

# IONISCHE FLÜSSIGKRISTALLE

*Thermische, Optische und Strukturelle Eigenschaften*

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Anna Getsis

aus Saporoshje (Ukraine)

Köln, August 2008



Berichtersteller/in: Prof. Dr. Anja-Verena Mudring

Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2008



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2006 bis August 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln und an der Fakultät für Chemie und Biochemie der Ruhr-Universität Bochum unter Anleitung von Prof. Dr. Anja-Verena Mudring angefertigt.



## Danksagung

Meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Anja-Verena Mudring möchte ich vor Allem für ihr Vertrauen in mich, ihre hilfreiche Ratschläge und Tipps, sowie für die Forschungsfreiheit, eine hervorragende Ausstattung der Arbeitsgruppe und finanzielle Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer gilt mein herzlicher Dank für die vielseitige Unterstützung während der gesamten Studium- und Promotionszeit und seine Bereitschaft, als Prüfer zu fungieren.

Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý möchte ich für die Bereitschaft, den Disputationsvorsitz zu übernehmen, danken.

Für die hervorragende Durchführung der (meistens nicht unproblematischen) kristallographischen Messungen danke ich herzlich Herrn Dr. Ingo Pantenburg und Frau Ingrid Müller (Universität zu Köln) und Herrn Dr. Klaus Merz (Ruhr-Universität Bochum).

Bei Herrn Peter Kliesen (Universität zu Köln) möchte ich mich für die unzähligen schwingungsspektroskopischen Messungen bedanken.

Herrn Horst Schuhmacher danke ich für die zahlreichen röntgenographischen Messungen an Pulver-Proben.

Bei Herrn Dr. Benjamin Balke (Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Claudia Felser, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz) bedanke ich mich für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Mudring (Dr. Franziska Rieger, MSc. Tudor Timofte, Dipl.-Chem. Slawomir Pitula, Dipl.-Chem. Bert Mallick, Dr. Arash Babai, Mei Kappels, Kai Richter, Joanna Bartosik, Tobias Bäcker, Tarek Al Ammar, Dr. Si-Fu Tang, Stefanie Lakner, Rosa Osiadacz) danke ich herzlich für stetige Hilfsbereitschaft, die hervorragende Zusammenarbeit, das sehr angenehme Arbeitsklima, viele interessante und vor allem abwechslungsreiche Diskussionen.

Ein großer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis von Herrn Prof. Meyer für die freundliche Atmosphäre während der Zeit in Köln und ständige Unterstützung im Laufe der ganzen Promotionszeit.

Ich danke den Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit durch ein Doktoranden-Stipendium.

Meiner gesamten Familie, insbesondere meinen Eltern Irina Volochina und Mikhail Getsis und meinem Lebensgefährten Johann bin ich unendlich für ihre Unterstützung dankbar. Nur dank ihres unermesslichen moralischen Beistandes, ihrer Geduld und der felsenfesten Glaube an meine Fähigkeiten während der gesamten Studium- und Promotionszeit konnte ich die gesetzten Ziele erreichen.





*– Für meine Familie –*







*„Но в коль широкое и коль приятною пестротою  
украшенное поле натуры испытателей химия вводит,  
показуя чрез разные действия тоlikое цветов множество,  
тоlikое различие и пременение!“\*\*\**

*-- Михайло Васильевич ЛОМОНОСОВ --*

*(„Слово о пользе химии“ (1751))*

---

\*\*\* Übersetzung in deutsche Sprache:

„Aber wie breit und wie angenehm bunt geschmückt ist das Feld der Natur, in welches die Chemie den Forscher einführt, indem sie durch unterschiedliche Vorgänge so eine Vielzahl an Farben, so eine Vielfalt und Verwendung zeigt!“

-- Michajlo Wassiljewitsch LOMONOSSOV –

(aus „Das Word über die Nützlichkeit der Chemie“ (1751))









## Kurzzusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Herstellung von multifunktionalen Materialien, die in sich sowohl flüssigkristalline als auch lumineszente und/oder magnetische Eigenschaften vereinen. Die Kombination der Eigenschaften der Ausgangsverbindungen – eines ionischen Mesogens mit Halogenid als Anion und eines Metallhalogenids – stellt einen Zugang dar, ionische Metallomesoge, bestehend aus amphiphilen Kationen und anionischen Metall-Komplexen, zu erhalten.

Die Ausgangsmesogene auf Methylimidazolium- ( $[\text{C}_n\text{mim}]\text{X}$ , mit  $n = 10, 12, 14$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und Methylpyrrolidinium-Basis ( $[\text{C}_n\text{mpyr}]\text{X}$ , mit  $n = 10, 12$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) werden mittels Verbrennungsanalyse, mit spektroskopischen (NMR, IR, Raman) und thermischen Methoden (DSC, TG) charakterisiert sowie das Lumineszenzverhalten der mim-Salze mittels Emissionsspektroskopie untersucht. Die erhaltenen Informationen dienen als Vergleichsmaterial bei der Charakterisierung und Identifizierung der entsprechenden ionischen Metallomesogenen. In diesem Zusammenhang gelang die strukturelle Charakterisierung von  $[\text{C}_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  und  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$ .

Umsetzung von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  bzw.  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  mit Lanthanidbromiden ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}$ ) führt zum Erhalten der entsprechenden mesomorphen Hexabromometallate, deren Charakterisierung spektroskopisch (IR, Raman, Emissionsspektroskopie) sowie mit DSC und POM erfolgt. Nach den Untersuchungen mittels Emissionsspektroskopie wird das Lumineszenzverhalten der Lanthanidomesogene von der für das entsprechende Ln-Ion typischen Emissionsart dominiert. Am Beispiel von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$  wird das magnetische Verhalten untersucht. Dank der Kristallzucht bei tiefen Temperaturen ( $5 - -15^\circ\text{C}$ ) konnten einige Hexabromometallate in Form von Solvaten –  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) und  $[\text{C}_n\text{mim}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ( $n = 12, 14$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ) – strukturell charakterisiert werden.

Anschließend werden Tetrabromometallate der Übergangsmetalle  $\{[\text{C}_n\text{mim}]^+$  ( $n = 10, 12, 14$ ) bzw.  $[\text{C}_n\text{mpyr}]^+$  ( $n = 10, 12$ ) als Kation;  $\text{Fe}^{\text{III}}$  bzw.  $\text{Ni}^{\text{II}}$  als Metall-Ion} synthetisiert und spektroskopisch (FIR, Raman, UV-Vis) und thermisch (DSC, POM) charakterisiert sowie das magnetische Verhalten der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -haltigen Salze untersucht (SQUID, Nd-Magnet).

## Abstract

The aim of this thesis is the preparation of multifunctional materials which combine liquid crystalline as well as luminescent and/or magnetic properties. Joining the properties of the different starting compounds (an ionic mesogen with halide as anion and a metal halide) is a possible way to obtain ionic metallo-mesogens consisting of amphiphilic cations and anionic metal complexes with luminescent and magnetic properties. The starting ionic mesogens {methylimidazolium- ( $[C_n\text{mim}]X$ , with  $n = 10, 12, 14$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) and methylpyrrolidinium- ( $[C_n\text{mpyr}]X$ , with  $n = 10, 12$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) based salts} are characterized by elemental analysis, spectroscopical (NMR, IR, Raman) and thermal (DSC, TG) methods. The luminescent behaviour of mim-based salts is studied by photoluminescence spectroscopy. The information about properties of these salts is useful for the further characterization of metal containing species. In addition, the structural characterization of both  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  and  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  was successful.

The reaction of both  $[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$  and  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  with lanthanide bromides ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}$ ) leads to the corresponding mesomorphic hexabromometalates which are characterized by spectroscopical methods (IR, Raman, photoluminescence) as well as by DSC and POM. The luminescent behaviour of the lanthanidomesogens corresponds generally to the characteristic emissions of the respective lanthanide ion. In the case of  $[C_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$  the magnetic behaviour was investigated (SQUID). Due to the low temperature ( $-15 - 5^\circ\text{C}$ ) crystal growth of some hexabromometalates in form of their solvates  $\{ [C_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) and  $[C_n\text{mim}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ( $n = 12, 14$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ) } could be achieved and their crystal structures solved.

Furthermore, tetrabromometalates of transition metals  $\{ [C_n\text{mim}]^+$  ( $n = 10, 12, 14$ ) or  $[C_n\text{mpyr}]^+$  ( $n = 10, 12$ ) as cation;  $\text{Fe}^{\text{III}}$  or  $\text{Ni}^{\text{II}}$  as metal ion} were synthesized and studied spectroscopically (FIR, Raman, UV/Vis) as well as by DSC and POM. The magnetic behaviour of the  $\text{Fe}^{\text{III}}$  containing compounds was investigated (SQUID, Nd magnet).

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. GRUNDLEGENDES .....</b>	<b>- 1 -</b>
<b>I.1 Zielsetzung .....</b>	<b>- 1 -</b>
<b>I.2 Theorie des mesomorphen Zustandes .....</b>	<b>- 3 -</b>
I.2.1 Historischer Hintergrund .....	- 3 -
I.2.2 Klassifizierung der Mesophasen .....	- 6 -
I.2.3 Identifizierung der Mesophasen .....	- 14 -
I.2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	- 14 -
I.2.3.2 Optische Polarisationsmikroskopie .....	- 17 -
I.2.3.3 Röntgenographische Methoden .....	- 22 -
<b>I.3 Stand der Forschung .....</b>	<b>- 24 -</b>
I.3.1 Ionische Flüssigkeiten .....	- 24 -
I.3.2 Ionische Mesophasen .....	- 26 -
I.3.3 Metallomesogene .....	- 27 -
I.3.3.1 Flüssigkristallinität .....	- 28 -
I.3.3.2 Lumineszente Eigenschaften .....	- 29 -
I.3.3.3 Magnetisches Verhalten .....	- 31 -
<b>I.4 Literatur .....</b>	<b>- 32 -</b>
<b>II. METALLFREIE IONISCHE FLÜSSIGKRISTALLE .....</b>	<b>- 43 -</b>
<b>II.1 Einleitung .....</b>	<b>- 43 -</b>
<b>II.2 1-Alkyl-3-methylimidazoliumhalogenide .....</b>	<b>- 44 -</b>
II.2.1 Synthese .....	- 44 -
II.2.2 Spektroskopische Charakterisierung .....	- 45 -
II.2.2.1 <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	- 45 -
II.2.2.2 Schwingungsspektroskopie .....	- 46 -
II.2.3 Thermische Eigenschaften .....	- 48 -
II.2.4 Lumineszentes Verhalten .....	- 53 -
<b>II.3 N-Alkyl-N-methylpyrrolidiniumhalogenide .....</b>	<b>- 57 -</b>
II.3.1 Synthese .....	- 57 -
II.3.2 Spektroskopische Untersuchungen .....	- 58 -
II.3.2.1 <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	- 58 -
II.3.2.2 Schwingungsspektroskopie .....	- 58 -
II.3.3 Strukturelle Charakterisierung von [C <sub>10</sub> mpyr]Br und [C <sub>12</sub> mpyr]Br .....	- 60 -
II.3.4 Thermische Eigenschaften .....	- 65 -
II.3.4.1 [C <sub>10</sub> mpyr]Br .....	- 65 -
II.3.4.2 [C <sub>12</sub> mpyr]Br .....	- 68 -

II.3.4.3 [C <sub>12</sub> mpyr]Cl.....	- 72 -
<b>II.4 Zusammenfassung.....</b>	<b>- 74 -</b>
<b>II.5 Literatur.....</b>	<b>- 77 -</b>
<b><u>III. LANTHANOID-HALTIGE IONISCHE FLÜSSIGKRISTALLE.....</u></b>	<b><u>- 79 -</u></b>
<b>III.1 Einleitung.....</b>	<b>- 79 -</b>
<b>III.2 Synthese .....</b>	<b>- 79 -</b>
III.2.1 [Kation] <sub>9</sub> [LnBr <sub>6</sub> ]Br <sub>6</sub> .....	- 80 -
III.2.2 [Kation] <sub>3</sub> [LnBr <sub>6</sub> ].....	- 80 -
III.2.3 [Kation] <sub>4</sub> [LnBr <sub>6</sub> ]Br.....	- 81 -
<b>III.3 Strukturelle Charakterisierung .....</b>	<b>- 82 -</b>
III.3.1 [C <sub>12</sub> mim] <sub>3</sub> [LnBr <sub>6</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN (Ln = Tb, Dy).....	- 82 -
III.3.2 [C <sub>n</sub> mim] <sub>4</sub> [LnBr <sub>6</sub> ]Br·CH <sub>3</sub> CN (Ln = Dy, Eu).....	- 87 -
<b>III.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....</b>	<b>- 92 -</b>
<b>III.5 Thermische Eigenschaften.....</b>	<b>- 96 -</b>
III.5.1 Mesogene auf mim-Basis .....	- 96 -
III.5.1.1 [C <sub>12</sub> mim] <sub>3</sub> [LnBr <sub>6</sub> ] vs. [C <sub>12</sub> mim] <sub>9</sub> [LnBr <sub>6</sub> ]Br <sub>6</sub> (Ln = Tb, Dy) .....	- 96 -
III.5.1.2 [C <sub>12</sub> mim] <sub>4</sub> [EuBr <sub>6</sub> ]Br.....	- 102 -
III.5.2 Mesogene auf mpyr-Basis.....	- 104 -
III.5.2.1 [C <sub>12</sub> mpyr] <sub>3</sub> [TbBr <sub>6</sub> ] vs. [C <sub>12</sub> mpyr] <sub>9</sub> [TbBr <sub>6</sub> ]Br <sub>6</sub> .....	- 104 -
III.5.2.2 [C <sub>12</sub> mpyr] <sub>4</sub> [EuBr <sub>6</sub> ]Br.....	- 107 -
<b>III.6 Lumineszentes Verhalten .....</b>	<b>- 108 -</b>
III.6.1 Tb-haltige Verbindungen.....	- 109 -
III.6.2 Dy-haltige Verbindungen.....	- 112 -
III.6.3 Eu-haltige Verbindungen.....	- 115 -
<b>III.7 Magnetisches Verhalten von [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[DyBr<sub>6</sub>].....</b>	<b>- 118 -</b>
<b>III.8 Zusammenfassung .....</b>	<b>- 120 -</b>
<b>III.9 Literatur.....</b>	<b>- 122 -</b>
<b><u>IV. ÜBERGANGSMETALL-HALTIGE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN.....</u></b>	<b><u>- 127 -</u></b>
<b>IV.1 Einleitung.....</b>	<b>- 127 -</b>
<b>IV.2 Fe<sup>III</sup> – haltige Verbindungen .....</b>	<b>- 127 -</b>
IV.2.1 Synthese.....	- 127 -
IV.2.1.1 [Kation] <sub>3</sub> [FeBr <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub> .....	- 128 -
IV.2.1.2 [Kation][FeBr <sub>4</sub> ].....	- 128 -

---

IV.2.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	- 129 -
IV.2.3 Untersuchungen mittels UV/Vis – Absorptionsspektroskopie .....	- 130 -
IV.2.3 Thermische Eigenschaften .....	- 131 -
IV.2.4 Magnetische Eigenschaften.....	- 133 -
<b>IV.3 Ni<sup>II</sup> – haltige Verbindungen.....</b>	<b>- 135 -</b>
IV.3.1 Synthese .....	- 135 -
IV.3.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen.....	- 136 -
IV.3.3 Untersuchungen mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie .....	- 137 -
IV.3.4 Thermische Eigenschaften .....	- 138 -
IV.3.5 Acetonitril-haltige Bromokomplexe von Ni <sup>II</sup> .....	- 139 -
IV.3.5.1 Einleitung.....	- 139 -
IV.3.5.2 [Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ].....	- 140 -
IV.3.5.3 [Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN.....	- 143 -
<b>IV.4 Zusammenfassung.....</b>	<b>- 145 -</b>
<b>IV.5 Literatur.....</b>	<b>- 147 -</b>
<b><u>V. SCHLUSSWORT.....</u></b>	<b><u>- 151 -</u></b>
<b><u>VI. ANHANG.....</u></b>	<b><u>- 153 -</u></b>
<b>VI.1 Arbeitsmethoden.....</b>	<b>- 153 -</b>
VI.1.1 Schutzgastechiken.....	- 153 -
VI.1.2 Zersetzungsanlage .....	- 154 -
VI.1.3 Sublimationsanlage .....	- 155 -
<b>VI.2 Analytische Methoden.....</b>	<b>- 156 -</b>
VI.2.1 Einleitung .....	- 156 -
VI.2.2 Spektroskopische Methoden.....	- 157 -
VI.2.2.1 Magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR).....	- 157 -
VI.2.2.2 Schwingungsspektroskopie.....	- 157 -
VI.2.2.3 UV/Vis – Absorptionsspektroskopie .....	- 159 -
VI.2.2.4 Emissionsspektroskopie .....	- 159 -
VI.2.3 Röntgenographische Beugungsmethoden.....	- 161 -
VI.2.3.1 Einkristall-Strukturanalyse.....	- 161 -
VI.2.3.2 Pulver-Diffraktometrie .....	- 162 -
VI.2.4 Optische Polarisationsmikroskopie (POM).....	- 162 -
VI.2.5 Thermische Untersuchungen.....	- 163 -
VI.2.5.1 CHNS – Elementaranalytik .....	- 163 -
VI.2.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	- 163 -
VI.2.6 Magnetische Untersuchungen.....	- 164 -
VI.2.7 Literatur .....	- 164 -

---

<b>VI.3 Halogenide der Seltenerdelemente und Übergangmetalle.....</b>	<b>- 166-</b>
VI.3.1 Synthese der Halogenide der Seltenerdelemente .....	- 166 -
VI.3.2 Pulver-Diffraktogramme der verwendeten Metallhalogenide .....	- 166 -
VI.3.3 Literatur.....	- 170 -
<b>VI.4 Kristallographische Daten.....</b>	<b>- 172 -</b>
VI.4.1 [C <sub>12</sub> mpyr]Br.....	- 172 -
VI.4.2 [C <sub>10</sub> mpyr]Br.....	- 175 -
VI.4.3 [C <sub>12</sub> mim] <sub>3</sub> [TbBr <sub>6</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN .....	- 178 -
VI.4.4 [C <sub>12</sub> mim] <sub>3</sub> [DyBr <sub>6</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN .....	- 182 -
VI.4.5 [C <sub>14</sub> mim] <sub>4</sub> [DyBr <sub>6</sub> ]Br·CH <sub>3</sub> CN .....	- 186 -
VI.4.6 [C <sub>12</sub> mim] <sub>4</sub> [EuBr <sub>6</sub> ]Br·CH <sub>3</sub> CN.....	- 191 -
VI.4.7 [Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ].....	- 195 -
VI.4.8 [Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]·2CH <sub>3</sub> CN .....	- 196 -
<b>VI.5 Schwingungsspektren der metallfreien Mesogene .....</b>	<b>- 199 -</b>
<b>VI.6 Verwendete Chemikalien.....</b>	<b>- 203 -</b>
<b>VI.7 Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>- 204 -</b>
<b><u>ERKLÄRUNG.....</u></b>	<b><u>- 205 -</u></b>
<b><u>TEILPUBLIKATIONEN .....</u></b>	<b><u>- 206 -</u></b>

# I. Grundlegendes

## I.1 Zielsetzung

Die technologische und Material-Entwicklung schreitet immer weiter voran. Neben der enormen Bedeutung von Stahl und Eisen, deren Siegesmarsch im neunzehnten Jahrhundert begann, und dem Entwicklungsboom von Polymeren und Halbleitern im 20. Jahrhundert könnten die weichen Materialien (*engl.*: soft materials) als Repräsentanten für das begonnene 21. Jahrhundert stehen.<sup>[1]</sup>

Zu den weichen Materialien werden z. B. Polymere und Kolloide aber auch flüssigkristalline Stoffe gezählt, weil sie unter bestimmten Bedingungen einen fluiden Zustand mit einem gewissen Grad an Ordnung bilden können.<sup>[1]</sup> Aufgrund des weiter steigenden Interesses an neuen flüssigkristallinen Verbindungen sind heutzutage schon über 80 000 Substanzen berichtet worden<sup>[2]</sup>; dessen ungeachtet können den weiteren denkbaren Möglichkeiten keine Grenzen gesetzt werden.

In den letzten Jahrzehnten wurde viel Aufmerksamkeit auch auf flüssigkristalline Metallkomplexe (Metallomesogene) gerichtet.<sup>[3]</sup> Das Interesse fußt auf dem Wunsch, die Eigenschaften von Flüssigkristallen und Metallzentren miteinander zu kombinieren, um zu neuen Funktionsmaterialien zu gelangen.<sup>[4]</sup> Heutzutage sind unterschiedliche Metallomesogen-Typen bekannt, die hauptsächlich auf Übergangsmetallen (d-Elementen) basieren.<sup>[5]</sup> Das Gebiet der Lanthanid(Ln)-haltigen Flüssigkristalle – auch Lanthanidomesogene genannt<sup>[6]</sup> – erhält ebenso immer mehr Aufmerksamkeit, denn gerade hier sind neue Metallomesogene mit interessanten optischen und magnetischen Eigenschaften zu erwarten.

Die Synthese von ionischen Verbindungen mit stark anisotropen Kationen und komplexen Anionen stellt einen Zugang dar, metallhaltige Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften herzustellen, der im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wird.

Das Hauptziel dieser Dissertation ist neben der Synthese neuer lanthanidhaltiger ionischer Flüssigkristalle die Untersuchung ihrer strukturellen, thermischen und

optischen Eigenschaften. Durch die Variation des Kationensubstitutionsmusters wird das flüssigkristalline Verhalten der Verbindungen beeinflusst. Außerdem ist der Einfluss der Aniongröße und -ladung auf die thermischen Eigenschaften von Interesse, welcher durch Untersuchung von Mesogenen, basierend auf d- und f-Elementen, ermittelt werden kann. Die optischen und magnetischen Eigenschaften hängen ebenfalls vom Metall-Zentrum im Anion ab und können durch die gezielte Wahl des Metall-Ions systematisch untersucht werden.

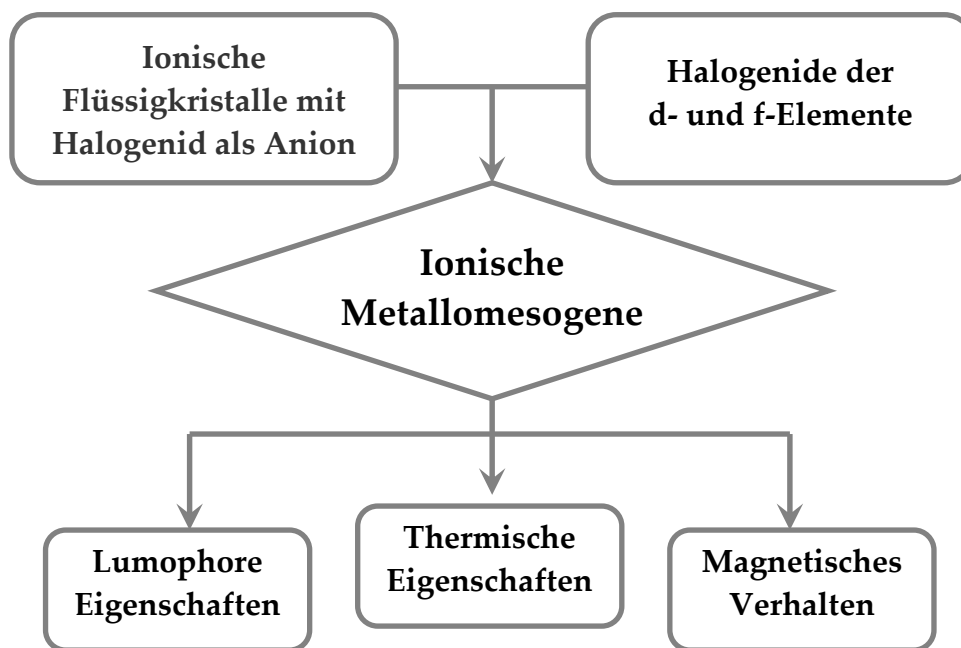


Abbildung I-1: Schematische Darstellung des Konzepts .

Ein weiterer interessanter Aspekt ionischer Metallomesogene auf Lanthanid-Basis ist die Tatsache, dass durch die hohe magnetische Anisotropie einiger Ln-Ione eine magnetisch hervorgerufene Ausrichtung der Mesophasen (anstelle des klassisch angewandten elektrischen Schaltens) im flüssigkristallinen Zustand möglich sein sollte.<sup>[7]</sup> Neben dem praktischen Interesse, Materialien mit nützlichen optischen Eigenschaften zu erhalten, können die Lumineszenzuntersuchungen zur Aufklärung der Koordinationssphäre des Lanthanid-Ions in den mesogenen Phasen genutzt werden.<sup>[8],[9]</sup>



## I.2 Theorie des mesomorphen Zustandes

### I.2.1 Historischer Hintergrund

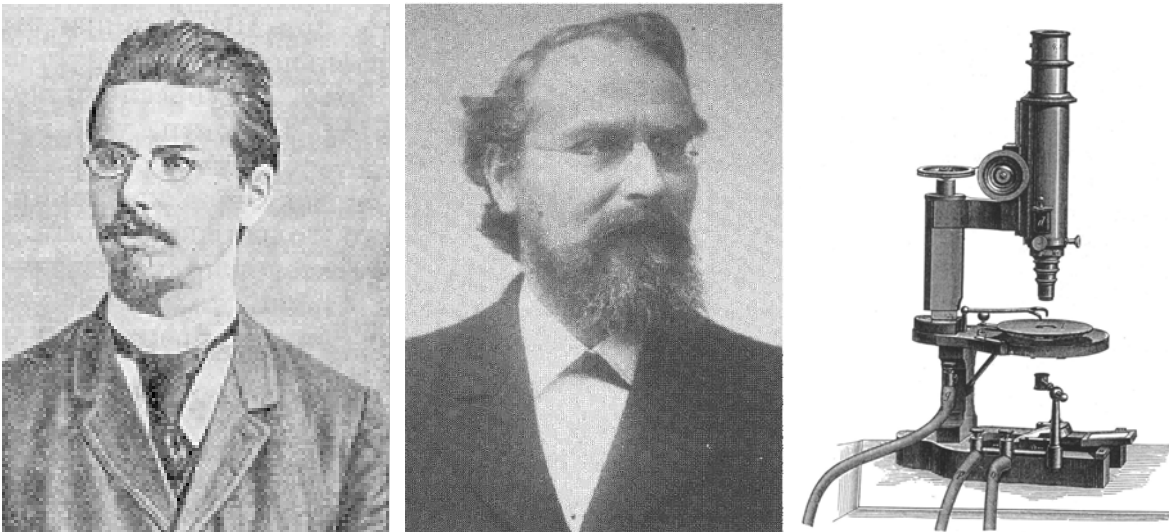
Heutzutage werden in den meisten Lehrbüchern für Chemie und Physik im Bezug auf die Aggregatzustandslehre ausschließlich die feste, flüssige und gasförmige Phase besprochen. Der flüssigkristalline Zustand, der oft als „vierter Aggregatzustand“<sup>[10]</sup> bezeichnet wird, bleibt meistens der Fall für die Spezialliteratur. Dabei sind die flüssigkristallinen Substanzen sowohl unsere treuen Begleiter im Alltag (wie Seife und LCD-Display) als auch die Bestandteile jedes Lebewesens (wie Zellmembran und DNA).

Die Entdeckung der flüssigkristallinen Phasen wird in der Literatur dem Österreicher Friedrich Reinitzer (1857-1927) zugeschrieben und mit dem Jahre 1888 datiert.<sup>[11]</sup> Dabei haben einige Wissenschaftler (z. B. R. Virchow, C. Mettenheimer, G. Valentin) schon früher (ab 1850) ihre Beobachtungen über die unerklärten Phänomene protokolliert.<sup>[12]</sup> Meistens handelte es sich um Untersuchungen von biologischen Proben wie Nervenfasern im wässrigen Milieu unter dem Polarisationsmikroskop. Auf der Basis des damaligen Wissens konnten die ungewöhnlichen Beobachtungen jedoch nicht erklärt werden, denn die Informationen über die strukturelle Beschaffenheit der Substanzen waren zu dem Zeitpunkt nicht gegeben.

Friedrich Reinitzer stellte in diesem Sinne zwar keine Ausnahme dar, doch seine Beobachtungen waren für damalige Verhältnisse äußerst präzise. In seinem Bericht über die Beobachtungen des thermischen Verhaltens von Cholesterylbenzoat und -acetat im polarisierten Licht beschrieb der Botaniker das Phänomen „zweier Schmelzpunkte“ in Begleitung von prächtigen Farberscheinungen während des Abkühlprozesses.<sup>[13]</sup> Nach heutigem Wissenstand werden die beschriebenen Phänomene durch selektive Reflexion der chiralen nematischen Phasen verursacht.<sup>[4]</sup>

Die Phase wird oft cholesterisch\* genannt, wobei die Bezeichnung „chiral nematisch“ von IUPAC empfohlen<sup>[14]</sup> und hier bevorzugt wird.

Aufgrund der Tatsache, dass Reinitzers Beobachtungen den Berichten des deutschen Physikers Otto Lehmann ähnelten, sendete der Botaniker einige seiner Proben zu weiterer Charakterisierung nach Deutschland. Lehmann war zu der Zeit einer der angesehensten Wissenschaftler, die die Kristallisationsvorgänge mittels Polarisationsmikroskopie untersuchten.<sup>[15]</sup> Prof. Lehmann verdanken wir unter Anderem die Konstruktion des Polarisationsmikroskops mit einer temperierbaren Objektträgerhalterung, das Untersuchung der Phasenumwandlungen ermöglichte und die ästhetische Seite der Flüssigkristalle offenbarte (Abb. I-2).



**Abbildung I-2: Links: Porträt von Friedrich Reinitzer (1857-1927) <sup>[16]</sup>;  
Mitte: Porträt von Otto Lehmann (1855-1922) <sup>[17]</sup>;  
rechts: Otto Lehmanns Mikroskop <sup>[12]</sup>.**

Dank diesem Mikroskop erhielt der Physiker Informationen über die Phaseneigenschaften der Substanzen, die er zuerst als „weiche Kristalle“ beschrieb, jedoch später zum Ausdruck „kristalline Flüssigkeiten“ wechselte. Nach seinen weiteren Nachforschungen stellte er fest, dass ein solcher Zustand in gleicher Weise von beiden Aggregatzuständen (flüssig wie auch fest) abzuleiten war, und entschied sich für die Bezeichnung „Flüssiger Kristall“. Die zu der Zeit noch

---

\* Genannt nach der Substanzklasse, an der der Aggregatzustand zuerst beobachtet wurde.

sehr junge Forschungsrichtung und die sehr gewagten Ideen wurden zwar nicht von allen Wissenschaftlern akzeptiert, fanden aber trotzdem ihre Anhänger.<sup>[18]</sup> Solch bekannte Namen wie D. Vorländer, E. Bose, M. Born und G. Friedel trugen in den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts zu der Entwicklung der experimentellen und theoretischen Grundlagen bei. In der Vorkriegszeit wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristalle, unter anderem das Verhalten im elektrischen und magnetischen Feld und der Ordnungsgrad der Mesophasen, erforscht.<sup>[11]</sup>

Der 2. Weltkrieg verursachte den Stillstand in diesem Forschungsbereich, vermutlich wegen der zu dem Zeitpunkt fehlenden Anwendungsmöglichkeiten. Erst kurz vor 1960 erwachte das Interesse in den USA (G. Brown), Großbritannien (G. Gray), und der ehemaligen Sowjetunion (I. G. Chistiakoff). Frankreich und Deutschland folgten später diesem Beispiel. Die Aufmerksamkeit wurde vor allem der Aufklärung der molekularen Natur der Substanzen geschenkt. Nach der ersten Anfertigung und Präsentation eines LCD – Prototypen im Jahre 1968 dauert die Optimierung der LCD-Technologie bis heute an. Dies ist jedoch nur eine der Anwendungsmöglichkeiten, denen meistens die nematischen Phasen zugrunde liegen. Die Vielfalt an unterschiedlich geordneten flüssigkristallinen Phasen motiviert Wissenschaftler zur weiteren Suche nach neuen Forschungsrichtungen. So werden z.B. chiral nematische Phasen in Temperatursensoren verwendet.<sup>[15]</sup>

Die allgemein bekannten Anwendungen basieren auf den Substanzen, die aus stäbchenförmigen (kalamitischen) Molekülen bestehen. Aber auch für die scheibchenförmigen (diskotischen) Moleküle wurde im Jahre 1970 die Möglichkeit eines flüssigkristallines Verhaltens aufgrund der erfüllten Voraussetzung der Anisotropie vorhergesagt.<sup>[15]</sup> Die erste eindeutige experimentelle Bestätigung der Vorhersage lieferte Chandrasekhar im Jahr 1977.<sup>[2],[19]</sup> Die Erforschung dieser Klasse der Flüssigkristalle ist jedoch nicht so intensiv gewesen, denn sie sind wegen einer hohen Viskosität der Mesophasen nicht für die traditionellen Anwendungen in der LCD-Technologie geeignet. Ein großes Interesse an weiteren Untersuchungen der

diskotischen Flüssigkristalle besteht mittlerweile in der möglichen Anwendung dieser Verbindungen als Elektronentransport-Systeme und auch im biologischen Bereich für künstliche Membranen.<sup>[15]</sup>

Die Entwicklung der amphitropen Substanzen fand ebenfalls während der ganzen Zeitperiode statt und basierte meistens auf dem Interesse an deren biologischen und Oberflächenaktivität.<sup>[20]</sup> Aufgrund dieser überaus wichtigen Eigenschaften finden besonders ionische Verbindungen Anwendung nicht nur als Tenside und Gel-Bildner, sondern auch z. B. als Vorlagen (*engl.*: template) für Herstellung mesoporöser Materialien.<sup>[21]</sup> Alle diese Anwendungen nutzen die lyotropen Eigenschaften der Substanzen aus.

Bezüglich der thermotropen Eigenschaften der amphitropen Reinstoffe ist das Interessenwachstum in den letzten Jahren zu verzeichnen, z. B. die Möglichkeit zur Herstellung von dünnen Filmen mit zusätzlichen physikalischen und katalytischen Eigenschaften ist erwähnenswert.<sup>[22],[23]</sup>

Die bahnbrechenden Anwendungen und weiteren potentiellen Möglichkeiten machten aus dem „vierten Aggregatzustand der Materie“ seit den 70iger Jahren ein internationales und fachübergreifendes Forschungsfeld, das sowohl der Wissenschaft als auch der Industrie zugunsten kommt. Der folgende Abschnitt I.2.2 wird jedoch einen Widerspruch zu der Bezeichnung „vierter Aggregatzustand“ darstellen, denn die Unterschiede in den strukturellen Eigenschaften erlauben zu sagen, dass jeder einzelne Typ der bekannten Mesophasen als ein eigenständiger Aggregatzustand zu betrachten ist.<sup>[24]</sup>

### **I.2.2 Klassifizierung der Mesophasen**

Der Wissensstand, der innerhalb der letzten 120 Jahre erarbeitet wurde, ist so vielseitig und fachübergreifend, dass nur eine für das weitere Verständnis relevante Übersicht über die Nomenklatur und die strukturelle Beschaffenheit der wichtigsten Mesophasen besprochen wird. Dabei werden die Empfehlungen von IUPAC<sup>[14]</sup> bezüglich der Nomenklatur der Flüssigkristalle befolgt.

Grundsätzlich kann die Aufhebung der molekularen Ordnung im Kristall entweder durch Aufschmelzen oder Auflösen der Substanz erreicht werden. Ist die Voraussetzung einer bestimmten Form der Kristallbausteine erfüllt, so kann auf einem der beiden Wege ebenfalls ein mesomorpher Zustand erzeugt werden. Unter dem mesomorphen Zustand (Mesophase) ist jeder Aggregatzustand zu verstehen, der einen gewissen Grad an Ordnung aufweist, die zwischen dem perfekten Aufbau der kristallinen Festkörpern und der absoluten Unordnung in isotropen Flüssigkeiten zu positionieren ist. Dazu gehören flüssigkristalline Phasen (thermotrope und lyotrope) und plastische Kristalle. Außerdem werden die sogenannten 'Condis'-Phasen zu Mesophasen zugeordnet.

In allen Mesophasen ist eine Bewegungsfreiheit der Moleküle bzw. Ionen zu verzeichnen.

Plastische Kristalle entstehen beim Verlust der Orientierungsordnung durch Temperaturänderung und werden von Reinstoffen gebildet, die aus sphärischen Teilchen bestehen. Die dreidimensionale positionelle Ordnung bleibt währenddessen erhalten.<sup>[25]</sup>

Die 'Condis'-Phase ist ein mesomorpher Zustand, der von Wunderlich<sup>[26]</sup> et. al. definiert wurde.<sup>[27]</sup> Dabei geht es weniger um die positionellen und Orientierungsordnungen, sondern um die Konformationsordnung der Alkylketten der mesogenen Einheiten. Eine regelmäßige Anordnung der Alkylketten mit *all-trans*-Konformation wird meistens in kristallinen Phasen vorgefunden. Durch thermische Einflüsse kann jedoch eine Rotation um die C-C-Bindung stattfinden, ohne dass die eigentliche Translationsordnung im Kristall verloren geht. Dieses „Schmelzen“ der Alkylketten, kann entweder synchron als eine Umwandlung erster Ordnung bei einer bestimmten Temperatur oder als langsamer Prozess in einem breiten Temperaturintervall stattfinden.

Als thermotrope Flüssigkristalle werden Mesophasen definiert, die ebenfalls durch Temperaturänderung erzeugt und häufig als „vierter Aggregatzustand“ der Materie bezeichnet werden.<sup>[10]</sup> Bei der Ausbildung dieser flüssigkristallinen Phasen

wird die Orientierungsordnung der Teilchen beibehalten, während die positionelle Ordnung mehr oder weniger aufgehoben ist. Auf diese Art geordnete Strukturen können nur von anisotrop geformten Molekülen bzw. Ionen gebildet werden.<sup>[15],[28]</sup> Die meisten Verbindungen, die thermotrope flüssigkristalline Phasen aufweisen können, bestehen aus neutralen organischen Molekülen, die entweder stäbchen- bzw. lattenförmig (kalamitisch; *engl.*: calamitic) oder scheibchenförmig (diskotisch; *engl.*: discotic) sind.<sup>[15],[28]</sup> Das Hauptmerkmal dieser Mesogene ist ein starrer Kern (z. B. ein aromatischer Ring), an das eine oder mehrere Alkylketten angebracht sind. Polare Einheiten (z. B. Cyanogruppen) tragen zur Stabilisierung der Mesophase bei. Somit basiert die Entstehung so einer LC-Phase auf Wechselwirkungen zwischen den anisotropen Molekülen (Dipol-Dipol-, van der Waals-, sekundäre  $\pi$ - $\pi$ - Wechselwirkungen usw.).

Kalamitische amphiphile Moleküle und Ionen weisen meistens ein amphitropes Verhalten auf, indem sie sowohl thermotrope als auch lyotrope Phasen ausbilden können. Im Falle der lyotropen Flüssigkristalle handelt es sich um ein Zweikomponentensystem, bestehend aus einer amphiphilen Verbindung und einem geeigneten Lösemittel. Bei solchen „anisotropen“ Lösungen ist die Flüssigkristallinität vor allem konzentrationsabhängig.

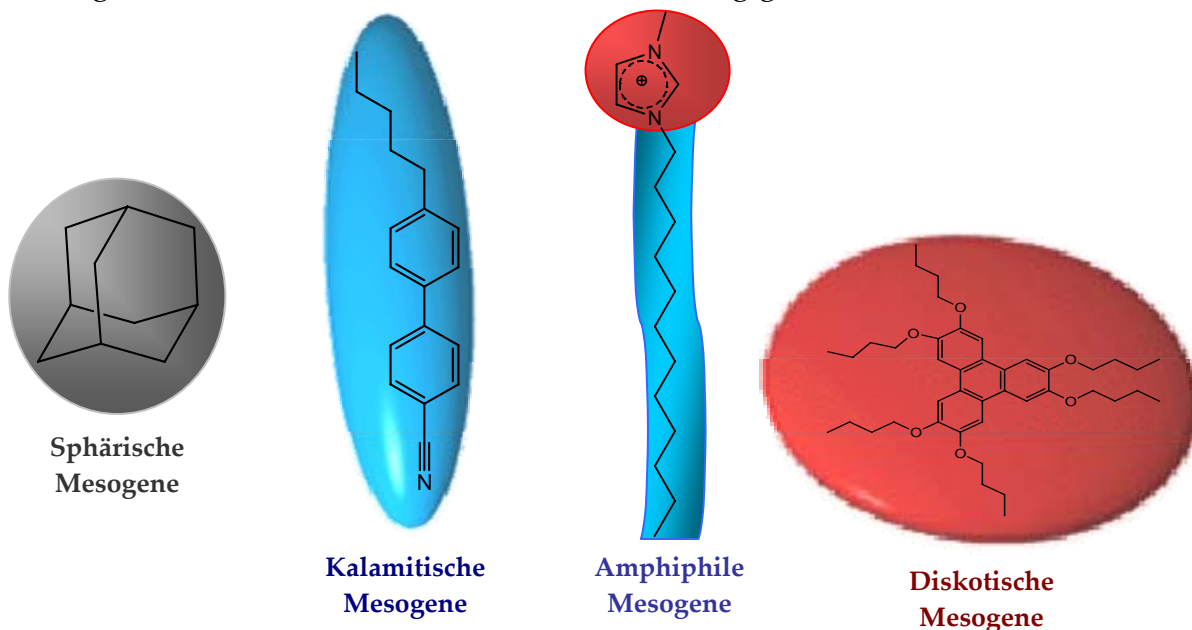


Abbildung I-3: Einige Beispiele der mesogenen Verbindungen.

Allgemein werden die kalamitischen thermotropen Flüssigkristalle in nematische\* und smektische<sup>†</sup> Phasen unterteilt, während für die diskotischen Mesogene vor Allem nematische und kolumnare Anordnungen zu beobachten sind. Sind die Mesogene chiral aufgebaut, so können die von ihnen gebildeten Mesophasen ebenfalls die Chiralität aufweisen und werden mit dem Sternsymbol (\*) gekennzeichnet.<sup>[14]</sup>

Nematische Phasen (empfohlene Abkürzung: N) werden sowohl von kalamitischen als auch diskotischen Mesogenen gebildet, die zwar keine Translationsordnung in der Phase (ähnlich einer isotropen Flüssigkeit) aufweisen, jedoch weitreichend in einer bestimmten Richtung orientiert sind. Durch diese eindimensionale Orientierungsordnung unterscheidet sich eine nematische Phase von einer flüssigen und kann als eine anisotrope Flüssigkeit aufgefasst werden.<sup>[1]</sup> Die gemittelte Vorzugsrichtung der Teilchen wird Direktor (*engl.*: director) genannt und graphisch durch einen Vektor  $\mathbf{n}$  repräsentiert. Die Orientierung der Moleküle in einer chiral nematischen Phase  $N^*$  weist eine helix-artige Überstruktur auf, indem der Direktor  $\mathbf{n}$  eine periodische Helix beschreibt.<sup>[14]</sup> Der Abstand zwischen zwei identischen Ausrichtungen des Direktors wird als „Pitch“ bezeichnet und ist für die Farbeffekte der chiral nematischen Phasen, hervorgerufen durch die selektive Reflexion des Lichts, verantwortlich.<sup>[18]</sup>

---

\* Der Begriff „nematisch“ (*engl.*: nematic) basiert auf dem griechischem Wort „νημα“, übersetzt „Faden“. Diese Bezeichnung wurde vom G. Friedel eingeführt und ersetzte den von O. Lehmann verwendeten Begriff „tropfbar - flüssige Kristalle“.<sup>[11]</sup>

† Der Begriff „smektisch“ (*engl.*: smectic) basiert auf griechischem Wort „σμηγμα“, übersetzt „Seife“. Diese Bezeichnung wurde vom G. Friedel eingeführt und ersetzte den von O. Lehmann verwendeten Begriff „schleimig-flüssige Kristalle“.<sup>[11]</sup>

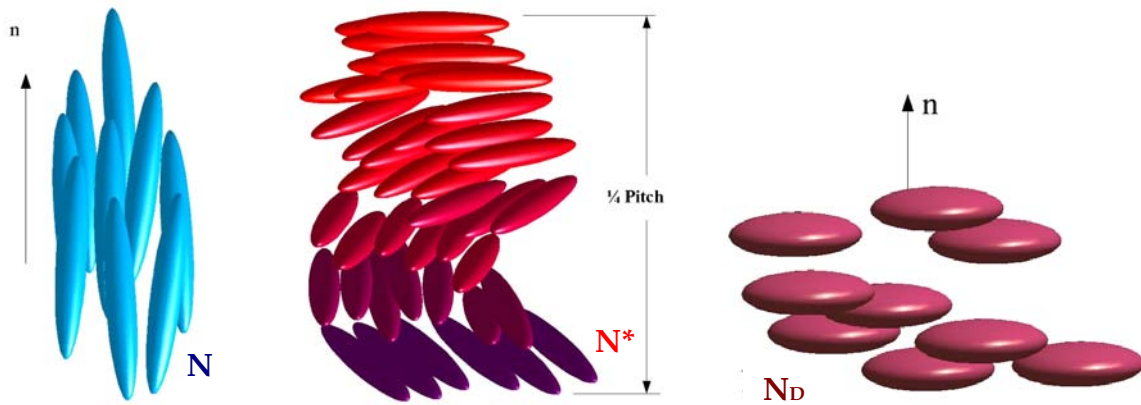


Abbildung I-4: Anordnung der anisotropen Moleküle in nematischen Phasen.<sup>s.a. [29]</sup>  
 Links: achirale nematische Phase (N); Mitte: chiral nematische Phase (N\*);  
 rechts: diskotische nematische Phase (N bzw. N<sub>D</sub>).

Smektische Phasen (empfohlene Abkürzung: Sm) werden in Abhängigkeit von ihren Strukturmerkmalen in fluide und hexagonale Phasen unterteilt.<sup>[1]</sup> Die gemeinsame Eigenschaft besteht in einer schichtartigen Anordnung der Moleküle, wobei die „Schichten“-Ordnung in den fluiden Phasen viel schwächer im Vergleich zu einem Kristall ausgeprägt sind. Bei den fluiden smektischen Phasen handelt es sich um smektische A und C Phasen (empfohlene Abkürzungen: Sm A und Sm C). In der smektischen A Phase sind die Mesogene im Durchschnitt senkrecht zum Schichtverlauf ausgerichtet, währenddessen bildet der Direktor  $\mathbf{n}$  in der smektischen C Phase mit der Schichtnormale einen Winkel kleiner als  $90^\circ$ .

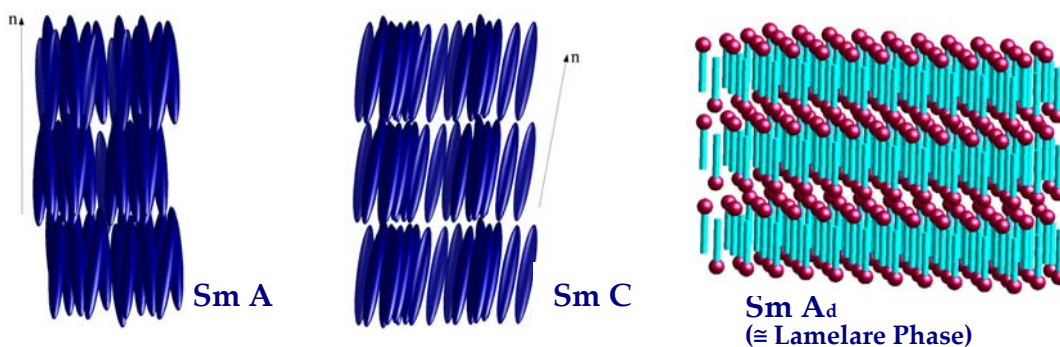
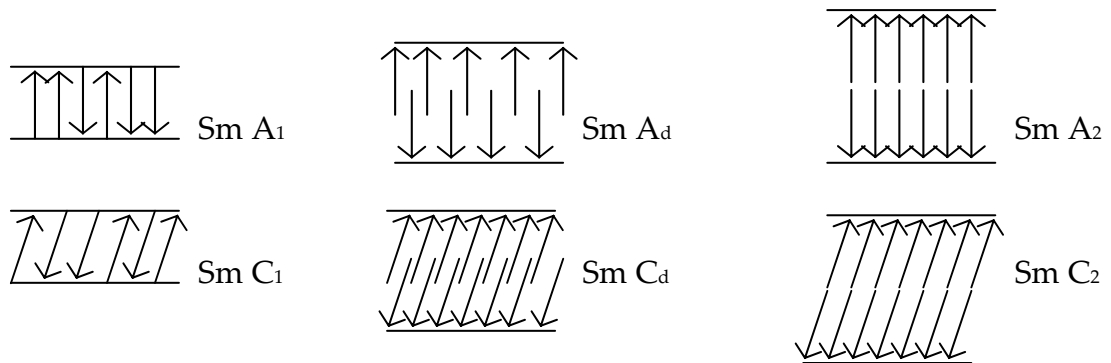


Abbildung I-5: Schematische Darstellung der smektischen Anordnungen für neutrale und amphiphile Mesogene.<sup>s.a. [29]</sup>

Die Sm A und Sm C sind flüssig in zwei Raumrichtungen, aber elastisch entlang der übrigen dritten Dimension, wobei die Fernordnung entlang der dritten Richtung durch logarithmisch wachsende thermische Schichtfluktuationen gestört wird.



Dieser Effekt ist bekannt als die Landau-Peierls-Instabilität.<sup>[1]</sup> Mittels Röntgen-Diffraktometrie wurde die Existenz mehrerer smektischen A und C Anordnungen nachgewiesen. Diese polymorphe Vielfalt wird durch die konkurrierenden Prozesse zwischen den Dipol-Wechselwirkungen und sterischen Effekten verursacht, und ist besonders bei stark polaren Verbindungen zu beobachten.<sup>[14]</sup> Einige Variationen der fluiden smektischen Phasen sind in der Abb. I-6 schematisch dargestellt.



**Abbildung I-6: Schematische Darstellung der Molekülanordnung in einigen fluiden smektischen Phasen.** s.a. [2]

Die Sm A<sub>1</sub> und Sm C<sub>1</sub> weisen eine zufällige Anordnung der molekularen Dipolmomente in den Monoschichten auf, wobei die Schichtdicke in Sm A<sub>1</sub> der Moleküllänge entspricht. Dagegen ist in den Sm A<sub>d</sub>, Sm C<sub>d</sub>, Sm A<sub>2</sub> und Sm C<sub>2</sub> eine antiparallele Dipolmoment-Ausrichtung zu verzeichnen, in Folge dessen eine Doppelschichtstruktur entsteht. Informationen über die weiteren strukturellen Möglichkeiten der fluiden smektischen Phasen (modulierte und durchkreuzte (*engl.*: frustrated)) sind z. B. in den Referenzen [1], [14], [30] und der dort angegebenen weiterführenden Literatur zu finden.

Die hexagonalen smektischen Phasen (Sm B, Sm I und Sm F) werden dem Namen nach durch eine hexagonale Anordnung der Teilchen ausgezeichnet. Dabei wird neben der weitreichenden Orientierungsordnung auch eine schwache Translationsordnung beobachtet, die jedoch nach einigen intermolekularen Abständen verloren geht (Abb. I-7).

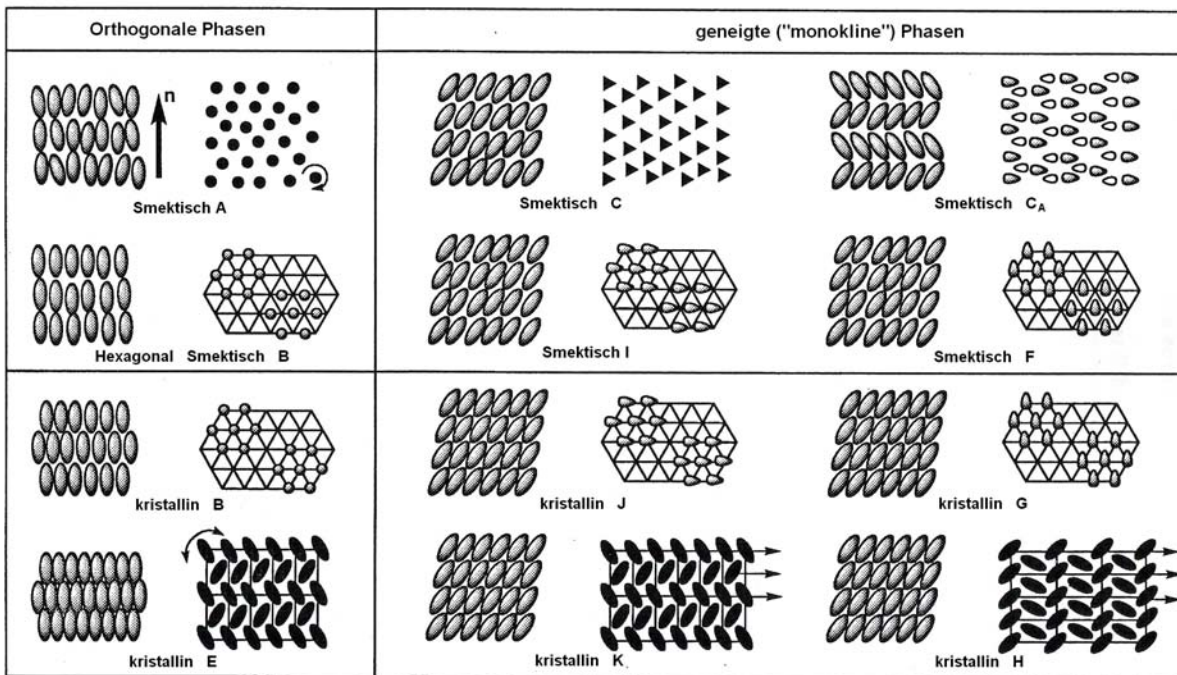


Abbildung I-7: Die Vielfalt der smektischen Phasen. s.a. [31]

Die Sm B ähnelt der Sm A, mit dem Unterschied, dass die hexagonale Anordnung der Teilchen einen höheren Ordnungsgrad und folgend eine höhere Viskosität der Sm B Phase hervorruft. Die Sm I und Sm F können als die geneigten Versionen der Sm B angesehen werden, in denen die Teilchen entweder in die Richtung einer Ecke (Sm I) oder zu einer Kante (Sm F) des hexagonalen Netzes geneigt sind. s.a. [2]

Es werden auch höher geordnete Variationen von Sm B, Sm I und Sm F Phasen beobachtet, die früher zu smektischen Phasen gezählt wurden, heute jedoch als weiche Kristalle (*engl.*: soft crystals) bezeichnet werden. Sie weisen eine dreidimensionale Fernordnung auf, die Schichten wechselwirken jedoch so schwach miteinander, dass sie leicht gegeneinander verschoben werden können, weswegen die Phasen zuerst für flüssigkristallin gehalten wurden. Die weichen kristallinen Phasen können mit den plastischen Kristallen verglichen werden, wobei die Rotation der calamitischen Mesogene ausschließlich um die lange Molekülachse stattfinden kann.<sup>[32]</sup> In den weichen kristallinen Phasen B und E organisieren sich die Moleküle parallel zu der Schichtnormale, während die Mesophasen G, H, J und K eine zu der Schichtnormalen geneigte Aufstellung aufweisen (Abb. I-7). Die Anordnung der Moleküle in den kristallinen E, H und K Phasen wird in der Literatur mit dem

Fischgrätenmuster (*engl.*: herringbone organization) verglichen.<sup>s.a. [1]</sup> Diese „geordneten“ Mesophasen sind am wenigsten untersucht, unter anderem wegen der Schwierigkeit, gleichmäßig orientierte Proben herzustellen.<sup>[33]</sup>

Heutzutage ist außerdem bekannt, dass die optisch isotrope „smektische D“ Phase gar keine Schichtstruktur aufweist und so ist sie folglich in die kubische D Phase umbenannt worden.<sup>[30]</sup> Die unterschiedlichen Buchstaben, mit denen die smektischen Phasen klassifiziert werden, sind historisch bedingt, indem die Phasen nach ihrer Entdeckungsreihenfolge alphabetisch bezeichnet wurden.<sup>[1]</sup>

Zu erwähnen sind auch chirale smektische Phasen. Besonders werden die Substanzen, die die chirale smektische C\* Phase (Sm C\*) ausbilden, aufgrund der Anwendungsmöglichkeiten in der LCD-Technologie (ferro- antiferro- und ferrielektrische Eigenschaften) intensiv untersucht.<sup>[34]</sup>

Kolumnare Phasen (empfohlene Abkürzung: Col) werden besonders oft von diskotischen (scheibchenförmigen) Teilchen gebildet. Die Moleküle in solchen Mesophasen bilden, aufeinander gestapelt, Säulen aus. In Abhängigkeit von der Anordnung der Säulen und der Orientierung der Moleküle werden mehrere kolumnare Phasen unterschieden (hexagonal (Col<sub>h</sub>), rechtwinklig (Col<sub>r</sub>), schiefwinklig (Col<sub>o</sub>), usw.), deren nähere Beschreibung in der Fachliteratur über die



Flüssigkristalle zu finden ist.<sup>[28],[35]</sup>

**Abbildung I-8: Schematische Darstellung einer kolumnaren Phase.**<sup>s.a. [29]</sup>

Kolumnare Anordnungen für calamitische Mesogene (u. a. amphiphile molekulare oder ionische Verbindungen) werden viel seltener beobachtet.<sup>[4],[36],[37],[38]</sup>

### I.2.3 Identifizierung der Mesophasen

Drei Untersuchungsmethoden (POM, DSC und röntgenographische Methoden) sind von besonderer Bedeutung bei der Erforschung der flüssigkristallinen Zuständen, denn sie liefern meistens ausreichend Informationen zu der Identifizierung der Mesophasen.<sup>[2]</sup> Die Neutronenbeugung an teilweise deuterierten Proben, NMR-Spektroskopie (besonders bei der Analyse der lyotropen Flüssigkristalle) und temperaturabhängige spektroskopische Methoden erweisen sich ebenfalls als hilfreich für die Aufklärung der strukturellen Besonderheiten der Mesophasen.<sup>[15],[39],[40]</sup>

#### I.2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die thermische Analyse wird besonders oft mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (*engl.*: differential scanning calorimetry, DSC) durchgeführt und liefert grundsätzlich Informationen über die Phasenübergänge (Übergangstemperaturen, -energien, etc.).<sup>[41]</sup> Umwandlungen zwischen den Aggregatzuständen in mesomorphen Verbindungen sind besonders interessant, allein schon wegen der immensen Vielfalt an existierenden Phasen.<sup>[33]</sup>

Die Komplexität dieser Phasenübergänge bestehen allerdings nicht nur aus der Vielzahl der möglichen Phasen, sondern fußt zusätzlich auf der Tatsache, dass die Umwandlungen sowohl erster als auch zweiter Ordnung\* sein und außerdem ein kritisches Fluktuationsverhalten aufweisen können.<sup>[30],[43]</sup> Dies befestigt zwar das Interesse der Theoretiker, u. a. im Bezug auf Phänomene der kritischen Bedingungen, erschwert jedoch die Interpretation der DSC – Routine-Messungen von mesogenen Verbindungen. Das Problem der DSC-Methode ist, dass sie nicht besonders gut für

---

\* Nach der Klassifizierung von Paul Ehrenfest werden Phasenumwandlungen anhand der thermodynamischen Merkmale in solche der ersten und zweiten Ordnung aufgeteilt. Man spricht von der Phasenumwandlung 1. Ordnung, falls eine sprunghafte Änderung der Volumen-, Enthalpie- und Entropiewerte und eine unendlich hohe Wärmekapazität am Punkt des Phasenüberganges beobachtet werden. Ein Phasenübergang 2. Ordnung weist einen stetigen Verlauf der Volumen-, Enthalpie- und Entropieparameter und einen endlichen Wert für die Wärmekapazität bei der Umwandlungstemperatur auf. <sup>[42]</sup>

die detaillierten Untersuchungen der Effekte, die kurz vor dem flüssigkristallinen Phasenübergang stattfinden (*engl.*: pretransitional effects), geeignet ist.<sup>[43]</sup> So ist es oft sehr schwierig, zwischen den Umwandlungen der 1. und der 2. Ordnungen zu unterscheiden. Die Übergänge der 2. Ordnung sind außerdem nicht von solchen mit schwachem Anteil an erster Ordnung auseinander zu halten.<sup>[43]</sup> Zusätzlich ist es zu beachten, dass es sich bei allen thermoanalytischen Verfahren nicht um Gleichgewichtsmethoden im thermodynamischen Sinne handelt.<sup>[44]</sup> Während die optimalen Abkühl- und Aufheizraten, die gerätebedingt sind, schneller als 1 K/min betragen sollen, weisen viele Phasenumwandlungen der mesomorphen Stoffe eine deutlich niedrigere Geschwindigkeit auf.<sup>[43]</sup> Trotz der genannten Nachteile der DSC-Methode werden viele wertvolle Informationen über das thermische Verhalten der Verbindungen und Hinweise bezüglich des Vorliegens eines mesogenen Zustandes erhalten, indem der Verlauf der DSC-Thermogramme analysiert wird.

Die bei der Analyse bzw. Interpretation der DSC-Thermogramme verwendeten Begriffe werden an dieser Stelle erläutert.

In Abhängigkeit von der thermodynamischen Stabilität können die mesomorphen Zustände entweder enantiotrop oder monotrop sein. Die enantiotrope Phase ist stabil in einem bestimmten Temperaturbereich und wird sowohl während des Aufheiz- als auch des Abkühlprozesses beobachtet. Dagegen werden metastabile Mesophasen, die durch Unterkühlung einer Substanz gebildet werden, als monotrop bezeichnet und können nur während des Kühlvorganges detektiert werden. Die Übergangstemperaturen der monotropen Phasenübergänge sind in runden Klammern ( ) anzugeben.<sup>[14]</sup>

Die Bezeichnungen der Phasenübergänge fest  $\rightarrow$  flüssigkristallin ( $S \rightarrow LC$ ) und flüssigkristallin  $\rightarrow$  isotrop flüssig ( $LC \rightarrow L_{ISO}$ ) entsprechen dem Fließpunkt für  $S \rightarrow LC$  bzw. Klärpunkt für  $LC \rightarrow L_{ISO}$ .<sup>[45]</sup> Diese Begriffe sollten jedoch nur in dem Falle verwendet werden, wenn die Identität der Mesophase nicht geklärt ist.<sup>[14]</sup>

Eine andere oft vorkommende Phasenumwandlung 2. Ordnung ist der Glasübergang. Von „glasiger Erstarrung“ wird gesprochen, wenn geschmolzene

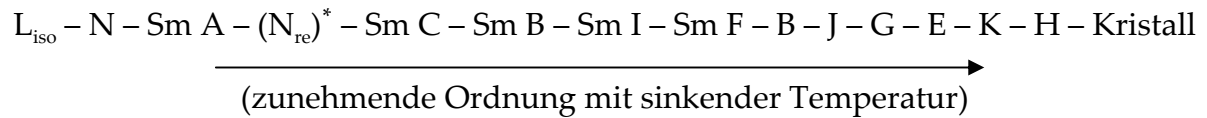
Stoffe fest werden, ohne dass sich die unregelmäßige Anordnung der Teilchen (Atome, Moleküle oder Ionen) des fluiden Zustandes in eine kristalline Struktur umwandelt. Während der kristalline Zustand thermodynamisch stabil ist, ist die Existenz des Glaszustandes metastabiler Natur (kinetisch stabil bzw. gehemmt) und wird durch die Unterkühlung verursacht, falls sie schneller als die Keimbildungsrate ist. Die dabei unbegrenzt anwachsende Viskosität führt dazu, dass die Schmelze auf äußere mechanische Einwirkung über immer längeren Zeitraum nicht mehr durch viskoses Fließen (einem Fluid entsprechend), sondern durch elastische Verformung (einem Festkörper entsprechend) reagiert. Die Glasübergangstemperatur\*  $T_g$  hängt von der Abkühlgeschwindigkeit (je langsamer, desto niedriger ist  $T_g$ ), und von der Vorgeschichte des Glases ab.<sup>[44],[46]</sup> Glasübergänge werden dabei besonders oft bei polymeren und ionischen Flüssigkristallen als Folge einer mehr oder weniger starker Unterkühlung beobachtet, bevorzugt wegen der hohen Viskosität der Phasen. So ein verglaste mesomorphe Zustand wird auch als mesomorphes Glas bezeichnet.<sup>[14]</sup> Es ist allerdings zu beachten, dass Gläser (aufgrund deren Metastabilität) je nach vorliegender Temperatur mehr oder weniger schnell in den kristallinen Zustand übergehen.<sup>[44]</sup> Dies spiegelt sich oft in den Kristallisationsprozessen, die bei DSC-Messungen in dem Temperaturintervall zwischen dem Glasübergang und dem Fließpunkt während des Aufheizens beobachtet werden.<sup>[47]</sup>

Einige Tendenzen, die durch systematische Untersuchungen erhalten wurden, helfen in der Deutung der thermischen Eigenschaften der mesomorphen Verbindungen. So weisen die Werte für die Übergangsenthalpie- und Übergangsentropieänderungen auf die Ausmaße der strukturellen Veränderung hin. Für die typischen Enthalpiedifferenzwerte am Fließpunkt werden unterschiedlich große Energieintervalle in der Literatur angegeben (z. B.: 8 – 80 kJ/mol<sup>[47]</sup> und 20 – 30 kJ/mol<sup>[48]</sup>). Die Werte für die Klärpunkte und für Übergänge zwischen flüssigkristallinen Phasen liegen währenddessen im Bereich 0 - 5 kJ/mol.<sup>[47]</sup>

---

\* Der Wendepunkt der DSC-Kurve wird der  $T_g$  zugeordnet, ist jedoch manchmal nicht sehr ausgeprägt. <sup>[44]</sup>

Ferner ist eine „Regel“ der Phasensequenz zu erwähnen, die eine Abfolge der Mesophasen während eines Abkühlvorgangs beschreibt (nur für kalamitische Mesogene; chirale Mesophasen ausgeschlossen)<sup>[2]</sup>:



Selbstverständlich kann keine der bekannten mesomorphen Substanzen alle oben angegebenen Phasen bilden, dennoch wird oft ein polymorphes Verhalten, besonders bei sehr polaren Substanzen, beobachtet, dessen Phasenabfolge, bestehend aus 2 bis 4 Mesophasen, dieser Regel entspricht.

Die mit Hilfe von DSC erhaltenen Informationen über das thermische Verhalten der Substanzen in einem bestimmten Temperaturbereich geben zwar wertvolle Hinweise auf das Vorhandensein einer Mesophase, können jedoch nicht als ein eindeutiger Nachweis dienen.

### *1.2.3.2 Optische Polarisationsmikroskopie*

Optische Polarisationsmikroskopie (POM) in Verbindung mit der Möglichkeit, die beobachteten Stoffe einem kontrollierten Temperaturprogramm zu unterwerfen, wird in der deutschen Literatur auch als Thermomikroskopie bezeichnet und ist unter anderem zur Untersuchung von Flüssigkristallen einsetzbar.<sup>[44]</sup>

In Kombination mit DSC-Ergebnissen dient POM vor allem zur Erkennung von flüssigkristallinen Phasen. Für eine eindeutige Aussage über die strukturelle Beschaffenheit der Phasen sind allerdings sehr gute Texturen der Mesophasen, aber auch viel Erfahrung unentbehrlich. Besonders ionische<sup>[36]</sup> und höher geordnete<sup>[2]</sup> Mesogene erwiesen sich als problematisch in Hinsicht auf aussagekräftige Texturen. Dennoch findet POM die breiteste Verwendung unter den analytischen Methoden

---

\* Über das Phänomen des wiederholten Auftretens (*engl.*: re-entrance) der nematischen Anordnung, die einer höher geordneten Mesophase folgt, wird immer wieder berichtet. s. a. [28] und Referenzen dort

der Flüssigkristall-Untersuchung und belohnt die Forscher mit ihrer ästhetischen Seite.

Unter der Textur einer Mesophase werden für diese Phase charakteristische strukturelle Defekte verstanden, welche unter Polarisationsmikroskop als bestimmte Lichteffekte zu beobachten sind. Diese Defekte sind mit denen in kristallinen Festkörpern, die ebenfalls nie eine absolute Ordnung aufweisen, verwandt<sup>[49]</sup> und sind – analog zu Kristallen – aufgrund der Anisotropie der Phasen erkennbar.

Eine Problematik bei der Identifizierung von Mesophasen besteht oft im Paramorphismus, der sich in dem besonderen Verhalten offenbart, dass die Textur der zu untersuchenden Mesophase die Merkmale des vorherigen Zustandes aufweist.<sup>[49]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit erwies sich der Paramorphismus als besonders störend, denn eine hohe Viskosität der Mesophasen begünstigt diesen Phänomen und macht die Phasenidentifizierung mittels POM zum Teil unmöglich.

Im Allgemeinen ist es eher selten für eine flüssigkristalline Phase, dass ohne äußere Einwirkung (z. B. elektrisches Feld) eine perfekte gleichmäßige Anordnung in der ganzen Probe herrscht. Wahrscheinlicher ist die Situation, dass aufgrund der mehr oder weniger fluiden Natur der Flüssigkristalle der Direktor  $\mathbf{n}$  in unterschiedlichen Bereichen der Probe verschiedene Orientierungen annimmt. Die dabei entstehenden strukturellen Defekte sind für bestimmte Anordnungen oft charakteristisch.<sup>[50]</sup>

Betrachtet man die nematischen Phasen, die die niedrigste Ordnung unter den Mesophasen und folglich eine hohe Fluidität in der Direktorrichtung aufweisen, so gehören Schlieren-, Faden- (*engl.*: thread) und Marmor- (*engl.*: marble) Texturen zu den Repräsentanten dieser Flüssigkristalle (Abb. 1-9).

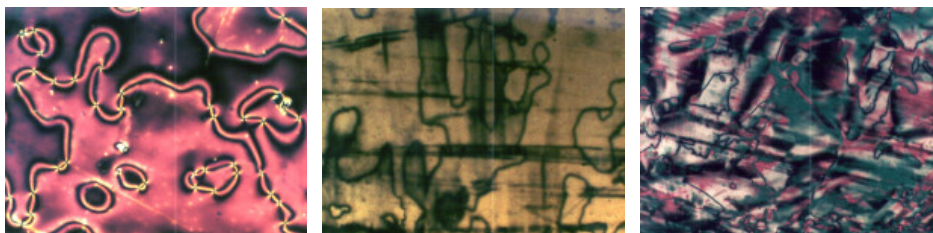
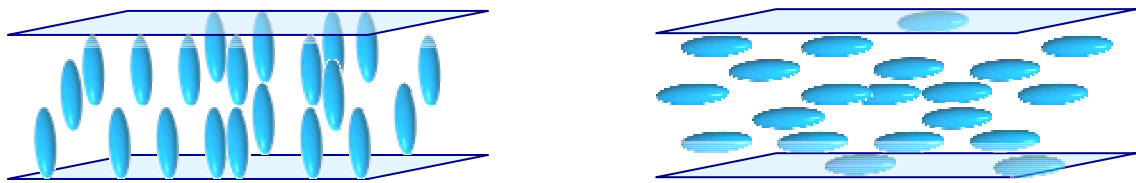


Abbildung I-9: Beispiele für Schlieren- (links), „thread“- (Mitte) und „marble“- (rechts) Texturen.<sup>[51]</sup>



Homeotrope und planare Anordnungen, die zwischen den gekreuzten Polarisatoren schwarz erscheinen, sind auch möglich (Abb. I-10). Unter homeotroper Textur wird die Anordnung des Direktors parallel zu dem durch die Probe durchlaufenden Licht verstanden.<sup>[2]</sup> Die planare Anordnung entsteht durch den parallel zu der Oberfläche des Objektträgers gerichteten Direktor. Solche ausgerichteten Zustände der nematischen Phase können leicht durch Anlegen eines äußeren elektrischen oder magnetischen Feldes erhalten werden.



**Abbildung I-10:** Schematische Darstellung der homeotropen (links) und planaren (rechts) Anordnungen in calamitischen Nematenn.

Bei Entstehung der Strukturdefekte, ausgehend von dem homeotropen Zustand oder während der Phasenumwandlung von der isotropen Flüssigkeit, bilden sich sphärische Keime (*engl.*: droplets) <sup>[2],[52]</sup>

Bei den Mesogenen, die durch Abkühlen des isotropen flüssigen Zustandes fluide smektische Phasen bilden, weisen die Keime eine ausgedehnte Form, die als Bâtonnets bezeichnet werden (Abb. I-11). Beim Wachsen treffen die Bâtonnets aneinander und bilden im Endeffekt eine fächerartige (*engl.*: fan-shaped) Textur. Andere oft vorkommende Texturvarianten sind konzentrisch-konische (*engl.*: focal conic), ölige Streifen (*engl.*: oily streaks), polygonale und homeotrope. Das Vorhandensein von homeotropen Bereichen neben der einer der möglichen Defektformen weisen auf die smektischen A Phasen und auf die orthogonale Natur der Phase hin. Eine ausführliche Erklärung zu der Entstehung der strukturellen Defekte in smektischen A Phasen ist in den meisten Lehr- und Handbüchern über die Flüssigkristalle, die als Referenzen in diesem Abschnitt angegeben sind, zu finden.

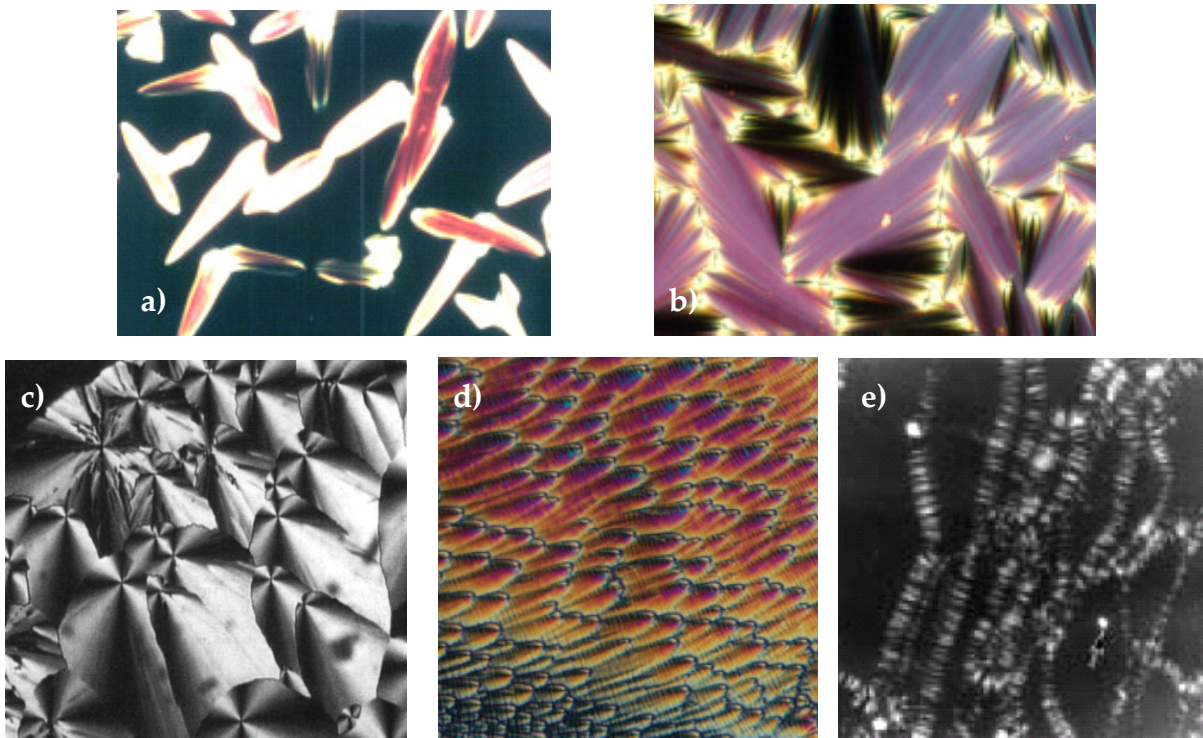


Abbildung I-11: Beispiele der charakteristischen Texturen der Sm A Phasen ( a) Bâtonnets<sup>[51]</sup>; b) fächer-artige (fan-shaped)<sup>[51]</sup>; c) konzentrisch-konisch (focal conic)<sup>[53]</sup>; d) polygonal<sup>[54]</sup>; e) ölige Streifen (oily streaks)<sup>[55]</sup>).

Formt sich die Sm C Phase direkt aus der isotropen Flüssigkeit oder der homeotropen Anordnung von Sm A, so wird oft die Schlieren-Textur beobachtet (Abb. I-12), die von den nematischen Schlieren anhand einiger Merkmale unterschieden werden kann. Bildet sich die Sm C Phase auf der Grundlage der Sm A, die ihre natürliche fächerförmige Textur aufweist, so sind nach dem Phasenübergang nur kleine Veränderungen erkennbar, indem aufgrund des Paramorphismus eine gebrochene fächerförmige Textur (*engl.*: broken fan-shaped) zustande kommt.<sup>[2]</sup>

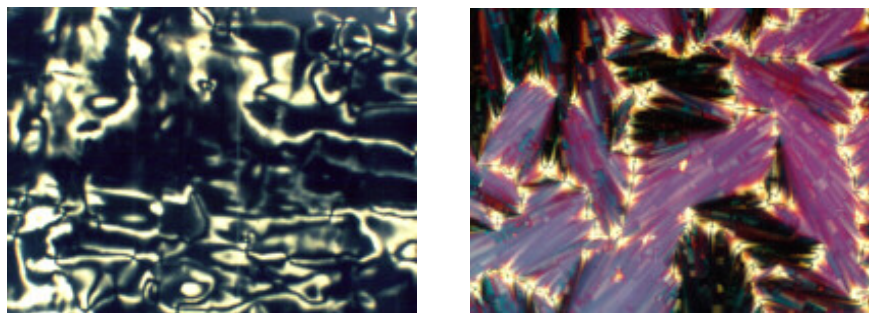
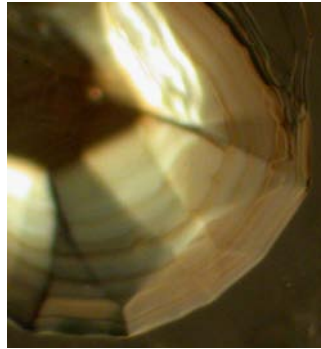


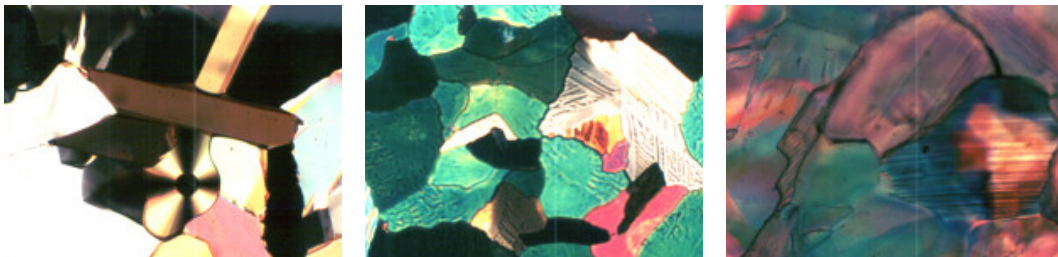
Abbildung I-12: Beispiele für die Texturen von Sm C (links: Schlieren-Textur; rechts: gebrochene fächer-artige Textur).<sup>[51]</sup>

Die „zweidimensionale“ Ordnung der fluiden smektischen Phasen führt zu einer höheren Viskosität verglichen zu den Nematogenen.<sup>[28]</sup> So weisen die freistehenden Tropfen der Smektogene ab und zu eine gestufte Form (*engl.*: stepped drops) auf, resultierend aus der Schichtstruktur der Phasen (Abb. I-13).<sup>[52]</sup>



**Abbildung I-13:** Beispiel für ein „stepped drop“ im ionischen Mesogen [C<sub>14</sub>-dabco]Br.

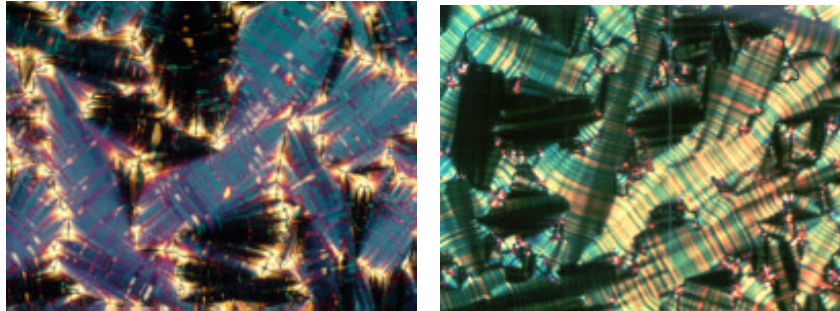
Die höher geordneten smektischen Phasen und weiche Kristalle weisen oft eine Mosaik-Textur auf, besonders bei der Entstehung durch das Abkühlen einer isotropen Flüssigkeit.<sup>[2]</sup> Einige Beispiele sind in der Abbildung I-14 dargestellt.



**Abbildung I-14:** Beispiele für die Mosaik-Textur der höher geordneten Mesogene (links: Sm B; Mitte: weiche kristalline G; rechts: weiche kristalline E).<sup>[51]</sup>

Die schwarzen homeotropen Domänen in der smektischen B und der kristallinen B Phase sind auf die orthogonale Anordnung der Mesogene zurückzuführen. Eine andere mögliche natürliche Textur für hexagonale Smektogene ist das baumähnliche Wachstum der Keime (*engl.*: dendritic texture). Vorsicht ist jedoch bei der Interpretation geboten, denn die diskotischen kolumnaren und einige Banana-Phasen können auch das dendritische Wachstum der Mesophase aus der isotropen Flüssigkeit aufweisen.<sup>[2]</sup>

Bilden die zu untersuchenden Smektogene mehrere Mesophasen, so spielt der Paramorphismus eine große Rolle. Die Veränderungen in den Texturen während der Phasenübergängen sind umso schwieriger zu erkennen, je viskoser die Mesophasen sind. Ein Beispiel für eine typische Texturveränderung ist in der Abbildung I-15 dargestellt.



**Abbildung I-15: Bogenförmige Defekte beim Phasenübergang von der Sm A zur Sm B (links) bzw. kristallinen E (rechts). Die fächerförmige Textur der Sm A Phase wird wegen des Paramorphismus beibehalten.<sup>[51]</sup>**

Die Entstehung der bogenförmigen Defekte, die die Fächer bzw. Kegeln der smektischen A Phase durchqueren, basiert auf der Spannung während der Phasenumwandlung zu der smektischen B oder zu der weichen kristallinen E Phase (Abb. I-15). Nach der Vollendung des Phasenüberganges verschwinden die Bögen in der Sm B Phase wieder, während in der kristallinen E Phase diese Defekte erhalten bleiben.<sup>[51]</sup>

Die Ausbildung von deutlichen Texturen kann bei sehr viskosen Substanzen allerdings mehrere Stunden dauern oder sogar ausbleiben. Die eindeutige Identifizierung der Phasen in solchen Fällen ist nur mit Hilfe der röntgenographischen Methoden möglich.

### ***1.2.3.3 Röntgenographische Methoden***

Mittels der oben beschriebenen thermischen und mikroskopischen Untersuchungen können oft eindeutige Aussagen über das Vorhandensein von mesomorphen Zuständen gemacht werden. Die eigentliche Identifizierung der Phasen und die eindeutige Erkennung von deren strukturellen Aufbau ist nur anhand

röntgenographischer Untersuchungen im Nahwinkel-Bereich (*engl.*: small angle X-ray scattering, SAXS) möglich. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit die SAXS-Untersuchungen aufgrund fehlender Ausstattung nicht durchführbar waren, wird der theoretische Hintergrund kurz erläutert, um das Gesamtbild über die Flüssigkristall-Analytik zu verdeutlichen.

Viele Werke sind den theoretischen und praktischen Grundlagen der röntgenographischen Beugungsmethoden, die jedoch die Untersuchung der kristallinen Stoffe – basierend auf den Interferenzerscheinungen der gebeugten Röntgenstrahlen – behandeln, gewidmet.<sup>[56]</sup> Die Röntgenkleinwinkelstreuung unterscheidet sich insofern von den klassischen Beugungsuntersuchungen an Kristallen, dass mittels dieser Methode die Verbreiterung des an den Partikeln gestreuten Primärstrahls erfasst und analysiert wird.<sup>[57]</sup> Die Voraussetzung für diese Methode, dass die Intensitätsverhältnisse in der Nähe des Primärstrahls genau erfasst werden, wird von den speziellen Kleinwinkelkameras erfüllt.<sup>[58]</sup> Bei der Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der „ideal“ kristallinen Materie wird ein Streubild erhalten, das aus scharfen lokalisierten Reflexen besteht, währenddessen die ungeordneten flüssigen Zustände eine schwache diffuse Streuung in einem breiten Winkel-Bereich ergeben.<sup>[59]</sup> Grundsätzlich weisen die scharfen Bragg'schen Reflexe auf die Existenz einer bestimmten positionellen Ordnung hin, während solche Effekte wie lokale Nahordnung, Fluktuationen oder Strukturdefekte in Form von diffuser Streuung sichtbar gemacht werden.<sup>[59]</sup> Die eindeutigen Resultate der SAXS-Experimente an den mesomorphen Zuständen können nur durch Untersuchungen an den gleichmäßig ausgerichteten Proben erhalten werden. Bei niederviskosen nematischen Phasen werden solche Monodomänen mittels eines langsamen Abkühlens einer isotropen Flüssigkeit im äußeren magnetischen Feld ( $\leq 1$  Tesla) hergestellt. Für höher geordnete Phasen (z. B. fluide Smektogene oder nematische Polymere) werden stärkere Felder benötigt.<sup>[60]</sup> Sind die Mesophasen zu viskos (smektische Phasen), um mittels des magnetischen (bzw. elektrischen) Feldes

ausgerichtet zu werden, so stellt die Herstellung von freistehenden Filmen eine Alternative dar.<sup>[49],[60]</sup>

Besondere Merkmale der Streubilder im Nahwinkelbereich ( $1^\circ < 2\Theta < 5^\circ$ ) sind diffuse bogenförmigen Wolken in Nematosen (hervorgerufen durch eine lokale smektische Ordnung) und schärfer lokalisierte Punkte in fluiden Smektogenen (hervorgerufen durch die periodische Schichtabfolge).<sup>[1]</sup> Die diffuse Streuung im Weitwinkel-Bereich ( $2\Theta \approx 20^\circ$ ) resultiert aus der Packung der Teilchen „parallel“ zueinander, wodurch auf den ungefähren Abstand zwischen den benachbarten Teilchen zurückgeschlossen werden kann.<sup>[39]</sup> Die weich kristallinen Phasen zeigen scharfe Bragg-Reflexe, die für Strukturen mit einer langreichenden Ordnung sprechen.<sup>[30]</sup>

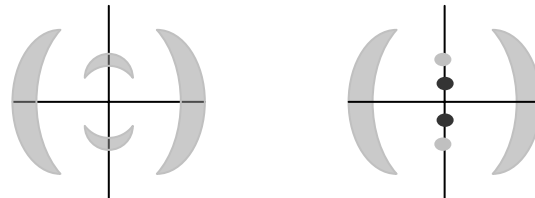


Abbildung I-16: Schematische Darstellung des Streuverhaltens einer nematischen (links) bzw. einer smektischen A (rechts) Phase.

## I.3 Stand der Forschung

### I.3.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkristalle (ILCs) können als Substanzen betrachtet werden, die in sich die Eigenschaften von Flüssigkristallen (LCs) und ionischen Flüssigkeiten (ILs) vereinen.<sup>[36]</sup> Unter dem Begriff „ionische Flüssigkeiten“ versteht man ionische Verbindungen meistens organischer Natur, deren Schmelzpunkt unter  $100^\circ\text{C}$  liegt.<sup>[61]</sup> Obwohl die ersten Schritte auf dem Gebiet der ILs schon am Ende des 19. Jahrhunderts unbewusst gemacht wurden\*, sind das eigentliche Interesse und das daraus folgende und stetig wachsende Verständnis der Eigenschaften den letzten zwanzig Jahren zuzuschreiben.<sup>[62],[63]</sup> Heutzutage werden die Ionischen Flüssigkeiten

\* Erste Beobachtungen wurden beim Durchführen von Friedel-Crafts-Reaktionen gemacht.

aufgrund ihrer Vielfalt und den daraus folgenden unterschiedlichen physikalisch-chemischen Charakteristiken (sehr niedriger Dampfdruck, Viskosität, Hydrophilie/Hydrophobie, etc.) intensiv untersucht. Der Forschungsstand wird in zahlreichen Übersichtsartikeln und einigen Monographien zusammengefasst.<sup>[61],[64],[65],[66],[67],[68],[69]</sup> Ein großes Interesse gewann die Anwendung von ILs als Lösemittel, die eine gute Alternative zu organischen molekularen Fluiden und Wasser darstellen. So können sie als ionische Lösemittel für hydrolyseempfindliche Substanzen (meistens Übergangsmetallkatalysatoren, Halogenide der Seltenerdelemente usw.) verwendet werden.<sup>[70]</sup> Da die physikalisch-chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten durch eine bestimmte Wahl der Kation/Anion-Kombination gezielt beeinflusst werden können, werden die Verbindungen auch als „designer solvents“ bezeichnet (Abb. I-17). So werden ein niedriger Schmelzpunkt und ein in der Regel sehr breites Temperaturintervall, in dem die ILs flüssig vorliegen, durch asymmetrisch gebaute Kationen und schwach koordinierende Anionen verursacht. Jedoch erweist sich die flüssige Phase der Ionischen Flüssigkeiten oft als ein metastabiler Zustand, der sich in der starken Unterkühlung der Kristallisationsprozesse und einer großer Tendenz zu Übergängen in den Glaszustand widerspiegelt.

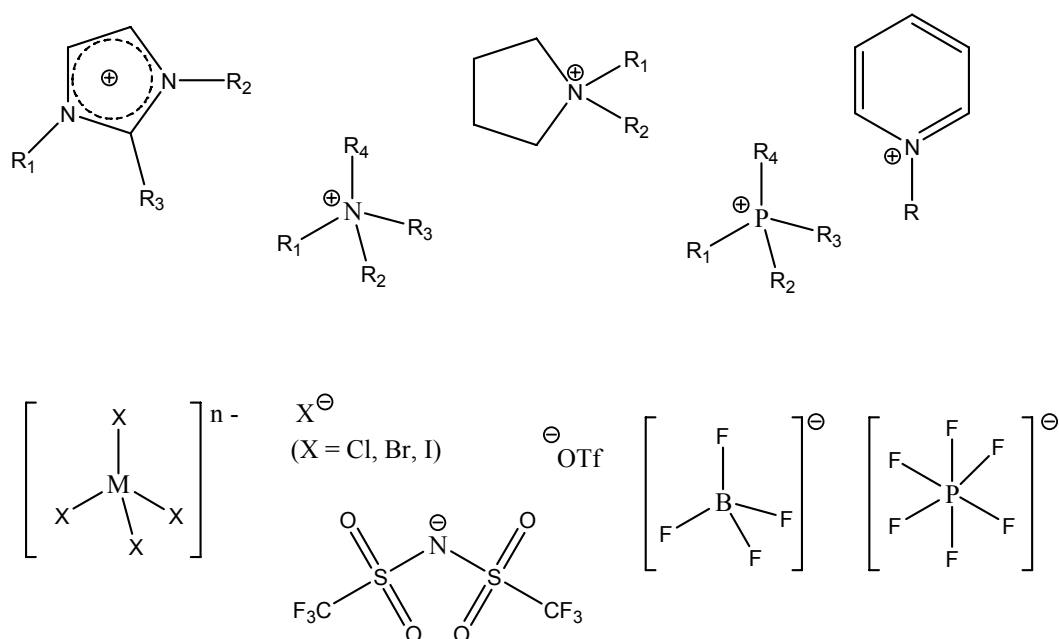


Abbildung I-17: Häufig verwendete Kationen und Anionen als mögliche Bestandteile der ILs.

Weist eines der Ionen einer IL eine stark anisotrope Form auf, indem z. B. die Seitenkette des Kations ausreichend lang gewählt wird, so bilden solche Verbindungen oft eine flüssigkristalline Phase in einem bestimmten Temperaturbereich aus und können folglich zur Klasse der ionischen Flüssigkristalle gezählt werden. Die Forschungsbereiche „Ionische Flüssigkeiten“ und „Ionische Flüssigkristalle“ wurden bis vor einigen Jahren nicht im diesem Zusammenhang betrachtet und relativ wenige ILs in Bezug auf ihre Flüssigkristallinität untersucht.

### I.3.2 Ionische Mesophasen

Die Untersuchung der flüssigkristallinen Eigenschaften der ILs wurde zum größten Teil an den Verbindungen auf Imidazolium-<sup>[54],[71],[72],[73],[74],[75],[76],[77],[78]</sup> und Pyridinium<sup>[53],[79]</sup>-Basis durchgeführt. Die Mehrzahl der publizierten Arbeiten beschäftigt sich damit, den Einfluss der Alkylketten-Länge auf die Flüssigkristallinität zu untersuchen. Außerdem wurden einige Ammonium-Salze im Rahmen der Untersuchungen der thermischen Eigenschaften unter die Lupe genommen.<sup>[80],[81],[82]</sup> Natürlich können auch Anionen den ionischen Substanzen flüssigkristalline Eigenschaften verleihen. Mesomorphes Verhalten wird beispielweise bei den langkettigen Metallcarboxylaten (sogenannten (Metall)-Seifen\*) beobachtet, die oft einen interessanten und zum Teil gut untersuchten Polymorphismus aufweisen.<sup>[83],[84],[85]</sup> Bedenkt man aber alleine die weiteren Variationsmöglichkeiten des Kations, so wird offensichtlich, wie viel Potential in diesem Forschungsbereich hinsichtlich neuer Verbindungen mit interessanten (thermischen) Eigenschaften liegt. Eine umfassende Übersicht<sup>[36]</sup> verdeutlicht die unbegrenzten Kapazitäten auf dem Gebiet der Ionischen Flüssigkristalle.

Die Gruppe der Ionischen Flüssigkristalle stellt eine der vielen Nischen dar, in die flüssigkristalline Verbindungen unterteilt werden. Die ionische Natur und der

---

\* Nur die Alkalimetallcarboxylate werden als Seifen bezeichnet. Die Carboxylate mit allen anderen Metall-Ionen werden unter dem Sammelbegriff „Metall-Seifen“ vereint.



amphiphile Charakter eines der Ionen verleihen den Substanzen besondere Eigenschaften, die für molekulare mesogene Verbindungen eher untypisch sind. Charakteristisch für ionische Flüssigkristalle ist z. B. die ionische Leitfähigkeit.<sup>[62],[86]</sup> Außerdem tendieren sie oft zur Ausbildung stabiler lamellarer (smektischer) Mesophasen, wobei auch solche für konventionelle Flüssigkristalle untypische Anordnungen wie tetragonale smektische (Sm T)<sup>[36],[87]</sup> oder (nematisch) kolumnare<sup>[88],[89]</sup> Phasen beobachtet wurden.

Eine andere Besonderheit der ionischen Flüssigkristalle, die auf der amphiphilen Natur der Ionen basiert, ist die Möglichkeit, sowohl thermotrope als auch lyotrope Mesophasen ausbilden zu können. Aus diesem Grund werden sie auch als amphitrop bezeichnet.<sup>[14]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird das thermotrope Verhalten der ionischen Mesogenen untersucht, während die lyotropen Eigenschaften aufgrund eines völlig anderen Entstehungsprozesses aus der Diskussion ausgeschlossen werden.

Die Erfolgsgeschichte und die auf den besonderen Eigenschaften basierenden Anwendungsmöglichkeiten der Flüssigkristalle motivieren zur weiteren Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet (vgl. Abschnitt I.2). Darunter fällt auch das Interesse an die Erweiterung der physikalischen Besonderheiten der Mesogene, indem diesen Materialien zusätzliche optische und magnetische Eigenschaften durch das Involvieren eines Metall-Ions verliehen werden können.

### **I.3.3 Metallomesogene**

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Metallomesogene werden Vorländer zugeschrieben und handeln von Quecksilber-Komplexen mit Schiff'schen Basen, wobei Untersuchungen an Magnesiumtetradekanoat bereits mit dem Jahre 1850 datiert sind.<sup>[90]</sup> Heutzutage spiegelt sich die intensive Forschung auf dem Gebiet der Metallomesogene in einigen Übersichtsartikeln wieder.<sup>[3],[5],[90],[91],[92]</sup>

### *1.3.3.1 Flüssigkristallinität*

Bei den meist untersuchten (ionischen und molekularen) Metallomesogenen handelt es sich um mesomorphe Komplexverbindungen, in denen Metall-Ionen durch organische Liganden koordiniert sind. Aufgrund der anisotropen Komplex-Form weisen die Substanzen einen flüssigkristallinen Charakter auf.<sup>[4],[93]</sup> Dabei ist ein mesomorpher Charakter der Liganden keine Voraussetzung für das flüssigkristalline Verhalten des Komplexes. Es gibt sowohl Beispiele des Verschwindens der Flüssigkristallinität durch die Komplexierung als auch Berichte über die Stabilisierung der Mesophasen in Komplexen, gebildet von nicht mesogenen Verbindungen.<sup>[90]</sup> Detaillierte Zusammenfassungen über die strukturelle Vielfalt der Metallomesogene, basierend auf den Ionen der d-Elemente, und deren thermische Besonderheiten sind z. B. unter den Referenzen [90] und [92] zu finden. Eine Reihe an Reviews über die Lanthanoid-haltigen mesomorphen Verbindungen, ihren Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten, die aus der stetig wachsenden Aufmerksamkeit für Lanthanidomesogene in den letzten sechs Jahren resultierten, geben den momentanen Stand der Forschung wieder.<sup>[4],[94],[95],[96],[97]</sup>

Bei den ionischen Verbindungen spielt außer der Form des Komplexes auch die Größe und Ladung des Gegenions eine wichtige Rolle, denn die Stabilisierung von Mesophasen wird der Balance zwischen den Coulomb-Wechselwirkungen der geladenen Teilchen und den van-der-Waals-Kräften im aliphatischen Bereich zugeschrieben.<sup>[5]</sup>

Die Mehrheit der zur Zeit untersuchten ionischen Metallomesogene enthält Metall-Ionen im anisotrop geformten Teil der Verbindung<sup>[5],[36]</sup>, während zu den Salzen, bestehend aus einem anisotropen Kation und einem Metallkomplex als Gegenion, wesentlich weniger Informationen zur Verfügung stehen. In diesen wenigen Beispielen handelt es sich ausschließlich um Übergangsmetallverbindungen in Form von Tetrahalogenometallaten<sup>[53],[98],[99],[100]</sup>, während keine Informationen über die analogen mesogenen Salze mit Ionen der Seltenerdelemente zu finden waren. Die Tatsache, dass einige Berichte über ionische Flüssigkeiten mit komplexen Ln-haltigen

Anionen vorhanden sind<sup>[70 a, b]</sup>, weist auf die Gelegenheit hin, auch ähnlich aufgebaute mesomorphe Verbindungen erhalten und die Informationslücke über ihre Eigenschaften schließen zu können.

Grundsätzlich ist jedoch zu erwähnen, dass die mesomorphen Phasen, gebildet von metallhaltigen Flüssigkristallen, sich in ihrem Aufbau nicht von den metallfreien Mesophasen unterscheiden, so dass die oben beschriebene Klassifizierung der Mesophasen (vgl. Abschnitt I.2.2) gilt.<sup>[5]</sup>

### *1.3.3.2 Lumineszente Eigenschaften*

Im selben Jahr 1888, in dem Reinitzer seine Untersuchungen an Verbindungen mit zwei Schmelzpunkten veröffentlichte, führte deutscher Physiker E. Wiedemann den Begriff „Lumineszenz“ ein, um die Emissionsphänomene zu beschreiben, deren Erscheinung nicht auf die Erhöhung der Temperatur zurückzuführen waren.<sup>[101]</sup> Die Lumineszenzerscheinungen können durch unterschiedliche physikalische Einflüsse hervorgerufen werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist ausschließlich die Photolumineszenz von Interesse, deren Ursprung in der elektronischen Anregung mittels elektromagnetischer Strahlung liegt.<sup>[102]</sup> Bei der Rückkehr der angeregten Elektronen in den Grundzustand wird die überschüssige Energie in Form von Licht wieder abgegeben. Unter dem Oberbegriff „Lumineszenz“ sind Fluoreszenz\* - und Phosphoreszenzprozesse<sup>†</sup> vereint.

Wie oben erwähnt, verleiht das Metall-Ion den metallhaltigen ionischen Flüssigkristallen interessante physikalische Eigenschaften. In dieser Hinsicht sind besonders die Ionen der Seltenerdelemente aber auch einige d-Elemente aufgrund ihres photolumineszenten Verhaltens von großem Interesse. Die

---

\* Als Fluoreszenz wird ein von Emission eines Lichtquants begleiteter elektronischer Übergang bezeichnet, der quantenmechanisch „spin-erlaubt“ ist. (Nach dem Spinerhaltungssatz sind das die Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen, deren Zustandsterme gleiche Multiplizität aufweisen.)<sup>[102]</sup>

† Als Phosphoreszenz wird ein Emissionsprozess bezeichnet, der durch einen elektronischen Übergang zwischen zwei Zustandstermen unterschiedlicher Multiplizitäten stattfindet („spin-verboden“).<sup>[102]</sup>

Emissionserscheinung bei Ln-haltigen Substanzen wird durch elektronische f-f- und seltener durch f-d-Übergänge (z. B. bei  $\text{Eu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Yb}^{\text{II}}$ ) verursacht, indem die angeregten Elektronen von den energetisch höheren in die energetisch ärmeren f-Niveaus zurückkehren.<sup>[103]</sup> Mit Ausnahme von  $\text{La}^{\text{III}}$  und  $\text{Lu}^{\text{III}}$  weisen alle  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Ionen ein jeweils charakteristisches Emissionsverhalten auf, dem zahlreiche Lektüren gewidmet sind.<sup>[104],[105],[106],[107]</sup> Bei Übergangsmetall-Ionen liegt die Ursache der Lumineszenz in elektronischen d-d-Übergängen. Zu den viel versprechenden lumineszenten Zentren gehören z. B.  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .<sup>[103]</sup> Grundsätzlich sind sowohl f-f- als auch d-d-Übergänge laut den quantenmechanischen Auswahlregeln aus Symmetrie-Gründen verboten (Laport-Verbot), während die elektronischen f-d-Übergänge zu quantenmechanisch erlaubten Prozessen gehören. Im Gegensatz zu f-Elektronen, die durch 5d- und 6s-Orbitale abgeschirmt sind und deren energetische Zustände sehr wenig von der Umgebung beeinflusst werden, spielt die erste Koordinationssphäre der d-Metall-Ionen eine wichtige Rolle im Bezug auf die energetische Verteilung der d-Orbitale und folglich auf die Emissionsprozesse, verursacht durch d-d- und f-d-Übergänge. Umfassend werden Lumineszenz-Grundlagen in mehreren Werken behandelt. s. a. <sup>[103],[108],[109],[110]</sup> Die Energieniveau-Diagramme\* tragen zur Interpretation der elektronischen Spektren bei.<sup>[111],[112],[113],[114]</sup>

Heutzutage finden lumineszierende Materialien eine breite Anwendung nicht nur in Leuchtmitteln wie Dreifarbenlampen und Displays sondern auch als Laser-Materialien oder im Bereich der Immunologie und Medizin.<sup>[103],[115]</sup>

Für einen bestmöglichen Emissionsprozess ist die erste Koordinationssphäre der lumineszenten Zentren von besonderer Bedeutung. Befinden sich Wasser-Moleküle oder energetisch ähnliche Oszillatoren in der ersten Koordinationssphäre eines lumineszenten Ions, so kann die Energie des angeregten Zustandes bevorzugt strahlungslos an die Umgebung in Form von Schwingungsenergie (O-H-, N-H- und

---

\* Es stehen Diagramme der elektronischen Energieniveaus für  $\text{Ln}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ln}^{\text{III}}$ -Ionen (sogenannte „Dieke-Diagramm“) und auch für jedes  $d^n$ -Elektronensystem ( $n=1-9$ ) (sogenannte „Tanabe-Sugano-Diagramme“) zur Verfügung.

C-H-Streckschwingungen) abgegeben werden.<sup>[116]</sup> Diese strahlungslose Deaktivierung kann zu Intensitätssenkung der Lumineszenz und Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustandes oder sogar zur Unterdrückung der Emission (*engl.*: quenching) führen. Die Auswirkung von „quenching“ ist umso dramatischer, je kleiner die Energielücke zwischen dem angeregten und dem Grundzustand ist.<sup>[117]</sup> Deswegen eignen sich wasserfreie ionische Flüssigkeiten und Flüssigkristalle hervorragend zu Untersuchungen der Emissionseigenschaften von f- und d-Metall-Ionen im fluiden Zustand.

Eine Möglichkeit zum Erhalt von emittierenden fluiden Systemen ist die Herstellung von niedrig-konzentrierten Lösungen von Ln-Komplexen in ILs und ILCs.<sup>[118],[119],[120],[121],[122]</sup> Die Erhaltung von lumineszierenden flüssigkristallinen Phasen bei reinen metall-haltigen mesomorphen Komplexen ist währenddessen nicht ganz trivial, denn die oft hohen Übergangstemperaturen, die zur Umwandlung in einen flüssigkristallinen Zustand benötigt werden, den Nachteil von „Temperaturquenching“ mit sich tragen.<sup>[94]</sup> Aus diesem Grunde sind Metallomesogene, die bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch stabile Mesophasen bilden, von besonderem Interesse.

### *1.3.3.3 Magnetisches Verhalten*

Grundsätzlich zeigen alle Verbindungen bestimmte magnetische Eigenschaften beim Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes. Diamagnetisch ist die Materie, die ausschließlich Elektronenpaare besitzt. Das paramagnetische Verhalten und kooperative Effekte (Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus) einer Verbindung fußen auf der Anwesenheit von ungepaarten Elektronen (Radikale, Metall-Ionen mit unvollständig gefüllten Orbitalen).<sup>[123]</sup>

Synthese von metallhaltigen ILs und LCs führt zum Erhalten von (para)magnetischen fluiden Systemen.<sup>[124],[125]</sup> Dabei sind magnetische Eigenschaften von sowohl molekularen als auch ionischen Mesogenen richtungsabhängig (anisotrop) und können zur Herstellung von gleichmäßig orientierten Proben

genutzt werden. Für die Ausrichtung der konventionellen (diamagnetischen) Flüssigkristalle werden in der Regel stärkere magnetische Felder benötigt, verglichen mit paramagnetischen Metallomesogenen.<sup>[94]</sup> Einer der Vorteile der Orientierung einer flüssigkristallinen Phase mittels eines magnetischen (anstatt elektrischen) Feldes liegt daran, dass eine größere Menge an Substanz homogen ausgerichtet werden kann. Außerdem werden denkbare Redox-Prozesse, die von einem äußeren elektrischen Feld hervorgerufen werden könnten, verhindert.<sup>[7]</sup> Einen zusätzlichen Vorteil haben einige Lanthanid-Ionen gegenüber den anderen paramagnetischen Metall-Zentren, denn sie sind durch ihre eigene magnetische Anisotropie ausgezeichnet.<sup>[126]</sup> Besonders vielversprechende Kandidaten sind Terbium-, Dysprosium- und Thulium-Ionen, die einen hohen magnetischen Moment und auch eine große magnetische Anisotropie besitzen. Die Orientierungsexperimente von einigen molekularen mesogenen Ln-Komplexen ergeben die besten Resultate für die Dy-Verbindung.<sup>[7]</sup>

#### I.4 Literatur

- [1] I. W. Hamley, *Introduction to soft matter: Polymers, colloids, amphiphiles and liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [2] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [3] s. a.: I. J. B. Lin, C. S. Vasam, „Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety“, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3498-3512.
- [4] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, „Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants“, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2303-2345.
- [5] F. Neve, „Transition metal based ionic mesogens“, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 277-289.
- [6] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillon, „Thermotropic lanthanido-mesogens“, *Chem. Commun.* **2006**, 3755-3768.

- [7] Y. G. Galyametdinov, W. Haase, B. Goderis, D. Moors, K. Driesen, R. Van Deun, K. Binnemans, „Magnetic alignment study of rare-earth-containing liquid crystals“, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13881-13885.
- [8] K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, „Ionic liquids as solvents for near-infrared emitting lanthanide complexes“, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 306-310.
- [9] E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, „Tuning the emission color of europium-containing ionic liquid-crystalline phases“, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4063-4070.
- [10] F. D. Saeva, *Liquid crystals: The fourth state of matter*, Marcel Dekker, New York, **1979**.
- [11] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crytals that flow: Classic papers from the history of liquid crystals*, Taylor & Francis, London, **2004**.
- [12] H. Kelker, P. M. Knoll, „Some pictures of the history of liquid crystals“, *Liq. Crystals*, **1989**, *5*, 19-42.
- [13] F. Reinitzer, „Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins“, *Monatsh.* **1888**, *9*, 421-441.
- [14] M. Barón, „Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals (IUPAC Recommendations 2001)“, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 845-895.
- [15] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to liquid crystals chemistry and physics*, Taylor&Francis, London, New York, **1997**.
- [16] <http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/lcionline/liqcryst/lchistory/topics/c13b5.html>.
- [17] [http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~jb04/Lehmann/ol\\_bio.php](http://www.rz.uni-karlsruhe.de/~jb04/Lehmann/ol_bio.php).
- [18] P. J. Collings, *Liquid crystals: nature's delicate phase of matter*, 2. Aufl., Princeton University Press, Princeton, **2002**.
- [19] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, „Liquid crystals of disc-like molecules“, *Pramana* **1977**, *9*, 471-480.
- [20] D. Blunk, K. Praefcke, V. Vill, 'Amphotropic liquid crystals' in *Handbook of liquid crystals*, Editoren D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess and V. Vill, Band 3, Wiley-VCH, New York, **1998**, 305-340.
- [21] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, „Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials“, *Nature* **1994**, *368*, 317-321.

- [22] Y. Zakrevskyy, J. Stumpe, B. Smarsly, C. F. J. Faul, „Photoinduction of optical anisotropy in an azobenzene-containing ionic self-assembly liquid-crystalline material“, *Phys. Rev. E* **2007**, 75, 031703.
- [23] K. Tollner, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, D. Milstein, „Impact of molecular order in Langmuir-Blodgett films on catalysis“, *Science* **1997**, 278, 2100-2102.
- [24] G. J. T. Tiddy, *Lytotropic liquid crystals, surfactant aggregation and phase behaviour*, The British Liquid Crystal Society Annual Winter Workshop, University of Hull, Kingston upon Hull, **2007**.
- [25] P. A. Winsor, *Non-amphiphilic cubic mesophases – „plastic crystals“* in *Liquid crystals and plastic crystals*, Editoren G. W. Gray, P. A. Winsor, Band 1, Ellis Horwood Limited, Chichester, **1974**.
- [26] B. Wunderlich, M. Moller, J. Grevowich, H. Baur, *Conformational motion and disorder in low and high molecular mass crystals*, Springer, London, **1988**.
- [27] J. A. R. Cheda, M. V. Garcia Pérez, M. I. Redondo Yélamos, A. Sánchez Arenas, „Comparative thermophysical study of some metallomesogens: thallium(I), lead(II) and copper(II) carboxylates series“, *J. Therm. Analysis and Calorimetry* **2004**, 76, 7-15.
- [28] S. Chandrasekhar, *Liquid crystals*, 2. Aufl., Cambridge University Press, **1992**.
- [29] K. Binnemans, *Vloeibare kristallen*, Vorlesungspräsentation.
- [30] P. J. Collings, *Phase structures and transitions in thermotropic liquid crystals* in *Handbook of liquid crystal research*, Editoren P. J. Collings, J. S. Patel, Oxford University Press, Oxford, **1997**, 99-124.
- [31] J. W. Goodby, *Fundamentals of liquid crystals*, The British Liquid Crystal Society Annual Winter Workshop, University of Hull, Kingston upon Hull, **2007**.
- [32] J. W. Goodby, G. W. Gray, *Guide to the nomenclature and classification of liquid crystals* in *Physical properties of liquid crystals*, Editoren D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 17-23.
- [33] H. Pleiner, *Komplexe Fluide – ein Überblick* in *Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie*, Vorlesungsmanuskripte, 28. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, **1997**.
- [34] G. Lester, *Liquid crystal devices*, The British Liquid Crystal Society Annual Winter Workshop, University of Hull, Kingston upon Hull, **2007**.
- [35] D. Guillon, *Columnar order in thermotropic mesophases* in *Liquid crystals*, Editor D. M. P. Mingos, Band 2, Springer-Verlag, Berlin, **1999**, 41-82.



- [36] K. Binnemans, „Ionic liquid crystals“, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148-4204.
- [37] M. Kölbl, C. Tschierske, S. Diele, „Formation of thermotropic and lyotropic smectic and columnar liquid crystalline phases by a novel type of rigid rod-like amphiphilic molecule“, *Chem. Commun.* **1998**, 1511-1512.
- [38] F. Artzner, M. Veber, M. Clerc, A.-M. Levelut, „Evidence of nematic, hexagonal and rectangular columnar phases in thermotropic ionic liquid crystals“, *Liquid Cryst.* **1997**, *23*, 27-33.
- [39] H. Kelker, R. Hatz, *Handbook of liquid crystals*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1980**.
- [40] V. D. Neff 'Infrared, Raman, Visible and Ultraviolet Spectroscopy of Liquid Crystals' in *Liquid Crystals & Plastic Crystals*, Editoren G. W. Gray, P. A. Winsor, Band 2, Ellis Horwood Limited, Chichester, **1974**, 231-253.
- [41] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **2003**.
- [42] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1996**.
- [43] J. Thoen, 'Thermal methods' in *Physical properties of liquid crystals*, Editoren D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 208-232.
- [44] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**.
- [45] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1992**.
- [46] J. Jäckle, 'Gläserne Erstarrung. Eine Einführung' in *Dynamik und Strukturbildung in kondensierter Materie*, Vorlesungsmanuskripte, 28. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, **1997**.
- [47] D. W. Bruce, *Differential scanning calorimetry and liquid crystals*, The British Liquid Crystal Society Annual Winter Workshop, University of Hull, Kingston upon Hull, **2007**.
- [48] W. Haase, M. A. Athanassopoulou, 'Crystal Structures of LC Mesogens' in *Liquid Crystals I*, Editor D. M. P. Mingos, Springer, Berlin, **1999**, 139-197.
- [49] J. Lydon, *Microscope equipment and use*, The British Liquid Crystal Society Annual Winter Workshop, University of Hull, Kingston upon Hull, **2007**.

- [50] J. Lydon, *Polarised light microscopy*, The British Liquid Crystal Society Annual Winter Workshop, University of Hull, Kingston upon Hull, **2007**.
- [51] <http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/lcionline/liqcryst/textures/lcframe.htm>.
- [52] H. H. Hartshome, *The microscopy of liquid crystals*, Microscope Publications Ltd., London, **1974**.
- [53] C. J. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon, „Liquid-crystalline ionic liquids“, *Chem. Commun.* **1996**, 1625-1626.
- [54] K. Goossens, P. Nockemann, K. Driesen, B. Goderis, C. Görrler-Walrand, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, E. Pouzet, K. Binnemans, T. Cardinaels, „Imidazolium ionic liquid crystals with pendant mesogenic groups“, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 157-168.
- [55] W. Wanga, T. Hashimoto, „Lyotropic liquid crystal behavior of polystyrene-block-polyisoprene diblock copolymers in toluene as a truly neutral solvent“, *Polymer* **2000**, *41*, 4729-4735.
- [56] s. a.: W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart, **2002**; L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [57] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Ritveldmethode. Eine Einführung*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, **1994**.
- [58] O. Kratky, „Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung: Bestimmung von Größe und Gestalt von Kolloidteilchen und Makromolekülen“, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 467-502.
- [59] P. Davidson, 'Selected topics in X-ray scattering by liquid-crystalline polymers' in *Liquid Crystals II*, Editor D. M. P. Mingos, Springer, Berlin, **1999**, 1-39.
- [60] R. Richardson, *X-ray diffraction from liquid crystals*, The British Liquid Crystal Society Annual Winter Workshop, University of Hull, Kingston upon Hull, **2007**.
- [61] Editoren P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [62] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, „Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441-2452.
- [63] J. S. Wilkes, „A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents“, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73-80.

- [64] Editoren R. D. Rodgers, K. R. Seddon, *Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*, ACS Symposium Series 901, American Chemical Society, Washington, DS, **2005**.
- [65] T. Welton, „Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis“, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071-2083.
- [66] P. Wasserscheid, W. Keim, „Ionic liquids – new „solutions“ for transition metal catalysis“, *Angew. Chem., Intern. Edit.* **2000**, 39, 3772-3789.
- [67] R. Sheldon, „Catalytic reactions in ionic liquids“, *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407.
- [68] A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckmann, J. F. Brenecke, „Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>“, *Nature* **1999**, 399, 28-29.
- [69] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, „Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis“, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667-3692.
- [70] **a)** A. Babai, A.-V. Mudring, „Rare-earth iodides in ionic liquids: Crystal structures of [bmim]<sub>4</sub>[LnI<sub>6</sub>][Tf<sub>2</sub>N] (Ln = Ln, Er)“, *J. Alloys and Compounds* **2006**, 418, 122-127; **b)** A. Babai, A.-V. Mudring, „Rare-earth iodides in ionic liquids: the crystal structures of [SEt<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[LnI<sub>6</sub>], (Ln = Nd, Sm)“, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8168-8169; **c)** S. Arenz, A. Babai, K. Binnemans, K. Driesen, R. Giernoth, A.-V. Mudring, P. Nockemann, „Intense near-infrared luminescence of anhydrous lanthanide(III) iodides in an imidazoiium ionic liquid“, *Chem. Phys. Letter* **2005**, 402, 75-79; **d)** A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, „Das „nichtkoordinierende“ Anion Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, koordiniert an Yb<sup>2+</sup>: ein strukturell charakterisierter Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> - Komplex aus der ionischen Flüssigkeit [mppyr][Tf<sub>2</sub>N]“, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2-5.
- [71] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, „Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts“, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2627-2636.
- [72] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, „The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates: ionic liquids and ionic liquid crystals“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133-2139.
- [73] A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. McMath, M. Nieuwenhuyzen, „Small-angle X-ray scattering studies of liquid crystalline 1-alkyl-3-methylimidazolium salts“, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 629-635.
- [74] J. De Roche, C. M. Gordon, C. T. Imrie, M. D. Ingram, A. R. Kennedy, F. L. Celso, A. Triolo, „Application of complementary experimental techniques to characterization of the phase behavior of [C<sub>16</sub>mim][PF<sub>6</sub>] and [C<sub>14</sub>mim][PF<sub>6</sub>]“, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3089-3097.

- [75] D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long, P. C. Trulove, „Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts“, *Green Chem.* **2003**, 5, 724-727.
- [76] K.-M. Lee, Y.-T. Lee, I. J. B. Lin, „Supramolecular liquid crystals of amid functionalized imidazolium salts“, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1079-1084.
- [77] A. Downard, M. J. Earle, C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, S. J. Teat, „Structural studies of crystalline 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride salts“, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 43-48.
- [78] L. Li, J. Groenewold, S. J. Picken, „Transient phase-induced nucleation in ionic liquid crystals and size-frustrated thickening“, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 250-257.
- [79] D. Ster, U. Baumeister, J. Lorenzo Chao, C. Tschierske, G. Israel, „Synthesis and mesophase behaviour of ionic liquid crystals“, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3393-3400 und weiterführende Literatur dort.
- [80] V. Busico, P. Corradini, M. Vacatello, „Thermal behavior and observation of a smectic phase in n-pentadecylammonium chloride“, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 1033-1034.
- [81] V. Busico, P. Cernicchiaro, P. Corradini, M. Vacatello, „Polymorphism in anhydrous amphiphilic systems. Long-chain primary n-alkylammonium chlorides“, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1631-1635.
- [82] A. Kanazawa, T. Ikeda, „Novel class of ionic metallomesogens without organic ligands: Thermotropic liquid-crystalline behavior of tetrachlorometalate salts and distinct polymorphic transition in smectic A phases“, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3776-3782.
- [83] M. J. Vold, M. Macombear, R. D. Vold, „Stable Phases occurring between true crystal and true liquid for single pure anhydrous soaps“, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 168-175.
- [84] L. Jongen, K. Binnemans, D. Hinz, G. Meyer, „Thermal behaviour of Lanthanum(III) alkananoates“, *Liquid Crystals* **2001**, 28, 1727-1733.
- [85] J. A. R. Cheda, M. V. Garcia Pérez, M. I. Redondo Yélamos, A. Sánchez Arenas, „Comparative thermophysical study of some metallomesogens: Thallium(I), lead(II) and copper(II) carboxylates series“, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **2004**, 76, 7-15.
- [86] J. Shimizu, T. Nogami, H. Mikawa, „Phase transition of quaternary alkyl halide salts of diazabicyclo[2.2.2]octane“, *Solid State Commun.* **1985**, 54, 1009-1011.

- 
- [87] K. Ohta, T. Sugiyama, T. Nogami, „A smectic T phase of 1,4-dialkyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane dibromides“, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 613-616.
- [88] K. Tanabe, T. Yasuda, M. Yoshio, T. Kato, „Viologen-based redox-active ionic liquid crystals forming columnar phases“, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4271-4274.
- [89] F. Artzner, M. Veber, M. Clerc, A.-M. Levelut, „Evidence of nematic, hexagonal and rectangular columnar phases in thermotropic ionic liquid crystals“, *Liquid Crystals* **1997**, *23*, 27-33.
- [90] B. Donnio, D. W. Bruce, 'Metallomesogens' in *Liquid Crystals II*, Editor D. M. P. Mingos, Springer, Berlin, **1999**, 193-247.
- [91] R. Giménez, D. P. Lydon, J. L. Serrano, „Metallomesogens: a promise or a fact?“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, *6*, 527-535.
- [92] D. W. Bruce, 'Metal-containing liquid crystals' in *Inorganic materials*, Editoren D. W. Bruce, D. O'Hare, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, **1999**, 429-522.
- [93] A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, „Metallomesogens: metal complexes in ordered fluid phases“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375-402.
- [94] K. Binnemans, 'Liquid-crystalline lanthanide complexes' in *Inorganic Chemistry in Focus II*, Editoren G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, 267-291.
- [95] J.-C. G. Bünzli, „Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions“, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 53-61.
- [96] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillon, „Thermotropic lanthanidomesogens“, *Chem. Commun.* **2006**, 3755–3768.
- [97] E. Terazzi, S. Suarez, S. Torelli, H. Nozary, D. Imbert, O. Mamula, J.-P. Rivera, E. Guillet, J.-M. Bénech, G. Bernardinelli, R. Scopelliti, B. Donnio, D. Guillon, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, „Introducing Bulky Functional Lanthanide Cores into Thermotropic Metallomesogens: A Bottom-Up Approach“, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 157-168.
- [98] A. Kanazawa, T. Ikeda, „Novel class of ionic metallomesogens without organic ligands: Thermotropic liquid-crystalline behavior of tetrachlorometallate salts and distinct polymorphic transition in smectic A phases“, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3776-3782.
- [99] F. Neve, O. Francescanelli, A. Crispini, J. Charmant, „A<sub>2</sub>[MX<sub>4</sub>] Copper(II) pyridinium salts. From ionic liquids to layered solids to liquid crystals“, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2032-2041.
-

- [100] A. Taubert, P. Steiner, A. Manton, „Ionic liquid crystal precursors for inorganic particles: phase diagram and thermal properties of a CuCl nanoplatelet precursor“, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15542-15547.
- [101] V. P. Gribkovskii, 'Theory of luminescence' in *Luminescence of solids*, Editor D. R. Vij, Plenum Press, New York, **1998**.
- [102] W. H. Melhuish, „Nomenclature, symbols, units and their usage in spektrochemical analysis. VI: Molecular luminescence spectroscopy (IUPAC Recommendations 1983)“, *Pure & Appl. Chem.* **1984**, *56*, 231-245.
- [103] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1994**.
- [104] G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, John Wiley&Sons, New York, **1968**.
- [105] W. T. Carnall, 'The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution' in *Hanbook on the physics and chemistry of rare earths*, Editoren K. A. Gschneidner, L. Eyring, Band 3, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, **1979**, 171-208.
- [106] L. C. Thompson, 'Complexes' in *Hanbook on the physics and chemistry of rare earths*, Editoren K. A. Gschneidner, L. Eyring, Band 3, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, **1979**, 209-297.
- [107] G. Blasse, 'Chemistry and physics of R-activated phosphors' in *Hanbook on the physics and chemistry of rare earths*, Editoren K. A. Gschneidner, L. Eyring, Band 4, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, **1979**, 237-274.
- [108] Editor D. R. Vij, *Luminescence of Solids*, Plenum Press, New York, **1998**.
- [109] Editoren W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, 2. Aufl., Taylor&Francis Group, Boca Raton, **2007**.
- [110] Editor C. Ronda, *Luminescence: from Theory to applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [111] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, „A systematic analysis of the spectra of lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>“, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3443-3457 und Referenzen dort.
- [112] P. S. Peijzel, A. Meijernk, R. T. Wegh, M. F. Reid, G. W. Burdick, „A complete 4f<sup>n</sup> energy level diagram for all trivalent lanthanide ions“, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 448-453.

- [113] P. Dorenbos, „f→d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds“, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, 575–594.
- [114] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**, 1057-1059 und weiterführende Referenzen dort.
- [115] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, „New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays“ *Angew. Chem., Intern. Edit.* **1998**, *37*, 3084-3103.
- [116] N. Sabbatini, M. Guardigli, „Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices“, *Coor. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201-228.
- [117] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, „Taking advantage of luminescent lanthanide ions“, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048-1077.
- [118] K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, „Ionic liquids as solvents for near-infrared emitting lanthanide complexes“, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 306-310.
- [119] R. Van Deun, D. Moors, B. De Fré, K. Binnemans, „Near-infrared photoluminescence of lanthanide-doped liquid crystals“, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1520-1522.
- [120] L. N. Puntus, K. J. Schenk, J. C. G. Bünzli, „Intense near-infrared luminescence of a mesomorphic ionic liquid doped with lanthanide b-diketonate ternary complexes“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4739-4744.
- [121] K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, C. Görller-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, J. Le Bideau, A. Vioux, „Luminescent Ionogels based on Europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks“, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5711-5715.
- [122] J. Kocher, F. Gumy, A.-S. Chauvin, J.-C. G. Bünzli, „Exploring the potential of europium(III) luminescence for the detection of phase transitions in ionic liquid crystals“, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 654-657.
- [123] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie. Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [124] A. Hayashi, S. Saha, H. Hamaguchi, „A new class of magnetic fluids: bmim[FeCl<sub>4</sub>] and nbmim[FeCl<sub>4</sub>] ionic liquids“, *IEEE Transactions on Magnetics* **2006**, *42*, 12-14.

- [125] K. Binnemans, Y. G. Galyametdinov, R. Van Deun, D. W. Bruce, S. R. Collinson, A. P. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, A. V. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. Van Meervelt, „Rare-earth-containing magnetic liquid crystals“, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4335-4344.
- [126] S. K. Sinha, 'Magnetic structures and inelastic neutron scattering: metals, alloys and compounds' in *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Editoren K. A. Gschneidner, L. Eyring, Band 1, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, **1979**, 489-589.



## II. Metallfreie ionische Flüssigkristalle

### II.1 Einleitung

Die dargestellten Verbindungen können in zwei Gruppen nach dem Kationentyp unterteilt werden. Zu der ersten Gruppe werden Salze mit Methylimidazol-basierten Kationen, sehr oft verwendet in Ionischen Flüssigkeiten, zugeordnet.<sup>[1]</sup> Die zweite Kationenklasse, ausgehend von Methylpyrrolidin, stellt eine weniger untersuchte Verbindungsklasse dar, besonders im Bezug auf Salze mit langen Alkyl-Ketten, wobei bislang die meiste Aufmerksamkeit den lyotropen Eigenschaften der langkettigen Salze gewidmet war.<sup>[2],[3]</sup> Dabei ist der Einfluss der an- bzw. abwesenden Aromatizität des Kationenkopfs auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen im Vergleich von Interesse. Für die Bezeichnung der Salze wird grundsätzlich eine abgekürzte Form  $[C_n\text{mim}]X$  für Methylimidazolium-basierte und  $[C_n\text{mpyr}]X$  für Methylpyrrolidinium-basierte Substanzen verwendet (vgl. Abkürzungsverzeichnis im Anhang).

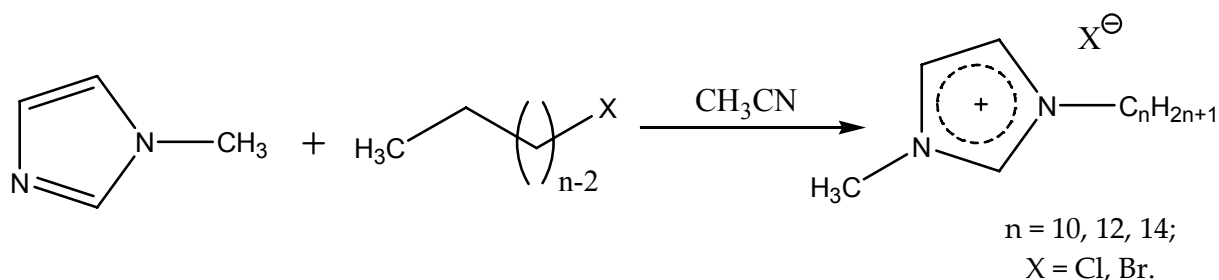
Die Herstellung der metallfreien ionischen Flüssigkristalle wird nach einer allgemeinen, leicht veränderten Vorschrift<sup>[4]</sup> durchgeführt, die zur Herstellung von Ionischen Flüssigkeiten durch Alkylierung eines Amins bzw. Imins verwendet wird. Aufgrund der extrem hygroskopischen Natur der Produkte werden alle Syntheseschritte unter Schutzgas (Argon) durchgeführt, denn die Anwesenheit von Wasser wirkt sich dramatisch auf die thermischen Eigenschaften der Salze aus und kann die lyotropen Eigenschaften bei weiteren Umsetzungen zu Ln-haltigen ionischen Flüssigkristallen negativ beeinflussen.<sup>[5]</sup>

Die Charakterisierung aller metallfreien ionischen Mesogene erfolgt mittels Verbrennungsanalyse sowie mit spektroskopischen und thermischen Methoden. Aufgrund des vorhandenen  $\pi$ -Elektronensystems wird das Lumineszenzverhalten der Imidazolium-Salze mittels Emissionsspektroskopie untersucht. Die Pyrrolidinium-basierten Bromide sind besser zu Kristallzucht geeignet verglichen

mit mim-Salzen, so dass die strukturelle Charakterisierung von  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  und  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  mittels röntgenographischer Methoden durchgeführt wird.

## II.2 1-Alkyl-3-methylimidazoliumhalogenide

### II.2.1 Synthese



In einem Schlenkkolben wird N-Methylimidazol in ca. 70 ml abs. Acetonitril\* gelöst. (Die angesetzten Mengen an Edukten sind in der Tabelle II-1 zusammengestellt.) Nach dem Zutropfen vom entsprechenden Alkylhalogenid entstehen zuerst zwei Phasen. Nach 10-15 min Kochen unter Rückfluss erscheint die Reaktionsmischung homogen und wird weitere 18 Stunden (über Nacht) refluxiert. Folgend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mittels Unterdrucks teilweise von Acetonitril befreit, so dass eine bei Raumtemperatur möglichst konzentrierte Reaktionslösung erhalten wird. Die übrig gebliebene Lösung wird in kaltes† absolutiertes Toluol‡ zuge tropft, wobei das Produkt als weißer feiner Niederschlag ausfällt. Das Produkt wird abfiltriert und zweimal aus Acetonitril/Toluol umkristallisiert. Vor der analytischen Untersuchung und Weiterverwendung wird die hergestellte Verbindung 48 Stunden im dynamischen Vakuum bei 80 °C bis 100 °C von Lösemittelresten befreit.

\* Zuerst über Molsieb gelagert, dann über  $\text{CaH}_2$  refluxiert und frisch destilliert.

† Ethanol/Trockeneis-Bad auf  $-30\text{ °C}$  eingestellt.

‡ Absolutiert mittels Trockenlösemittel-Anlage von MBraun.

Tabelle II-1: Angesetzte Mengen von Edukten.

	Angesetzte Edukte	M / (g/mol)	n / mol	m / g	V / ml	$\rho$ / (g/ml)
[C <sub>14</sub> mim]Br	mim	82,11	0,0225	1,85	1,8	1,03
	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> Br	277,28	0,0167	4,65	5,0	0,93
[C <sub>12</sub> mim]Br	mim	82,11	0,0439	3,605	3,5	1,03
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br	249	0,0417	10,38	10,0	1,038
[C <sub>12</sub> mim]Cl	mim	82,11	0,1041	8,549	8,3	1,03
	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Cl	204,78	0,1041	21,321	24,6	0,87
[C <sub>10</sub> mim]Br	mim	82,11	0,0978	8,034	7,8	1,03
	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> Br	221,18	0,0978	21,641	20,30	1,066

Tabelle II-2: Analyse der elementaren Zusammensetzung.

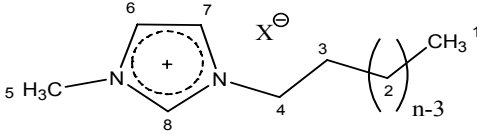
	% C <sup>(exp.)</sup> / % C <sup>(ber.)</sup>	% H <sup>(exp.)</sup> / % H <sup>(ber.)</sup>	% N <sup>(exp.)</sup> / % N <sup>(ber.)</sup>
[C <sub>14</sub> mim]Br	59,02 / 60,16	9,87 / 9,82	7,53 / 7,79
[C <sub>12</sub> mim]Br	57,63 / 58,00	9,74 / 9,43	8,42 / 8,45
[C <sub>12</sub> mim]Cl	66,71 / 66,99	9,55 / 10,89	9,81 / 9,76
[C <sub>10</sub> mim]Br	55,45 / 55,45	8,66 / 8,91	9,21 / 9,24

## II.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

### II.2.2.1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die experimentell erhaltenen chemischen Verschiebungen stimmen gut mit den in der Literatur berichteten Daten<sup>[6],[7]</sup> überein und sind in der Tabelle II-3 zusammengefasst.

Tabelle II-3: <sup>1</sup>H-NMR-Daten für [C<sub>n</sub>mim]X.

	 n = 10, 12, 14; X = Cl, Br			
	[C <sub>14</sub> mim]Br	[C <sub>12</sub> mim]Br	[C <sub>12</sub> mim]Cl	[C <sub>10</sub> mim]Br
<b>Messbedingung</b>	300 MHz, 298 K DMSO-d <sub>6</sub>	300 MHz, 298 K DMSO-d <sub>6</sub>	250,1 MHz, 298 K CDCl <sub>3</sub>	250,1 MHz, 298 K DMSO-d <sub>6</sub>
$\delta$ (H-1), T	0,85 (3×H)	0,87 (3×H)	0,90 (3×H)	0,85 (3×H)
$\delta$ (H-2), br. S.	1,23 (22×H)	1,23 (18×H)	1,22-1,42 (18×H)	1,24 (14×H)
$\delta$ (H-3), Quint.	1,77 (2×H)	1,77 (2×H)	1,85-2,02 (2×H)	1,78 (2×H)
$\delta$ (H-4), T	4,15 (2×H)	4,15 (2×H)	4,34 (2×H)	4,19 (2×H)
$\delta$ (H-5), S	3,85 (3×H)	3,85 (3×H)	4,16 (3×H)	3,88 (3×H)
$\delta$ (H-6), M	7,72 (1×H)	7,71 (1×H)	7,25 (1×H)	7,78 (1×H)
$\delta$ (H-7), M	7,78 (1×H)	7,78 (1×H)	7,34 (1×H)	7,85 (1×H)
$\delta$ (H-8), br. S	9,17 (1×H)	9,15 (1×H)	11,12 (1×H)	9,32 (1×H)

## II.2.2.2 Schwingungsspektroskopie

Charakteristische Schwingungsfrequenzen, die für  $[C_n\text{mim}]^+$ -Kationen in bestimmten spektralen Bereichen erwartet werden, sind sowohl in IR- als auch in Raman-Spektren zu beobachten. Dabei entsprechen die aromatischen C-H-Valenzschwingungen den Banden über dem Wert von  $3000\text{ cm}^{-1}$ , während die aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zwischen  $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  liegen.<sup>[8]</sup> IR-Untersuchungen an den kurzkettigen mim-Halogeniden  $[C_2\text{mim}]X$  erklären die große Anzahl von C-H-Schwingungen als Folge der Aufspaltung der Banden, verursacht durch C-H...X<sup>-</sup>-Wechselwirkungen.<sup>[9]</sup> Aufgrund der Größe der hier diskutierten Kationen bzw. der hohen Anzahl der Atome sind die Spektren komplex, besonders im „Fingerprint“-Bereich, so dass eine exakte Zuweisung von Banden zu bestimmten Normalschwingungen ohne Weiteres (z. B. theoretischen Simulationen) nicht möglich ist. In den Tabellen II-4 – II-7 sind die Frequenzwerte der beobachteten Schwingungsbanden vollständig aufgelistet. Die dazugehörigen Spektren sind in den Abbildungen VI-13 – VI-16 graphisch dargestellt (vgl. Abschnitt VI-5 im Anhang).

 Tabelle II-4: Schwingungsfrequenzen von  $[C_{14}\text{mim}]\text{Br}$ .

	$\bar{\nu}$ / $[\text{cm}^{-1}]$
<b>MIR</b> <b>(KBr- Pressling)</b>	3138,0 (s); 3089,8 (s; Schulter); 3066,7 (s); 3037,7 (s; Schulter); 2951,0 (s); 2920,1 (s); 2893,1 (s; Schulter); 2850,7 (s); 1743,7 (w); 1631,8 (w); 1568,2 (s); 1469,8 (s); 1429,3 (m); 1402,3 (w); 1379,2 (m); 1336,7 (w); 1302,0 (vw); 1263,4 (w); 1242,2 (vw); 1219,1 (vw); 1167,0 (s); 1116,9 (m); 1105,3 (w); 1082,1 (w); 1060,9 (vw); 1035,9 (vw); 1020,4 (w); 873,9 (w); 864,2 (w); 823,7 (m); 792,9 (w); 769,7 (m); 740,8 (m); 719,6 (m); 661,7 (m); 615,4 (m).
<b>FIR</b> <b>(PE- Pressling)</b>	537,1 (vw); 514,9 (vw); 469,6 (w); 442,6 (w); 414,6 (m); 377,0 (w); 362,6 (w); 312,4 (w); 291,2 (w); 264,2 (w); 235,3 (w); 209,3 (w); 157,2 (m; Schulter); 90,6 (s).
<b>Raman</b>	3151,5 (w); 3139,9 (w); 3039,8 (w); 3066,7 (w); 2929,7 (m); 2881,5 (s); 2846,8 (s); 2727,2 (w); 1564,3 (vw); 1456,3 (w; Schulter); 1435,1 (w); 1417,7 (w; Schulter); 1384,9 (vw); 1373,4 (vw); 1336,7 (w); 1294,3 (w); 1170,9 (vw); 1128,4 (w); 1093,7 (w); 1062,9 (w); 1020,4 (w); 889,3 (w); 736,9 (vw); 659,8 (vw); 623,1 (vw); 607,7 (vw);

412,9 (vw); 372,4 (vw); 289,5 (vw); 235,5 (vw); 206,6 (vw); 175,7 (vw; Schulter); 150,6 (w; Schulter); 127,5 (w; Schulter); 106,3 (w); 90,0 (w; Schulter).
--

Tabelle II-5: Schwingungsfrequenzen von [C<sub>12</sub>mim]Br.

	$\bar{\nu}$ / [cm <sup>-1</sup> ]
<b>MIR</b> <b>(KBr- Pressling)</b>	3226,5 (w); 3149,4 (m); 3083,8 (s); 3062,6 (s); 2950,7 (s); 2916,0 (s); 2869,7 (s); 2852,4 (s); 1772,4 (w); 1668,2 (w); 1629,7 (m); 1571,8 (m); 1473,4 (m); 1427,2 (w); 1384,7 (w); 1344,2 (w); 1317,2 (w); 1292,2 (w); 1178,4 (s); 1126,3 (w); 1089,7 (w); 1054,9 (w); 1043,4 (w); 1022,2 (w); 1004,8 (w); 943,1 (w); 887,2 (w; Schulter); 862,1 (m); 792,6 (m); 763,7 (w); 742,5 (w); 729,0 (w); 715,5 (m); 661,5 (m); 622,9 (m).
<b>FIR</b> <b>(PE- Pressling)</b>	562,2 (m; Schulter); 509,1 (w); 498,9 (w); 472,5 (w); 453,2 (m); 417,5 (m); 396,3 (m); 349,1 (w); 284,5 (w); 230,5 (w); 154,3 (m; Schulter); 93,5 (s); 64,6 (s; Schulter).
<b>Raman</b>	3134,2 (w); 3082,9 (w); 2956,7 (w); 2933,6 (s); 2883,5 (s); 2848,7 (s); 2727,2 (w); 1560,4 (vw); 1452,4 (w; Schulter); 1432,1 (w); 1421,6 (w; Schulter); 1375,3 (vw); 1334,8 (vw); 1296,2 (w); 1128,4 (w); 1105,3 (vw); 1087,9 (vw); 1062,9 (w); 1014,6 (w); 887,4 (vw); 733,1 (vw); 692,6 (vw); 654,0 (vw); 605,8 (vw); 414,9 (vw); 303,0 (vw); 231,6 (vw); 181,5 (vw; Schulter); 150,6 (w; Schulter); 114,0 (w); 85,1 (w; Schulter).

Tabelle II-6: Schwingungsfrequenzen von [C<sub>12</sub>mim]Cl.

	$\bar{\nu}$ / [cm <sup>-1</sup> ]
<b>MIR</b> <b>(KBr- Pressling)</b>	3141,5 (m); 3070,2 (m); 3050,9 (m); 3004,6 (m; Schulter); 2952,5 (s); 2917,8 (vs); 2850,3 (vs); 1633,4 (w); 1573,7 (m); 1469,5 (m); 1438,7 (w; Schulter); 1378,9 (w); 1334,5 (w); 1288,2 (vw); 1222,7 (vw); 1170,6 (s); 1106,8 (vw); 1089,6 (vw); 1022,1 (vw); 891,0 (vw; Schulter); 865,9 (vw); 761,8 (w); 719,3 (w); 655,7 (w); 622,9 (m).
<b>FIR</b> <b>(PE- Pressling)</b>	525,5 (w); 490,8 (m); 477,3 (w; Schulter); 418,5 (m); 396,3 (w); 384,7 (vw; Schulter); 352,0 (vw); 315,3 (w; Schulter); 300,8 (w); 281,6 (w; Schulter); 261,3 (w); 237,2 (m); 135,0 (s); 109,9 (s; Schulter).
<b>Raman</b>	3151,1 (w); 3102,9 (w); 3070,1 (w; Schulter); 3050,8 (w; Schulter); 2989,1 (m); 2956,3 (s); 2931,2 (s); 2881,1 (vs); 2846,4 (s); 2724,9 (w); 2703,7 (w; Schulter); 2653,5 (w); 2601,5 (vw); 1565,9 (vw); 1498,4 (vw; Schulter); 1467,5 (w; Schulter); 1457,9 (w); 1436,7 (w); 1425,1 (w); 1409,7 (w; Schulter); 1382,7 (vw); 1334,4 (vw); 1293,9 (w); 1128,1 (vw); 1062,5 (vw); 1024,0 (vw); 889,0 (vw); 856,2 (vw); 705,8 (vw; Schulter); 694,2 (vw); 651,8 (vw); 622,8 (vw; Schulter); 599,7 (w); 526,4 (vw); 489,8 (vw);

	478,2 (vw); 416,5 (w); 268,0 (vw); 233,3 (vw); 181,2 (w; Schulter); 169,6 (w); 152,3 (w; Schulter).
--	---

Tabelle II-7: Schwingungsfrequenzen von [C<sub>10</sub>mim]Br.

	$\bar{\nu}$ / [cm <sup>-1</sup> ]
<b>MIR</b> <b>(KBr-</b> <b>Fenster)</b>	3137,6 (s); 3058,6 (s); 2956,4 (s); 2925,5 (s); 2854,2 (s); 1762,6 (w); 1633,4 (w); 1569,8 (m); 1465,7 (m); 1432,9 (w; Schulter); 1377,0 (w); 1336,5 (w); 1301,7 (w); 12362 (vw); 1170,6 (m); 1122,4 (w); 1085,7 (w); 1018,3 (w); 865,9 (w; Schulter); 852,4 (w; Schulter); 825,4 (w); 775,3 (w; Schulter); 752,1 (w); 723,2 (w); 700,0 (vw; Schulter); 651,8 (w); 621,0 (m).
<b>FIR (PE-</b> <b>Fenster)</b>	546,7 (vw); 495,6 (vw); 415,6 (vw); 352,9 (vw); 285,4 (vw); 222,7 (vw); 217,9 (vw); 96,4 (w); 89,7 (w); 83,9 (w); 77,1 (w); 70,4 (w); 62,7 (w); 55,0 (w).
<b>Raman</b>	3138,3 (vw); 3059,2 (w); 2928,1 (s); 2893,4 (s); 2850,9 (s); 2727,5 (w); 1562,7 (vw); 1452,8 (w; Schulter); 1439,3 (w); 1416,1 (w); 1383,4 (w); 1335,1 (w); 1300,4 (w); 1123,0 (vw); 1078,7 (vw); 1018,9 (w); 694,9 (vw); 656,3 (vw); 621,6 (w); 600,4 (w); 415,3 (vw); 102,8 (w).

### II.2.3 Thermische Eigenschaften

Über die thermischen Eigenschaften von [C<sub>12</sub>mim]Br, [C<sub>14</sub>mim]Br und [C<sub>12</sub>mim]Cl sind zwar einige Informationen publiziert<sup>[10]</sup>, sie unterscheiden sich jedoch von den Daten, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten sind. Die Unterschiede sind u. a. darauf zurückzuführen, dass in früheren Publikationen von Monohydraten der Salze ausgegangen wird. Aus diesem Grunde wird das thermische Verhalten der wasserfreien Salze wiederholt untersucht, um bei weiterer Umsetzung zu Halogenometallaten die Veränderungen in den flüssigkristallinen Eigenschaften verfolgen zu können.

Der Verlauf der Thermogramme der drei Verbindungen deutet auf das Vorhandensein einer mesogenen Phase hin. Die POM-Untersuchungen bestätigen, dass ein flüssigkristalliner Zustand vorliegt.

Das thermische Verhalten der langkettigen [C<sub>n</sub>mim]-Salze ist sowohl von der Länge der Alkylkette als auch vom Anion abhängig. Die Ausbildung einer

thermodynamisch stabilen Mesophase wird bei den Salzen beobachtet, die mit der Dodecyl- oder einer längeren Alkylkette ausgestattet sind. Die Verbindung  $[C_{10}\text{mim}]\text{Br}$  ist bei Raumtemperatur isotrop flüssig und weist keine thermodynamisch stabile Mesophase auf. Der Einfluss der Anionen auf die Stabilität des flüssigkristallinen Bereiches ist anhand des Verlaufs der Thermogramme deutlich zu erkennen (Abb. II-1).

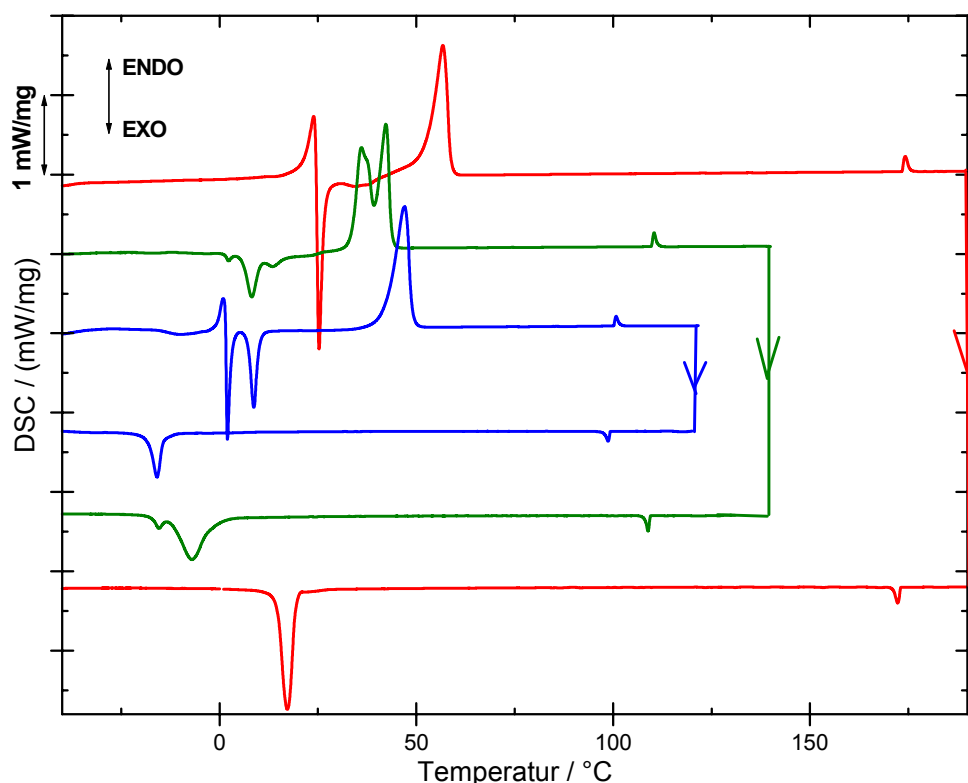


Abbildung II-1: DSC-Thermogramme (2. Heiz- und 2. Kühl Segmente) von entsprechenden  $[C_n\text{mim}]\text{X}$ -Salzen (rot:  $[C_{14}\text{mim}]\text{Br}$ ; blau:  $[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$ ; grün:  $[C_{12}\text{mim}]\text{Cl}$ ).

Gemessen in geschlossenen Al-Tiegeln mit einer Heiz-/Kühlrate von 5 K/min.

Während die Fließpunkttemperatur vom Bromid einen höheren Wert im Vergleich zu Chlorid aufweist (wahrscheinlich wegen des höheren Gewichts), wird beim Klärpunkt eine umgekehrte Tendenz beobachtet. Das kleinere und härtere Chlorid-Ion stabilisiert die flüssigkristalline Phase ein wenig besser als das Bromid, wodurch der mesogene Temperaturbereich von  $[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$  mit 55 °C um ca. 12 °C kleiner als dieser von  $[C_{12}\text{mim}]\text{Cl}$  ist (Tabelle II-8).

Während des zweiten Aufheizens von  $[C_{12}\text{mim}]\text{Cl}$  wird beobachtet, dass der Fließpunkt in zwei Effekte gespalten ist. Dies ist wahrscheinlich auf das „stufenweise“ Schmelzen zurückzuführen, indem zuerst ein Übergang von der festen (bzw. kristallinen) Phase in den „rotatorischen“ Zustand stattfindet, gefolgt von der Phasenumwandlung zu einem flüssigkristallinen Zustand. Die „rotatorische“ Phase ist vergleichbar mit dem plastischen kristallinen Zustand der sphärischen Verbindungen und wird bei einigen ähnlich aufgebauten amphitropen Verbindungen, wie z. B. bei langkettigen N-Alkylammoniumchloriden (Alkyl:  $C_9H_{19}$  bis  $C_{18}H_{37}$ ) beobachtet.<sup>[11]</sup>

Tabelle II-8: Thermodynamische Daten der  $[C_n\text{mim}]\text{X}$ -Salze: Übergangstemperaturen T (in °C) und -enthalpien (in kJ/mol).

		S $\leftrightarrow$ S		S $\leftrightarrow$ LC		LC $\leftrightarrow$ L <sub>iso</sub>	
Heiz- /Kühlsegment	Verbindung	T / °C	$\Delta H /$ (kJ/mol)	T / °C	$\Delta H /$ (kJ/mol)	T / °C	$\Delta H /$ (kJ/mol)
1. Heizen	$[C_{12}\text{mim}]\text{Cl}$	---	---	39,1	33,0	109,8	0,7
	$[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$	---	---	44,2	28,4	100,2	0,5
	$[C_{14}\text{mim}]\text{Br}$	---	---	54,2	36,9	173,8	1,1
1. Kühlen	$[C_{12}\text{mim}]\text{Cl}$	~ -12,7	~ -1,6	-2,0	~ -14,2	109,4	-0,5
	$[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$	---	---	-14,2	-6,9	99,9	-0,5
	$[C_{14}\text{mim}]\text{Br}$	---	---	19,4	-22,9	173,0	-1,1
2. Heizen	$[C_{12}\text{mim}]\text{Cl}$	1,3 <sup>a)</sup>	-12,4 <sup>b)</sup>	33,6 ~ 38,8	~ 17,3 ~ 15,9	109,8	0,7
	$[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$	2,0 7,2	-2,5 -7,4	42,0	29,2	100,2	0,5
	$[C_{14}\text{mim}]\text{Br}$	25,3	-13,1	52,8	33,3	173,4	1,0

S: fester Zustand; LC: flüssigkristalline Phase; L<sub>iso</sub>: isotrope Flüssigkeit

a) die angegebene Temperatur entspricht dem Onset der ersten Phasenumwandlung;  
b) der angegebene Enthalpiewert entspricht der Gesamtfläche der exothermen Phasenumwandlungen, denn die exakte Einzelbestimmung aufgrund der Überlagerung der Effekte nicht möglich ist.



Die Tatsache, dass eine Verlängerung der Alkylkette den flüssigkristallinen Zustand stabilisiert, wird in mehreren wissenschaftlichen Arbeiten berichtet.<sup>[10],[12],[13]</sup> Der Vergleich von  $[C_{12}mim]Br$  mit  $[C_{14}mim]Br$  entspricht der erwarteten Tendenz, indem eine erhebliche Verbreiterung des flüssigkristallinen Bereiches im Falle der längeren Alkylkette beobachtet wird (Tabelle II-8).

Die POM-Aufnahmen (Abb. II-2) weisen für die drei Verbindungen einen enantiotropen flüssigkristallinen Zustand auf und stehen in guter Übereinstimmung zum Verlauf der DSC-Thermogramme. Die Strukturdefekte, die als fächerförmig zu beschreiben (*engl.*: fan-shaped texture) sind, ko-existieren mit den homeotropen Bereichen. Die Textur spricht für die smektische A Phase (Sm A).

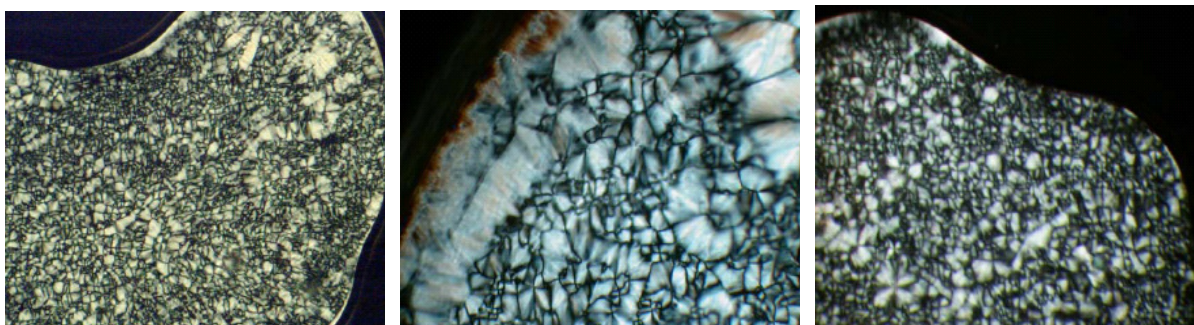


Abbildung II-2: POM-Aufnahmen der  $[C_n mim]X$ -Salze beim Abkühlen der Substanzen vom isotropen flüssigen Zustand in die flüssigkristalline Phase: fächerförmige (fan-shaped) Texturen der Sm A Phasen von  $[C_{12}mim]Cl$  (links),  $[C_{12}mim]Br$  (Mitte) und  $[C_{14}mim]Br$  (rechts).

Die Decyl-Kette in  $[C_{10}mim]Br$  ist zu kurz, um eine thermodynamisch stabile flüssigkristalline Phase auszubilden (Abb. II-3). Der DSC-Verlauf deutet jedoch auf eine monotrope Mesophase im Temperaturbereich unter  $-6,5\text{ °C}$  hin, die durch eine Unterkühlung während des Abkühlprozesses (5 K/min) verursacht wird. Beim Abkühlen der  $[C_{10}mim]Br$ -Probe wird außerdem ein deutlicher Glasübergang beobachtet, der auch beim Heizprozess reversibel ist. Während des Aufheizens findet weiter ein breiter, exothermer Kristallisationsprozess statt, gefolgt vom Schmelzvorgang zum isotropen flüssigen Zustand.

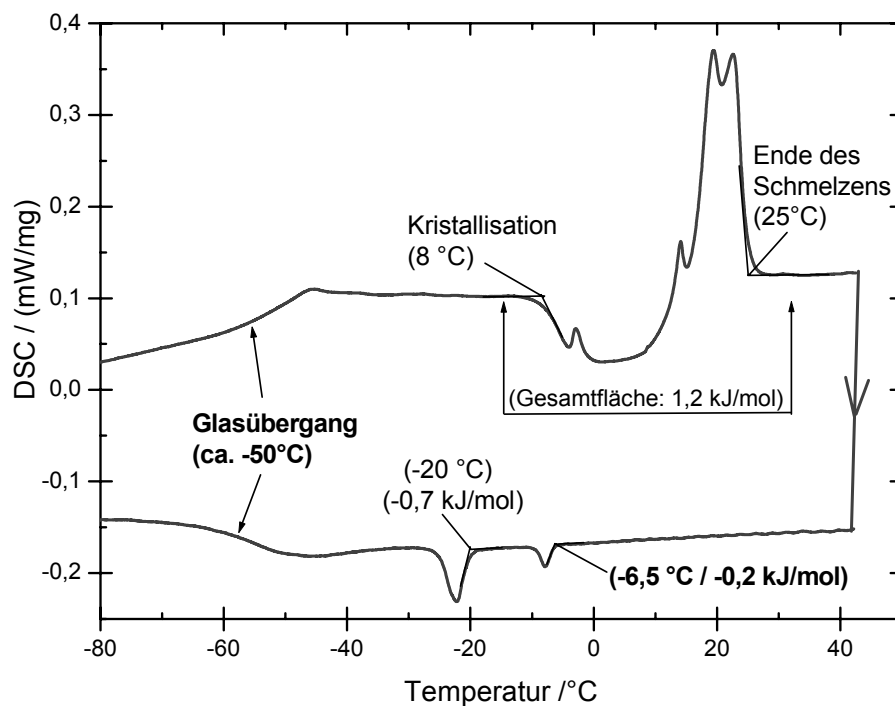


Abbildung II-3: DSC-Thermogramm von  $[C_{10}\text{mim}]\text{Br}$  (2. Heiz- und 2. Kühl-Segmente). Gemessen in geschlossenen Al-Tiegeln mit einer Heiz-/Kühlrate von 5 K/min.

Die thermische Stabilität der mim-basierten Bromide wurde für die zwei Beispiele  $[C_{12}\text{mim}]\text{Br}$  und  $[C_{14}\text{mim}]\text{Br}$  mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse untersucht.

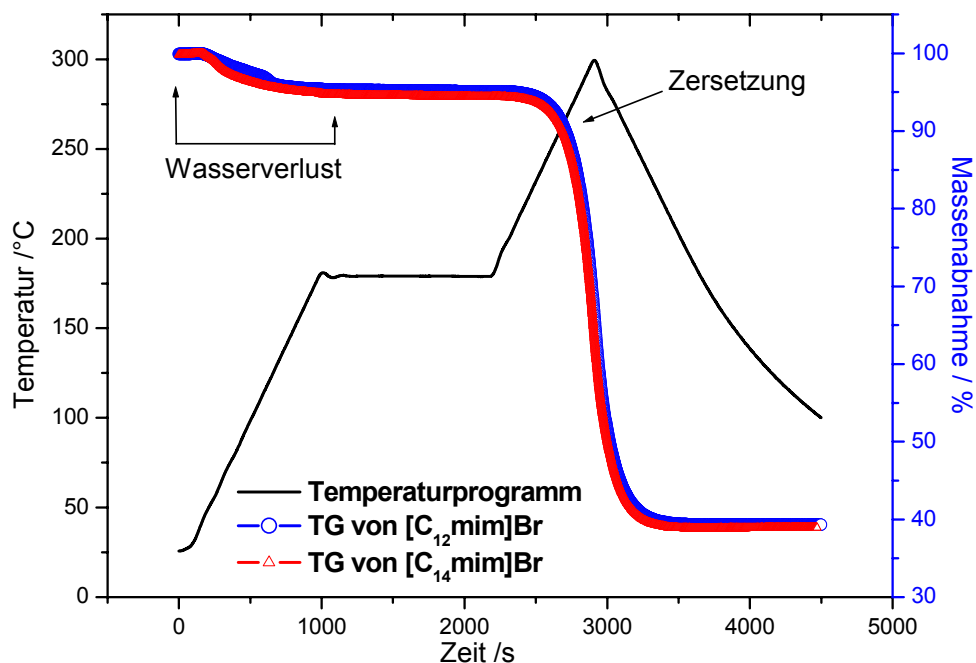


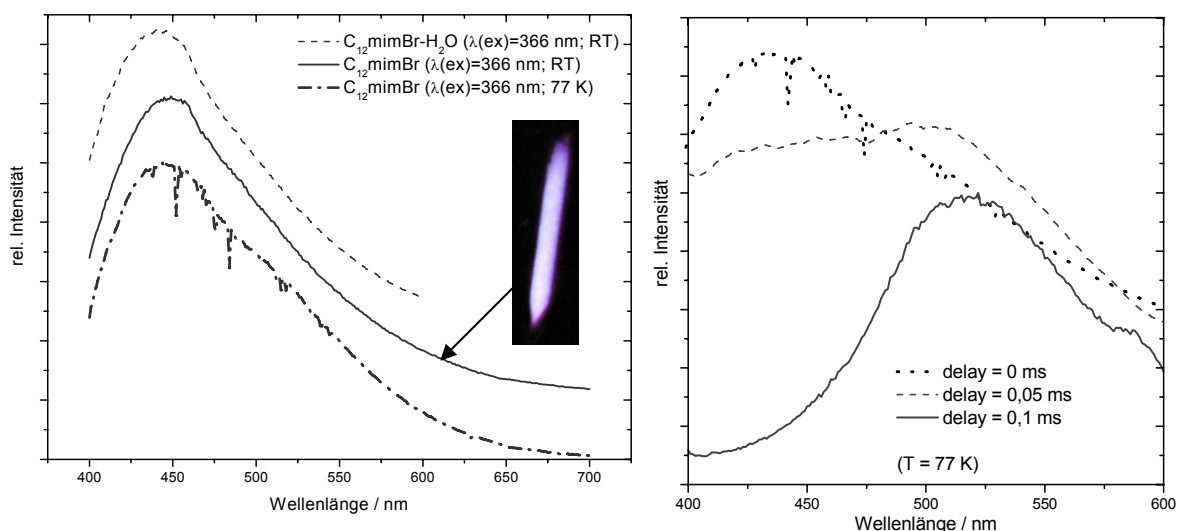
Abbildung II-4: Thermische Stabilität der mim-basierten Bromide.

Dabei wurden die hydrolysestabilen Monohydrate der entsprechenden Salze bis zu der Massenkonstanz im TGA-Ofen in der dynamischen Stickstoff-Atmosphäre getrocknet und die daraus folgenden wasserfreien Salze thermisch zersetzt. Die Trocknungs- und Zersetzungsprozesse sind in der Abbildung II-4 graphisch dargestellt. Eine leichte Massenabnahme wird zwar schon ab ca. 200 °C detektiert, die eigentliche Zersetzung findet jedoch bei Temperaturen um 265 °C für beide Verbindungen statt.

### II.2.4 Lumineszentes Verhalten

Die vorhandenen  $\pi$ -Elektronen, die um den Imidazolium-Ring delokalisiert sind, können relativ leicht mittels UV-Strahlung angeregt werden. Da die Überlappung der  $\pi$ - und  $\sigma$ - Orbitale sehr klein ist, kann die Anregungsenergie nicht so einfach als Schwingungsenergie verloren gehen und wird oft in Form von Photolumineszenz freigegeben. Der Grundzustand eines  $\pi$ -Systems ist ein Singulett-Zustand, in dem Elektronen gepaart sind. Wird ein  $\pi$ -Elektron ohne Spinänderung angeregt, so ist der resultierende angeregte Zustand ebenfalls ein Singulett. Die Änderung des Spins würde ihrerseits zu einem Triplett-Zustand führen. Nach den quantenmechanischen Auswahlregeln sind jedoch die elektronischen Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen verboten, somit erfolgt die Anregung grundsätzlich in die höher liegenden Singulett-Niveaus ( $^1\pi \rightarrow ^1\pi^*$ ).<sup>[14]</sup> Die Freigabe der Anregungsenergie in Form von Licht kann entweder als quantenmechanisch erlaubter Fluoreszenzprozess ( $^1\pi \leftarrow ^1\pi^*$ ) oder nach intersystem crossing folgende spin-verbotene Phosphoreszenz ( $^1\pi \leftarrow ^3\pi^*$ ) zustande kommen.

Das Lumineszenzverhalten der mim-basierten Salze, untersucht sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K, ist graphisch in den Abbildungen II-5 und II-6 dargestellt und weist auf beide Lumineszenz-Prozesse hin.



**Abbildung II-5: Emissionsverhalten von  $[C_{12}mim]Br$ , angeregt mit  $\lambda(ex) = 366$  nm.**

**Links: steady-state Spektren bei Raumtemperatur (—) und bei 77 K (---) im Vergleich zu Emissionsspektrum von entsprechendem Monohydrat bei Raumtemperatur (- · -).**

**Rechts: Zeit-aufgelöste Phosphoreszenzspektren (- - - und —) im Vergleich zu Fluoreszenzspektrum (· · ·).**

Die Emissionsspektren von  $[C_{12}mim]Br$  und  $[C_{14}mim]Br$  stehen in guter Übereinstimmung zu Lumineszenzeigenschaften von  $[C_{12}mim]Cl$ , die von E. Guillet et. al.<sup>[15]</sup> berichtet wurde, und entsprechen der weißbläulichen Farbe des emittierten Lichtes.

Am Beispiel von  $[C_{12}mim]Br$  ist zu erkennen, dass die Emissionsspektren des wasserfreien Salzes und des Monohydrates nur eine leichte Emissionsmaximum-Differenz von 5 nm aufweisen. Der Verlauf der Spektren bei RT und 77 K stimmen gut miteinander überein. Die beim Dodecylmethylimidazoliumbromid beobachtete Photolumineszenz mit einem Maximum bei ca. 440 nm (Anregungswellenlänge  $\lambda(ex) = 366$  nm) wird wahrscheinlich durch den erlaubten ( ${}^1\pi \leftarrow {}^1\pi^*$ )-Übergang verursacht und ist als Fluoreszenz-Prozess zu betrachten. Die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes ist dabei so kurz, dass ihre exakte Bestimmung mittels Fluorolog 3 nicht möglich ist.

Die Phosphoreszenzmessungen offenbaren eine schwache Emission, die als ( ${}^1\pi \leftarrow {}^3\pi^*$ )-Übergang gedeutet werden kann. Das Emissionsmaximum liegt bei 515 nm für  $[C_{12}mim]Br$  bzw. bei 530 nm für  $[C_{14}mim]Br$ . Die Bestimmung der Lebensdauer des

angeregten Triplett-Zustandes wird mittels einer Messung der Intensitätsabnahme der Emissionsmaxima durchgeführt, indem die Verzögerungszeit variiert wird (Abb. II-6). Die Lebensdauer beträgt etwa  $\sim 200 \mu\text{s}$  im Falle von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  (Abb. II-7). Die Anpassung der Exponentialfunktion zeigt jedoch eine recht große Abweichung von dem monoexponentiellen Abfall. Eine analoge Situation wurde auch über das entsprechende Chlorid berichtet. Als mögliche Erklärung wurde dabei die wiederholte Besetzung des angeregten Zustandes durch die Re-Absorption in Betracht gezogen.<sup>[15]</sup>

Im Falle von  $[\text{C}_{14}\text{mim}]\text{Br}$  konnte ebenfalls keine konstante Intensitätsabnahme beobachtet werden. Die Lebensdauer beträgt ungefähr  $100 \mu\text{s}$ .

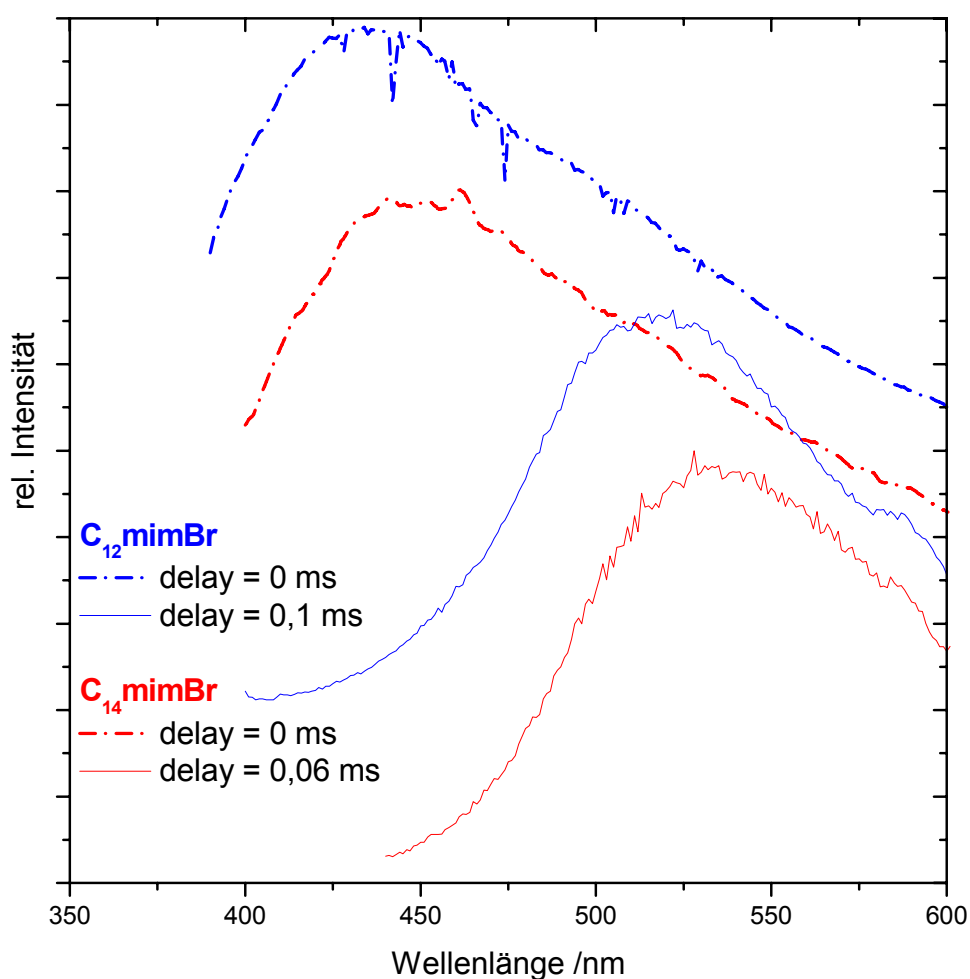


Abbildung II-6: Vergleich der Emissionsspektren von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  und  $[\text{C}_{14}\text{mim}]\text{Br}$ , gemessen bei 77 K.

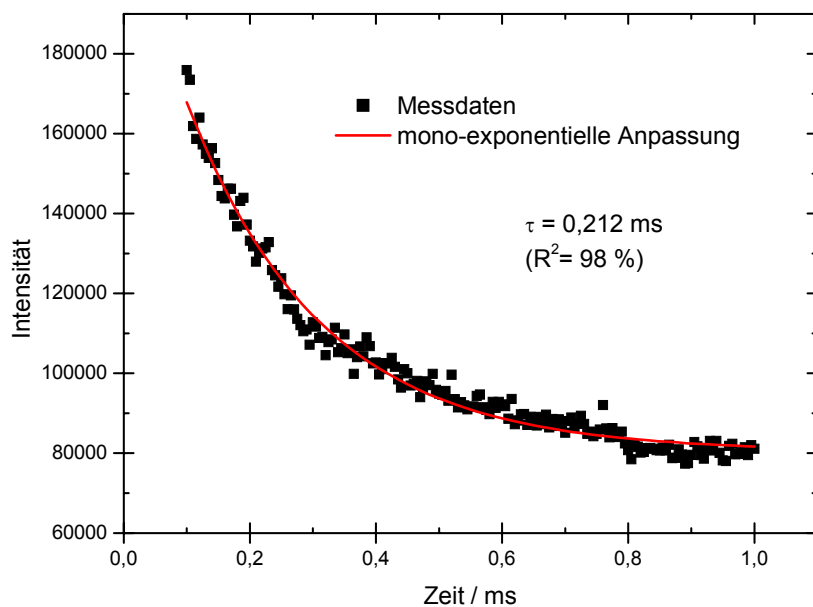
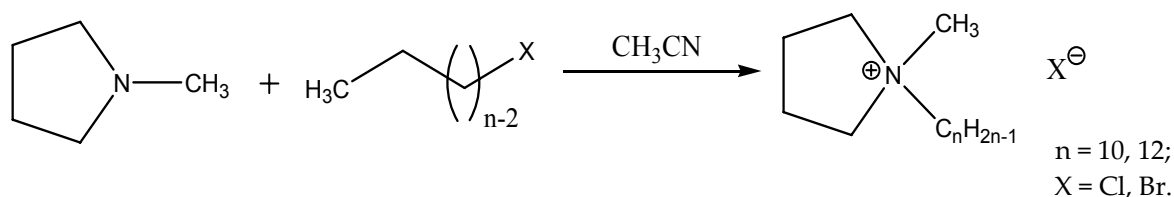


Abbildung II-7: Abnahme der Emissionsintensität des ( ${}^1\pi \leftarrow {}^3\pi^*$ )-Übergangs bei  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ .

## II.3 N-Alkyl-N-methylpyrrolidiniumhalogenide

### II.3.1 Synthese



In einem Schlenkkolben wird N-Methylpyrrolidin in ca. 70 ml abs. Acetonitril\* gelöst. (Die angesetzten Mengen an Edukte sind in der Tabelle II-9 zusammengestellt.) Nach dem Erwärmen der Lösung auf 60-70 °C wird das entsprechende 1-Alkylhalogenid zutropft, wobei zuerst zwei Phasen entstehen. Nach 10-15 min Rückfluss erscheint die Reaktionsmischung homogen und wird weitere 18 Stunden (über Nacht) refluxiert. Nach dem Abkühlen wird ein Teil von Acetonitril mittels Unterdrucks entfernt, so dass die Reaktionslösung möglichst konzentriert in 500 ml kaltes† trockenes Toluol‡ zutropft werden kann. Dabei fällt das Produkt als weißer feiner Niederschlag aus. Das erhaltene Salz wird abfiltriert und zweimal aus Acetonitril/Toluol umkristallisiert. Vor der analytischen Untersuchung und Weiterverwendung wird die hergestellte Verbindung 48 Stunden im dynamischen Vakuum bei 60 °C bis 80 °C von Lösemittelresten befreit.

Aus Acetonitril-Lösung können für die Einkristall-Strukturbestimmung geeignete Kristalle von  $[\text{C}_n\text{mpyr}]\text{Br}$  erhalten werden (vgl. Abschnitt II.3.3).

**Tabelle II-9: Eingesetzte Mengen von Edukten.**

	Eingesetzte Edukte	M / (g/mol)	n / mol	m / g	V / ml	$\rho$ / (g/ml)
$[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$	mpyr	85,15	0,033	2,78	3,4	0,819
	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	249,23	0,030	7,52	7,3	1,038
$[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Cl}$	mpyr	85,15	0,1087	9,255	11,3	0,819
	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$	204,78	0,1087	22,257	25,6	0,87
$[\text{C}_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$	mpyr	85,15	0,0979	8,337	10,2	0,819
	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$	221,18	0,0979	21,657	20,4	1,066

\* Zuerst über Molsieb gelagert, dann über  $\text{CaH}_2$  refluxiert und frisch destilliert.

† Ethanol/Trockeneis-Bad auf -30 °C eingestellt.

‡ Absolutiert mittels Trockenlösemittel-Anlage von Mbraun.

Tabelle II-10: Analyse der elementaren Zusammensetzung.

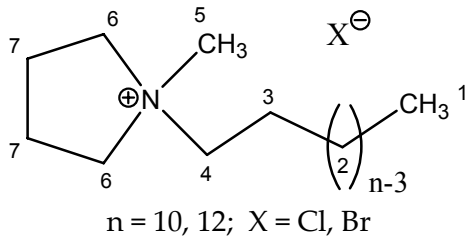
	% C <sup>(exp.)</sup> / % C <sup>(ber.)</sup>	% H <sup>(exp.)</sup> / % H <sup>(ber.)</sup>	% N <sup>(exp.)</sup> / % N <sup>(ber.)</sup>
[C <sub>12</sub> mpyr]Br	60,82 / 61,08	11,10 / 10,85	4,21 / 4,19
[C <sub>12</sub> mpyr]Cl	69,84 / 70,47	12,43 / 12,43	5,29 / 4,84
[C <sub>10</sub> mpyr]Br	58,73 / 58,82	10,36 / 10,46	4,58 / 4,58

## II.3.2 Spektroskopische Untersuchungen

### II.3.2.1 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die experimentell erhaltenen chemischen Verschiebungen für [C<sub>n</sub>mpyr]X stimmen gut mit den in der Literatur berichteten Daten<sup>[16]</sup> von vergleichbaren Verbindungen überein und sind in der Tabelle II-11 zusammengefasst.

 Tabelle II-11: <sup>1</sup>H-NMR-Daten für [C<sub>n</sub>mpyr]X.

	 n = 10, 12; X = Cl, Br		
	[C <sub>12</sub> mpyr]Br	[C <sub>12</sub> mpyr]Cl	[C <sub>10</sub> mpyr]Br
<b>Messbedingung</b>	300 MHz, 298 K DMSO-d <sub>6</sub>	250,1 MHz, 298 K CDCl <sub>3</sub>	250,1 MHz, 298 K CDCl <sub>3</sub>
<b>δ(H-1), T</b>	0,85 (3×H)	0,85 (3×H)	0,85 (3×H)
<b>δ(H-2), br.S.</b>	1,26 (18×H)	1,22 (18×H)	1,23 (14×H)
<b>δ(H-3), M</b>	1,62-1,74 (2×H)	1,71 (2×H)	1,74 (2×H)
<b>δ(H-4), M</b>	3,24-3,33 (2×H)	3,62 (2×H)	3,63 (2×H)
<b>δ(H-5), S</b>	2,97 (3×H)	3,31 (3×H)	3,29 (3×H)
<b>δ(H-6), M</b>	3,38-3,50 (4×H)	3,88 (4×H)	3,85 (4×H)
<b>δ(H-7), M</b>	2,03-2,11 (4×H)	2,26 (4×H)	2,28 (4×H)

### II.3.2.2 Schwingungsspektroskopie

Charakteristische Schwingungsfrequenzen, die für [C<sub>n</sub>mpyr]<sup>+</sup>-Kationen in bestimmten spektralen Bereichen erwartet werden, sind sowohl in IR- als auch in Raman-Spektren zu beobachten, wobei im Bereich von > 2700 cm<sup>-1</sup> ausschließlich die



aliphatischen C-H-Valenzschwingungen zu erkennen sind. In den Tabellen II-12 – II-14 sind die Frequenzwerte der beobachteten Schwingungsbanden vollständig aufgelistet. Die dazugehörigen Spektren sind in den Abbildungen VI-17 – VI-19 graphisch dargestellt (vgl. Abschnitt VI.5 im Anhang). Aufgrund der Größe der hier untersuchten Kationen bzw. der hohen Anzahl der Atome sind die Spektren jedoch komplex, besonders im „Fingerprint“-Bereich, so dass eine exakte Zuweisung von Banden zu bestimmten Normalschwingungen ohne Weiteres (z. B. theoretischen Simulationen) nicht möglich ist.

 Tabelle II-12: Schwingungsfrequenzen von  $[C_{12}mpyr]Br$ .

	$\bar{\nu}$ / $[cm^{-1}]$
<b>MIR</b> <b>(KBr- Pressling)</b>	2998,7 (s); 2983,7 (s); 2953,5 (s); 2945,3 (s); 2920,0 (s); 2872,0 (s); 2850,0 (s); 1472,7 (s); 1462,9 (s); 1436,5 (m); 1401,2 (m); 1374,8 (m); 1348,5 (m); 1331,1 (m); 1303,3 (m); 1248,3 (m); 1193,4 (w); 1148,9 (w); 1128,6 (w); 1098,5 (w); 1044,3 (m); 1012,7 (m); 990,9 (m); 962,2 (m); 930,6 (s); 893,0 (w); 841,0 (w); 827,5 (m); 796,6 (w); 762,7 (m); 731,1 (s); 719,8 (s); 628,7 (w).
<b>FIR</b> <b>(PE- Pressling)</b>	541,9 (w); 511,1 (vw); 500,5 (vw); 475,4 (w); 462,9 (w); 443,6 (w); 418,5 (w); 376,1 (w); 353,9 (w); 284,5 (w); 148,5 (m); 132,1 (m); 77,1 (s).
<b>Raman</b>	2995,3 (m); 2983,7 (s); 2962,6 (s); 2941,3 (s); 2881,5 (s); 2846,8 (s); 2787,0 (vw); 2731,1 (w); 2721,5 (w); 1460,1 (w); 1442,7 (w); 1420,4 (w); 1371,4 (vw); 1311,7 (vw); 1294,3 (w); 1232,6 (vw); 1126,5 (w); 1089,9 (vw); 1059,0 (w); 1010,8 (vw); 989,6 (vw); 931,7 (vw); 897,0 (w); 881,6 (w); 740,8 (vw); 731,1 (vw); 625,1 (vw); 443,8 (vw); 414,9 (vw); 376,3 (vw); 146,7 (w); 110,1 (vw); 83,1 (vw).

 Tabelle II-13: Schwingungsfrequenzen von  $[C_{10}mpyr]Br$ .

	$\bar{\nu}$ / $[cm^{-1}]$
<b>MIR</b> <b>(KBr- Pressling)</b>	2996,8 (m); 2983,4 (m); 2954,5 (s); 2944,8 (s); 2919,7 (s); 2871,5 (m); 2850,3 (s); 1629,6 (w); 1481,1 (m; Schulter); 1473,4 (m); 1463,7 (m); 1436,7 (m); 1402,0 (w); 1377,0 (w); 1369,2 (w; Schulter); 1342,2 (vw); 1330,7 (vw); 1317,2 (vw); 1299,9 (vw); 1263,2 (vw); 1251,6 (vw); 1240,0 (vw); 1207,2 (vw); 1197,6 (vw); 1186,0 (vw); 1147,5 (vw); 1126,2 (vw); 1095,4 (vw); 1083,8 (vw); 1047,2 (w); 1020,2 (w); 1008,6 (w); 987,4 (vw); 977,8 (vw); 960,4 (vw); 933,4 (m); 908,3 (vw); 896,8 (vw; Schulter); 883,3 (vw);

	852,4 (vw); 829,3 (w); 798,4 (w); 759,8 (vw); 738,6 (w; Schulter); 729,0 (w); 719,3 (w); 626,8 (vw).
<b>FIR</b> <b>(PE- Pressling)</b>	477,3 (w); 442,6 (w); 414,6 (w); 375,1 (w); 323,0 (w); 288,3 (w); 230,5 (w); 224,7 (w); 175,5 (w); 155,2 (w); 82,9 (m); 59,8 (m).
<b>Raman</b>	2996,8 (s); 2983,3 (s); 2964,0 (s); 2942,8 (s); 2883,0 (vs); 2856,0 (s); 2844,5 (s); 2788,5 (w); 2719,1 (w); 1457,9 (m); 1440,5 (m); 1427,0 (s); 1371,1 (vw); 1319,0 (w); 1295,9 (m); 1238,0 (s); 1126,2 (m); 1083,7 (vw); 1062,5 (m); 1054,8 (m); 933,3 (vw); 896,7 (w); 883,2 (w); 829,2 (vw); 800,3 (vw); 759,8 (vw); 740,5 (w); 734,7 (w); 628,6 (w); 511,0 (vw); 476,3 (w); 455,1 (w); 441,6 (w); 414,6 (w); 376,0 (w); 322,0 (vw); 163,8 (w).

 Tabelle II-14: Schwingungsfrequenzen von [C<sub>12</sub>mpyr]Cl.

	$\bar{\nu}$ / [cm <sup>-1</sup> ]
<b>MIR</b> <b>(KBr- Pressling)</b>	2977,6 (m; Schulter); 2952,5 (s; Schulter); 2919,8 (s); 2865,8 (m; Schulter); 2850,3 (s); 2732,7 (vw); 1631,5 (vw); 1616,2 (vw; Schulter); 1469,5 (m); 1430,9 (w); 1417,5 (w; Schulter); 1404,0 (vw); 1380,8 (w); 1350,0 (vw); 1317,2 (vw; Schulter); 1305,6 (w); 1267,0 (vw); 1236,2 (w); 1186,0 (vw); 1145,5 (vw); 1128,2 (vw); 1099,2 (vw); 1087,7 (vw); 1043,3 (w); 1008,6 (w); 964,3 (vw); 935,3 (w); 900,6 (vw); 838,9 (vw; Schulter); 825,4 (vw); 765,6 (vw); 730,9 (w; Schulter); 719,3 (w); 634,5 (vw).
<b>FIR</b> <b>(PE- Pressling)</b>	590,1 (w); 498,5 (w); 451,3 (w); 415,6 (vw); 392,5 (vw); 352,0 (vw); 287,3 (w); 114,7 (m); 98,4 (m; Schulter).
<b>Raman</b>	2962,1 (s); 2937,0 (s); 2881,1 (s); 2850,2 (s); 2730,7 (w); 2721,0 (w; Schulter); 1455,9 (m); 1440,5 (m; Schulter); 1417,4 (w; Schulter); 1373,0 (vw); 1315,2 (w; Schulter); 1295,9 (m); 1234,2 (vw); 1184 (vw); 1170,5 (vw); 1128,1 (w); 1083,7 (vw; Schulter); 1060,6 (w); 1052,9 (vw; Schulter); 931,4 (vw); 900,5 (w); 838,8 (vw; Schulter); 827,3 (vw); 736,6 (vw); 636,3 (vw); 449,3 (vw); 412,6 (vw); 391,4 (vw); 377,9 (vw); 285,3 (vw); 208,2 (vw); 154,2 (vw).

### II.3.3 Strukturelle Charakterisierung von [C<sub>10</sub>mpyr]Br und [C<sub>12</sub>mpyr]Br

Einkristalle von [C<sub>10</sub>mpyr]Br und [C<sub>12</sub>mpyr]Br werden durch vorsichtiges Verdampfen der entsprechenden Acetonitril-Lösungen bei Umgebungstemperatur erhalten. Für die Strukturbestimmung geeignete Kristalle werden unter inerten

Bedingungen (Handschuhkasten, RT) mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops ausgesucht, in Glaskapillaren platziert und bei Raumtemperatur röntgenographisch untersucht.

Beide Verbindungen sind isostrukturell <sup>[17]</sup> und kristallisieren in Form von farblosen Plättchen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (№ 4). Ausgewählte kristallographische Daten sind in der Tabelle II-15 und die vollständige Datensammlung in den Tabellen VI-1 – VI-6 (vgl. Abschnitte VI.4.1 und VI.4.2 im Anhang) zusammengestellt.

Tabelle II-15: Ausgewählte kristallographische Daten von  $[C_{10}mpyr]Br$  und  $[C_{12}mpyr]Br$ .

	$[C_{10}mpyr]Br$	$[C_{12}mpyr]Br$
<b>Summenformel</b>	$C_{15}H_{32}N Br$	$C_{17}H_{36}N Br$
<b>Molekulargewicht / <math>g \cdot mol^{-1}</math></b>	306,33	334,38
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	$P 2_1/n$ (№ 14)	
<b><math>a / pm</math></b>	1944,6(2)	2045,7(8)
<b><math>b / pm</math></b>	706,59(5)	707,96(16)
<b><math>c / pm</math></b>	3684,4(4)	3933,5(14)
<b><math>\beta / ^\circ</math></b>	90,629(8)	96,96(3)
<b><math>V / 10^6 pm^3</math></b>	5062,1(8)	5655(3)
<b>Z</b>	12	12
<b><math>\rho / (g \cdot cm^{-3})</math></b>	1,206	1,178
<b><math>\mu / mm^{-1}</math></b>	2,421	2,173
<b><math>R_{int}</math></b>	0,0654	0,1147
<b>R; <math>R_w</math></b>	0,0372; 0,0822	0,0431; 0,0753
<b>Goof</b>	0,897	0,823

Unter 12 Formeleinheiten, die die Elementarzelle bilden, sind drei kristallographisch unabhängig. Werte für Bindungslängen und -winkeln in  $[C_nmpyr]^+$ -Kationen liegen im erwarteten Bereich und stimmen gut mit den Werten überein, die z. B. für den aliphatischen Teil im  $[C_{12}mim]Br \cdot H_2O$  <sup>[18]</sup> gefunden werden. Alle Alkyl-Ketten der Kationen sind in der *all-trans*-Konformation angeordnet.

N-Alkyl-N-methylpyrrolidinium-Kationen bilden Schichten in der  $a,c$ -Ebene aus, die sich in so einer Weise entlang der kristallographischen  $b$ -Achse stapeln, dass die Kationen in benachbarten Schichten alternierend orientiert sind (Abb. II-8). Durch

diese Anordnung entstehen kationische Doppelschichten. Der Abstand zwischen den identischen Schichten entspricht der Zellkonstante  $b$ .

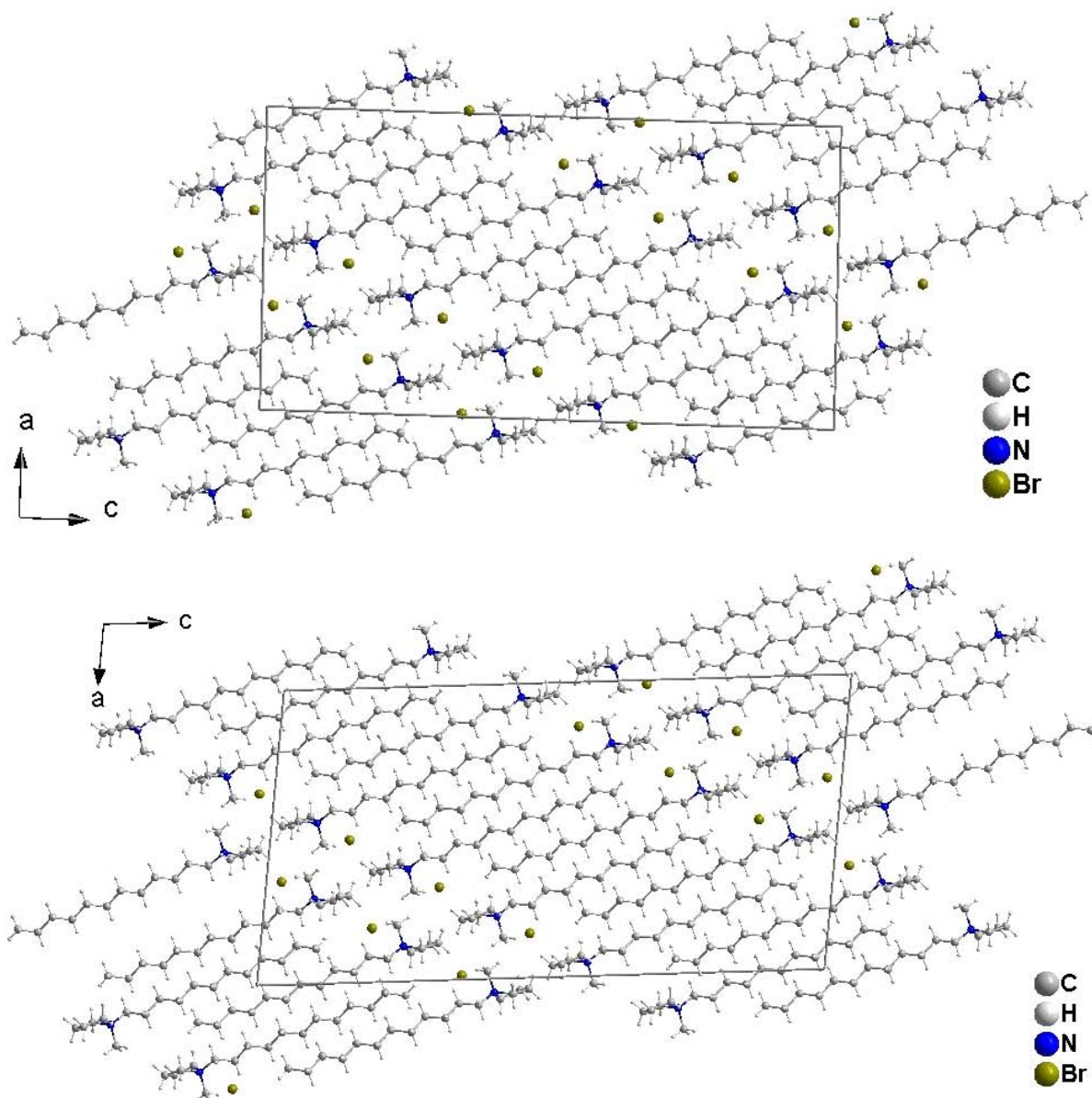


Abbildung II-8: Elementarzellen von  $[C_{10}mpyr]Br$  (oben) und  $[C_{12}mpyr]Br$  (unten) entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.

Die Anordnung der Kationen innerhalb der Schichten ist für beide Verbindungen so, dass die lange Molekülachse einen Winkel von  $41,5^\circ$  mit der Normale der Schichten ausbildet (Abb. II-9). Die Doppelschicht-Dicke ist für  $[C_{10}mpyr]Br$   $1503,64 \pm 0,55$  pm und für  $[C_{12}mpyr]Br$   $1680,72 \pm 0,63$  pm. Der Abstand zwischen zwei Doppelschichten (hier ist der Abstand zwischen den kristallographisch identischen Positionen in zwei benachbarten Doppelschichten gemeint) ist entsprechend  $1725,06 \pm 0,55$  pm bzw.

$1910,16 \pm 0,55$  pm, so dass zwischen den ionischen Teilen ein freier Raum von 221 pm bzw. 229 pm vorhanden ist. Die Dicke einer Schicht, in der alle Kationen gleich gerichtet sind, ist  $1062,80 \pm 0,55$  pm und  $1186,71 \pm 0,62$  pm, wobei die Kation-Längen (H-Atome nicht berücksichtigt) bei  $1502,52 \pm 0,66$  pm (für  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$ ) bzw.  $1757,92 \pm 0,66$  pm (für  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$ ) liegen.

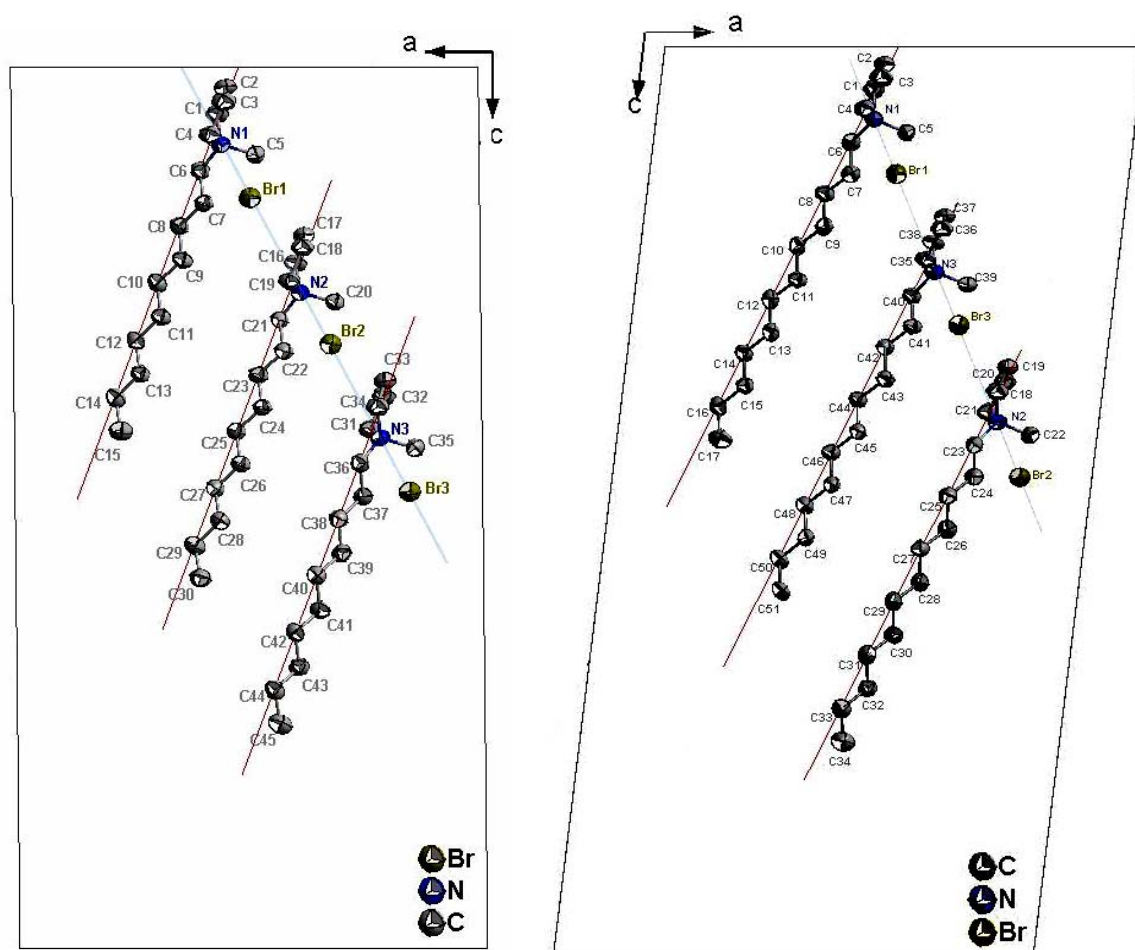


Abbildung II-9: Asymmetrische Einheiten in den Kristallstrukturen von  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  (links) und  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  (rechts). (Wasserstoffatome sind ausgeblendet.)

Als Folge der alternierenden Anordnung der Schichten bilden die Alkylketten der Kationen hydrophobe Bereiche in der Struktur der beiden Verbindungen aus, während hydrophile Teile der Struktur aus den geladenen Pyrrolidinium-Köpfen und Bromid-Ionen bestehen. Jeder Pyrrolidinium-Kopf befindet sich in der verzerrten quadratisch pyramidalen Umgebung von Bromid-Ionen (Abb. II-10).

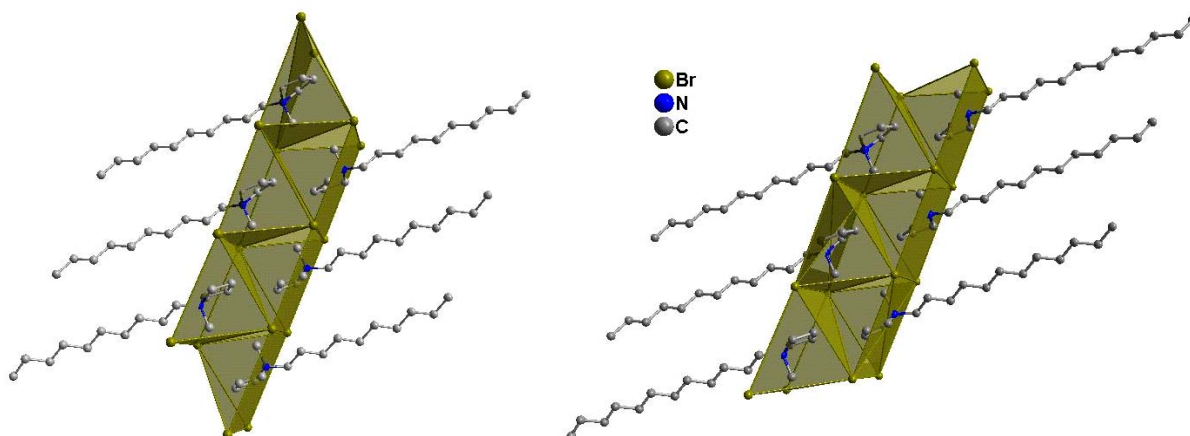


Abbildung II-10: Umgehung der Pyrrolidinium-Köpfe durch Bromid-Ionen in [C<sub>10</sub>mpyr]Br (links) und [C<sub>12</sub>mpyr]Br (rechts). (Wasserstoffatome sind ausgeblendet.)

Dabei liegen die positiv geladenen Stickstoff-Atome exakt in der Basis-Ebene der Pyramiden so, dass die vier Bromid-Ionen durch zwei kurze und zwei lange Abstände von dem Stickstoffatom entfernt sind. Dabei sind die in der Basis der Pyramide liegenden Br<sup>-</sup>-Anionen deutlich näher zum positiv geladenen Stickstoff des Kations als das fünfte Bromid an der Spitze der Pyramide. Aus diesem Grund gibt die Beschreibung der Umgebung der Kationen durch Koordinationszahl CN=4 die Situation treffender wieder. Der kürzeste Br⋯N-Abstand beträgt 425 pm und 426 pm für [C<sub>10</sub>mpyr]Br bzw. [C<sub>12</sub>mpyr]Br und stimmt sehr gut mit dem berichteten Wert für den kürzesten Br⋯N-Abstand (420 pm) in Hexadecyltrimethylammonium-Bromid.<sup>[19]</sup> Innerhalb einer Kationenschicht sind die Pyramiden durch die transliegenden Basis-Kanten zu Ketten verknüpft, die ihrerseits miteinander zum zweidimensionalen Netzwerk verbunden sind. Außerdem weisen die relativ kurzen C-H⋯Br-Distanzen auf elektrostatische Wechselwirkungen hin, die als nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen aufgefasst werden können. Aufgrund der Berechnung der Position von H-Atomen während der Kristallstrukturverfeinerung ist es jedoch korrekter, die C⋯Br-Abstände zu betrachten. Der Vergleich mit den in der Literatur berichteten mittleren C⋯Br-Abständen in C-H⋯Br-Brückenbindungen (370 pm)<sup>[20]</sup> ergibt eine gute Übereinstimmung mit den zwei kürzesten C⋯Br-Distanzen (375 pm und 380 pm), gefunden in jeder der Verbindungen.

Pulverdiffraktogramme von  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  und  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  stimmen gut mit denen, die auf Basis von den entsprechenden Daten der Einkristallanalyse simuliert wurden, überein (Abb. II-11).

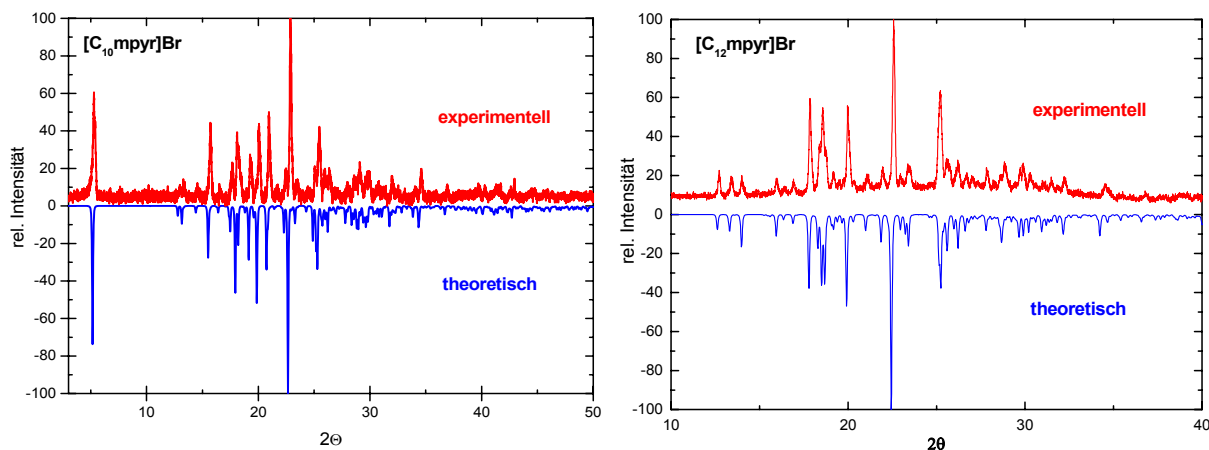


Abbildung II-11: Vergleich von gemessenen Pulverdiffraktogramme mit den aus Einkristalldaten simulierten (links:  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$ ; rechts:  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$ ;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).

## II.3.4 Thermische Eigenschaften

### II.3.4.1 $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$

Im Vergleich zu den oben besprochenen Imidazolium-Mesogenen zeigen Salze auf mpyr-Basis ein komplexeres thermisches Verhalten aufgrund des flüssigkristallinen Polymorphismus. Trotz des ähnlichen kristallinen Aufbaus unterscheiden sich die Verbindungen  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  und  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  auch untereinander in ihren thermischen Eigenschaften.

Das DSC-Thermogramm von  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  ist in der Abbildung II-12 dargestellt; die dazugehörigen thermodynamischen Daten sind zusätzlich in der Tabelle II-16 zusammengefasst.

Beim ersten Aufheizen des kristallinen  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  werden drei endotherme Phasenübergänge beobachtet (Abb. II-12). Dabei ist die erste Umwandlung bei  $45,7\text{ °C}$  als Übergang zwischen der kristallinen und der flüssigkristallinen Phase ( $S \rightarrow LC_1$ ) zu deuten (Fließpunkt). Der zweite thermische Effekt (bei ca.  $89\text{ °C}$ ) ist energetisch sehr schwach. Dies kann nur auf sehr kleine Veränderungen in der

Phasenordnung zurückzuführen sein und entspricht einem Übergang zwischen zwei flüssigkristallinen Phasen ( $LC_I \rightarrow LC_{II}$ ). Die dritte endotherme Phasenumwandlung findet bei  $164,8\text{ °C}$  und entspricht dem Klärpunkt der Verbindung ( $LC_{II} \rightarrow L_{ISO}$ ).

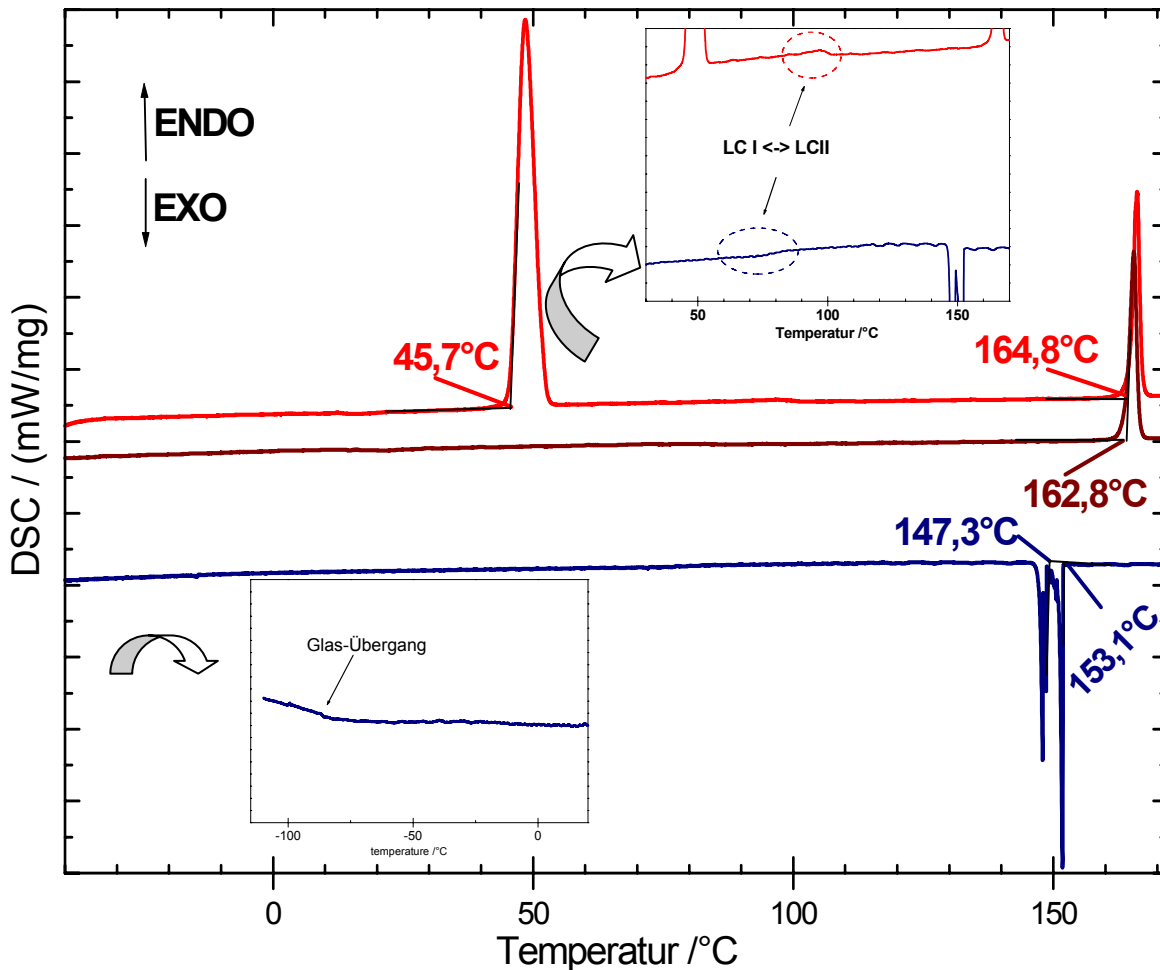


Abbildung II-12: DSC-Thermogramm von [C<sub>10</sub>mpyr]Br. Erstes und zweites Aufheizsegmente (rot bzw. braun) beim Heizen auf 180 °C und das erste Abkühlsegmente (blau) beim Kühlen auf -110 °C.

Alle Phasenübergänge des ersten Aufheizvorganges sind mit Hilfe von POM beobachtbar (vgl. Abb. II-13, erste Photoreihe).

Beim Abkühlsegment ist eine Aufspaltung des  $L_{ISO} \rightarrow LC$ -Übergangs in zwei scharfe, dicht aneinander folgende Signale bei  $153\text{ °C}$  und  $147\text{ °C}$  deutlich zu erkennen. Der gesamte Energiebetrag der beiden Umwandlungen stimmt gut mit der Energiemenge überein, die für die Umwandlung  $LC_{II} \rightarrow L_{ISO}$  beim Aufheizsegment benötigt wird. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die strukturellen



Veränderungen, basierend auf dem  $LC_{II} \leftrightarrow LC_{III}$ -Übergang während beider Temperiersegmente stattfinden, erweist sich die Trennung der  $LC_I \rightarrow LC_{II} \rightarrow LC_{III}$ -Prozesse während des Heizens weder mittels DSC noch mittels POM als nicht durchführbar.

Tabelle II-16: Thermodynamische Daten von  $[C_{10}mpyr]Br$ : Übergangstemperaturen  $T$  (in  $^{\circ}C$ ) und -enthalpien  $\Delta H$  (in  $kJ/mol$ ).

	1. Aufheizen		1. Abkühlen		2. Aufheizen	
	$T / ^{\circ}C$	$\Delta H / (kJ/mol)$	$T / ^{\circ}C$	$\Delta H / (kJ/mol)$	$T / ^{\circ}C$	$\Delta H / (kJ/mol)$
$S^a) \leftrightarrow LC_I$	45,7	37,6	$\sim -80$	---	$\sim -90$	---
$LC_I \leftrightarrow LC_{II}^b)$	$\sim 89$	$\sim 0,62$	$\sim 69,5$	$\sim -0,65$	$\sim 50$	$\sim 0,4$
$LC_{II} \leftrightarrow LC_{III}$	---	---	147,3	} -8,1	---	---
$LC_{II/III} \leftrightarrow L_{ISO}$	164,8	8,8	153,1		162,8	8,6

S: fester Zustand; LC: mesomorphe Phase;  $L_{ISO}$ : isotrope Flüssigkeit

a) Der Übergang zwischen festen und flüssigkristallinen Phase wird nur beim ersten Heizvorgang beobachtet. Während der folgenden Aufheiz- und Abkühlzyklen findet ein Glasübergang statt.

b) Aufgrund der niedrigen Intensität und starken Verbreiterung des Signals ist eine exakte Bestimmung des Onsets und der Übergangsenthalpie nicht möglich.

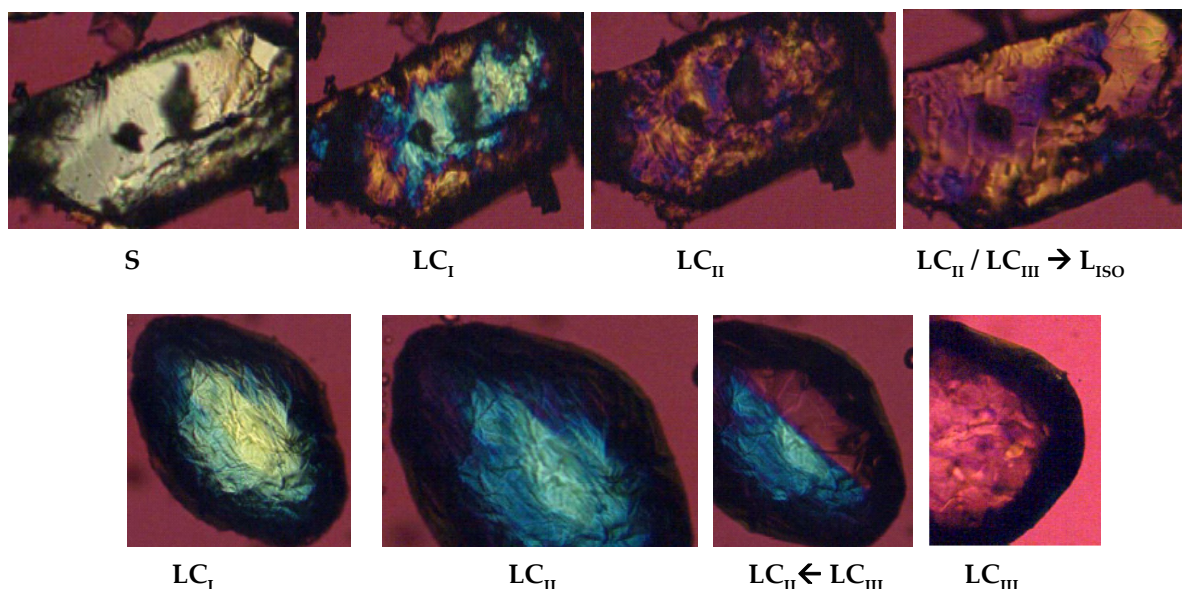


Abbildung II-13: POM-Aufnahmen von  $[C_{10}mpyr]Br$  in den der Tabelle II-16 entsprechenden Temperaturbereichen (Vergrößerung  $\times 100$ ): 1. Photo-Reihe: während des 1. Heizens einer kristallinen Probe bis zum isotropen flüssigen Zustand; 2. Photo-Reihe: während des 1. Kühlens der Substanz vom isotropen flüssigen Zustand.

Die Bestimmung der Übergangstemperatur und -enthalpie für  $LC_{II} \rightarrow LC_I$  beim Kühlen erweist sich als schwierig, denn die Umwandlung findet langsam statt, wodurch die Grenzen des Übergangs undeutlich erscheinen. Weiteres Kühlen führt zu keinen zusätzlichen strukturellen Veränderungen, sondern die Substanz erstarrt glasartig bei  $-80\text{ °C} - -90\text{ °C}$ . Beim zweiten Aufheizprozess sind lediglich der Glasübergang zu der  $LC_I$ -Phase,  $LC_I \rightarrow LC_{II}$  und Klärpunkt-Umwandlungen zu beobachten.

Allgemein beobachtete Problematik bei Ionischen flüssigkristallinen Verbindungen ist die Schwierigkeit, eindeutige und charakteristische Texturen für Mesophasen zu erhalten.  $[C_{10}mpyr]Br$  stellt leider keine Ausnahme dar. Nichtsdestotrotz können einige Informationen über die strukturelle Beschaffenheit der Mesophasen erhalten werden. In jedem Fall handelt es sich um smektische Phasen. Die Textur der  $LC_{III}$ -Phase ist zwar nicht eindeutig, entspricht wahrscheinlich einer orthogonalen Mesophase. Es könnte entweder eine der Smektischen A Phasen sein, wobei die  $SmA_d$  die meist beobachtete Anordnung bei solchen Verbindungen ist, oder die höher geordnete, hexagonale Variante,  $SmB$ , für die der hohe Enthalpiebetrag des Klärpunktes spricht. Die  $LC_{II}$  und  $LC_{III}$  sind wahrscheinlich höher geordnete, smektische Mesophasen, in denen die Alkyl-Ketten der Kationen in einer geneigten Lage im Bezug auf die Schichtnormale vorliegen.

#### II.3.4.2 $[C_{12}mpyr]Br$

Die durchgeführte DSC-Messung ergibt beim Aufheizen von  $[C_{12}mpyr]Br$  auf  $210\text{ °C}$  drei endothermen Phasenumwandlungen, die sich bei Abkühlen als reversible Übergänge erweisen (vgl. Abb. II-14). Die dazugehörigen thermodynamischen Daten sind zusätzlich in der Tabelle II-17 zusammengefasst.

Der erste endotherme Übergang, der während des ersten Aufheizzyklus beobachtet wird, entspricht dem Fließpunkt und ist der von der festen (S) in eine flüssigkristalline Phase ( $LC_I$ ). Weiter folgt der Übergang zwischen zwei

flüssigkristallinen Phasen ( $LC_I \rightarrow LC_{II}$ ). Bei der Temperatur von  $192,3\text{ °C}$  ist dann der Klärpunkt ( $LC_{II} \rightarrow L_{ISO}$ ) erreicht, der jedoch von einem langsamen Zersetzungsprozess begleitet wird. Der Verlauf der Thermogramme der Kühlprozesse zeigt in allen Fällen eine deutliche Erniedrigung der entsprechenden Übergangstemperaturen und Verbreiterung der Signale im Vergleich zu vorherigen Heizsegmenten. Diese kontinuierliche Veränderung der thermodynamischen Daten beim Aufheizen auf  $210\text{ °C}$  deutet auch auf einen Zersetzungsprozess hin, wodurch die Schmelzpunktniedrigung zustande kommt. Wird die Verbindung andererseits bis auf Temperaturen aufgeheizt, bei denen der Klärpunkt noch nicht erreicht wird, kann die vollständige Reproduzierbarkeit der Umwandlungstemperaturen und –enthalpien beobachtet werden. Die Untersuchung der thermischen Stabilität der Bromide, die später besprochen wird, stimmt mit der Interpretation der DSC-Thermogramme überein.

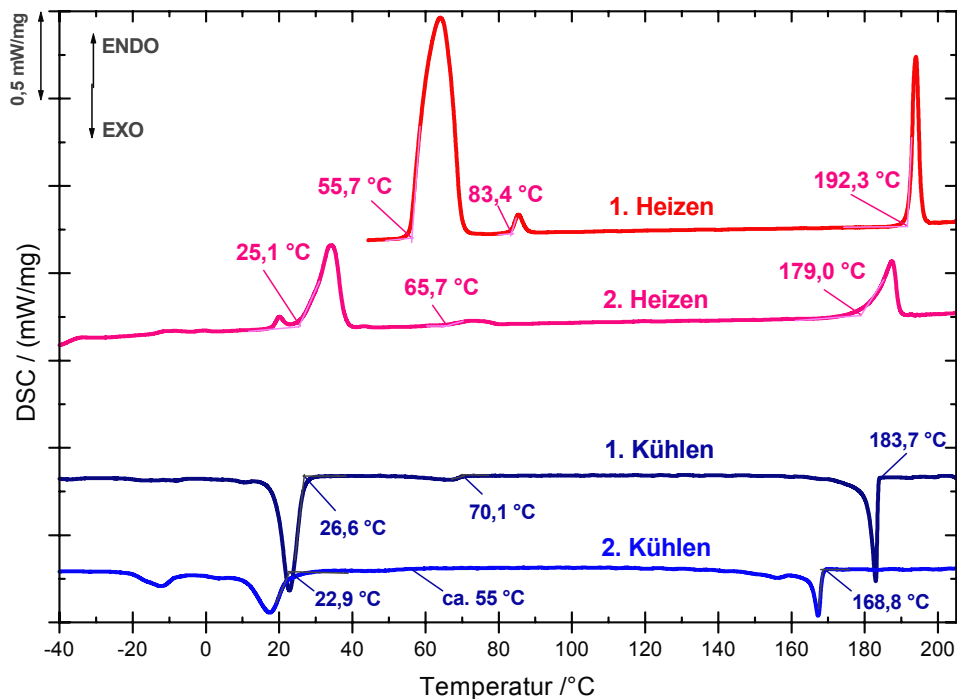


Abbildung II-14: DSC-Thermogramm von  $[C_{12}mpyr]Br$ , gemessen in einem geschlossenen Al-Tiegel mit Aufheiz- und Abkühlrate  $5\text{ K/min}$ .

Alle Phasenübergänge sind mit Hilfe von POM beobachtbar (vgl. Abb. II-15). Die  $LC_{II}$ -Phase weist eine niedrigere Viskosität und eine starke Neigung zu Homeotropie auf.

Tabelle II-17: Thermodynamische Daten von  $[C_{12}mpyr]Br$ : Übergangstemperaturen  $T$  (in  $^{\circ}C$ ) und -enthalpien  $\Delta H$  (in  $kJ/mol$ ).

	1. Aufheizen		1. Abkühlen		2. Aufheizen	
	$T / ^{\circ}C$	$\Delta H / (kJ/mol)$	$T / ^{\circ}C$	$\Delta H / (kJ/mol)$	$T / ^{\circ}C$	$\Delta H / (kJ/mol)$
$S \Leftrightarrow LC_I$	55,7	45,7	26,6	-13,6	25,1	14,4
$LC_I \Leftrightarrow LC_{II}$	83,4	1,32	70,1	-0,9	65,7	1,0
$LC_{II} \Leftrightarrow L_{ISO}^{*)}$	192,3	$\sim 8,5$	183,7	$\sim -6,9$	179,0	$\sim 6,7$

S: fester Zustand; LC: flüssigkristalline Phase;  $L_{ISO}$ : isotrope Flüssigkeit.

\*) begleitet von einer langsamen Zersetzung, so dass kein genauer Enthalpiewert angegeben werden kann.

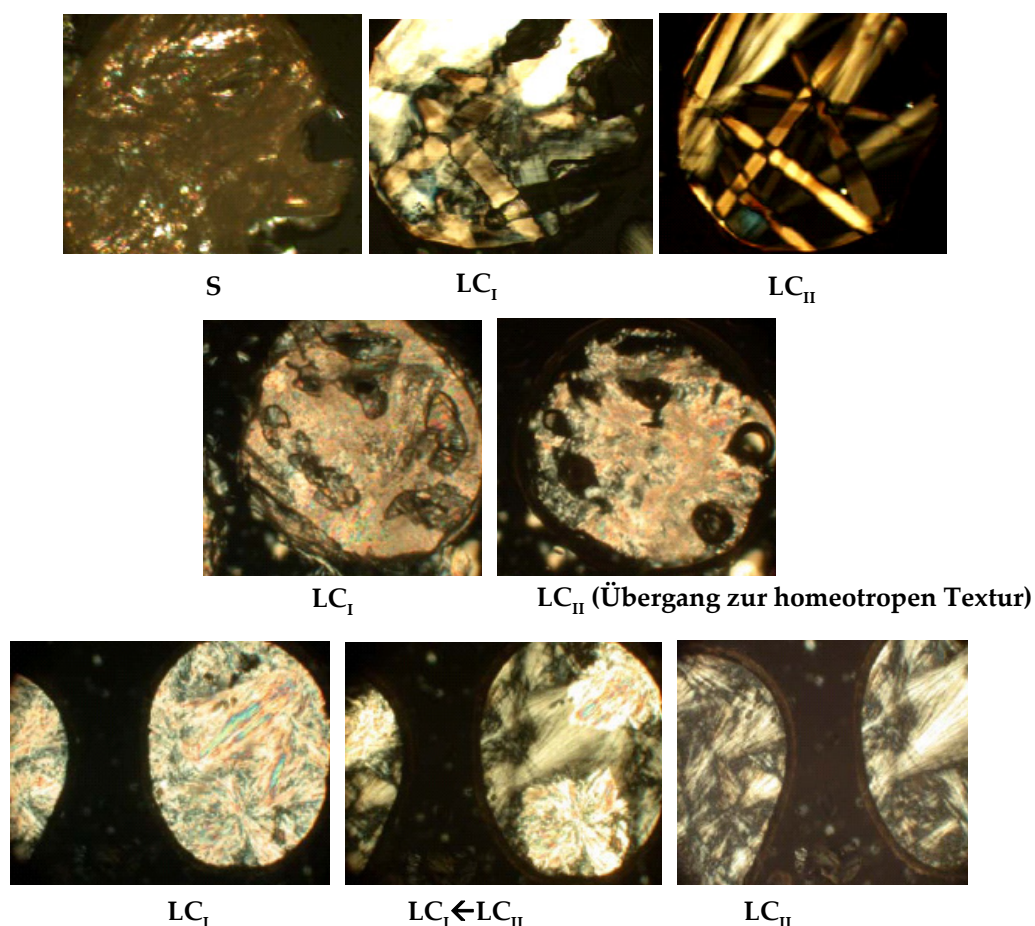


Abbildung II-15: POM-Aufnahmen von  $[C_{12}mpyr]Br$  bei den entsprechenden Temperaturen (Tabelle II-17; Vergrößerung  $\times 100$ ): Erste Photoreihe zeigt die Texturen während des ersten Abkühlsegments nach dem vorherigen Aufheizen der Substanz bis zum isotropen flüssigen Zustand; Mittlere Photoreihe stellt das 2. Heizen dar; 2. Abkühlsegment ist in der unteren Reihe dargestellt.

Die während des erstens Kühlens erhaltenen Texturen sind in der ersten Photo-Reihe der Abbildung II-15 abgebildet. Nach der  $L_{\text{ISO}} \rightarrow LC_{\text{II}}$ -Umwandlung wird eine Textur beobachtet, die an die Mosaik-Textur einer hexagonalen smektischen Mesophase erinnert. Die vorhandenen homeotropen Bereiche weisen außerdem auf die Orthogonalität der Phase hin, so dass es sich um die smektische B (Sm B) Phase handeln kann. Bei weiterer Temperatursenkung wird der  $LC_{\text{II}} \rightarrow LC_{\text{I}}$ -Übergang detektiert, bei dem die homeotropen Bereiche deutlich heller werden. Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass es sich bei der  $LC_{\text{I}}$ -Phase um eine eventuell höher geordnete smektische Phase handelt, in der die Kationen geneigt zu der Schichtnormale ausgerichtet sind. Dieser Befund wird außerdem beim zweiten Aufheizen bestätigt, indem nach der Phasenumwandlung  $LC_{\text{I}} \rightarrow LC_{\text{II}}$  sich eine sehr stabile homeotrope Anordnung schnell wieder einstellt. So kann mit Sicherheit festgestellt werden, dass die Hochtemperatur-Mesophase eine orthogonale Ordnung aufweist (SmA oder SmB), während in der Tieftemperatur-Modifikation eine monokline Anordnung herrscht (SmC oder SmI/SmF), was im Einklang mit der Anordnung im Kristall stehen würde. Um die eindeutige Aussage über die Phasenordnung zu treffen, wird jedoch die röntgenographische Untersuchung benötigt.

Die thermische Stabilität der mpyr-basierten Bromide wurde für die zwei Beispiele  $[C_{10}\text{mpyr}]\text{Br}$  und  $[C_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse untersucht und ist sehr gut mit der Stabilität der mim-basierten Bromide vergleichbar. Die Zersetzungsprozesse sind in der Abbildung II-16 graphisch dargestellt. Die eigentliche Zersetzung findet bei Temperaturen um 260 °C für beide Verbindungen statt. Eine leichte Massenabnahme wird allerdings schon ab ca. 205 °C beobachtet und kann als Erklärung für die oben besprochene zunehmende Hysterese im DSC- Verlauf dienen.

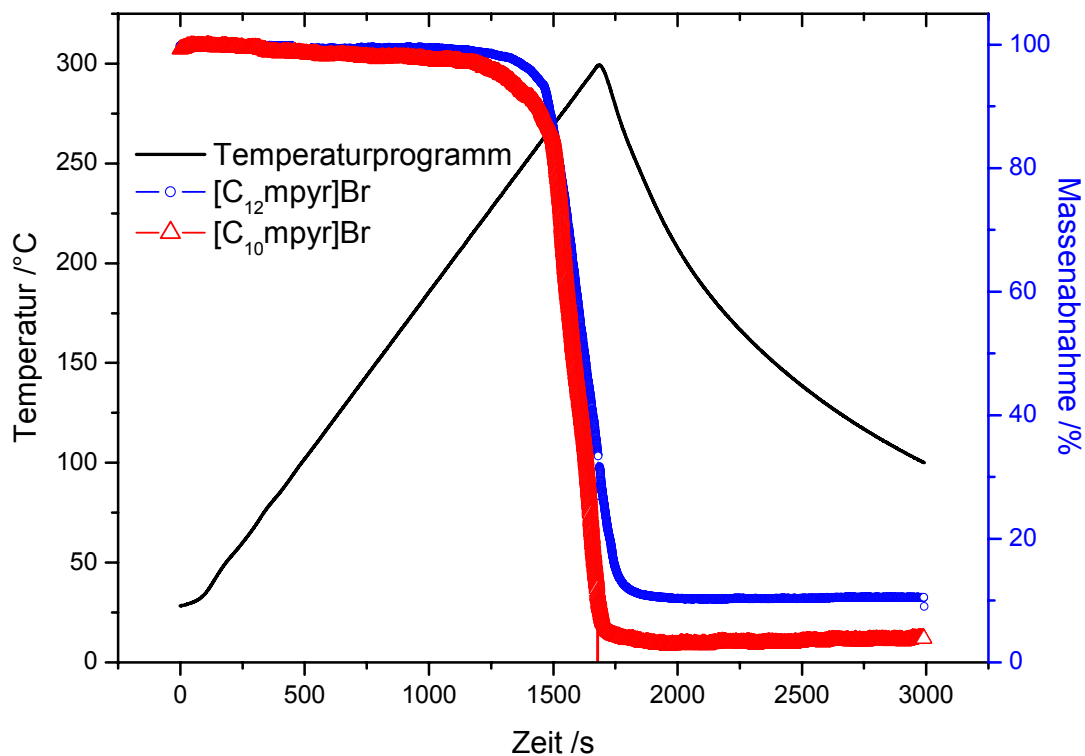


Abbildung II-16: Thermische Stabilität der mpyr-basierten Bromide.

### II.3.4.3 $[C_{12}mpyr]Cl$

Das thermische Verhalten von  $[C_{12}mpyr]Cl$  ist gut mit dem von  $[C_{12}mpyr]Br$  vergleichbar. Sehr ähnlich dem oben besprochenen  $[C_{12}mpyr]Br$  weist die Verbindung  $[C_{12}mpyr]Cl$  einen mesogenen Polymorphismus mit entsprechend ähnlichen Phasenübergangstemperaturen und -energien auf. Wird die Verbindung bis auf Temperaturen aufgeheizt, bei denen der Klärpunkt noch nicht erreicht wird, kann die vollständige Reproduzierbarkeit der Umwandlungstemperaturen und -enthalpien beobachtet werden (vgl. Abb. II-17 und Tabelle II-18). Beim Erwärmen auf Temperaturen über 210 °C findet eine Phasenumwandlung statt, die aufgrund der POM-Untersuchungen als der Klärpunkt zu deuten ist, der – analog zu  $[C_{12}mpyr]Br$  – von einem Zersetzungsprozess begleitet wird, weswegen eine deutliche Erniedrigung der Werte der Übergangstemperaturen und -enthalpien im folgenden Abkühlsegment beobachtet werden kann. Der Vergleich der

Klärpunkttemperaturen von  $[C_{12}mpyr]Br$  und  $[C_{12}mpyr]Cl$  bestätigt die bei den mim-Salzen beobachtete Tendenz (vgl. Abschnitt II.2.3). Das kleinere und härtere Chlorid-Ion stabilisiert die flüssigkristalline Phase ein wenig besser als das Bromid, was sich in der höheren Klärpunkttemperatur des Chlorids widerspiegelt.

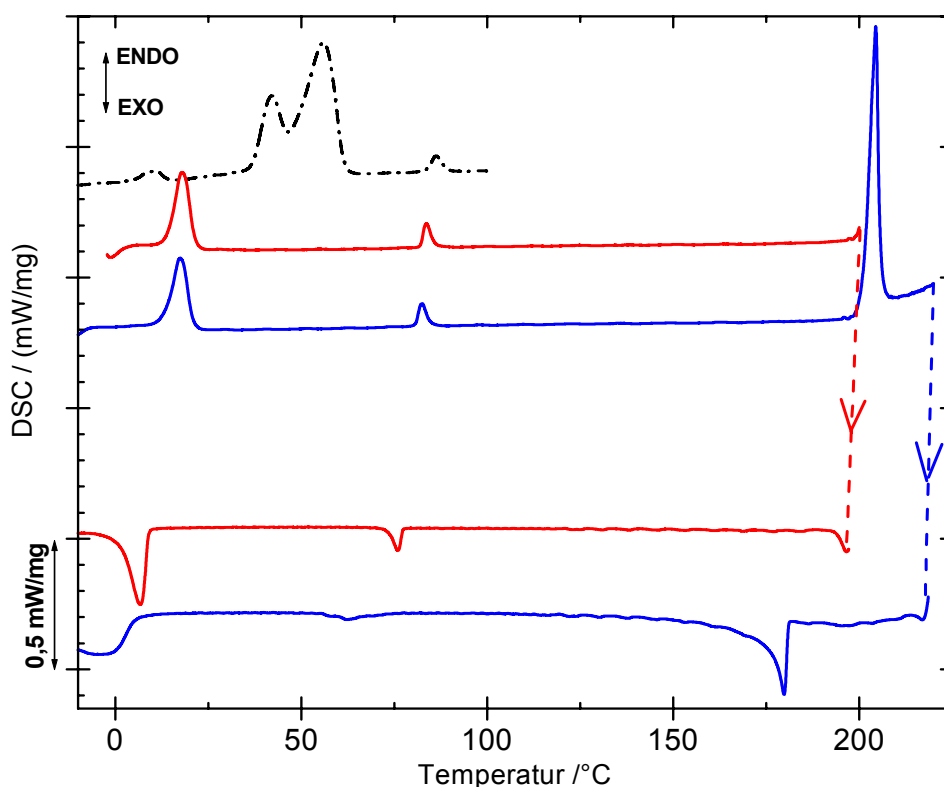


Abbildung II-17: DSC-Thermogramm von  $[C_{12}mpyr]Cl$  (schwarz: erstes Aufheizen auf 100 °C; rot: Aufheiz- und Abkühlsegment mit  $T_{max} = 200$  °C; blau: Aufheiz- und Abkühlsegment mit  $T_{max} = 220$  °C). Gemessen in geschlossenem Al-Tiegel mit Heiz-/Kühlrate 5 K/min.

Die Identifizierung der Mesophasen erweist sich als sehr schwierig, denn der Paramorphismus\* ist in diesem Falle besonders stark ausgeprägt. Diese Tatsache deutet auf eine sehr hohe Viskosität der mesomorphen Zustände und somit auf höher geordnete Phasen hin. Die mittels POM erhaltenen Texturen geben einen deutlichen Hinweis auf die smektische Natur der Phasen (Abb. II-18), die eindeutige Identifizierung blieb zu dem Zeitpunkt trotz mehrerer Versuche erfolglos. Die

\* Bezüglich der Definition: siehe Abschnitt I.2.3.2.

röntgenographischen Methoden scheinen für die Aufklärung der Phasenordnung unumgänglich zu sein.

Tabelle II-18: Thermodynamische Daten von  $[C_{12}mpyr]Cl$ : Übergangstemperaturen  $T$  (in  $^{\circ}C$ ) und -enthalpien  $\Delta H$  (in  $kJ/mol$ ).

	1. Aufheizen		1. Abkühlen		2. Aufheizen		2. Abkühlen	
	T / $^{\circ}C$	$\Delta H$ / (kJ/mol)	T / $^{\circ}C$	$\Delta H$ / (kJ/mol)	T / $^{\circ}C$	$\Delta H$ / (kJ/mol)	T / $^{\circ}C$	$\Delta H$ / (kJ/mol)
$S \Leftrightarrow LC_I$	35,9 <sup>a)</sup> 45,3 <sup>a)</sup>	$\sim 7,2$ <sup>a)</sup> $\sim 16,7$ <sup>a)</sup>	8,9	-5,2	13,3	4,7	5,5	$\sim -6,4$ <sup>c)</sup>
$LC_I \Leftrightarrow LC_{II}$	83,9	0,7	77,3	-0,8	80,8	0,8	$\sim 65,3$ <sup>c)</sup>	$\sim -0,8$ <sup>c)</sup>
$LC_{II} \Leftrightarrow L_{ISO}$	--- <sup>b)</sup>	--- <sup>b)</sup>	--- <sup>b)</sup>	--- <sup>b)</sup>	201,0	$\sim 10,1$ <sup>c)</sup>	180,9	-5,8

S: fester Zustand; LC: mesomorphe Phase;  $L_{ISO}$ : isotrope Flüssigkeit.

a) Beim ersten Aufheizen ist der Fließpunkt in zwei Effekte aufgespalten. b) Beim ersten Aufheizen wird der Klärpunkt nicht erreicht, um das Zersetzungsprozess auszuschließen. c) Eine exakte Bestimmung der Übergangstemperatur (bzw. -enthalpie) ist aufgrund des Zersetzungsprozesses nicht möglich.

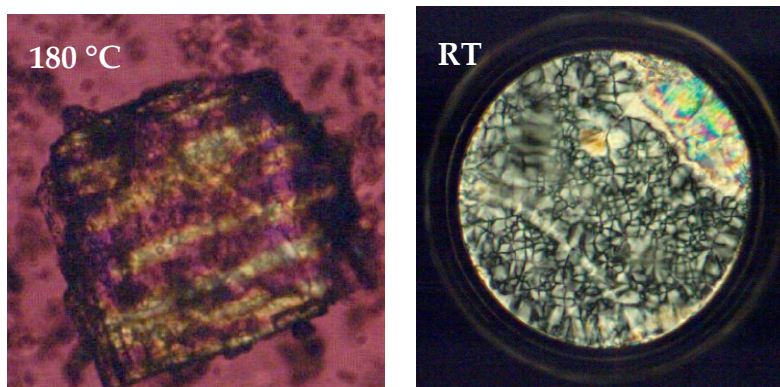


Abbildung II-18: POM-Aufnahmen von  $[C_{12}mpyr]Cl$ . Rechts: Substanz bei  $180^{\circ}C$  während des ersten Aufheizen (die Schichtstruktur ist zu erkennen); links: Textur nach dem Aufheizen bis zum isotropen flüssigen Zustand und Abkühlen auf RT.

## II.4 Zusammenfassung

Bei der Herstellung der metallfreien mesomorphen Salze wird eine hohe Reinheit der Produkte durch mehrfaches aufwendiges Umkristallisieren unter inerten Bedingungen erzielt. Diese ist sowohl die entscheidende Voraussetzung zum Erhalt von aussagekräftigen thermodynamischen und spektroskopischen Daten als auch für



die weiteren Umsetzungen zu Halogenometallaten von Bedeutung. Die Kenntnis des strukturellen Aufbaus im kristallinen Zustand weist auf den möglichen Aufbau der Mesophase hin. Genauer gesagt, fundiert die Doppelschicht-Struktur der Kristalle als Vorbote für smektische Mesophasen.<sup>[21]</sup> Außerdem sind die durch die Einkristallanalyse erhaltenen Informationen über die intermolekularen Wechselwirkungen im kristallinen Zustand hilfreich für die weitere Untersuchung der flüssigkristallinen Phasen, denn viele Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen) bleiben erhalten.<sup>[21]</sup> Obwohl keine röntgenographische Untersuchungen im Kleinwinkelbereich im Rahmen dieses Projekts durchführbar waren, geben die mittels POM und DSC erhaltenen Informationen Hinweise auf die Orientierung der Moleküle in den Mesophasen und können als Basis für zukünftige Untersuchungen dienen.

Die Einkristallstrukturbestimmung von wasserfreien Salzen ist zum jetzigen Zeitpunkt nur für mpyr-Bromide gelungen. Im Falle der übrigen Salze liegt dem Misserfolg die mangelhafte Qualität der meistens sehr dünnen plättchen- bzw. nadelförmigen Kristalle zugrunde. Auffällig ist die Tatsache, dass bei gleichen Bedingungen wasserfreie Bromide im Vergleich zu Chloriden grundsätzlich besser kristallisieren, was auf die bessere Stabilisierung durch das größere Anion zurückgeführt werden kann. Diese Tendenz wird ebenfalls dadurch bestätigt, dass die Neigung zur Monohydrat-Bildung in der Halogenid-Reihe Cl>Br>I abnimmt. So werden für große Anionen wie I<sup>-</sup><sup>[16],[22]</sup> und [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup><sup>[12],[16]</sup> wasserfreie Kristallstrukturen berichtet, während im Falle von Chlorid-Anionen keine Solvat-freie Beispiele für mim- und mpyr-Salze in Literatur zu finden sind. Obwohl die Strukturaufklärung bei wasserfreien mim-Salzen noch nicht gelang, weisen der plättchenförmige Kristallhabitus und der strukturelle Aufbau von Monohydraten [C<sub>n</sub>mim]Br·H<sub>2</sub>O<sup>[23]</sup> (n = 12, 14) auf eine Schichtstruktur hin. Der besseren Kristallisierbarkeit der mpyr-Verbindungen im Vergleich zu denen auf mim-Basis könnten Packungseffekte zugrunde liegen, indem die Pyrrolidinium-Köpfe der Kationen eine dichtere

Packung mit Halogeniden als Gegenion erlauben. Diese Behauptung kann allerdings erst durch die Kristallstrukturanalyse der mim-Salze bestätigt werden.

Die oben beschriebenen Kristallstrukturen von  $[C_n\text{mpyr}]\text{Br}$  und auch alle in der Literatur<sup>[12],[15],[23],[24],[25]</sup> berichteten strukturellen Beschaffenheiten von mim-Salzen weisen die aus kationischen Doppelschichten bestehende Anordnung auf, wobei die Kationen in den Doppelschichten geneigt (*engl.*: tilted) in Bezug auf die Schichtnormale ausgerichtet sind. Diese Anordnung im Kristall korreliert gut mit den Texturen der mesomorphen Zustände, die auf smektische Phasen hindeuten. Die Mesophasen der mim-Salze weisen eine höhere Fluidität im Vergleich zu denen der mpyr-Verbindungen auf und können anhand der charakteristischen Texturen zu fluiden smektischen A Phase angeordnet werden. Die thermischen Eigenschaften der pyrrolidinium-basierten Mesogene sind komplexer, denn der mesomorphe Polymorphismus wird bei allen untersuchten mpyr-Salzen beobachtet. Die hohe Viskosität der mesogenen Zustände erschwert die Identifizierung der mpyr-basierten Phasen, weist jedoch auf höher geordnete Smektogene hin. Dieser Befund würde auch mit der Behauptung übereinstimmen, dass die Doppelschichten der Pyrrolidinium-Salze durch eine dichtere Packung stärker zusammengehalten werden und folglich einen höheren Ordnungsgrad in den Mesophasen, die in einem breiteren Temperaturintervall stabil bleiben, aufweisen.

In weiteren Abschnitten werden einige der oben besprochenen Salze zu Halogenometallaten umgesetzt. Dabei ist eine der zu beantwortenden Fragen: Wie dramatisch ist die Auswirkung der Aniongröße auf das Vorhandensein eines mesomorphen Zustandes? Das lumineszente Verhalten der mim-Salze wirft eine weitere Frage auf: Welche Auswirkung hat das Vorhandensein von zwei konkurrierenden Emissionszentren auf die Leuchteigenschaften der Lanthanoid-haltigen Substanzen? Die erhaltenen Informationen über die thermischen, strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der oben beschriebenen mim- und mpyr-Salze dienen in weiteren Abschnitten dieser Arbeit als Vergleiche bei der Charakterisierung und Identifizierung der metallhaltigen ionischen Verbindungen.

---

## II.5 Literatur

- [1] C. Gordon, M. Muldoon, 'Synthesis and purification' in *Ionic liquids in synthesis*, Editoren P. Wasserscheid, T. Welton, 2. Aufl., Band 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 7-55.
- [2] K. K. Karukstis, J. R. McDonough, „Characterization of the aggregates of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bromide surfactants in aqueous solution“ *Langmuir* **2005**, *21*, 5716-5721.
- [3] A. M. Dattelbaum, S. N. Baker, G. A. Baker, „N-Alkyl-N-methylpyrrolidinium salts as templates for hexagonally meso-ordered silicate thin films“, *Chem. Commun.* **2005**, 939-941.
- [4] R. Giernoth, M. S. Krumm, „Enantioselective hydrogenation of trimethylindolenine in ionic liquids“, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 989-992.
- [5] K. Driesen, P. Nockemann, K. Binnemans, „Ionic liquids as solvents for near-infrared emitting lanthanide complexes“, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 306-310.
- [6] D. Bankmann, „Untersuchungen zur Reaktivität Imidazoliumbasierter Ionischer Flüssigkeiten“, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2007**.
- [7] Y. Zhao, S. Gao, J. Wang, J. Tang, „Aggregation of ionic liquids [C<sub>n</sub>mim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in D<sub>2</sub>O: A NMR study“, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2031-2039.
- [8] A. Fadini, F.-M. Schnepel, *Schwingungsspektroskopie: Methoden, Anwendungen*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**.
- [9] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, „Hydrogen bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate(III) ionic liquids“, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3467-3472.
- [10] A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, „Small-angle X-ray scattering studies of liquid crystalline 1-alkyl-3-methylimidazolium salts“, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 629-635.
- [11] V. Busico, P. Cernicchiaro, P. Corradini, M. Vacatello, „Polymorphism in anhydrous amphiphilic systems. Long-chain primary n-alkylammonium chlorides“, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1631-1635.
- [12] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, „Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts“, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2627-2636.

- [13] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, „The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133-2139.
- [14] M. D. Lumb, 'Organic luminescence' in *Luminescence spectroscopy*, Editor M. D. Lumb, Academic Press, London, **1978**, 93-148.
- [15] E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, „Tuning the emission color of europium-containing ionic liquid-crystalline phases“, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4063-4070.
- [16] J. Golding, N. Hamid, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, C. Forsyth, C. Collins, J. Huang, „N-Methyl-N-alkylpyrrolidinium hexafluorophosphate salts: Novel molten salts and plastic crystal phases“, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 558-564.
- [17] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [18] A. Getsis, A.-V. Mudring, „1-Dodecyl-3-methylimidazolium bromide monohydrate“, *Acta Crystallogr. E* **2005**, *61*, o2945-o2946.
- [19] A. R. Campanelli, L. Scaramuzza, „Hexadecyltrimethylammonium bromide“, *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 1380-1383.
- [20] T. Steiner, „Hydrogen-bond distances to halide ions in organic and organometallic crystal structures: Up-to-date database study“ *Acta Cryst.* **1998**, *B54*, 456-463.
- [21] W. Haase, M. A. Athanassopoulou, 'Crystal Structures of LC Mesogens' in *Liquid Crystals I*, Editoren D. M. P. Mingos, Springer, Berlin, **1999**, 139-197.
- [22] A. Babai, A.-V. Mudring, „N-methyl-N-propylpyrrolidinium iodide“, *Acta Crystallogr. E*, **2005**, *61*, o2913-o2915.
- [23] A. Getsis, „Untersuchungen an Bromiden der Seltenerdelemente in Ionischen Flüssigkristallen“, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, **2005**.
- [24] A. Downard, M. J. Earle, C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, S. J. Teat, „Structural studies of crystalline 1-Alkyl-3-methylimidazolium chloride salts“, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 43-48.
- [25] A. E. Bradley, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, W. R. Pitner, D. Sanders, K. R. Seddon, R. C. Thied, „A structural and electrochemical investigation of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts of the nitratodioxouranate(VI) anions  $[\{UO_2(NO_3)_2\}_2(\mu_4-C_2O_2)]^{2-}$ ,  $[UO_2(NO_3)_3]^-$ , and  $[UO_2(NO_3)_4]^{2-}$ “, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2503-2514.

### III. Lanthanoid-haltige Ionische Flüssigkristalle

#### III.1 Einleitung

Ln-haltige Mesogene können über eine Lewis-Säure-Base-Reaktion hergestellt werden, bei der die zuvor beschriebenen ionischen mesomorphen Halogenide ( $[\text{C}_n\text{mim}]\text{X}$  und  $[\text{C}_n\text{mpyr}]\text{X}$ ) mit Lanthanidhalogeniden umgesetzt werden.<sup>[1]</sup> Eigene Vorarbeiten zeigten, dass sowohl thermische als auch lumineszente Eigenschaften dramatische Abhängigkeit von der Konzentration des Lanthanidhalogenids aufweisen.<sup>[2]</sup> Niedrig konzentrierte (1-3 mol%) Lösungen von  $\text{LnBr}_3$  in  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$ ) besitzen zwar ein enantiotropes flüssigkristallines Verhalten, zeigen jedoch die gewünschten lumineszenten Eigenschaften nicht. Bei Raumtemperatur wird ausschließlich die Emission von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  beobachtet und erst bei 77 K ist eine schwache Lumineszenz der Lanthanid-Ionen detektierbar. Ebenfalls führten die Dotierungen mit  $\text{EuBr}_2$  zu keiner  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Lumineszenz bei Raumtemperatur, jedoch bei 77 K in Form einer intensiven blauen Emission.<sup>[2]</sup> Durch diese Beobachtungen motiviert, werden die Arbeiten auf Verbindungen gerichtet, deren Zusammensetzungen eine hohe Ln-Ion-Konzentration haben. Zwei Zusammensetzungen sind für die systematischen Untersuchungen gewählt: die reinen Hexabromometallate  $[\text{Kation}]_3[\text{LnBr}_6]$  und Doppelsalze der Zusammensetzung  $[\text{Kation}]_9[\text{LnBr}_6]\text{Br}_6^*$ . Die Auswahl der untersuchten Lanthanidionen ist auf  $\text{Tb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Dy}^{\text{III}}$  und  $\text{Eu}^{\text{II}}$  wegen ihrer ausgeprägten lumineszenten Eigenschaften und hohen magnetischen Momente gefallen. Thermische und spektroskopische Eigenschaften der Salze werden betrachtet.

#### III.2 Synthese

Als Ausgangsverbindungen werden die ionischen Mesogene auf mim- und mpyr-Basis mit Bromiden als Anion und die entsprechenden Bromide der

---

\* Eine andere mögliche Schreibweise für die Doppelsalze wäre  $[\text{Kation}]_3[\text{LnBr}_6] \cdot 6[\text{Kation}]\text{Br}$ .

Seltenerdelemente verwendet, deren Synthese-Routen und Charakterisierung in den Abschnitten II und VI.3 besprochen werden. Bei allen Umsetzungen wird von 0,4 molaren Ansätzen, bezogen auf die Stoffmenge des Ln-Ions ( $\text{LnBr}_3$  für  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$  bzw.  $\text{LnBr}_2$  für  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ) ausgegangen. Alle Handlungen erfolgen unter Luftausschluss aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von Edukten und Produkten (vgl. Abschnitt VI.1.1).

### III.2.1 $[\text{Kation}]_9[\text{LnBr}_6]\text{Br}_6$

Doppelsalze der Zusammensetzung  $[\text{Kation}]_9[\text{LnBr}_6]\text{Br}_6$  ( $\text{Kation} = [\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ ,  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]^+$ ;  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) werden durch lösemittelfreie Umsetzung der ionischen flüssigkristallinen Halogeniden mit den Lanthanidhalogeniden erhalten. Ein Äquivalent an Lanthanidhalogenid wird in der neunfachen Stoffmenge des gewünschten metallfreien Mesogens unter kontinuierlichem Rühren bei Temperaturen von 100 °C bis 150 °C gelöst. Nachdem eine klare Schmelze entstanden ist, wird sie auf Raumtemperatur abgekühlt. Alle frisch hergestellten Schmelzen stellen hochviskose Fluide dar, verfestigen sich jedoch nach einiger Zeit.

### III.2.2 $[\text{Kation}]_3[\text{LnBr}_6]$

$[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$ : Der im Abschnitt III.2.1 beschriebene Herstellungsweg eignet sich ebenfalls zur Synthese von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$  (mit  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ). Dabei wird ein Äquivalent  $\text{LnBr}_3$  und drei Äquivalente  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  miteinander zu einer homogenen klaren Schmelze umgesetzt. Ein Teil der Schmelze wird zur Untersuchung der spektroskopischen und thermischen Eigenschaften verwendet und mit den Eigenschaften von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  und  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{LnBr}_6]\text{Br}_6$  verglichen. Ein anderer Teil wird aus 2-3 ml absolutiertem Acetonitril umkristallisiert. Die Verbindungen kristallisieren bei einer Temperatur von 5 °C in Form von Disolvat,  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}$ ), aus (vgl. Abschnitt III.3.1). Nach der

erfolgreichen Einkristallstrukturbestimmung wird die umkristallisierte Substanz mittels Kanülieren von der überstehenden Mutterlauge befreit.\* Die übrig bleibenden Lösemittelreste werden mittels vorsichtigen Trocknens im dynamischen Argonstrom bei Raumtemperatur entfernt. Die schwingungsspektroskopischen und elementaranalytischen Untersuchungen<sup>†</sup> zeigen nach dem schonenden Trocknen keine Anwesenheit von Acetonitril in den Verbindungen.

$[C_{12}m\text{pyr}]_3[TbBr_6]$ : Durch die lösemittelfreie Umsetzung von  $TbBr_3$  mit  $[C_{12}m\text{pyr}]Br$  konnte keine homogene Schmelze erhalten werden. Die Tatsache, dass die Schmelze sehr viskos war, kann als Erklärung der schlechten Löslichkeit von  $TbBr_3$  dienen. Zu Verbesserung der Löslichkeit bzw. Erniedrigung der Viskosität werden 2-3 ml absolutisiertes Acetonitril zu der auf ca. 40 °C abgekühlten Reaktionsschmelze zugegeben. Nach dem Erhalten einer klaren Lösung wird das Lösemittel mittels Unterdrucks entfernt.

### III.2.3 $[Kation]_4[LnBr_6]Br$

Doppelsalze  $[C_{12}mim]_4[Eu^{III}Br_6]Br$ ,  $[C_{12}m\text{pyr}]_4[Eu^{III}Br_6]Br$  und  $[C_{14}mim]_4[DyBr_6]Br$  werden beim Versuch erhalten, Salze der Zusammensetzung  $[C_{14}mim]_3[DyBr_6]$  und  $[Kation]_4[Eu^{II}Br_6]^\ddagger$  herzustellen. Weder die lösemittelfreie Umsetzung noch die

---

\* Bei diesem Schritt ist das Kühlbad (z. B. Ethanol/Trockeneis) mit einer Temperatur von 0 °C bis 5 °C zu verwenden, um das Wiederauslösen der Verbindung zu verhindern.

<sup>†</sup> Resultate der Elementaranalyse [%gefunden / %berechnet]:

$[C_{12}mim]_3[DyBr_6] \rightarrow C\ 41,50/41,29; N\ 6,17/6,02; H\ 6,17/6,71;$

$[C_{12}mim]_3[TbBr_6] \rightarrow C\ 41,23/41,38; N\ 5,96/6,03; H\ 7,26/6,68.$

<sup>‡</sup> Die Ursache des Redox- Prozesses von Eu-Systemen konnte zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig geklärt werden. Die Unabhängigkeit des Prozesses vom Kation (Variierung zwischen  $[C_{12}mim]^+$  und  $[C_{12}m\text{pyr}]^+$ ) und von der Temperatur (gleiches Resultat bei RT in flüssigem  $C_{10}mimBr$  und bei 100 °C in geschmolzenem  $[C_{12}mim]Br$ ) konnte den Kationen- und Temperatureinfluss ausschließen. Es findet vermutlich die Disproportionierung von  $Eu^{II}$  zu  $Eu^{III}$  und  $Eu^0$  mit folgender Reduktion der organischen Komponenten in der Schmelze statt.<sup>[3]</sup> Solch ein starkes Reduktionsverhalten der  $Ln^{II}$ -Ionen wird z. B. für basische Tetrachloroaluminat-Schmelzen ( $AlCl_3/[C_4py]Cl$ ) berichtet, während der divalente Zustand in den saueren Schmelzen ( $AlCl_3 > 60\ mol\%$ ) stabil bleibt.<sup>[4]</sup>

Verdünnung mit Acetonitril führte zur Entstehung einer klaren Schmelze bzw. Lösung. Aus diesem Grund wird die überstehende Acetonitril-Lösung vom feinen farblosen Niederschlag mittels Kanüllieren abgetrennt. Die Salze der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Kation}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  kristallisieren aus der separierten Acetonitril-Lösung bei Temperaturen von  $-15 - -20\text{ }^\circ\text{C}$ , wobei die strukturelle Charakterisierung der mim-basierten Verbindungen durchgeführt werden konnte (vgl. Abschnitt III.3.2). Trotz vieler Bemühungen konnten keine qualitativ guten Einkristalle von der mpyr-Verbindung erhalten werden, jedoch weisen sowohl spektroskopische als auch elementaranalytische\* Untersuchungen auf die angegebene Zusammensetzung hin.

### III.3 Strukturelle Charakterisierung

#### III.3.1 $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (Ln = Tb, Dy)

Die Verbindungen  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (Ln = Tb, Dy) kristallisieren nadelförmig in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (№ 61) mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. III-2). Die ausgewählten kristallographischen Daten sind in der Tabelle III-1 zusammengestellt, im Anhang (Abschnitt VI.4) ist die vollständige Zusammenfassung der kristallographischen Daten zu finden (Tabellen VI-7 – VI-12).

Beide Verbindungen kristallisieren isotyp<sup>[5]</sup>. Die asymmetrische Einheit entspricht der Formeleinheit und besteht aus drei kristallographisch unterschiedlichen  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ -Kationen, einem  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ -Anion und zwei Acetonitril-Molekülen (Abb. III-1).  $\text{Ln}^{3+}$  wird durch sechs  $\text{Br}^-$ -Ionen koordiniert, so dass eine nahezu ideale oktaedrische Umgebung beobachtet wird, die für Hexahalogeno-Komplexe der Ln-Ionen typisch ist.<sup>[6]</sup>

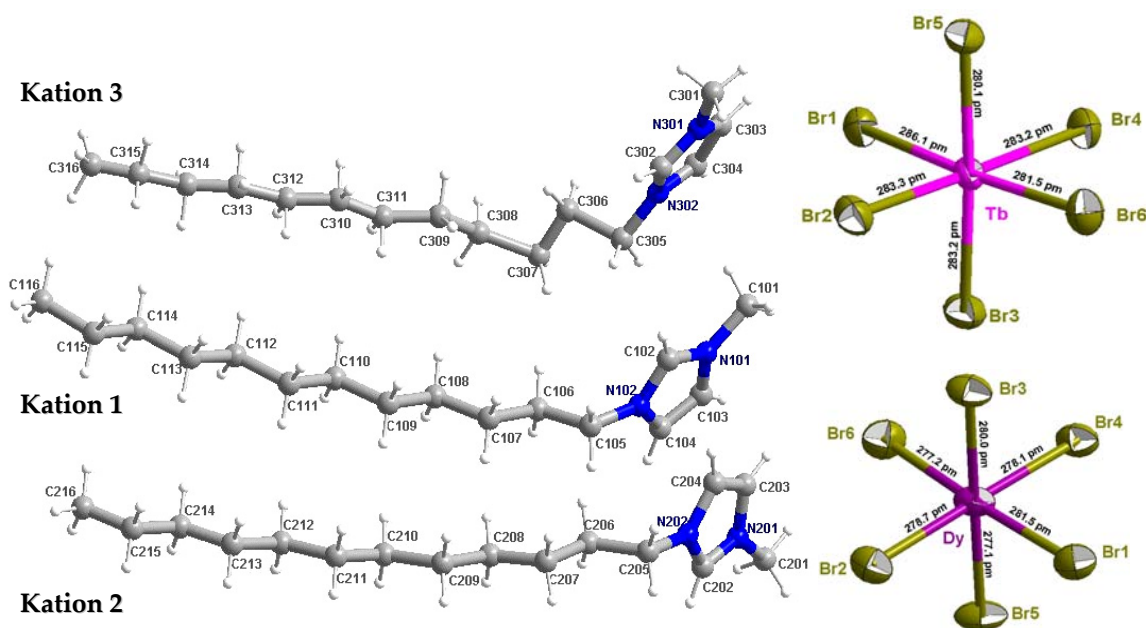
\* Resultate der Elementaranalyse [%gefunden / %berechnet]:

$[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br} \rightarrow \text{C } 46,9/47,2; \text{N } 2,9/3,2; \text{H } 9,3/8,3.$



Tabelle III-1: Ausgewählte kristallographische Daten von  $[C_{12}mim]_3[LnBr_6] \cdot 2CH_3CN$ .

	$[C_{12}mim]_3[TbBr_6] \cdot 2CH_3CN$	$[C_{12}mim]_3[DyBr_6] \cdot 2CH_3CN$
Summenformel	$C_{52}H_{99}N_8Br_6Tb$	$C_{52}H_{99}N_8Br_6Dy$
Molekulargewicht / $g \cdot mol^{-1}$	1474,77	1478,35
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pbca$ (№ 61)	
$a$ / pm	1497,9(4)	1488,8(4)
$b$ / pm	1850,0(5)	1824,0(7)
$c$ / pm	5011(2)	4941,1(13)
$V / 10^6 pm^3$	13885(8)	13417(7)
$Z$	8	8
$\rho / (g \cdot cm^{-3})$	1,411	1,464
$\mu / mm^{-1}$	4,507	4,723
$R_{int}$	0,1366	0,1399
$R; R_w$ (beobachtet)	0,0909; 0,2085	0,1046; 0,2442
Goof	1,068	1,166


 Abbildung III-1: Ionische Bestandteile der asymmetrischen Einheiten in der Kristallstruktur von  $[C_{12}mim]_3[LnBr_6] \cdot 2CH_3CN$ : drei  $[C_{12}mim]^+$ -Kationen (links),  $[TbBr_6]^{3-}$ -Oktaeder (rechts oben) und  $[DyBr_6]^{3-}$ -Oktaeder (rechts unten).

Die Werte für Ln – Br-Abstände entsprechen der erwarteten Größenordnung und variieren zwischen 280,1 pm und 286,1 pm für  $[TbBr_6]^{3-}$  bzw. zwischen 277,1 pm und

281,5 pm für  $[\text{DyBr}_6]^{3-}$  (vgl. Abb. III-1 und Tabelle III-2), wobei die Auswirkung der „Lanthanidenkontraktion“<sup>\*</sup> offensichtlich ist.

Tabelle III-2: Bindungslängen und -winkeln in  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ -Oktaedern.

	Distanz /pm			Winkel /°	
	Ln = Tb	Ln = Dy		Ln = Tb	Ln = Dy
Ln-Br1	286,1	281,5	Br1- Ln -Br2	91,38	91,25
Ln-Br2	283,3	278,7	Br1- Ln -Br3	89,14	89,40
Ln-Br3	283,2	280,0	Br1- Ln -Br4	88,44	88,69
Ln-Br4	283,2	278,1	Br1- Ln -Br5	88,20	88,06
Ln-Br5	280,1	277,1	Br1- Ln -Br6	175,02	175,12
Ln-Br6	281,5	277,2	Br2- Ln -Br3	89,14	89,52
Mittelwert	282,9	278,8	Br2- Ln -Br4	178,71	178,80
Literaturvergleich			Br2- Ln -Br5	89,09	88,84
			Br2- Ln -Br6	93,38	93,43
			Br3- Ln -Br4	92,14	91,67
	Tb-Br	Dy-Br	Br3- Ln -Br5	176,77	176,95
$\text{LiRb}_2[\text{DyBr}_6]$ [7]	---	273,0-275,9	Br3- Ln -Br6	92,38	92,02
$\text{Cs}_3\text{Tb}_2\text{Br}_9$ [8]	269,7-290,2	---	Br4- Ln -Br5	89,63	89,96
			Br4- Ln -Br6	86,77	86,60
			Br5- Ln -Br6	90,42	90,65

Die Werte für Bindungslängen und -winkeln der  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ -Kationen liegen im Allgemeinen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit den früher veröffentlichten Daten der strukturell untersuchten 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-Salze.<sup>[9]</sup> Zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ -Kationen weisen die *all-trans*-Konformation der Dodecylketten auf, während das dritte Kation die *gauche*-Konformation um die C307–C308-Bindung offenbart. Die letzte Konformation wird u. a. in den Strukturen der langkettigen 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-hexafluorophosphaten ( $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  mit  $n = 12, 14, 16$ ) beobachtet und wird in englischer Literatur als „crank-handle-like“ („Handkurbel“-förmig) bezeichnet.<sup>[10]</sup>

\* Als „Lanthanidenkontraktion“ wird die stetige Abnahme in metallischen und ionischen Radien der Elemente der Seltenerden bezeichnet.<sup>[11]</sup>

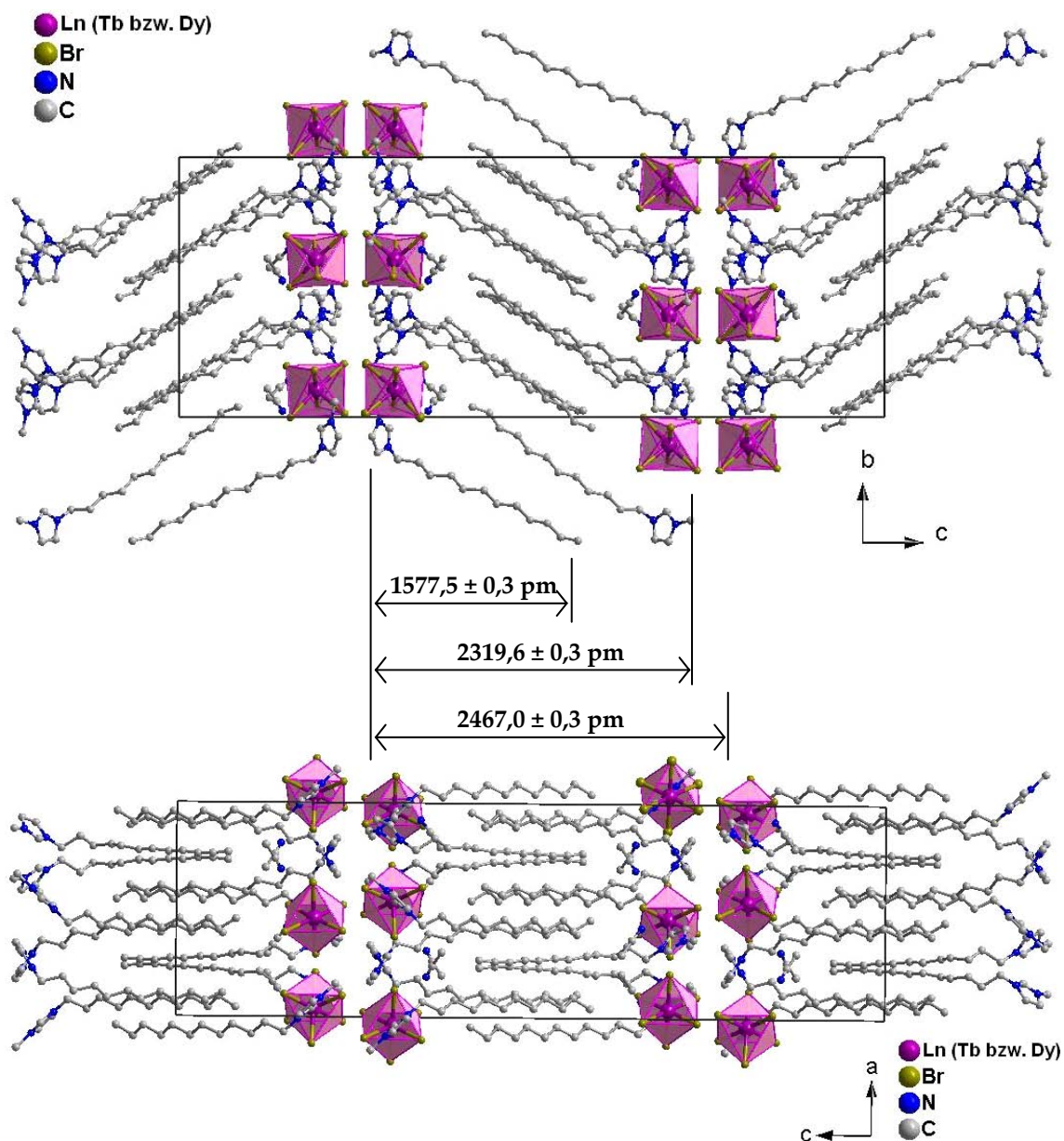


Abbildung III-2: Darstellung der Elementarzelle der Verbindungsklasse  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ : entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (oben) und  $b$ -Achse (unten). (H-Atome sind ausgeblendet.)

Die  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ -Kationen ordnen sich in Reihen entlang der kristallographischen  $a$ -Achse an (Abb. III-2, oben). Die Anordnung einer kationischen Reihe ist bei der Betrachtung der Struktur entlang der  $b$ -Achse erkennbar (Abb. III-2, unten). Die antiparallele Ausrichtung führt aufgrund der amphiphilen Natur der Kationen zur Bildung der kationischen Doppelschichten, in denen zur Separation von hydrophilen (polaren) und hydrophoben Domänen kommt. Innerhalb der Doppelschichten orientieren sich die Kationen so, dass zwischen den Alkylketten und der

Schichtnormale Winkel von  $32,8^\circ$ ,  $25,6^\circ$  und  $30,8^\circ$  (den Kationen 1, 2 und 3 entsprechend) eingeschlossen sind.

Während die unpolaren Bezirke der Struktur von van-der-Waals-Kräften zwischen den Alkyl-Ketten beherrscht werden, stabilisieren die elektrostatischen Wechselwirkungen die ionischen Bereiche, die aus positiv geladenen Imidazolium-Köpfen, Hexabromometallat-Oktaedern und Acetonitril-Molekülen bestehen. Innerhalb einer Monoschicht wird jedes  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ -Oktaeder von sechs  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ -Kationen und zwei Acetonitril-Molekülen umgeben. Die Anwesenheit von ziemlich kurzen  $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ -Abständen erlaubt die Diskussion von „nicht-konventionellen“ Wasserstoffbrückenbindungen. Da die H-Atome nicht in der Fourier-Elektronendichtekarte gefunden, sondern während der Strukturverfeinerung eingerechnet wurden, ist es jedoch korrekter  $\text{C}\cdots\text{Br}$ -Abstände zu betrachten. Die  $\text{C}\cdots\text{Br}$ -Distanzen zwischen aromatischen Kohlenstoffen und Bromiden der Anionen sind in der Tabelle III-3 zusammengestellt. Die  $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ -Abstände und -Winkeln werden lediglich zur Veranschaulichung der Tendenzen angegeben. Nach Steiner<sup>[12]</sup> liegen die Werte für  $(\text{NN})\text{Csp}^2\text{-H}\cdots\text{Br}$  und  $(\text{NC})\text{Csp}^2\text{-H}\cdots\text{Br}$ - Wechselwirkungen, die als H-Brückenbindungen betrachtet werden können, bei  $273 \pm 4$  pm bzw.  $274 \pm 2$  pm für die Abstände und  $> 140^\circ$  für die Winkeln. Bei den entsprechenden  $(\text{NN})\text{Csp}^2\cdots\text{Br}$  und  $(\text{NC})\text{Csp}^2\cdots\text{Br}$ -Distanzen sind Werte von  $372 \pm 4$  pm bzw.  $375 \pm 2$  pm akzeptabel.

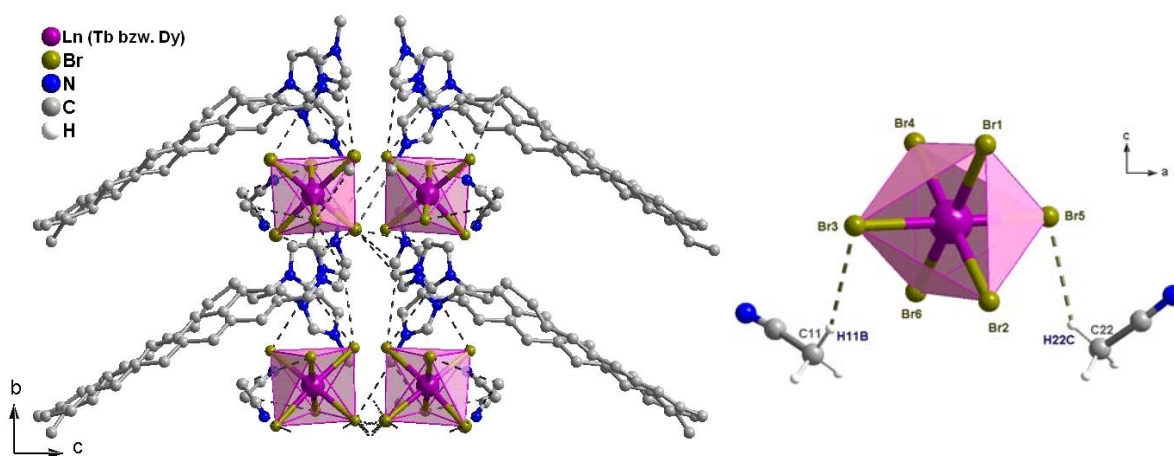


Abbildung III-3: Links: Wechselwirkungen innerhalb des ionischen Teils einer Schicht und zwischen den benachbarten Schichten. (Die kürzesten  $\text{Br}\cdots\text{C}$ -Abstände (kleiner 377 pm) sind als Strichlinien dargestellt; H-Atome sind ausgeblendet.) Rechts: Wechselwirkung der Acetonitril-Moleküle mit Bromiden des  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ -Oktaeders.

Bei der genauen Betrachtung der beiden Strukturen stellt sich heraus, dass die C...Br-Distanzen, die kürzer als die in der Literatur angegebenen Mittelwerte sind, nicht nur innerhalb einer Monoschicht, sondern auch zwischen zwei benachbarten Schichten vorhanden sind (Abb. III-3).

Tabelle III-3: Die C...Br- Abstände (mit berechneten H...Br- Distanzen und entsprechenden C-H...Br-Winkeln) bezüglich der aromatischen Positionen und Acetonitril-Moleküle.

	C...Br-Distanz /pm			H...Br-Distanz /pm			C-H-Br-Winkel /°	
	Tb	Dy		Tb	Dy		Tb	Dy
C11...Br3	373,9	368,4	H11B...Br3	283,7	279,7	C11-H11B-Br3	156,9	154,1
C22...Br5	373,1	367,8	H22C...Br5	290,6	285,8	C22-H22C-Br5	144,7	144,0
C102...Br1	372,4	367,9	H102...Br1	295,6	290,7	C102-H102-Br1	140,7	141,4
C103...Br5	356,8	352,7	H103...Br5	302,2	298,1	C103-H103-Br5	119,0	119,1
C104...Br*)	---	---	H104...Br	---	---	C104-H104-Br	---	---
C202...Br6	379,9	371,9	H202...Br6	295,9	287,1	C202-H202-Br6	150,9	152,2
C203...Br4	379,6	375,7	H203...Br4	296,7	291,0	C203-H203-Br4	149,1	152,0
C204...Br3	384,1	380,2	H204...Br3	310,1	305,2	C204-H204-Br3	137,7	139,1
C302...Br2	391,0	392,5	H302...Br2	309,3	312,6	C302-H302-Br2	147,8	145,1
C303...Br1	396,0	392,7	H303...Br1	319,2	317,3	C303-H303-Br1	141,3	139,5
C304...Br6	398,2	391,1	H304...Br6	317,6	307,8	C304-H304-Br6	146,3	149,8

\*) Die Abstände zwischen C104 bzw. H104 und Bromid-Ionen sind so groß, dass keine eindeutige Wechselwirkung in diesem Falle diskutiert werden kann.

### III.3.2 $[\text{C}_n\text{mim}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (Ln = Dy, Eu)

Die Verbindungen mit allgemeiner Formel  $[\text{C}_n\text{mim}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  ( $n = 12, 14$ ; Ln = Eu, Dy) kristallisieren würfelförmig in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (No 2) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die ausgewählten kristallographischen Daten sind in der Tabelle III-4 zusammengestellt, während im Anhang (Abschnitt VI.4) die vollständige Version zu finden ist (Tabellen VI-13 – VI-18).

Beide Verbindungen kristallisieren homöotyp (bzw. isostrukturell)<sup>[5]</sup>. Die asymmetrische Einheit entspricht der Formeleinheit und besteht aus vier kristallographisch unterschiedlichen  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ -Kationen, einem  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ -Anion und einem Acetonitril-Molekül (Abb. III-4).

Tabelle III-4: Ausgewählte kristallographische Daten von  $[C_n \text{mim}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .

	$[C_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	$[C_{14}\text{mim}]_4[\text{DyBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$
Summenformel	$C_{64}H_{124}N_9Br_6Eu$	$C_{74}H_{143}N_9Br_6Dy$
Molekulargewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1753,10	1880,84
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No 2)	
$a$ / pm	1493,14(17)	1492,4(7)
$b$ / pm	1528,53(18)	1516,5(7)
$c$ / pm	1833,7(2)	1984,8(10)
$\alpha$ / °	86,382(10)	87,229(12)
$\beta$ / °	79,921(10)	86,210(10)
$\gamma$ / °	87,610(9)	87,927(11)
$V$ / $10^6 \text{pm}^3$	4110,3(9)	4475(4)
$Z$	2	2
$\rho$ / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1,421	1,396
$\mu$ / $\text{mm}^{-1}$	4,205	4,001
$R_{\text{int}}$	0,1379	0,0589
$R$ ; $R_w$ (beobachtet)	0,0724; 0,1642	0,0594; 0,1535
Goof	0,935	0,993

Analog zu den bereits besprochenen Hexabromometallaten wird  $\text{Ln}^{3+}$  durch sechs  $\text{Br}^-$ -Ionen koordiniert, so dass eine nahezu ideale oktaedrische Umgebung beobachtet wird (vgl. Tabelle III-5).

 Tabelle III-5: Bindungslängen und -winkeln in  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ -Oktaedern.

	Distanz / pm			Winkel / °	
	Ln = Eu	Ln = Dy		Ln = Eu	Ln = Dy
Ln-Br1	283,7	279,0	Br1- Ln -Br2	178,37	178,37
Ln-Br2	283,8	279,5	Br1- Ln -Br3	89,45	90,40
Ln-Br3	283,8	281,1	Br1- Ln -Br4	90,49	89,63
Ln-Br4	286,1	279,0	Br1- Ln -Br5	88,56	89,69
Ln-Br5	281,7	279,8	Br1- Ln -Br6	89,77	88,56
Ln-Br6	284,0	277,9	Br2- Ln -Br3	90,23	90,46
Mittelwert	283,9	279,4	Br2- Ln -Br4	89,87	89,55
Literaturvergleich			Br2- Ln -Br5	89,85	91,69
			Br2- Ln -Br6	91,82	90,05
			Br3- Ln -Br4	178,78	178,84
	Eu-Br	Dy-Br	Br3- Ln -Br5	90,54	90,21
$\text{LiRb}_2[\text{DyBr}_6]$ [7]	---	273,0-275,9	Br3- Ln -Br6	88,52	90,67
$[\text{EuBr}_2(\text{thf})_5][\text{EuBr}_4(\text{thf})_2]$ [13]	278,8-282,6	---	Br4- Ln -Br5	90,68	88,63
$[\text{EuBr}_3(\text{dme})_2]$ [13]	279,9-282,6	---	Br4- Ln -Br6	90,26	90,49
$[\text{EuBr}_2(\text{diglyme})_2][\text{EuBr}_4(\text{diglyme})]$ [14]	279,5-285,4	---	Br5- Ln -Br6	178,08	178,04

Die Werte für die Ln – Br-Abstände liegen im Bereich 281,4 – 284,0 pm für  $[\text{EuBr}_6]^{3-}$

bzw. 277,9 – 281,1 pm für

$[\text{DyBr}_6]^{3-}$  (Tabelle III-5). Die

Tatsache, dass die

beobachteten Ln-Br-

Bindungslängen geringfügig

größer im Vergleich zu

anorganische Salzen sind,

erklärt auch kleine

Abweichungen der

Schwingungsfrequenzen (vgl.

Abschnitt III.4).

Die Werte für Bindungslängen

und –winkeln der  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ -

Kationen liegen ebenfalls im

erwarteten Bereich und sind

vergleichbar mit den früher

veröffentlichten Daten der

strukturell untersuchten

1-Alkyl-3-Methylimidazolium-

Salze.<sup>[9]</sup>

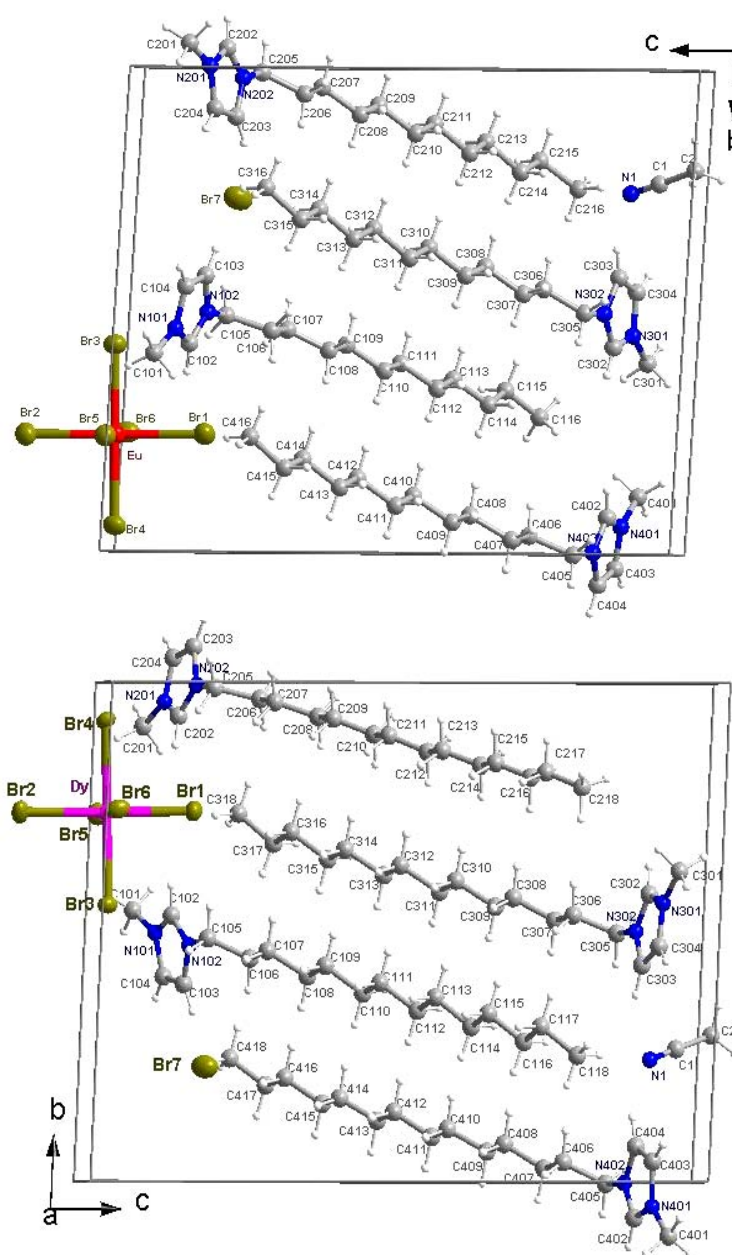


Abbildung III-4: Asymmetrische Einheiten von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  (oben) und  $[\text{C}_{14}\text{mim}]_4[\text{DyBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  (unten).

Alle Kationen weisen die *all-trans*-Konformation der Alkylketten auf. Die  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ -

Kationen bilden Reihen entlang der kristallographischen *a*-Achse (Abb. III-5). Dabei

werden zwei Arten von  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ -Reihen unterschieden, indem sie durch eine

alternierende Abfolge der Kationen 1 und 3 oder der Kationen 2 und 4 entstehen.

Wie auch in vorher beschriebenen Strukturen, führt der amphiphile Charakter der Kationen zur Stabilisierung von kationischen Doppelschichten und zur Separation von hydrophilen und hydrophoben Domänen.

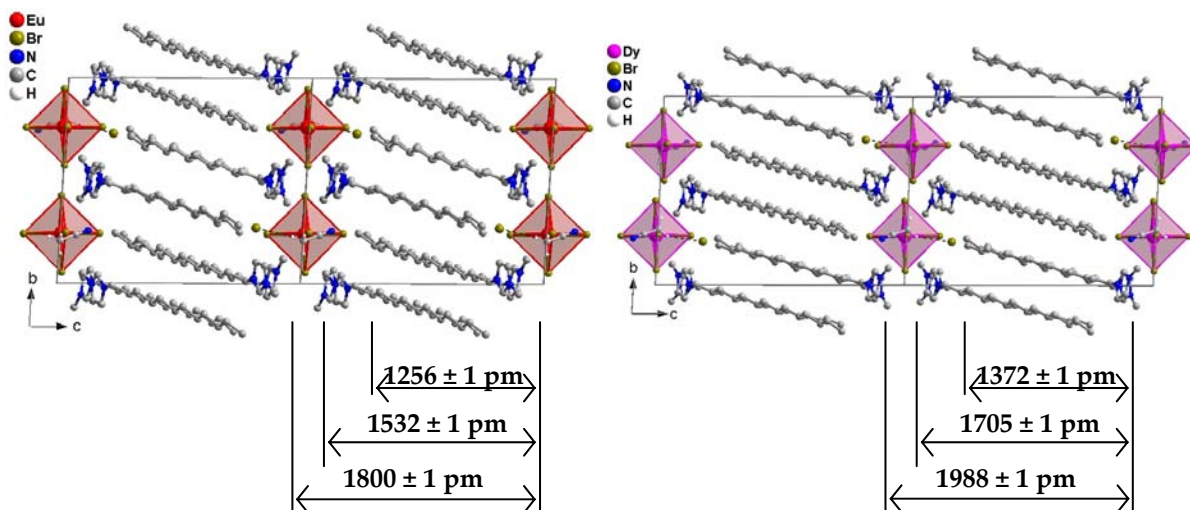


Abbildung III-5: Kristallstruktur von  $[C_{12}mim]_4[EuBr_6]Br \cdot CH_3CN$  (links) und  $[C_{14}mim]_4[DyBr_6]Br \cdot CH_3CN$  (rechts) entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. (H-Atome sind ausgeblendet.)

Nennenswert ist auch die Schräglage der Alkylketten, denn ein Winkel von ca.  $47^\circ$  ist zwischen der Schichtnormale und den geneigten Kationen in beiden Verbindungen eingeschlossen. Angaben zu Schichtendicke sind zur Veranschaulichung in der Abbildung III-5 eingetragen.

Die kationischen Doppelschichten werden durch anionische Schichten, bestehend aus  $[LnBr_6]^{3-}$ -Oktaedern und  $\{Br \cdots CH_3CN\}$ -Einheiten, voneinander separiert. Die alternierende Abfolge der oben genannten anionischen Einzelteile findet in der kristallographischen (110)-Ebene statt und ist in der Abbildung III-6 dargestellt.

Anzumerken ist, dass der Raumbedarf eines Bromid-Ions, das mit einem Acetonitrilmolekül durch H-Brückenbindung wechselwirkt, entsprechend der Größe des Hexabromometallat-Oktaeders ist.



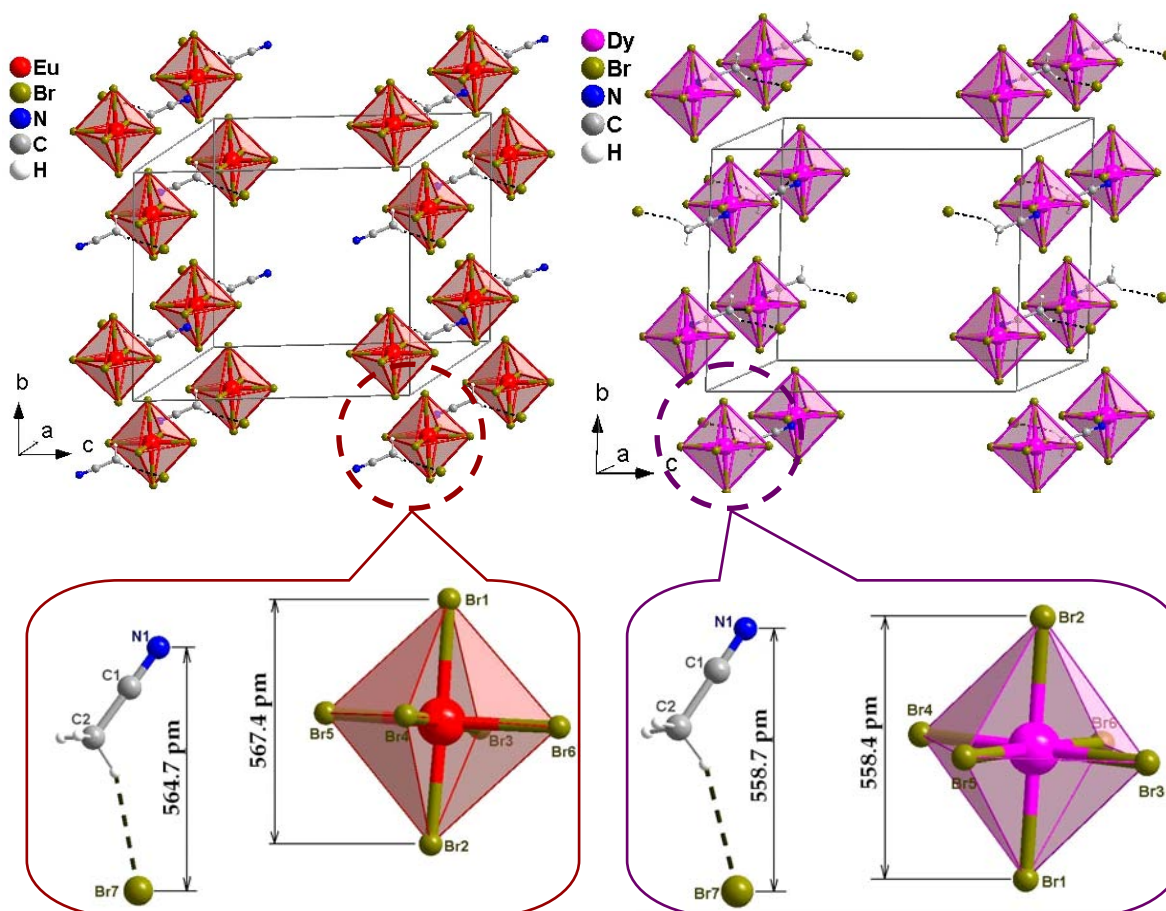


Abbildung III-6: Aufbau der anionischen Schichten in der Kristallstruktur von  $[C_{12}mim]_4[EuBr_6]Br \cdot CH_3CN$  (links) bzw.  $[C_{14}mim]_4[DyBr_6]Br \cdot CH_3CN$  (rechts).

Tabelle III-6: Ausgewählte C...Br- Distanzen (mit berechneten C-H-Br-Distanzen und dazu gehörenden Winkel) bezüglich der aromatischen Positionen und des Acetonitril-Moleküls.

	C...Br-Distanz /pm			H...Br-Distanz /pm			C-H-Br-Winkel /°	
	Eu	Dy		Eu	Dy		Eu	Dy
C2...Br7	373,6	377,1	H2A...Br7	282,7	289,5	C2-H2A-Br	158,4	152,2
C102...Br1	385,1	371,7	H102...Br1	304,7	286,2	C102-H102-Br1	145,7	153,3
C103...Br7	372,4	359,9	H103...Br7	295,1	281,2	C103-H103-Br7	141,4	143,0
C104...Br5	388,3	376,4	H104...Br5	324,2	312,0	C104-H104-Br5	128,0	127,9
C202...Br1	368,9	383,4	H202...Br1	284,2	301,6	C202-H202-Br1	152,0	147,7
C203...Br7	360,1	373,8	H203...Br7	281,0	298,1	C203-H203-Br7	143,6	139,4
C204...Br5	374,3	391,4	H204...Br5	304,9	322,3	C204-H204-Br5	132,7	131,7
C302...Br2	391,7	370,6	H302...Br2	311,9	287,6	C302-H302-Br2	144,9	149,2
C303...Br6	383,2	378,2	H303...Br6	342,8	340,3	C303-H303-Br6	108,9	107,0
C304...Br3	386,7	376,4	H304...Br3	306,7	295,5	C304-H304-Br3	145,2	146,2
C402...Br6	372,6	379,4	H402...Br6	290,0	333,0	C402-H402-Br6	148,7	113,1
C403...Br4	378,2	384,4	H403...Br4	298,4	303,8	C403-H403-Br4	144,8	145,8
C404...Br6	378,2	382,3	H404...Br6	339,5	342,3	C404-H404-Br6	107,6	108,6

Einige C··Br- (bzw. C-H··Br-) Distanzen fallen außerdem unter die Definition der „nicht-klassischen“ H-Brückenbindungen (nach Steiner, vgl. Abschnitt III.3.1). Zur Veranschaulichung werden die (NN)Csp<sup>2</sup>··Br und (NC)Csp<sup>2</sup>··Br-Distanzen in der Tabelle III-6 angegeben.

Die erhaltene Zusammensetzung [C<sub>n</sub>mim]<sub>4</sub>[LnBr<sub>6</sub>]Br·CH<sub>3</sub>CN kann als Acetonitril-Solvat des Doppelsalzes [C<sub>n</sub>mim]<sub>3</sub>[LnBr<sub>6</sub>]·[C<sub>n</sub>mim]Br angesehen werden. Betrachtet man [C<sub>n</sub>mim]Br als Lösemittel für LnBr<sub>3</sub>, so kann diese Zusammensetzung durch Auflösen von einem Äquivalent Lanthanidbromid in vier Äquivalenten des mim-Salzes erreicht werden. Die Auskristallisierung solcher Doppelsalze ist nicht ungewöhnlich. So kristallisieren Triphenylphosphonium-Salze u. a. in der Zusammensetzung [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PH]<sub>3</sub>[LnBr<sub>6</sub>]·[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PH]Br.<sup>[15]</sup> Interessant ist, dass während der Löslichkeitsversuche von Lanthanidiodiden in mpyr-basierten ionischen Flüssigkeiten mit [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> als Anion vergleichbare Zusammensetzungen [C<sub>n</sub>mpyr]<sub>4</sub>[LnI<sub>6</sub>][Tf<sub>2</sub>N] (n = 3, 4; Ln = La, Pr, Nd, Sm, Dy, Er) erhalten werden konnten.<sup>[16]</sup> Sowohl die hier berichteten Verbindungen [C<sub>n</sub>mim]<sub>4</sub>[LnBr<sub>6</sub>]Br mit langen Alkylketten als auch kurzkettige Salze [C<sub>n</sub>mpyr]<sub>4</sub>[LnI<sub>6</sub>][Tf<sub>2</sub>N] weisen eine ähnliche Umgebung der Ln-Ionen auf. In der ersten Koordinationssphäre sind die Halogenid-Ionen nahezu ideal oktaedrisch angeordnet, während acht positiv geladene Kationen-Köpfe die zweite Koordinationssphäre ausbilden, indem sie die Plätze über den Oktaederflächen besetzen.

### III.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Bei der Diskussion der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wird ausschließlich auf charakteristische Banden geachtet. Aufgrund der Komplexität der Substanzen ist keine vollständige Zuordnung der Normalschwingungen möglich. Im MIR-Bereich der Spektren werden Absorptions- bzw. Streubanden beobachtet,

die durch Vibrationen der organischen Kationen verursacht werden. Schwingungen der komplexen Anionen werden im FIR-Bereich detektiert.

Für alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{LnBr}_3/\text{ILC}$ - Systeme werden die für  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ -Oktaeder charakteristischen Schwingungen beobachtet, sodass die (1:9)-Schmelzen gerechtfertigt als Doppelsalze der Zusammensetzung  $[\text{Kation}]_3[\text{LnBr}_6] \cdot 6[\text{Kation}]\text{Br}$  beschrieben werden können.

Aus den in der Abbildung III-7 dargestellten, theoretisch möglichen Oktaeder-Schwingungen sind zwei eindeutig beobachtbar: die asymmetrische Valenzschwingung im IR-Spektrum ( $F_{1u}$ ) und die symmetrische Valenzschwingung ( $A_{1g}$ ) im Raman-Spektrum. Die drei Schwingungsmoden  $F_{1u}$  ( $\delta$ , IR),  $E_g$  ( $\nu$ , Ra) und  $F_{2g}$  ( $\delta$ , Ra) sind oft zu schwach und werden üblicherweise überdeckt.<sup>[17]</sup> Der Schwingungstyp  $F_{2u}$  ( $\delta$ ) ist weder IR- noch Ra-aktiv, kann jedoch in Kombinations- und Oberschwingungen involviert sein.<sup>[18]</sup>

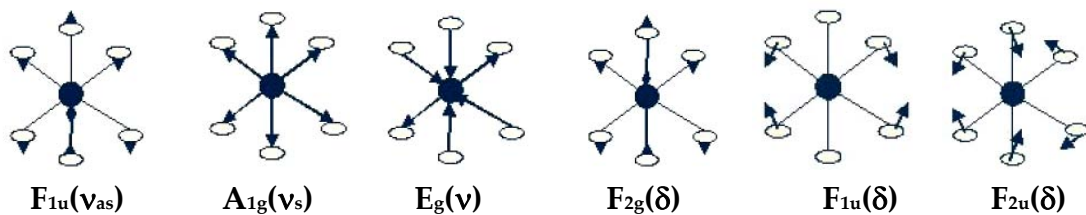


Abbildung III-7: Theoretisch mögliche Schwingungsmoden eines 7-atomigen Systems mit  $O_h$ -Symmetrie.<sup>[17]</sup>

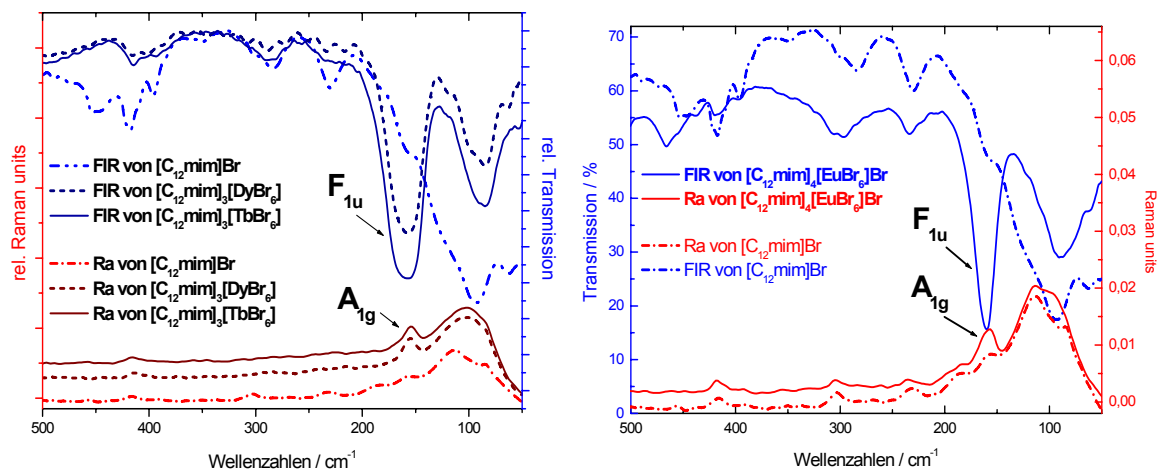


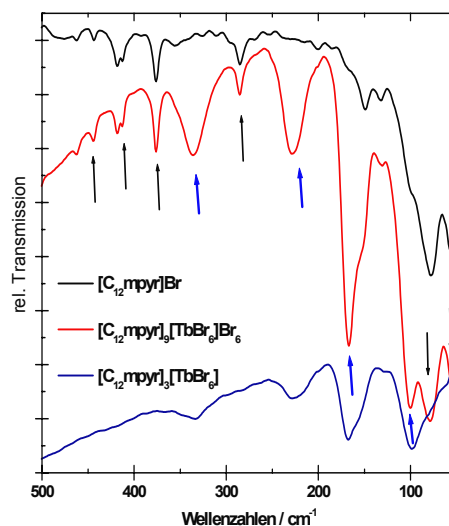
Abbildung III-8: FIR-Spektren von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$  (links) und  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$  (rechts), verglichen mit FIR-Spektrum von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ .

Zu Veranschaulichung sind ausgewählte Beispiele der erhaltenen Schwingungsspektren in den Abbildungen III-8 und III-9 dargestellt.

Beim Vergleich der FIR-Spektren der mpyr-Systeme (Abb. III-9) fallen einige Besonderheiten auf. Das Spektrum des Doppelsalzes  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$  erscheint als Überlagerung der Spektren von  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  und  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_3[\text{TbBr}_6]$ . Die exakte Übereinstimmung der  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$ -Banden mit einigen Banden des Doppelsalzes (schwarze Pfeile in Abb. III-9) deutet auf die gleiche Umgebung und Symmetrie, wie im kristallinen  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$ , und folglich auf die Ausbildung der  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$ -Domänen hin. Die Banden, die mit blauen Pfeilen gekennzeichnet sind, sind durch die Anwesenheit des  $[\text{TbBr}_6]^{3-}$ -Anions hervorgerufen. In der Tabelle III-7 sind die beobachteten Schwingungsfrequenzen zusammengefasst.

**Tabelle III-7: Experimentell erhaltene vs. bereits publizierte Schwingungsfrequenzen der  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$  Anionen.**

Verbindung	Diese Arbeit		Literatur <sup>[15]</sup>	
	$A_{1g}$ / $\text{cm}^{-1}$	$F_{1u}$ / $\text{cm}^{-1}$	$A_{1g}$ / $\text{cm}^{-1}$	$F_{1u}$ / $\text{cm}^{-1}$
$[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$	156	160	155-156	158-164
$[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$	151	163		
$[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{TbBr}_6]$	154	159	***	***
$[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$	*	(162)**		
$[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_3[\text{TbBr}_6]$	157	167		
$[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$	**	167		
$[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$	155	158	158-159	160-161
$[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{DyBr}_6]\text{Br}_6$	*	(159)**		



**Abbildung III-9: Vergleich der FIR-Spektren von mpyr-basierten Salzen.**

\* Vorbereitung einer Ra-Probe war wegen der Konsistenz der Substanz nicht möglich. \*\* Teilweise oder komplette Überlagerung durch  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ -Bande. \*\*\* Keine Angaben für  $[\text{TbBr}_6]^{3-}$  in Literatur vorhanden. Allgemeine Schwingungsbereiche für  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ : 154-161 ( $A_{1g}$ ), 129-119 ( $E_g$ ) und 161-167 ( $F_{1u}$ ).<sup>[19]</sup>

Raman-Spektroskopie eignet sich zu Untersuchung und Unterscheidung von kristallinen, mesomorphen und amorphen Zuständen, unter anderem von Alkylketten.<sup>[10]</sup> Beim Vergleich der Raman-Spektren der hier diskutierten Substanzen wird im Bereich von 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektrum eines teilkristallinen Polyethylens bezüglich der Form der  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungsbanden festgestellt, während eine kristalline Substanz eine feinere Aufspaltung und schmalere Banden in diesem Bereich aufweisen würde (Abb. III-10, links).<sup>[20]</sup> Dies weist auf eine mit einem teilweise geordneten Polyethylen vergleichbare Ordnung in den aliphatischen Domänen der Verbindungen bei Raumtemperatur hin.

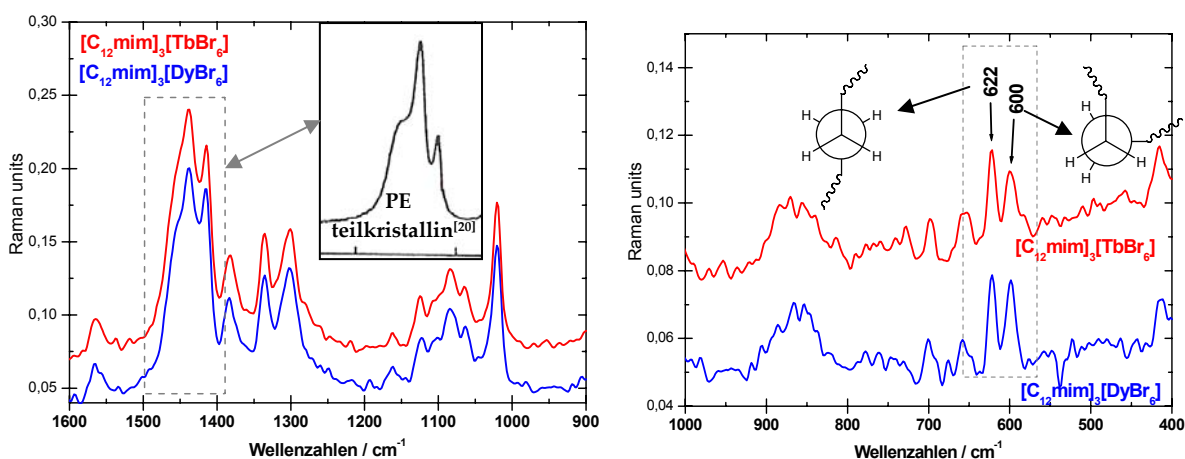


Abbildung III-10: Ausschnitte aus den Ra-Spektren von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$ .

Auf die angenommene Konformation der aliphatischen Ketten weisen einige Banden im „Fingerprint“-Bereich hin. Intensive Ra-Untersuchungen von  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ -Salze mit  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , und  $\text{BF}_4^-$  als Gegenionen zeigen interessante Resultate bezüglich der Konformation der Butylkette, die mit theoretischen Rechnungen übereinstimmen.<sup>[21],[22]</sup> Unter anderem ergaben die Untersuchungen, dass eine der charakteristischen Banden des *all-trans*-Konformers bei 625  $\text{cm}^{-1}$  vorkommt, während eine für das *gauche*-Konformer charakteristische Bande bei 603  $\text{cm}^{-1}$  auftreten soll. Die Beobachtung der beiden Banden in Spektren von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$  deutet auf das Vorliegen der beiden Konformationen hin (Abb. III-10, rechts). Dies stimmt mit den aus der Einkristallanalyse erhaltenen Informationen ( $T = -60^\circ\text{C}$ ) überein

(vgl. Abschnitt III.3.1) und weist auf die Erhaltung der Kationenordnung bei Raumtemperatur hin. Die Ra-Spektren von  $[C_{12}mim]_3[LnBr_6]$  vor und nach der Umkristallisierung stimmen exakt überein. Außerdem wird keine charakteristische Bande für die  $C\equiv N$ -Valenzschwingung, die in der Regel im Bereich  $2100 - 2300\text{ cm}^{-1}$  vorkommt, in Schwingungsspektren der aus Acetonitril umkristallisierten Verbindungen beobachtet. Diese Tatsache weist auf den vollständigen Verlust von Acetonitril hin, nachdem die bei  $5\text{ °C}$  erhaltenen und von der Mutterlauge befreiten Kristalle von  $[C_{12}mim]_3[LnBr_6]\cdot 2CH_3CN$  dem dynamischen Argonstrom bei Raumtemperatur ausgesetzt waren. Den Acetonitril-Verlust zeigen die Verbindungen  $[Kation]_4[EuBr_6]Br\cdot CH_3CN$  ebenfalls.

### III.5 Thermische Eigenschaften

#### III.5.1 Mesogene auf mim-Basis

##### III.5.1.1 $[C_{12}mim]_3[LnBr_6]$ vs. $[C_{12}mim]_9[LnBr_6]Br_6$ ( $Ln = Tb, Dy$ )

Den DSC- und POM-Untersuchungen zufolge, weisen sowohl  $[C_{12}mim]_3[LnBr_6]$ - als auch  $[C_{12}mim]_9[LnBr_6]Br_6$ -Schmelzen eine enantiotrope Mesophase auf. Dabei wird keine Abhängigkeit des thermischen Verhaltens vom Ln-Ion beobachtet. Beim Vergleich der thermischen Eigenschaften dieser Schmelzen mit der metallfreien Ausgangsverbindung  $[C_{12}mim]Br$  ergeben sich einige Tendenzen, die in der Abbildung III-11 veranschaulicht sind.

Der flüssigkristalline Zustand von  $[C_{12}mim]Br$  ist zwar nur im Temperaturbereich zwischen  $45\text{ °C}$  und  $100\text{ °C}$  thermodynamisch stabil, kann allerdings mittels einer schnellen Unterkühlung metastabil bis unter  $0\text{ °C}$  vorliegen. Beim Aufheizen kristallisiert die Substanz jedoch wieder.

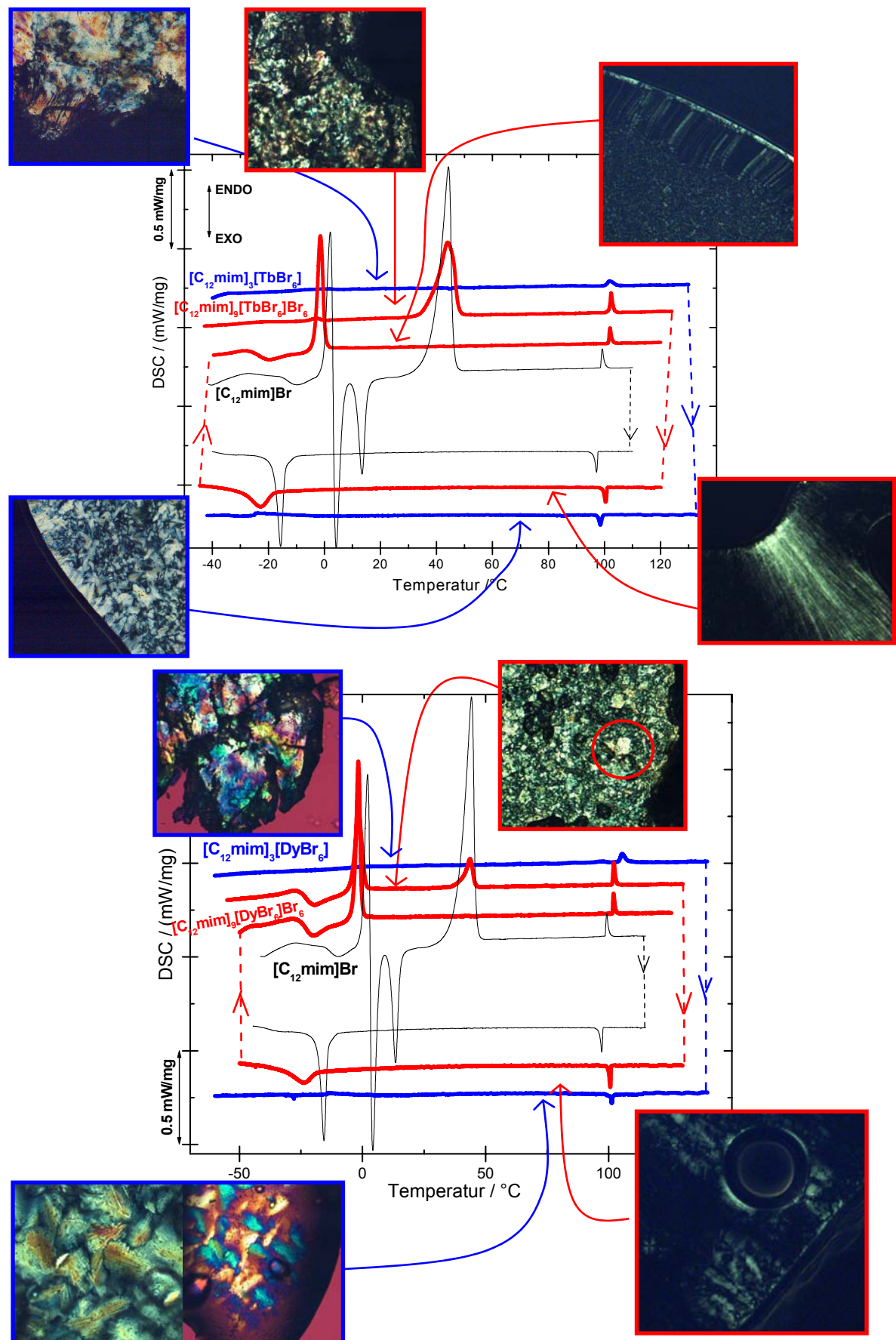


Abbildung III-11: Thermische Eigenschaften der Ln-haltigen Mesogenen im Vergleich zu  $[C_{12}mim]Br$ . (DSC-Thermogramme (geschlossener Al-Tiegel, 5 K/min) und entsprechende POM-Aufnahmen (100fache Vergrößerung).)

Die Tatsache, dass die Doppelsalze mit der Zeit viskoser und trüber werden, ist mit Hilfe der DSC- und POM- Untersuchungen nachvollziehbar. Das erste Aufheizen eines frisch hergestellten Doppelsalzes entspricht den zweiten Heizkurven (rot), dargestellt in der Abbildung III-11. Die Substanzen erscheinen bei Raumtemperatur als homogene anisotrope Fluide unter dem Polarisationsmikroskop. Die Situation ändert sich nach einigen Tagen, indem die erste Aufheizkurve einen zusätzlichen endothermen Übergang aufweist, dessen Lage mit dem Fließpunkt von  $[C_{12}mim]Br$  übereinstimmt. Dieser endotherme Effekt ist jedoch nicht in den weiteren Aufheizzyklen beobachtbar und das Thermogramm entspricht dem von den frisch hergestellten Doppelsalzen. Außerdem erscheinen die Doppelsalze nach mehreren Tagen nicht mehr homogen unter Mikroskop. Im Falle der Dy-Verbindung sind sogar einige Kristalle erkennbar. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass mit der Zeit eine Phasen-Separation stattfindet, indem es sich kleine  $[C_{12}mim]Br$ -Kristallite bilden. Nichtsdestotrotz weisen die Doppelsalze  $[C_{12}mim]_9[LnBr_6]Br_6$  eine stabile Mesophase im Temperaturintervall zwischen 45 °C und 100 °C auf.

**Tabelle III-8: Thermodynamische Daten der Ln-haltigen Mesogene (hergestellt mittels lösemittelfreier Umsetzung) in der Reihenfolge: Temperatur (°C) / Enthalpie (kJ/mol). (Heiz-/Kühlrate: 5 K/min.)**

	2. Heizen		2. Kühlen	
	S→LC	LC→L <sub>ISO</sub>	LC→S	L <sub>ISO</sub> →LC
$[C_{12}mim]_9[TbBr_6]Br_6$	-3,5 / 68,2	101,5 / 3,4	-18,0 / ~ -40	100,9 / -4,0
$[C_{12}mim]_9[DyBr_6]Br_6$	-3,4 / 68,9	101,6 / 3,3	-18,7 / ~ -27	101,0 / -3,5
$[C_{12}mim]_3[TbBr_6]$	~ -6 <sup>a)</sup> / ---	100,7 / 2,3	~ -13 <sup>a)</sup> / ---	99,4 / -1,2
$[C_{12}mim]_3[DyBr_6]$	~ -5 <sup>a)</sup> / ---	104,2 / 1,6	~ -10 <sup>a)</sup> / ---	102,3 / -0,6

S: fester Zustand; LC: flüssigkristalline Phase; L<sub>ISO</sub>: isotrope Flüssigkeit

a) die Temperatur am Wendepunkt des Glasübergangs.

Beim Vergleich der thermischen Eigenschaften der Ln-Mesogene mit denen des reinen  $[C_{12}mim]Br$  sind keine nennenswerten Einflüsse der  $LnBr_3$ -Konzentration auf die Klärpunkttemperatur zu verzeichnen, deren Wert für alle Verbindungen im Bereich von 100 °C liegt. Bei den Übergängen zwischen den festen und flüssigkristallinen Phasen sind die zusammensetzungsabhängigen Unterschiede

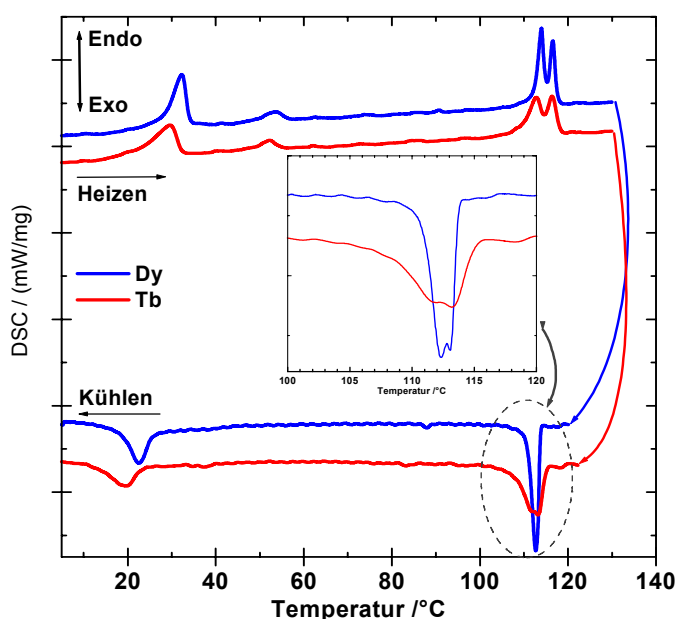


deutlich ausgeprägt. Die Hexabromometallate weisen lediglich einen recht undeutlichen Glasübergang bei ca.  $-5 - -10$  °C auf, während bei den Doppelsalzen die exothermen Teilkristallisationsprozesse und die endothermen Schmelzvorgänge deutlich zu erkennen sind.

Die während der Abkühlsegmente beobachteten Texturen offenbaren die für eine smektische A Phase charakteristischen homeotropen und fächer-förmigen Fragmente. Jedoch kann eine eindeutige Aussage über die Ordnung in den Mesophasen erst nach den intensiven Untersuchungen mittels röntgenographischer Methoden im Kleinwinkelbereich getroffen werden.

Das thermische Verhalten der aus Acetonitril umkristallisierten Hexabromometallate  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$  und  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{TbBr}_6]$  unterscheidet sich deutlich von dem der oben beschriebenen Schmelzen. Das in der Abbildung III-12 dargestellte DSC-Thermogramm illustriert einen komplexeren Polymorphismus, den beide Verbindungen gleichermaßen aufweisen.

Auffällig ist die Aufspaltung des Höchsttemperaturüberganges in zwei thermische



Effekte. Während des Aufheizens wird eine bessere Auflösung dieser Effekte erzielt, verglichen mit dem Abkühlprozess (aufgrund einer leichten Unterkühlung), jedoch war die vollständige Trennung der Signale trotz des Variierens der Heiz-/Kühlrate und Probenmenge erfolglos.

Abbildung III-12: DSC-Thermogramme von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$  und  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{TbBr}_6]$  im Vergleich. (Heiz-/Kühlrate: 5 K/min; geschlossener Al-Tiegel)

Eine weitere Beschreibung wird übersichtlichshalber mit Hilfe der Thermogramme der Dy-Verbindung durchgeführt, während der Vergleich der POM-Aufnahmen das analoge Verhalten der Tb-Verbindung bestätigt. Wie oben erwähnt, ist es möglich, durch die Variierung der Heiz-/Kühlrate zusätzliche Informationen über das thermische Verhalten von Substanzen zu erhalten.

Das Thermogramm in der Abbildung III-13, aufgenommen mit der Heiz-/Kühlrate von 10 K/min, stellt die erste Abkühlkurve (nach dem Aufheizen der Verbindung bis zum isotropen flüssigen Zustand) und die zweite Aufheizkurve dar.

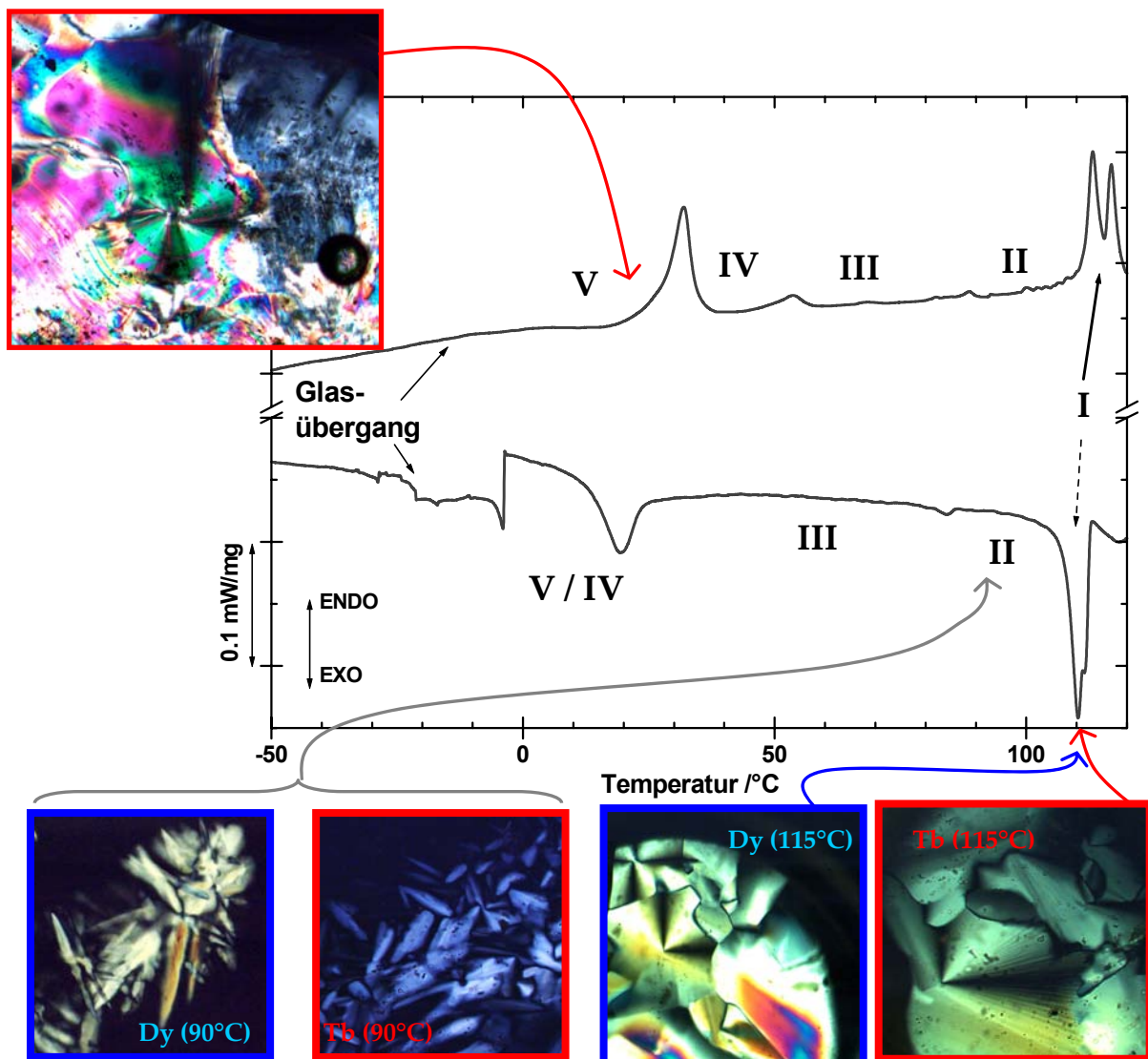


Abbildung III-13: Vollständiges DSC-Thermogramm von  $[C_{12}mim]_3[DyBr_6]$  (10 K/min) mit POM-Aufnahmen von  $[C_{12}mim]_3[DyBr_6]$  und  $[C_{12}mim]_3[TbBr_6]$  ( $100^{\text{fache}}$  Vergrößerung) zur Bestätigung der vorliegenden Flüssigkristallinität.

Während des Kühlens treten fünf thermische Effekte (bei 113,5 °C, ca. 112,5 °C, 83,6 °C, 25,7 °C und ca. -20 °C) auf, der Heizprozess offenbart jedoch sechs davon, die bei Temperaturen von ca. -20 °C, 27,8 °C, 49,9 °C, 112,3 °C und ca. 115,5 °C stattfinden. Die Wahl einer langsamen Heiz-/Kühlrate führt zur Aufklärung dieser Diskrepanz.

Aus dem Vergleich der Abbildungen III-13 und III-14 (links) wird deutlich, dass die beim Aufheizen gut aufgelösten Signale bei 27,8 °C und 49,9 °C während eines schnellen Kühlens (10 K/min) zusammenfallen. Mittels eines langsamen Abkühlprozesses (1 K/min) können die beiden Signale getrennt beobachtet werden.

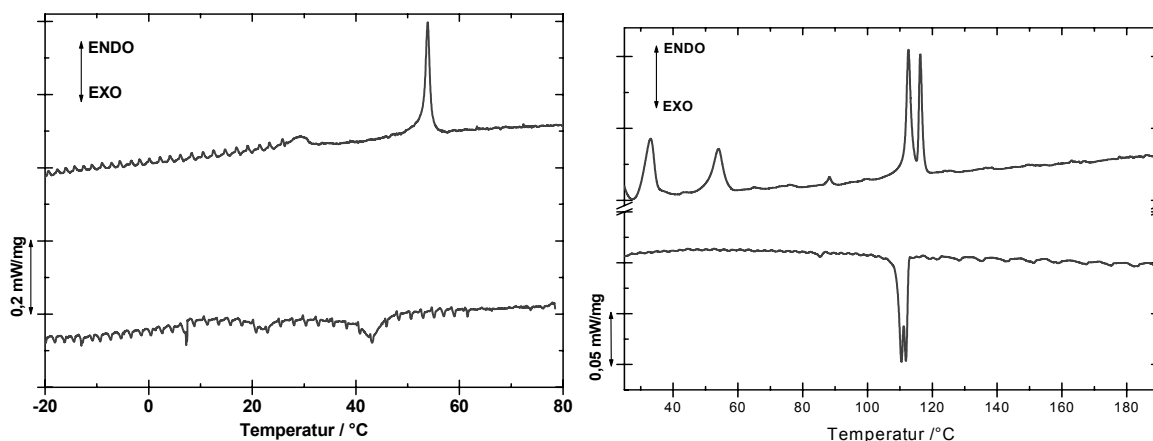


Abbildung III-14: DSC-Thermogramme von  $[C_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$ . Links: Heiz-/Kühlrate 1 K/min,  $T_{\text{max}} = 90$  °C; rechts: Heiz-/Kühlrate 10 K/min,  $T_{\text{max}} = 200$  °C.

Tabelle III-9: Thermodynamische Daten von umkristallisierten  $[C_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$  in der Reihenfolge: Temperatur (°C) / Enthalpie (kJ/mol). (Heiz-/Kühlrate 5 K/min.)

	$[C_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$		$[C_{12}\text{mim}]_3[\text{TbBr}_6]$	
	1. Kühlen	2. Heizen	1. Kühlen	2. Heizen
$L_{\text{ISO}} \leftrightarrow \text{Sm}_I$ <sup>a)</sup>	113,5 / ~ -2,0	115,5 / ~ 2,1	115,1 / ~ -1,6	114,5 / ~ 1,9
$\text{Sm}_I \leftrightarrow \text{Sm}_{II}$ <sup>a)</sup>	112,5 / ~ -2,9	112,3 / ~ 3,1	113,8 / ~ -3,2	110,0 / ~ 3,3
$\text{Sm}_{II} \leftrightarrow \text{Sm}_{III}$	86,3 / -0,09	87,3 / 0,11	<sup>c)</sup>	<sup>c)</sup>
$\text{Sm}_{III} \leftrightarrow \text{Sm}_{IV}$	25,7 / -4,5 <sup>b)</sup>	49,9 / 1,1	~43	47,1 / 0,8
$\text{Sm}_{IV} \leftrightarrow \text{Sm}_V$		27,8 / 4,6	23,5 /	-4,7
$\text{Sm}_V \leftrightarrow \text{Glas}$	~ -20 /--	~ -20 /--	~ -20 /--	~ -20 /--

<sup>a)</sup> Die Energiebeträge wurden mittels Bestimmung der Teilflächen ermittelt, indem die Fläche für  $\text{Sm}_I \leftrightarrow \text{Sm}_{II}$ -Umwandlung ca. 60% der Gesamtfläche beträgt. <sup>b)</sup> Die Energiebeträge konnten nur ungefähr bestimmt werden, denn eine deutliche Änderung der Basislinie findet statt. <sup>c)</sup> Der Effekt ist im DSC-Verlauf wegen des relativ starken Rauschens nicht zu erkennen, jedoch wird unter dem Polarisationsmikroskop das der Dy-Verbindung gleiche Verhalten beobachtet.

Das Aufheizen bis auf 200 °C zeigt keine weiteren Phasenübergänge, jedoch eine stetige Veränderung der Wärmekapazität und leichte Fluktuationen im „isotropen“<sup>\*</sup> flüssigen Bereich (Abb. III-14, rechts). Die POM-Untersuchungen bestätigen, dass der Höchsttemperatur-Übergang dem Klärpunkt anzuordnen ist.

Die POM-Aufnahmen weisen beim schnellen Abkühlen (5 K/min) unter die Klärpunkttemperatur fokal-konische Textur-Fragmente auf, während eine sehr langsame Abkühlrate (0,1-0,3 K/min) zu einer stabilen homeotropen Anordnung und dem erst bei ca. 90 °C beginnenden Bâtonnet-Wachstum führt. Dies deutet auf eine smektische A Anordnung in den Phasen I und II hin. Diese Aussage muss zwar mittels Röntgen-Kleinwinkelstreuung bestätigt werden, jedoch ist der SmA-SmA-Polymorphismus im Prinzip möglich. So wird der SmA-Polymorphismus für einige Alkyltrimethylammonium-tetrachlorometallate der Übergangsmetalle berichtet.<sup>[23]</sup> Über die Ordnung in den Tieftemperatur-Phasen III, IV und V konnten bislang keine aussagekräftige Angaben gemacht werden, denn die Texturen sind nicht eindeutig wegen des Paramorphismus. Die bogenartigen Defekte, die in der abgekühlten Probe nach einem Tag beobachtet werden, deuten auf eine höher geordnete smektische Anordnung oder eine weiche kristalline Phase hin (vgl. Abb. III-13 und Abb. I-15).

### III.5.1.2 $[C_{12}mim]_4[EuBr_6]Br$

Die bei -15 °C auskristallisierte Verbindung  $[C_{12}mim]_4[EuBr_6]Br$  stellt bei Raumtemperatur eine viskose gelbe Substanz<sup>†</sup> dar. Die DSC- und POM-Untersuchungen ergeben, dass die Substanz bei Raumtemperatur flüssigkristallin vorliegt.

---

\* Diese Fluktuationen könnten dadurch erklärt werden, dass die „isotrope“ Flüssigkeit nicht ganz isotrop ist. Schon für wasserfreie n-Alkylammoniumchloride wurde mittels röntgenographischer Untersuchungen festgestellt, dass kleine smektische Domänen trotzdem vorhanden sind. Aus diesem Grund entspricht die Bezeichnung „konventionell isotrop“ bei ionischen Amphiphilen nicht exakt der realen Ordnung der Phase über dem Klärpunkt.<sup>[24]</sup>

† Die gelbe Farbe der Verbindung kann unter anderem durch Eu<sup>II</sup>-Dotierung verursacht werden.<sup>[25]</sup>

Die DSC Kurven weisen zwei endotherme Phasenübergänge (bei  $-3,2\text{ °C}$  ( $S \rightarrow LC$ ) und  $98,2\text{ °C}$  ( $LC \rightarrow L_{ISO}$ ) mit entsprechenden Übergangsenthalpien von  $38,1\text{ kJ/mol}$  bzw.  $2,3\text{ kJ/mol}$ ) während des Aufheizprozesses auf, die beim Abkühlen reversibel sind. Eine leichte Unterkühlung ( $L_{ISO} \rightarrow LC$ :  $97,6\text{ °C}$  mit  $-2,4\text{ kJ/mol}$ ;  $LC \rightarrow S$ :  $-16,6\text{ °C}$  mit  $-30,7\text{ kJ/mol}$ ) verursacht eine Verbreiterung des flüssigkristallinen Bereiches, wobei die Mesophase unter der Schmelzpunkttemperatur lediglich metastabil ist. Die beobachteten Texturen, die sowohl fächerartige als auch homeotrope Fragmente aufweisen, deuten auf die Sm A Phase hin, die im Temperaturintervall zwischen  $-3\text{ °C}$  und  $98\text{ °C}$  thermodynamisch stabil scheint. Während des Aufheizens zeigt die Verbindung eine starke Tendenz zu Homeotropie.

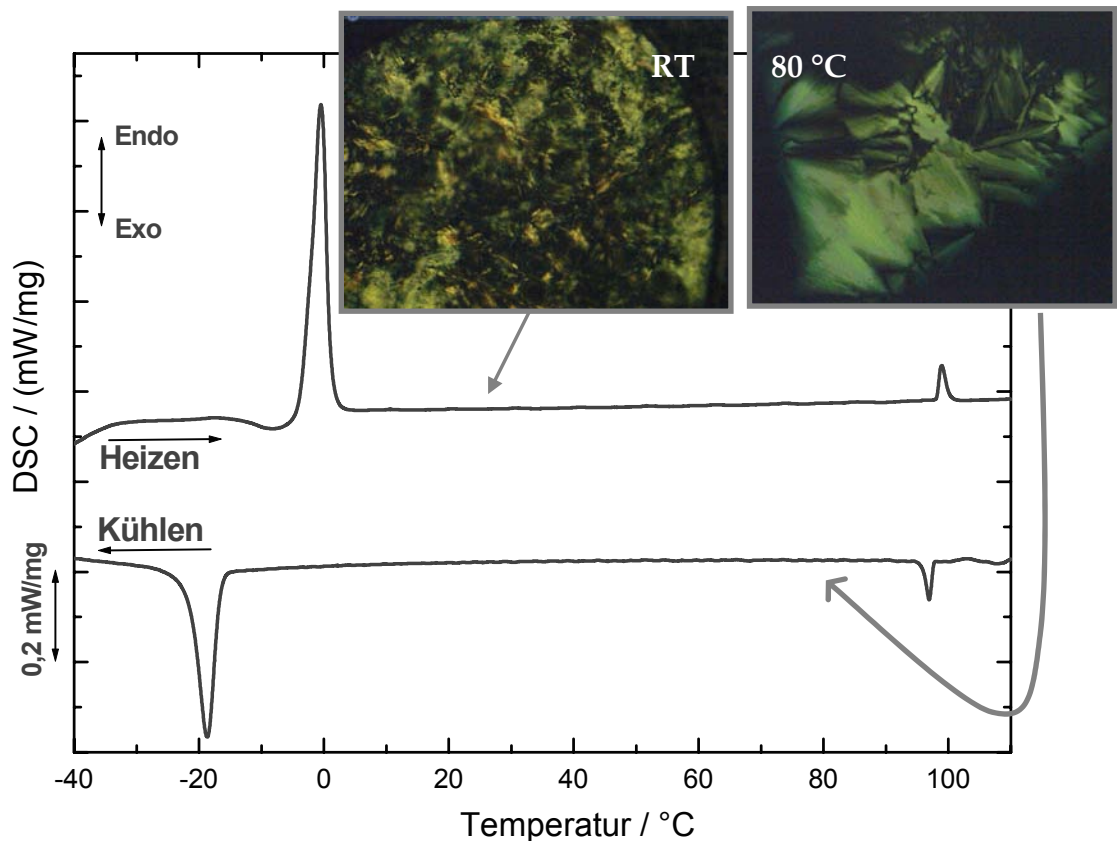


Abbildung III-15: DSC-Thermogramm von  $[C_{12}mim]_4[EuBr_6]Br$  mit entsprechenden POM-Aufnahmen zur Bestätigung der Flüssigkristallinität.

### III.5.2 Mesogene auf mpyr-Basis

#### III.5.2.1 $[C_{12}mpyr]_3[TbBr_6]$ vs. $[C_{12}mpyr]_9[TbBr_6]Br_6$

Das thermische Verhalten der Verbindungen  $[C_{12}mpyr]_3[TbBr_6]$  und  $[C_{12}mpyr]_9[TbBr_6]Br_6$  ist ohne weitere röntgenographische Untersuchungen im Nahwinkelbereich nicht eindeutig interpretierbar, denn es konnten keine aussagekräftige POM-Aufnahmen erhalten werden.

Der Verlauf der DSC-Kurve des Doppelsalzes weist eine große Ähnlichkeit mit dem thermischen Verhalten von reinem  $[C_{12}mpyr]Br$  auf (Abb. III-16).

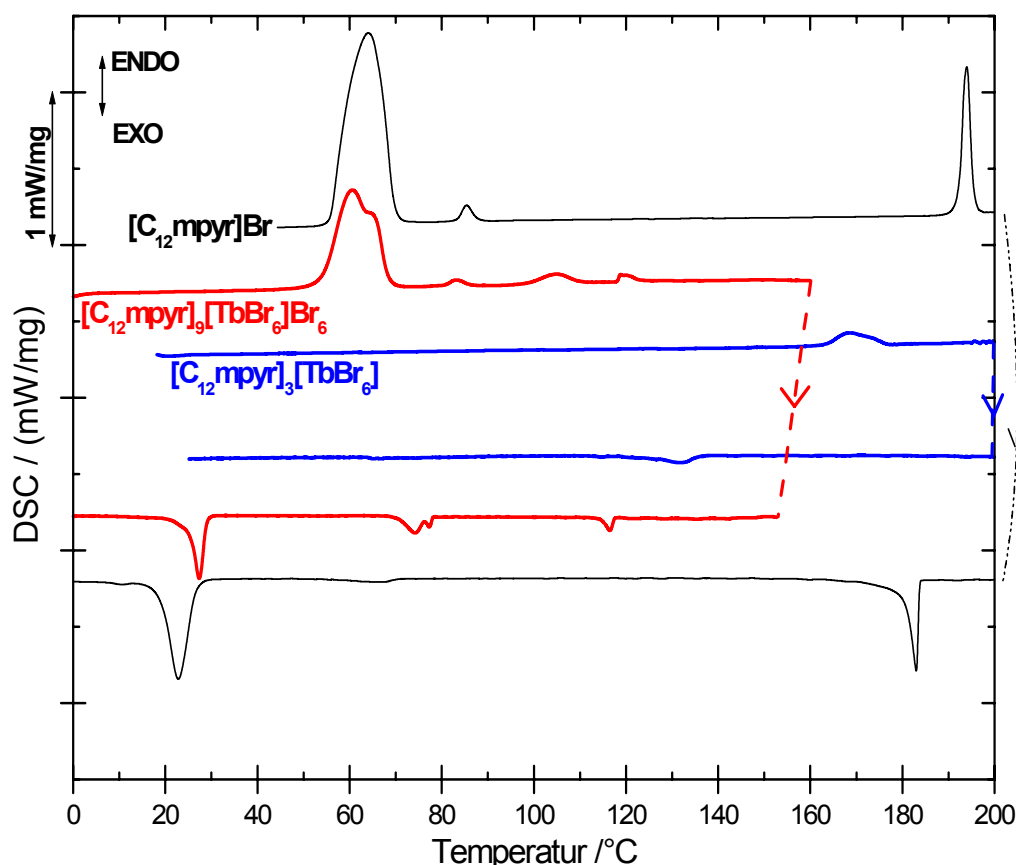


Abbildung III-16: DSC-Thermogramme der ersten Heiz- und Kühlphasen der mpyr-basierten Hexabromoterbiate im Vergleich zu  $[C_{12}mpyr]Br$  (geschlossener Al-Tiegel, 5 K/min).

Beim Aufheizen des Doppelsalzes werden mehrere thermische Effekte detektiert, die beim Abkühlen reversibel sind. Der von einer großen Enthalpie-Änderung begleitete endotherme Phasenübergang ( $T_{\text{onset}} = 54,2 \text{ °C}$ ) ist dem Fließpunkt von  $[C_{12}mpyr]_9[TbBr_6]Br_6$  zu zuschreiben. Die vier weiteren schwachen endothermen

Effekte, die dem Schmelzen folgen, sind während des ersten Aufheizprozesses nur schwer mittels POM zu detektieren. Während der Abkühlphase sind die dem Thermogramm entsprechenden Veränderungen zwar bemerkbar, können jedoch in Hinsicht auf strukturelle Eigenschaften der Phasen nicht gedeutet werden. Beim zweiten Aufheizen des Doppelsalzes wird die für solche Verbindungen typische Schmelzpunktniedrigung beobachtet (vgl. thermisches Verhalten der mpyr-Mesogene, Abschnitt II.3.4). Die während des 2. Heizvorganges erhaltenen POM-Photographien lassen deutlich die leichten Veränderungen in der Schmelze erkennen (Abb. III-17). Obwohl momentan keine Aussagen über die strukturelle Beschaffenheit der Phasen möglich sind, deuten die POM-Untersuchungen auf das Vorhandensein von mesomorphen Zuständen hin.

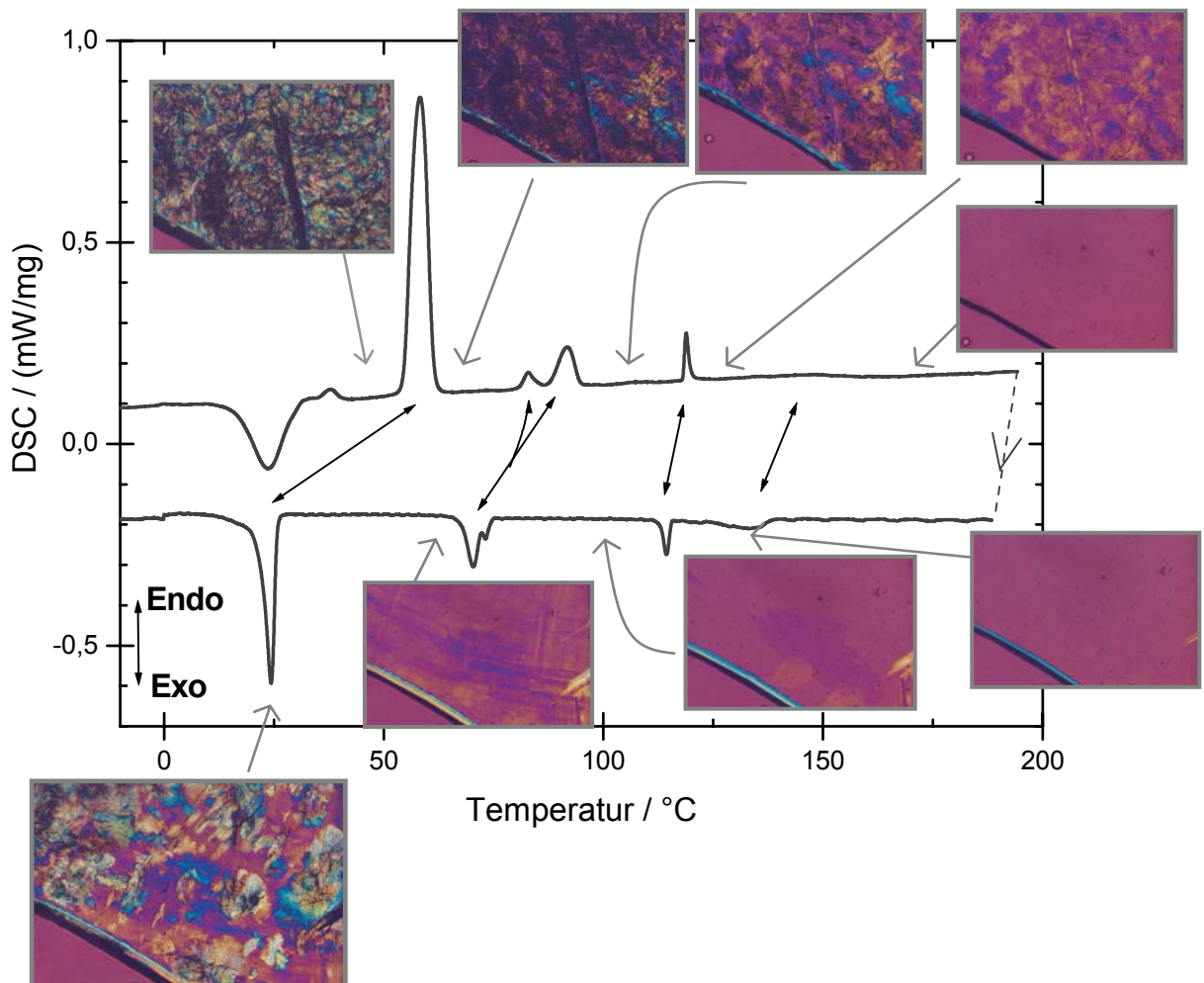


Abbildung III-17: DSC-Thermogramm des Doppelsalzes  $[C_{12}mpyr]_9[TbBr_6]Br_6$  (2. Aufheiz- und 2. Abkühlprozess; 5 K/min) mit entsprechenden POM-Aufnahmen (100<sup>fache</sup> Vergrößerung).

Trotz eines sichtbar einfacheren DSC-Thermogramms ist die Deutung des thermischen Verhaltens von  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_3[\text{TbBr}_6]$  aufgrund der Unvollkommenheit der POM-Aufnahmen ebenfalls erschwert. Die Verbindung zerfließt bei  $163\text{ °C}$  zu einem viskosen Fluid mit undeutlichen anisotropen Fragmenten (Abb. III-18).

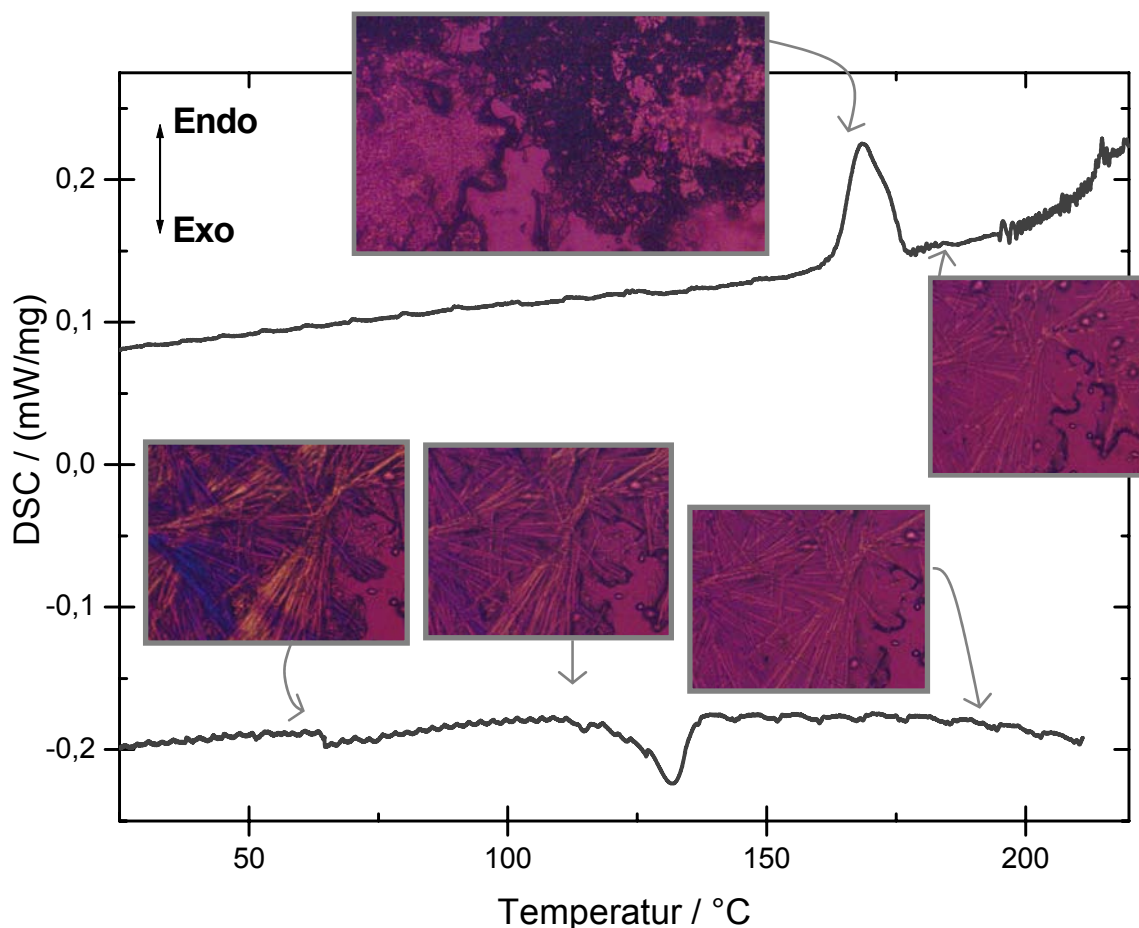


Abbildung III-18: DSC-Thermogramm des Doppelsalzes  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_3[\text{TbBr}_6]$  (2. Aufheiz- und 2. Abkühlprozess;  $5\text{ K}/\text{min}$ ) mit entsprechenden POM-Aufnahmen ( $100^{\text{fache}}$  Vergrößerung).

Erst bei  $215\text{ °C}$  erscheint die Schmelze völlig isotrop. Diese Aufklärung der Phase wird jedoch von einem Zersetzungsprozess begleitet, der im DSC-Verlauf durch den Basislinien-Anstieg und verstärktes Rauschen zu erkennen ist.

Die thermischen Effekte, die während des Kühlens mittels DSC detektiert werden, sind auch unter Mikroskop beobachtbar. Die kleinen energetischen Veränderungen schließen ein Kristallisationsprozess aus und weisen auf eine amorphe Verfestigung hin.



Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Pulver-Diffraktogramme bestätigen diese Aussage. Im Pulver-Diffraktogramm von  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_3[\text{TbBr}_6]$  sind keine Beugungsreflexe vorhanden, die für einen kristallinen Stoff sprechen würden.

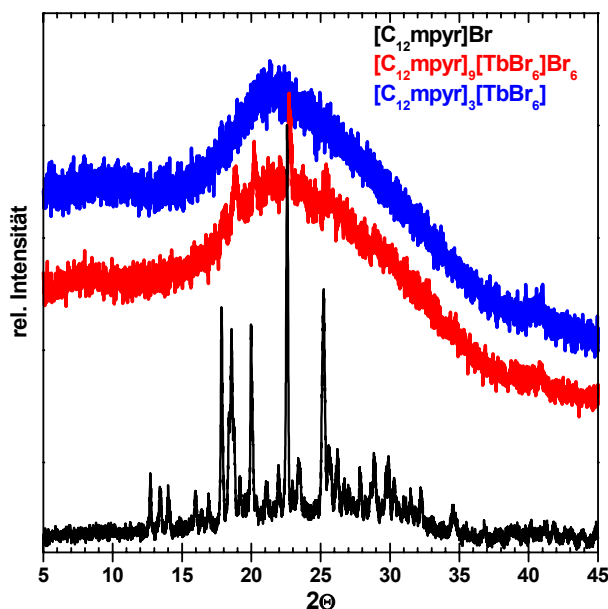


Abbildung III-19: Vergleich der Pulver-Diffraktogramme der mpyr-Mesogene. (Cu  $K_\alpha$ -Strahlung).

Interessant ist die Erkenntnis, dass das Diffraktogramm des Doppelsalzes schwache Beugungsreflexe aufweist, deren Positionen mit den Reflexen eines kristallinen  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$  übereinstimmen.

Damit ist eine weitere Bestätigung der Annahme, dass die  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]\text{Br}$ -Domänen im Doppelsalz ausgebildet werden, erbracht.

### III.5.2.2 $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$

Die Untersuchung des Doppelsalzes  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$  mittels DSC und POM offenbart ein dem bereits besprochenen Doppelsalz  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$  sehr ähnliches thermisches Verhalten. In diesem Beispiel ist die Identifizierung der thermischen Vorgänge ebenfalls nicht möglich. Aufgrund der Notwendigkeit, die Substanz bei der Probenvorbereitung zwischen zwei Objektträgern abzukleben, kann keine Probenmanipulation zur Erhaltung eindeutiger Texturen und zur Beurteilung der Phasenkonsistenz stattfinden. Der ausgeprägte Paramorphismus trägt zu der Problematik bei. Der hohe Enthalpiewert (84,5 kJ/mol) des Phasenüberganges bei 55,7 °C weist jedoch auf das Schmelzen der Substanz hin, während die schwachen thermischen Effekte bei höheren Temperaturen vielmehr durch kleine strukturelle Veränderungen verursacht werden.

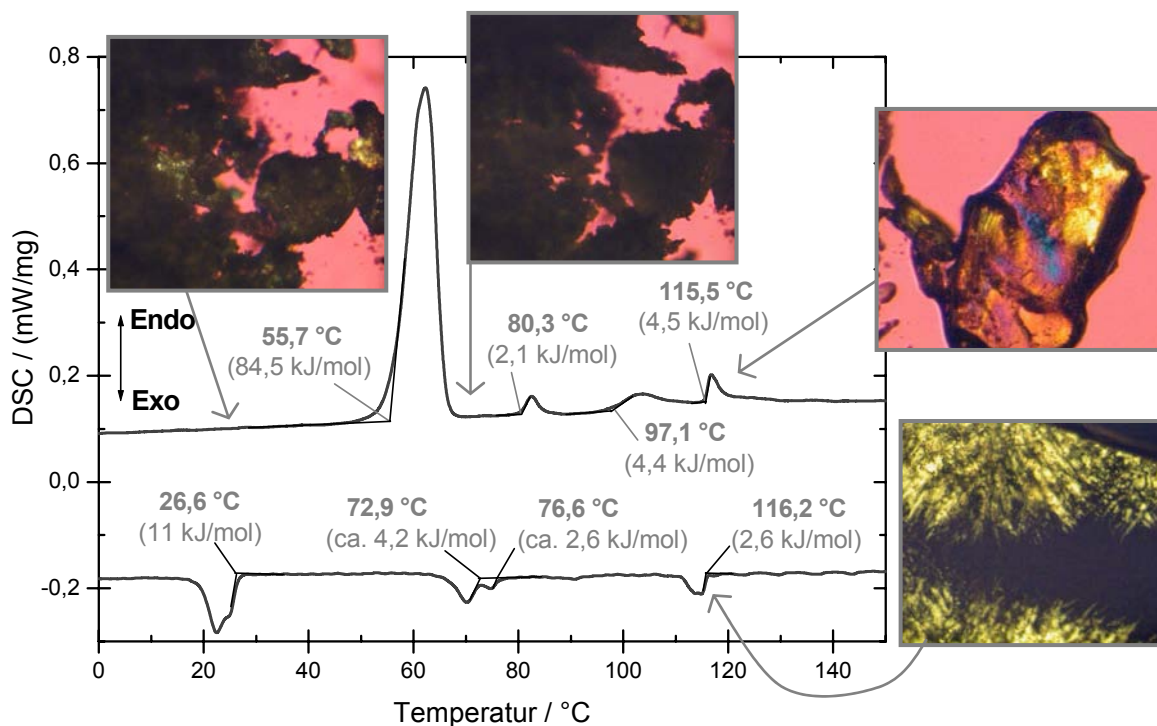


Abbildung III-20: DSC-Thermogramm des Doppelsalzes  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$  (2. Aufheiz- und 2. Abkühlprozess; 5 K/min) mit entsprechenden POM-Aufnahmen (100fache Vergrößerung).

### III.6 Lumineszentes Verhalten

Nach den schwingungsspektroskopischen und zum Teil strukturellen Charakterisierungen der Ln-haltigen mesomorphen Substanzen kann ihr lumineszentes Verhalten unter Berücksichtigung der lokalen Umgebung der Emissionszentren besprochen werden. Grundsätzlich ist der Einfluss des Ligandenfeldes auf die Aufspaltung der f-Zustände eher gering, während die Spin-Bahn-Kopplung eine wichtige Rolle beim Zustandekommen der Parität-verbotenen f-f-Übergänge übernimmt. Das Mixen der verschiedenen J-Zustände (*engl.*: J-mixing) beeinflusst dabei die J-Auswahlregeln\*.<sup>[26]</sup>

\* Allgemeine Auswahlregel für  $4f^n$ -Übergänge (Russel-Saunders-Näherung):  $\Delta J \leq 6$ ;  $\Delta S = 0$ ;  $\Delta J \leq 6$ .

Spezifische Auswahlregel für Ln-Ionen mit gerader Elektronenzahl:

- 1)  $J = 0 \leftrightarrow J = 0$  (verboten),
- 2)  $J = 0 \leftrightarrow J = 1, 3, 5$  (eher schwach),
- 3)  $J = 0 \leftrightarrow J = 2, 4, 6$  (hypersensitiv, umgebungsabhängig, können sehr hohe Intensität aufweisen).<sup>[26]</sup>

Im Prinzip ist die erste Koordinationssphäre der Ln-Ionen in den zu besprechenden Verbindungen identisch und besteht aus sechs oktaedrisch angeordneten Bromid-Ionen. Die zweite Koordinationssphäre, gebildet von mim- bzw. mpyr-basierten Kationen, und die Konzentration der Lumineszenz-Zentren variieren jedoch und können das Lumineszenzverhalten beeinflussen.<sup>[27]</sup>

### III.6.1 Tb-haltige Verbindungen

Tb<sup>III</sup>-Ion (4f<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration) ist als ein effizientes Emissions-Zentrum für grüne Lumineszenz bekannt, die durch die elektronischen Übergänge aus dem <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-Niveau in das <sup>7</sup>F<sub>J</sub>-Multiplett des Grundzustandes hervorgerufen wird.<sup>[26]</sup> Die Intensität eines Lumineszenz-Prozesses hängt vor allem von einer effizienten Absorption (optischen Anregung) der Anregungsstrahlung ab. Die Ln-Ione sind jedoch bekannt für ihre schwachen Absorptionskoeffizienten bezüglich der elektronischen f-f-Übergänge. Das Tb<sup>III</sup>-Ion kann trotzdem mittels der fernen UV-Strahlung (ca. 250 nm) gut angeregt werden, denn es weist eine der niedrigsten energetischen (neben Ce<sup>III</sup> und Pr<sup>III</sup>) 4f<sup>n</sup>→4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup>-Übergänge auf. Die früheren Untersuchungen der [LnBr<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Komplexe ergaben den Wert von 36000 cm<sup>-1</sup> (ca. 278 nm) in Hinsicht auf die niedrigste f-d-Absorptionsenergie des Tb-Ions.<sup>[28]</sup> Die Form und Energie der f-d-Bande kann in Abhängigkeit der Symmetrie des Wirtsgitters variieren, hervorgerufen durch eine unterschiedliche Aufspaltung der d-Orbitale.<sup>[29]</sup>

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Tb-haltigen Mesogene weisen in der Tat eine typische grüne Lumineszenz auf, hervorgerufen durch die Anregung mit UV-Strahlung der Wellenlänge 254 nm (Abb. III-21, a-c, e, f).

Bemerkenswert ist dabei die beobachtete Intensitätsabnahme in der Reihe [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[TbBr<sub>6</sub>] > [C<sub>12</sub>mim]<sub>9</sub>[TbBr<sub>6</sub>]Br<sub>6</sub> > [C<sub>12</sub>mpyr]<sub>3</sub>[TbBr<sub>6</sub>] > [C<sub>12</sub>mpyr]<sub>9</sub>[TbBr<sub>6</sub>]Br<sub>6</sub>. Die allgemeinen Tendenzen sind die steigende Leuchtkraft mit steigender Tb-Konzentration und mit Auswahl eines Lumineszenz-aktiven Kations auf mim-Basis.

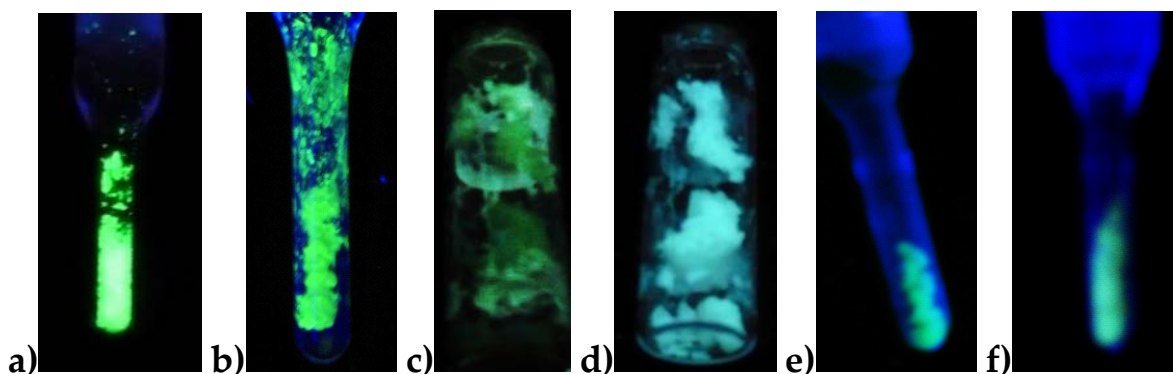


Abbildung III-21: Lumineszenzverhalten der Tb-haltigen Mesogene: a) umkristallisiertes  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{TbBr}_6]$  (254 nm); b) direkt hergestellte  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{TbBr}_6]$ -Schmelze (254 nm), c)  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$  (254 nm), d)  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$  (366 nm) e)  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_3[\text{TbBr}_6]$ -Schmelze (254 nm); f)  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$  (254 nm).

Diese Beobachtungen deuten auf eine gute Abschirmung der Tb-Ionen voneinander, wodurch das Konzentrationsquenching vermieden wird, und einen effizienteren Anregungsprozess durch Anwesenheit der 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-Kationen. Die Anregung mit einer langwelligen UV-Strahlung (366 nm) führt allgemein zur Senkung der Intensität der Tb-Lumineszenz, was in Übereinstimmung mit einer schlechteren Aktivierung der Ln-Ionen in diesem Spektralbereich steht. Im Falle des Doppelsalzes  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$  wird bei diesen Bedingungen die weißliche Lumineszenz von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  sichtbar (Abb. III-21, d).

Die Emissionsspektren der mim-basierten Salze weisen die gleichen Aufspaltungsmuster und Intensitätsverhältnisse der Banden auf (Abb. III-22, rechts), infolgedessen kann die gleiche lokale Umgebung der lumineszenten Zentren angenommen werden. Jedoch ist eine leichte Veränderung in der Form und der Energie der f-d-Bande zu beobachten, die ihrerseits auf kleine Symmetrie-Unterschiede zwischen  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{TbBr}_6]$  und  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{TbBr}_6]\text{Br}_6$  hindeuten würden.

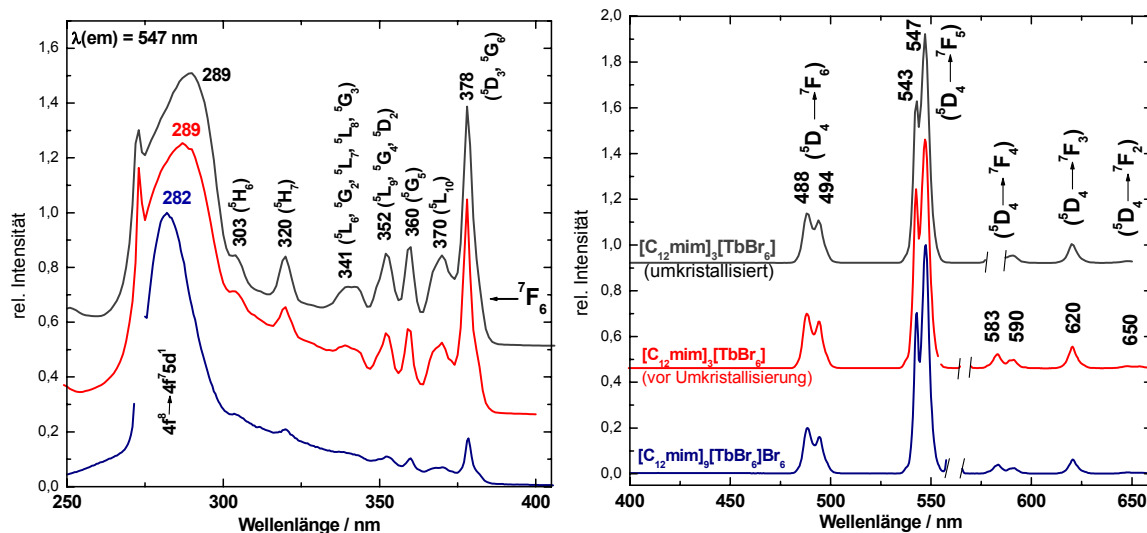


Abbildung III-22: Normierte Anregungsspektren für Emission bei 547 nm (links) und Emissionsspektren bei der Anregung  $4f^75d^1$ -Zustand (rechts) der Tb-haltigen mim-Salze im Vergleich.

Die Emissionsspektren der Tb-Mesogene auf Pyrrolidinium-Basis entsprechen denen der mim-Salze (Abb. III-23, rechts). Interessant ist die Tatsache, dass die Form und die Energie der f-d-Banden in den mpyr-Salzen mit dem mim-Doppelsalz übereinstimmen (Abb. III-23, links).

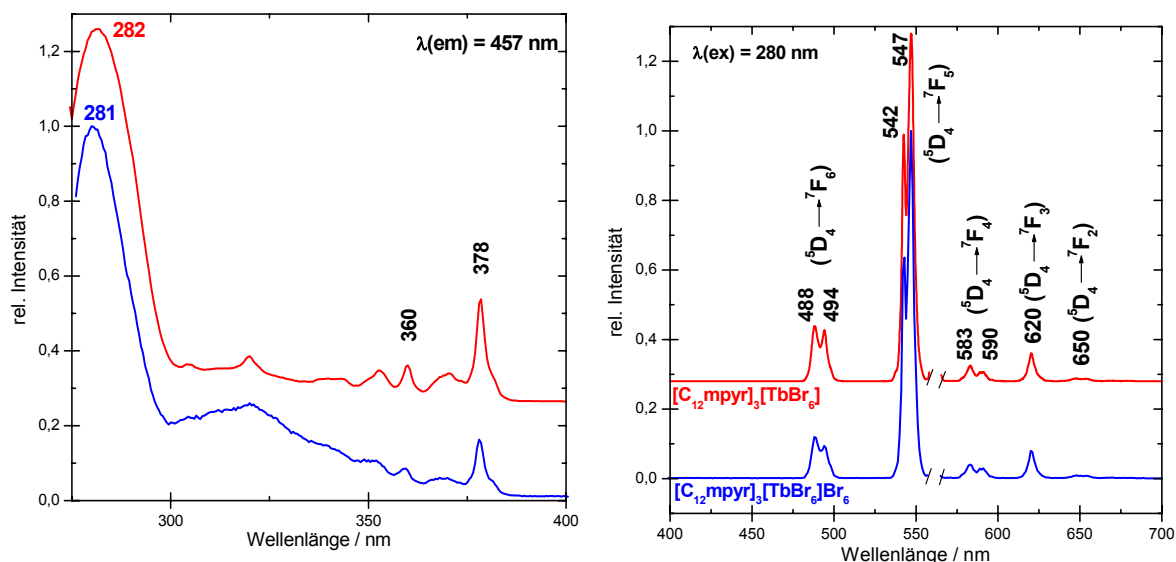


Abbildung III-23: Normierte Anregungsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) der Tb-haltigen mpyr-Salze im Vergleich.

Die im Vergleich zu mpyr-Salzen bedeutend intensivere Lumineszenz der mim-Systeme weist auf einen besseren Anregungsprozess hin, basierend auf dem „Antennen-Effekt“ des aromatischen Kations. Die Energieübertragung von einem

angeregten Zustand des Kations zu einem angeregten Tb<sup>III</sup>-Level scheint eine wichtige Rolle zu spielen, obwohl keine chemische Bindung zwischen dem Sensibilisator\* und dem Aktivator<sup>†</sup> vorhanden ist.

Alle erwähnten Tb-haltigen Mesogene weisen eine lange Lebensdauer des angeregten <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-Niveaus im Bereich von 3-4 ms auf, wobei die mim-Verbindungen mit 3,3 ms für das Doppelsalz und 3,7 ms für [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[TbBr<sub>6</sub>] kleinere Werte, verglichen mit mpyr-Salzen (4,4 ms für Doppelsalz und 4,0 ms für [C<sub>12</sub>mpyr]<sub>3</sub>[TbBr<sub>6</sub>]) offenbaren. Die Tatsache, dass die mim-Salze während der Lumineszenz-Messungen flüssigkristallin vorlagen, erklärt diese Diskrepanz.

### III.6.2 Dy-haltige Verbindungen

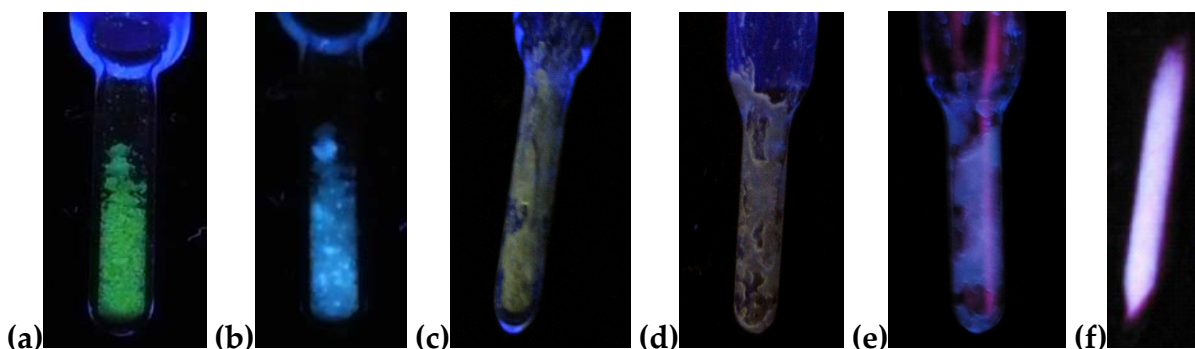
Das Lumineszenzverhalten des Dy<sup>III</sup>-Ions (4f<sup>9</sup>-Elektronenkonfiguration) wird dominiert von intensiven Emissionen im blauen und gelben Abschnitt des sichtbaren Spektrums, hervorgerufen von elektronischen Übergängen <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> bzw. <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>. Der letztgenannte Übergang wird aufgrund seiner hypersensitiven Natur ( $\Delta J = 2$ ) stark von der Umgebung beeinflusst.<sup>[30]</sup> Dadurch kann die Lumineszenzfarbe zwischen weißlich und gelb (falls Hypersensitivität begünstigt) variieren. Meistens beruht die resultierende Farbe der Emission auf dem Intensitätsverhältnis der wichtigsten Übergänge  $I(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}) / I(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2})$ , wobei die oft gewünschte weiße Lumineszenz durch eine geeignete Wahl der Bedingungen erhalten werden kann.<sup>[31]</sup> Im Gegensatz zum Tb<sup>III</sup>-Ion ist eine effiziente direkte Anregung von Dy<sup>III</sup> mit konventioneller UV-Lampe nicht möglich, denn die erlaubten CT-Übergänge des Dy-Ions liegen im Bereich um 200 nm. Der Sensibilisierungsprozess durch Wirtsgitteranregung<sup>[32]</sup> bzw. Fremdion-Dotierung<sup>[33]</sup> bietet eine geeignete Alternative. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dy-haltigen Verbindungen weisen

---

\* Sensibilisator (*engl.*: sensitizer) ist meistens ein Metall-Ion oder ein mit einem  $\pi$ -System ausgestattetes Ligand, das eine starke Absorption im breiten spektralen Bereich aufweist und die Anregungsenergie effektiv an das gewünschte, jedoch schwach absorbierende Lumineszenz-Zentrum überträgt.<sup>[34]</sup>

† Aktivator (*engl.*: activator) ist das durch den Sensibilisierungsprozess angeregte Lumineszenz-Zentrum, das die Anregungsenergie in Form eines Photons freigibt.<sup>[34]</sup>

einerseits eine gelbe Lumineszenz beim Anregen mit dem kurzwelligen Modus einer konventionellen UV-Lampe (254 nm) auf (vgl. Abb. III-24, a, c und d), während die langwellige UV-Strahlung (366 nm) andererseits eine weißliche Emissionsfarbe erscheinen lässt (vgl. Abb. III-24, b und e). Dieses Verhalten wird bei beiden untersuchten Verbindungen beobachtet. Der Einfluss der Dy-Konzentration in  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$  und  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{DyBr}_6]\text{Br}_6$  ist dabei den analogen Tb-haltigen Verbindungen entsprechend\*.



**Abbildung III-24: Lumineszenzverhalten der Dy-haltigen Mesogene in Abhängigkeit von Anregungswellenlänge, verglichen mit reinem  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ : umkristallisiertes  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$ , angeregt bei 254 nm (a) bzw. 366 nm (b); direkt hergestellte  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$ -Schmelze, angeregt bei 254 nm (c);  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{DyBr}_6]\text{Br}_6$ -Schmelze, angeregt bei 254 nm (d) bzw. 366 nm (e);  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ , angeregt bei 366 nm (f).**

Die Abhängigkeit der Lumineszenzfarbe von der Anregungswellenlänge wird aus den aufgenommenen Anregungs- und Emissionsspektren deutlich (Abb. III-25 – III-27). Durch die Anregung mit der kurzwelligen UV-Strahlung (254 nm) resultiert ein typisches  $\text{Dy}^{\text{III}}$ -Spektrum aus dem angeregten  $^4\text{F}_{9/2}$ -Zustand mit der ausgeprägten Bande des hypersensitiven ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ )-Übergangs, übereinstimmend mit der gelben Lumineszenz-Farbe (Abb. III-25, links). Die Übergänge  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$  bei 483 nm und  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  bei 666 nm sind währenddessen deutlich weniger intensiv. Das Zustandekommen dieser Emission könnte durch die Energieübertragung von dem  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ -Kation, der im Bereich 200-300 nm eine starke Absorption aufweist, verursacht gewesen sein.<sup>[2],[35]</sup> Die Anregung mit langwelliger Strahlung (z. B. 352 nm

\* Diese Aussage ist qualitativ, denn die Bestimmung der Quantenausbeuten und quantitative Intensitätsmessungen stehen noch aus.

bzw. 366 nm) führt zu einer zusätzlichen breiten Emissionsbande im blauen Bereich (Abb. III-25, rechts), die in einer guten Übereinstimmung mit der Lumineszenz von  $[C_{12}mim]Br$  steht (Abb. III-27, links). Dabei wird die Bande des  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs bei 480 nm zum Teil überdeckt.

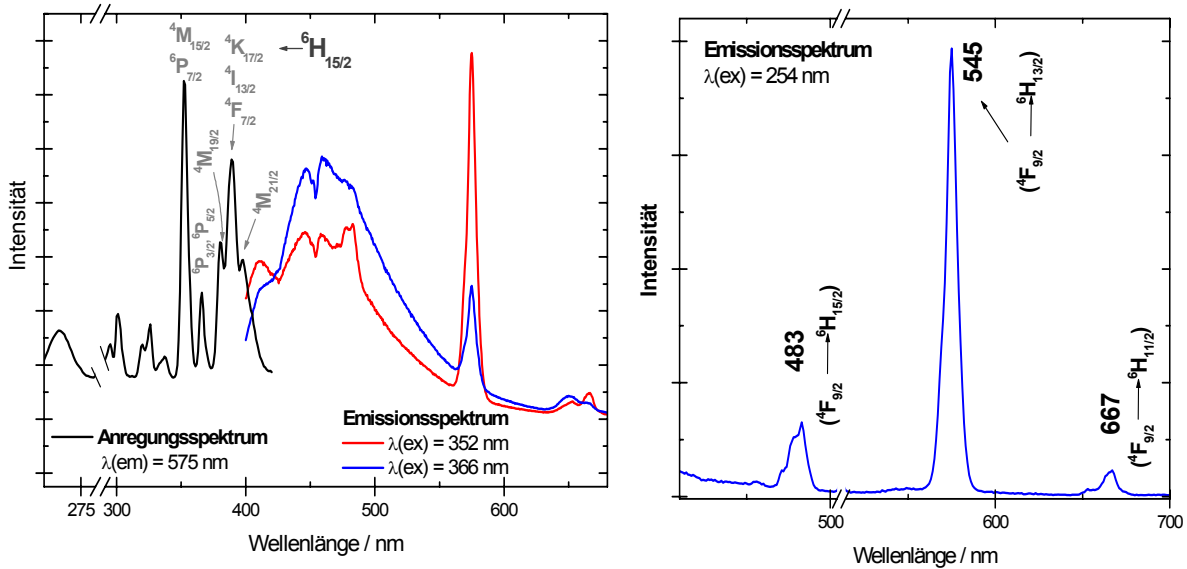


Abbildung III-25: Lumineszentes Verhalten von  $[C_{12}mim]_3[DyBr_6]$ , hervorgerufen durch langwellige (links) bzw. kurzwellige (rechts) UV-Strahlung.

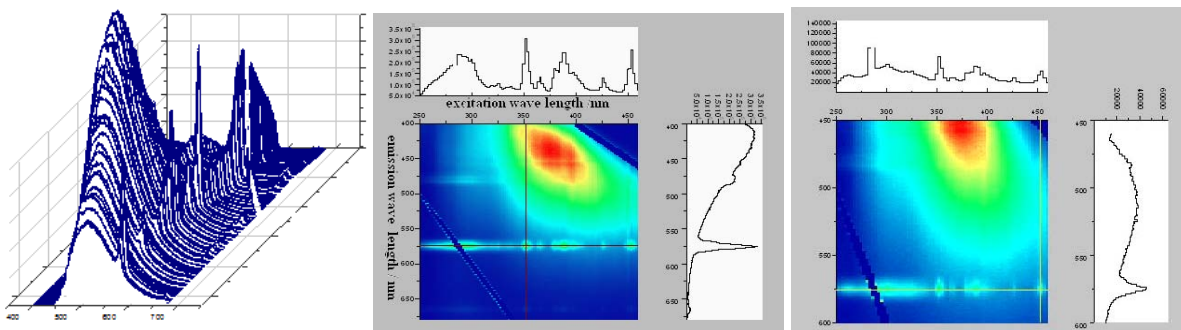


Abbildung III-26: Lumineszentes Verhalten der Dy-haltigen Mesogene in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge: 3d-Spektrum von  $[C_{12}mim]_3[DyBr_6]$  (links); Anregung-vs.-Emission-Spektrum von  $[C_{12}mim]_3[DyBr_6]$  (Projektion des 3d-Spektrums) (Mitte); Anregung-vs.-Emission-Spektrum von  $[C_{12}mim]_9[DyBr_6]Br_6$ .

Anhand der 3D-Spektren (Abb. III-26) ist deutlich zu erkennen, dass schon eine kleine Veränderung der Anregungswellenlänge das Blau/Gelb-Intensitätsverhältnis beeinflusst, so dass eine resultierende Lumineszenzfarbe leicht variiert werden kann.



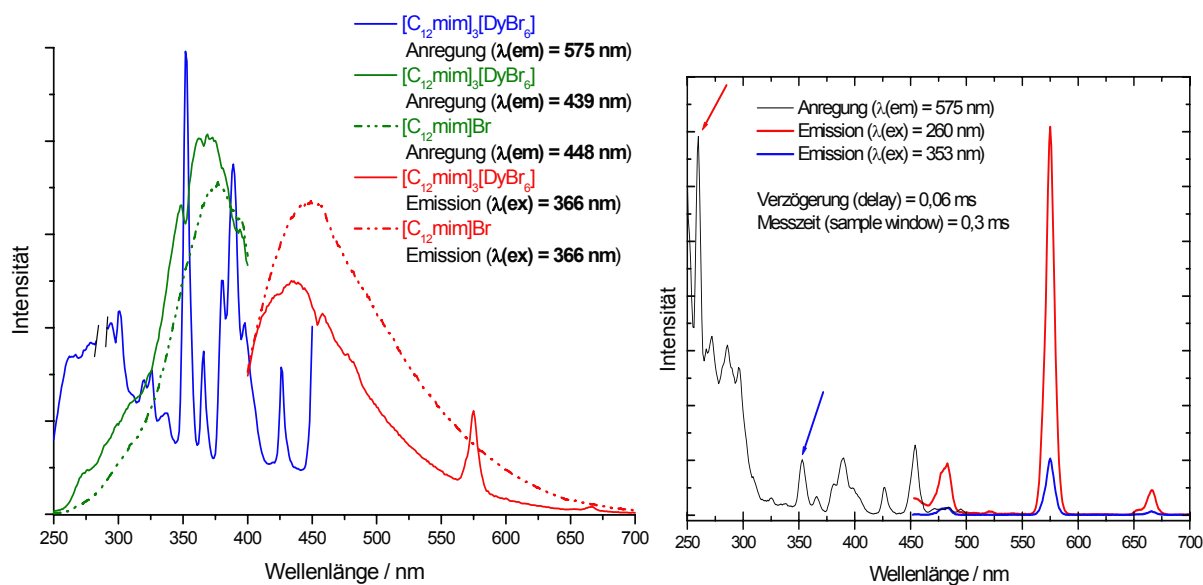


Abbildung III-27: Links: Lumineszenz Verhalten von [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[DyBr<sub>6</sub>] im Vergleich zu [C<sub>12</sub>mim]Br („steady-state“-Spektren); rechts: Phosphoreszenzspektren von [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[DyBr<sub>6</sub>].

Die durchgeführten Phosphoreszenz-Messungen weisen unabhängig von der Anregungswellenlänge ausschließlich die Dy<sup>III</sup>-Lumineszenz auf, weil die [C<sub>12</sub>mim]<sup>+</sup>-Emission wegen der zu kurzen Lebensdauer mittels vorhandener Ausstattung nicht mehr detektierbar ist. Die Messung der Emissionsabnahme in Abhängigkeit von der Zeit ergibt für die Lebensdauer des <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>-Zustandes die Werte 47 μs und 46 μs im Falle von [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[DyBr<sub>6</sub>] bei RT bzw. 70 °C, während die Kurvenanpassung beim monoexponentielle Abfall der Emissionsintensität des Doppelsalzes [C<sub>12</sub>mim]<sub>9</sub>[TbBr<sub>6</sub>]Br<sub>6</sub> einen Wert von 53 μs liefert.

### III.6.3 Eu-haltige Verbindungen

Das Lumineszenzverhalten von Europium-haltigen Verbindungen hängt von der Oxidationsstufe und Umgebung des Eu-Ions stark ab. Während das Eu<sup>III</sup>-Ion für seine rote Lumineszenz, basierend auf f-f-Übergängen (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>) bekannt ist, kann die Emissionsfarbe des divalenten Europium-Ions, dessen Lumineszenz von d → f-Übergängen verursacht wird, variieren. Die Laport-erlaubten 4f<sup>n</sup> ↔ 4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup>-Übergänge sind intensiv und erscheinen als breite Banden im Spektrum, wobei die

Absorptions- und Emissionswellenlängen Ligandenfeld-abhängig sind. Dadurch kann sich die  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Lumineszenz zwischen Nah-UV und gelbem spektralen Bereich befinden, wobei die blaue Emission von kommerzieller Bedeutung ist.<sup>[26]</sup> Aus diesem Grund entstand das Interesse an den  $\text{EuBr}_2/\text{ILC}$ -Systemen. Die ersten Resultate, die an den niedrigkonzentrierten  $\text{EuBr}_2/[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ -Systemen erhalten wurden, zeigten zwar das thermische Lumineszenzquenching, jedoch wies die intensive blaue Emission bei 77 K auf die Stabilität des  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Ions in solch niedrig konzentrierten Schmelzen hin (vgl. Abb. III-28, a).<sup>[2]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeit weiterführenden Studien an höher konzentrierten Systemen offenbaren die Instabilität von  $\text{Eu}^{\text{II}}$  in verwendeten ionischen Mesogenen (vgl. Fußnote auf der Seite 81), in Folge deren die  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -haltigen Verbindungen  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$  und  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$  erhalten werden können.

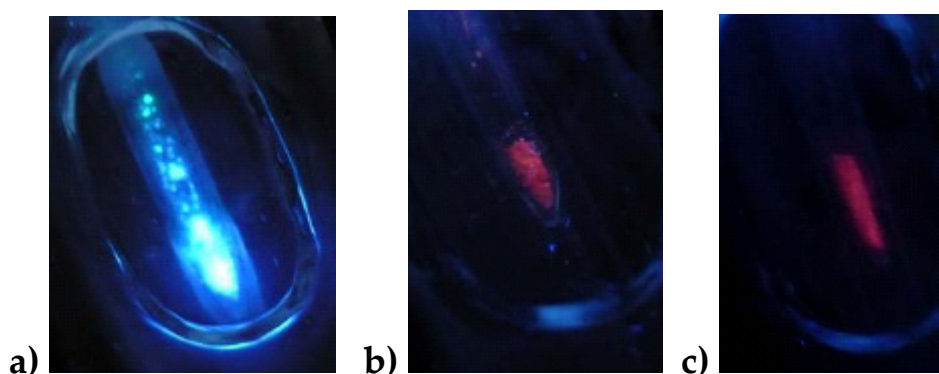
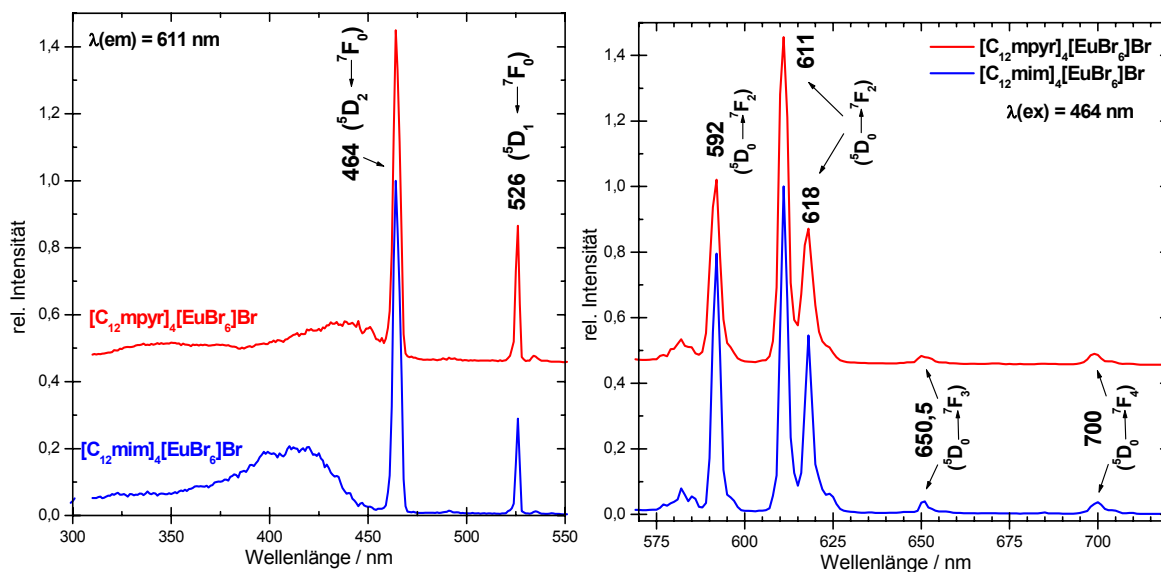


Abbildung III-28: Lumineszenzverhalten der Eu-haltigen Verbindungen bei 77 K ( $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ ):  
 a)  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Lumineszenz von dem mit  $\text{EuBr}_2$  dotierten  $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ ; b)  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Lumineszenz von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$ ; c)  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Lumineszenz von  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$ .

Für beide Verbindungen ( $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$  und  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$ ) ist bei Raumtemperatur keine Lumineszenz detektierbar. Dieses Lumineszenzquenching könnte auf einem der zwei folgenden Prozesse beruhen. Für das Hexabromoeuropat(III)-Komplex wird das energetisch niedrigste Niveau des CT-Übergangs im Bereich von 400 nm – 410 nm berichtet.<sup>[36]</sup> Zudem liegt die  $f \rightarrow d$ -Absorption des  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Ions in einigen bromidischen Wirtsgittern in demselben spektralen Bereich (z. B. 400 nm in  $\text{KBr}:\text{Eu}^{\text{II}}$  bzw. 410 nm in  $\text{NaBr}:\text{Eu}^{\text{II}}$ ).<sup>[37]</sup> Somit kann

das Lumineszenzquenching von  $\text{Eu}^{\text{III}}$  aufgrund des niedrig liegenden CT-Übergangs und/oder wegen der  $\text{Eu}^{\text{II}}\text{-Eu}^{\text{III}}$ -Ladungsübertragung\* zustande kommen.<sup>[30],[38],[39]</sup>

Die rote  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Emission kann bei beiden auf 77 K gekühlten Verbindungen beobachtet werden (vgl. Abb. III-28, b und c). Die Lumineszenzspektren, die an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Proben aufgenommen wurden, weisen typische  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ -Übergänge ( $J = 1, 2, 3, 4$ ) auf (Abb. III-29).

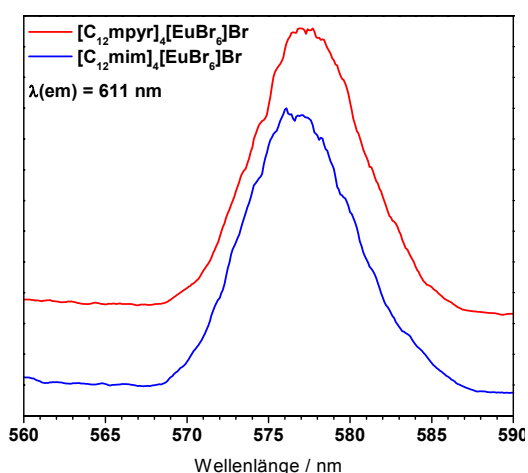


**Abbildung III-29: Lumineszentes Verhalten der Eu-haltigen Mesogene bei 77 K: normierte Anregungsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts).**

Wie bereits erwähnt, können  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Lumineszenzspektren einige Informationen über die Umgebung des Emissionszentrums liefern. Während die Intensität der magnetischen Dipolübergänge ( $\Delta J = 1, 3, 5$ ) relativ wenig von der Ligandenumgebung beeinflusst wird, ist die Intensität der elektronischen Dipolübergänge ( $\Delta J = 2, 4$ ) sehr sensitiv zu der chemischen Natur der Liganden und der Symmetrie des Systems.<sup>[40]</sup> Die gleiche Form der  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Banden und ähnliche ( $^7\text{F}_2 / ^7\text{F}_1$ )-Intensitätsverhältnisse in den Emissionsspektren der beiden Verbindungen sind deutliche Hinweise auf die vergleichbare  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Umgebung. Die  $I(^7\text{F}_2) / I(^7\text{F}_1)$ -Werte, die bei 1,25 für  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$  und bei 1,4 für  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$  liegen, sind mit dem Wert 1,4 für  $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}_6$  vergleichbar<sup>[35]</sup> und korrelieren mit den

\* Eine  $\text{Eu}^{\text{II}}$ -Verunreinigung (Dotierung) kann nicht ausgeschlossen werden.

Informationen aus der Einkristallstrukturbestimmung und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in Hinsicht auf die nahezu idealen  $[\text{EuBr}_6]^{3-}$ -Oktaeder. Die relativ niedrige Intensität der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Banden erklärt das eher schwache Leuchten der Verbindungen unter der UV-Lampe.



**Abbildung III-30: Vergößerter Ausschnitt aus den Anregungsspektren:  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Übergänge (Kurven sind geglättet.)**

Außerdem ist der „streng verbotene“  ${}^7\text{F}_0 \leftrightarrow {}^5\text{D}_0$ -Übergang des  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Ions als sehr schwache Bande im Anregungsspektrum detektierbar. Da sowohl der angeregte  ${}^5\text{D}_0$  als auch der Grundzustand  ${}^7\text{F}_0$  einfachentartet sind, kann die Untersuchung des spektralen Bereiches zwischen 560 nm – 590 nm unter anderem Rückschlüsse auf Anzahl der  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Spezies geben. [26], [35], [41]

Die Beobachtung einer sehr schwachen symmetrischen Bande in Anregungsspektren der beiden Verbindungen deutet auf das Vorhandensein nur einer  $\text{Eu}^{\text{III}}$ -Spezies hin (Abb. III-30).

Die Untersuchungen des Intensitätsabfalls der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Banden ergeben für die Lebensdauer des  ${}^5\text{D}_0$ -Zustandes bei 77 K die Werte von 2,6 ms ( $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$ ) und 2,2 ms ( $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}$ ).

### III.7 Magnetisches Verhalten von $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$

Die Untersuchung des magnetischen Verhaltens (sowohl temperatur- als auch feldabhängig) wird an der Verbindung  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$  durchgeführt (Abb. III-31), denn das  $\text{Dy}^{\text{III}}$ -Ion ist bekannt für ein großes magnetisches Moment und hohe magnetische Anisotropie.<sup>[42]</sup> Für das magnetisch aktive  $\text{Dy}^{\text{III}}$  mit  $4f^9$ -

Elektronenkonfiguration ergibt die Berechnung des effektiven magnetischen Moments den Wert  $\mu_{\text{eff}} = 10,6 \text{ B.M.}$ <sup>[43]</sup> Das experimentell bestimmte magnetische Moment an einer nicht-orientierten Probe ergibt einen kleineren Wert von  $9,7 \text{ B.M.}$  (Abb. III-31, e).

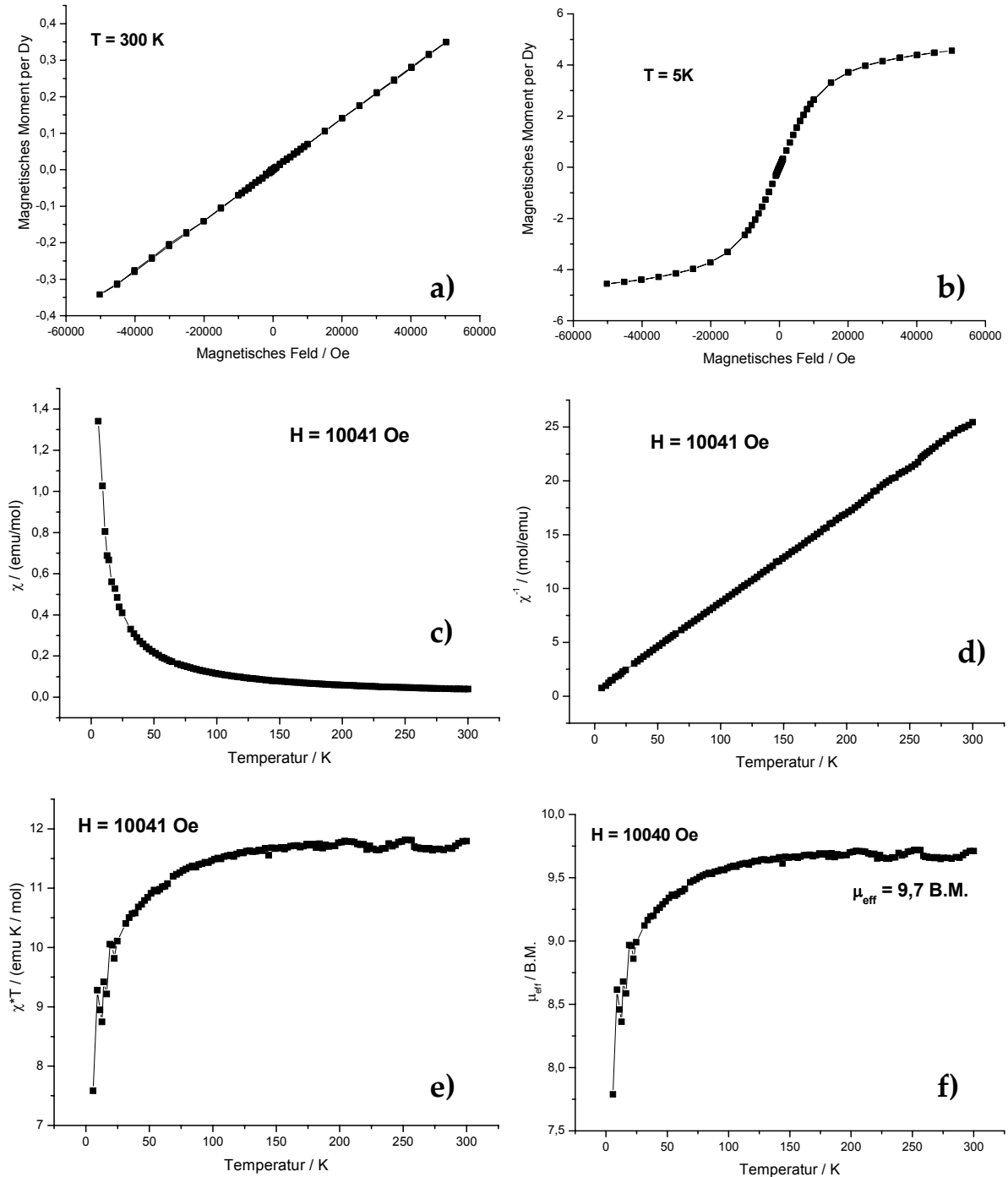


Abbildung III-31: Magnetisches Verhalten von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$ : Magnetisches Moment in Abhängigkeit vom magnetischen Feld bei a) 300 K und b) 5 K; die Temperaturabhängigkeit c) der molaren Suszeptibilität, d) der reziproken molaren Suszeptibilität, e) des Produktes aus molarer Suszeptibilität und absoluter Temperatur und f) des effektiven magnetischen Moments im magnetischen Feld von 10041 Oe.

Die untersuchte Verbindung weist ein (super)paramagnetisches Verhalten bei Raumtemperatur auf, das anhand der Feldabhängigkeit des magnetischen Moments sichtbar wird. Der Abfall der  $(\chi T)$ -Werte bei Temperaturen unter 150 °C wird durch eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung hervorgerufen. Das analoge Verhalten wird auch für Dy-haltige ionische Flüssigkeiten der Zusammensetzung  $[\text{C}_6\text{mim}]_{5-x}[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$  ( $x = 0-2$ ) beobachtet.<sup>[44]</sup>

### III.8 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel besprochenen Hexabromometallate auf der Basis der Elemente der Seltenerden stellen neue Exemplare für die Materialien dar, die sowohl mesomorphe als auch lumineszente Eigenschaften aufweisen. Am Beispiel von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{DyBr}_6]$  wird außerdem das (super)paramagnetische Verhalten der Substanz deutlich, das auf die voneinander unabhängigen magnetischen Dy-Zentren hindeutet und ebenfalls für Tb- und Eu-haltige Beispiele erwartet werden kann.

Die reinen Hexabromometallate der Zusammensetzung  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) lassen sich leicht durch lösemittelfreie Umsetzung der Ausgangsverbindungen herstellen und aus Acetonitril in Form eines Disolvats auskristallisieren. Eine leichte Acetonitril-Abgabe bei RT im dynamischen Argon-Strom erspart die Anwendung von hohen Temperaturen zum Entfernen der Lösemittelreste. Diese Vorgehensweise ist ebenfalls für die als Acetonitril-Monosolvate auskristallisierten Doppelsalze der Zusammensetzung  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br}$  anwendbar. Als Nachweis für diese Aussage gilt die Abwesenheit der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande im MIR-Bereich des Spektrums. Die strukturellen Untersuchungen bei -60 °C und das Schwingungsverhalten bei RT stehen in guter Übereinstimmung miteinander. Anhand dieses Befundes ist die Annahme berechtigt, dass die nahezu idealen  $[\text{LnBr}_6]^{3-}$ -Oktaeder in den Substanzen auch bei Raumtemperatur vorhanden sind. Den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zufolge gilt dasselbe auch für die hergestellten Doppelsalze

$[\text{C}_{12}\text{mim}]_9[\text{LnBr}_6]\text{Br}_6$ , die jedoch als homogene Schmelzen nur metastabil vorliegen und eher als Zweikomponenten-Systeme mit der Zusammensetzung  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]\cdot 6[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$  zu betrachten sind.

Die im Rahmen dieses Projekts strukturell charakterisierten Verbindungen können in zwei Strukturtypen unterteilt werden. Die Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$  weisen eine vollkommene Doppelschicht-Struktur auf (vgl. Abb. III-32, a), in der jede Doppelschicht ladungsneutral zu betrachten ist. Währenddessen ähnelt der strukturelle Aufbau der Salze mit der Formel  $[\text{C}_n\text{mim}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br}$  einer „Sandwich“-Struktur (vgl. Abb. III-32, b).

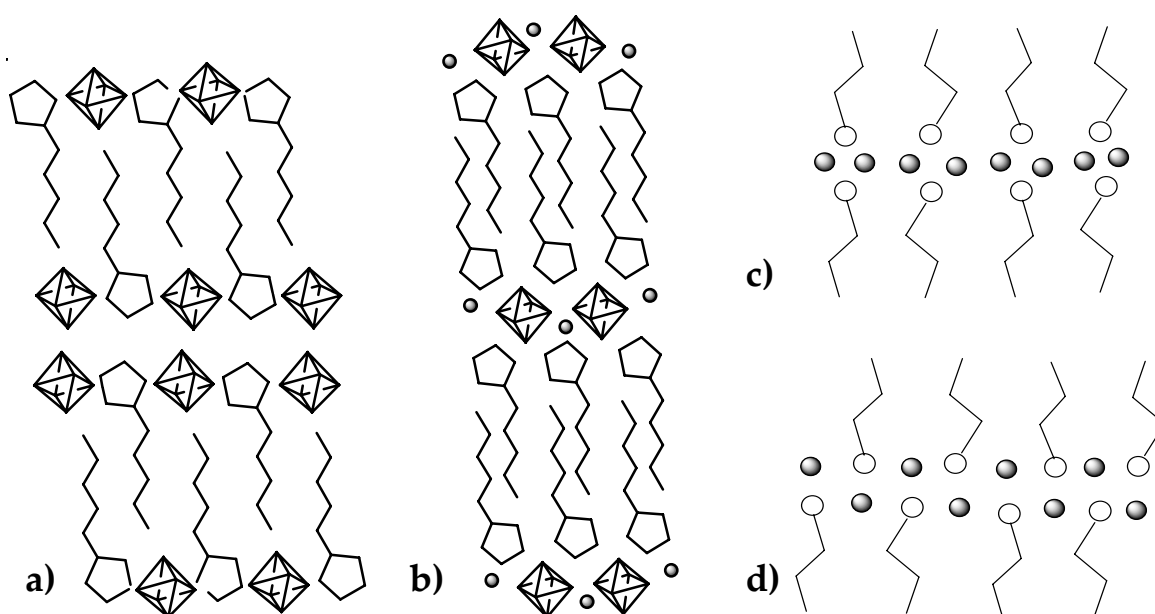


Abbildung III-32: Schematische Darstellung der Schichtstruktur in  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{LnBr}_6]$  (a) und  $[\text{C}_n\text{mim}]_4[\text{LnBr}_6]\text{Br}$  (b), verglichen mit den „Sandwich“-Struktur (c)<sup>[45]</sup> und ionischen Doppelschichtstruktur (d)<sup>[45]</sup>, die als mögliche Mesophasen-Anordnungen für kurz-kettige Natriumcarboxylate postuliert wurden.

Diese Schichtstrukturtypen sind vergleichbar mit den denkbaren Anordnungen, die für Mesophasen von Seifen postuliert wurden (vgl. Abb. III-32, c und d).<sup>[45],[46]</sup>

Auf das Vorhandensein eines mesomorphen (smektischen) Zustandes in den untersuchten Substanzen weisen die DSC- und POM-Untersuchungen hin. Eine genauere Diskussion über mögliche Phasenordnungen wäre zu dem momentanen

Zeitpunkt wegen fehlender aussagekräftiger Texturen und röntgenographischer Untersuchungen spekulativ.

Zudem weisen die Ln-haltigen Mesogene ein für das jeweilige Ln-Ion charakteristisches Emissionsverhalten auf. Dabei ist eine intensive Lumineszenz der Tb- und Dy-basierten Verbindungen bei Raumtemperatur detektierbar, während die Eu-haltigen Salze erst bei tiefen Temperaturen (77 K) eine schwache Emission offenbaren. Die auf dem Beispiel der Tb-haltigen Mesogene erhaltenen Tendenzen sind die steigende Leuchtkraft sowohl mit zunehmender Tb-Konzentration als auch mit der Auswahl eines Lumineszenz-aktiven  $[C_{12}mim]^+$ -Kations anstatt des Kations auf mpyr-Basis. Interessant sind außerdem die lumineszenten Eigenschaften der Dy-haltigen Verbindungen, denn die Emissionsfarbe kann in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge zwischen gelb und weiß-bläulich variiert werden. Dieses wellenlängeabhängige Emissionsverhalten beruht ebenfalls auf der Anwesenheit der  $[C_{12}mim]^+$ -Kationen.

Zusammenfassend ist zu betonen, dass die besprochenen Hexabromometallate (trotz einiger Nachteile wie Luftempfindlichkeit und hohe Viskosität der fluiden Phasen) dem grundlegenden Ziel des Projekts entsprechen und in sich mesomorphe, lumineszente und magnetische Eigenschaften vereinen. Im nächsten Kapitel dieser Arbeit werden einige auf analoge Weise hergestellte Bromoferrate und Bromonickelate – unter Anderem in Hinsicht auf die thermischen Eigenschaften und die Stabilität der Doppelsalze – diskutiert.

### III.9 Literatur

- [1] J. H. Davis, Jr., C. M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, 'Synthesis and Purification of Ionic Liquids' in *Ionic Liquids in Synthesis*, Editoren P. Wasserscheid, T. Welton, Wiley- VCH, Weinheim, 2002, 7-37.
- [2] A. Getsis, „Untersuchungen an Bromiden der Seltenerdelemente in ionischen Flüssigkristallen“, *Diplomarbeit*, Universität zu Köln, Dezember 2005.



- [3] K. Binnemans, „Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids“, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2592-2614.
- [4] T. A. O'Donnell, *Superacids and acidic melts as inorganic chemical reaction media*, VCH Publishers, New York, **1993**.
- [5] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [6] J. Ryan, C. K. Jørgensen, „Absorption spectra of octahedral lanthanide hexahalides“, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2845-2857.
- [7] A. Bohnsack, G. Meyer, „Crystal structure of dirubidium lithium dysprosium(III) hexabromide,  $Rb_2LiDyBr_6$ “, *Z. Kristallogr. - New Crystal Structures* **1997**, *212*, 2-2.
- [8] A. Doenni, A. Furrer, H. U. Guedel, „Structure of the dimer compounds  $Cs_3R_2Br_9$  (R= Tb, Dy, Ho, Er, Yb) at 8 and 295 K studied by neutron diffraction“, *J. Solid State Chem.* **1989**, *81*, 278-284.
- [9] A. Downard, M. J. Earle, C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, S. J. Teat, „Structural Studies of Crystalline 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Chloride Salts“, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 43-48; A. Babai, A.-V. Mudring, „1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium bromide monohydrate“ *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, o1534-1535; A. Getsis, A.-V. Mudring, „1-Dodecyl-3-methylimidazolium bromide monohydrate“, *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, o2945-o2946.
- [10] J. De Roche, C. M. Gordon, C. T. Imrie, M. D. Ingram, A. R. Kennedy, F. Lo Celso, A. Triolo, „Application of complementary experimental techniques to characterization of the phase behavior of  $[C_{16}mim][PF_6]$  and  $[C_{14}mim][PF_6]$ “, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3089-3097.
- [11] H. C. Aspinall, *Chemistry of the f-block elements*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **2001**.
- [12] T. Steiner, „Hydrogen-bond distances to halide ions in organic and organometallic crystal structures: up-to-date database study“, *Acta Cryst.* **1998**, *B54*, 456-463.
- [13] S. Petriček, „Syntheses of lanthanide bromide complexes from oxides and the crystal structures of  $[LnBr_3(DME)_2]$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu),  $[LnBr_3(THF)_4]$  (Ln = Pr, Sm) and  $[EuBr_2(THF)_5][EuBr_4(THF)_2]$ “, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2293-2301.
- [14] S. Petriček, „Synthesis of lanthanide bromide complexes from oxides. The crystal structure of  $[LnBr_2(diglyme)_2][LnBr_4(diglyme)]$  (Ln = Sm, Eu) and

- [LnBr<sub>2</sub>(HMPA)<sub>4</sub>]Br·0.5H<sub>2</sub>O (Ln = La, Sm)", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1947-1952.
- [15] M. Choca, J. R. Ferraro, K. Nakamoto, „Vibrational spectra of lanthanide hexahalides of the type (RH)<sub>3</sub>LnX<sub>6</sub>“, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 1425-1428.
- [16] A. Babai, „Rare-earth complexes in ionic liquids: structures, electrochemical and optical properties“, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2006**; A. Babai, A.-V. Mudring, „Crystal engineering in ionic liquids. The crystal structures of [mppy<sub>3</sub>][NdI<sub>6</sub>] and [bmpyr<sub>4</sub>][NdI<sub>6</sub>][Tf<sub>2</sub>N]“, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4874-4876.
- [17] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, 2. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [18] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, **1978**.
- [19] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II: Nebengruppenelemente*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1986**.
- [20] W. Kiefer, 'Raman-Spektroskopie' in *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Editoren D. Haarer, H. W. Spiess, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, **1995**.
- [21] S. Hayashi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, „Raman spectra, crystal polymorphism, and structure of a prototype ionic-liquid [bmim]Cl“, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 498-499.
- [22] R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, H. Hamaguchi, „Rotational isomerism and structure of the 1-butyl-3-methylimidazolium cation in the ionic liquid state“, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 948-949.
- [23] A. Kanazawa, T. Ikeda, „Novel class of ionic metallomesogens without organic ligands. Thermotropic liquid-crystalline behavior of tetrachlorometalate salts and distinct polymorphic transition in smectic A phases“, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3776-3782.
- [24] V. Busico, P. Cernicclaro, M. Vacatello, „Polymorphism in anhydrous amphiphilic systems. Long-chain primary n-alkylammonium chloride“, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1631-1635.
- [25] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, „On the color of the trivalent lanthanide ions“, *Phys. Chem. Lett.* **1995**, 235, 163-174.
- [26] B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, Clarendon Press, Oxford, **1989**.

- [27] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Luminescence spectroscopy of minerals and materials*, Springer Verlag, Berlin, **2005**.
- [28] L. J. Nugent, R. D. Baybarz, J. L. Burnett, „Electron-transfer and f-d absorption bands of some lanthanide and actinide complexes and the standard (II-III)oxidation potentials for each member of the lanthanide and actinide series“, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1528-1539.
- [29] T. Hoshina, „4f-5d excitation energy of Tb<sup>3+</sup> in solids“, *J. Chem. Phys.* **1969**, 50, 5158-5162.
- [30] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.
- [31] Q. Su, Z. Pei, L. Chi, H. Zhang, Z. Zhang, F. Zou, „The yellow-to-blue intensity ratio (Y/B) of dysprosium(3+) emission“, *J. Alloys Compd.* **1993**, 192, 25-27; Q. Su, Z. Pei, J. Lin, F. Xue, „Luminescence of Dy<sup>3+</sup> enhanced by sensitization“, *J. Alloys Compd.* **1995**, 225, 103-106.
- [32] W. Y. Shen, M. L. Pang, J. Lin, J. Fang, „Host-sensitized luminescence of Dy<sup>3+</sup> in nanocrystalline  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by Pechini-type sol-gel process“, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, H25-H28.
- [33] J. Lin, Q. Su, „Luminescence and energy migration in the oxyapatite Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> doped with several rare earth and mercury-like ions“, *J. Alloys Compd.* **1994**, 210, 159-163.
- [34] s. a.: Editor M. D. Lumb, *Luminescence spectroscopy*, Academic Press, London, **1978**.
- [35] E. Guillet, D. Imbert, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, „Tuning the emission color of europium-containing ionic liquid-crystalline phases“, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4063-4070.
- [36] C. K. Jørgensen, 'Electron transfer spectra' in *Progress in inorganic chemistry*, Editor S. J. Lippard, Band 12, Interscience Publishers, New York, **1970**, 101-158.
- [37] P. Dorenbos, „f→d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds“, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, 575-594.
- [38] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, „Taking advantage of luminescent lanthanide ions“, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 1048-1077.
- [39] G. Blasse, N. Sabbatini, „The quenching of rare-earth ion luminescence in molecular and non-molecular solids“, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, 16, 237-252.

- [40] I. V. Barsukov, E. N. Kabaeva, V. V. Syt'ko, S. D. Umreiko, „Influence of the type of a ligand on the intensity of luminescence of Ln<sup>3+</sup> ions in aqueous solutions“, *J. Appl. Spectrosc.* **2003**, 70, 470-473.
- [41] G. R. Choppin, Z. M. Wang, „Correlation between ligand coordination number and the shift of the <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-<sup>5</sup>D<sub>0</sub> transition frequency in europium(III) complexes“, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 249-252.
- [42] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York, **1956**.
- [43] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [44] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring, „Dysprosium room temperature ionic liquids exhibiting strong luminescence and response to magnetic fields“, *Angew. Chem.* **2008**, angenommen.
- [45] S. Plesko, M. L. Phillips, R. Cassell, J. Jonas, „Thermotropic ionic liquid crystals. IV. Structural effects in sodium methylpentanoates“, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 5806-5813.
- [46] K. Binnemans, „Ionic liquid crystals“, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148-4204.

## IV. Übergangsmetall-haltige ionische Flüssigkeiten

### IV.1 Einleitung

Die Synthese der Tetrahalogenometallate der d-Elemente basiert – analog den im Abschnitt III besprochenen Ln-haltigen Verbindungen – auf einer Lewis-Säure-Base-Reaktion. Die zu erwartenden Eigenschaften der d-Metallion-haltigen ionischen Flüssigkeiten und Flüssigkristallen (ein bestimmtes magnetisches Verhalten<sup>[1]</sup>, katalytische Aktivität<sup>[2]</sup>, Ausgangsmaterialien zur Nano-Teilchen-Herstellung<sup>[3]</sup>) haben eine intensive Forschung auf diesem Gebiet zur Folge. Zum heutigen Zeitpunkt sind die meisten Untersuchungen an mesogenen Verbindungen den Tetrachlorometallaten gewidmet<sup>[4]</sup>, während kaum Informationen über die Bromokomplexe und ihre thermische Eigenschaften vorhanden sind. Aus diesem Grund werden einige Fe<sup>III</sup> und Ni<sup>II</sup>-haltige Verbindungen in diesem Kapitel u. a. im Bezug auf ihr thermisches Verhalten besprochen. Von besonderem Interesse ist die Auswirkung des (Ladung-zu-Größe)-Verhältnisses der Tetrabromometallat-Anionen [FeBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [NiBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und des Kationen-Types auf das Vorhandensein eines mesomorphen Aggregatzustandes. Außerdem wird das magnetische Verhalten der ausgewählten Tetrabromoferrate untersucht.

### IV.2 Fe<sup>III</sup> – haltige Verbindungen

#### IV.2.1 Synthese

Als Ausgangsverbindungen werden die ionischen Mesogene auf mim- und mpyr-Basis mit Bromiden als Anion und das wasserfreie Eisentribromid verwendet. Die Synthese-Routen und Charakterisierung der metallfreien mesomorphen Salze werden im Abschnitt II besprochen. Das wasserfreie FeBr<sub>3</sub> wird (in der bestmöglichen Reinheit) käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Bei allen Umsetzungen wird von 0,3 g (1,0 mmol) FeBr<sub>3</sub> ausgegangen.

Sowohl die Durchführung der Experimente als auch Probenvorbereitung erfolgen unter inerten Bedingungen (vgl. Abschnitt VI.1.1).

#### IV.2.1.1 [Kation]<sub>3</sub>[FeBr<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>

Doppelsalze [Kation]<sub>3</sub>[FeBr<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>\* (Kation = [C<sub>12</sub>mim]<sup>+</sup>, [C<sub>14</sub>mim]<sup>+</sup>, [C<sub>10</sub>mpyr]<sup>+</sup>, [C<sub>12</sub>mpyr]<sup>+</sup>) werden durch die lösemittelfreie Umsetzung der Ausgangsverbindungen (das ionische mesomorphe Bromid und das Eisentribromid) erhalten. Ein Äquivalent FeBr<sub>3</sub> wird mit der dreifachen Stoffmenge eines gewünschten metallfreien Mesogens umgesetzt. Die Ausgangsverbindungen beginnen sofort miteinander zu reagieren, infolgedessen dunkelrote viskose Substanzen resultieren. Zur vollständigen Homogenisierung werden Reaktionsmischungen bei Temperaturen von ca. 80 °C über Nacht gerührt. Alle Substanzen können als Ionische Flüssigkeiten (ILs) betrachtet werden und weisen eine gute Argon-Löslichkeit auf, denn ein starkes Schäumen wird während des Evakuierens beobachtet. An der Luft werden Substanzen langsam hydrolysiert und verändern ihre Farbe von dunkelrot zu orange-braun. Im Gegensatz zu entsprechenden Chloriden sind die hergestellten Bromide sehr gut wasserlöslich, wobei die Lösungen sich durch Hydrolyse von [FeBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> zu [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> schnell entfärben und leicht gelblich erscheinen.

#### IV.2.1.2 [Kation][FeBr<sub>4</sub>]

Die Herstellung der Tetrabromoferrate erfolgt analog zu den Doppelsalzen [Kation]<sub>3</sub>[FeBr<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> (vgl. Abschnitt IV.2.1.1). Die entstehenden Ionische Flüssigkeiten sind ebenfalls hydrolyseempfindlich und weisen eine gute Argon-Löslichkeit auf. Die Kristallzucht aus der lösemittelfreien Schmelze sowie aus absolutiertem Acetonitril bei tiefen Temperaturen (5 – -15 °C) bleibt erfolglos. Im Falle der

---

\* Eine andere mögliche Schreibweise für die Doppelsalze wäre [Kation][FeBr<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Kation]Br.

d-Elemente werden aus der Acetonitril-Lösung bevorzugt Acetonitril-haltige Bromo-Komplexe gebildet (vgl. Ni-Beispiele in Abschnitt IV.3.5).

### IV.2.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Für alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{FeBr}_3/\text{ILC}$ - Systeme werden die für  $[\text{FeBr}_4]^-$ - Tetraeder charakteristischen Schwingungen beobachtet, sodass die (1:3)-Schmelzen als Doppelsalze der Zusammensetzung  $[\text{Kation}][\text{FeBr}_4] \cdot 2[\text{Kation}]\text{Br}$  beschrieben werden.

Aus den in der Abbildung IV-I dargestellten, theoretisch möglichen Tetraeder-Schwingungen sind alle Ra-aktiv und nur die Schwingungen der F-Rasse im IR-Spektrum beobachtbar.<sup>[5]</sup> Die Deformationsschwingungen sind jedoch schwach intensiv und in realen Spektren oft nicht zu erkennen.<sup>[6]</sup>

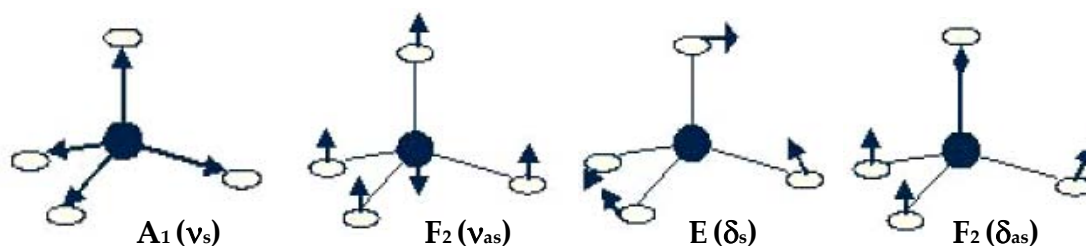


Abbildung IV-1: Theoretisch mögliche Schwingungsmoden eines 5-atomigen Systems mit  $T_d$ -Symmetrie.

Das Auftreten der Valenzschwingungsbanden ist für das  $[\text{FeBr}_4]^-$ - Tetraeder charakteristisch. Frühere experimentelle Studien ergaben für die asymmetrische ( $F_2$ ) und die symmetrische ( $A_1$ ) Grundschiebungen Frequenzwerte von  $297 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $201 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[7]</sup>, die in sehr guter Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Daten stehen (Abb. IV-2).

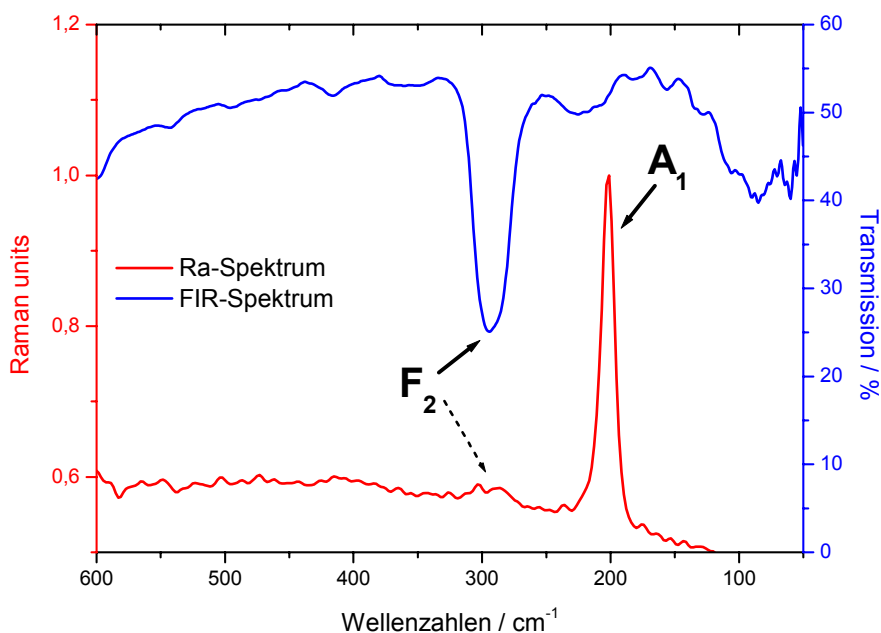


Abbildung IV-2: Charakteristisches Schwingungsverhalten eines  $[\text{FeBr}_4]^-$ -Anions am Beispiel von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{FeBr}_4]\text{Br}_2$ .

### IV.2.3 Untersuchungen mittels UV-Vis – Absorptionsspektroskopie

Die für alle Verbindungen aufgenommenen UV/Vis-Spektren stimmen mit den für Tetrabromoferrate berichteten Daten überein.<sup>[8],[9]</sup> Das Absorptionsspektrum wird von dem sehr intensiven Charge-Transfer-(CT)-Übergang dominiert, der die dunkelrote Farbe der Tetrabromoferrate verursacht.

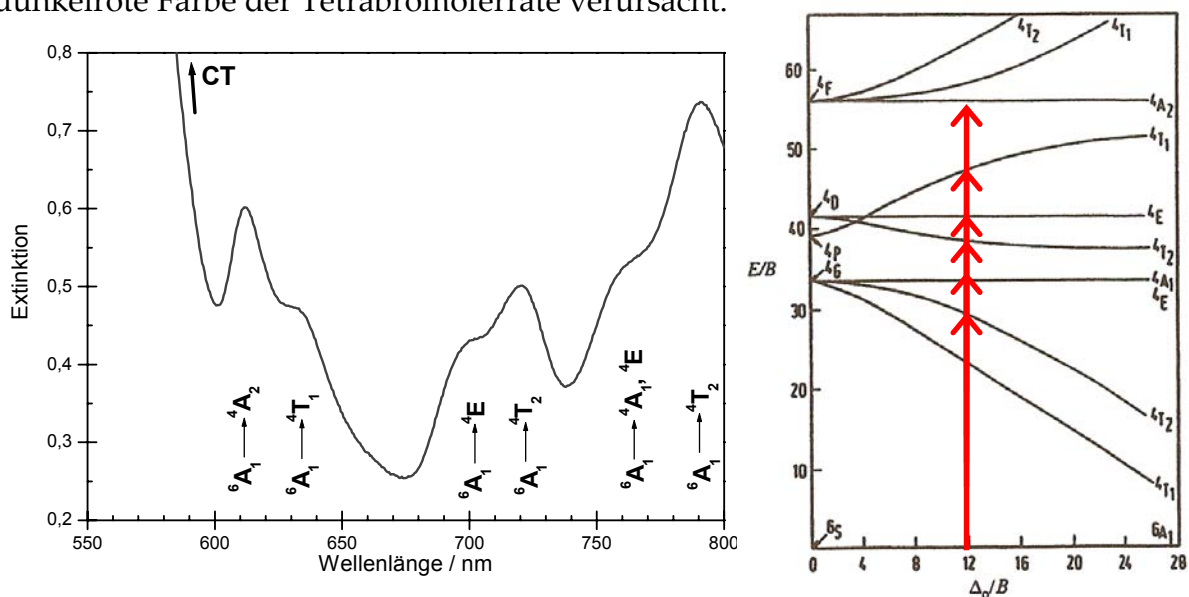


Abbildung IV-3: Das Absorptionsverhalten der Tetrabromoferrate am Beispiel des UV-Vis – Absorptionsspektrums von  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{FeBr}_4]$  (links) und das entsprechende Tanabe-Sugano-Diagramm für die  $d^5$ -Konfiguration<sup>[10]</sup> (rechts).



Die sehr schwach intensiven Absorptionsbanden im Spektralbereich von 550-800 nm sind auf die Spin-verbotenen d-d-Übergänge zurückzuführen, übereinstimmend mit der  $d^5$ -Elektronenkonfiguration des  $Fe^{III}$ -Ions (Abb. IV-3).

### IV.2.3 Thermische Eigenschaften

Sowohl die Fe-haltigen Doppelsalze als auch die reinen Tetrabromometallate, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht sind, fallen unter den Begriff der ionischen Flüssigkeiten.

Im Falle der mim-basierten Salze ist eine deutliche Senkung der Schmelztemperatur im Vergleich zu den metallfreien Ausgangsverbindungen zu verzeichnen (Abb. IV-4). Die Schmelz- und Kristallisationsvorgänge sind in allen Verbindungen gut ausgeprägt, so dass die erfolgreiche Kristallzucht (z. B. mit in-situ Methode) denkbar ist.

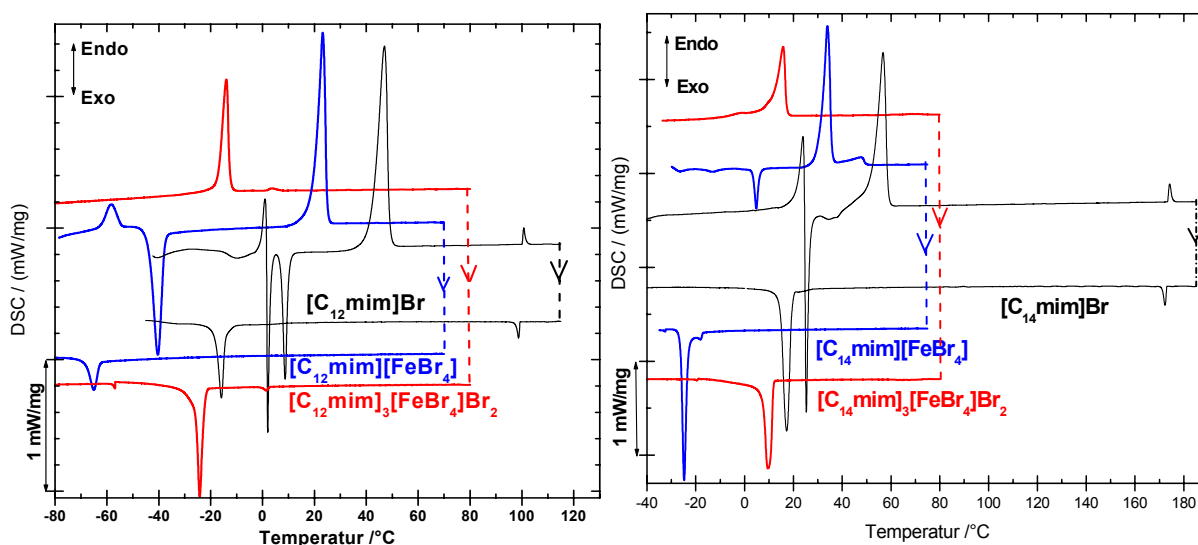


Abbildung IV-4: DSC-Thermogramme von Tetrabromoferraten mit  $[C_{12}mim]^+$ -Kation (links) und  $[C_{14}mim]^+$ -Kation (rechts), verglichen mit entsprechenden metallfreien Bromiden. (Heiz-/Kühlrate 5 K/min, geschlossener Al-Tiegel.)

Im Falle der mpyr-basierten Verbindungen ist eine dramatische Änderung der thermischen Eigenschaften im Vergleich zum komplexen Polymorphismus der Ausgangsverbindungen (vgl. Abschnitt II.3.4) zu beobachten. Alle Verbindungen weisen nach dem ersten Aufheizen lediglich einen Glasübergang auf (Abb. IV-5).

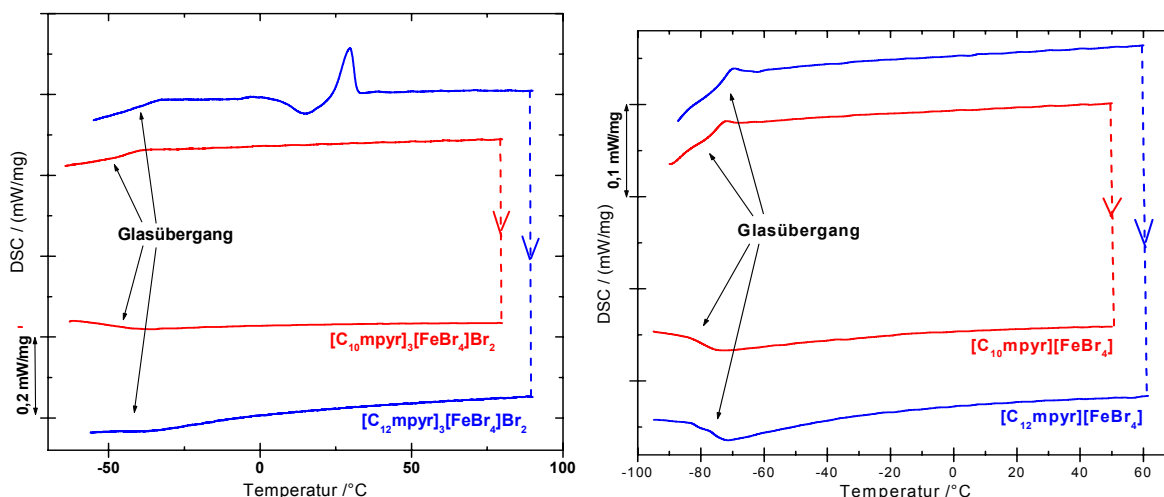


Abbildung IV-5: DSC-Thermogramme von Doppelsalzen (links) und reinen Tetrabromoferraten (rechts) auf mpyr-Basis. (Heiz-/Kühlrate 5 K/min, geschlossener Al-Tiegel.)

Drei Doppelsalze  $[C_{14}mim]_3[FeBr_4]Br_2$ ,  $[C_{12}mpyr]_3[FeBr_4]Br_2$  und  $[C_{10}mpyr]_3[FeBr_4]Br_2$  sind lediglich ab Temperaturen um  $60\text{ }^\circ\text{C}$  als solche zu betrachten, denn bei Raumtemperatur bilden sich mit der Zeit Kristalle der entsprechenden Ausgangsmesogene, die die Verfestigung der Substanzen verursachen (Abb. IV-6). Das Doppelsalz  $[C_{12}mim]_3[FeBr_4]Br_2$  bleibt bei Raumtemperatur homogen.

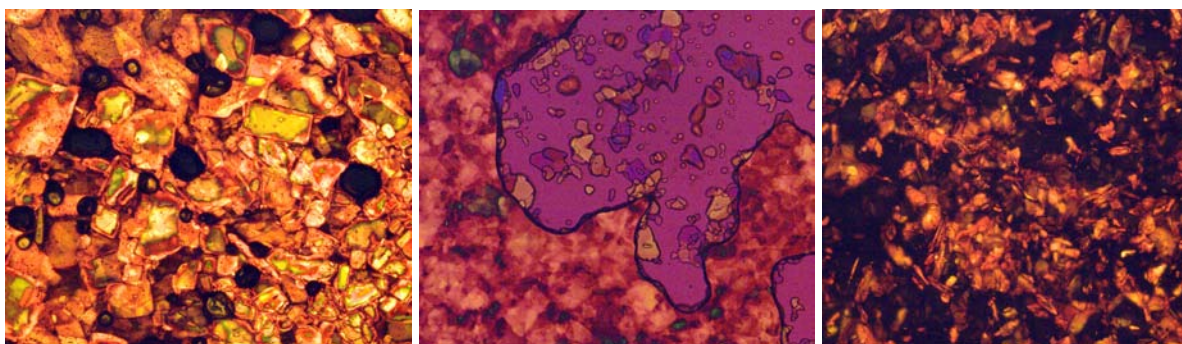


Abbildung IV-6: Phasenseparation in den Doppelsalzen  $[C_{14}mim]_3[FeBr_4]Br_2$  (links),  $[C_{12}mpyr]_3[FeBr_4]Br_2$  (Mitte; zirkular polarisiertes Licht) und  $[C_{10}mpyr]_3[FeBr_4]Br_2$  (rechts; linear polarisiertes Licht). (Zu sehen sind leicht gelbliche Kristallite in dunkelroter Flüssigkeit;  $100\times$  Vergrößerung.)

Als Schlussfolgerung der beobachteten thermischen Eigenschaften ergibt sich, dass kein mesomorpher Zustand durch das  $[FeBr_4]^-$ -Anion (aufgrund seines kleinen Ladung/Größe-Verhältnisses) in den untersuchten Verbindungen stabilisiert werden kann. Nichtsdestotrotz könnten eine längere Alkylkette oder bestimmte Mesophase-

stabilisierende Fragmente in der Seitenkette des Kations die Erhaltung des gewünschten flüssigkristallinen Verhaltens ermöglichen. Die Erhaltung der mesomorphen Phasen mittels einer erhöhten Konzentration des metallfreien Mesogens scheitert aufgrund der Phasenseparation in den Doppelsalzen.

#### IV.2.4 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten der Fe-haltigen ionischen Flüssigkeiten basiert auf dem hohen magnetischen Moment der Fe<sup>III</sup>-Ionen.

Die Verbindung [C<sub>12</sub>mim][FeBr<sub>4</sub>] weist die niedrigste Viskosität innerhalb der untersuchten Verbindungsgruppe auf und wird aus diesem Grunde als Beispiel gewählt, um die Wirkung eines Nd-Magneten zu illustrieren. Die ionische Flüssigkeit richtet sich im äußeren magnetischen Feld auf und wird fluider. Beim Bewegen des Magneten entlang des Röhrchens bildet die Substanz an der Kontaktstelle mit dem Magneten eine Welle, die sich in die entsprechende Richtung mitbewegt (vgl. Abb. IV-7).

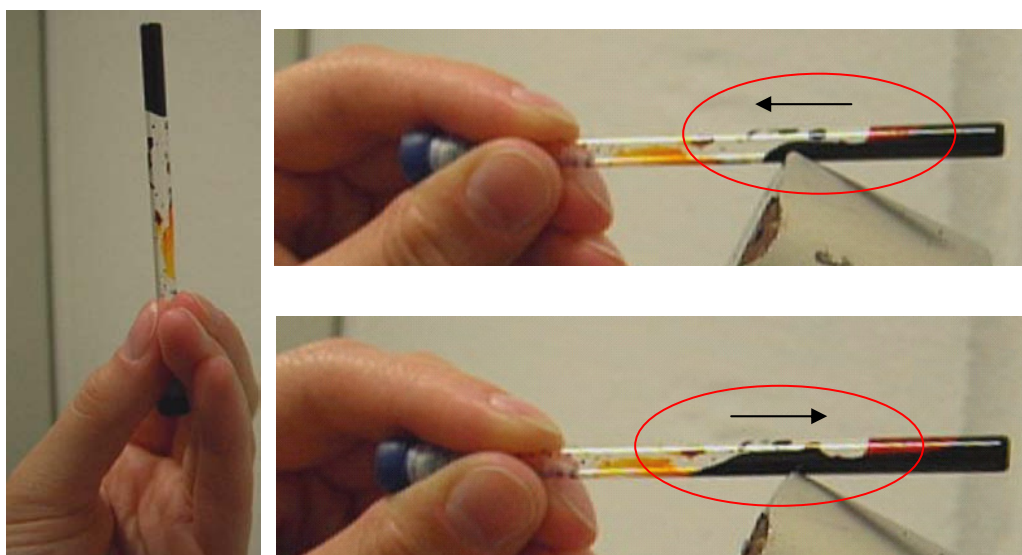


Abbildung IV-7: Photographische Aufnahmen zum magnetischen Verhalten von [C<sub>12</sub>mim][FeBr<sub>4</sub>].

Das für die Verbindung [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[FeBr<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> gemessene effektive magnetische Moment von 5,5 B.M. stimmt gut mit dem Spinzustand von 5/2 für Fe<sup>III</sup>-Ion

überein.<sup>[11]</sup> Für die molare Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  ergibt sich ein Wert von 0,013 emu/mol. Analoge Daten ( $\mu_{\text{eff}} = 5,7$  B.M. und  $\chi_{\text{mol}} = 0,014$  emu/mol) werden auch für  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{FeBr}_4]\text{Br}_2$  erhalten, die sehr gut mit dem magnetischen Verhalten von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_4]$  ( $\mu_{\text{eff}} = 5,7$  B.M. und  $\chi_{\text{mol}} = 0,0137$  emu/mol)<sup>[12]</sup> übereinstimmen.

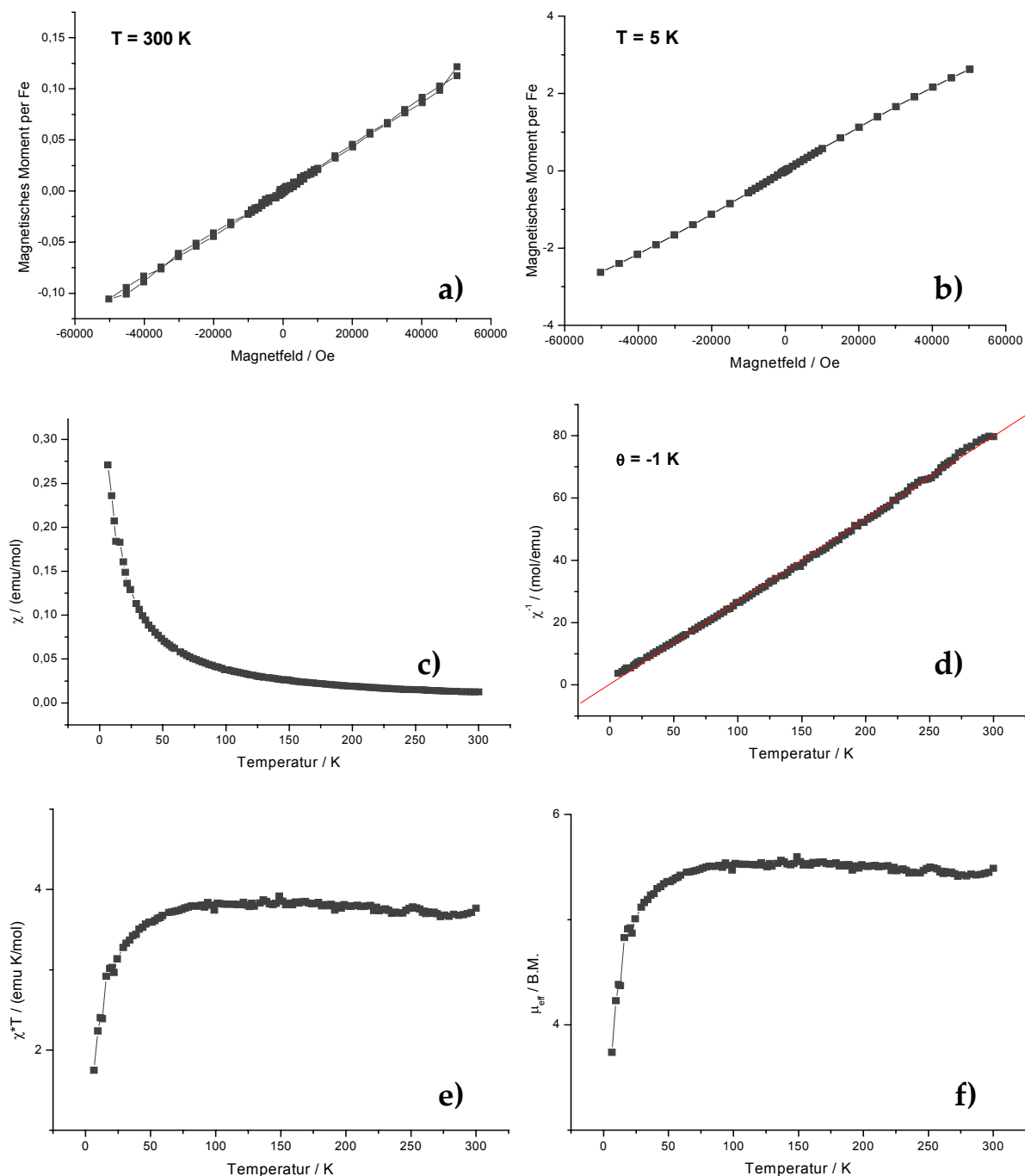


Abbildung IV-8: Magnetisches Verhalten der Tetrabromoferrate am Beispiel von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_3[\text{FeBr}_4]\text{Br}_2$ : Magnetisierung in Abhängigkeit vom magnetischen Feld bei (a) 300 K und (b) 5 K; die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität (c), der reziproken molaren Suszeptibilität (d), des Produktes aus molarer Suszeptibilität und absoluter Temperatur (e) und des effektiven magnetischen Moments (f).

Das (super)paramagnetische Verhalten bei Raumtemperatur und der Abfall der ( $\chi T$ )-Werte ab ca. 100 K, die auf eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung hinweisen (Curie-Weiss-Temperatur  $\theta \approx -1$  K), sind Charakteristiken, die für andere Fe- und auch Dy-haltige ionische Flüssigkeiten gleichermaßen beobachtet werden.<sup>[12],[13]</sup>

### IV.3 Ni<sup>II</sup> – haltige Verbindungen

#### IV.3.1 Synthese

Die Herstellung der Tetrabromonickelate mit  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ ,  $[\text{C}_{10}\text{mpyr}]^+$  und  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]^+$  als Kation erfolgt analog zu den Eisen-haltigen Verbindungen (vgl. Abschnitt IV.2.1). Bei allen Umsetzungen wird von 0,2 g (0,9 mmol)  $\text{NiBr}_2$  ausgegangen, das mit der zweifachen Menge eines entsprechenden metallfreien ionischen Flüssigkristalls bei 80 - 100 °C verschmolzen wird. Die entstandenen blauen Schmelzen sind – ebenfalls wie Tetrabromoferrate – hydrolyseempfindlich, so dass alle Handlungen unter Luftausschluss (Schutzgastechnik) durchgeführt werden (vgl. Abschnitt VI.1.1). Die Verbindung  $[\text{C}_{10}\text{mpyr}]_2[\text{NiBr}_4]$  ist bei Raumtemperatur flüssig, während die beiden übrigen Tetrabromonickelate lediglich metastabil flüssig vorliegen können (verursacht durch Unterkühlung), sie verfestigen sich jedoch mit der Zeit wieder. Nichtsdestotrotz fallen alle drei Verbindungen unter den Begriff einer ionischen Flüssigkeit (vgl. Abschnitt IV.3.4). Die Kristallzucht aus den lösemittelfreien Schmelzen sowie aus absolutiertem Acetonitril bei tiefen Temperaturen (5 °C – -15 °C) bleibt momentan erfolglos. In Acetonitril-Lösungen findet ein Ligandenaustausch statt, dem die Auskristallisierung von zwei neuen Acetonitril-haltigen Bromokomplexen  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$  und  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  bei tiefen Temperaturen folgt (vgl. Abschnitt IV.3.5).

### IV.3.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Für alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\text{NiBr}_2/\text{ILC}$ - Systeme werden die für  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ -Tetraeder charakteristischen Schwingungen beobachtet. Die theoretisch möglichen Schwingungsmoden für das  $T_d$ -System wurden bereits in dem Abschnitt IV.2.2 besprochen. Am Beispiel von  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_2[\text{NiBr}_4]$  wird die Zuordnung der Grundschiwingungen veranschaulicht (Abb. IV-9). Die Frequenzen betragen  $228,0 \text{ cm}^{-1}$  ( $F_2(\nu)$ ),  $166,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1(\nu)$ ) und  $83,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $F_2(\delta)$ ). Die Werte für die F-Rasse stimmen gut mit den bereits publizierten Werten überein.<sup>[14]</sup> Die Lage der Bande bei  $166,0 \text{ cm}^{-1}$  kann zwar wegen fehlender Literatur-Berichte über Ra-Untersuchungen nicht bestätigt werden, dennoch kann sie der symmetrischen Valenzschwingung  $A_1$  zugeordnet werden, da generell die symmetrischen Valenzschwingungen im Vergleich zu den asymmetrischen bei niedrigeren Frequenzen vorkommen.

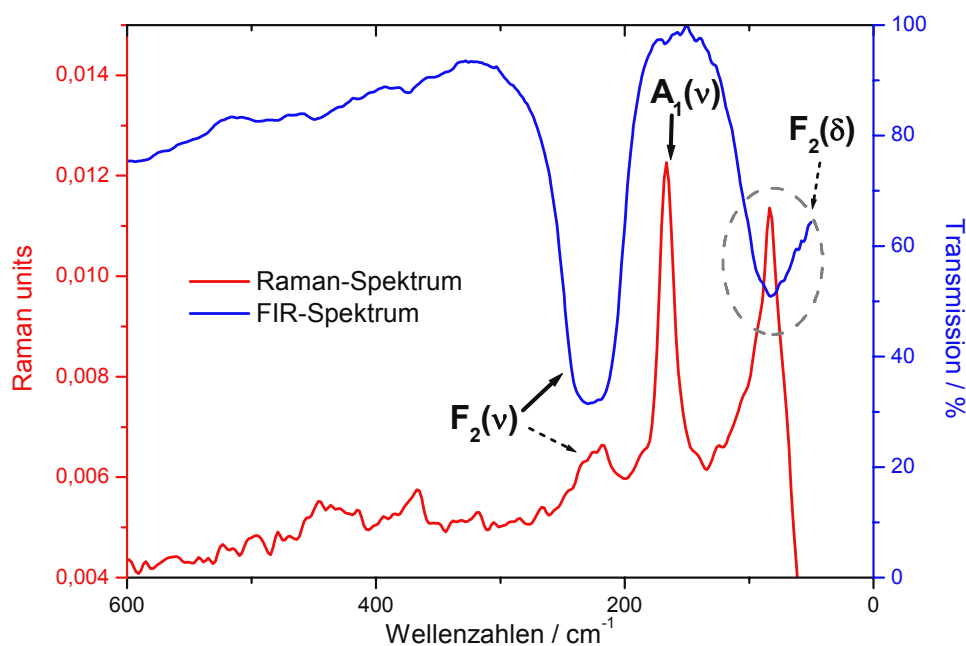


Abbildung IV-9: Charakteristisches Schwingungsbild eines  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ -Anions am Beispiel von  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_2[\text{NiBr}_4]$ .

### IV.3.3 Untersuchungen mittels UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die für alle Verbindungen aufgenommenen UV/Vis-Spektren bestätigen ebenfalls das Vorliegen der Tetrabromonickelat-Anionen und entsprechen den in der Literatur berichteten Daten.<sup>[15],[16]</sup> Alle Absorptionsspektren werden von einem Spin-erlaubten Übergang  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ , übereinstimmend mit der  $d^8$ -Elektronenkonfiguration für das tetraedrisch koordinierte  $Ni^{II}$ -Ion, und dem CT-Übergang dominiert (Abb. IV-10). Die breite Absorptionsbande im orange-roten Bereich des Spektrums, die dem d-d-Übergang ( ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ ) zuzuordnen ist, weist eine Aufspaltung auf, die eventuell auf die Jahn-Teller-Instabilität des angeregten Zustandes zurückzuführen ist.<sup>[16]</sup> Die in der Literatur berichtete Frequenz des niedrigsten energetischen CT-Zustandes ( $28300\text{ cm}^{-1}$  bzw. ca.  $350\text{ nm}$ )<sup>[17]</sup> stimmt gut mit den experimentell erhaltenen Spektren überein.

Das Absorptionsminimum im blau-grünen Spektralbereich korreliert mit der blauen Farbe der Salze.

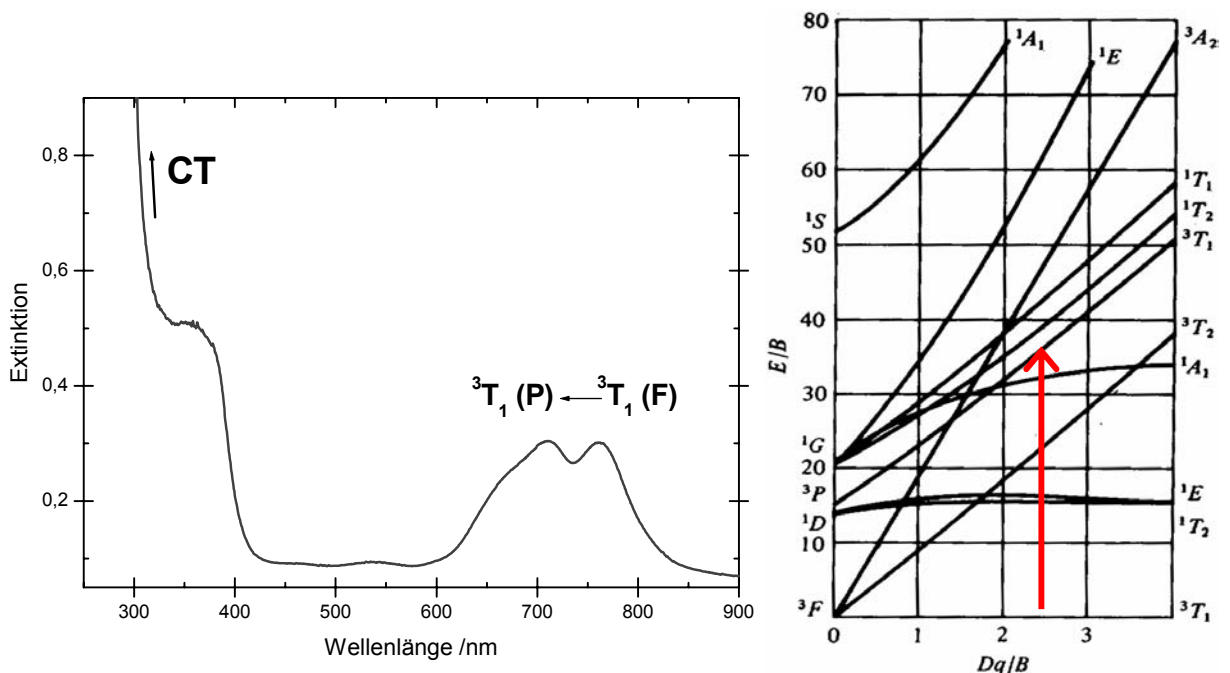


Abbildung IV-10: Das Absorptionsverhalten der Tetrabromonickelate am Beispiel des UV-Vis-Absorptionsspektrums von  $[C_{12}mim]_2[NiBr_4]$  (links) und das entsprechende Tanabe-Sugano-Diagramm für tetraedrisches  $d^8$ -System (=  $d^2$ -Konfiguration im oktaedrischen Feld)<sup>[18]</sup>(rechts).

### IV.3.4 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften der hergestellten Tetrabromonickelate ergibt, dass die drei Verbindungen als ionische Flüssigkeiten definiert werden können. Kein thermodynamisch stabiler mesomorpher Zustand konnte beobachtet werden, jedoch weist die Verbindung  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_2[\text{NiBr}_4]$  eine monotrope Mesophase, die wegen der Unterkühlung unter die Schmelzpunkttemperatur (Schmelzenbeginn:  $36,2\text{ }^\circ\text{C}$ ) gebildet wird, auf. Die gestuften Tropfen und die fächerartige Bereiche sind deutliche Hinweise auf die Ausbildung einer smektischen Phase.

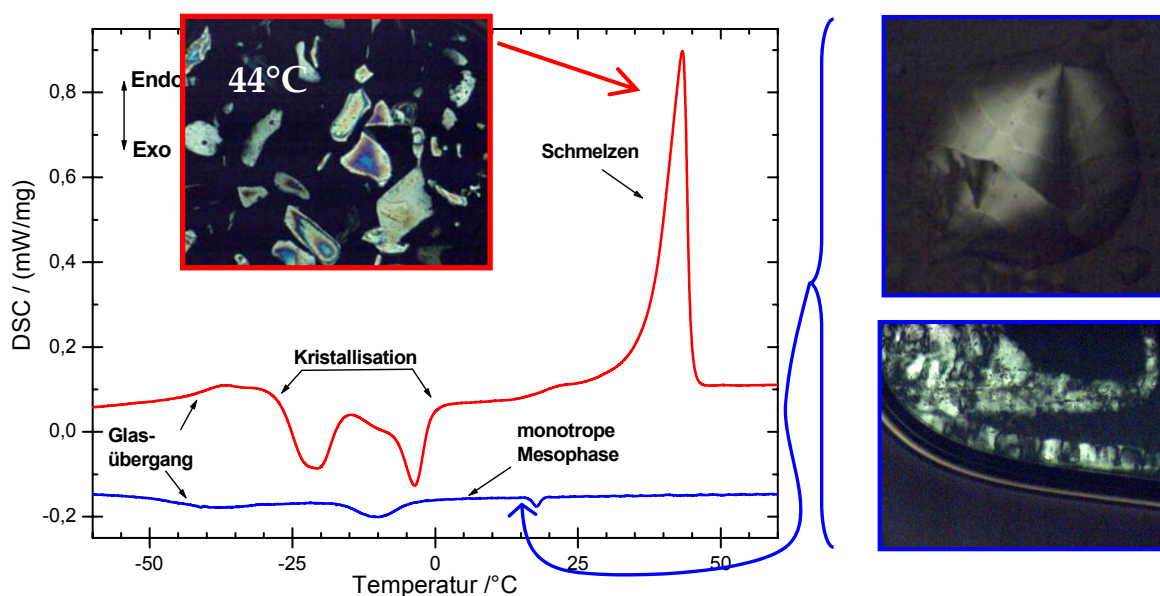


Abbildung IV-11: DSC-Thermogramm von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_2[\text{NiBr}_4]$  (Heiz-/Kühlrate  $5\text{ K/min}$ , geschlossener Al-Tiegel) mit entsprechenden POM-Aufnahmen zur Bestätigung der vorliegenden monotropen Mesophase (100fache Vergrößerung).

Die Verbindung  $[\text{C}_{10}\text{mpyr}]_2[\text{NiBr}_4]$  liegt bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vor und weist eine Glasumwandlung bei ca.  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  auf. Das homologe Salz  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_2[\text{NiBr}_4]$  beginnt bei  $64,5\text{ }^\circ\text{C}$  an zu schmelzen, kristallisiert jedoch nicht beim schnellen Kühlen. Aufgrund hoher Viskosität der flüssigen Phase werden eine starke Unterkühlung und folglich der Glaszustand (bei ca.  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ) bevorzugt.



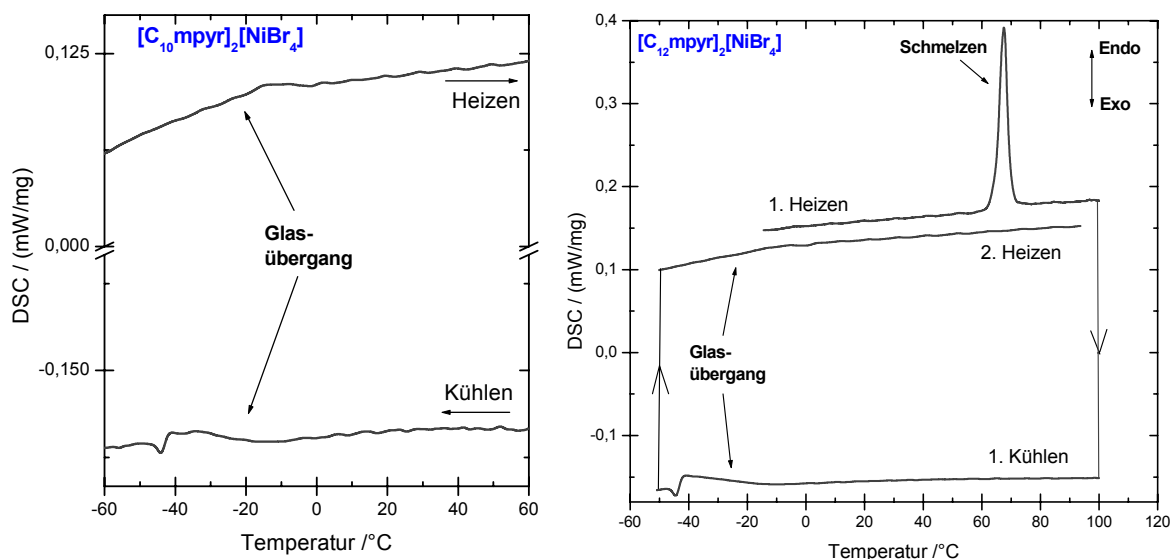


Abbildung IV-12: DSC-Thermogramme der mpyr-basierten Tetrabromonickelate  $[\text{C}_{10}\text{mpyr}]_2[\text{NiBr}_4]$  (links) und  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_2[\text{NiBr}_4]$  (rechts). (Heiz-/Kühlrate 5 K/min, geschlossener Al-Tiegel.)

### IV.3.5 Acetonitril-haltige Bromokomplexe von $\text{Ni}^{\text{II}}$

#### IV.3.5.1 Einleitung

Die strukturelle Charakterisierung von zwei neuen Acetonitril-haltigen Bromokomplexen von  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , die beim Umkristallisierungsversuch von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_2[\text{NiBr}_4]$  und  $[\text{C}_{12}\text{mpyr}]_2[\text{NiBr}_4]$  erhalten wurden, ist ein schöner Beweis des Ligandenaustausches in Acetonitril-Lösungen. Obwohl diese Komplexe eher als ein ungewünschtes Nebenprodukt im Rahmen des hier behandelten Themas zu betrachten sind, sind sie von wissenschaftlichem Interesse. Bereits 1914 berichtete Naumann<sup>[19]</sup> über die Verbindungen mit Zusammensetzung  $\text{MX}_2 \cdot \text{RCN}$ , erhalten durch Umsetzung der entsprechenden Metallhalogeniden mit Acetonitril und Benzonitril. Seit den 60er Jahren werden die Acetonitril-haltigen Übergangsmetall-Komplexe mit der allgemeinen Formel  $\text{MX}_m \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  intensiv untersucht.<sup>[20]</sup> Die Charakterisierung erfolgte meistens mittels spektroskopischer Analysemethoden, aber auch die strukturelle Aufklärung einiger Komplexe gelang.<sup>[20],[21],[22],[23],[24],[25]</sup> Die Herausforderung dieser Untersuchungen stellte die hohe Instabilität der Acetonitril-

haltigen Komplexe – besonders Acetonitril-reichen Verbindungen – dar, denn sie erwiesen sich als sehr hygroskopisch und gaben leicht das Acetonitril ab.<sup>[20],[21]</sup>

Heutzutage sind verschiedene Ni<sup>II</sup>-Komplexe bekannt, wobei einige von denen als patentierte Katalysatoren verwendet werden.<sup>[26]</sup> Verbindungen der Zusammensetzung NiX<sub>2</sub>·yCH<sub>3</sub>CN (X = Halogenid) gewannen z. B. an Interesse als Katalysatoren für die Polymerisation von Diolefinen<sup>[27]</sup>, jedoch blieb die strukturelle Aufklärung dieser Substanzen mittels röntgenographischer Methoden aus. Währenddessen sind ähnliche Verbindungen mit anderen N-Basen als Liganden MX<sub>2</sub>·yL (y = 2, 4, 6) sowohl spektroskopisch als auch röntgenographisch intensiv untersucht.<sup>[26],[28],[29a)-i)]</sup> Die Zusammensetzung MX<sub>2</sub>·6L wird zu der großen Gruppe der Clatrate zugeordnet<sup>[28]</sup>, wobei die [MX<sub>2</sub>L<sub>4</sub>]-Komplexe Wirtsgitter ausbilden und die unkoordinierenden Moleküle L als Gast-Moleküle betrachtet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Ni<sup>II</sup>-Komplexe entsprechen den in der Literatur als NiBr<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>CN bzw. NiBr<sub>2</sub>·6CH<sub>3</sub>CN bezeichneten Substanzen. Die letzte Verbindung fällt offensichtlich unter die Definition von Clatraten.

Es ist zu erwähnen, dass die Existenz von [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]-Komplexes zwar vermutet wurde, jedoch in Lösungen spektroskopisch nicht nachweisbar war.<sup>[25]</sup>

#### IV.3.5.2 [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]<sup>[30]</sup>

Der Versuch, [C<sub>12</sub>mpyr]<sub>2</sub>[NiBr<sub>4</sub>] aus Acetonitril bei tiefer Temperatur auszukristallisieren – analog zu den Ln-haltigen Verbindungen, – misslingt, wobei die Kristalle der Ausgangsverbindung [C<sub>12</sub>mpyr]Br und des [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]-Komplexes erhalten werden.

Die luftempfindliche Verbindung [Tetrakis(acetonitril)-dibromo-nickel(II)] kristallisiert in Form von grünen Würfeln in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcab* (№ 61) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (*a* = 883,96(18) pm, *b* = 1201,8(2) pm, *c* = 1323,6(3) pm, *V* = 1406,2(5)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4) und ist isostrukturell zu [Ru(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>[31]</sup> und [Cr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>]<sup>[32]</sup>. In der Kristallstruktur wird das

Nickel-Ion von zwei *trans*-koordinierenden Bromiden und vier Acetonitril-Molekülen umgeben, während die asymmetrische Einheit ein kristallographisch unabhängiges Ni<sup>II</sup>-Ion, ein Bromid und zwei CH<sub>3</sub>CN-Moleküle enthält (Abb. IV-13).

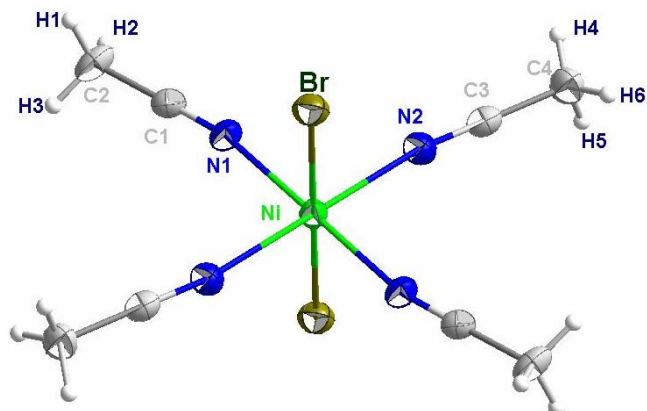


Abbildung IV-13: Molekulare Struktur von [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>].  
(Ellipsoide der thermischen Schwingungen sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.)

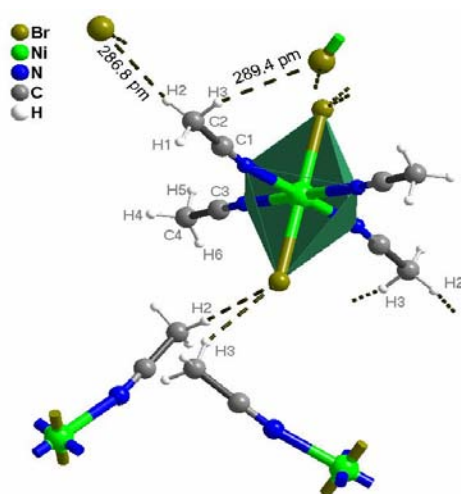
Alle interatomaren Abstände und Winkel liegen im erwarteten Bereich und sind in der Tabelle IV-1 zusammengestellt. Die Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit den in der Literatur berichteten ist dabei sehr gut. Für die Ni-N-Abstände werden Werte von 207 pm in der Kristallstruktur von [Ni(CD<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>][SbF<sub>6</sub>]<sup>[33]</sup> bzw. 206 pm für das sechsfach koordinierte Ni<sup>II</sup>-Ion in Acetonitril, untersucht mittels EXAFS<sup>[34]</sup>, erhalten. Die Distanz Ni-Br ist vergleichbar mit den Abständen, die für ähnliche Bromo-Komplexe gefunden wurden, wie zum Beispiel 256,3 pm im *trans,trans,trans*-Diacetonitrildibromobis-(4-fluoroanilin)nickel(II)<sup>[35]</sup>

Tabelle IV-1: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>].

	Abstand /pm		Abstand /pm		Winkel / °		Winkel / °
Ni – Br	255,66(6)	N1 – C1	112,4(6)	N1-Ni-N2	87,43(14)	Ni-N1-C1	168,6(4)
Ni – N1	207,3(4)	C1 – C2	145,2(7)	Br-Ni-N2	90,50(11)	N1-C1-C2	178,9(5)
Ni – N2	207,7(4)	N2 – C3	113,8(6)	Br-Ni-N1	89,61(11)	Ni-N2-C3	171,1(4)
		C3 – C4	146,0(7)			N2-C3-C4	179,5(5)

Die in der Kristallstruktur existierenden H<sup>⋯</sup>Br-Distanzen zwischen den Bromiden und H-Atomen der Methylgruppen unterschreiten deutlich die Summe der van-der-

Waals-Radien (315 pm <sup>[36]</sup>). Die kürzesten H...Br-Abstände werden für Br...H2 und für Br...H3 gefunden und betragen entsprechend 286,8 pm bzw. 289,4 pm (Abb. IV-14



und IV-15). Die Werte für die entsprechenden [C-H...Br]-Winkeln (169,0° bzw. 158,2°) erlauben die Betrachtung der Br...H2- und Br...H3-Abstände als nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[37]</sup>

Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen VI-19 – VI-21 zusammengestellt (siehe Anhang, Abschnitt VI.4.7).

Abbildung IV-14: Räumliche Umgebung eines  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$ -Oktaeders.

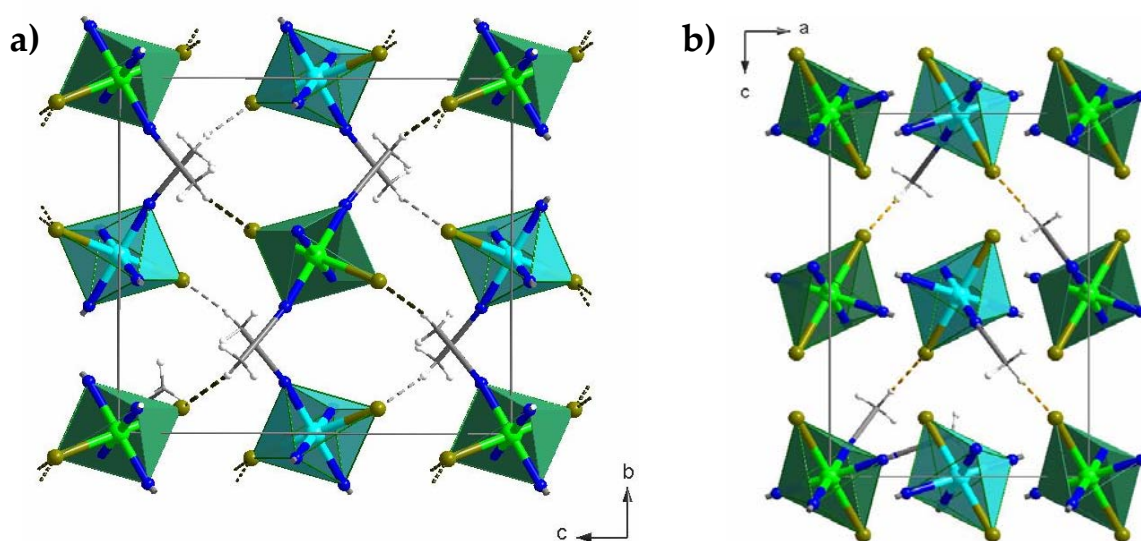


Abbildung IV-15: Elementarzelle der Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$ :

- a) entlang [100] (Br1...H2-Abstände sind als graue Strichlinien angezeigt);
- b) entlang [010] (Br1...H3-Abstände sind als orange Strichlinien dargestellt).

IV.3.5.3  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  [38]

[Tetrakis(acetonitril)-dibromo-nickel(II)] kann auch als Disolvat des Acetonitrils erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form von transparenten grünen Würfeln und ist extrem instabil außerhalb der Mutterlauge. Sogar bei der Aufbewahrung unter Argon bei tiefer Temperatur (ca.  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ) werden die grünen Kristalle nach einigen Stunden zu einem hellblauen Pulver aufgrund der offensichtlichen Abgabe von Acetonitril.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  (No 14) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle ( $a = 1005,5(5)\text{ pm}$ ,  $b = 831,3(5)\text{ pm}$ ,  $c = 1131,7(5)\text{ pm}$ ,  $\beta = 106,263(5)^\circ$ ,  $V = 908,1(8) \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ).

Die asymmetrische Einheit besteht aus einem kristallographisch unabhängigen Nickel-Ion, einem Bromid, zwei an  $\text{Ni}^{\text{II}}$  koordinierten Acetonitrile und einem freien Acetonitril-Molekül. Resultierend ergibt sich die tetragonale Umgebung um das  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ion, wobei die zwei trans-koordinierenden Bromide und vier äquatoriale Acetonitril-Moleküle ein gestrecktes Oktaeder um das zentrale Nickel ausbilden (Abb. IV-16).

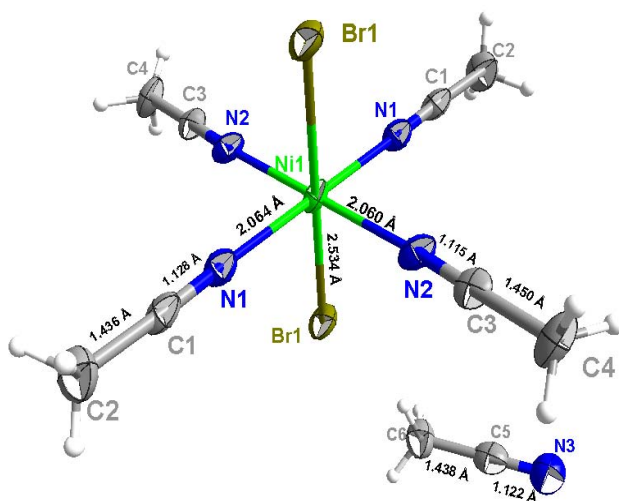


Abbildung IV-16: Molekulare Struktur von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ . (Ellipsoide der thermischen Schwingungen sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.)

In der Formeleinheit sind zusätzlich zwei nicht-koordinierende  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Moleküle vorhanden.

Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen VI-22 – VI-24 (vgl. Anhang, Abschnitt VI.4.8) zusammengestellt.

Die isolierten  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$ -Oktaeder werden durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander sowie mit den Solvat-Molekülen zusammengehalten (Abb. IV-17, a).

Tabelle IV-2: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

	Abstand /pm		Abstand /pm		Winkel / °		Winkel / °
Ni1–Br1	253,43	N3–C5	112,50	N1–Ni1–N2	89,23	N1–C1–C2	177,35
Ni1–N1	206,50	C1–C2	144,68	Br1–Ni1–N2	89,73	N2–C3–C4	178,71
Ni1–N2	205,69	C3–C4	145,50	Br1–Ni1–N1	89,21	N3–C5–C6	179,40
N1–C1	112,45	C5–C6	144,66	Ni1–N1–C1	178,90		
N2–C3	111,88			Ni1–N2–C3	172,19		

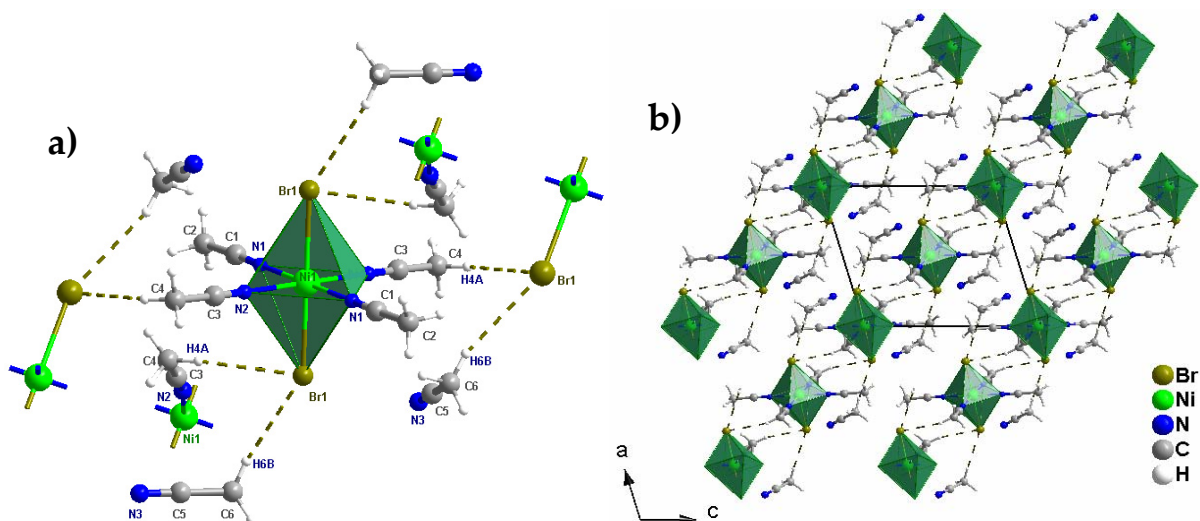


Abbildung IV-17: Aufbau der Kristallstruktur von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ : a) Räumliche Umgebung eines  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$ -Oktaeders; b) Darstellung der Struktur entlang  $[010]$ . (Die kürzesten H...Br-Abstände sind als Strichlinien dargestellt.)

Die Abstände zwischen den H-Atomen der Methylgruppen und den Bromid-Ionen der Oktaeder sind deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals – Radien für Br und H.<sup>[36]</sup> Dabei stehen die kürzesten Abstände mit Werten von 283,5 pm (für H4A...Br1) und 286,4 pm (für H6B...Br1) in guter Übereinstimmung zu Literaturangaben über typische Längen der H-Brücken für den C–H...Br – Fall.<sup>[37]</sup> Dazu rechtfertigen die Werte für die [C–H...Br]-Winkel, die deutlich größer als  $140^\circ$  ( $\angle [\text{C}4\text{--H}4\text{A}\cdots\text{Br}1] = 157,35^\circ$  bzw.  $\angle [\text{C}6\text{--H}6\text{B}\cdots\text{Br}1] = 175,12^\circ$ ) sind, die Betrachtung der vorhandenen H...Br-Abstände als nicht-klassische Wasserstoffbrücken. Die Oktaeder sind mittels dieser H-Brücken zu den entlang der Raumdiagonale verlaufenden „Ketten“ verbunden. Die freien Solvat-Moleküle lagern zwischen diesen Ketten ein und separieren sie voneinander (Abb. IV-17, b).

Der Vergleich der Struktur von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$  (Abschnitt IV.3.5.2) mit der des hier diskutierten Clatrates ergibt folgende Beziehung.

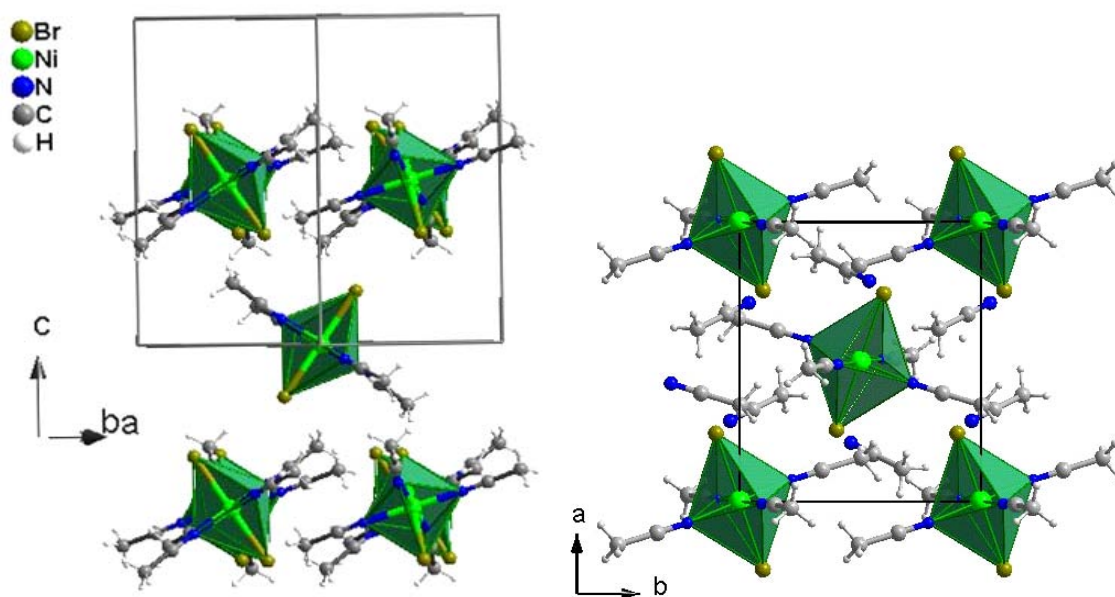


Abbildung IV-18: Vergleich der Kristallstrukturen von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$  (links) und  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (rechts).

Die  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$ -Oktaeder in der Acetonitril-armen Verbindung weisen eine Anordnung in der Elementarzelle auf, die einer verzerrten Version der kubischen flächenzentrierten Packung (fcc) entspricht. Währenddessen offenbart die Acetonitril-reiche Clatratverbindung  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  die innenzentrierte pseudo-(bcc)-Anordnung der  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]$ -Oktaeder, die der niedriger dichten Packung der Oktaeder entspricht, verursacht durch den Einbau der freien Solvat-Moleküle in die Kristallstruktur (Abb. IV-18).

#### IV.4 Zusammenfassung

Trotz der erfolglosen Versuche, die in diesem Kapitel behandelten ionischen Verbindungen strukturell zu charakterisieren, sprechen die spektroskopischen Untersuchungen für das Vorliegen der Tetrabromoferrate bzw. Tetrabromonickelate. Dabei erwiesen sich die Umkristallisierung bei tiefer Temperatur und die Kristallzucht dieser Salze aus Acetonitril-Lösung – entsprechend den Ln-haltigen

Verbindungen (vgl. Abschnitt III) und analogen Tetrachlorometallaten (mit Metallionen Ni<sup>II</sup> und Co<sup>II</sup>)<sup>[39]</sup> – als ungeeignet. Dies ist jedoch als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen zu betrachten, indem die Optimierung der Kristallisationsbedingungen durch Variierung des Lösemittels, der Konzentration und der Temperatur zum gewünschten Ergebnis führen könnten.

Als Resultat der DSC-Untersuchungen sind alle Substanzen als Ionische Flüssigkeiten zu betrachten, die eine ausgeprägte Tendenz zur Unterkühlung mit dem (in meisten Fällen) nachfolgenden Glasübergang aufweisen. Deutlich ist außerdem die Phasenseparation in den untersuchten Fe<sup>III</sup>-haltigen Doppelsalzen, welche für die Verfestigung der Schmelzen verantwortlich ist. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem der Ln-haltigen Beispiele.

Keine der ionischen Flüssigkeiten weist jedoch eine thermodynamisch stabile Mesophase auf. Lediglich im Falle von [C<sub>12</sub>mim]<sub>2</sub>[NiBr<sub>4</sub>] konnte die Ausbildung einer monotropen smektischen Phase beobachtet werden. Beim Vergleich der Bromometallate mit dem [C<sub>12</sub>mim]<sup>+</sup>-Kation resultiert die folgende Systematik. Die Fähigkeit zur Stabilisierung eines mesomorphen Zustandes steigt in der Reihenfolge [FeBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup> < [NiBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> < [LnBr<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, wobei das Tetrabromoferrat keine, das Tetrabromonickelat eine monotrope und die Ln-haltige Verbindungen enantiotrope Mesophase aufweisen. Diese Tendenz korreliert mit der Zunahme der Ladungsdichte an den Bromid-Ionen in komplexen Anionen in der genannten Reihenfolge. Dabei entspricht die Ladungsdichte  $[\rho]$  dem Verhältnis der zweiten Potenz der Gesamtladung des komplexen Anion  $[z^2]$  zu der Anzahl der Halogenid-Ionen  $[n]$  ( $\rho = z^2/n$ ).<sup>[40]</sup> Nach Hitchcock et. al.<sup>[40]</sup> findet die Ausbildung von H-Brückenbindungen zwischen mim-basierten Kationen und Chlorometallaten dann statt, wenn  $\rho \geq 1$  ist. In den Salzen mit  $\rho < 1$  werden keine ausreichend kurzen C-H...X-Distanzen beobachtet, um von nicht-klassischen H-Brückenbindungen sprechen zu können. Somit kann die in der genannten Reihenfolge zunehmende Stabilität der mesogenen Zustände auf die stärker werdenden C-H...Br-Wechselwirkungen zurückzuführen sein.

---



Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften einiger Fe<sup>III</sup>-haltigen ILs offenbart das (super)paramagnetische Verhalten bei RT und eine deutliche Reaktion auf einen Nd-Magneten. Obwohl es sich in diesem Falle lediglich um magnetische ILs handelt, können die gewünschten magnetischen ILCs durch Variation des Kationensubstitutionsmusters erhalten werden.

#### IV.5 Literatur

- [1] s. a.: S. Hayashi, H. Hamaguchi, „Discovery of magnetic ionic liquid bmim[FeCl<sub>4</sub>]“, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1590-1591.
- [2] s. a.: I. J. B. Lin, C. S. Vasam, „Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety“, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498-3512.
- [3] s. a.: A. Taubert, P. Steiner, A. Manton, „Ionic Liquid Crystal Precursors for Inorganic Particles: Phase Diagram and Thermal Properties of a CuCl Nanoplatelet Precursor“, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15542-15547.
- [4] s. a.: K. Binnemans, „Ionic liquid crystals“, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148-4204.
- [5] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie: Eine Einführung*, 2. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [6] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, „Resonance Raman spectrum of tetrabromoferrate(III) ion“, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 1885-1891.
- [7] R. J. H. Clark, T. J. Dines, „Resonance Raman studies on [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> and [FeBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup>“, *Chem. Physics* **1982**, 70, 269-273.
- [8] A. P. Ginsberg, M. B. Robin, „The structure, spectra, and magnetic properties of certain iron halide complexes“, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 817-822.
- [9] Y. Yoshida, G. Saito, „Influence of structural variations in 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and tetrahalogenoferrate(III) anion on the physical properties of the paramagnetic ionic liquids“, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1254-1262.
- [10] G. Steffen, *Farbe und Lumineszenz von Mineralien: Eine Einführung in die kristallchemischen und kristallphysikalischen Ursachen*, ENKE, Stuttgart, **2000**.

- [11] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie: Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [12] S. Hayashi, S. Saha, H. Hamaguchi, „A new class of magnetic fluids: bmim[FeCl<sub>4</sub>] and nbmim[FeCl<sub>4</sub>] ionic liquids“, *IEEE Trans. Magnetics* **2006**, *42*, 12-14.
- [13] B. Mallik, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring, „Dysprosium room temperature ionic liquids exhibiting strong luminescence and response to magnetic fields“, *Angew. Chem.* **2008**, angenommen.
- [14] R. J. H. Clark, T. M. Dunn, „The infrared spectra of some tetrahedral inorganic complex halides“, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1198-1201.
- [15] N. S. Gill, R. S. Nyholm, „Complexes halides of the transition metals. Part II. Tetrahedral nickel complexes“, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3997-4007.
- [16] G. P. Smith, C. H. Liu, T. R. Griffiths, „Charge-transfer and ligand-field spectra of tetrahedral tetrahalonickel(II) ions in molten dimethyl sulfone and molten organic halide salts“, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4796-4802.
- [17] B. D. Bird, P. Day, „Analysis of the charge-transfer spectra of some first-transition-series tetrahalide complexes“, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 392-403.
- [18] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [19] A. Naumann, „Reactions in non-aqueous solutions. VII. In acetonitrile“, *Ber.* **1914**, *47*, 247-256; A. Naumann, „Reactions in non-aqueous solutions. VII. In benzonitrile“, *Ber.* **1914**, *47*, 1369-1379.
- [20] M. Karppinen, „Spectroscopic study of mixed metal halide – acetonitrile complexes“, *Spectrochimica Acta* **1984**, *40A*, 257-263; und weitere Referenzen dort.
- [21] A. V. Babaeva, Kh. U. Ikramov, „Nitrile complexes of bivalent nickel“, *Zh. Neorg. Khim.* **1964**, *9*, 591-595.
- [22] B. J. Hathaway, D. G. Holah, „Transition metal halide – methyl cyanide complexes. I. Manganese, cobalt, and nickel“, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2400-2408.
- [23] Yu. Ya. Kharitonov, Kh. U. Ikramov, A. V. Babaeva, „Infrared absorption spectra of Ni(II) compounds with nitriles“, *Zh. Neorg. Khim.* **1965**, *10*, 2424-2435.

- [24] V. Gutmann, K. Fenkart, „Bromo complexes of cobalt(II) and nickel(II) in acetonitrile, propanediol-1,2-carbonate, and trimethyl phosphate“, *Monatsh. Chem.* **1967**, 98, 1-11.
- [25] W. Libus, W. Grzybkowski, „Ionization equilibria of nickel(II) bromide in acetonitrile solutions“, *Electrochimica Acta* **1978**, 23, 791-798.
- [26] T. Gröb, B. Neumüller, K. Harms, F. Schmock, A. Greiner, K. Dehnicke, „Crystal structures of trans-[NiBr<sub>2</sub>(pyridine)<sub>4</sub>] and [Ni(HNPEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]I<sub>2</sub>“, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2001**, 627, 1928-1931.
- [27] 9pp GB1027959, „Catalysts for polymerisation of diolefins“, **1966**.
- [28] D. V. Soldatov, J. Lipkowski, „Structural reinterpretation and determination of the clatrate nature of compounds with the empirical formula MX<sub>2</sub>·6Py (M is metal(II), X is anion, and Py is pyridine)“, *Zh. Strukt. Khim.* **1995**, 36, 1070-1073.
- [29] a) D. J. Hamm, J. Bordner, A. F. Schreiner, „Crystal and molecular structure of diiodotetrakis(pyridine)nickel(II)“, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 637-641;  
b) G. J. Long, P. J. Clarke, „Crystal and molecular structure of trans-tetrakis(pyridine)-dichloroiron(II), -nickel(II), and cobalt(II) and trans-tetrakis(pyridine)dichloro-iron(II) monohydrate“, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1394-1401;  
c) R. E. Bachman, K. H. Whitmire, S. Mandal, P. K. Bharadwaj, „Dichlorotetrakis(pyridine)nickel(II)“, *Acta Crystallogr.* **1992**, C48, 1836-1837;  
d) A. S. Antsishkina, M. A. Porai-Koshits, „X-ray study of bivalent nickel and cobalt complex of M(II)py<sub>4</sub>X<sub>2</sub> type“, *Kristallografiya* **1958**, 3, 676-685;  
e) M. A. Porai-Koshits, „X-ray structure of complex compounds of bivalent cobalt and nickel“, *Tr. Inst. Krist. Akad. Nauk SSSR* **1954**, 10, 117-135;  
f) I. S. Ahuja, S. Tripathi, C. L. Yadava, „4-Cyanoaniline complexes with transition metal(II) halides“, *Transition Met. Chem.* **1988**, 13, 140-142;  
g) B. J. Kennedy, K. S. Murray, M. A. Hitchman, G. L. Rowbottom, „Metal-ligand bonding parameters and magnetic properties of some previously reported tetragonal nickel(II) complexes“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 825-830. h) S. Bayari, S. Ide, S. Yurdakul, „Spectroscopic and structural studies on metal halide complexes of 4-vinylpyridine“, *J. Molecul. Struct.* **2001**, 560, 95-103;  
i) C. W. Reimann, A. Santoro, „Crystal and molecular structure of dibromotetrapyrazolenickel(II)“, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 595-599.
- [30] A. Getsis, A.-V. Mudring, „Tetrakis(acetonitrile)-dibromo-nickel(II), [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, angenommen.
- [31] M. Bown, D. Hockless, „trans-Tetrakis(acetonitrile)dichlororuthenium(II)“, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 1105-1106.

- [32] G. J. Leigh, J. R. Sanders, P. B. Hitchcock, J. Soares Fernandes, M. Togrou, „The use of trimethylsilyl iodide as a synthon in coordination chemistry“, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 330, 197-212.
- [33] R. Bougon, P. Charpin, K. O. Christe, J. Isabey, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, W. W. Wilson, „Preparation and characterization of nickel(2+) hexafluorobismuthate(1-) and of the ternary adducts  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BiF}_6)_2$  and  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{SbF}_6)_2$ . Crystal structure of hexakis(acetonitrile- $d_3$ )nickel(2+) hexafluoroantimonate“, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1389-1393.
- [34] O. Kristiansson, I. Persson, D. Bobicz, D. Xu, „A structural study of the hydrated and the dimethylsulfoxide, N,N\*-dimethylpropylenurea, acetonitrile, pyridine and N,N-dimethylthioformamide solvated nickel(II) ion in solution and solid state“, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 344, 15-27.
- [35] J. Fawcett, F. Sicilia, G. A. Solan, „trans,trans,trans-Diacetonitriledibromobis(4-fluoroaniline)nickel(II)“, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, m1256-m1257.
- [36] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., W. de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [37] T. Steiner, „Hydrogen-bond distances to halide ions in organic and organometallic crystal structures: Up-to-date database study“, *Acta Crystallogr.* **1998**, B54, 456-463.
- [38] A. Getsis, A.-V. Mudring, „Tetrakis(acetonitrile)-dibromo-nickel(II)-diacetonitrile,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ “, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2008**, 634, 619-621.
- [39] C. J. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon, „Liquid-crystalline ionic liquids“, *Chem. Commun.* **1996**, 1625-1626.
- [40] P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, T. Welton, „Hydrogen-bond acceptor abilities of tetrachlorometalate(II) complexes in ionic liquids“, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2639-2643.

## V. Schlusswort

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Resultate bestätigen die Möglichkeit der Herstellung von multifunktionalen Materialien durch Kombination der Eigenschaften der Ausgangsverbindungen. Obwohl die hier behandelten Verbindungen einige Nachteile (wie Luftempfindlichkeit und hohe Viskosität der fluiden Phasen) in sich tragen, wodurch eine praktische Anwendung noch nicht vorstellbar ist, können die erhaltenen Informationen zu weiteren Optimierung der Materialien beitragen. Solche systematischen Untersuchungen sind unentbehrlich bei der Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten, um maßgeschneiderte Funktionsmaterialien entwickeln zu können.

Beim Vergleich der Salze mit Kationen auf Methylimidazolium-Basis mit denen auf Methylpyrrolidinium-Grundlage weisen die ersten sowohl eine niedrigere Viskosität der fluiden Phasen als auch bessere lumineszente Eigenschaften auf. Diese Tendenzen erklären u. a. die besondere Treue zu Methylimidazolium-basierten Kationen in der IL- und ILC-Forschung.<sup>[1]</sup> Das Vorhandensein von aromatischen H-Atomen in mim-basierten Verbindungen erleichtert zudem die Stabilisierung der mesogenen Phasen durch stärkere Neigung zur Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen im Gegensatz zu den aliphatischen Wasserstoffen der mpyr-Kationen. Interessant ist andererseits die Tendenz der mpyr-basierten Tetrabromometallate zum Übergang in einen Glaszustand. Weitere Untersuchungen solcher Glasbildner und Optimierung der Materialien in Hinsicht auf die Glasübergangstemperatur und Stabilität des Glaszustandes würden zum vielversprechenden Forschungsfeld der (anisotropen) Gläser mit zusätzlichen physikalischen Eigenschaften (wie Lumineszenz und magnetisches Verhalten) beitragen.<sup>[2]</sup>

Zusätzliche Untersuchungen an den vorgestellten Verbindungen, wie z. B. Charakterisierung der durch magnetische Felder ausgerichteten Mesophasen mittels Kleinwinkelstreuung, sind zwar wegen der oben genannten Nachteile problematisch, bieten jedoch einen Grund an, sich der Herausforderung zu stellen.

In der Gewissheit des unbegrenzten Potentials an möglichen multifunktionellen Verbindungen stellen die Resultate dieser Dissertation zwar einen kleinen Beitrag dar, sie erlauben jedoch einige darauffolgenden Ideen für vielversprechende Forschungsmöglichkeiten in Erwägung zu ziehen.

Wie mehrmals erwähnt, stehen neben dem Variieren der Kationenbeschaffenheit viele Möglichkeiten zu Beeinflussung der Materialeigenschaften zur Verfügung, indem unterschiedliche Metall-Komplexe als Anionen gewählt werden. In vieler Hinsicht sind z. B. die Mn<sup>II</sup>-haltigen Verbindungen interessant. Aufgrund der lumineszenten Eigenschaften und des großen magnetischen Moments des Mn<sup>II</sup>-Ions wären die systematischen Untersuchungen an mesomorphen Tetrahalogenomanganaten sowohl im akademischen als auch im angewandten Sinne spannend.

Nach vielen Beispielen aus Festkörperchemie kann die Anwesenheit von verschiedenen Metall-Zentren in einer Verbindung zu bestimmten kooperativen Effekten führen, welche in der Kombination mit Flüssigkristallinität das ohnehin breite Spektrum an Eigenschaften bereichern könnten. Dieser Forschungsbereich wird zurzeit nur von einigen wenigen mesogenen Beispielen vertreten<sup>[3],[4],[5]</sup> und bedürfte weitere systematische und detaillierte Untersuchungen.

- [1] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, „Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety“, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498–3512.
- [2] F. Neve, „Transition metal based ionic mesogens“, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 277-289.
- [3] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillon, „Thermotropic lanthanido-mesogens“, *Chem. Commun.* **2006**, 3755–3768.
- [4] J.-C. G. Bünzli, „Benefiting from the Unique Properties of Lanthanide Ions“, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 53-61.
- [5] K. Binnemans, „Ionic liquid crystals“, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148-4204.

## VI. Anhang

### VI.1 Arbeitsmethoden

#### VI.1.1 Schutzgastechniken

Aufgrund der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowohl der Ausgangsverbindungen als auch der erhaltenen Produkte sind die inerten Bedingungen bei der Handhabung der Chemikalien und während der Synthesen unumgänglich. Alle Experimente werden mit Hilfe der Schlenktechnik in Verbindung mit einer Schutzgasanlage entweder unter Argon oder im dynamischen Vakuum durchgeführt. Für die Lagerung und das Umfüllen der Chemikalien sowie Probenvorbereitungen werden mit Argon befüllten Handschuhkästen (*engl.* Glovebox) Labormaster 130 und LabStar MB10-Compact (Fa. M.Braun, Garching, D) in Anspruch genommen. Als Schutzgas wird in der Regel Argon 4.6, 99,996 % (Linde, Höllriegelskreuth, D) oder Argon 4.8, 99,998% (Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf, D) verwendet. Das Argon für die Schutzgasanlage wird aufgereinigt, indem das Schutzgas durch ein Vierröhren-System, befüllt jeweils mit Blaugel (1), Kaliumhydroxid (2), Molekularsieb (3) und Phosphorpentoxid (4), und anschließend durch einen auf ca. 700 °C geheiztes Titan- Schwamm (5) geleitet wird (Abb. VI-1).

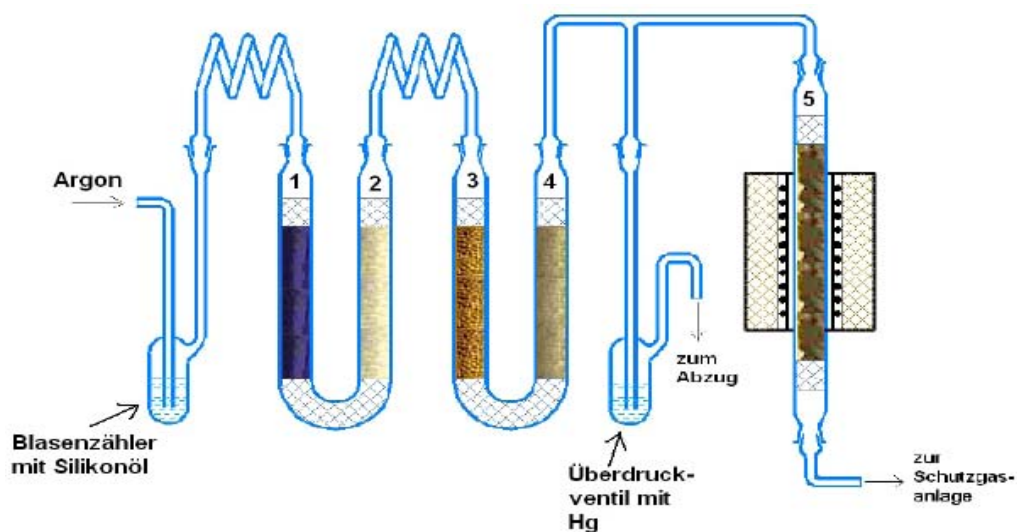


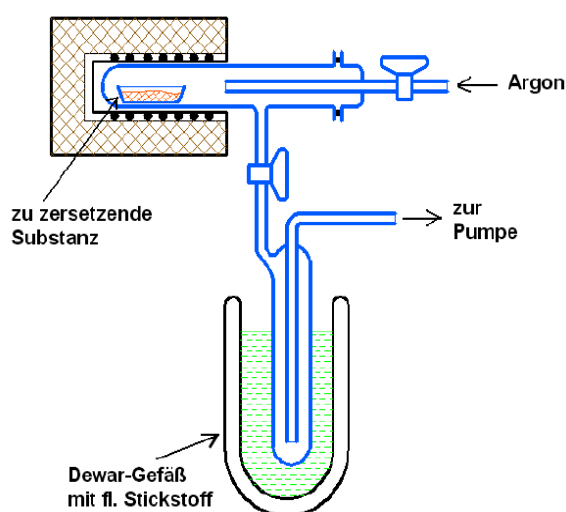
Abbildung VI-1: Schematische Darstellung der Schutzgasreinigung.

In allen Handschuhkästen zirkuliert die Argonatmosphäre permanent durch eine Reinigungseinheit, bestehend aus nacheinander geschalteten Molekularsieb-Säule

und Kupfer-Katalysator, so dass der Gehalt an Wasser- und Sauerstoffmolekülen den Wert von 0,1 ppm in der Regel nicht überschreitet. Der Handschuhkasten MB10-Compact ist mit einem Lösemittelfilter ausgestattet, der vor der Reinigungseinheit geschaltet ist. Dieser erlaubt die Handhabung und die Aufbewahrung von absolutierten Lösemitteln unter inerten Bedingungen. Die absolutierten Lösemittel werden entweder der Lösemittelanlage MB-SPS-Manual (M.Braun, Garching, D) entnommen oder nach einer entsprechenden Vorschrift\* bereitgestellt.

### VI.1.2 Zersetzungsanlage

Beim letzten Reaktionsschritt bei der Herstellung von Halogeniden der Seltenerdelemente (siehe Kapitel VI.3.1) handelt es sich um die Zersetzungsreaktion



von Ammoniumhexahalogenometallat zu einem Lanthanoidhalogenid, die mit Hilfe der Zersetzungsapparatur durchgeführt wird (Abb. VI-2). Die Anlage besteht aus einem Rohr aus Duranglas, welches horizontal in einen Röhrenofen platziert wird. Das Quarzrohr ist über eine Kühlfalle mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe verbunden.

Abbildung VI-2: Schematische Darstellung der Zersetzungsanlage.

Die zu zersetzende Substanz, gleichmäßig in einem Quarzglasschiffchen verteilt, wird unter kontrollierten Bedingungen vorsichtig entgast, getrocknet und anschließend im dynamischen Vakuum zersetzt. Die Reaktionstemperatur im Ofen wird mittels eines Temperaturreglers gesteuert. Das frei werdende

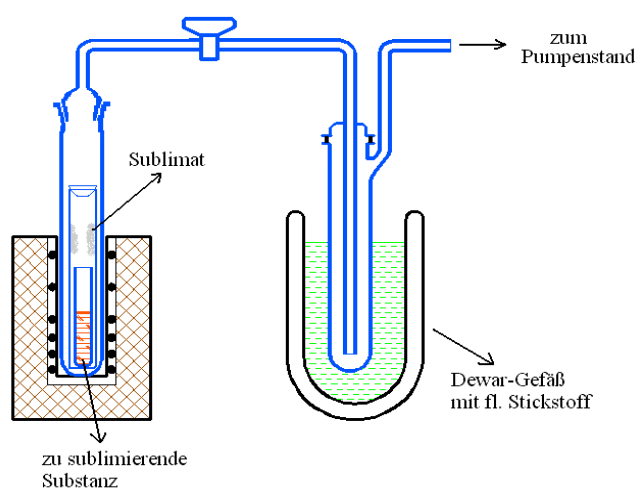
\* D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of laboratory chemicals*, 3. Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1988.



Ammoniumhalogenid scheidet auf den kalten Stellen des Zersetzungsrohrs ab, während das gewünschte Produkt im Quarzglasschiffchen übrigbleibt.

### VI.1.3 Sublimationsanlage

Die mittels Zersetzung erhaltenen Halogenide der Seltenerdelemente sind in der Regel mit dem Halogenidoxid des entsprechenden Elements verunreinigt (vgl. Kapitel VI.3.1). Um das gewünschte Produkt von dem Halogenidoxid zu trennen,



wird das Halogenid absublimiert. Die Sublimationsanlage ist in der Abbildung VI-3 schematisch dargestellt.

Sie besteht aus einem 45 cm langen Quarzglasrohr (1), das über eine Kühlfalle (4) mit der Pumpeneinrichtung verbunden wird.

**Abbildung VI-3: Schematische Darstellung der Sublimationsanlage.**

Das Rohprodukt wird in einem einseitig abgeschmolzenen Röhrchen (2) aus Quarzglas in das Sublimationsrohr (1) platziert. Ein anderes Quarzglasrohr (beidseitig offen) stellt die Fläche zum Abscheiden des Sublimats dar und dient zur späteren sauberen Trennung des reinen Halogenids von dem unsublimierbaren Halogenidoxid. Mittels eines speziell gewickelten Ofens (3) wird die benötigte Temperatur erreicht, um das Bromid im Hochvakuum zu sublimieren. Als Pumpeneinrichtung wird ein Hochvakuumumpfenstand verwendet. Die Drehschieberpumpe PK 8 D (ILMVAC GmbH, Ilmenau, D) erzeugt ein Vorvakuum, während die Öldiffusionspumpe PDM 100 (ILMVAC GmbH, Ilmenau, D) ein Hochvakuum ( $< 10^{-5}$  bar) erreichen lässt. Alle Schliffverbindungen werden mit dem speziellen Hochvakuumfett Apiezon N (M & I Materials LTD, Manchester, UK) abgedichtet.

## VI.2 Analytische Methoden

### VI.2.1 Einleitung

Verschiedene Untersuchungsmethoden werden zur Aufklärung der Eigenschaften von Verbindungen zunutze gemacht.

Die Aussagen über den strukturellen Aufbau erlauben die spektroskopischen und die Beugungsmethoden, unter denen alle quantitativen und qualitativen Analyseverfahren verstanden werden, die auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie beruhen. Die Methoden werden sowohl nach der Art der Wechselwirkung (Absorption, Emission bzw. Streuung) als auch nach der Strahlungsfrequenz (Abb. VI-4) unterschieden.

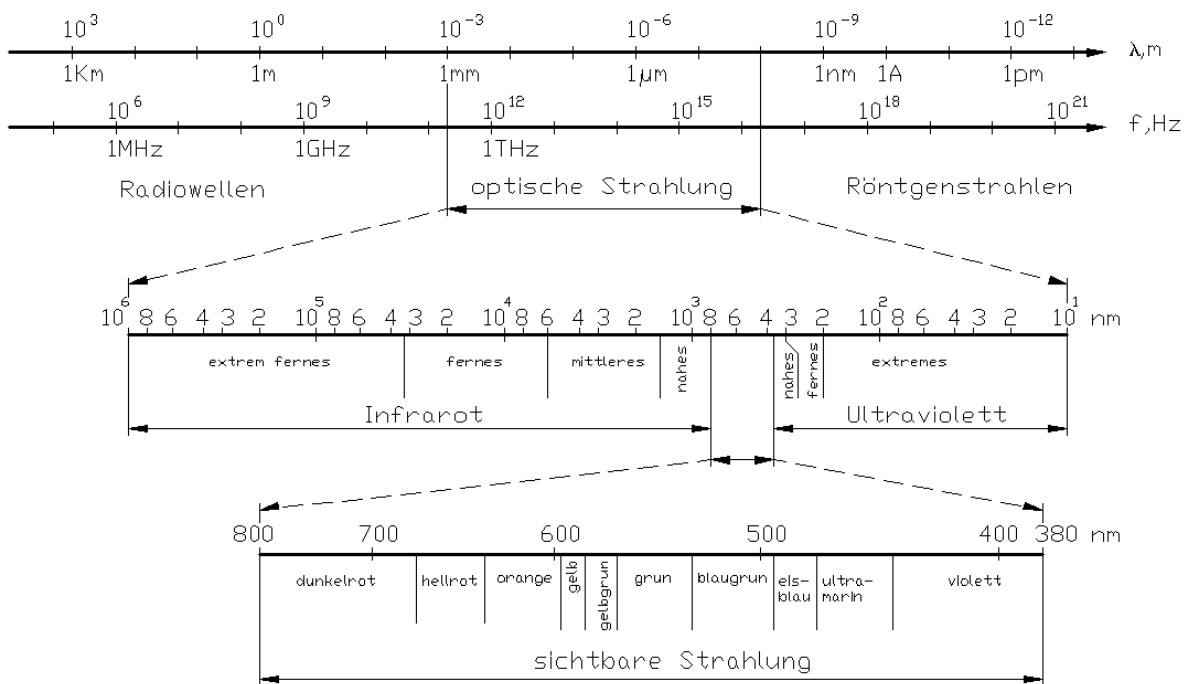


Abbildung VI-4: Elektromagnetisches Spektrum.<sup>[1]</sup>

Zur vollständigen Charakterisierung von neuen Verbindungen gehört neben der Strukturaufklärung auch die Untersuchung der thermischen, optischen und magnetischen Eigenschaften.

## VI.2.2 Spektroskopische Methoden

### VI.2.2.1 *Magnetische Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR)*<sup>[2],[3]</sup>

Atomkerne, die eine ungerade Zahl Nukleonen beinhalten (z. B.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  usw.), besitzen ein magnetisches Moment, das durch den Kernspin hervorgerufen wird. Durch Anlegen des äußeren Magnetfeldes wird die Energiedifferenz zweier Spinzuständen so verändert, dass sie der Energie der Strahlung aus dem Radiowellenbereich entspricht und im Resonanzfall absorbiert wird.

Für die NMR-Messungen stehen Geräte der Firma Bruker AC-300, DPX 200 und DPX 250b (Bruker Germany GmbH, D) zur Verfügung. Bei der Beschreibung eines NMR-Spektrums werden folgende Abkürzungen verwendet:

br. S.: breites Singulett

S: Singulett

T: Triplett

M: Multiplett

### VI.2.2.2 *Schwingungsspektroskopie*<sup>[4],[5],[6]</sup>

Schwingungsspektroskopische Methoden basieren auf der Wechselwirkung der Materie mit der Infrarot-Strahlung, indem die Photonen sowohl absorbiert als auch gestreut werden.

In der Regel wird ein IR-Spektrum im Bereich von  $500\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  detektiert, der so genannte MIR-Bereich (mittleres Infrarot). Dabei sind die Strukturaufklärung und Stoffidentifizierung – vor allem der organischen Verbindungen – die häufigsten Anwendungsrichtungen. Währenddessen werden Metall-Ligand-Schwingungen (z. B. M-O, M-X) erst im fernen Infrarot-Bereich (abgekürzt FIR) angeregt. In Abhängigkeit vom interessierenden Spektrumabschnitt wird entweder KBr (für MIR) oder Polyethylen (für FIR) als Fenster- bzw. Pressling-Material verwendet. Der Wahl der Pressling-Substanzen liegt deren Transparenz in den entsprechenden spektralen Bereichen zugrunde.

Zur Vervollständigung der Charakterisierung einer Substanz werden Raman-Spektren aufgenommen, deren Zustandekommen auf dem Prozess der unelastischen Streuung der IR-Strahlung basiert. Die IR- und Ra-Spektroskopien ergänzen sich dabei vollkommen, da für sie verschiedene Auswahlregeln gelten und erst durch die Anwendung der beiden Methoden ein komplettes Schwingungsspektrum einer Verbindung erhalten wird.

Die in den Spektren beobachteten Banden entsprechen bestimmten Normalschwingungen von Atomen in einem Molekül. Als eine Normalschwingung wird eine Schwingung bezeichnet, die von anderen Molekülschwingungen unabhängig angeregt werden kann. Es werden drei Schwingungsformen unterschieden:

- ⇒ Valenzschwingungen  $\nu$  führen zu Änderung von Bindungslängen,
- ⇒ ebene Deformationsschwingungen  $\delta$  verändern Bindungswinkeln ohne Bindungslängenänderungen,
- ⇒ nichtebene Deformationsschwingungen  $\gamma$  sind komplizierter Natur, wobei mehrere Bindungslängen und -winkeln verändert werden können.

Bei Valenzschwingungen wird zwischen symmetrischen und asymmetrischen unterschieden ( $\nu_s$  bzw.  $\nu_{as}$ ), bei denen es sich um eine Erhaltung bzw. Änderung der Molekülsymmetrie während entsprechender Schwingung handelt.

Bei der Beschreibung von Schwingungsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet:

- s: stark,
- m: mittelstark,
- w: schwach,
- vw: sehr schwach.

Die IR-Spektren werden mittels des FT-IR-Spektrometers IFS 66/S (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, D) aufgenommen. Für die Aufnahme der Raman-Spektren werden entweder FT-IR-Spektrometer FRA 106/S (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, D) oder

Nicolet Nexus FT-IR Spektrometer angeschlossen an Raman Modul (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) verwendet.

### **VI.2.2.3 UV/Vis – Absorptionsspektroskopie <sup>[7],[8]</sup>**

Mittels der elektromagnetischen Strahlung im spektralen Bereich zwischen  $50\,000\text{ cm}^{-1}$  (200 nm) und  $12\,500\text{ cm}^{-1}$  (800 nm) werden elektronische Übergänge in Atomen und Molekülen hervorgerufen. Anhand der Absorptionsspektren werden Informationen über die Energiedifferenzen der zweier quantenmechanischen Zustände erhalten, indem das Transmissionsvermögen einer Substanz für bestimmte Wellenlängen untersucht wird. Insbesondere sind die  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in organischen Verbindungen und  $d \rightarrow d$ ,  $f \rightarrow f$  und  $f \rightarrow d$  in Übergangsmetallkomplexen von Interesse, aber auch CT-Übergänge liefern Informationen über die zu untersuchenden Verbindungen. Zur Interpretation der Absorptionsspektren der metallhaltigen Verbindungen werden Tanabe-Sugano-Diagramme (Energie-Diagramme für d-Elemente) und Dieke-Diagramm (Energie-Diagramm für Ln-Ionen) zu Hilfe gezogen.

Die Absorptionsspektren werden auf dem Spektralphotometer Cary 50 (Fa. Varian, Palo Alto, USA) mit Unterstützung der Anwendungsprogramm CaryWinUV 3.00 <sup>[9]</sup> aufgenommen.

### **VI.2.2.4 Emissionsspektroskopie <sup>[10],[11]</sup>**

Elektronische Anregung, die durch Absorption eines Lichtquants zustande kommt, kann unter anderem zur Photolumineszenz führen, wobei die angeregten Elektronen – begleitet von Lichtemission – in den Grundzustand zurückkehren. Zwei Arten von Photolumineszenz werden unterschieden: Fluoreszenz (hervorgerufen durch einen „Spin-erlaubten“ elektronischen Übergang) und Phosphoreszenz (hervorgerufen durch einen „Spin-verbotenen“ Übergang). Dabei spiegelt sich das Verbot eines elektronischen Übergangs in der Lebensdauer des angeregten Zustandes wieder, indem die Phosphoreszenz einen langsam abklingenden Prozess

(~ ms) darstellt, während die Fluoreszenz eine sehr kurze Emissionsdauer (~ ns- $\mu$ s) aufweist.

Die Lumineszenz wird mit Hilfe von Spektralphotometer Fluorolog-3 Model FL3-22 (Fa. HORIBA Jobin Yvon Inc., München, D) untersucht. Aufgenommene Spektren werden mittels des Anwendungsprogramms FluorEssence User's Guide v. 1.1 <sup>[12]</sup> ausgewertet.

Grundsätzlich sind die Aufnahmen von Anregungs- und Emissionsspektren möglich. Bei einem Anregungsspektrum wird die Emission einer festen Wellenlänge detektiert, während die Anregungsfrequenz variiert wird. Dadurch erhält man ein Spektrum, bei dem die Intensität einer Emission in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge dargestellt ist. Im Gegensatz dazu wird beim Emissionsspektrum mit einer konstanten Anregungsfrequenz eingestrahlt und die auftretende Emission gemessen. Man erhält somit Auskunft über die elektronische Struktur des angeregten Zustands (Anregungsspektrum) sowie des Grundzustandes (Emissionsspektrum).

Das Dual-Lampengehäuse enthält sowohl kontinuierlich strahlende als auch Puls-Xenonlampen, zwischen denen mittels der Software geschaltet werden kann.

Die gepulste Lichtquelle wird für die Phosphoreszenzmessungen gebraucht, indem die Probe während der Emissionsregistrierung nicht mehr bestrahlt wird (Abb. VI-5). In diesem Modus können Emissions- und Anregungsspektren, aber auch der Intensitätsabfall der Emission in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen werden.

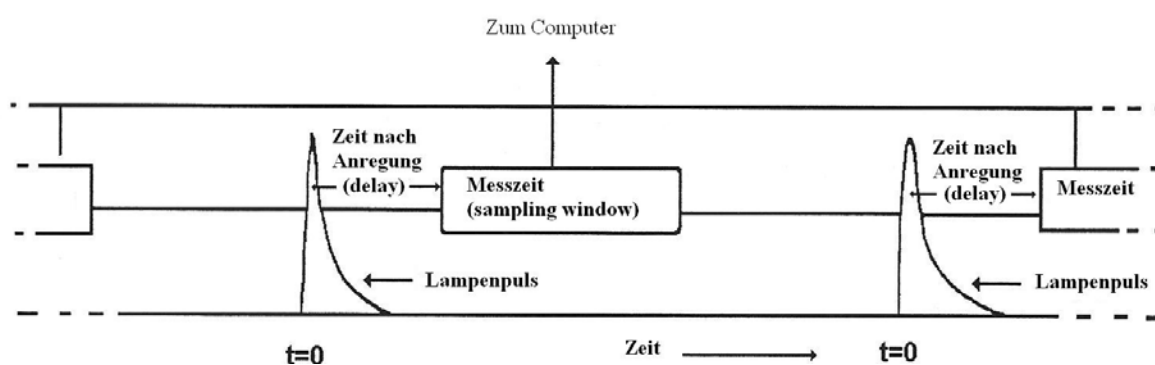


Abbildung VI-5: Schematische Darstellung der Phosphoreszenzmessung. <sup>[11]</sup>

### VI.2.3 Röntgenographische Beugungsmethoden <sup>[13],[14]</sup>

Die Wellenlängen von  $500 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,2 \text{ \AA}$ ) bis  $40 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 \text{ \AA}$ ), die der Röntgenstrahlung angehören, werden im Allgemeinen für die röntgenographischen Beugungsmethoden verwendet. Da die interatomaren Abstände in demselben Bereich liegen, führt die Beugung der Röntgenstrahlen an kristallinen Körpern zu Interferenzerscheinungen. Konstruktive Interferenz findet dann statt, wenn die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt ist, und führt zu Entstehung von bestimmtem Beugungsmuster, bestehend aus Reflexen. Die Lage, Intensität und Form der Reflexe beinhalten Informationen über den strukturellen Aufbau von Verbindungen.

#### VI.2.3.1 Einkristall-Strukturanalyse

Die Einkristall-Strukturbestimmung wird an kleinen ( $0,1 - 0,5 \text{ mm}$ ) Einkristallen durchgeführt, die auf ihre Homogenität mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops geprüft sind.

Die Einkristallsuche der bei Raumtemperatur stabilen Substanzen wird in einem mit Mikroskop ausgestatteten Schutzgaskasten durchgeführt, wonach die geeigneten Kristalle in Glaskapillaren eingeschmolzen werden. Die Tieftemperatur-Suche findet unmittelbar neben dem Diffraktometer statt, indem ein geeigneter Kristall – umhüllt vom vorgekühlten perfluorierten Polyetheröl (Viskosität  $1600 \text{ cSt}$ , ABCR GmbH, Karlsruhe, D) als Schutz vor der Luftfeuchtigkeit – unter Polarisationsmikroskop ausgesucht und – auf einem Glasfaden befestigt – gemessen wird.

Einkristalluntersuchungen werden entweder mit Hilfe von Imaging Plate Diffraction System (IPDS, Fa. STOE&CIE, Darmstadt, D) oder Bruker-axs-SMART Diffraktometer (Bruker, Karlsruhe, D & Madison, Wisconsin, US) durchgeführt, beide mit graphit-monochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,7170 \text{ \AA}$ ) betrieben.

Für die Strukturbestimmung werden folgende Anwendungsprogramme zu Hilfe gezogen:

⇒ SIR-92 <sup>[15]</sup> bzw. SHELXS-97 <sup>[16]</sup> (Strukturlösung nach Direkten Methoden)

⇒ SHELXL-97 <sup>[17]</sup> (Strukturverfeinerung)

⇒ X-Red-32<sup>[18]</sup> und X-Shape-2<sup>[19]</sup> (Absorptionskorrektur und Kristallgestalt-optimierung)

⇒ Diamond 3.0a<sup>[20]</sup> (Graphische 3D-Darstellung von Kristallstrukturen)

### **VI.2.3.2 Pulver-Diffraktometrie (XRD)**

Ein Pulver-Diffraktogramm ist für jede kristalline Substanz charakteristisch, so ist diese Untersuchungsmethode besonders bei Identifizierung von bekannten Verbindungen und Substanzgemischen hilfreich. Anhand der Pulveraufnahmen können außerdem die Gitterkonstanten der Elementarzelle berechnet sowie Informationen über die Teilchengröße und Kristallisationszustand erhalten werden.

Die Verwendung der MoK $\alpha$ -Strahlung (Pulverdiffraktometer Huber G670, HUBER Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, Rimsting, D) ist vor allem für die Proben, die schwere, stark absorbierende Atome beinhalten, vom Vorteil, denn die erhaltenen Intensitäten entsprechen besser der Realität.

Die CuK $\alpha$ -Strahlung (Pulverdiffraktometer Stadi P, Fa. STOE&CIE, Darmstadt, D) wird zur Untersuchung von Proben mit relativ leichten Elementen (z. B. organische Verbindungen) angesetzt.

Die Bearbeitung von Messdaten erfolgt mit Hilfe des Programmsystems WinXPOW<sup>[21]</sup>. Zum Vergleich der Diffraktogramme wird PCPDFWIN (Datenbank für Röntgen-Pulverdaten) verwendet.

### **VI.2.4 Optische Polarisationsmikroskopie (POM)**

Neben der Einkristallsuche findet die optische Polarisationsmikroskopie Verwendung bei Untersuchungen von flüssigkristallinen Phasen. Das flüssigkristalline Verhalten von Verbindungen wird mit Hilfe eines Mikroskops Axio Imager A1 (Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Göttingen, D) untersucht, das mit einer temperierbaren Objektträgerhalterung THMS600 Stage (Linkam Scientific Instruments Ltd, Surrey, UK) ausgestattet ist. Die zu untersuchende Substanz wird zwischen zwei Objektträgern platziert und mit Hilfe einer Steuereinheit Linkam

---



TMS 94 (Linkam Scientific Instruments Ltd, Surrey, UK) einem kontrollierten Temperaturprogramm unterzogen. Proben von luftempfindlichen Verbindungen werden in einem Schutzgaskasten vorbereitet, wobei die zwischen zwei Objektträgern eingeschlossene Substanz mit einem Zweikomponentenkleber abgedichtet wird.

## **VI.2.5 Thermische Untersuchungen**

### **VI.2.5.1 CHNS – Elementanalytik**

Zur Bestimmung der Elemente C, H, N und S in den zu untersuchenden Substanzen wird die CHNS – Elementaranalyse durchgeführt. Die Untersuchung wird nach dem Prinzip der „Dynamischen Spontanverbrennung“ mit Hilfe eines Euro Vektor CHNS-O Elementaranalysators EuroEA 3000 (HEKAtech GmbH, Wegberg, D) bzw. Vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, D) vorgenommen. Bei einer Probearbeitung werden 1 – 5 mg der zu untersuchenden Substanz in einer Zinn-Kartusche abgewogen und mittels einer Tiegelpresse luftdicht verschlossen. Durch die Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom bei 1010 °C entsteht ein Gasgemisch aus CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub>. Diese Gasmischung wird durch einen Kupferkatalysator geleitet, um die Stickoxide zu Stickstoff zu reduzieren und Sauerstoffreste zu entfernen. Im letzten Schritt werden die Gase gaschromatographisch getrennt und detektiert.

### **VI.2.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (*engl.*: differential scanning calorimetry, DSC) werden Wärmestromdifferenzen gemessen, während die Probe und die Vergleichreferenz einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden.<sup>[22]</sup> Messungen werden mit Hilfe des Gerätes DSC 204 F1 Phönix (Fa. Netzsch, Selb, D) durchgeführt. Die zu untersuchende Substanz wird in Aluminium-Tiegelchen auf einer Analysenwaage eingewogen, kalt verschweißt und im Ofen platziert, wobei die Probearbeitung von luftempfindlichen Substanzen

im Handschuhkasten stattfindet. Als Referenz wird ein leerer geschlossener Tiegel genommen. Messungen werden in dynamischer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Steuerung des Temperaturprogramms und der Messbedingungen erfolgt mittels Software NETZSCH Messung 4.7.0<sup>[23]</sup>. Zur Bearbeitung der Messdaten wird das Anwendungsprogramm NETZSCH Proteus 4.7.0<sup>[24]</sup> verwendet.

### VI.2.6 Magnetische Untersuchungen <sup>[25]</sup>

Sowohl die Ionen der f-Elemente (z. B. Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) als auch viele Ionen der d-Elemente (Cr<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, usw.) weisen ein großes magnetisches Moment auf und verleihen den Materialien bestimmte magnetische Eigenschaften. Für die Substanzen, in denen isolierte Zentren mit ungepaarten Elektronen enthalten sind, wird das magnetische Verhalten in Form von Curie-Paramagnetismus erwartet. Das zeigt sich in den positiven Suszeptibilitätswerten, die mit abnehmender Temperatur stark zunehmen. Im Rahmen dieser Arbeit werden magnetische Eigenschaften ausgewählter Substanzen mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers (SQUID, Quantum Design MPMS-XL-5, San Diego, USA) untersucht.

### VI.2.7 Literatur

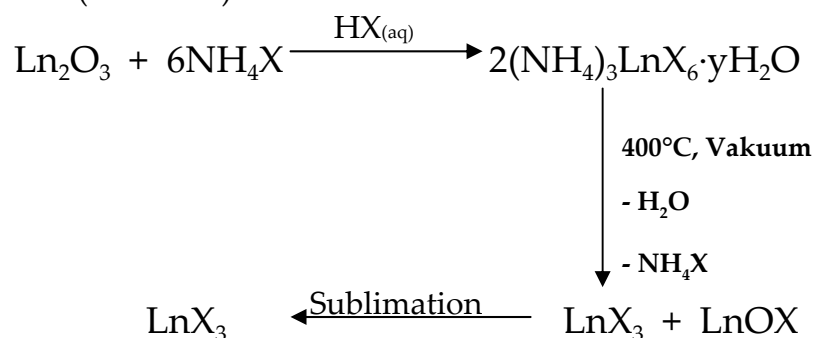
- [1] <http://emsolar.ee.tu-berlin.de/SolSys/Slide8.jpg>.
- [2] C. N. Banwell, E. M. McCash, *Fundamentals of molecular spectroscopy*, 4. Aufl., McGraw-Hill Book Company, London, **1994**.
- [3] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [4] E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., Walter de Gruyter & Co, Berlin, **1995**.
- [5] R. Demuth, F. Kober, *Grundlagen der Spektroskopie*, 1. Aufl., Verlag Sauerländer, Frankfurt am Main, **1977**.
- [6] J. Weidlein, *Schwingungsspektroskopie*, 2. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.

- [7] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [8] G. Steffen, *Farbe und Lumineszenz von Mineralien*, ENKE, Stuttgart, **2000**.
- [9] Varian, *CaryWinUV 3.00*, **2002**, Palo Alto.
- [10] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Berlin, **1994**.
- [11] HORIBA Jobin Yvon Inc., *Fluorolog-3 with FluorEsence: Operation Manual*, **2005**, München.
- [12] HORIBA Jobin Yvon Inc., *FluorEssence User's Guide v. 1.1*, **2006**, München.
- [13] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, **2002**.
- [14] H. Krischner, B Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Aufl., Verlag Vieweg, Braunschweig, **1994**.
- [15] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, „Completion and refinement of crystal structures with SIR92“, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343-350.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*; Programs for crystal structure analysis, Universität Göttingen, **1997**.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*; Programs for crystal structure analysis, Universität Göttingen, **1997**.
- [18] Stoe&Cie, *X-Red 1.07* **1996**, Darmstadt.
- [19] Stoe&Cie, *X-Shape 1.0.1* **1996**, Darmstadt.
- [20] K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn, **2004**.
- [21] Stoe&Cie GmbH, *Stoe WinXPOW 1.07* **2000**, Darmstadt.
- [22] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**.
- [23] NETZSCH Gerätebau GmbH, *NETZSCH Messung 4.7.0*, **2004**, Selb.
- [24] NETZSCH Gerätebau GmbH, *NETZSCH Proteus 4.7.0*, **2004**, Selb.
- [25] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1999**.

## VI.3 Halogenide der Seltenerdelemente und Übergangmetalle

### VI.3.1 Synthese der Halogenide der Seltenerdelemente

Aufgrund des hohen Kaufspreises werden die wasserfreien Chloride und Bromide der Seltenerdelemente zum großen Teil aus Oxiden nach der Ammoniumhalogenid-Route<sup>[1]</sup> hergestellt (Schema 1).



Schema 1: Syntheseroute der wasserfreien  $\text{LnX}_3$ .

Oxide der Elemente werden mit entsprechendem Ammoniumhalogenid in konzentrierter Halogenwasserstoffsäure gelöst und bis zur Trockene eingedampft. Der entstehende Komplex mit der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_3\text{LnX}_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl}$  bzw.  $\text{Br}$ ) wird zum Lanthanoidhalogenid zersetzt (vgl. Abschnitt VI.1.2). In der Regel ist das erhaltene Produkt mit dem Oxidbromid des Seltenerdelements verunreinigt, so dass die Aufreinigung durch die Sublimation als letzter Schritt der Herstellung unentbehrlich ist (vgl. Abschnitt VI.1.3).

Die verwendeten Metallhalogenide werden durch Pulver-XRD auf ihre Qualität (Phasenreinheit) untersucht. Die Pulver-Diffraktogramme sind im Abschnitt VI.3.2 zusammengefasst.

### VI.3.2 Pulver-Diffraktogramme der verwendeten Metallhalogenide

Die wasserfreien Halogenide der Seltenerdelemente werden im Rahmen dieser Arbeit aus Oxiden synthetisiert, während die wasserfreien Übergangsmetallhalogenide käuflich erworben und ohne weiteres für die Synthesen verwendet werden. Zur Aufnahme der Diffraktogramme wurde  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung verwendet.

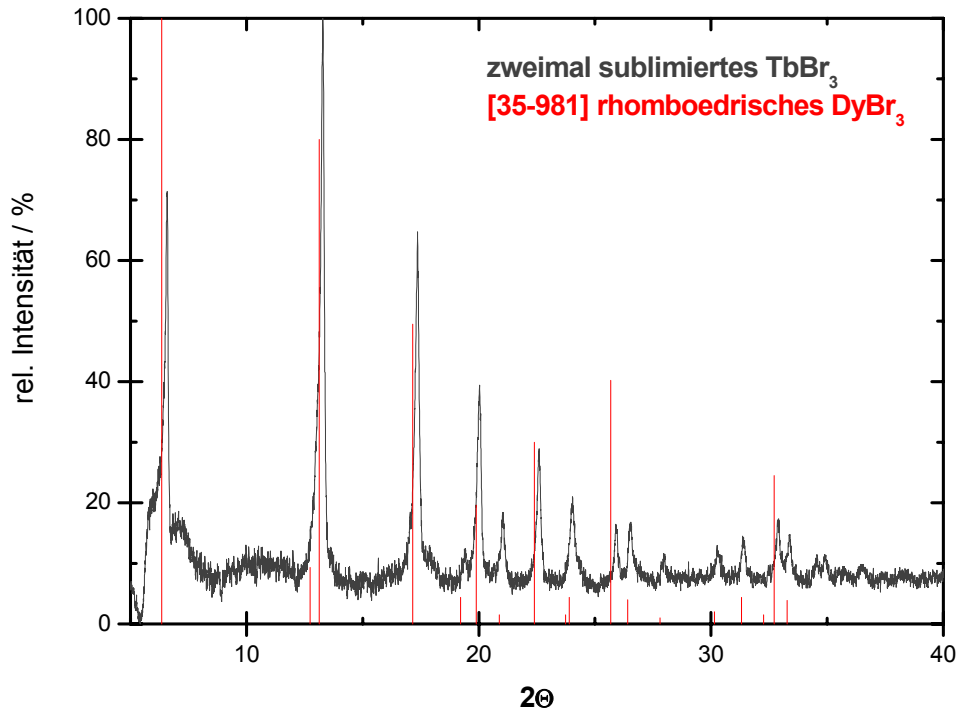


Abbildung VI-6: 2<sup>fach</sup> sublimiertes TbBr<sub>3</sub> im Vergleich zu rhomboedrischem DyBr<sub>3</sub> <sup>[2]</sup> (PCPDF-Datenbanknummer: [35-981]). Terbiumbromid-Daten aus der Datenbank liefern keine Übereinstimmung mit dem sublimierten Produkt. Das Pulver-Diffraktogramm weist jedoch auf die zum rhomboedrischen DyBr<sub>3</sub> analoge Modifikation hin.

Vor der Sublimation entspricht TbBr<sub>3</sub> der monoklinen TbBr<sub>3</sub>-Modifikation <sup>[3]</sup>.

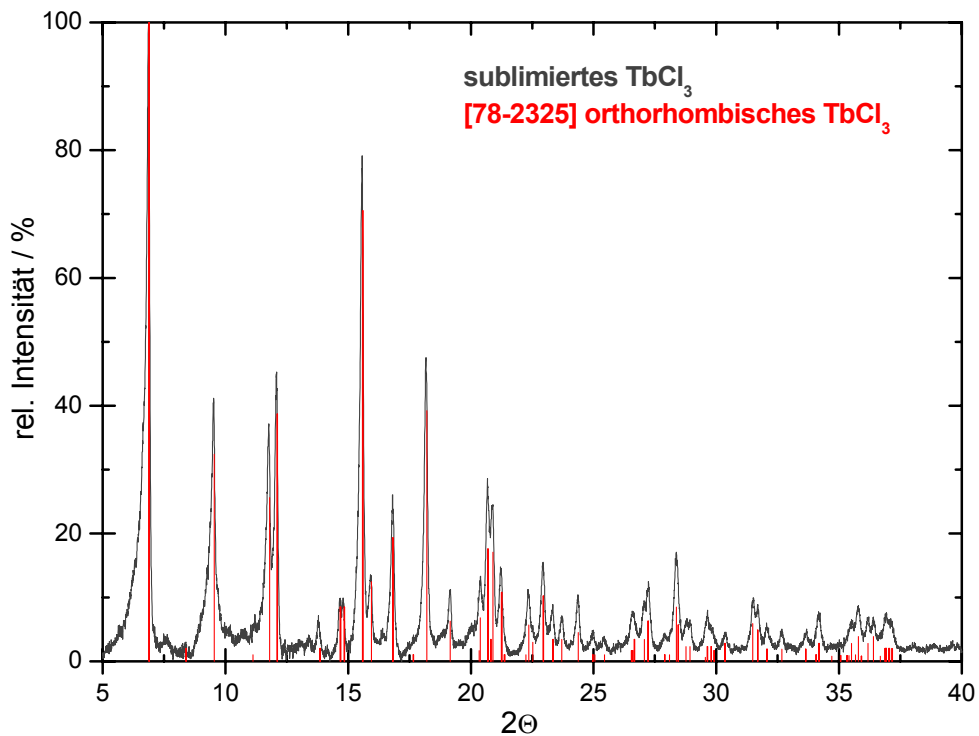


Abbildung VI-7: Sublimiertes TbCl<sub>3</sub> im Vergleich zum orthorhombischen TbCl<sub>3</sub> <sup>[4]</sup> (PCPDF-Datenbanknummer: [78-2325]).

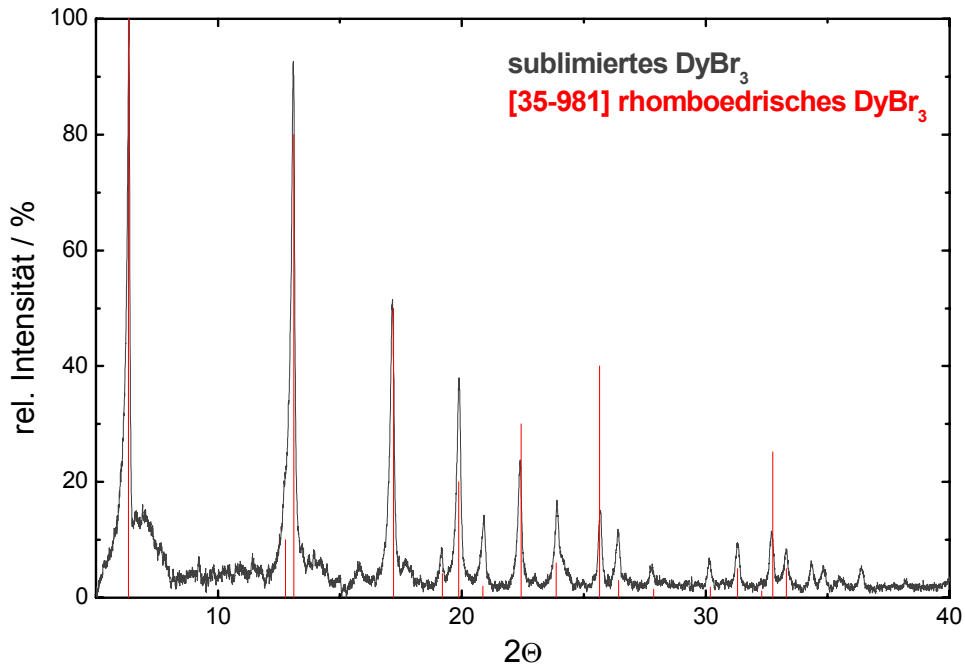


Abbildung VI-8: 2<sup>fach</sup> sublimiertes DyBr<sub>3</sub> im Vergleich zu rhomboedrischem DyBr<sub>3</sub> <sup>[2]</sup>  
(PCPDF-Datenbanknummer: [35-981]).

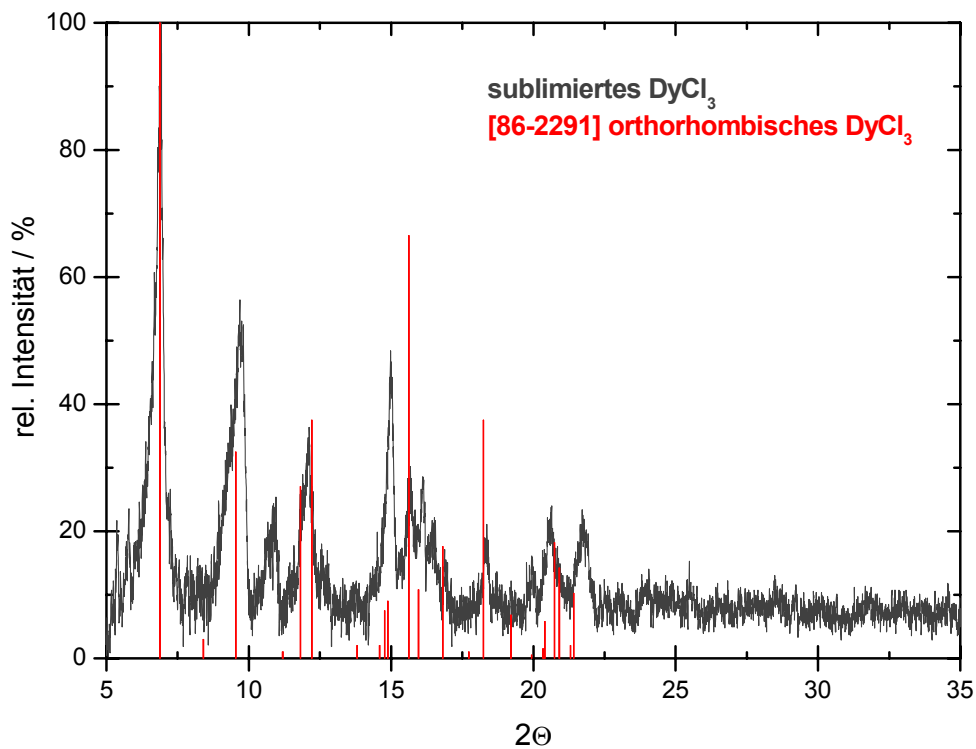


Abbildung VI-9: Sublimiertes DyCl<sub>3</sub> im Vergleich zu orthorhombischem DyCl<sub>3</sub> <sup>[5]</sup>  
(PCPDF-Datenbanknummer: [86-2291]).

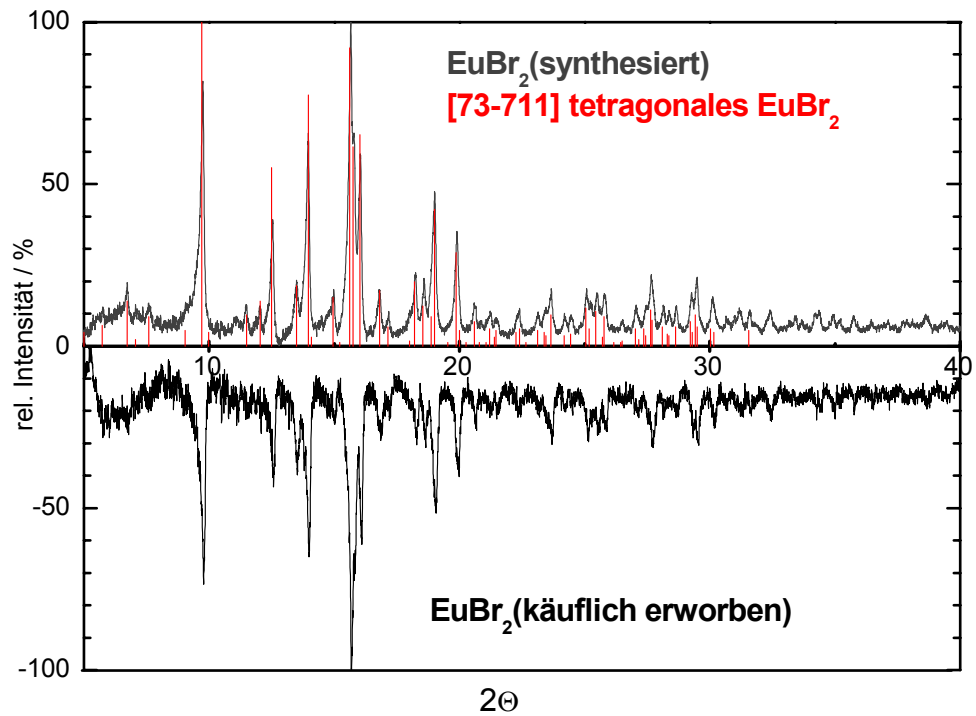


Abbildung VI-10: Sublimiertes sowie käuflich erworbenes  $\text{EuBr}_2$  im Vergleich zu tetragonalem  $\text{EuBr}_2$  [6] (PCPDF-Datenbanknummer: [73-711]).

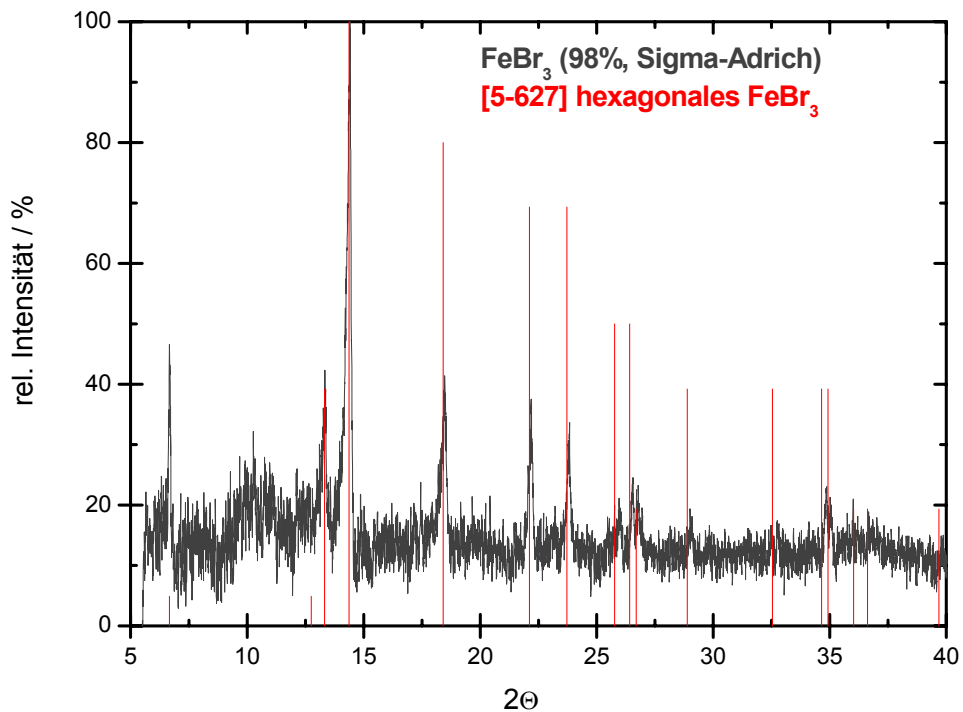


Abbildung VI-11:  $\text{FeBr}_3$  (98 %), erworben bei Sigma-Aldrich Chemie GmbH, im Vergleich zu rhomboedrischem  $\text{FeBr}_3$  [7] (PCPDF-Datenbanknummer: [5-627]).

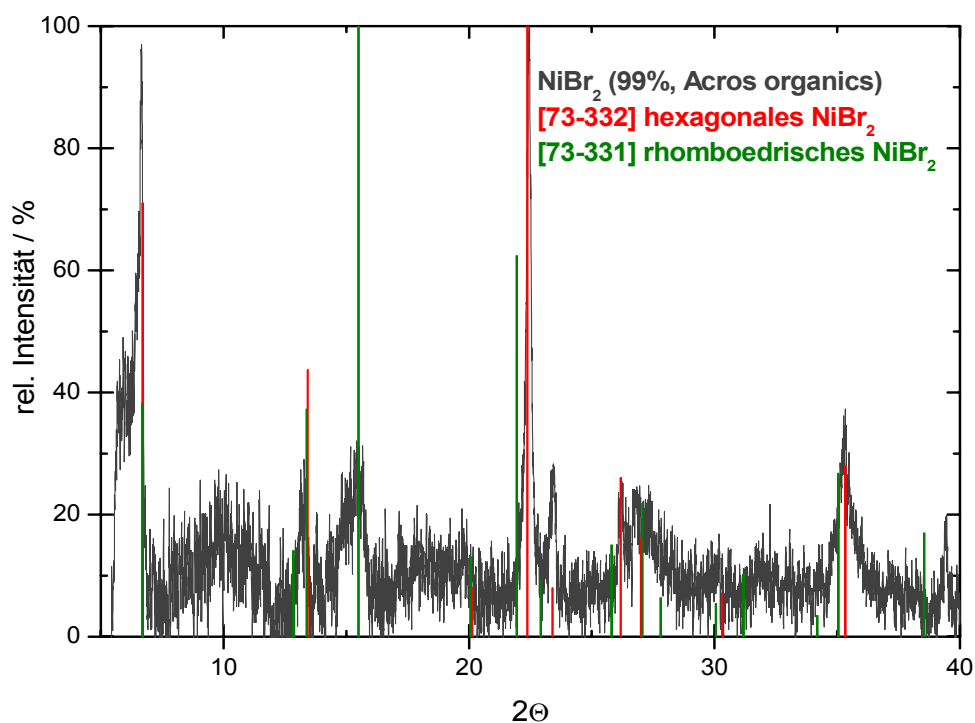


Abbildung VI-12:  $\text{NiBr}_2$  (99 %), erworben bei Acros organics, im Vergleich zu hexagonalem und rhomboedrischem  $\text{NiBr}_2$  [8] (PCPDF-Datenbanknummer: [73-332] bzw. [73-331]).

### VI.3.3 Literatur

- [1] G. Meyer, S. Dötsch, Th. Staffel, „The ammonium bromide route to anhydrous rare earth bromides  $\text{MBr}_3$ “, *J. Less – Common Met.* **1987**, 127, 155-160.
- [2] D. Brown, S. Fletcher, D. G. Holah, „Preparation and crystallographic properties of certain lanthanide and actinide tribromides and tribromide hexahydrates“, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1889-1894.
- [3] M. Olejak-Chodan, W. Lasocha, H. Eick, „An X-ray powder diffraction study of the chloride-bromide systems of trivalent gadolinium, terbium, and ytterbium“, *J. Solid State Chem.* **1988**, 73, 259-267.
- [4] H. Gunsilius, H. Borrmann, A. Simon, W. Urland, „Polymorphism of terbium trichloride“, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1988**, 43, 1023-1028.
- [5] D. Hake, W. Urland, „Preparation and crystal structure of lanthanide aluminum chlorides  $\text{LnAl}_3\text{Cl}_{12}$  (Ln = Tb, Dy, Ho) and thermal decomposition to lanthanide trichlorides“, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1990**, 586, 99-105.



- [6] H. P. Beck, H. Baernighausen, „Die Kristallstruktur von  $\text{EuBr}_2$ “, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 893-894.
- [7] N. W. Gregory, „The crystal structure of ferric bromide“, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 472-473.
- [8] J. A. A. Ketelaar, „The crystal structure of nickel bromide and iodide“, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **1934**, 88, 26-34.

## VI.4 Kristallographische Daten

### VI.4.1 [C<sub>12</sub>mpyr]Br

Tabelle VI-1: Kristallographische Daten von [C<sub>12</sub>mpyr]Br.

Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> Br N
Molmasse	334,38 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n (Nr 14)
Gitterkonstanten	a = 2045,7(8) pm,    α = 90,00° b = 707,96(16) pm,    β = 96,96(3)° c = 3933,5(14) pm,    γ = 90,00°
Volumen	5655(3)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z	12
Röntgenographische Dichte	1,178 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	170 K
Verwendete Strahlung	71,073 pm (Mo-Kα, Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient μ (MoKα)	2,173 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2160
Messbereich	3,5° < 2θ < 50°
Indexbereich	-23 < h < 24; -8 < k < 8; -46 < l < 46
Reflexe, gesamt , beobachtet , unabhängig	43019 9739 4019
R <sub>int</sub>	0,1147
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97 H-Atomlagen wurden berechnet („riding model“)
Daten/Parameter-Verhältnis	7153 / 519
Goodness-of-fit S (beob./alle)	0,823 / 0,823
R <sub>1</sub> (beob./alle)	0,0431 / 0,1426
wR <sub>2</sub> (beob./alle)	0,0753 / 0,1005
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
Restelektronendichte	-0,255 / 0,263 e 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>

Tabelle VI-2: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter von [C<sub>12</sub>mpyr]Br.

Atomtyp	x / a	y / b	z / c	U <sub>eq</sub>
Br1	0,51449	0,70329	0,14007	0,06792
Br2	0,84931	0,71900	0,47343	0,06710
Br3	0,68343	0,63809	0,30604	0,06560
N1	0,45389	0,19308	0,07974	0,05172

VI. ANHANG

N2	0,78837	0,22896	0,41278	0,05246
N3	0,61908	0,12458	0,24763	0,05031
C1	0,44612	0,07932	0,04673	0,07377
C2	0,46155	0,21396	0,01929	0,07738
C3	0,45842	0,41193	0,03424	0,08177
C4	0,43122	0,38617	0,06789	0,06355
C5	0,52519	0,19591	0,09456	0,06414
C6	0,41210	0,11062	0,10517	0,05961
C7	0,41955	0,20039	0,14017	0,05955
C8	0,37043	0,11824	0,16163	0,06277
C9	0,37754	0,18952	0,19785	0,06063
C10	0,32636	0,11595	0,21937	0,05742
C11	0,33535	0,18635	0,25622	0,05858
C12	0,28389	0,11616	0,27794	0,05959
C13	0,29348	0,19229	0,31410	0,05863
C14	0,24285	0,12727	0,33691	0,05735
C15	0,25325	0,20917	0,37274	0,05875
C16	0,20305	0,14677	0,39560	0,06523
C17	0,21518	0,23284	0,43151	0,08240
C18	0,78048	0,33698	0,37917	0,07509
C19	0,79643	0,20015	0,35236	0,07876
C20	0,79433	0,00402	0,36813	0,07612
C21	0,76626	0,03218	0,40145	0,06743
C22	0,86043	0,22674	0,42733	0,06508
C23	0,74669	0,31388	0,43773	0,05801
C24	0,75381	0,22663	0,47291	0,05988
C25	0,70424	0,31536	0,49385	0,06129
C26	0,71136	0,24991	0,53071	0,06298
C27	0,66041	0,33509	0,55201	0,06068
C28	0,66839	0,27732	0,58891	0,05998
C29	0,61820	0,36232	0,60995	0,05960
C30	0,62669	0,30258	0,64683	0,05856
C31	0,57686	0,38381	0,66870	0,05993
C32	0,58630	0,32002	0,70550	0,06070
C33	0,53702	0,39606	0,72779	0,06429
C34	0,54846	0,32434	0,76412	0,08202
C35	0,59725	0,31633	0,23381	0,06229
C36	0,62378	0,33071	0,20011	0,07718
C37	0,62599	0,12903	0,18675	0,07393
C38	0,60937	0,00440	0,21559	0,06716
C39	0,69119	0,12970	0,26154	0,05980
C40	0,57792	0,05302	0,27402	0,05585
C41	0,58698	0,15529	0,30771	0,05751
C42	0,53540	0,09508	0,33025	0,05651
C43	0,54453	0,18374	0,36560	0,05864
C44	0,49206	0,12997	0,38813	0,05683
C45	0,50093	0,21847	0,42335	0,05479
C46	0,44944	0,15997	0,44615	0,05823
C47	0,45947	0,24810	0,48149	0,05640

C48	0,40884	0,18988	0,50444	0,05636
C49	0,41932	0,27884	0,53999	0,05654
C50	0,36907	0,22304	0,56343	0,06152
C51	0,38052	0,31231	0,59845	0,06907

wobei  $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabelle VI-3: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[C_{12}mpyr]Br$ .

Atomtyp	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br1	0,07473	0,05922	0,06984	0,00320	0,00887	0,00096
Br2	0,07440	0,06021	0,06671	-0,00151	0,00864	-0,00096
Br3	0,07261	0,05691	0,06765	-0,00135	0,01007	-0,00302
N1	0,05738	0,05275	0,04419	0,00138	0,00280	0,00250
N2	0,06067	0,05222	0,04272	-0,00011	-0,00092	-0,00730
N3	0,06174	0,04704	0,04232	0,00029	0,00700	-0,00173
C1	0,08354	0,07672	0,06169	-0,01544	0,01135	-0,00612
C2	0,07756	0,10481	0,04990	-0,01660	0,00831	-0,00371
C3	0,10174	0,08387	0,06065	0,01687	0,01369	0,01481
C4	0,07845	0,05560	0,05622	0,01113	0,00659	0,01353
C5	0,05785	0,07181	0,06288	0,00828	0,00785	0,00492
C6	0,06614	0,05211	0,06067	-0,00605	0,00810	-0,00747
C7	0,06531	0,05371	0,05856	0,00419	0,00324	-0,00586
C8	0,07297	0,06162	0,05540	0,00198	0,01459	-0,01023
C9	0,06269	0,05939	0,05939	-0,00137	0,00568	-0,00925
C10	0,05692	0,05618	0,05943	-0,00117	0,00813	-0,00237
C11	0,06542	0,05785	0,05358	0,00519	0,01168	-0,00625
C12	0,05970	0,05218	0,06739	0,00209	0,00969	-0,00255
C13	0,05644	0,05513	0,06427	0,00823	0,00709	-0,00370
C14	0,06093	0,05545	0,05657	0,00172	0,01082	-0,00391
C15	0,05801	0,06050	0,05869	0,00543	0,01088	0,00289
C16	0,06629	0,06310	0,06781	0,00389	0,01419	-0,00232
C17	0,10391	0,06844	0,07699	0,00557	0,01966	0,00425
C18	0,08961	0,08006	0,05657	0,02160	0,01276	0,00460
C19	0,07881	0,10630	0,05008	0,00289	0,00343	-0,00669
C20	0,08726	0,08846	0,05352	-0,02061	0,01212	-0,02198
C21	0,07809	0,06331	0,05908	-0,00838	0,00093	-0,01378
C22	0,05964	0,07927	0,05508	-0,00669	0,00186	-0,00410
C23	0,05962	0,05918	0,05611	0,00123	0,01053	0,00320
C24	0,07072	0,05686	0,05221	0,00026	0,00804	0,00783
C25	0,06527	0,06133	0,05804	0,00172	0,01063	0,00416
C26	0,06873	0,05554	0,06390	-0,00355	0,00488	0,00880
C27	0,05977	0,06197	0,06051	0,00611	0,00816	0,00112
C28	0,06371	0,05531	0,06132	0,00113	0,00925	0,00577
C29	0,05699	0,05329	0,06807	0,00010	0,00573	0,00192
C30	0,06487	0,05342	0,05709	-0,00259	0,00618	0,00255
C31	0,05571	0,05328	0,07002	0,00110	0,00443	-0,00039
C32	0,06230	0,05808	0,06129	-0,00295	0,00572	0,00064

C33	0,06420	0,06027	0,06947	-0,00356	0,01246	-0,00289
C34	0,10511	0,07495	0,06749	-0,00244	0,01654	-0,00414
C35	0,07953	0,05776	0,05046	0,00914	0,01140	0,00864
C36	0,09298	0,08388	0,05415	0,01997	0,00673	0,01818
C37	0,07914	0,09987	0,04155	-0,00659	0,00239	0,00344
C38	0,08828	0,06596	0,04836	-0,01541	0,01286	-0,00288
C39	0,06287	0,07000	0,04708	0,00819	0,00889	0,00154
C40	0,05937	0,05636	0,05332	0,00101	0,01288	-0,00740
C41	0,06807	0,05826	0,04784	-0,00078	0,01373	-0,00914
C42	0,06406	0,05828	0,04766	0,00072	0,00874	-0,00797
C43	0,06727	0,06121	0,04822	-0,00461	0,01013	-0,00473
C44	0,05807	0,05877	0,05505	0,00360	0,01259	-0,00262
C45	0,06105	0,05907	0,04595	-0,00344	0,01346	-0,00311
C46	0,06275	0,05567	0,05671	0,00131	0,00911	-0,00230
C47	0,05860	0,06027	0,05080	0,00055	0,00857	0,00365
C48	0,05955	0,05803	0,05342	-0,00109	0,01472	-0,00157
C49	0,05443	0,06161	0,05404	0,00331	0,00845	0,00421
C50	0,06621	0,05599	0,06562	-0,00248	0,02127	0,00151
C51	0,06737	0,08122	0,06241	-0,00768	0,02319	0,00726

### VI.4.2 [C<sub>10</sub>mpyr]Br

Tabelle VI-4: Kristallographische Daten von [C<sub>10</sub>mpyr]Br.

Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> Br N
Molmasse	306,33 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (№ 14)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 1944,6(2) pm, $\alpha$ = 90,00° <i>b</i> = 706,59(5) pm, $\beta$ = 90,629(8)° <i>c</i> = 3684,4(4) pm, $\gamma$ = 90,00°
Volumen	5062,1(8)·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z	12
Röntgenographische Dichte	1,206 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	293 K
Verwendete Strahlung	71,073 pm (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ )	2,421 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1968
Messbereich	2,38° < 2 $\theta$ < 50,44°
Indexbereich	-23 < h < 23; -8 < k < 8; -43 < l < 44

Reflexe, gesamt , beobachtet , unabhängig	48994 8958 4317
$R_{\text{int}}$	0,0654
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97 H-Atomlagen wurden berechnet („riding model“)
Daten/Parameter-Verhältnis	8958 / 465
Goodness-of-fit $S(\text{beob./alle})$	0,897 / 0,897
$R_1$ (beob./alle)	0,0372 / 0,0961
$wR_2$ (beob./alle)	0,0822 / 0,0970
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
Restelektronendichte	-0,458 / 0,294 e 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>

Tabelle VI-5: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter von [C<sub>10</sub>mpyr]Br.

Atomtyp	x / a	y / b	z / c	U <sub>eq</sub>
Br1	0,49083(2)	1,29907(6)	0,148367(12)	0,07182(15)
Br2	0,32172(3)	0,35947(5)	0,314334(13)	0,06987(14)
Br3	0,15589(2)	0,27621(5)	0,481743(12)	0,07096(14)
N1	0,55175(17)	0,8106(4)	0,08793(8)	0,0557(8)
N2	0,38609(17)	0,8733(4)	0,25588(8)	0,0526(8)
N3	0,21732(17)	0,7675(4)	0,42082(8)	0,0560(8)
C1	0,5589(2)	0,9235(6)	0,05327(11)	0,0744(12)
C2	0,5408(3)	0,7867(6)	0,02295(11)	0,0801(13)
C3	0,5442(3)	0,5895(6)	0,03920(12)	0,0850(14)
C4	0,5749(2)	0,6153(5)	0,07673(11)	0,0672(12)
C5	0,4778(2)	0,8063(5)	0,09906(11)	0,0673(11)
C6	0,5965(2)	0,8940(5)	0,11747(10)	0,0618(10)
C7	0,5898(2)	0,8032(5)	0,15443(10)	0,0613(10)
C8	0,6428(2)	0,8853(5)	0,18037(11)	0,0661(11)
C9	0,6368(2)	0,8112(5)	0,21878(11)	0,0648(11)
C10	0,6913(2)	0,8834(5)	0,24491(11)	0,0661(11)
C11	0,6835(2)	0,8091(5)	0,28337(10)	0,0628(10)
C12	0,7381(2)	0,8775(5)	0,31015(11)	0,0627(11)
C13	0,7294(2)	0,7967(5)	0,34814(10)	0,0616(10)
C14	0,7825(2)	0,8608(5)	0,37545(12)	0,0682(12)
C15	0,7724(3)	0,7733(6)	0,41281(12)	0,0805(13)
C16	0,3948(2)	0,9966(6)	0,22247(10)	0,0733(12)
C17	0,3760(3)	0,8715(6)	0,19072(12)	0,0784(13)
C18	0,3793(3)	0,6674(6)	0,20456(12)	0,0796(14)
C19	0,4082(2)	0,6802(5)	0,24262(11)	0,0652(11)
C20	0,3120(2)	0,8695(5)	0,26638(11)	0,0645(11)
C21	0,4304(2)	0,9448(5)	0,28658(9)	0,0581(9)
C22	0,4220(2)	0,8402(5)	0,32217(10)	0,0623(11)
C23	0,4771(2)	0,8990(5)	0,34928(10)	0,0631(10)
C24	0,4694(2)	0,8070(5)	0,38609(10)	0,0610(10)
C25	0,5256(2)	0,8609(5)	0,41317(10)	0,0622(11)

C26	0,5171(2)	0,7690(5)	0,45023(10)	0,0617(10)
C27	0,5720(2)	0,8246(5)	0,47781(11)	0,0618(10)
C28	0,5629(2)	0,7321(5)	0,51489(10)	0,0625(10)
C29	0,6167(2)	0,7901(5)	0,54287(11)	0,0677(11)
C30	0,6058(3)	0,6961(6)	0,57969(11)	0,0797(13)
C31	0,2401(2)	0,9636(5)	0,41059(11)	0,0666(11)
C32	0,2090(3)	0,9948(6)	0,37305(11)	0,0794(13)
C33	0,2062(3)	0,7982(6)	0,35592(12)	0,0806(13)
C34	0,2232(3)	0,6592(6)	0,38559(12)	0,0787(13)
C35	0,1432(2)	0,7708(6)	0,43198(11)	0,0696(11)
C36	0,2620(2)	0,6798(5)	0,44964(11)	0,0642(10)
C37	0,2559(2)	0,7655(5)	0,48721(10)	0,0628(10)
C38	0,3086(2)	0,6742(5)	0,51245(11)	0,0667(11)
C39	0,3032(2)	0,7381(5)	0,55161(10)	0,0657(10)
C40	0,3575(2)	0,6509(5)	0,57661(11)	0,0626(11)
C41	0,3506(2)	0,7114(5)	0,61603(10)	0,0636(10)
C42	0,4041(2)	0,6255(5)	0,64148(11)	0,0630(11)
C43	0,3966(2)	0,6876(5)	0,68065(11)	0,0648(11)
C44	0,4494(2)	0,6071(6)	0,70678(11)	0,0695(11)
C45	0,4385(3)	0,6759(6)	0,74550(12)	0,0830(14)

wobei  $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

**Tabelle VI-6: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[C_{10}mpyr]Br$ .**

Atomtyp	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br1	0,0795(4)	0,0634(3)	0,0726(3)	-0,00300(19)	0,0008(2)	0,0017(2)
Br2	0,0778(3)	0,0609(3)	0,0708(3)	0,00005(19)	-0,0007(2)	-0,0032(2)
Br3	0,0795(3)	0,0642(3)	0,0692(3)	0,00152(19)	0,0009(2)	-0,0018(2)
N1	0,065(2)	0,057(2)	0,0457(19)	0,0012(13)	0,0017(16)	0,0036(14)
N2	0,059(2)	0,054(2)	0,0446(19)	0,0009(12)	0,0022(16)	-0,0016(13)
N3	0,065(2)	0,056(2)	0,0472(19)	-0,0028(13)	0,0053(16)	-0,0020(15)
C1	0,088(3)	0,078(3)	0,057(3)	0,017(2)	0,001(2)	-0,001(2)
C2	0,087(4)	0,108(4)	0,046(3)	0,006(2)	0,006(2)	0,002(3)
C3	0,105(4)	0,085(3)	0,065(3)	-0,019(2)	0,000(3)	0,020(3)
C4	0,084(3)	0,061(3)	0,057(3)	-0,0084(17)	0,000(2)	0,014(2)
C5	0,061(3)	0,080(3)	0,061(3)	-0,0090(19)	-0,001(2)	0,0055(19)
C6	0,065(3)	0,062(3)	0,058(2)	-0,0013(17)	-0,002(2)	-0,0063(18)
C7	0,066(3)	0,065(2)	0,053(2)	-0,0015(17)	-0,003(2)	-0,0050(18)
C8	0,067(3)	0,072(3)	0,059(3)	-0,0002(18)	-0,008(2)	-0,0048(19)
C9	0,073(3)	0,062(2)	0,059(3)	-0,0063(17)	-0,008(2)	-0,0065(19)
C10	0,065(3)	0,065(3)	0,068(3)	-0,0020(18)	-0,007(2)	-0,0037(18)
C11	0,066(3)	0,062(2)	0,060(3)	-0,0038(17)	-0,004(2)	-0,0035(18)
C12	0,064(3)	0,060(3)	0,064(3)	-0,0028(17)	-0,004(2)	-0,0026(17)
C13	0,060(3)	0,065(2)	0,060(3)	-0,0073(17)	-0,005(2)	-0,0033(18)
C14	0,071(3)	0,063(3)	0,070(3)	-0,0002(18)	-0,006(2)	-0,0013(18)
C15	0,097(4)	0,079(3)	0,065(3)	-0,003(2)	-0,004(3)	-0,003(2)
C16	0,091(3)	0,076(3)	0,053(2)	0,0154(19)	-0,004(2)	-0,009(2)

C17	0,078(4)	0,112(4)	0,045(3)	0,006(2)	0,003(2)	-0,001(2)
C18	0,094(4)	0,093(3)	0,052(3)	-0,019(2)	-0,002(3)	0,014(2)
C19	0,082(3)	0,060(2)	0,053(2)	-0,0089(17)	-0,001(2)	0,0105(19)
C20	0,059(3)	0,076(3)	0,058(3)	-0,0116(17)	-0,004(2)	-0,0007(18)
C21	0,063(3)	0,063(2)	0,049(2)	0,0034(17)	-0,0057(18)	-0,0086(18)
C22	0,070(3)	0,068(3)	0,049(2)	0,0024(16)	-0,006(2)	-0,0082(18)
C23	0,070(3)	0,066(2)	0,054(2)	-0,0008(17)	-0,007(2)	-0,0092(18)
C24	0,069(3)	0,067(2)	0,047(2)	-0,0029(17)	-0,003(2)	-0,0066(19)
C25	0,068(3)	0,065(3)	0,053(2)	0,0012(16)	-0,006(2)	-0,0045(18)
C26	0,067(3)	0,065(3)	0,052(2)	-0,0011(17)	-0,009(2)	-0,0049(18)
C27	0,062(3)	0,064(2)	0,058(3)	0,0022(17)	-0,008(2)	-0,0025(18)
C28	0,063(3)	0,070(3)	0,055(2)	0,0023(18)	-0,007(2)	0,0013(19)
C29	0,074(3)	0,068(3)	0,061(3)	-0,0004(19)	-0,013(2)	-0,003(2)
C30	0,090(4)	0,090(3)	0,059(3)	0,007(2)	-0,008(2)	0,005(2)
C31	0,078(3)	0,062(3)	0,060(2)	0,0088(18)	0,001(2)	-0,013(2)
C32	0,095(4)	0,086(3)	0,057(3)	0,019(2)	-0,005(2)	-0,018(2)
C33	0,083(4)	0,108(4)	0,051(3)	-0,003(2)	0,004(2)	-0,003(3)
C34	0,094(4)	0,083(3)	0,060(3)	-0,018(2)	0,001(3)	0,004(2)
C35	0,064(3)	0,079(3)	0,066(3)	0,009(2)	0,000(2)	-0,006(2)
C36	0,065(3)	0,067(3)	0,061(3)	0,0029(18)	-0,002(2)	0,0057(18)
C37	0,072(3)	0,064(3)	0,053(2)	0,0005(17)	0,002(2)	0,0081(19)
C38	0,070(3)	0,070(3)	0,060(3)	-0,0015(18)	-0,004(2)	0,0060(19)
C39	0,071(3)	0,065(3)	0,061(3)	0,0034(18)	0,003(2)	0,0029(19)
C40	0,062(3)	0,064(2)	0,062(3)	0,0008(17)	-0,005(2)	-0,0001(17)
C41	0,070(3)	0,061(2)	0,060(3)	0,0055(17)	-0,003(2)	0,0034(19)
C42	0,064(3)	0,061(3)	0,064(3)	-0,0020(17)	-0,004(2)	-0,0006(17)
C43	0,070(3)	0,062(2)	0,062(3)	0,0082(17)	0,002(2)	-0,0009(19)
C44	0,069(3)	0,068(3)	0,071(3)	-0,0008(19)	-0,007(2)	-0,0060(19)
C45	0,102(4)	0,077(3)	0,070(3)	0,005(2)	-0,014(3)	-0,003(2)

VI.4.3 [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[TbBr<sub>6</sub>]·2CH<sub>3</sub>CNTabelle VI-7: Kristallographische Daten von [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[TbBr<sub>6</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>99</sub> N <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> Tb
Molmasse	1474,77 g/mol
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (№ 61)
Gitterkonstanten	$a = 1497,9(4)$ pm, $\alpha = 90^\circ$ $b = 1850,0(5)$ pm, $\beta = 90^\circ$ $c = 5011(2)$ pm, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	13885(8) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z	8
Röntgenographische Dichte	1,411 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	213 K



Verwendete Strahlung	71,073 pm (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ )	4,507 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5936
Messbereich	4° < 2 $\theta$ < 50 °
Indexbereich	-17 < h < 16; -12 < k < 21; -58 < l < 59
Reflexe, gesamt , beobachtet , unabhängig	58366 12131 6895
R <sub>int</sub>	0,1366
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97 H-Atomlagen wurden berechnet („riding model“)
Daten/Parameter-Verhältnis	12131 / 605
Goodness-of-fit S(beob./alle)	1,068 / 1,068
R <sub>1</sub> (beob./alle)	0,0909 / 0,1547
wR <sub>2</sub> (beob./alle)	0,2085 / 0,2498
$\sigma$ -Schranke	[I > 2 $\sigma$ (I)]
Restelektronendichte	-2,009 / 1,804 · e 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>

Tabelle VI-8: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter von [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[TbBr<sub>6</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Atomtyp	x / a	y / b	z / c	U <sub>eq</sub>
Tb	0,53946(4)	0,39293(4)	0,694017(15)	0,0461(3)
Br1	0,59929(11)	0,29426(8)	0,73417(3)	0,0567(4)
Br2	0,60508(11)	0,30213(8)	0,65293(3)	0,0599(5)
Br3	0,37485(10),	0,31782(9)	0,69198(4)	0,0625(5)
Br4	0,47778(11)	0,48497(8)	0,73525(3)	0,0601(5)
Br5	0,70705(10)	0,45975(9)	0,69658(4)	0,0670(5)
Br6	0,47946(12)	0,49917(9)	0,65801(4)	0,0668(5)
N11	0,1901(16)	0,4758(13)	0,6473(5)	0,140(9)
C11	0,3043(14)	0,3896(11)	0,6255(4)	0,100(7)
C12	0,2381(15)	0,4365(13)	0,6374(4)	0,092(6)
N4	0,917(3)	0,3562(16)	0,6563(9)	0,185(17)
C21	0,867(3)	0,3858(15)	0,6422(8)	0,17(2)
C22	0,796(2)	0,4214(17)	0,6285(6)	0,160(16)
N101	0,5884(7)	0,0886(6)	0,7034(2)	0,044(3)
N102	0,4900(8)	0,1044(6)	0,6722(3)	0,053(3)
C101	0,6545(10)	0,1029(8)	0,7250(3)	0,056(4)
C102	0,5402(9)	0,1388(8)	0,6904(3)	0,050(4)
C103	0,5682(10)	0,0229(8)	0,6932(4)	0,065(5)
C104	0,5071(10)	0,0321(8)	0,6742(4)	0,065(5)
C105	0,4306(10)	0,1422(9)	0,6524(3)	0,061(4)
C106	0,4719(11)	0,1470(8)	0,6250(3)	0,063(4)

VI. ANHANG

C107	0,4204(11)	0,1996(9)	0,6068(4)	0,074(5)
C108	0,4628(12)	0,2158(11)	0,5800(4)	0,075(5)
C109	0,4128(13)	0,2706(12)	0,5633(4)	0,086(6)
C110	0,4586(14)	0,2890(12)	0,5370(4)	0,094(6)
C111	0,4103(14)	0,3451(13)	0,5208(4)	0,102(7)
C112	0,4568(14)	0,3703(13)	0,4949(4)	0,099(7)
C113	0,4103(15)	0,4309(14)	0,4797(5)	0,112(8)
C114	0,4563(16)	0,4575(15)	0,4543(4)	0,111(8)
C115	0,4062(19)	0,5164(16)	0,4400(5)	0,134(10)
C116	0,457(2)	0,5439(19)	0,4155(5)	0,164(13)
N201	0,2875(9)	0,0174(7)	0,7166(3)	0,060(3)
N202	0,2194(9)	0,1134(8)	0,7033(3)	0,068(4)
C201	0,3075(14)	-0,0595(9)	0,7212(4)	0,089(6)
C202	0,2190(10)	0,0419(10)	0,7025(4)	0,064(5)
C203	0,3345(11)	0,0749(9)	0,7262(3)	0,065(5)
C204	0,2924(11)	0,1347(10)	0,7184(4)	0,068(5)
C205	0,1552(12)	0,1611(11)	0,6895(4)	0,089(6)
C206	0,1772(11)	0,1734(11)	0,6596(4)	0,079(5)
C207	0,1117(13)	0,2193(13)	0,6444(6)	0,112(8)
C208	0,135(2)	0,2230(16)	0,6154(6)	0,148(12)
C209	0,0855(18)	0,2748(17)	0,5978(6)	0,140(10)
C210	0,1133(19)	0,2804(15)	0,5678(6)	0,126(9)
C211	0,0752(18)	0,3333(17)	0,5499(8)	0,151(11)
C212	0,1106(18)	0,3396(17)	0,5216(6)	0,129(9)
C213	0,072(2)	0,3940(17)	0,5033(7)	0,149(11)
C214	0,1080(18)	0,4076(17)	0,4773(6)	0,120(9)
C215	0,069(2)	0,4614(19)	0,4595(7)	0,156(12)
C216	0,109(2)	0,4755(19)	0,4349(7)	0,168(13)
N301	0,8660(9)	0,2613(7)	0,7147(3)	0,061(3)
N302	0,8267(9)	0,1808(7)	0,6849(3)	0,065(4)
C301	0,8705(13)	0,3290(10)	0,7299(4)	0,080(6)
C302	0,8150(11)	0,2458(10)	0,6944(4)	0,070(5)
C303	0,9207(10)	0,2029(9)	0,7183(4)	0,070(5)
C304	0,8959(11)	0,1521(9)	0,6997(4)	0,071(5)
C305	0,7797(13)	0,1449(10)	0,6628(4)	0,075(5)
C306	0,832(2)	0,1645(19)	0,6360(7)	0,176(16)
C307	0,788(3)	0,126(2)	0,6172(11)	0,26(3)
C308	0,800(3)	0,179(3)	0,5921(10)	0,30(4)
C309	0,791(3)	0,236(2)	0,5788(8)	0,24(3)
C310	0,776(3)	0,268(3)	0,5535(8)	0,30(4)
C311	0,781(2)	0,313(2)	0,5361(7)	0,178(16)
C312	0,769(3)	0,343(2)	0,5126(8)	0,22(2)
C313	0,770(3)	0,383(3)	0,4921(11)	0,23(2)
C314	0,764(4)	0,410(2)	0,4690(9)	0,23(2)
C315	0,760(4)	0,452(3)	0,4490(13)	0,31(4)
C316	0,767(4)	0,478(3)	0,4275(8)	0,30(3)

wobei  $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabelle VI-9: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[C_{12}mim]_3[TbBr_6] \cdot 2CH_3CN$ .

Atomtyp	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Tb	0,0423(4)	0,0333(4)	0,0626(5)	-0,0045(3)	0,0018(3)	0,0003(3)
Br1	0,0628(10)	0,0420(8)	0,0654(11)	-0,0025(7)	-0,0018(8)	0,0070(7)
Br2	0,0639(10)	0,0494(9)	0,0663(11)	-0,0107(8)	0,0101(8)	-0,0018(8)
Br3	0,0486(9)	0,0565(10)	0,0822(12)	-0,0086(9)	0,0054(8)	-0,0108(7)
Br4	0,0611(10)	0,0506(9)	0,0685(11)	-0,0142(8)	0,0008(8)	0,0124(8)
Br5	0,0464(9)	0,0465(9)	0,1080(15)	-0,0030(9)	-0,0033(9)	-0,0074(7)
Br6	0,0777(12)	0,0523(9)	0,0703(12)	0,0081(8)	0,0014(9)	0,0079(9)
N11	0,137(19)	0,133(19)	0,15(2)	-0,013(16)	0,055(16)	0,019(16)
C11	0,101(16)	0,089(15)	0,109(18)	-0,030(13)	0,005(13)	0,016(13)
C12	0,086(15)	0,105(18)	0,084(15)	-0,013(13)	0,008(12)	-0,006(13)
N21	0,21(4)	0,08(2)	0,26(4)	-0,06(2)	0,14(3)	-0,04(2)
C21	0,21(5)	0,029(17)	0,26(6)	-0,05(2)	0,12(4)	-0,06(2)
C22	0,24(4)	0,10(2)	0,15(3)	-0,02(2)	0,11(3)	-0,02(2)
N101	0,044(6)	0,030(6)	0,059(8)	-0,001(5)	0,004(6)	-0,001(5)
N102	0,047(7)	0,040(7)	0,071(9)	0,004(6)	0,005(6)	0,006(6)
C101	0,058(9)	0,048(9)	0,063(11)	0,002(8)	0,004(8)	-0,005(8)
C102	0,042(8)	0,044(8)	0,065(10)	-0,001(8)	0,012(8)	-0,006(7)
C103	0,040(8)	0,038(9)	0,116(15)	0,008(9)	-0,012(9)	-0,001(7)
C104	0,049(9)	0,036(8)	0,108(15)	-0,018(9)	0,000(9)	-0,005(7)
C105	0,050(9)	0,056(10)	0,078(13)	-0,005(9)	-0,014(8)	0,001(8)
C106	0,063(10)	0,049(9)	0,078(13)	-0,005(8)	-0,016(9)	0,012(8)
C107	0,060(10)	0,059(11)	0,103(15)	-0,006(10)	-0,014(10)	0,015(9)
C108	0,074(12)	0,091(14)	0,060(12)	0,009(10)	-0,006(10)	0,009(10)
C109	0,077(13)	0,103(16)	0,079(14)	0,020(12)	0,005(11)	0,008(11)
C110	0,097(15)	0,101(16)	0,085(15)	0,025(12)	-0,005(12)	0,013(13)
C111	0,088(15)	0,13(2)	0,089(16)	0,026(14)	0,004(12)	0,021(14)
C112	0,094(15)	0,115(18)	0,087(16)	0,029(13)	0,007(12)	0,018(13)
C113	0,103(17)	0,14(2)	0,090(17)	0,028(16)	0,009(13)	0,010(16)
C114	0,116(18)	0,16(2)	0,055(14)	0,009(14)	-0,006(12)	-0,006(17)
C115	0,15(2)	0,16(3)	0,090(19)	0,042(18)	-0,004(17)	-0,01(2)
C116	0,21(3)	0,21(3)	0,078(19)	0,02(2)	0,020(19)	-0,04(3)
N201	0,061(8)	0,052(8)	0,069(9)	0,008(7)	0,008(7)	-0,013(7)
N202	0,050(8)	0,074(11)	0,080(10)	0,000(8)	-0,001(7)	0,001(8)
C201	0,119(16)	0,062(12)	0,087(14)	0,035(10)	-0,041(12)	-0,017(11)
C202	0,034(8)	0,076(13)	0,081(13)	0,002(10)	0,008(8)	0,001(8)
C203	0,054(10)	0,063(11)	0,077(12)	0,007(9)	-0,018(9)	-0,020(9)
C204	0,063(11)	0,055(10)	0,087(14)	-0,006(9)	0,006(10)	-0,018(9)
C205	0,050(10)	0,080(13)	0,14(2)	-0,001(13)	-0,010(11)	0,020(9)
C206	0,046(10)	0,104(15)	0,087(15)	0,008(12)	-0,016(9)	0,010(10)
C207	0,061(12)	0,111(18)	0,16(3)	0,048(17)	-0,018(14)	-0,009(12)
C208	0,16(3)	0,16(3)	0,13(2)	0,07(2)	-0,03(2)	0,03(2)
C209	0,11(2)	0,16(3)	0,15(3)	0,01(2)	0,002(19)	-0,036(19)
C210	0,13(2)	0,12(2)	0,12(2)	0,014(18)	-0,016(18)	0,033(18)
C211	0,096(19)	0,14(3)	0,22(4)	0,00(3)	0,01(2)	0,010(18)
C212	0,12(2)	0,17(3)	0,10(2)	-0,03(2)	0,004(17)	0,02(2)
C213	0,17(3)	0,13(3)	0,14(3)	0,03(2)	-0,03(2)	0,00(2)
C214	0,13(2)	0,14(2)	0,085(19)	-0,003(18)	-0,001(16)	-0,021(19)

C215	0,19(3)	0,15(3)	0,13(3)	-0,02(2)	0,02(3)	-0,02(3)
C216	0,16(3)	0,18(3)	0,16(3)	-0,02(3)	0,03(2)	-0,04(2)
N301	0,061(8)	0,052(8)	0,069(10)	0,002(7)	-0,005(7)	0,014(7)
N302	0,065(9)	0,047(8)	0,084(11)	0,008(7)	0,015(8)	0,002(7)
C301	0,095(14)	0,076(12)	0,068(12)	-0,005(10)	0,001(10)	0,035(11)
C302	0,047(9)	0,065(11)	0,097(14)	0,018(11)	0,012(10)	0,037(8)
C303	0,041(9)	0,063(11)	0,108(15)	0,023(11)	0,017(9)	0,015(8)
C304	0,053(10)	0,040(9)	0,120(17)	0,011(10)	0,012(10)	0,016(8)
C305	0,085(13)	0,057(11)	0,082(14)	0,008(10)	0,015(11)	-0,002(10)
C306	0,15(3)	0,16(3)	0,22(4)	-0,06(3)	-0,11(3)	0,00(2)
C307	0,22(4)	0,14(3)	0,42(7)	-0,15(4)	0,14(4)	-0,11(3)
C308	0,17(4)	0,43(9)	0,29(6)	0,18(6)	-0,09(4)	-0,17(5)
C309	0,36(7)	0,22(4)	0,14(3)	0,01(3)	0,02(4)	0,19(5)
C310	0,25(5)	0,46(8)	0,18(4)	0,22(5)	-0,11(3)	-0,22(5)
C311	0,19(3)	0,22(4)	0,13(3)	0,01(3)	0,00(2)	0,11(3)
C312	0,32(6)	0,23(4)	0,12(3)	0,05(3)	-0,03(3)	-0,12(4)
C313	0,15(3)	0,29(6)	0,24(5)	0,10(5)	0,01(3)	0,04(3)
C314	0,39(7)	0,15(3)	0,14(4)	0,05(3)	0,00(4)	-0,03(4)
C315	0,27(6)	0,38(9)	0,29(8)	0,18(7)	-0,04(6)	0,03(6)
C316	0,52(10)	0,26(5)	0,12(3)	0,08(3)	0,06(5)	0,04(6)

#### VI.4.4 [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[DyBr<sub>6</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN

Tabelle VI-10: Kristallographische Daten von [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[DyBr<sub>6</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Summenformel	C <sub>52</sub> H <sub>99</sub> N <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> Dy
Molmasse	1478,35 g/mol
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (No 61)
Gitterkonstanten	$a = 1488,8(4)$ pm, $\alpha = 90^\circ$ $b = 1824,0(7)$ pm, $\beta = 90^\circ$ $c = 4941,1(13)$ pm, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$13417(7) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	8
Röntgenographische Dichte	1,464 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	213 K
Verwendete Strahlung	71,073 pm (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ )	4,723 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5944
Messbereich	$4^\circ < 2\theta < 45^\circ$
Indexbereich	$-15 < h < 16$ ; $-16 < k < 19$ ; $-42 < l < 53$

Reflexe, gesamt , beobachtet , unabhängig	48478 8743 5596
R <sub>int</sub>	0,1399
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97 H-Atomlagen wurden berechnet („riding model“)
Daten/Parameter-Verhältnis	8743 / 605
Goodness-of-fit S(beob./alle)	1,166 / 1,166
R <sub>1</sub> (beob./alle)	0,1046 / 0,1517
wR <sub>2</sub> (beob./alle)	0,2442 / 0,2722
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
Restelektronendichte	-2,046 / 1,919 · e 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>

Tabelle VI-11: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter von [C<sub>12</sub>mim]<sub>3</sub>[DyBr<sub>6</sub>]·2CH<sub>3</sub>CN.

Atomtyp	x / a	y / b	z / c	U <sub>eq</sub>
Dy	0,53975(6)	0,39396(5)	0,69410(2)	0,0484(4)
Br1	0,59906(15)	0,29532(11)	0,73410(5)	0,0599(7)
Br2	0,60517(15)	0,30349(12)	0,65314(5)	0,0621(7)
Br3	0,37544(14)	0,31949(12)	0,69204(5)	0,0641(7)
Br4	0,47796(14)	0,48564(12)	0,73505(5)	0,0610(7)
Br5	0,70680(14)	0,46059(12)	0,69671(5)	0,0690(8)
Br6	0,48011(16)	0,49999(13)	0,65816(5)	0,0688(7)
N11	0,189(2)	0,4756(16)	0,6471(7)	0,142(12)
C11	0,3039(18)	0,3901(16)	0,6255(6)	0,106(10)
C12	0,239(2)	0,4381(17)	0,6387(6)	0,092(8)
N21	0,920(3)	0,357(3)	0,6563(11)	0,18(2)
C21	0,865(3)	0,3845(19)	0,6429(10)	0,17(3)
C22	0,795(3)	0,424(2)	0,6285(8)	0,18(2)
N101	0,5878(10)	0,0899(8)	0,7034(3)	0,046(4)
N102	0,4896(11)	0,1054(10)	0,6721(4)	0,062(5)
C101	0,6550(15)	0,1040(12)	0,7248(4)	0,064(6)
C102	0,5406(13)	0,1385(12)	0,6907(5)	0,055(5)
C103	0,5690(16)	0,0229(14)	0,6937(5)	0,077(7)
C104	0,5068(14)	0,0316(13)	0,6743(5)	0,072(7)
C105	0,4290(12)	0,1449(12)	0,6525(4)	0,056(6)
C106	0,4718(14)	0,1467(12)	0,6254(5)	0,065(6)
C107	0,4200(17)	0,2012(12)	0,6072(5)	0,077(7)
C108	,4629(17)	0,2151(14)	0,5800(5)	0,083(7)
C109	0,4134(18)	0,2711(17)	0,5631(6)	0,098(9)
C110	0,4572(18)	0,2891(14)	0,5373(5)	0,085(8)
C111	0,4099(19)	0,3466(17)	0,5209(6)	0,102(9)
C112	0,4564(19)	0,3706(17)	0,4951(6)	0,102(9)
C113	0,408(2)	0,4305(18)	0,4799(5)	0,111(10)
C114	0,456(2)	0,459(2)	0,4543(6)	0,121(12)

C115	0,406(3)	0,517(2)	0,4401(7)	0,140(14)
C116	0,455(3)	0,540(2)	0,4158(7)	0,164(16)
N201	0,2848(12)	0,0178(11)	0,7160(4)	0,069(5)
N202	0,2187(12)	0,1149(11)	0,7032(4)	0,069(5)
C201	0,308(2)	-0,0587(13)	0,7209(6)	0,105(10)
C202	0,2168(11)	0,0429(16)	0,7017(4)	0,065(7)
C203	0,3341(14)	0,0739(14)	0,7261(5)	0,071(7)
C204	0,2932(16)	0,1354(14)	0,7183(5)	0,074(7)
C205	0,1539(14)	0,1619(14)	0,6895(6)	0,085(8)
C206	0,1784(14)	0,1733(15)	0,6595(5)	0,080(8)
C207	0,1112(15)	0,2220(18)	0,6444(7)	0,115(11)
C208	0,134(3)	0,224(2)	0,6141(8)	0,155(16)
C209	0,083(2)	0,2748(18)	0,5975(9)	0,138(14)
C210	0,113(2)	0,280(2)	0,5675(7)	0,125(12)
C211	0,075(2)	0,332(2)	0,5497(11)	0,164(17)
C212	0,111(2)	0,340(2)	0,5215(7)	0,122(11)
C213	0,073(3)	0,394(2)	0,5024(11)	0,163(16)
C214	0,110(3)	0,407(2)	0,4781(9)	0,139(14)
C215	0,074(3)	0,460(3)	0,4590(9)	0,167(18)
C216	0,109(3)	0,474(2)	0,4345(9)	0,165(17)
N301	0,8659(13)	0,2616(10)	0,7153(4)	0,063(5)
N302	0,8266(14)	0,1833(11)	0,6847(4)	0,071(5)
C301	0,8686(16)	0,3310(13)	0,7295(5)	0,083(8)
C302	0,8187(16)	0,2467(14)	0,6947(6)	0,073(7)
C303	0,9197(14)	0,2032(12)	0,7186(5)	0,062(6)
C304	0,8962(14)	0,1531(12)	0,6991(5)	0,059(6)
C305	0,7802(15)	0,1456(12)	0,6629(5)	0,068(7)
C306	0,835(3)	0,167(2)	0,6362(9)	0,17(2)
C307	0,790(3)	0,128(2)	0,6180(15)	0,23(3)
C308	0,798(3)	0,181(4)	0,5922(11)	0,27(4)
C309	0,791(5)	0,240(3)	0,5792(10)	0,27(4)
C310	0,774(4)	0,271(4)	0,5534(10)	0,27(4)
C311	0,778(3)	0,314(3)	0,5345(9)	0,18(2)
C312	0,768(3)	0,345(3)	0,5114(9)	0,18(2)
C313	0,770(4)	0,383(3)	0,4917(13)	0,24(3)
C314	0,760(4)	0,411(3)	0,4700(10)	0,23(3)
C315	0,761(5)	0,451(5)	0,4493(14)	0,34(6)
C316	0,768(6)	0,475(4)	0,4277(11)	0,30(4)

wobei  $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

**Tabelle VI-12: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[C_{12}mim]_3[DyBr_6] \cdot 2CH_3CN$ .**

Atomtyp	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Dy	0,0363(6)	0,0374(6)	0,0717(8)	-0,0045(5)	0,0023(5)	-0,0003(4)
Br1	0,0587(14)	0,0452(12)	0,0757(15)	-0,0005(10)	-0,0026(11)	0,0062(10)
Br2	0,0579(14)	0,0515(13)	0,0770(16)	-0,0108(11)	0,0102(11)	-0,0037(11)
Br3	0,0430(13)	0,0613(14)	0,0880(17)	-0,0077(12)	0,0062(11)	-0,0103(10)

## VI. ANHANG

Br4	0,0521(13)	0,0530(13)	0,0778(16)	-0,0148(11)	0,0012(11)	0,0110(10)
Br5	0,0377(12)	0,0511(13)	0,118(2)	-0,0027(12)	-0,0034(12)	-0,0058(10)
Br6	0,0705(16)	0,0549(14)	0,0811(17)	0,0083(12)	0,0000(12)	0,0069(12)
N11	0,14(3)	0,11(2)	0,17(3)	0,007(19)	0,05(2)	0,06(2)
C11	0,073(18)	0,12(2)	0,13(2)	-0,04(2)	-0,002(17)	0,030(18)
C12	0,073(18)	0,12(2)	0,13(2)	-0,04(2)	-0,002(17)	0,030(18)
N21	0,17(4)	0,11(4)	0,26(6)	-0,08(3)	0,10(4)	-0,06(3)
C21	0,22(8)	0,03(2)	0,26(7)	-0,07(3)	0,14(6)	-0,08(3)
C22	0,23(6)	0,12(4)	0,19(4)	-0,01(3)	0,12(4)	0,02(3)
N101	0,042(10)	0,029(9)	0,066(11)	0,005(8)	-0,005(8)	-0,009(8)
N102	0,037(10)	0,046(11)	0,103(15)	0,012(10)	0,009(10)	0,011(9)
C101	0,076(16)	0,055(14)	0,061(14)	0,014(11)	0,009(12)	-0,001(12)
C102	0,037(12)	0,044(12)	0,085(16)	0,002(12)	0,009(12)	-0,001(11)
C103	0,051(14)	0,063(17)	0,12(2)	0,012(15)	-0,014(15)	0,024(12)
C104	0,035(13)	0,057(16)	0,12(2)	0,005(14)	0,011(14)	-0,011(11)
C105	0,018(10)	0,060(14)	0,092(17)	-0,004(12)	-0,010(10)	0,005(9)
C106	0,047(13)	0,046(13)	0,101(19)	-0,009(12)	-0,007(13)	0,012(11)
C107	0,080(17)	0,054(15)	0,10(2)	-0,022(13)	-0,020(15)	0,027(13)
C108	0,086(18)	0,072(17)	0,09(2)	0,002(14)	-0,026(16)	0,007(15)
C109	0,075(18)	0,11(2)	0,11(2)	0,021(18)	0,003(16)	0,006(17)
C110	0,086(19)	0,078(18)	0,09(2)	0,020(15)	-0,005(15)	0,011(15)
C111	0,08(2)	0,12(2)	0,11(2)	0,010(19)	-0,001(17)	0,008(18)
C112	0,09(2)	0,10(2)	0,11(2)	0,026(18)	0,000(18)	0,018(18)
C113	0,11(2)	0,14(3)	0,08(2)	0,028(19)	0,002(17)	0,00(2)
C114	0,11(2)	0,18(4)	0,08(2)	0,03(2)	-0,003(18)	0,01(2)
C115	0,18(4)	0,15(3)	0,09(2)	0,04(2)	0,01(2)	-0,04(3)
C116	0,20(4)	0,20(4)	0,09(3)	0,03(3)	0,01(3)	-0,01(3)
N201	0,044(11)	0,078(14)	0,084(14)	-0,009(11)	0,010(10)	-0,023(11)
N202	0,046(12)	0,060(14)	0,101(15)	-0,011(11)	-0,002(10)	-0,010(10)
C201	0,14(3)	0,054(17)	0,12(2)	0,053(16)	-0,04(2)	-0,016(17)
C202	0,000(9)	0,12(2)	0,079(17)	0,001(14)	0,001(9)	-0,004(11)
C203	0,029(12)	0,074(17)	0,11(2)	0,011(14)	-0,017(12)	-0,024(13)
C204	0,061(16)	0,070(17)	0,092(19)	-0,018(14)	0,017(14)	-0,024(14)
C205	0,027(12)	0,081(18)	0,15(3)	-0,009(17)	-0,013(14)	0,025(12)
C206	0,027(12)	0,10(2)	0,11(2)	0,030(16)	-0,007(12)	0,020(12)
C207	0,031(14)	0,12(3)	0,19(4)	0,04(2)	-0,016(17)	0,003(15)
C208	0,16(4)	0,17(4)	0,13(3)	0,04(3)	0,00(3)	0,07(3)
C209	0,09(2)	0,08(2)	0,23(5)	0,02(3)	-0,03(3)	-0,027(19)
C210	0,14(3)	0,13(3)	0,11(3)	0,02(2)	-0,01(2)	0,04(2)
C211	0,08(3)	0,16(4)	0,25(5)	0,04(4)	0,01(3)	-0,01(3)
C212	0,10(3)	0,14(3)	0,12(3)	-0,02(2)	0,00(2)	0,01(2)
C213	0,15(4)	0,14(4)	0,20(5)	0,04(4)	0,00(4)	0,01(3)
C214	0,15(4)	0,15(4)	0,11(3)	0,01(3)	0,00(3)	-0,02(3)
C215	0,19(4)	0,21(5)	0,11(3)	0,01(3)	-0,01(3)	-0,06(4)
C216	0,17(4)	0,16(4)	0,16(4)	0,01(3)	0,05(3)	-0,03(3)
N301	0,054(12)	0,062(13)	0,074(14)	-0,008(10)	0,017(11)	0,004(11)
N302	0,067(14)	0,060(14)	0,087(15)	-0,006(12)	0,016(11)	-0,007(12)
C301	0,065(16)	0,091(19)	0,092(18)	0,009(15)	0,000(13)	0,059(15)
C302	0,047(14)	0,061(17)	0,11(2)	0,006(16)	0,018(15)	0,031(12)

C303	0,041(12)	0,057(15)	0,090(17)	0,022(14)	0,036(12)	0,022(12)
C304	0,046(13)	0,046(13)	0,086(17)	-0,008(13)	0,019(12)	0,023(11)
C305	0,063(16)	0,053(14)	0,088(18)	-0,003(13)	0,027(14)	-0,004(12)
C306	0,12(3)	0,13(3)	0,25(5)	-0,07(3)	-0,10(4)	0,00(3)
C307	0,18(5)	0,09(3)	0,43(9)	-0,08(4)	0,13(6)	-0,03(3)
C308	0,09(3)	0,47(11)	0,26(6)	0,15(7)	-0,06(3)	-0,15(5)
C309	0,44(11)	0,24(6)	0,14(4)	0,02(4)	-0,01(5)	0,23(7)
C310	0,21(6)	0,45(11)	0,15(5)	0,11(6)	-0,10(4)	-0,16(6)
C311	0,21(5)	0,23(5)	0,11(3)	0,02(3)	0,00(3)	0,10(4)
C312	0,22(5)	0,22(5)	0,11(3)	0,04(3)	-0,03(3)	-0,08(4)
C313	0,19(5)	0,31(8)	0,23(6)	0,16(6)	0,06(5)	0,04(5)
C314	0,35(8)	0,21(6)	0,12(4)	0,06(4)	0,02(5)	-0,04(5)
C315	0,23(7)	0,54(15)	0,24(8)	0,22(10)	0,02(6)	0,06(8)
C316	0,49(12)	0,26(7)	0,14(5)	0,07(5)	0,07(6)	0,05(7)

### VI.4.5 [C<sub>14</sub>mim]<sub>4</sub>[DyBr<sub>6</sub>]Br·CH<sub>3</sub>CN

Tabelle VI-13: Kristallographische Daten von [C<sub>14</sub>mim]<sub>4</sub>[DyBr<sub>6</sub>]Br·CH<sub>3</sub>CN.

Summenformel	C <sub>74</sub> H <sub>143</sub> N <sub>9</sub> Br <sub>6</sub> Dy
Molmasse	1880,84 g/mol
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (No 2)
Gitterkonstanten	$a = 1492,4(7)$ pm, $\alpha = 87,229(12)^\circ$ $b = 1516,5(7)$ pm, $\beta = 86,210(10)^\circ$ $c = 1984,8(10)$ pm, $\gamma = 87,927(11)^\circ$
Volumen	4475(4) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z	2
Röntgenographische Dichte	1,396 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	213 K
Verwendete Strahlung	71,073 pm (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ )	4,001 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1922
Messbereich	3,40° < 2 $\theta$ < 50,0 °
Indexbereich	-17 < h < 17; -14 < k < 17; -23 < l < 22
Reflexe, gesamt , beobachtet , unabhängig	24953 15423 9329
R <sub>int</sub>	0,0589
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97 H-Atomlagen wurden berechnet („riding model“)



Daten/Parameter-Verhältnis	15423 / 826
Goodness-of-fit S(beob./alle)	0,993 / 0,993
R <sub>1</sub> (beob./alle)	0,0594 / 0,1049
wR <sub>2</sub> (beob./alle)	0,1535 / 0,1876
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
Restelektronendichte	-1,278 / 1,834 e 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>

Tabelle VI-14: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter von [C<sub>14</sub>mim]<sub>4</sub>[DyBr<sub>6</sub>]Br·CH<sub>3</sub>CN.

Atomtyp	x / a	Y / b	z / c	U <sub>eq</sub>
Dy	0,74390(2)	0,26137(3)	0,992984(19)	0,03009(15)
Br1	0,74240(6)	0,25864(6)	0,85260(4)	0,0428(2)
Br2	0,74996(6)	0,26124(6)	1,13342(4)	0,0466(3)
Br3	0,74195(6)	0,44701(6)	0,98508(4)	0,0387(2)
Br4	0,74205(6)	0,07727(6)	1,00109(4)	0,0393(2)
Br5	0,55589(5)	0,26490(6)	1,00258(5)	0,0494(3)
Br6	0,93052(5)	0,25500(6)	0,97930(5)	0,0416(2)
Br7	0,77323(7)	-0,22901(7)	0,81748(6)	0,0616(3)
N1	0,2125(8)	0,2448(8)	0,9016(7)	0,094(4)
N101	0,5246(5)	-0,4995(5)	0,8736(4)	0,0440(19)
N102	0,6525(4)	-0,4744(5)	0,8215(4)	0,0411(18)
N201	0,4985(5)	0,0392(5)	0,9013(4)	0,0429(18)
N202	0,6292(5)	0,0057(5)	0,8540(4)	0,0445(19)
N301	0,9853(4)	-0,4421(5)	0,9056(4)	0,0402(18)
N302	1,1128(5)	-0,4983(5)	0,8669(3)	0,0417(18)
N401	0,9796(5)	-0,0501(5)	0,9096(4)	0,0435(18)
N402	1,1053(5)	-0,0025(5)	0,8662(4)	0,0468(19)
C1	0,2475(8)	0,2662(8)	0,9440(8)	0,072(4)
C2	0,2971(7)	0,2937(8)	1,0014(6)	0,077(4)
C101	0,4492(7)	-0,5447(8)	0,9092(6)	0,077(4)
C102	0,6009(6)	-0,5346(7)	0,8503(4)	0,047(2)
C103	0,6083(7)	-0,3972(7)	0,8262(6)	0,064(3)
C104	0,5276(7)	-0,4120(7)	0,8576(5)	0,066(3)
C105	0,7461(5)	-0,4884(7)	0,7941(5)	0,055(3)
C106	0,7657(6)	-0,4483(6)	0,7247(5)	0,048(2)
C107	0,8635(6)	-0,4634(7)	0,7000(5)	0,056(3)
C108	0,8886(6)	-0,4125(7)	0,6341(5)	0,052(3)
C109	0,9877(6)	-0,4335(6)	0,6084(5)	0,051(2)
C110	1,0184(6)	-0,3776(7)	0,5466(5)	0,058(3)
C111	1,1156(6)	-0,3993(7)	0,5221(5)	0,053(3)
C112	1,1480(6)	-0,3433(7)	0,4610(5)	0,053(3)
C113	1,2467(6)	-0,3700(7)	0,4352(5)	0,054(3)
C114	1,2815(6)	-0,3109(7)	0,3760(5)	0,057(3)
C115	1,3789(6)	-0,3376(7)	0,3519(5)	0,058(3)
C116	1,4183(6)	-0,2806(7)	0,2936(5)	0,054(3)
C117	1,5131(6)	-0,3116(7)	0,2693(5)	0,061(3)
C118	1,5502(7)	-0,2532(8)	0,2100(5)	0,076(4)

## VI. ANHANG

C201	0,4251(6)	0,0887(7)	0,9322(5)	0,059(3)
C202	0,5798(6)	0,0682(7)	0,8797(5)	0,050(3)
C203	0,5822(8)	-0,0708(7)	0,8597(6)	0,064(3)
C204	0,5006(7)	-0,0482(7)	0,8903(5)	0,056(3)
C205	0,7245(6)	0,0119(6)	0,8276(5)	0,046(2)
C206	0,7355(6)	0,0340(8)	0,7535(5)	0,065(3)
C207	0,8327(6)	0,0399(7)	0,7315(5)	0,058(3)
C208	0,8579(8)	0,0693(10)	0,6615(6)	0,087(4)
C209	0,9543(9)	0,0732(9)	0,6392(6)	0,084(4)
C210	0,9863(8)	0,1052(12)	0,5732(7)	0,118(6)
C211	1,0810(10)	0,1078(10)	0,5513(6)	0,099(5)
C212	1,1199(9)	0,1401(13)	0,4887(7)	0,128(6)
C213	1,2123(10)	0,1373(10)	0,4673(6)	0,102(5)
C214	1,2580(9)	0,1675(12)	0,4054(6)	0,107(5)
C215	1,3490(10)	0,1623(12)	0,3842(6)	0,119(6)
C216	1,3969(8)	0,1912(9)	0,3272(6)	0,082(4)
C217	1,4859(10)	0,1810(16)	0,3054(7)	0,192(12)
C218	1,5390(8)	0,2109(8)	0,2480(6)	0,086(4)
C301	0,9137(6)	-0,3782(6)	0,9282(6)	0,063(3)
C302	1,0696(6)	-0,4239(6)	0,8852(5)	0,043(2)
C303	1,0568(6)	-0,5662(6)	0,8778(5)	0,053(3)
C304	0,9744(6)	-0,5289(6)	0,9020(5)	0,048(2)
C305	1,2070(6)	-0,5023(6)	0,8388(4)	0,048(2)
C306	1,2191(5)	-0,4662(6)	0,7679(4)	0,042(2)
C307	1,3180(6)	-0,4763(7)	0,7409(5)	0,051(2)
C308	1,3396(6)	-0,4312(7)	0,6728(5)	0,052(3)
C309	1,4372(6)	-0,4488(7)	0,6471(5)	0,053(3)
C310	1,4661(6)	-0,3968(7)	0,5819(5)	0,054(3)
C311	1,5641(6)	-0,4185(7)	0,5587(5)	0,054(3)
C312	1,5948(6)	-0,3661(7)	0,4945(5)	0,057(3)
C313	1,6926(6)	-0,3856(7)	0,4711(4)	0,048(2)
C314	1,7246(6)	-0,3340(7)	0,4075(5)	0,051(3)
C315	1,8216(6)	-0,3539(6)	0,3829(4)	0,045(2)
C316	1,8557(6)	-0,2989(7)	0,3227(5)	0,051(2)
C317	1,9515(7)	-0,3225(7)	0,2970(5)	0,060(3)
C318	1,9882(8)	-0,2621(8)	0,2396(6)	0,080(4)
C401	0,9069(6)	-0,1092(6)	0,9361(6)	0,061(3)
C402	1,0600(6)	-0,0727(6)	0,8833(4)	0,046(2)
C403	0,9729(7)	0,0407(6)	0,9070(5)	0,051(2)
C404	1,0514(7)	0,0705(7)	0,8806(5)	0,059(3)
C405	1,1998(7)	-0,0038(9)	0,8384(5)	0,077(4)
C406	1,2105(6)	0,0395(7)	0,7685(4)	0,056(3)
C407	1,3080(7)	0,0263(8)	0,7406(5)	0,069(3)
C408	1,3355(7)	0,0759(8)	0,6753(5)	0,072(3)
C409	1,4318(7)	0,0607(8)	0,6504(6)	0,072(3)
C410	1,4648(8)	0,1061(9)	0,5861(6)	0,082(4)
C411	1,5600(7)	0,0903(9)	0,5635(6)	0,078(4)
C412	1,5962(8)	0,1400(9)	0,5017(6)	0,088(4)
C413	1,6909(7)	0,1230(8)	0,4773(6)	0,075(3)

C414	1,7264(8)	0,1679(10)	0,4165(6)	0,086(4)
C415	1,8195(8)	0,1568(9)	0,3912(6)	0,082(4)
C416	1,8523(7)	0,2084(9)	0,3294(6)	0,081(4)
C417	1,9470(7)	0,1937(9)	0,3016(6)	0,085(4)
C418	1,9780(8)	0,2477(10)	0,2426(7)	0,103(5)

$$\text{wobei } U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tabelle VI-15: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[\text{C}_{14}\text{mim}]_4[\text{DyBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .

Atomtyp	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Dy	0,0273(2)	0,0304(3)	0,0316(2)	0,00204(16)	0,00467(15)	-0,00487(16)
Br1	0,0513(5)	0,0430(6)	0,0331(5)	0,0015(4)	0,0017(4)	-0,0011(4)
Br2	0,0547(6)	0,0527(6)	0,0322(5)	0,0010(4)	0,0060(4)	-0,0171(5)
Br3	0,0405(5)	0,0305(5)	0,0438(5)	-0,0001(4)	0,0064(4)	-0,0021(4)
Br4	0,0443(5)	0,0310(5)	0,0417(5)	0,0062(4)	0,0012(4)	-0,0074(4)
Br5	0,0267(4)	0,0520(6)	0,0690(7)	-0,0051(5)	0,0044(4)	-0,0048(4)
Br6	0,0268(4)	0,0364(5)	0,0603(6)	0,0027(4)	0,0040(4)	-0,0031(4)
Br7	0,0555(6)	0,0527(7)	0,0783(8)	-0,0047(6)	-0,0155(5)	-0,0031(5)
N1	0,080(8)	0,097(10)	0,107(11)	-0,009(8)	-0,012(7)	-0,008(7)
N101	0,035(4)	0,055(6)	0,041(5)	0,001(4)	0,003(3)	0,001(4)
N102	0,033(4)	0,042(5)	0,047(5)	0,002(4)	0,003(3)	0,002(4)
N201	0,050(5)	0,030(4)	0,049(5)	0,001(4)	-0,003(4)	-0,006(4)
N202	0,043(4)	0,049(5)	0,041(5)	-0,002(4)	0,001(4)	0,000(4)
N301	0,034(4)	0,045(5)	0,043(4)	-0,002(4)	-0,003(3)	-0,014(3)
N302	0,039(4)	0,055(5)	0,032(4)	0,002(4)	0,006(3)	-0,018(4)
N401	0,047(5)	0,038(5)	0,046(5)	-0,001(4)	-0,009(4)	-0,002(4)
N402	0,045(4)	0,053(5)	0,040(5)	0,012(4)	0,001(4)	0,005(4)
C1	0,054(7)	0,056(8)	0,100(11)	0,006(7)	0,030(7)	0,008(6)
C2	0,047(6)	0,071(9)	0,110(11)	-0,001(7)	0,021(7)	0,011(6)
C101	0,052(6)	0,092(9)	0,080(8)	0,036(7)	0,023(6)	0,005(6)
C102	0,046(5)	0,054(7)	0,040(6)	-0,006(5)	0,001(4)	0,006(5)
C103	0,066(7)	0,045(7)	0,080(8)	-0,007(6)	0,022(6)	-0,020(6)
C104	0,075(8)	0,051(7)	0,070(8)	-0,019(6)	0,020(6)	0,005(6)
C105	0,028(5)	0,070(7)	0,065(7)	0,005(5)	0,012(5)	0,000(5)
C106	0,045(5)	0,051(6)	0,045(6)	0,001(5)	0,005(4)	0,002(5)
C107	0,036(5)	0,079(8)	0,052(6)	-0,003(5)	0,011(4)	-0,009(5)
C108	0,059(6)	0,054(6)	0,039(5)	0,003(5)	0,016(5)	0,007(5)
C109	0,046(5)	0,050(6)	0,056(6)	-0,007(5)	0,005(5)	0,000(5)
C110	0,051(6)	0,075(8)	0,046(6)	-0,006(5)	0,015(5)	-0,011(5)
C111	0,052(6)	0,058(7)	0,049(6)	0,001(5)	0,006(5)	-0,005(5)
C112	0,045(5)	0,063(7)	0,048(6)	0,006(5)	0,011(5)	0,009(5)
C113	0,059(6)	0,055(7)	0,048(6)	0,000(5)	0,004(5)	-0,001(5)
C114	0,046(6)	0,079(8)	0,045(6)	0,004(5)	0,002(5)	-0,009(5)
C115	0,048(6)	0,075(8)	0,051(6)	0,010(5)	0,002(5)	0,000(5)
C116	0,052(6)	0,060(7)	0,047(6)	0,011(5)	0,007(5)	0,006(5)
C117	0,052(6)	0,080(8)	0,047(6)	0,024(5)	0,009(5)	-0,007(6)
C118	0,062(7)	0,101(10)	0,060(7)	0,011(7)	0,026(6)	-0,007(7)

## VI. ANHANG

C201	0,052(6)	0,062(7)	0,061(7)	-0,015(5)	0,015(5)	-0,009(5)
C202	0,044(5)	0,055(7)	0,051(6)	0,007(5)	-0,002(5)	-0,025(5)
C203	0,093(8)	0,027(6)	0,074(8)	-0,012(5)	0,001(6)	-0,013(6)
C204	0,055(6)	0,037(6)	0,073(7)	0,006(5)	0,006(5)	-0,003(5)
C205	0,040(5)	0,051(6)	0,047(6)	0,000(5)	0,010(4)	-0,003(4)
C206	0,053(6)	0,085(9)	0,055(7)	-0,008(6)	-0,001(5)	0,012(6)
C207	0,057(6)	0,059(7)	0,056(7)	0,002(5)	0,009(5)	-0,002(5)
C208	0,069(8)	0,124(12)	0,064(8)	0,001(8)	0,003(6)	0,035(8)
C209	0,108(10)	0,097(10)	0,048(7)	-0,002(7)	-0,004(7)	-0,040(8)
C210	0,068(8)	0,208(19)	0,070(10)	0,020(10)	0,016(7)	0,034(10)
C211	0,145(13)	0,110(12)	0,045(7)	-0,004(7)	0,011(8)	-0,059(10)
C212	0,085(10)	0,21(2)	0,081(11)	0,006(11)	0,013(9)	0,054(11)
C213	0,134(13)	0,125(13)	0,051(8)	-0,009(8)	0,004(8)	-0,062(11)
C214	0,087(10)	0,176(16)	0,055(8)	-0,004(9)	-0,004(7)	0,039(10)
C215	0,108(12)	0,206(19)	0,047(8)	0,014(9)	-0,010(8)	-0,080(12)
C216	0,072(8)	0,119(11)	0,055(8)	-0,021(7)	-0,004(6)	0,009(8)
C217	0,092(12)	0,40(4)	0,080(11)	0,086(15)	-0,019(9)	-0,110(17)
C218	0,100(10)	0,067(9)	0,089(10)	-0,019(7)	0,012(8)	0,003(7)
C301	0,039(5)	0,045(6)	0,103(9)	-0,008(6)	0,015(6)	-0,003(5)
C302	0,038(5)	0,031(5)	0,058(6)	0,005(4)	0,001(4)	-0,009(4)
C303	0,054(6)	0,022(5)	0,079(8)	-0,005(5)	0,007(5)	0,002(5)
C304	0,045(5)	0,030(5)	0,068(7)	-0,007(5)	0,010(5)	-0,001(4)
C305	0,039(5)	0,057(7)	0,045(6)	0,007(5)	0,019(4)	0,002(5)
C306	0,039(5)	0,044(6)	0,042(5)	-0,006(4)	0,009(4)	0,007(4)
C307	0,048(5)	0,060(7)	0,042(6)	-0,004(5)	0,012(4)	0,002(5)
C308	0,048(5)	0,072(7)	0,036(5)	0,000(5)	0,008(4)	-0,006(5)
C309	0,048(5)	0,068(7)	0,041(6)	0,010(5)	0,014(5)	-0,002(5)
C310	0,049(6)	0,065(7)	0,044(6)	0,008(5)	0,009(5)	-0,002(5)
C311	0,052(6)	0,068(7)	0,040(6)	0,005(5)	0,010(5)	-0,007(5)
C312	0,048(6)	0,072(8)	0,046(6)	-0,004(5)	0,017(5)	0,009(5)
C313	0,043(5)	0,062(7)	0,037(5)	0,003(5)	0,009(4)	-0,001(5)
C314	0,049(6)	0,052(6)	0,049(6)	0,010(5)	0,008(5)	0,007(5)
C315	0,052(6)	0,048(6)	0,036(5)	0,010(4)	-0,001(4)	-0,002(5)
C316	0,049(5)	0,061(7)	0,041(6)	0,007(5)	0,006(4)	0,000(5)
C317	0,062(7)	0,061(7)	0,057(7)	0,009(5)	0,005(5)	-0,008(6)
C318	0,089(9)	0,076(9)	0,071(8)	-0,003(7)	0,025(7)	-0,022(7)
C401	0,046(6)	0,045(6)	0,093(8)	0,004(6)	-0,017(6)	-0,006(5)
C402	0,060(6)	0,036(6)	0,041(6)	0,002(4)	0,005(5)	0,008(5)
C403	0,063(6)	0,043(6)	0,046(6)	0,003(5)	-0,001(5)	-0,001(5)
C404	0,077(7)	0,031(6)	0,067(7)	0,003(5)	0,006(6)	-0,013(5)
C405	0,053(6)	0,109(10)	0,063(8)	0,030(7)	0,007(6)	0,007(7)
C406	0,058(6)	0,069(7)	0,037(6)	0,018(5)	0,004(5)	0,009(5)
C407	0,053(6)	0,093(9)	0,055(7)	0,024(6)	0,013(5)	-0,001(6)
C408	0,066(7)	0,097(10)	0,050(7)	0,020(6)	0,011(6)	-0,004(7)
C409	0,061(7)	0,089(9)	0,063(8)	-0,001(6)	0,014(6)	0,013(6)
C410	0,076(8)	0,099(10)	0,063(8)	0,017(7)	0,012(6)	0,020(7)
C411	0,070(8)	0,101(10)	0,062(8)	-0,003(7)	0,018(6)	-0,014(7)
C412	0,090(9)	0,118(12)	0,052(7)	0,012(7)	0,013(7)	0,000(8)
C413	0,065(7)	0,089(9)	0,065(8)	0,005(7)	0,020(6)	-0,002(7)

C414	0,072(8)	0,128(12)	0,056(8)	0,006(7)	0,006(6)	0,003(8)
C415	0,073(8)	0,118(11)	0,055(7)	-0,003(7)	0,009(6)	-0,027(8)
C416	0,056(7)	0,120(11)	0,065(8)	0,002(7)	0,009(6)	0,007(7)
C417	0,057(7)	0,121(12)	0,074(9)	0,002(8)	0,009(6)	0,007(7)
C418	0,064(8)	0,162(15)	0,083(10)	-0,021(10)	0,010(7)	-0,025(9)

### VI.4.6 [C<sub>12</sub>mim]<sub>4</sub>[EuBr<sub>6</sub>]Br·CH<sub>3</sub>CN

Tabelle VI-16: Kristallographische Daten von [C<sub>12</sub>mim]<sub>4</sub>[EuBr<sub>6</sub>]Br·CH<sub>3</sub>CN.

Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> N <sub>9</sub> Br <sub>6</sub> Eu
Molmasse	1753,10 g/mol
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$ (No 2)
Gitterkonstanten	<i>a</i> = 1493,14(17) pm, $\alpha$ = 86,382(10) ° <i>b</i> = 1528,53(18) pm, $\beta$ = 79,921(10) ° <i>c</i> = 1833,7(2) pm, $\gamma$ = 87,610(9) °
Volumen	4110,3(9) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z	2
Röntgenographische Dichte	1,421 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	170 K
Verwendete Strahlung	71,073 pm (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ )	4,205 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1788
Messbereich	3,40° < 2 $\theta$ < 50,0 °
Indexbereich	-17 < h < 16; -18 < k < 18; -21 < l < 21
Reflexe, gesamt , beobachtet , unabhängig	37712 14182 6819
R <sub>int</sub>	0,1379
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97 H-Atomlagen wurden berechnet („riding model“)
Daten/Parameter-Verhältnis	14182 / 751
Goodness-of-fit S(beob./alle)	0,935 / 0,935
R <sub>1</sub> (beob./alle)	0,0724 / 0,1565
wR <sub>2</sub> (beob./alle)	0,1642 / 0,2056
$\sigma$ -Schranke	[I > 2 $\sigma$ (I)]
Restelektronendichte	-1,275 / 2,712 e 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>

Tabelle VI-17: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter von  $[\text{C}_{12}\text{mim}]_4[\text{EuBr}_6]\text{Br}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ .

Atomtyp	x / a	Y / b	z / c	U <sub>eq</sub>
Eu	0,7545(0)	0,2403(0)	0,0075(0)	0,04389(19)
Br1	0,7362(1)	0,2422(1)	0,1640(1)	0,0544(4)
Br2	0,7674(1)	0,2397(1)	-0,1487(1)	0,0561(4)
Br3	0,7559(1)	0,4263(1)	-0,0021(1)	0,0521(3)
Br4	0,7570(1)	0,0527(1)	0,0170(1)	0,0522(3)
Br5	0,9468(1)	0,2379(1)	-0,0045(1)	0,0617(4)
Br6	0,5632(1)	0,2458(1)	0,0238(1)	0,0539(4)
Br7	0,7052(1)	0,7297(1)	0,1961(1)	0,0719(5)
N1	0,2728(9)	0,2555(8)	0,1152(9)	0,082(5)
N101	0,14972(8)	0,50629(6)	0,8407(6)	0,051(3)
N102	0,01062(8)	0,54053(7)	0,8920(6)	0,054(3)
N201	0,8235(7)	0,9776(7)	0,1952(6)	0,055(3)
N202	0,9601(7)	1,0019(7)	0,1392(6)	0,058(3)
N301	0,3720(9)	0,5038(8)	0,1509(6)	0,064(3)
N302	0,5032(7)	0,5484(6)	0,1016(6)	0,051(3)
N401	0,6328(6)	0,0032(7)	0,8555(6)	0,049(3)
N402	0,4988(7)	0,0576(7)	0,8984(6)	0,053(3)
C1	0,2417(10)	0,2353(11)	0,0647(12)	0,081(5)
C2	0,2028(12)	0,2069(11)	-0,0001(10)	0,087(5)
C101	1,0672(10)	0,4083(9)	0,0757(9)	0,072(4)
C102	0,0935(10)	0,5711(9)	0,8678(8)	0,060(4)
C103	0,1013(11)	0,4312(9)	0,8470(8)	0,070(4)
C104	0,0135(10)	0,4533(8)	0,8786(8)	0,065(4)
C105	0,2483(9)	0,5122(9)	0,8104(8)	0,058(4)
C106	0,2697(10)	0,5432(10)	0,7302(8)	0,066(4)
C107	0,3729(11)	0,5407(10)	0,7047(8)	0,075(4)
C108	0,4062(12)	0,5827(11)	0,6306(9)	0,089(5)
C109	0,5069(12)	0,5714(10)	0,6029(9)	0,080(5)
C110	0,5483(11)	0,6234(11)	0,5348(9)	0,083(5)
C111	0,6466(12)	0,6078(11)	0,5093(9)	0,082(5)
C112	0,6950(11)	0,6591(11)	0,4442(9)	0,078(5)
C113	0,7950(12)	0,6391(12)	0,4196(8)	0,084(5)
C114	0,8460(12)	0,6912(10)	0,3560(9)	0,080(5)
C115	0,9424(12)	0,6620(13)	0,3303(9)	0,092(5)
C116	0,9974(11)	0,7158(11)	0,2695(9)	0,081(5)
C201	1,0379(11)	1,0481(11)	0,1029(9)	0,090(5)
C202	0,8785(9)	1,0393(11)	0,1653(8)	0,064(4)
C203	0,8694(12)	0,89758(100)	0,188(1)	0,086(5)
C204	0,9545(11)	0,91388(100)	0,1523(8)	0,073(4)
C205	0,7267(9)	0,98932(90)	0,2250(8)	0,061(4)
C206	0,6951(9)	-0,0541(9)	0,3008(8)	0,059(4)
C207	0,5939(9)	0,9602(9)	0,3284(8)	0,066(4)
C208	0,5555(10)	0,9043(9)	0,3974(8)	0,063(4)
C209	0,4549(9)	0,9239(9)	0,4260(8)	0,061(4)
C210	0,4172(10)	0,8661(10)	0,4926(9)	0,076(5)
C211	0,3161(10)	0,8868(10)	0,5222(8)	0,070(4)

C212	0,2721(9)	0,8271(8)	0,5859(7)	0,054(3)
C213	0,1712(9)	0,8510(9)	0,6107(7)	0,058(3)
C214	0,1244(9)	0,7891(9)	0,6734(7)	0,060(4)
C215	0,0270(8)	0,8137(10)	0,7038(8)	0,065(4)
C216	-0,0188(11)	0,7556(10)	0,7721(8)	0,078(5)
C301	0,5801(10)	0,6052(9)	0,0750(8)	0,070(4)
C302	0,4206(9)	0,5728(9)	0,1325(8)	0,060(4)
C303	0,4257(11)	0,4294(9)	0,1303(8)	0,068(4)
C304	0,5084(11)	0,4582(9)	0,1003(9)	0,071(4)
C305	0,2751(11)	0,5031(10)	0,1834(8)	0,074(4)
C306	0,2514(10)	0,4538(9)	0,2567(8)	0,065(4)
C307	0,1503(9)	0,4643(9)	0,2897(8)	0,064(4)
C308	0,1159(10)	0,4090(9)	0,3576(7)	0,064(4)
C309	0,0172(11)	0,4277(11)	0,3885(8)	0,080(5)
C310	-0,0248(10)	0,3706(10)	0,4546(8)	0,069(4)
C311	-0,1231(10)	0,3926(10)	0,4857(8)	0,073(4)
C312	-0,1657(11)	0,3326(11)	0,5503(9)	0,082(5)
C313	-0,2648(10)	0,3543(10)	0,5815(9)	0,076(4)
C314	-0,3076(11)	0,2936(10)	0,6444(8)	0,071(4)
C315	-0,4071(11)	0,3152(12)	0,673(1)	0,086(5)
C316	-0,4472(10)	0,2504(11)	0,7361(9)	0,083(5)
C401	0,4225(8)	0,1195(9)	0,9232(8)	0,065(4)
C402	0,5848(9)	0,0760(8)	0,8754(7)	0,055(3)
C403	0,4892(10)	-0,0296(8)	0,8924(9)	0,071(4)
C404	0,5722(9)	-0,0631(8)	0,8660(8)	0,062(4)
C405	0,7297(9)	-0,0021(9)	0,8237(7)	0,058(4)
C406	0,7518(8)	0,0367(8)	0,7454(6)	0,045(3)
C407	0,8528(8)	0,0282(8)	0,7167(7)	0,053(3)
C408	0,8871(9)	0,0782(9)	0,6429(7)	0,059(4)
C409	0,9888(9)	0,0634(8)	0,6146(7)	0,056(3)
C410	1,0266(10)	0,1169(8)	0,5453(7)	0,060(4)
C411	1,1264(9)	0,0961(9)	0,5179(7)	0,060(4)
C412	1,1663(9)	0,1530(9)	0,4487(8)	0,064(4)
C413	1,2666(9)	0,1327(8)	0,4213(7)	0,055(3)
C414	1,3103(10)	0,1909(9)	0,3547(8)	0,069(4)
C415	1,4104(10)	0,1716(9)	0,3255(8)	0,067(4)
C416	1,4512(10)	0,2349(11)	0,2638(9)	0,081(5)

wobei  $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabelle VI-18: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[C_{12}mim]_4[EuBr_6]Br\cdot CH_3CN$ .

Atomtyp	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Eu	0,0399(4)	0,0418(3)	0,0492(4)	0,0032(3)	-0,0059(3)	-0,0045(3)
Br2	0,0592(9)	0,0582(8)	0,0484(7)	-0,0056(7)	-0,0013(7)	-0,0049(6)
Br1	0,0601(9)	0,0528(7)	0,0498(7)	0,0064(6)	-0,0091(7)	-0,0049(6)
Br3	0,0556(8)	0,0429(7)	0,0574(8)	0,0002(6)	-0,0092(7)	-0,0019(6)
Br4	0,0524(8)	0,0436(7)	0,0580(8)	0,0050(6)	-0,0032(6)	-0,0055(6)

## VI. ANHANG

Br5	0,0400(8)	0,0618(8)	0,0828(10)	0,0050(6)	-0,0089(7)	-0,0102(7)
Br6	0,0412(7)	0,0468(7)	0,0731(9)	0,0046(6)	-0,0090(7)	-0,0053(6)
Br7	0,0681(10)	0,0628(9)	0,0903(11)	-0,0141(8)	-0,0282(9)	0,0099(7)
N1	0,057(8)	0,067(8)	0,139(13)	0,006(6)	-0,066(9)	-0,018(8)
N101	0,062(7)	0,034(5)	0,063(7)	0,000(5)	-0,023(6)	-0,011(5)
N102	0,050(7)	0,051(6)	0,063(7)	-0,001(5)	-0,012(6)	-0,013(5)
N201	0,046(7)	0,059(7)	0,063(7)	0,008(6)	-0,012(6)	-0,014(6)
N202	0,045(7)	0,055(7)	0,070(7)	0,007(6)	0,001(6)	-0,007(6)
N301	0,070(9)	0,058(7)	0,060(7)	0,013(6)	-0,004(6)	0,003(6)
N302	0,046(7)	0,046(6)	0,064(7)	-0,012(5)	-0,014(6)	-0,001(5)
N401	0,029(5)	0,050(6)	0,067(7)	0,003(5)	-0,003(5)	-0,007(5)
N402	0,045(7)	0,050(6)	0,061(7)	0,001(5)	-0,002(6)	-0,005(5)
C1	0,037(9)	0,07(1)	0,121(15)	0,019(8)	0,017(10)	0,006(11)
C2	0,077(12)	0,087(12)	0,099(13)	0,022(9)	-0,015(10)	-0,033(10)
C101	0,059(10)	0,066(9)	0,085(11)	-0,002(7)	0,004(8)	-0,016(8)
C102	0,058(9)	0,060(8)	0,067(9)	0,012(7)	-0,024(8)	-0,008(7)
C103	0,080(12)	0,051(8)	0,082(11)	0,016(8)	-0,019(9)	-0,019(8)
C104	0,066(10)	0,043(7)	0,087(11)	-0,010(7)	-0,021(9)	0,005(7)
C105	0,048(8)	0,057(8)	0,073(9)	0,004(6)	-0,020(7)	0,001(7)
C106	0,064(10)	0,075(10)	0,066(9)	0,004(8)	-0,024(8)	-0,015(8)
C107	0,085(12)	0,066(9)	0,074(10)	0,010(8)	-0,021(9)	0,009(8)
C108	0,095(14)	0,099(13)	0,063(10)	0,016(10)	0,005(10)	0,000(9)
C109	0,088(13)	0,075(10)	0,07(1)	0,007(9)	0,002(9)	-0,009(8)
C110	0,074(12)	0,098(12)	0,068(10)	0,016(9)	0,002(9)	0,007(9)
C111	0,083(13)	0,085(11)	0,075(11)	-0,003(9)	-0,006(10)	-0,016(9)
C112	0,074(12)	0,095(12)	0,069(10)	0,013(9)	-0,024(9)	-0,005(9)
C113	0,085(13)	0,109(13)	0,056(9)	-0,003(10)	-0,011(9)	0,004(9)
C114	0,095(13)	0,083(11)	0,067(10)	0,02(1)	-0,028(10)	-0,004(9)
C115	0,080(13)	0,121(15)	0,077(11)	0,013(11)	-0,025(10)	-0,001(11)
C116	0,078(12)	0,092(12)	0,074(10)	-0,004(9)	-0,023(9)	0,011(9)
C201	0,073(12)	0,098(13)	0,089(12)	0,017(10)	-0,004(10)	0,028(10)
C202	0,029(7)	0,091(11)	0,070(9)	0,005(7)	-0,004(7)	-0,002(8)
C203	0,087(13)	0,050(9)	0,118(14)	0,012(9)	-0,011(11)	-0,012(9)
C204	0,070(11)	0,064(10)	0,082(11)	0,014(8)	0,002(9)	-0,027(8)
C205	0,050(9)	0,066(9)	0,071(9)	0,009(7)	-0,015(7)	-0,017(7)
C206	0,047(8)	0,067(9)	0,067(9)	0,003(7)	-0,016(7)	-0,015(7)
C207	0,057(9)	0,068(9)	0,077(10)	0,017(7)	-0,022(8)	-0,014(8)
C208	0,069(10)	0,061(8)	0,062(9)	0,011(7)	-0,016(8)	-0,013(7)
C209	0,059(9)	0,053(8)	0,069(9)	-0,003(7)	-0,006(8)	-0,003(7)
C210	0,057(10)	0,074(10)	0,096(12)	0,014(8)	-0,001(9)	-0,029(9)
C211	0,062(10)	0,070(9)	0,078(10)	-0,007(8)	-0,014(8)	-0,004(8)
C212	0,058(9)	0,054(7)	0,046(7)	0,005(6)	-0,002(7)	-0,001(6)
C213	0,047(8)	0,069(9)	0,053(8)	0,006(7)	-0,002(7)	0,003(7)
C214	0,053(9)	0,072(9)	0,057(8)	0,010(7)	-0,014(7)	-0,001(7)
C215	0,029(7)	0,081(10)	0,078(10)	0,009(7)	0,001(7)	-0,001(8)
C216	0,076(11)	0,089(11)	0,063(9)	0,003(9)	0,001(8)	0,015(8)
C301	0,062(10)	0,061(9)	0,088(11)	0,023(8)	-0,023(9)	-0,010(8)
C302	0,043(8)	0,061(9)	0,076(10)	0,007(7)	-0,009(7)	-0,013(8)
C303	0,092(12)	0,044(7)	0,065(9)	0,012(8)	-0,014(9)	0,000(7)



C304	0,073(11)	0,047(8)	0,090(11)	0,001(7)	-0,003(9)	-0,008(8)
C305	0,077(12)	0,07(1)	0,071(10)	0,006(8)	-0,015(9)	0,018(8)
C306	0,069(10)	0,067(9)	0,061(9)	0,009(8)	-0,016(8)	-0,001(7)
C307	0,056(9)	0,070(9)	0,074(10)	-0,004(7)	-0,032(8)	-0,008(8)
C308	0,068(10)	0,074(9)	0,045(7)	0,020(8)	-0,001(7)	0,010(7)
C309	0,074(11)	0,094(12)	0,068(10)	0,011(9)	-0,008(9)	0,009(9)
C310	0,059(10)	0,076(10)	0,064(9)	0,006(8)	0,008(8)	-0,003(8)
C311	0,056(10)	0,087(11)	0,07(1)	0,005(8)	0,004(8)	-0,001(8)
C312	0,069(11)	0,092(12)	0,081(11)	-0,002(9)	-0,001(9)	-0,012(9)
C313	0,066(11)	0,086(11)	0,076(10)	0,008(9)	-0,012(9)	-0,020(9)
C314	0,072(11)	0,079(10)	0,065(9)	-0,009(8)	-0,015(8)	-0,006(8)
C315	0,061(11)	0,112(14)	0,086(12)	0,003(10)	-0,012(9)	-0,017(11)
C316	0,044(9)	0,116(14)	0,093(12)	0,003(9)	-0,020(9)	-0,021(11)
C401	0,032(7)	0,068(9)	0,099(11)	0,025(7)	-0,023(8)	-0,026(8)
C402	0,046(8)	0,047(7)	0,070(9)	-0,001(6)	-0,002(7)	-0,005(7)
C403	0,065(10)	0,040(7)	0,109(13)	0,007(7)	-0,014(9)	-0,011(8)
C404	0,056(9)	0,045(7)	0,081(10)	0,009(7)	-0,002(8)	-0,003(7)
C405	0,054(9)	0,055(8)	0,063(9)	0,005(7)	-0,002(7)	-0,011(7)
C406	0,037(7)	0,051(7)	0,049(7)	-0,002(6)	-0,009(6)	-0,008(6)
C407	0,043(8)	0,054(7)	0,060(8)	0,006(6)	-0,001(6)	-0,007(6)
C408	0,056(9)	0,060(8)	0,062(8)	0,002(7)	-0,009(7)	-0,004(7)
C409	0,047(8)	0,062(8)	0,051(8)	0,007(6)	0,010(6)	-0,002(6)
C410	0,081(11)	0,047(7)	0,049(7)	-0,005(7)	-0,002(7)	-0,006(6)
C411	0,060(9)	0,059(8)	0,057(8)	0,013(7)	-0,007(7)	-0,004(7)
C412	0,060(9)	0,053(8)	0,077(10)	0,016(7)	-0,013(8)	0,002(7)
C413	0,057(9)	0,052(7)	0,054(8)	0,009(6)	-0,007(7)	0,001(6)
C414	0,064(10)	0,062(9)	0,079(10)	0,014(7)	-0,013(8)	-0,004(8)
C415	0,062(10)	0,068(9)	0,075(10)	-0,008(8)	-0,018(8)	-0,006(8)
C416	0,049(9)	0,102(12)	0,087(12)	-0,005(9)	0,004(9)	-0,013(10)

VI.4.7 [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]Tabelle VI-19: Kristallographische Daten von [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>].

Summenformel	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni
Molmasse	382,75 g/mol
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pcab</i> (No 61)
Gitterkonstanten	$a = 883,96(18)$ pm, $\alpha = 90^\circ$ $b = 1201,8(2)$ pm, $\beta = 90^\circ$ $c = 1323,6(3)$ pm, $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$1406,2(5) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	4
Röntgenographische Dichte	1,808 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	213 K
Verwendete Strahlung	71,073 pm (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ )	7,040 mm <sup>-1</sup>

F(000)	744
Messbereich	6,16° < 2θ < 50,12 °
Indexbereich	-10 < h < 10; -14 < k < 13; -15 < l < 11
Reflexe, gesamt , beobachtet , unabhängig	7247 1247 987
R <sub>int</sub>	0,0761
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97 H-Atomlagen gefunden, C-H-Abstände fixiert
Daten/Parameter-Verhältnis	1247 / 95
Goodness-of-fit S (beob./alle)	1,066 / 1,063
R <sub>1</sub> (beob./alle)	0,0384 / 0,0523
wR <sub>2</sub> (beob./alle)	0,0873 / 0,0952
σ-Schranke	[I > 2σ(I)]
Restelektronendichte	-0,591 / 0,883 · e 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>

Tabelle VI-20: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter von [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>].

Atomtyp	x / a	y / b	z / c	U <sub>eq</sub>
Br	0,62893(5)	0,07038(4)	0,33934(3)	0,0327(3)
Ni	0,5000	0,0000	0,5000	0,0246(3)
N1	0,4364(4)	-0,1435(3)	0,4242(3)	0,0302(9)
N2	0,2962(5)	0,0692(3)	0,4537(3)	0,0320(9)
C1	0,3848(5)	-0,2103(4)	0,3757(3)	0,0255(10)
C2	0,3184(6)	-0,2951(4)	0,3115(4)	0,0361(11)
C3	0,1795(6)	0,0935(4)	0,4246(4)	0,0283(10)
C4	0,0306(6)	0,1251(5)	0,3866(5)	0,0397(13)
H1	0,252(5)	-0,339(4)	0,345(3)	0,051(17)
H2	0,387(5)	-0,337(4)	0,278(4)	0,047(16)
H3	0,262(7)	-0,258(6)	0,265(4)	0,12(4)
H4	0,018(6)	0,1992(12)	0,393(4)	0,067(19)
H5	-0,034(5)	0,098(4)	0,433(3)	0,046(16)
H6	0,011(6)	0,087(4)	0,329(2)	0,038(15)

wobei  $U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Tabelle VI-21: Anisotrope Auslenkungsparameter U<sub>ij</sub> von [Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]

Atomtyp	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Br	0,0322(4)	0,0273(3)	0,0386(4)	0,0039(2)	0,0004(2)	0,00224(18)
Ni	0,0231(5)	0,0189(4)	0,0318(5)	-0,0033(3)	-0,0063(3)	0,0013(3)
N1	0,032(2)	0,022(2)	0,037(2)	-0,0032(18)	-0,0056(19)	-0,0031(17)
N2	0,029(2)	0,028(2)	0,038(2)	0,0019(18)	-0,0032(19)	0,0013(17)
C1	0,028(2)	0,022(2)	0,027(2)	0,002(2)	0,003(2)	0,0001(19)
C2	0,041(3)	0,027(3)	0,041(3)	-0,007(2)	0,004(3)	-0,013(2)
C3	0,031(3)	0,023(2)	0,031(2)	0,0004(19)	0,002(2)	-0,004(2)
C4	0,031(3)	0,033(3)	0,054(4)	0,001(3)	-0,008(3)	0,003(2)

VI.4.8  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ Tabelle VI-22: Kristallographische Daten von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Br}_2\text{Ni}$
Molmasse	464,85 g/mol
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (No 14)
Gitterkonstanten	$a = 1005,5(5)$ pm, $\alpha = 90,000(5)^\circ$ $b = 831,3(5)$ pm, $\beta = 106,263(5)^\circ$ $c = 1131,7(5)$ pm, $\gamma = 90,000(5)^\circ$
Volumen	$908,1(8) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	2
Röntgenographische Dichte	1,700 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	213 K
Verwendete Strahlung	71,073 pm (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient $\mu$ (MoK $\alpha$ )	5,470 mm <sup>-1</sup>
F(000)	460
Messbereich	$1,946^\circ < 2\theta < 50,28^\circ$
Indexbereich	$-11 < h < 6$ ; $-9 < k < 9$ ; $-13 < l < 13$
Reflexe, gesamt , beobachtet , unabhängig	5086 1580 1006
$R_{\text{int}}$	0,1107
Strukturlösung / -verfeinerung	SIR-92 / SHELXL-97 H-Atomlagen wurden berechnet („riding model“)
Daten/Parameter-Verhältnis	1580 / 102
Goodness-of-fit S(beob./alle)	0,928 / 0,928
$R_1$ (beob./alle)	0,0505 / 0,0855
$wR_2$ (beob./alle)	0,1078 / 0,1180
$\sigma$ -Schranke	[ $I > 2\sigma(I)$ ]
Restelektronendichte	-1,280 / 1,072 e 10 <sup>6</sup> pm <sup>-3</sup>

Tabelle VI-23: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .

Atomtyp	X / a	y / b	z / c	$U_{\text{eq}}$
Ni1	0,5000	0,5000	0,5000	0,0228(4)
Br1	0,25631(8)	0,40244(8)	0,48189(6)	0,0319(3)
N1	0,5097(6)	0,5931(6)	0,6714(5)	0,0272(14)
N2	0,5772(6)	0,2836(7)	0,5777(5)	0,0281(14)
N3	0,2886(10)	-0,0381(9)	0,6268(7)	0,062(2)

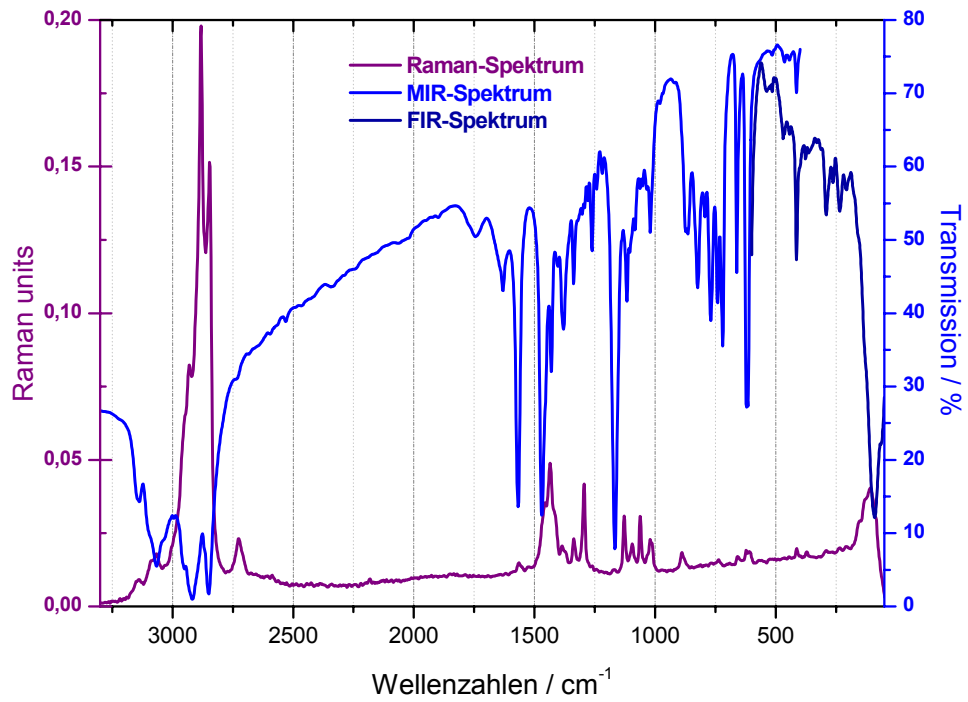
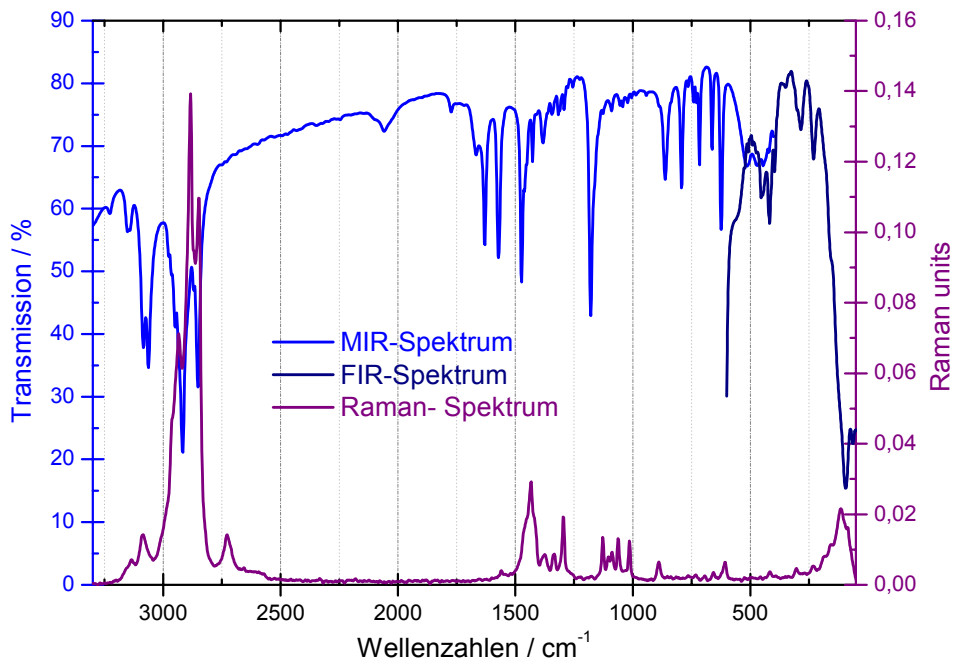
C1	0,5132(8)	0,6454(8)	0,7639(6)	0,0299(18)
C2	0,5247(9)	0,7124(9)	0,8843(6)	0,041(2)
C3	0,6124(8)	0,1586(8)	0,6074(6)	0,0270(17)
C4	0,6552(9)	-0,0047(8)	0,6467(6)	0,0352(19)
C5	0,3296(9)	0,0545(10)	0,7005(7)	0,040(2)
C6	0,3822(9)	0,1750(10)	0,7942(7)	0,046(2)

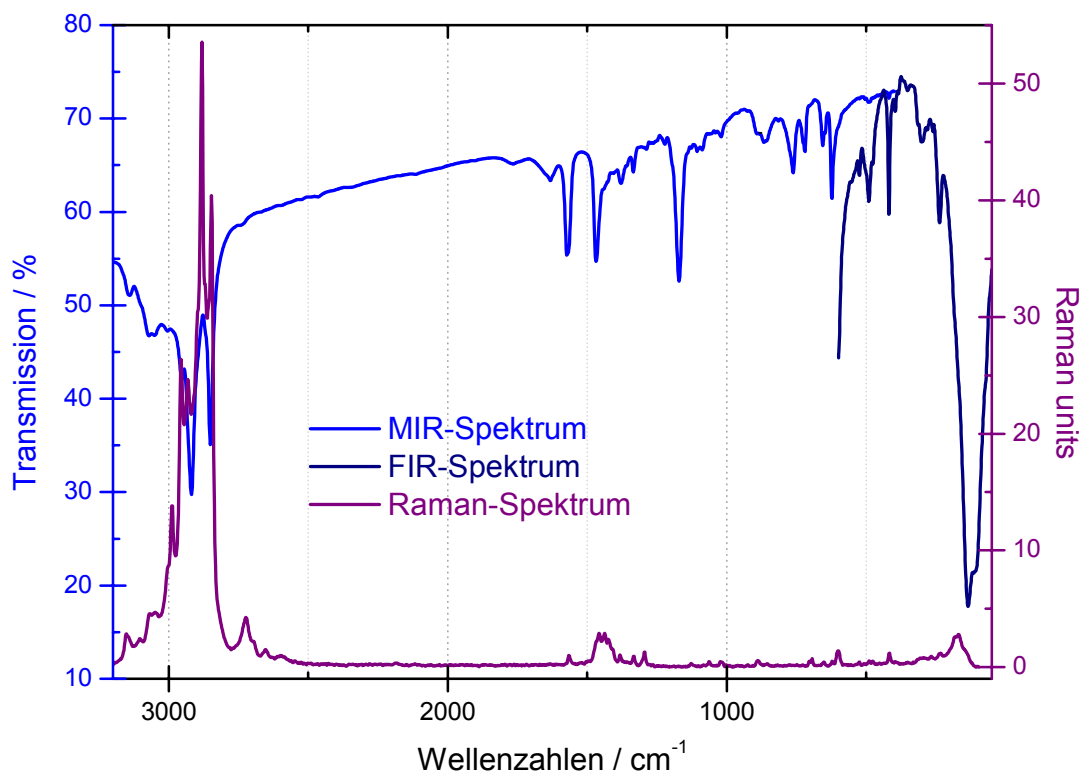
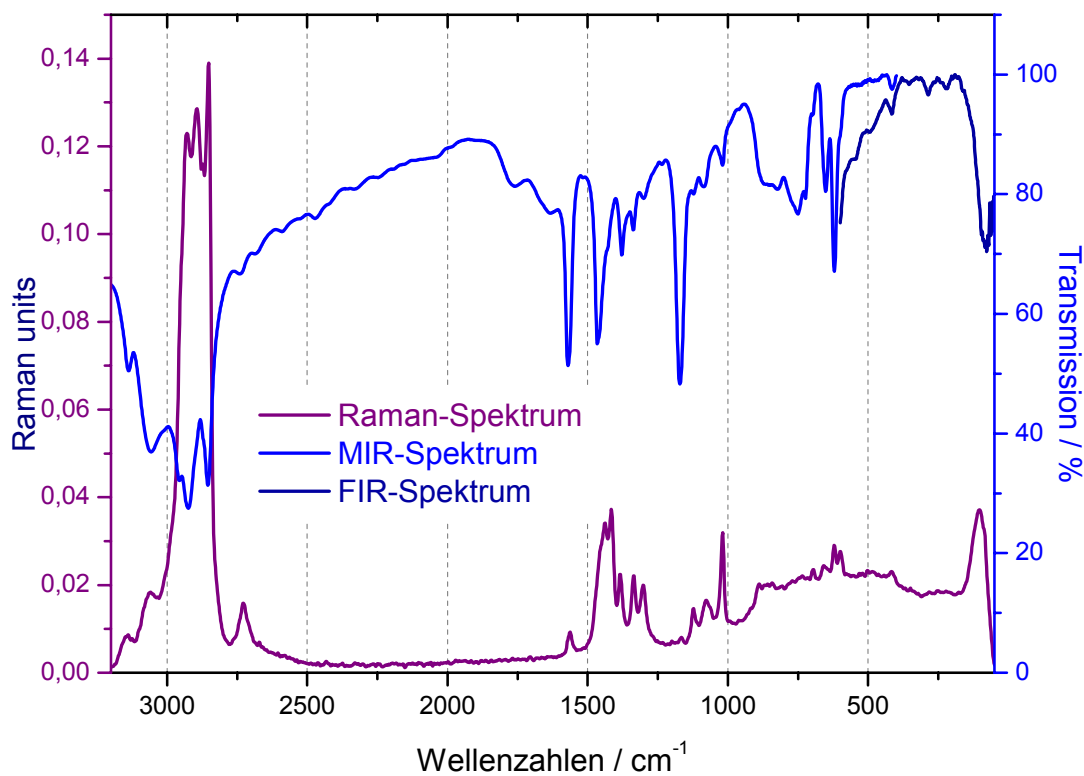
wobei  $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

**Tabelle VI-24: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ .**

Atomtyp	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ni1	0,0190(8)	0,0244(7)	0,0193(6)	0,0002(4)	-0,0040(6)	0,0014(6)
Br1	0,0211(5)	0,0376(5)	0,0307(4)	0,0036(3)	-0,0032(3)	-0,0013(3)
N1	0,022(4)	0,030(3)	0,025(3)	-0,003(2)	-0,001(3)	-0,001(3)
N2	0,020(4)	0,029(3)	0,030(3)	-0,004(2)	-0,001(3)	0,001(3)
N3	0,072(7)	0,057(5)	0,056(5)	-0,010(4)	0,018(5)	-0,015(4)
C1	0,018(5)	0,034(4)	0,029(4)	-0,003(3)	-0,007(4)	-0,002(3)
C2	0,041(6)	0,046(5)	0,029(4)	-0,007(3)	0,000(4)	-0,005(4)
C3	0,019(5)	0,031(4)	0,025(3)	-0,005(3)	-0,002(3)	-0,007(3)
C4	0,032(5)	0,028(4)	0,035(4)	0,001(3)	-0,009(4)	0,006(4)
C5	0,029(6)	0,047(5)	0,042(5)	0,011(4)	0,008(4)	0,010(4)
C6	0,042(6)	0,052(5)	0,040(4)	-0,010(4)	0,005(4)	0,007(4)

## VI.5 Schwingungsspektren der metallfreien Mesogene

Abbildung VI-13: Schwingungsspektren von [C<sub>14</sub>mim]Br.Abbildung VI-14: Schwingungsspektren von [C<sub>12</sub>mim]Br.

Abbildung VI-15: Schwingungsspektren von [C<sub>12</sub>mim]Cl.Abbildung VI-16: Schwingungsspektren von [C<sub>10</sub>mim]Br.

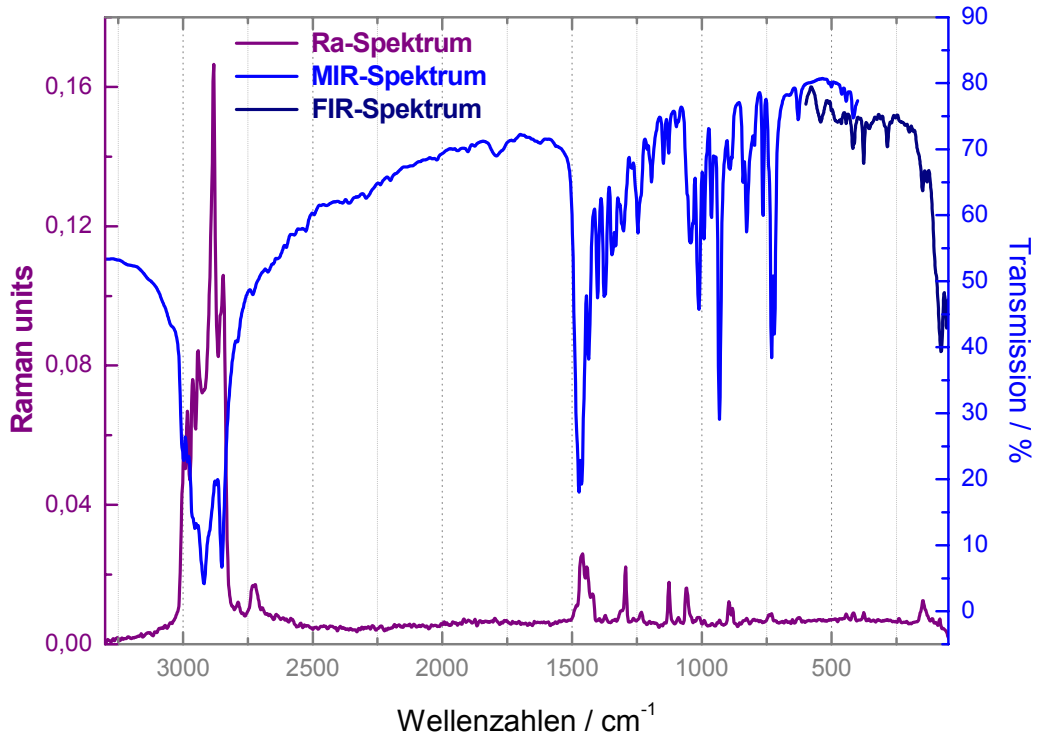


Abbildung VI-17: Schwingungsspektren von  $[C_{12}mpyr]Br$ .

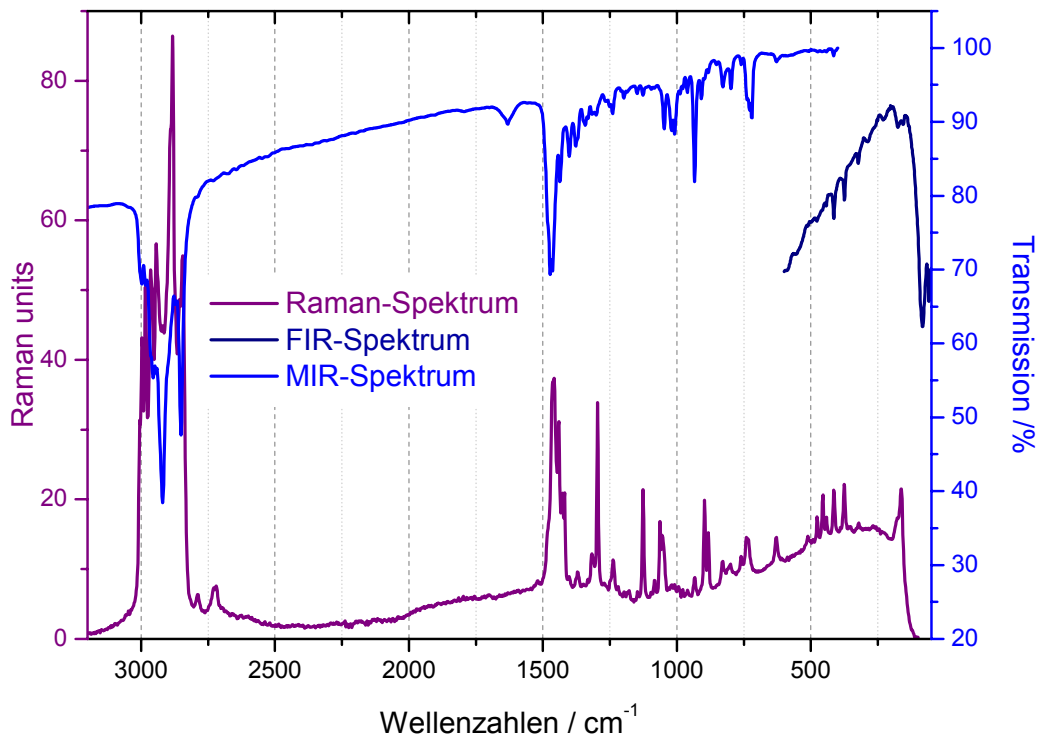


Abbildung VI-18: Schwingungsspektren von  $[C_{10}mpyr]Br$ .

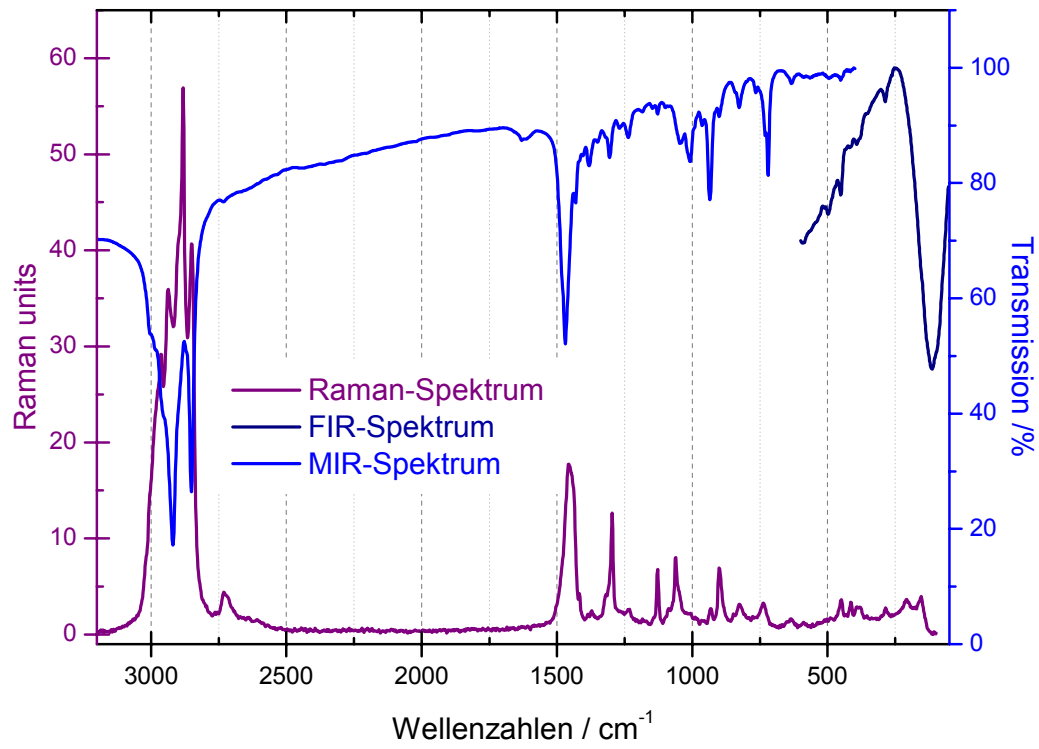


Abbildung VI-19: Schwingungsspektren von  $[C_{12}mpyr]Cl$ .



## VI.6 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
N-Methylimidazol	99 %	ABCR GmbH&Co, Karlsruhe, D
N-Methylpyrrolidin	98 %	Acros organics, Geel, B
1-Bromdecan	98 %	Acros organics, Geel, B
1-Bromdodecan	99 %	Acros organics, Geel, B
1-Bromtetradecan	98 %	Acros organics, Geel, B
1-Chlordodecan	99 %	Acros organics, Geel, B
Calciumhydrid	Zur Synt.	Merck, Hohenbrunn, D
Eisen(III)bromid, wasserfrei	98 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D
Nickel(II)bromid, wasserfrei	99 %	Acros organics, Geel, Belgien
Europium(II)bromid, wasserfrei	99,99 %	Alfa Aeser GmbH, Karlsruhe, D
Europium(III)oxid	99,97 %	Fluka Chemie AG, Buch, Ch
Terbiumoxid (Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	99,9 %	Fluka Chemie AG, Buch, Ch
Dysprosium(III)oxid	99,9 %	Fluka Chemie AG, Buch, Ch
Ammoniumbromid, suprapur®	99,995 %	Merck, Darmstadt, D
Ammoniumchlorid, puratronic®	99,999 %	Alfa Aeser GmbH, Karlsruhe, D
Bromwasserstoffsäure (konz.)	48 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, D
Salzsäure (konz.)	37 %	Mallinckrodt Baker B. V., Deventer, NI
Blaugel		Carl Roth GmbH, Darmstadt, D
Kaliumhydroxid	p.a.	Mallinckrodt Baker B. V., Deventer, NI
Molekularsieb	4 Å	AppliChem GmbH, Darmstadt, D
Phosphorpentoxid	p.a.	VWR International, Fontenay, F

---

## VI.7 Abkürzungsverzeichnis

[C <sub>n</sub> mim]	1-Alkyl-3-methylimidazolium (n = Anzahl der C-Atome in der Alkylkette)
[C <sub>n</sub> mpyr]	N-Alkyl-N-methylpyrrolidinium (n = Anzahl der C-Atome in der Alkylkette)
br. S.	breites Singulett
CT	Ladungsübertragung ( <i>engl.</i> : Charge Transfer)
DNA	Desoxyribonukleinsäure ( <i>engl.</i> : Deoxyribonucleic Acid)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>engl.</i> : Differential Scanning Calorimetry)
FIR	Fernes Infrarot
IL	Ionische Flüssigkeit ( <i>engl.</i> : Ionic Liquid)
ILC	Ionischer Flüssigkristall ( <i>engl.</i> : Ionic Liquid Crystal)
IR	Infrarot
LC	Flüssigkristall ( <i>engl.</i> : Liquid Crystal)
LCD	Flüssigkristall-Anzeige ( <i>engl.</i> : Liquid Crystal Display)
Ln	Elemente der Seltenerde bzw. Lanthanoide
m	mittelstarke Absorption
M	Multipllett
MIR	Mittleres Infrarot
NMR	magnetische Kernspinresonanz ( <i>engl.</i> : Nuclear Magnetic Resonance)
POM	optische Polarisationsmikroskopie ( <i>engl.</i> : Polarizing Optical Microscopy)
ppm	part per million
Ra	Raman
S	Singulett
s	starke Absorption
s. a.	siehe auch
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung ( <i>engl.</i> : Small Angle X-ray Scattering)
SE	Elemente der Seltenerde bzw. Lanthanoide
SQUID	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit ( <i>engl.</i> : Superconducting Quantum Interference Device)
T:	Tripllett
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbarer Spektralbereich ( <i>engl.</i> : visible)
vw	sehr schwache Absorption ( <i>engl.</i> : very weak)
w	schwache Absorption ( <i>engl.</i> : weak)
XRD	Röntgendiffraktometrie ( <i>engl.</i> : X-ray Diffraction)

## Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegt hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmung dieser Promotionsordnung ist mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Prof. Dr. Anja-Verena Mudring betreut worden.

Köln, 5. August 2008

---

(Anna Getsis)

## Teilpublikationen

1. A. Getsis, A.-V. Mudring, „1-Dodecyl-3-methyl-imidazolium bromide monohydrate“, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, o2945.
2. A. Getsis, A.-V. Mudring: „Ionic liquid crystals“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2106.
3. A. Getsis, A.-V. Mudring, „Tetrakis(acetonitrile)-dibromo-nickel(II)-diacetonitrile,  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 619.
4. A. Getsis, A.-V. Mudring, „Tetrakis(acetonitrile)-dibromo-nickel(II)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2130.
5. A. Getsis, A.-V. Mudring, „Imidazolium based ionic liquid crystals: structure, photophysical and thermal behaviour of  $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 12, 14; x = 0, 1$ )“, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43, 1187.