



# **Synthese und Charakterisierung neuer Chalkogenidometallat-Verbindungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

**Gina Stuhrmann**

Tag der mündlichen Prüfung:

Karlsruhe, den 05.12.2024

Erste Referentin:

Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweite Referentin:

Prof. Dr. Annie Powell









---

## Eidesstattliche Erklärung

Die eidesstattliche Versicherung ist in der Regel schriftlich abzugeben. Die Möglichkeit einer Aufnahme der eidesstattlichen Versicherung zur Niederschrift bleibt unberührt. Die schriftliche Erklärung hat folgenden Wortlaut:

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 13 Absatz 2 Ziffer 3 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie für die KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften:

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

**Synthese und Charakterisierung neuer Chalkogenidometallat-Verbindungen**

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift

---

## **Eidesstattliche Versicherung**

### **Belehrung**

Die Universitäten in Baden-Württemberg verlangen eine Eidesstattliche Versicherung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistungen, um sich glaubhaft zu versichern, dass der Promovend die wissenschaftlichen Leistungen eigenständig erbracht hat.

Weil der Gesetzgeber der Eidesstattlichen Versicherung eine besondere Bedeutung beimisst und sie erhebliche Folgen haben kann, hat der Gesetzgeber die Abgabe einer falschen eidesstattlichen Versicherung unter Strafe gestellt. Bei vorsätzlicher (also wissentlicher) Abgabe einer falschen Erklärung droht eine Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder eine Geldstrafe.

Eine fahrlässige Abgabe (also Abgabe, obwohl Sie hätten erkennen müssen, dass die Erklärung nicht den Tatsachen entspricht) kann eine Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder eine Geldstrafe nach sich ziehen.

Die entsprechenden Strafvorschriften sind § 156 StGB (falsche Versicherung an Eides Statt) und § 161 StGB (fahrlässiger Falscheid, fahrlässige falsche Versicherung an Eides Statt).

#### **§ 156 StGB: Falsche Versicherung an Eides Statt**

Wer vor einer zur Abnahme einer Versicherung an Eides Statt zuständigen Behörde eine solche Versicherung falsch abgibt oder unter Berufung auf eine solche Versicherung falsch aussagt, wird mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft.

#### **§ 161 StGB: Fahrlässiger Falscheid, fahrlässige falsche Versicherung an Eides Statt**

Absatz 1: Wenn eine der in den § 154 bis 156 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begangen worden ist, so tritt Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe ein.

Absatz 2: Strafflosigkeit tritt ein, wenn der Täter die falsche Angabe rechtzeitig berichtigt. Die Vorschriften des § 158 Absatz 2 und 3 gelten entsprechend.

Ort und Datum

Unterschrift

---

**Versicherung gemäß § 13 Absatz 2 Satz 2 Ziffer 5 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften**

1. Einen erheblichen Verstoß gegen die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis habe ich bislang nicht begangen.
2. Es gab bisher keine Promotionseignungsprüfung oder gleichwertige Prüfung an einer Universität oder dieser gleichgestellten Hochschule, an der ich erfolglos teilgenommen habe.
3. Diesem Promotionsverfahren gingen keine anderen Promotionsverfahren voran und ich bin in keinen weiteren Promotionsverfahren Kandidatin.
4. Ein entgeltliches Vertragsverhältnis, das eine gewerbliche Promotionsberatung zum Gegenstand hat und zur Unselbstständigkeit zumindest einer Promotionsleistung führen kann, besteht bzw. bestand nicht.
5. Die „Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)“ habe ich beachtet.
6. In die Dissertation wurden Vorveröffentlichungen einbezogen, bei denen ich im Rahmen einer Mitautorenschaft jeweils einen signifikanten Teil selbstständig erbracht habe. Eine Aufstellung mit den Angaben:  
Autoren/Autorinnen:  
Titel der Vorveröffentlichung:  
Veröffentlicht in:  
Ausführliche Darlegung des selbstständig erbrachten, signifikanten Beitrages der Vorveröffentlichung oder der zur Veröffentlichung eingereichten Arbeit ist dieser Erklärung beigefügt (Kapitel 6.13). Die Aufstellung ist Bestandteil dieser Erklärung.
8. Die Dissertation oder Teile davon wurden nicht bei einer anderen Fakultät als Dissertation eingereicht.
9. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

Ort und Datum

Unterschrift







---

# Kurzfassung

Chalkogenidometallat-Verbindungen zeichnen sich durch bemerkenswerte chemische und physikalische Eigenschaften aus, die sie zu vielversprechenden Kandidaten für verschiedene potenzielle Anwendungen machen. Die strukturelle Vielfalt dieser Verbindungen sowie die Möglichkeit, die chemischen und physikalischen Eigenschaften durch unterschiedliche Elementkombinationen präzise anzupassen, stehen im Fokus der aktuellen Forschung. Aufgrund dieser Merkmale stehen Chalkogenidometallat-Verbindungen im Fokus der vorliegenden Arbeit, wobei sich die Arbeit auf die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten (ILs) fokussiert.

Die Arbeitsgruppe DEHNEN nutzt seit Jahren Ionothermalreaktionen zur Synthese von Chalkogenidometallaten. Bei der Darstellung neuer Sulfido- und Selenidometallat-Verbindungen erwiesen sich hierbei Chalkogenidotetrelate mit kleinen diskreten Anionen als besonders geeignete Präkursoren. Um das Eduktspektrum für diese Reaktionen zu erweitern, sollten in der vorliegenden Arbeit neue Chalkogenidometallat-Verbindungen mit kleinen diskreten Anionen synthetisiert werden. Insbesondere die Synthese von Chalkogenidotitanaten stand im Rahmen dieser Arbeit im Fokus, die aufgrund der Ähnlichkeiten zwischen den Elementen der Gruppe 4 und der Gruppe 14 vielversprechend für die Reaktivität sind. Durch klassische Festkörperreaktionen ausgehend von binären Salzen oder Elementen konnten im Rahmen dieser Arbeit Chalkogenidotitanat-Verbindungen synthetisiert werden, die zwei unterschiedliche Anionenmotive aufweisen. Das erste Anionenmotiv basiert auf isolierten  $[\text{TiCh}_4]^{4-}$ -Tetraedern ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$ ), während das zweite aus eckenverknüpften Tetraedern  $[\text{Ch}_3\text{TiOTiCh}_3]^{6-}$  ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) besteht. Die Tetraeder werden dabei durch das O-Atom verknüpft. Alle Chalkogenidotitanate wurden kristallographisch charakterisiert und ihre elektronischen Eigenschaften wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie am Festkörper untersucht. Gemäß der Auswertung der Spektren mithilfe der Kubelka-Munk-Funktion sind alle Verbindungen indirekte Halbleiter mit erlaubtem Übergang, wobei die Substitution der Chalkogenidliganden durch höhere Homologe zu einer Verkleinerung der optischen Bandlücke führt.

Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeit bestand darin, die terminalen S-Atome eines Oxothiostannat-Clusters des Typs  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  durch Alkylgruppen mit unterschiedlicher Kettenlänge zu terminieren. Diese Modifikation sollte mithilfe von Imidazolium-basierten ILs durch die selektive Übertragung der Alkylsubstituenten unterschiedlicher Kettenlänge jener Kationen stattfinden. Da die für die Übertragung benötigten ILs nicht kommerziell erhältlich waren, wurden diese zunächst eigens synthetisiert. Entsprechend der jeweils verwendeten IL konnten die Cluster mit verschiedenen Alkylgruppen alkyliert werden. Diese Reaktionen führten zur Bildung von fünf funktionalisierten Oxothiostannat-Clustern  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SR})_4]^{4-}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Pn}, \text{Hex}$ ). Die ionothermale Synthese erwies sich dabei als eine schonende Alkylierungsmethode. Alle fünf Salze zeigten eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril. Diese Löslichkeit wurde durch  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrische Analysen bestätigt.

---

Hinsichtlich der opto-elektronischen Eigenschaften wurde mit längerer Alkylkette am Cluster eine leichte Blauverschiebung der optischen Bandlücke festgestellt. Die längeren Alkylketten führen hierbei zu einer Vergrößerung des Abstands zwischen den Clustern, was die Bandlücke beeinflusst.

Der letzte Schwerpunkt der Arbeit lag darin, *Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids* (TAAILs) als potenzielle Reaktionsmedien für die Synthese neuer Chalkogenidometallat-Verbindungen zu untersuchen. Die Untersuchungen beschränkten sich auf Reaktionen von Selenidometallat-Verbindungen, da TAAILs aufgrund ihrer unbesetzten 2-Position im Imidazolium-Ring bei erhöhten Temperaturen mit Sulfiden reagieren. Für die systematischen Untersuchungen wurden Reaktionen mit  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$  und  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  durchgeführt, wobei der Einfluss unterschiedlicher TAAILs auf das Produktspektrum untersucht wurde. Die Eduktwahl basiert auf früheren Studien mit diesen in herkömmlichen ILs. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung von verschiedenen TAAILs zur Ionothermalsynthese von Selenidometallat-Salzen möglich ist. Kleine Variationen in der Struktur der TAAIL Kationen, wie beispielsweise Änderungen des Substituenten in der *ortho*- oder *para*-Position der Phenylgruppe (an der N1-Position des Im-Rings) oder die Länge des Alkylsubstituenten (an der N2-Position des Im-Rings), führten zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Dabei wurden sowohl Kristallstrukturen von Verbindungen mit bekannten Anionen, als auch Verbindungen mit neuen ternären Anionenmotiven erhalten. Ein Vergleich der Reaktionen mit klassischen ILs zeigte entsprechend, dass TAAILs nicht nur als Reaktionsmedien für die Synthese von Chalkogenidometallat-Verbindungen geeignet sind, sondern auch die Bildung von Verbindungen mit neuen anionischen Motiven ermöglichen.



---

# Abstract

Chalcogenidometalate compounds are characterized by remarkable chemical and physical properties that make them promising candidates for various potential applications. The structural diversity of these compounds as well as the possibility to precisely tune the chemical and physical properties by different element combinations are the focus of current research. Due to these properties, chalcogenidometalate compounds are the focus of the present work, which concentrates on the synthesis and characterization of new chalcogenidometalate compounds.

The working group DEHNEN has been using ionothermal reactions to synthesize chalcogenidometalate compounds for many years. Chalcogenidotetrelates with small discrete anions proved to be particularly suitable precursors for the synthesis of new sulfido- and selenidometalate compounds. In order to extend the precursor spectrum for these reactions, new chalcogenidometalate compounds with small discrete anions were to be synthesized in the present work. In particular, the synthesis of chalcogenidotitanates was the focus of this work, which are promising for reactivity due to the similarities between Group 4 and Group 14 elements. Using classical solid-state reactions, starting from binary salts or elements, chalcogenidotitanate compounds with two different anion motifs were synthesized in the course of this work. The first anion motif is based on isolated  $[\text{TiCh}_4]^{4-}$  tetrahedra ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$ ), while the second consists of corner-linked tetrahedra  $[\text{Ch}_3\text{TiOTiCh}_3]^{6-}$  ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). The tetrahedra are connected by the O-atom. All chalcogenidotitanates were characterized crystallographically and their electronic properties were investigated using UV-Vis spectroscopy in the solid state. After analyzing the spectra using the Kubelka-Munk function, all compounds are indirect semiconductors with allowed transition, whereby the substitution of the chalcogen ligand with a higher homolog leads to a reduction in the optical band gap.

A second focus of the present work was to terminate the terminal S atoms of an oxothiostannate cluster of the type  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  by alkyl groups with different chain lengths. This modification was to be carried out with the aid of imidazolium-based ionic liquids (ILs) by selective transfer of the alkyl substituents of different lengths of these cations. Since the ILs required for the transfer were not commercially available, they were first synthesized. Depending on the ILs used, the clusters could be alkylated with alkyl groups with different lengths. These reactions led to the formation of five functionalized oxothiostannate clusters  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SR})_4]^{4-}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Pn}, \text{Hex}$ ). The ionothermal synthesis proved to be a benign alkylation method. All five salts showed good solubility in organic solvents such as acetonitrile. This solubility was confirmed by  $^{119}\text{Sn}$ - and  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy as well as by mass spectrometric analysis. With regard to the optoelectronic properties, a slight blue shift of the optical band gap was observed with longer alkyl chains on the cluster. The longer alkyl chains lead to an increase in the distance between the clusters, which influences the band gap.

---

The final focus of the work was the investigation of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) as potential reaction media for the synthesis of new chalcogenidometalate compounds. The investigations were limited to reactions of selenidometalate compounds, since TAAILs react with sulfides at elevated temperatures due to their unoccupied 2-position in the imidazolium ring. For the systematic studies, reactions with  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$  and  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  were carried out and the influence of the TAAILs on the resulting products was investigated. The choice of reactants is based on previous studies with these reactants in classical ILs. The results show that the application of different TAAILs for the ionothermal synthesis of selenidometalate salts is possible. Small variations in the structure of the TAAIL cations, such as changes in the substituent in the *ortho*- or *para*-position of the phenyl group (in the N1-position of the Im-ring) or the length of the alkyl substituent (in the N2-position of the Im-ring), led to different reaction products. Crystal structures of compounds with known anions as well as compounds with new ternary anion motifs were obtained. A comparison of the reactions with classical ILs showed that TAAILs are not only suitable as reaction media for the synthesis of chalcogenidometallate compounds, but also enable the formation of compounds with new anionic motifs.





---

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	xi
Abstract.....	xiii
Inhaltsverzeichnis .....	xvii
Abbildungsverzeichnis .....	xxi
Tabellenverzeichnis .....	xxxvii
Verzeichnis der Schemata .....	xli
Abkürzungsverzeichnis.....	xliii
<b>1 Einführung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Strukturen von Chalkogenidometallat-Verbindungen .....	3
1.1.1 Tetraedrische Strukturbausteine in Chalkogenidometallat-Verbindungen	3
1.1.2 Weitere Strukturbausteine bei Chalkogenidometallat-Verbindungen ....	9
1.2 Synthesemethoden zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen	10
1.2.1 Hochtemperatursynthesen .....	11
1.2.2 Niedertemperatursynthesen.....	13
1.2.3 Ionothermalsynthesen .....	15
1.3 Eigenschaften von Chalkogenidometallat-Verbindungen .....	18
1.3.1 Chemische Eigenschaften.....	18
1.3.2 Physikalische Eigenschaften .....	20
1.4 Erweiterte Chalkogenidometallat-Verbindungen.....	25
<b>2 Motivation und Zielsetzung .....</b>	<b>29</b>
<b>3 Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>32</b>
3.1 Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit diskreten Anionen <i>via</i>	
Festkörperreaktionen .....	34
3.1.1 Darstellung der Chalkogenidotitanat-Verbindungen .....	34
3.1.2 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie .....	34
3.1.3 Diskussion der Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten .....	35

---

3.1.4	Strukturen der Chalkogenidotitanat-Verbindungen.....	37
3.1.5	UV-Vis Spektroskopie.....	44
3.1.6	Differenz-Thermo-Analyse.....	45
3.1.7	Zusammenfassung .....	46
3.2	Oxochalkogenidometallat-Verbindungen.....	47
3.2.1	Darstellung der verbrückten Oxochalkogenidotitanat-Verbindungen...	47
3.2.2	Diskussion der Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten .....	47
3.2.3	Diskussion der Struktur der Oxochalkogenidometallat-Verbindungen..	48
3.2.4	UV-Vis Spektroskopie.....	53
3.2.5	Zusammenfassung .....	54
3.3	Erweiterte Chalkogenidometallat-Verbindungen.....	55
3.3.1	Darstellung der ILs .....	55
3.3.2	Synthese der erweiterten Chalkogenidometallat-Verbindungen .....	58
3.3.3	Umwandlung von $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$ zu $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$ .....	60
3.3.4	Diskussion der Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten .....	61
3.3.5	Diskussion der Struktur der erweiterten Chalkogenidometallat- Verbindungen .....	65
3.3.6	Ramanspektroskopische Untersuchungen .....	74
3.3.7	NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	75
3.3.8	Massenspektrometrische Untersuchungen .....	77
3.3.9	Opto-elektronische Eigenschaften .....	81
3.3.10	Dichtefunktionaltheorieberechnungen .....	84
3.3.11	Zusammenfassung .....	87
3.4	Untersuchungen zur Anwendung von TAAIs auf das Produktspektrum von Chalkogenidometallat-Verbindungen .....	88
3.4.1	$(Cat)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ .....	89
3.4.2	$(Ph_{2-Me}C_8Im)_2(DMMP-H)_2[Ge_{1,4}Sn_{4,6}Se_{14}]$ .....	90
3.4.3	$(Cat)_6[GeSn_8Se_{21}]$ .....	93
3.4.4	$(Cat)_2[Sn_3Se_7]$ .....	97
3.4.5	$(DMMP-H)_4[Ge_4Se_{10}]$ .....	99

---

3.4.6	UV-Vis spektroskopische Untersuchungen .....	101
3.4.7	Zusammenfassung.....	103
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>108</b>
5.1	Allgemeines.....	108
5.1.1	Allgemeine Vorgehensweise der Ionothermalreaktionen .....	108
5.1.2	Allgemeine Vorgehensweise bei Festkörperreaktionen .....	109
5.1.3	Chemikalien .....	110
5.1.4	Analytikmethoden .....	111
5.2	Synthesen von Ionischen Flüssigkeiten .....	114
5.2.1	Synthese von (C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> Im)Br .....	114
5.2.2	Synthese von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im)Br .....	115
5.2.3	Synthese von (C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> Im)Br .....	116
5.2.4	Synthese von (C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> Im)Br .....	116
5.3	Eduktsynthese.....	117
5.3.1	Na <sub>2</sub> S .....	117
5.3.2	K <sub>2</sub> S.....	117
5.3.3	Rb <sub>2</sub> S.....	118
5.3.4	Na <sub>2</sub> Se .....	118
5.3.5	K <sub>2</sub> Se.....	118
5.3.6	Rb <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> .....	118
5.3.7	Rb <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> .....	119
5.3.8	Na <sub>4</sub> [SnS <sub>4</sub> ]·14H <sub>2</sub> O .....	119
5.3.9	K <sub>4</sub> [SnS <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O.....	119
5.3.10	K <sub>4</sub> [Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ]·3H <sub>2</sub> O.....	120
5.4	Chalkogenidotitanate .....	121
5.4.1	Na <sub>4</sub> [TiS <sub>4</sub> ] (1) .....	121
5.4.2	K <sub>4</sub> [TiS <sub>4</sub> ] (2).....	121
5.4.3	Rb <sub>4</sub> [TiS <sub>4</sub> ] (3).....	122
5.4.4	Na <sub>4</sub> [TiSe <sub>4</sub> ] (4) .....	122
5.4.5	K <sub>4</sub> [TiSe <sub>4</sub> ] (5).....	123

---

5.4.6	$\text{Cs}_6[\text{Ti}_2\text{OS}_6]$ (6).....	123
5.4.7	$\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OS}_6]$ (7) .....	124
5.4.8	$\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OTe}_6]$ (8).....	124
5.5	Verbindungen der Ionothermalreaktionen.....	125
5.5.1	$(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPropyl})_4]$ (9).....	125
5.5.2	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_7[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SButyl})_4]\text{Br}_3$ (10a) .....	126
5.5.3	$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SButyl})_4]\text{Br}_2$ (10b).....	126
5.5.4	$(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPentyl})_4]$ (11).....	127
5.5.5	$(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SHexyl})_4]$ (12) .....	127
5.5.6	$(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (13) .....	128
5.5.7	$(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$ (14) .....	128
5.5.8	$(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$ (15) .....	129
5.5.9	$(\text{Cat})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (16) .....	129
5.5.10	$(\text{DMMP-H})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ (17).....	130
5.5.11	Lösungsmittel.....	130
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>133</b>
6.1	Verbindungen.....	133
6.2	Einkristallstrukturdaten .....	134
6.3	P-XRD.....	155
6.4	Massenspektroskopie .....	161
6.5	NMR .....	164
6.6	Dichtefunktionaltheorie.....	171
6.7	$\mu$ -RFA.....	183
6.8	Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (EDS).....	187
6.9	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	189
6.10	UV-Vis-Spektroskopie .....	191
6.11	Photolumineszenz.....	198
6.12	Publikationsliste .....	200
6.13	Erklärung zu den Publikationen .....	201
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>203</b>



---

# Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Anionenstruktur des Faujasits ausgehend von  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern. Links:  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder, Mitte: Strukturbaustein des Sodaliths. Rechts: Struktur des Faujasits. Unten sind die Strukturen jeweils schematisch mit den Schwerpunkten der Tetraeder dargestellt. Farbcode: O = rot, Si = schwarz, Al = silber.<sup>[21,22]</sup> 2
- Abbildung 2: Strukturen supertetraedrischer Cluster. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[46,47]</sup> ..... 5
- Abbildung 3: Strukturen der *penta*-supertetraedrischen Cluster P1 und P2. Die  $T_n$ -Einheiten sind durch gelbe Polyeder hervorgehoben, während die inversen  $T_n$ -Einheiten durch schwarze Polyeder dargestellt sind. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[46,47]</sup> ..... 6
- Abbildung 4: Barrelan-artiger Käfig in  $C_n$ - und  $C_n,m$ -Clustern, Ausschnitt aus der Wurtzit-Schicht in  $C_n$ - und  $C_n,m$ -Clustern und Strukturen der  $C_n$ -Cluster. Die  $T_n$ -Cluster im Kern der  $C_n$ - und  $C_n,m$ -Cluster sind durch gelbe Tetraeder verdeutlicht. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[46,47]</sup> ..... 8
- Abbildung 5: Weitere Strukturbausteine von Chalkogenidometallat-Clustern, die sich von Tetraedern ableiten lassen. Die Tetraeder sind in Gelb hervorgehoben. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[93]</sup> ..... 9
- Abbildung 6: Übersicht über weitere Strukturbausteine von Chalkogenidometallat-Verbindungen. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[93,96,104,105]</sup> ..... 10
- Abbildung 7: Übersicht über die herkömmlichen Synthesewege zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen. .... 11
- Abbildung 8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Li}_2[\text{FeSn}_3\text{S}_8]$ . Farbcode: Sn = blau, Fe = rotbraun, S = gelb, Li = türkis.<sup>[127]</sup> ..... 12
- Abbildung 9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{K}_3[\text{Cu}_4\text{S}_4]$ . Farbcode: Cu = schwarz, S = gelb, K = türkis.<sup>[131]</sup> ..... 13
- Abbildung 10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Cs}_{10}[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Farbcode: Sn = blau, Mn = grau, S = gelb, Cs = türkis. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wassermoleküle nicht gezeigt.<sup>[48]</sup> ..... 14
- Abbildung 11: a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von  $\text{Ba}[\text{AgSbS}_3]$  im Festkörper. Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. b) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von  $\text{Ba}[\text{AgSbS}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Festkörper.

	Blickrichtung entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse. Farbcode: Ag = schwarz, Sb = lila, S = gelb, Ba = dunkelgrün. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wassermoleküle nicht dargestellt. <sup>[165]</sup> ..15
Abbildung 12:	Übersicht über typische Kationen und Anionen für ILs. <sup>[188]</sup> ..... 16
Abbildung 13:	Anionenmotive von $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ , $[\text{Ge}_8\text{Se}_{19}]^{6-}$ und $[\text{Ge}_{16}\text{Se}_{36}]^{8-}$ . Farbcode: Ge = dunkelgrau, Se = dunkelrot. <sup>[202]</sup> ..... 17
Abbildung 14:	Bausteine des $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$ -Anions: a) $\{\text{Ge}_3\text{Se}_9\}$ und b) $\{\text{Sn}_6\text{Se}_{18}\}$ . c) Das Polyanion $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$ . Die Kavität ist als grüner, halbtransparenter Ball dargestellt. Alle Atome sind im <i>ball-and-sticks</i> Modus dargestellt. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb. <sup>[102,103]</sup> ..... 18
Abbildung 15:	a) Einkristalle und Bulk-Material der Verbindung $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{4/3}(\text{Me}_3\text{NH})_{2/3}[\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ . b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{4/3}(\text{Me}_3\text{NH})_{2/3}[\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ mit Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse. c) Ausschnitt aus dem Anionenmotiv $[\text{Sn}_3\text{S}_7]^{2-}$ mit Blick entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse. d) Kinetik der $\text{Cs}^+$ - und $\text{Sr}^{2+}$ -Ionenaustauschreaktionen, aufgetragen als $\text{Cs}^+$ - und $\text{Sr}^{2+}$ -Konzentration (ppm) gegen die Zeit <i>t</i> (min). Farbcode der Atome: Sn = blau, S = gelb, C = grau, N = hellblau. Die H- und O-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. <sup>[222]</sup> ..... 19
Abbildung 16:	a) Einkristalle und Bulk-Material der Verbindung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{Sn}_3\text{S}_7]$ . b) Einkristalle und Bulk-Material der Verbindung $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0,75}(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{1,25}[\text{Sn}_3\text{S}_7]$ . c) Kinetik der $\text{Cs}^+$ - d) $\text{Sr}^{2+}$ - und e) $\text{Eu}^{3+}$ -Ionenaustauschreaktionen, aufgetragen als $\text{Cs}^+$ -, $\text{Sr}^{2+}$ - und $\text{Eu}^{3+}$ -Konzentration (ppm) gegen die Zeit <i>t</i> (min). <sup>[224]</sup> ..... 20
Abbildung 17:	a) Die Anionenstruktur von $[\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]^{10-}$ im Festkörper, die T1-Tetraeder sind lilafarben dargestellt, während der inverse T1-Cluster in schwarz gezeigt ist. Farbcode: Metall-Atome = schwarz, Te = lila. b) Mikroskopische Aufnahme der Verbindung $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ und UV-Vis-Spektren der Verbindungen $\text{K}_{10}[\text{M}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (M = Hg, Mn, Cd, Zn). <sup>[228]</sup> ..... 21
Abbildung 18:	a) Anionenmotiv von $[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{S}_{31}\text{Cl}_4]^{9-}$ im Festkörper. Farbcode der Atome: In = rosa, Cd = schwarz, S = gelb, Cl = grün. b) Zyklisierungsexperimente der $\text{H}_2$ -Entwicklung für alle drei Verbindungen. <sup>[3]</sup> ..... 22
Abbildung 19:	a) Anionenstruktur von $[\text{In}_{10}\text{S}_{16}\text{Cl}_3(\text{C}_4\text{C}_1\text{im})]^{5-}$ im Festkörper. Farbcode der Atome: In = rosa, Cd = schwarz, S = gelb, Cl = grün, C = grau, N = hellblau. Photokatalytischer Abbau von Methylorange als normierte Konzentrationsänderung $\text{C}/\text{C}_0$ als Funktion der Bestrahlungszeit in Minuten b) unter UV-Licht und c) unter sichtbarem Licht. <sup>[246]</sup> ..... 23

- Abbildung 20: a) Anionenmotiv der  $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Dreieckspyramide von  $\text{AMn}[\text{As}_3\text{S}_6]$  mit  $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ . Ausschnitt aus der Kristallstruktur im Festkörper zur Illustration des Netzwerkes. Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Farbcode der Atome: As = pink, S = gelb, Mn = schwarz, Cs/Rb = türkis. c) SHG-Messung, aufgetragen als normierte SHG-Intensität gegen die Wellenlänge d) SHG-Intensität in Abhängigkeit von der Partikelgröße.<sup>[251]</sup> ..... 24
- Abbildung 21: Ausschnitt aus der Anionenstruktur der Verbindung  $(\text{PipH}_2)[\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_6]$  im Festkörper. b) Erweiterte Elementarzelle von Verbindung  $(\text{PipH}_2)[\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_6]$  zur Illustration der Schichten, Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse. Farbcode der Atome: As = pink, S = gelb, Mn = schwarz, Cs/Rb = türkis. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. c) Die molare Suszeptibilität  $\chi_m T$  aufgetragen gegen die Temperatur  $T$ . d) Die molare Suszeptibilität  $\chi_m$  und  $1/\chi_m$  aufgetragen gegen die Temperatur  $T$ . Der simulierte Verlauf gemäß des CURIE-WEISS-Gesetzes ist als rote Linie eingezeichnet.<sup>[257]</sup> ..... 25
- Abbildung 22: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]$ , sowie Struktur des Anions  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]^{4-}$  im Festkörper. b) Reaktionsbedingungen zur Darstellung von  $(\text{DMMP-H}^*)_6[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]$ , sowie Struktur des Anions  $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]^{6-}$  im Festkörper. c) Reaktionsbedingungen zur Darstellung von  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeMe})_2]$ , sowie Struktur des Anions  $[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeMe})_2]^{6-}$  im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbcode: Sn = blau, Mn/Hg = schwarz, O = rot, S = gelb, Se = dunkelrot, Te = lila, Me-Gruppe = grün.<sup>[270]</sup> ..... 26
- Abbildung 23: a) Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Gelb hervorgehoben sind die Reflexe von  $\text{Rb}_2\text{S}$ , blau die Reflexe von  $\text{Rb}_2\text{S}_2$  und grün die Reflexe von 3. b) Röntgen-Pulverdiffraktogramm von 3 aus der Messung bei 285 °C (schwarz) und Referenzdiffraktogramm (aus SC-XRD-Daten simuliert, rot). ..... 35
- Abbildung 24: Die Anionen der Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit den vier nächsten Gegenionen. a) Das Anion  $[\text{TiS}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{Na}^+$ -Kationen in 1. b) Das Anion  $[\text{TiS}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{K}^+$ -Kationen in 2. c) Das Anion  $[\text{TiS}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{Rb}^+$ -Kationen in 3. d) Das Anion  $[\text{TiSe}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{Na}^+$ -Kationen in 4. e) Das Anion  $[\text{TiSe}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{K}^+$ -Kationen in 5. .... 37
- Abbildung 25: Koordinationsumgebung der  $\text{Na}^+$ -Kationen in Verbindung 2. a) Na1, b) Na2, c) Na3, d) Na4, e) Na5, f) Na6, g) Na7, h) Na8, i) Na9, j) Na10, k) Na11, l) Na12, m) Na13, n) Na14, o) Na15 p) Na6. Die thermischen

Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, Na = türkis.....	39
Abbildung 26: Koordinationsumgebung der K <sup>+</sup> -Kationen in Verbindung 2. a) K1, b) K2, c) K3, d) K4, e) K5, f) K6, g) K7, h) K8, i) K9, j) K10, k) K11, l) K12, m) K13, n) K14, o) K15 p) K6. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, K = türkis. ....	40
Abbildung 27: Koordinationsumgebung der Rb <sup>+</sup> -Kationen in Verbindung 2. a) Rb1, b) Rb2, c) Rb3 und d) Rb4. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, Rb = türkis. ....	41
Abbildung 28: Koordinationsumgebung der Na <sup>+</sup> -Kationen in Verbindung 2. a) Na1, b) Na2, c) Na3, d) Na4, e) Na5, f) Na6, g) Na7 und h) Na8. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, Na = türkis. ....	41
Abbildung 29: Koordinationsumgebung der K <sup>+</sup> -Kationen in Verbindung 2. a) K1 und b) K2. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, K = türkis. ....	42
Abbildung 30: a) Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 1. Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. b) Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 2. Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, Na/K = türkis. ....	42
Abbildung 31: a) 2x2 Superzelle von Verbindung 3. Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse. b) Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 4. Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, Se = dunkelrot, Ti = schwarz, Rb/Na = türkis. ....	43
Abbildung 32: Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 5. Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, Ti = schwarz, K = türkis. ....	43
Abbildung 33: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 1. b) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 2. c) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 3. d) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 4. e) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 5.....	44

---

Abbildung 34: Differenz-Thermo-Analyse von a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 und e) 5. Der Heizzyklus ist in rot, und der Kühlzyklus in blau fargestellt. Gestrichelte Linien stellen jeweils den zweiten Zyklus dar. ....	45
Abbildung 35: a) Das $[\text{Ti}_2\text{O}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Anion von Verbindung 6 im Einkristall. b) Das $[\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Se}_6]^{6-}$ -Anion von Verbindung 7 im Einkristall. c) Das $[\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Te}_6]^{6-}$ -Anion von Verbindung 8 im Einkristall. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Minoritätskomponente der statistischen Fehlordung ist halbtransparent dargestellt. Farbcode: Ti = schwarz, S = gelb, Se = dunkelrot, Te = lila, O = rot.....	49
Abbildung 36: Koordinationsumgebung der $\text{Cs}^+$ -Kationen in Verbindung 6. a) Cs1, b) Cs2 und c) Cs3. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, O = rot, Cs = türkis. ....	50
Abbildung 37: Koordinationsumgebung der $\text{Rb}^+$ -Kationen in Verbindung 7. a) Rb1, b) Rb2 und c) Rb3. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, O = rot, Rb = türkis.....	50
Abbildung 38: Koordinationsumgebung der $\text{Rb}^+$ -Kationen in Verbindung 8. a) Rb1, b) Rb2 und c) Rb3. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Te = lila, O = rot, Rb = türkis.....	51
Abbildung 39: Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 6. a) Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, O = rot, Cs = türkis.....	51
Abbildung 40: Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 7. a) Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, O = rot, Rb = türkis.....	52
Abbildung 41: Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 8. a) Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Te = lila, O = rot, Rb = türkis.....	52
Abbildung 42: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 6. b) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 7. c) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 8. ....	53

- 
- Abbildung 43: Kristallstruktur von A: a) Asymmetrische Einheit von A, b) Erweiterte Elementarzelle von A mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die C-, N- und Br-Atome sind mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. In b) werden aus Gründen der Übersichtlichkeit keine H-Atome gezeigt. Farbcode: C = grau, N = blau, Br = rotbraun, H = weiß. .... 56
- Abbildung 44: Kristallstruktur von B: a) Asymmetrische Einheit von B, b) Erweiterte Elementarzelle von B mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die C-, N- und Br-Atome sind mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. In b) werden aus Gründen der Übersichtlichkeit keine H-Atome gezeigt. Farbcode: C = grau, N = blau, Br = rotbraun, H = weiß. .... 57
- Abbildung 45: Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach der Reaktion erhaltenen Kristalle. A) Kristall der Verbindung 9, b) Kristalle der Verbindung 10, c) Kristall der Verbindung 11, d) Kristalle der Verbindung 12. .... 59
- Abbildung 46: Lichtmikroskopische Aufnahme von  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$  und  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$ . .... 60
- Abbildung 47: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von 10 in einer Debye-Scherrer-Messung (schwarz) und Referenzdiffraktogramm (aus SC-XRD-Daten simuliert, rot). .... 60
- Abbildung 48: a) Zeitabhängiges P-XRD von  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$  in Acetonitril. b) P-XRD von  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$  (schwarz) und Referenzdiffraktogramm (aus SC-XRD-Daten simuliert, rot). .... 61
- Abbildung 49: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 9. a) Asymmetrische Einheit von 9 im Einkristall. b) Das  $[Sn_{10}O_4S_{16}(SPr)_4]^{4-}$ -Anion im Einkristall mit den vier nächsten  $(C_3C_1C_3Im)^+$ -Kationen. c) Das  $[Sn_{10}O_4S_{16}(SPr)_4]^{4-}$ -Anion im Einkristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine H-Atome gezeigt. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Kationen und Alkylgruppen sind im *ball-and-stick*-Modus abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, Alkylkette (am Cluster) = grün, C = grau, N = blau. .... 66
- Abbildung 50: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von 10–12. a) Asymmetrische Einheit von 10a. b) Asymmetrische Einheit von 10b. c) Asymmetrische Einheit von 11. d) Asymmetrische Einheit von 12. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine H-Atome gezeigt. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Kationen und Alkylgruppen sind im *ball-and-stick* Modus abgebildet. Die statistische

---

Fehlordnung ist durch eine halbtransparente Darstellung der Minoritätskomponente wiedergegeben Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, Alkylkette (am Cluster) = grün, C = grau, N = blau, Br = rotbraun.

..... 67

Abbildung 51: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 9. a) Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die  $\{\text{SnS}_4\}$ -Untereinheiten sind als halb-transparente, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die Kationen (nicht die Alkylketten am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau..... 69

Abbildung 52: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 10a. a) Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die  $\{\text{SnS}_4\}$ -Untereinheiten sind als halb-transparente, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die Kationen (nicht die Alkylgruppen am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau..... 70

Abbildung 53: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 10b. a) Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die  $\{\text{SnS}_4\}$ -Untereinheiten sind als halb-transparent, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die IL Kationen (nicht die Alkylgruppen am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau..... 71

Abbildung 54: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 11. a) Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die  $\{\text{SnS}_4\}$ -Untereinheiten sind als halb-transparent, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die Kationen (nicht die

Alkylgruppen am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau.....	72
Abbildung 55: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 12. a) Blick entlang der kristallographischen $a$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen $c$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die $\{\text{SnS}_4\}$ -Untereinheiten sind als halb-transparent, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die IL Kationen (nicht die Alkylgruppen am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau.....	72
Abbildung 56: Veranschaulichung der Abstände zwischen den Clustern über schwarze Dummy-Atome im Schwerpunkt des Clusters in den Verbindungen 9–12. Gleichlange Abstände sind in gleicher Farbe dargestellt.....	74
Abbildung 57: Raman-Spektrum von Verbindung 9 (pink), 10a (schwarz), 10b (blau), 11 (grün), 12 (orange), verglichen mit dem Raman Spektrum von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]\text{Br}_2$ (türkis). Oben rechts: Ausschnitt im Bereich von $2800\text{ cm}^{-1}$ bis $3400\text{ cm}^{-1}$ . ....	75
Abbildung 58: $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von einer Lösung der Kristalle der Verbindung 10b in Acetonitril. Die oberen Signale sind ein Ausschnitt aus den relevanten Bereichen des NMR-Spektrums. Die unterschiedlichen Farben zeigen die unterschiedlich koordinierten Sn-Atome ( $\text{Sn}^{\text{A}}$ und $\text{Sn}^{\text{B}}$ ). ....	76
Abbildung 59: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Kristallen der Verbindung 10b in Acetonitril (mit anheftender IL). ....	77
Abbildung 60: Hochaufgelöstes Übersichtsspektrum einer ESI(–)-Messung von Verbindung 9. ....	78
Abbildung 61: Hochaufgelöstes Übersichtsspektrum einer ESI(–)-Messung von Verbindung 10b. ....	79
Abbildung 62: Hochaufgelöstes Übersichtsspektrum einer ESI(–)-Messung von Verbindung 11. ....	80
Abbildung 63: Hochaufgelöstes Übersichtsspektrum einer ESI(–)-Messung von Verbindung 12. ....	81
Abbildung 64: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 9. b) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 10a. c) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 10b. d) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 11. e) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 12.....	82



---

Abbildung 65: Photolumineszenz Spektren von 9. (Anregung: schwarze Linie, $\lambda_{\text{ex}} = 249$ nm; Emission: Rote Linie, $\lambda_{\text{em}} = 317$ nm). .....	83
Abbildung 66: PL Spektrum von $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})\text{Br}$ . (Anregung: schwarze Linie, $\lambda_{\text{ex}} = 247$ nm; Emission: Rote Linie, $\lambda_{\text{em}} = 494$ nm). .....	83
Abbildung 67: Zeitabhängige-DFT-Anregungsspektren von a) $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ , b) $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]^{4-}$ , und c) $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$ , mit überlagerten Gauß'schen Kurven (links). Differenz der Dichten der ersten Absorptionsbande (rechts; Konturen der Dichten bei 0,0008 a.u. aufgetragen). Rosa Konturen zeigen einen Überschuss an Elektronendichte für den Grundzustand an, blaue Konturen einen Überschuss an Elektronendichte für den angeregten Zustand. ....	85
Abbildung 68: Strukturdiagramm des Kations in TAILs, sowie Liste bisher beschriebener Substituenten am Phenylring. ....	88
Abbildung 69: Übersicht über die zur Verfügung gestellten TAILs. ....	89
Abbildung 70: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindung $(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (13). ....	90
Abbildung 71: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{-MeC}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$ (14). ....	91
Abbildung 72: a) Asymmetrische Einheit von 14. b) Eindimensionaler Strang entlang $\langle 010 \rangle$ . Ein längerer SnSe-Abstand wird durch grüne, fragmentierte Linien dargestellt, die eindimensionale Fortsetzung der Struktur durch zweifarbige, fragmentierte Bindungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine H-Atome gezeigt. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Kationen sind im <i>ball-and-sticks</i> Modus abgebildet. In b) werden ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit keine Kationen abgebildet. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb, O = rot, C = grau, N = blau. ....	91
Abbildung 73: a) Anordnung der eindimensionalen Stränge innerhalb der Elementarzelle von Verbindung 14. b) Blick entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. In a) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit keine Kationen gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden auch keine H-Atome in b) gezeigt. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb, O = rot, C = grau, N = blau. ....	92
Abbildung 74: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$ (15). ....	93
Abbildung 75: a) Asymmetrische Einheit ohne Kationen, b) binäre $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Einheit und c) ternäre $[\text{GeSn}_2\text{Se}_7]^{6-}$ -Einheit von Verbindung 15. d) Aufsicht auf den	

Strang alternierender, fünfgliedriger Ringe, der entlang  $\langle 010 \rangle$  verläuft.  
 e) Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 15 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Zweifarbige, fragmentierte Bindungen deuten die Fortsetzung der ausgedehnten Struktur an. Die Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb. Die Minoritätskomponente der statistischen Fehlordnung der Se-Atome ist halbtransparent dargestellt.  
 ..... 95

Abbildung 76: Literaturbekannte Verbindungen mit Ge/Sn/Se-Anion: a)  $[\text{Cs}@\text{Sn}^{\text{II}}_4(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})_4]^{7-}$  aus Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_7[\text{Cs}@\text{Sn}^{\text{II}}_4(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})_4]$ , b)  $[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]^{2-}$  aus Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]$ , c)  $[\text{Ge}_4\text{SnSe}_{10}]^{2-}$  aus Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_4\text{SnSe}_{10}]$  und d)  $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})]^{2-}$  aus Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})]$ . Die Cluster-Atome sind im *ball-and-sticks*-Modus gezeigt. Zweifarbige, fragmentierte Bindungen deuten die Fortsetzung der ausgedehnten Struktur an. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb, Cs = türkis.<sup>[349,350]</sup> ..... 96

Abbildung 77: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung  $(\text{Cat})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$  (16). ..... 97

Abbildung 78: a)  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Defekt-Heterokuban-Einheit in Verbindung 16. b) Eine Anionenschicht aus sechsgliedrigen Ringen in 16 von oben betrachtet. Die zweidimensionale Fortsetzung der Struktur wird durch fragmentierte Bindungen angedeutet. Die Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: Sn = blau, Se = dunkelrot. .... 98

Abbildung 79: a)  $2 \times 2$  Superzelle von 16 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. b)  $2 \times 2$  Superzelle von 16 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Zweifarbige, fragmentierte Bindungen deuten die Fortsetzung der ausgedehnten Struktur an. Die Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Imidazolium-Ringe sind im *ball-and-sticks*-Modus dargestellt. Farbcode: Sn = blau, Se = dunkelrot, C = grau, N = hellblau. Die Fehlordnung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. .... 99

Abbildung 80: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung  $(\text{DMMP-H})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (17). .... 100

Abbildung 81: a) Der  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Adamantan-Käfig umgeben von den vier nächsten DMMP-H<sup>+</sup>-Kationen in Verbindung 17. b) Packung von Anionen und Kationen in der Kristallstruktur von 17 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische

---

Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Kationen sind im <i>ball-and-sticks</i> -Modus gezeigt. Farbcode: Ge = dunkelgelb, Se = dunkelrot, C = grau, O = rot, N = hellblau.....	100
Abbildung 82: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 13. b) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 14. c) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 15. d) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 16. e) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 17. f) UV-Vis-Absorptionsspektrum von $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$ .....	102
Abbildung 83: Unter Vakuum abgeschmolzene Borosilikatglas-Ampulle.....	109
Abbildung 84: Unter Vakuum abgeschmolzene Quarzglas-Ampulle. ....	110
Abbildung 85: In einer Kapillare abgeschmolzene Probe für eine DTA-Messung. ....	114
Abbildung 86: P-XRD vom weißen Feststoff nach der Reaktion von $K_4[SnS_4] \cdot 4H_2O$ mit $(C_4C_1C_4Im)Br$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD (rot) von $KBr$ . ....	155
Abbildung 87: P-XRD vom weißen Feststoff nach der Reaktion von $Na_4[SnS_4] \cdot 14H_2O$ mit $(C_3C_1C_3Im)Br$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $NaBr$ (blau) und $NaBr \cdot 2H_2O$ (rot).....	155
Abbildung 88: P-XRD von $Na_2S$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $Na_2S$ (rot). ....	156
Abbildung 89: P-XRD von $K_2S$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $K_2S$ (rot).....	156
Abbildung 90: P-XRD von $Rb_2S$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $Rb_2S$ (rot). ....	157
Abbildung 91: P-XRD von $Na_2Se$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $Na_2Se$ (rot). ....	157
Abbildung 92: P-XRD von $K_2Se$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $K_2Se$ (rot).....	158
Abbildung 93: P-XRD von $Rb_2Se_2$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $Rb_2Se_2$ (rot). ....	158
Abbildung 94: P-XRD von $Rb_2Te_2$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $Rb_2Te_2$ (rot). ....	159
Abbildung 95: P-XRD von $Na_4[SnS_4] \cdot 14H_2O$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $Na_4[SnS_4] \cdot 14H_2O$ (rot). ....	159
Abbildung 96: P-XRD von $K_4[SnS_4] \cdot 4H_2O$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $K_4[SnS_4] \cdot 4H_2O$ (rot). ....	160
Abbildung 97: P-XRD von $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$ (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$ (rot).....	160

---

Abbildung 98: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(–)-Spektrum von Verbindung 9 von 735–755 m/z, simuliertes Isotopenmuster (oben) für $\{(C_3C_1C_3Im)[Sn_{10}O_4S_{16}(SP_r)_4]\}^{3-}$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).	161
Abbildung 99: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(–)-Spektrum von Verbindung 10b von 2690–2735 m/z, simuliertes Isotopenmuster (oben) für $\{(C_4C_1C_4Im)_3[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]\}^-$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).	161
Abbildung 100: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(–)-Spektrum von Verbindung 11 von 790–810 m/z, simuliertes Isotopenmuster (oben) für $\{(C_5C_1C_5Im)[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]\}^{3-}$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).	162
Abbildung 101: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(–)-Spektrum von Verbindung 11 von 1300–1326 m/z, simuliertes Isotopenmuster (oben) für $\{(C_5C_1C_5Im)_2[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]\}^{2-}$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).	162
Abbildung 102: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(–)-Spektrum von Verbindung 11 von 2824–2865 m/z, simuliertes Isotopenmuster (oben) für $\{(C_5C_1C_5Im)_3[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]\}^-$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).	163
Abbildung 103: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(–)-Spektrum von Verbindung 12 von 1355–1380 m/z, simuliertes Isotopenmuster (oben) für $\{(C_6C_1C_6Im)_2[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]\}^{2-}$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).	163
Abbildung 104: $^1H$ -NMR Spektrum von $(C_3C_1C_3Im)Br$ in $CDCl_3$ . In rot hervorgehoben ist die Verunreinigung.	164
Abbildung 105: $^{13}C$ -NMR Spektrum von $(C_3C_1C_3Im)Br$ in $CDCl_3$ .	164
Abbildung 106: $^1H$ -NMR Spektrum von $(C_4C_1C_4Im)Br$ in $CDCl_3$ . In rot hervorgehoben ist die Verunreinigung.	165
Abbildung 107: $^{13}C$ -NMR Spektrum von $(C_4C_1C_4Im)Br$ in $CDCl_3$ .	165
Abbildung 108: $^1H$ -NMR Spektrum von $(C_5C_1C_5Im)Br$ in $CDCl_3$ .	166
Abbildung 109: $^{13}C$ -NMR Spektrum von $(C_5C_1C_5Im)Br$ in $CDCl_3$ .	166
Abbildung 110: $^1H$ -NMR Spektrum von $(C_6C_1C_6Im)Br$ in $CDCl_3$ . In rot hervorgehoben ist die Verunreinigung.	167
Abbildung 111: $^{13}C$ -NMR Spektrum von $(C_6C_1C_6Im)Br$ in $CDCl_3$ .	167
Abbildung 112: $^{119}Sn$ -NMR-Spektrum von einer Lösung der Kristalle der Verbindung 9 in Acetonitril. Die oberen Signale sind ein Ausschnitt aus den relevanten Bereichen des NMR-Spektrums. Die unterschiedlichen Farben zeigen die unterschiedlich koordinierten Sn-Atome ( $Sn^A$ und $Sn^B$ ).	168

Abbildung 113: $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von einer Lösung der Kristalle der Verbindung 12 in Acetonitril. Die oberen Signale sind ein Ausschnitt aus den relevanten Bereichen des NMR-Spektrums. Die unterschiedlichen Farben zeigen die unterschiedlich koordinierten Sn-Atome ( $\text{Sn}^{\text{A}}$ und $\text{Sn}^{\text{B}}$ ). .....	168
Abbildung 114: $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von einer Lösung der Kristalle der Verbindung 13 in Acetonitril. Die oberen Signale sind ein Ausschnitt aus den relevanten Bereichen des NMR-Spektrums. Die unterschiedlichen Farben zeigen die unterschiedlich koordinierten Sn-Atome ( $\text{Sn}^{\text{A}}$ und $\text{Sn}^{\text{B}}$ ). .....	169
Abbildung 115: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Kristallen der Verbindung 9 in Acetonitril (mit anheftender IL). .....	169
Abbildung 116: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Kristallen der Verbindung 12 in Acetonitril (mit anheftender IL). .....	170
Abbildung 117: $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Kristallen der Verbindung 12 in Acetonitril (mit anheftender IL). .....	170
Abbildung 118: $\mu$ -RFA Spektrum von $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]$ . .....	183
Abbildung 119: $\mu$ -RFA Spektrum von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_7[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_3$ . .....	183
Abbildung 120: $\mu$ -RFA Spektrum von Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_2$ . ...	184
Abbildung 121: $\mu$ -RFA Spektrum von $(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPn})_4]$ . .....	184
Abbildung 122: $\mu$ -RFA Spektrum von $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SHex})_4]$ . .....	185
Abbildung 123: $\mu$ -RFA Spektrum von $(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ . .....	185
Abbildung 124: $\mu$ -RFA Spektrum von $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMPH})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$ . .....	186
Abbildung 125: $\mu$ -RFA Spektrum von $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$ . .....	186
Abbildung 126: $\mu$ -RFA Spektrum von $(\text{Cat})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ . .....	187
Abbildung 127: EDS Spektrum von $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$ . .....	187
Abbildung 128: EDS Spektrum von $\text{K}_4[\text{TiS}_4]$ . .....	188
Abbildung 129: EDS Spektrum von $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$ . .....	188
Abbildung 130: EDS Spektrum von $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$ . .....	188
Abbildung 131: REM Bild von $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$ . .....	189
Abbildung 132: REM Bild von $\text{K}_4[\text{TiS}_4]$ . .....	189
Abbildung 133: REM Bild von $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$ . .....	190
Abbildung 134: SEM Bild von $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$ . .....	190
Abbildung 135: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 1. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ . .....	191
Abbildung 136: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 2. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ . .....	191

---

Abbildung 137: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 3. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	192
Abbildung 138: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 4. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	192
Abbildung 139: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 5. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	192
Abbildung 140: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 6. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	193
Abbildung 141: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 7. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	193
Abbildung 142: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 8. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	193
Abbildung 143: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 9. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	194
Abbildung 144: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 10a. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	194
Abbildung 145: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 10b. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	194
Abbildung 146: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 11. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	195
Abbildung 147: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 12. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	195
Abbildung 148: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 13. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	195
Abbildung 149: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 14. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ .....	196

---

Abbildung 150: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 15. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ . .....	196
Abbildung 151: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 16. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ . .....	196
Abbildung 152: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 17. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ . .....	197
Abbildung 153: UV-Vis-Absorptionsspektrum von $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$ . Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$ mit b) $\gamma = 0,5$ und c) $\gamma = 2$ . .....	197
Abbildung 154: Photolumineszenz Spektren von 11. (Anregung: schwarze Linie, $\lambda_{ex} = 249$ nm; Emission: Rote Linie, $\lambda_{em} = 317$ nm). .....	198
Abbildung 155: Photolumineszenz Spektren von 12. (Anregung: schwarze Linie, $\lambda_{ex} = 249$ nm; Emission: Rote Linie, $\lambda_{em} = 317$ nm). .....	198
Abbildung 156: PL Spektrum von $(C_5C_1C_5Im)Br$ . (Anregung: schwarze Linie, $\lambda_{ex} = 247$ nm; Emission: rote Linie, $\lambda_{em} = 494$ nm). .....	199
Abbildung 157: PL Spektrum von $(C_6C_1C_6Im)Br$ . (Anregung: schwarze Linie, $\lambda_{ex} = 247$ nm; Emission: rote Linie, $\lambda_{em} = 494$ nm). .....	199





---

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der supertetraedrischen Cluster $T_n$ mit ausgewählten Beispielen. <sup>[46]</sup> .....	4
Tabelle 2: Zusammenfassung über die <i>penta</i> -supertetraedrischen Cluster $P_n$ mit ausgewählten Beispielen. <sup>[46]</sup> .....	5
Tabelle 3: Zusammenfassung über die <i>capped</i> -supertetraedrischen Cluster $C_n$ mit ausgewählten Beispielen. <sup>[46]</sup> .....	7
Tabelle 4: Ergebnisse der durch EDS ermittelten Atom-Zusammensetzungen von $Na_4[TiS_4]$ (1), $K_4[TiS_4]$ (2), $Rb_4[TiS_4]$ (3) und $Na_4[TiSe_4]$ (4).....	36
Tabelle 5: Vergleich der Bindungslängen und -winkel von $Na_4[TiS_4]$ (1), $K_4[TiS_4]$ (2), $Rb_4[TiS_4]$ (3), $Na_4[TiSe_4]$ (4) und $K_4[TiSe_4]$ (5). Die Bindungslängen sind in [Å] und die Bindungswinkel in [°] angegeben; Ch = S, Se, Te. ....	38
Tabelle 6: Übersicht über die optischen Bandlücken der Verbindungen $Na_4[TiS_4]$ (1), $K_4[TiS_4]$ (2), $Rb_4[TiS_4]$ (3), $Na_4[TiSe_4]$ (4) und $K_4[TiSe_4]$ (5). Die Bandlücken für die indirekten Übergänge sind in [eV] angegeben. ....	45
Tabelle 7: Vergleich der endothermen und exothermen Ereignisse aus der Differenz-Thermo-Analyse von $Na_4[TiS_4]$ (1), $K_4[TiS_4]$ (2), $Rb_4[TiS_4]$ (3), $Na_4[TiSe_4]$ (4) und $K_4[TiSe_4]$ (5). Die Ereignisse sind in [°C] angegeben. ....	46
Tabelle 8: Vergleich der Bindungslängen und -winkel von $K_6[Ti_2OS_6]$ , $Cs_6[Ti_2OS_6]$ (6), $Rb_6[Ti_2OS_6]$ (7), $Rb_6[Ti_2OTe_6]$ (8). Die Bindungslängen sind in [Å] und die Bindungswinkel in [°] angegeben; Ch = S, Se, Te.....	49
Tabelle 9: Übersicht über die optischen Bandlücken der Verbindungen $Cs_6[Ti_2OS_6]$ (6), $Rb_6[Ti_2OS_6]$ (7) und $Rb_6[Ti_2OTe_6]$ (8). Die Bandlücken für die indirekten Übergänge sind in [eV] angegeben. ....	53
Tabelle 10: Der durch $\mu$ -RFA ermittelte Schweratom-Zusammensetzung von $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SP_r)_4]$ (9), $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$ (10a), $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$ (10b), $(C_5C_1C_5Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]$ (11) und $(C_6C_1C_6Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]$ (12). ....	65
Tabelle 11: Vergleich der Bindungslängen der Clusteranionen von $(C_4C_1C_1Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SMe)_4]Br_2$ (II), <sup>[270]</sup> $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SP_r)_4]$ (9), $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$ (10a), $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$ (10b), $(C_5C_1C_5Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]$ (11) und $(C_6C_1C_6Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]$ (12). Die Bindungslängen sind in [Å] angegeben. ....	68
Tabelle 12: Vergleich der Cluster-Cluster-Abstände von $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SP_r)_4]$ (9), $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$ (10a), $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$	

(10b), (C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> Im) <sub>4</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SPen) <sub>4</sub> ] (11) und (C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> Im) <sub>4</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SHex) <sub>4</sub> ] (12). Die Abstände sind in [Å] angegeben. .....	73
Tabelle 13: Übersicht über die optischen Bandlücken von (C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> Im) <sub>4</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SPr) <sub>4</sub> ] (9), (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im) <sub>7</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SBu) <sub>4</sub> ]Br <sub>3</sub> (10a), (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im) <sub>6</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SBu) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub> (10b), (C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> Im) <sub>4</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SPen) <sub>4</sub> ] (11) und (C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> C <sub>6</sub> Im) <sub>4</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SHex) <sub>4</sub> ] (12). Die Bandlücken für die indirekten Übergänge sind in [eV] angegeben.....	82
Tabelle 14: Durch $\mu$ -RFA ermitteltes Schweratom-Verhältnis von (Cat) <sub>24</sub> [Ge <sub>24</sub> Sn <sub>36</sub> Se <sub>132</sub> ] (13).....	90
Tabelle 15: Durch $\mu$ -RFA ermittelte Schweratom-Zusammensetzung von (Ph <sub>2</sub> -MeC <sub>8</sub> Im) <sub>2</sub> (DMMPH) <sub>2</sub> [Ge <sub>1.4</sub> Sn <sub>4.6</sub> Se <sub>14</sub> ] (14). ....	93
Tabelle 16: Durch $\mu$ -RFA ermittelte Schweratom-Zusammensetzung von (Cat) <sub>6</sub> [GeSn <sub>8</sub> Se <sub>21</sub> ] (15). ....	95
Tabelle 17: Durch $\mu$ -RFA ermittelte Schweratom-Zusammensetzung von (Cat) <sub>2</sub> [Sn <sub>3</sub> Se <sub>7</sub> ] (16).....	99
Tabelle 18: Vergleich der Bindungslängen und Winkel von (Ph <sub>2</sub> -MeC <sub>8</sub> Im) <sub>2</sub> (DMMP-H) <sub>2</sub> [Ge <sub>1.4</sub> Sn <sub>4.6</sub> Se <sub>14</sub> ] (14), (Cat) <sub>6</sub> [GeSn <sub>8</sub> Se <sub>21</sub> ] (15), (Cat) <sub>2</sub> [Sn <sub>3</sub> Se <sub>7</sub> ] (16) und (DMMP-H) <sub>4</sub> [Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ] (17). Bindungslängen sind in [Å] und Bindungswinkel in [°] angegeben; ex = external und in = internal. ....	101
Tabelle 19: Übersicht über die optischen Bandlücken der Verbindungen (Cat) <sub>24</sub> [Ge <sub>24</sub> Sn <sub>36</sub> Se <sub>132</sub> ] (13), (Ph <sub>2</sub> -MeC <sub>8</sub> Im) <sub>2</sub> (DMMP-H) <sub>2</sub> [Ge <sub>1.4</sub> Sn <sub>4.6</sub> Se <sub>14</sub> ] (14), (Cat) <sub>6</sub> [GeSn <sub>8</sub> Se <sub>21</sub> ] (15), (Cat) <sub>2</sub> [Sn <sub>3</sub> Se <sub>7</sub> ] (16), (DMMP-H) <sub>4</sub> [Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ] (17) und K <sub>4</sub> [Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ] $\cdot$ 3H <sub>2</sub> O. Die Bandlücken für die indirekten Übergänge sind in [eV] angegeben.....	103
Tabelle 20: Kristallografische Daten der Verbindung Na <sub>4</sub> [TiS <sub>4</sub> ] (1). ....	134
Tabelle 21: Kristallografische Daten der Verbindung K <sub>4</sub> [TiS <sub>4</sub> ] (2).....	135
Tabelle 22: Kristallografische Daten der Verbindung Rb <sub>4</sub> [TiS <sub>4</sub> ] (3). ....	136
Tabelle 23: Kristallografische Daten der Verbindung Na <sub>4</sub> [TiSe <sub>4</sub> ] (4). ....	137
Tabelle 24: Kristallografische Daten der Verbindung K <sub>4</sub> [TiSe <sub>4</sub> ] (5).....	138
Tabelle 25: Kristallografische Daten der Verbindung Cs <sub>6</sub> [Ti <sub>2</sub> OS <sub>6</sub> ] (6). ....	139
Tabelle 26: Kristallografische Daten der Verbindung Rb <sub>6</sub> [Ti <sub>2</sub> OS <sub>6</sub> ] (7). ....	140
Tabelle 27: Kristallografische Daten der Verbindung Rb <sub>6</sub> [Ti <sub>2</sub> OTe <sub>6</sub> ] (8). ....	141
Tabelle 28: Kristallografische Daten der Verbindung (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im)Br. ....	142
Tabelle 29: Kristallografische Daten der Verbindung (C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> C <sub>5</sub> Im)Br. ....	143
Tabelle 30: Kristallografische Daten der Verbindung (C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> C <sub>3</sub> Im) <sub>4</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SPropyl) <sub>4</sub> ]. .....	144
Tabelle 31: Kristallografische Daten der Verbindung (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im) <sub>7</sub> [Sn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>16</sub> (SButyl) <sub>4</sub> ]Br <sub>3</sub> . .....	145

---

Tabelle 32: Kristallografische Daten der Verbindung $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SButyl)_4]Br_2$ . .....	146
Tabelle 33: Kristallografische Daten der Verbindung $(C_5C_1C_5Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPentyl)_4]$ . .....	147
Tabelle 34: Kristallografische Daten der Verbindung $(C_6C_1C_6Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SHexyl)_4]$ . .....	148
Tabelle 35: Kristallografische Daten der Verbindung $(Cat)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ . ....	149
Tabelle 36: Kristallografische Daten der Verbindung $(Ph_{2-Me}C_4Im)_2(DMMP-H)_2[Ge_{1,4}Sn_{4,6}Se_{14}]$ . ....	150
Tabelle 37: Kristallografische Daten der Verbindung $(Cat)_6[GeSn_8Se_{21}]$ . ....	151
Tabelle 38: Kristallografische Daten der Verbindung $(Cat)_2[Sn_3Se_7]$ . ....	152
Tabelle 39: Kristallografische Daten der Verbindung $(DMMP-H)_4[Ge_4Se_{10}]$ .....	153
Tabelle 40: Gesamtenergien $E_{tot}$ und kartesische Koordinaten von $[Sn_{10}O_4S_{20}]^{8-}$ (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional <sup>[382]</sup> durchgeführt, die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional <sup>[336]</sup> auf Grundlage der optimierten Strukturen). .....	171
Tabelle 41: Gesamtenergien $E_{tot}$ und kartesische Koordinaten [Å] von $[Sn_{10}O_4S_{16}(SMe)_4]^{4-}$ (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional <sup>[382]</sup> durchgeführt, die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional <sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen). ....	172
Tabelle 42: Gesamtenergien $E_{tot}$ und kartesische Koordinaten [Å] von $[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]^{4-}$ (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional <sup>[382]</sup> durchgeführt, die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional <sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen). ....	175
Tabelle 43: Gesamtenergien $E_{tot}$ und kartesische Koordinaten [Å] von $(C_4C_1C_4Im)^+$ (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional <sup>[382]</sup> durchgeführt, die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional <sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen). ....	177
Tabelle 44: Gesamtenergien $E_{tot}$ und kartesische Koordinaten [Å] von $(C_4C_1C_1Im)^+$ (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional durchgeführt, <sup>[382]</sup> die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit	

---

dem PBE0-Funktional <sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).....	180
Tabelle 45: Gesamtenergien $E_{\text{tot}}$ und kartesische Koordinaten [ $\text{\AA}$ ] von $\text{C}_4\text{C}_1\text{im}$ (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional durchgeführt, <sup>[382]</sup> die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional <sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).....	181
Tabelle 46: Gesamtenergien $E_{\text{tot}}$ und kartesische Koordinaten [ $\text{\AA}$ ] von $\text{C}_1\text{C}_1\text{im}$ (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional durchgeführt, <sup>[382]</sup> die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional <sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).....	182

---

# Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Übersicht über die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit. ....	31
Schema 2: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der diskreten Chalkogenidotitanat-Verbindungen (A= Na – Rb, Ch = S, Se). ....	34
Schema 3: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von $A_6[Ti_2OCh_6]$ (A = Rb, Cs, Ch = S, Se, Te). ....	47
Schema 4: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von zweifach substituierten ILs. ....	55
Schema 5: Darstellung der Verbindungen mit alkyliertem Oxothiostannat-Cluster. Pr = Popyl, Bu = Butyl, Pn = Pentyl, Hex = Hexyl. ....	58
Schema 6: Reaktionsschema: Umwandlung von $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$ in $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$ . ....	59
Schema 7: Zusammenfassung der Anionen in den Reaktionsprodukten von Umsetzungen eines Salzes mit Thiostannat-Anion in unterschiedlich substituierten Imidazolium-basierten ILs. Die Atome sind im ball-and-sticks-Modus gezeigt. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C (Alkylkette) = grün. ....	87
Schema 8: Allgemeines Reaktionsschema zur Umsetzung von $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$ und $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in TAAILs. ....	89
Schema 9: Zusammenfassung der Anionen in den Reaktionsprodukten von Umsetzungen der Reaktanden $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$ und $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ in TAAILs. Oben sind neue Anionenmotive abgebildet. In der Mitte sind bereits bekannte Anionenmotive gezeigt, die auch mit Hilfe klassischer ILs synthetisiert wurden. Das „Zeoball“-Anion in Verbindung 13 konnte anhand der erhaltenen Daten nicht verfeinert werden; die Abbildung zeigt das Anion der bekannten Verbindung $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Sn_{36}Ge_{24}Se_{132}]$ . <sup>[102,350]</sup> Anionen aus Produkten von Reaktionen mit klassischen ILs sind unten dargestellt. Die Atome sind im ball-and-sticks-Modus gezeigt. Zweifarbige, fragmentierte Bindungen deuten die Fortsetzung der ausgedehnten Struktur an. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb. ....	104
Schema 10: Graphische Übersicht über die erzielten Ergebnisse. ....	107
Schema 11: Darstellung von $(C_3C_1C_3Im)Br$ . ....	114
Schema 12: Darstellung von $(C_4C_1C_4Im)Br$ . ....	115
Schema 13: Darstellung von $(C_5C_1C_5Im)Br$ . ....	116
Schema 14: Darstellung von $(C_6C_1C_6Im)Br$ . ....	116

---

Schema 15: Darstellung von $\text{Na}_2\text{S}$ .	117
Schema 16: Darstellung von $\text{K}_2\text{S}$ .	117
Schema 17: Darstellung von $\text{Rb}_2\text{S}$ .	118
Schema 18: Darstellung von $\text{Na}_2\text{Se}$ .	118
Schema 19: Darstellung von $\text{K}_2\text{Se}$ .	118
Schema 20: Darstellung von $\text{Rb}_2\text{Se}_2$ .	118
Schema 21: Darstellung von $\text{Rb}_2\text{Te}_2$ .	119
Schema 22: Darstellung von $\text{Na}_4[\text{SnS}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .	119
Schema 23: Darstellung von $\text{K}_4[\text{SnS}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .	119
Schema 24: Darstellung von $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .	120
Schema 25: Darstellung von $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$ .	121
Schema 26: Darstellung von $\text{K}_4[\text{TiS}_4]$ .	121
Schema 27: Darstellung von $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$ .	122
Schema 28: Darstellung von $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$ .	122
Schema 29: Darstellung von $\text{K}_4[\text{TiSe}_4]$ .	123
Schema 30: Darstellung von $\text{Cs}_6[\text{Ti}_2\text{OS}_6]$ .	123
Schema 31: Darstellung von $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OSe}_6]$ .	124
Schema 32: Darstellung von $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OTe}_6]$ .	124
Schema 33: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]$ .	125
Schema 34: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_7[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_3$ .	126
Schema 35: Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_2$ .	126
Schema 36: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPn})_4]$ .	127
Schema 37: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SHex})_4]$ .	127
Schema 38: Ionothermale Darstellung von $(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ .	128
Schema 39: Ionothermale Darstellung von $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$ .	128
Schema 40: Ionothermale Darstellung von $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$ .	129
Schema 41: Ionothermale Darstellung von $(\text{Cat})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ .	129
Schema 42: Ionothermale Darstellung von $(\text{DMMP-H})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ .	130

---

# Abkürzungsverzeichnis

$\mu$ -XRF	Mikrofokussierte Röntgenfluoreszenz-Analyse
0/1/2/3D	Null-/ein-/zwei-/dreidimensional
$2\theta$	Beugungswinkel
Arb. units	<i>Arbitrary units</i>
At. %	Atomprozent
Atom. C.	Atomgehalt (engl.: <i>Atomic Content</i> )
BPY	4,4'-Bipyridin
Cat	Kation (engl.: <i>Cation</i> )
Ch	Chalkogen
COSMO	<i>Conductor-like Screening Model</i>
DETA	Diethylentriamin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMMP	2,6-Dimethylmorpholin
DMP	3,5-Dimethylpiperidin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenz-Thermo-Analyse
EDS	Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie
en	Ethylendiamin
eq.	Äquivalent (engl.: <i>Equivalent</i> )
ESI	<i>Electrospray-Ionisations</i>
eV	Elektronenvolt
exp.	experimentell
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
IL	Ionische Flüssigkeit
im	Imidazol
Im	Imidazolium
<i>J</i>	Chemische Kopplung
$K_{\alpha 1}/L_{\alpha 1}$	Charakteristische Linien des Röntgenspektrums nach SIEG-BAHN

---

LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
M	Metall
Me/Pr/Bu/Pn/Hex	Methyl-/Propyl-/Butyl-/Pentyl-/Hexyl-Substituent
MeCN	Acetonitril
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>n</i> PrNH <sub>3</sub>	Propylammonium
Ph	Phenyl-Substituent
Pip	Piperazin
ppm	<i>parts per million</i>
P-XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RT	Raumtemperatur
SC-XRD	Einkristall-Röntgendiffraktometrie
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SHG	Frequenzverdopplung (engl.: <i>Second Harmonic Generation</i> )
<i>T</i>	Temperatur
TAIL	<i>Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid</i>
<i>tepa</i>	Tetraethylenpentamin
THF	Tetrahydrofuran
TMDPy	4,4'-Trimethyldipyridin
UV-Vis	<i>Ultraviolett-Visible</i>
<i>V</i>	Zellvolumen
<i>Z</i>	Formeleinheit pro Elementarzelle
$\delta$	







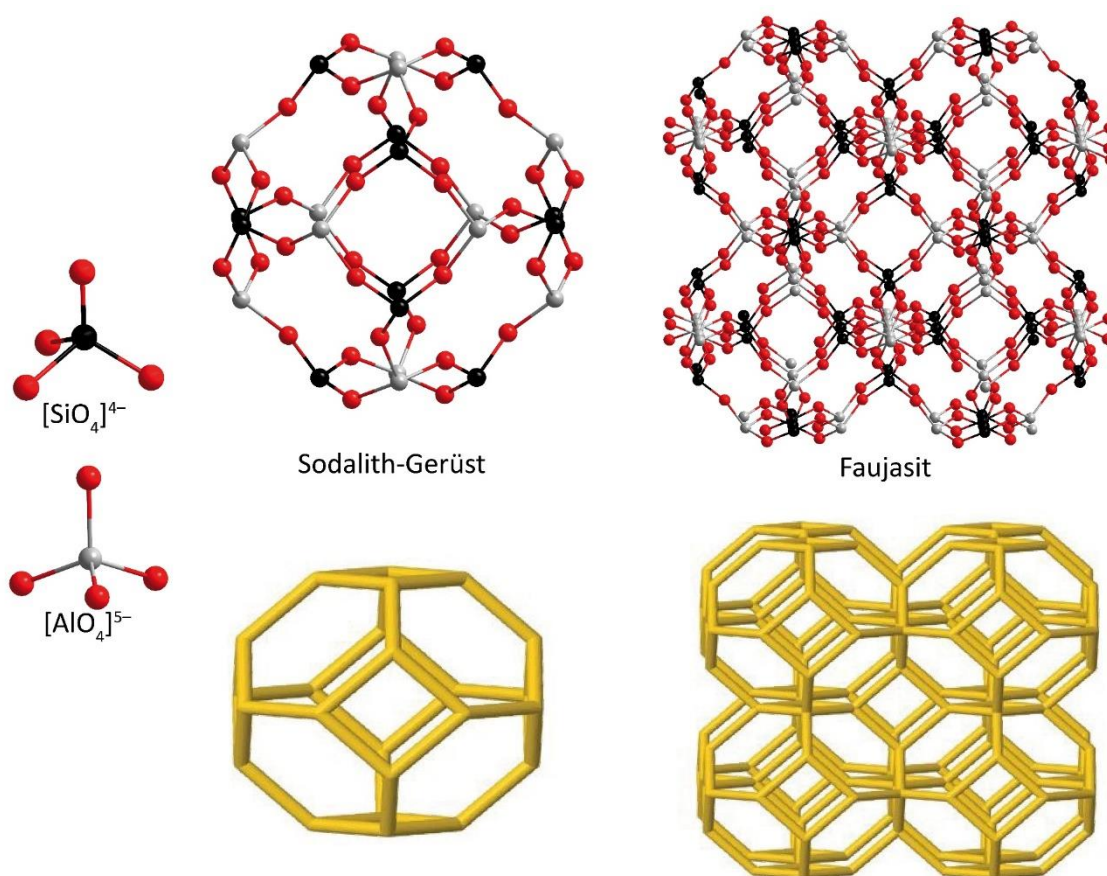
---

# 1 Einführung

Chalkogenidometallat-Verbindungen haben bereits vor Jahrzehnten das Forschungsinteresse geweckt. Der Grund hierfür liegt in ihren besonderen chemischen Eigenschaften, die die Materialien zu perfekten Kandidaten zur potenziellen Anwendung als Speichermaterialien für Gase und Ionen,<sup>[1]</sup> als Ionenleiter<sup>[2]</sup> und als Materialien für die (photo-)katalytische H<sub>2</sub>-Entwicklung machen.<sup>[3,4]</sup> Außerdem zeichnen sich viele Chalkogenidometallat-Verbindungen durch interessante physikalische (vorwiegend opto-elektronische) Eigenschaften aus. Dazu zählen unter anderem intensive Photolumineszenz,<sup>[5]</sup> hohe Photoleitfähigkeit,<sup>[6,7]</sup> Photokatalysevermögen<sup>[3,8,9]</sup> und/oder die Fähigkeit zur Frequenzverdopplung.<sup>[10–13]</sup>

Natürlich vorkommende Verwandte der Chalkogenidometallat-Verbindungen sind Zeolithe. Das Wort *Zeolith* setzt sich aus den beiden griechischen Wörtern „*zeo*“ = sieden und „*lithos*“ = Stein zusammen und bedeutet „siedende Steine“. <sup>[14]</sup> Der Begriff wurde 1756 von dem schwedischen Mineralogen CRONSTEDT geprägt, der beobachtete, dass beim Erhitzen dieser Mineralklasse Dampf freigesetzt wurde. Wasser verdampft und der Zeolith schäumt aufgrund des schnellen Wasserverlustes, als würde dieser sieden.<sup>[15–17]</sup> Chemisch gesehen, handelt es sich bei Zeolithen um Alumosilikate, die aus  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern aufgebaut sind, wobei das Aluminium-Silicium-Verhältnis variiert werden kann. Aus den Tetradern entstehen durch Eckenverknüpfung sekundäre Baueinheiten, die die periodische Struktur des jeweiligen Zeoliths bilden.<sup>[18]</sup> Daraus resultiert eine Vielzahl von dreidimensionalen Strukturen. Diese weisen typischerweise große Poren und Kanäle auf. Als Gegenionen fungieren häufig (Erd-)Alkalimetalle, insbesondere Natrium, Kalium und Calcium. In natürlichen Zeolithen sind zusätzlich oftmals Wassermoleküle in die Strukturen eingelagert. Mit 48 natürlich vorkommenden Vertretern stellen Zeolithe eine der größten Mineralgruppen dar.<sup>[19]</sup> Zwei bekannte Beispiele für Zeolithe sind der Faujasit  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  und der Mordenit  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[20–22]</sup>

Der Faujasit basiert auf einem Sodalith-Käfig aus  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - Tetraedern, der in alle drei Raumrichtungen vernetzt wird.<sup>[23–25]</sup> In Abbildung 1 ist dargestellt, wie die dreidimensionale Struktur des Faujasits ausgehend von den Tetraedern aufgebaut wird. In der unteren Zeile ist die Struktur jeweils vereinfacht dargestellt.



**Abbildung 1:** Anionenstruktur des Faujasits ausgehend von  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern. Links:  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder, Mitte: Strukturbaustein des Sodaliths. Rechts: Struktur des Faujasits. Unten sind die Strukturen jeweils schematisch mit den Schwerpunkten der Tetraeder dargestellt. Farbcode: O = rot, Si = schwarz, Al = silber.<sup>[21,22]</sup>

Durch Kationen-Substitution innerhalb der Tetraeder und Variation der Chalkogenatome durch schwerere Homologe des Sauerstoffs lassen sich die Chalkogenidometallat-Verbindungen ableiten. Grundsätzlich können diese durch die allgemeine Summenformel  $(\text{Cat})_x[\text{M}_y\text{Ch}_z]$  (Cat = Kationen (z.B. Alkalimetall-Kationen, organische Kationen; M = Metallatome der Hauptgruppen-, Übergangs- und/oder Seltenerd(-halb)metalle; Ch = Chalkogenatome) beschrieben werden. Somit besteht die anionische Einheit dieser Verbindungsklasse aus mindestens einem Metallatom, sowie einem elektronegativen Chalkogenatom. Außerdem kann noch zwischen binären Anionen (s.o.), ternären Anionen  $[\text{M}'_m\text{M}_y\text{Ch}_z]^{q-}$ , sowie quaternären Anionen  $[\text{M}'_m\text{M}''_n\text{M}_y\text{Ch}_z]^{q-}$  differenziert werden. Die Metallkationen innerhalb dieser Einheiten können in einer bestimmten Ladung ( $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$  oder  $\text{M}^{4+}$ ) oder in verschiedenen Kombinationen von zwei verschiedenen Ladungen (z. B.  $\text{M}^{3+}/\text{M}^+$  oder  $\text{M}^{4+}/\text{M}^{2+}$ ) vorliegen.<sup>[26,27]</sup>

Die sauerstoffbasierten (Poly)Oxometallat-Verbindungen werden seit Jahrzehnten ausgiebig untersucht,<sup>[28–35]</sup> während es für die schwereren Homologen, die Sulfido-, Selenido- und Telluridometallat-Verbindungen verhältnismäßig wenig Untersuchungen gibt.<sup>[36]</sup> Im Vergleich zu den O-Atomen sind die schweren Homologe leichter polarisierbar. Zudem sind die schweren und größeren Homologen der Si- und Al-Atome leichter in der Lage, höhere Koordinationszahlen

---

einzunehmen. Daraus resultiert eine höhere Flexibilität der Bindungssituation. Dies wiederum ermöglicht neue Struktur motive. Außerdem können höhere Anionenladungen besser stabilisiert werden.<sup>[37–40]</sup>

## 1.1 Strukturen von Chalkogenidometallat-Verbindungen

Chalkogenidometallat-Verbindungen können unterschiedlich kategorisiert werden – zum Beispiel nach Struktur, Elementkombination oder Synthesemethode. In dieser Arbeit werden Chalkogenidometallat-Verbindungen anhand der Struktur der Anionen unterteilt. Dabei können viele Chalkogenidometallat-Anionen strukturell zu den (super-)tetraedrischen Strukturbausteinen gezählt werden. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst auf (super-)tetraedrischen Strukturen eingegangen, die anhand der dafür eingeführten Nomenklatur erläutert werden. Im Anschluss daran werden ungewöhnliche Bausteine der Chalkogenidometallat-Chemie vorgestellt.<sup>[41]</sup>

### 1.1.1 Tetraedrische Strukturbausteine in Chalkogenidometallat-Verbindungen

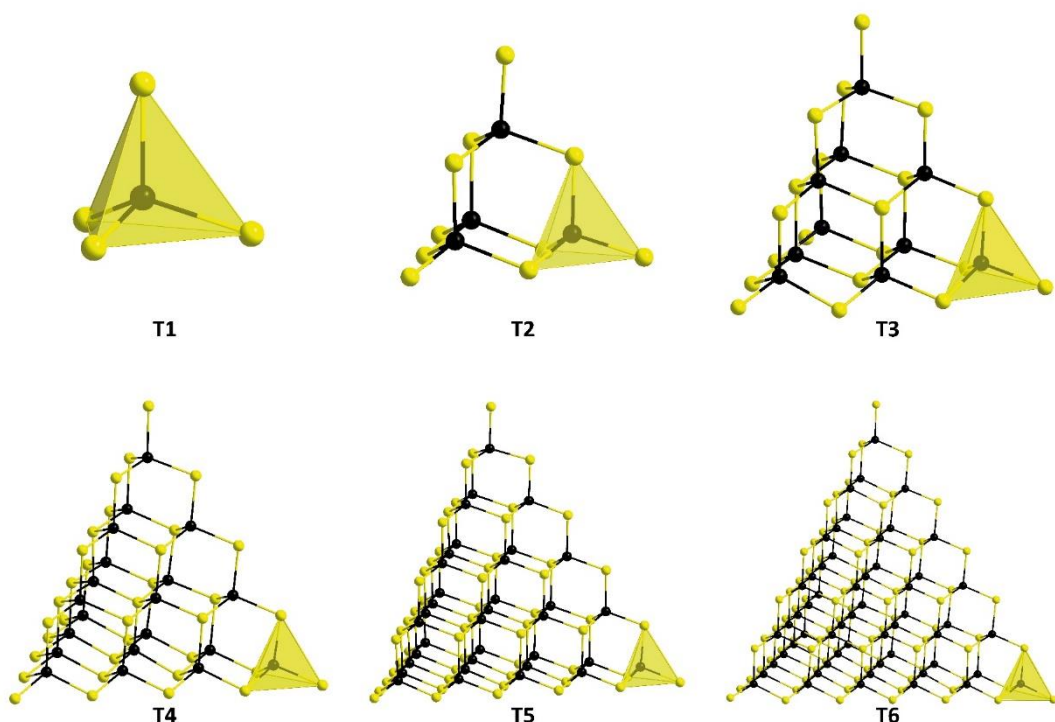
Eine Vielzahl bekannter Chalkogenidometallat-Anionen kann zur Gruppe der (super-)tetraedrischen Cluster gezählt werden. Bei Clustern handelt es sich der Definition nach um eine endliche Gruppe von drei oder mehr Atomen des gleichen Elements (Metalls) oder unterschiedlicher Elemente, die hauptsächlich durch direkte Bindungen zusammengehalten werden.<sup>[42,43]</sup> Die (super-)tetraedrischen Chalkogenidometallat-Cluster können aufgrund der Art der Konnektivität innerhalb des Clusters in drei bestimmte Strukturreihen eingeteilt werden: supertetraedrisch, *penta*-supertetraedrisch und *capped*-supertetraedrisch.<sup>[36,41]</sup>

Zur Beschreibung des Aufbaus von supertetraedrischen Clustern, die sich auf die Sphalerit-Architektur (Zinkblende-Typ) zurückführen lassen, wird üblicherweise die sogenannte  $Tn$ -Nomenklatur verwendet, wobei  $n$  für die Anzahl der Metallatome entlang einer Supertetraederkante steht ( $n = 1–6$ ).<sup>[44–46]</sup> Die Zusammensetzung der  $Tn$ -Cluster ist dabei streng definiert, was der Tabelle 1 zu entnehmen ist. Dabei wird ersichtlich, dass die Anzahl der Chalkogen-Atome der Anzahl der Metall-Atome des nächsthöheren  $Tn$ -Clusters entspricht.<sup>[47]</sup>

Tabelle 1: Zusammenfassung der supertetraedrischen Cluster  $T_n$  mit ausgewählten Beispielen.<sup>[46]</sup>

Supertetraedertyp	Idealisierte Summenformel	Beispiele
<b>T1</b>	$MCh_4$	$[SnCh_4]^{4-}$ (Ch = S, Se, Te) <sup>[48–50]</sup> $[GeCh_4]^{4-}$ (Ch = S, Se) <sup>[51]</sup> $[SbS_4]^{3-}$ <sup>[52,53]</sup>
<b>T2</b>	$M_4Ch_{10}$	$[Ge_4Ch_{10}]^{4-}$ (Ch = S, Se) <sup>[54–56]</sup> $[Sn_4Ch_{10}]^{4-}$ (Ch = Se, Te) <sup>[57]</sup> $[In_4Ch_{10}]^{8-}$ (Ch = S, Se) <sup>[58]</sup>
<b>T3</b>	$M_{10}Ch_{20}$	$[In_{10}Ch_{20}]^{10-}$ (Ch = S, Se) <sup>[44,59,60]</sup> $[Ga_{10}Ch_{20}]^{10-}$ (Ch = S, Se) <sup>[61–63]</sup> $[Zn_5Sn_5S_{20}]^{10-}$ <sup>[64]</sup> $[Cd_{10}S_4(SPh)_{16}]^{4-}$ <sup>[65]</sup>
<b>T4</b>	$M_{20}Ch_{35}$	$[Cd_4In_{16}S_{35}]^{14-}$ <sup>[66]</sup> $[Co_4In_{16}S_{35}]^{14-}$ <sup>[67]</sup>
<b>T5</b>	$M_{35}Ch_{56}$	$[Cu_5In_{30}S_{56}]^{17-}$ <sup>[68]</sup> $[Zn_{13}In_{22}S_{56}]^{20-}$ <sup>[69]</sup>
<b>T6</b>	$M_{56}Ch_{84}$	$[Zn_{25}In_{31}S_{84}]^{25-}$ <sup>[70]</sup>

Der kleinste Cluster, T1, wird durch das Tetraeder  $[MCh_4]^{q-}$  beschrieben, wie zum Beispiel das diskrete Thiostannat-Anion  $[SnS_4]^{4-}$ .<sup>[48]</sup> Über Ecken kann ein T1-Cluster zu den höheren  $T_n$ -Clustern verknüpft werden. So führt eine Verknüpfung von vier  $[MCh_4]^{q-}$ -Einheiten zu einem T2-Cluster, der beispielsweise in dem Anion  $[Ge_4S_{10}]^{4-}$  vorliegt.<sup>[54]</sup> Eine Verknüpfung von zehn T1-Clustern führt zu einem T3-Cluster. Als Beispiel sei hier auf das  $[Zn_5Sn_5S_{20}]^{10-}$ -Anion hingewiesen.<sup>[64]</sup> Durch zusätzliche Eckenverknüpfungen können theoretisch auch höhere  $T_n$ -Cluster gebildet werden. In der Praxis ist jedoch lediglich die Bildung von Clustern bis zu T6 bekannt. Im Jahr 2016 wurde durch die Gruppe FENG erstmalig von einem T6-Cluster berichtet. In der Verbindung  $(2H^+DETA)_{7,2}(H^+DETA)_{4,6}(H^+DMP)_5[Zn_{25}In_{31}S_{84}]$  (DETA = Diethylentriamin; DMP = 3,5-Dimethylpiperidin) liegt das  $[Zn_{25}In_{31}S_{84}]^{25-}$ -Anion allerdings nicht diskret vor; stattdessen sind die T6-Cluster über die terminalen S-Atome miteinander verknüpft, sodass ein 3D Netzwerk entsteht.<sup>[70]</sup> In Abbildung 2 sind die Strukturen der  $T_n$ -Cluster mit  $n = 1–6$  dargestellt. Mit größer werdendem  $T_n$ -Cluster steigt auch die negative Ladung pro Cluster-Einheit, was zur Folge hat, dass die Kristallisation erschwert wird. Aus diesem Grund sind bis heute nur ein T6-Chalkogenidometallat-Anion und wenige T5-Cluster bekannt, während die T2-Cluster in ihren Verbindungen am umfangreichsten erhalten und untersucht worden sind.<sup>[71–73]</sup>



**Abbildung 2:** Strukturen supertetraedrischer Cluster. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[46,47]</sup>

Diese supertetraedrischen Einheiten können durch verbrückende Chalkogen-/Metall-Atome oder organische Einheiten zu eindimensionalen Strängen (1D), zweidimensionalen Schichten (2D) oder zu dreidimensionalen Netzwerken (3D) ausgebaut werden. Dabei sind die diskreten Cluster seltener in der Literatur beschrieben als ausgedehnte Strukturen.<sup>[47,74,75]</sup>

Neben den  $T_n$ -Clustern gibt es auch die sogenannten *penta*-supertetraedrischen Cluster, die durch die  $P_n$ -Nomenklatur ( $n = 1$  oder  $2$ ) beschrieben werden. Insgesamt weisen die  $P_n$ -Cluster die strukturellen Eigenschaften des Wurtzit-Strukturtyps auf. Allerdings lassen sich die  $P_n$ -Cluster nicht zu einer 3D-Struktur erweitern. Die allgemeine Zusammensetzung der *penta*-supertetraedrischen Cluster ist der Tabelle 2 zu entnehmen.<sup>[45]</sup>

**Tabelle 2:** Zusammenfassung über die *penta*-supertetraedrischen Cluster  $P_n$  mit ausgewählten Beispielen.<sup>[46]</sup>

Penta-Supertetraedertyp	Idealisierte Summenformel	Beispiele
<b>P1</b>	$M_8Ch_{17}$	$[M_4Sn_4S_{17}]^{10-}$ ( $M = Mn, Fe, Co, Zn$ ) <sup>[76,77]</sup> $[M_4Sn_4Se_{17}]^{10-}$ ( $M = Mn, Co, Zn$ ) <sup>[78,79]</sup> $[SCd_8(SePh)_{16}]^{2-}$ <sup>[80]</sup>
<b>P2</b>	$M_{26}Ch_{44}$	$[Li_4In_{22}S_{44}]^{18-}$ <sup>[81]</sup> $[Cu_{11}In_{15}Se_{16}(SePh)_{24}(PPh_3)_4]$ <sup>[82]</sup>

Ein P1-Cluster wird aus vier T1-Einheiten gebildet, in deren Mitte sich ein inverser T1-Cluster befindet, sodass formal anstelle einer  $[MCh_4]^{q-}$ -Baueinheit eine  $[M_4Ch]^{q+}$ -Einheit in der Mitte sitzt. So ist der P1-Cluster  $[SCd_8(SePh)_{16}]^{2-}$  aus vier  $[CdSe_4]^{6-}$ -Einheiten und einer inversen  $[Cd_4S]^{6+}$ -Einheit aufgebaut.<sup>[80]</sup> In Abbildung 3 ist der P1-Cluster dargestellt, wobei die T1-Einheiten als gelbe Tetraeder und die inverse Einheit als schwarzes Tetraeder abgebildet sind. Analog dazu wird ein P2-Cluster aus vier T2-Einheiten aufgebaut, in deren Mitte ein inverser T2-Baustein sitzt. Als Beispiel sei hier auf den P2-Cluster  $[Li_4In_{22}S_{44}]^{18-}$  hingewiesen. Dieser ist aufgebaut aus vier  $[In_4S_{10}]^{8-}$ -Einheiten und einer inversen  $[Li_4In_6S_4]^{14+}$ -Einheit.<sup>[81]</sup> In Abbildung 3 ist der P2-Cluster dargestellt, wobei die vier T2-Einheiten in gelb und die inverse T2-Einheit in schwarz hervorgehoben sind. Obwohl die ersten  $P_n$ -Cluster bereits im späten 20. Jahrhundert veröffentlicht wurden, konnten bis heute keine  $P_n$ -Cluster mit  $n > 2$  synthetisiert werden.<sup>[36,46,74]</sup>

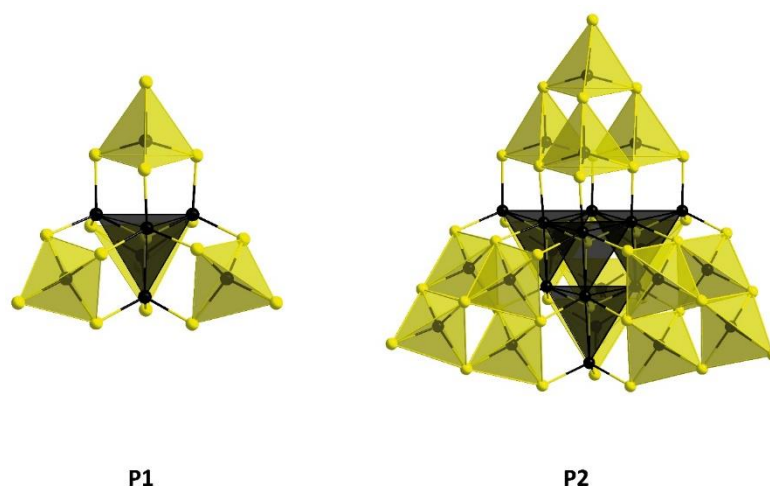


Abbildung 3: Strukturen der *penta*-supertetraedrischen Cluster P1 und P2. Die  $T_n$ -Einheiten sind durch gelbe Polyeder hervorgehoben, während die inversen  $T_n$ -Einheiten durch schwarze Polyeder dargestellt sind. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[46,47]</sup>

Die dritte Klasse an supertetraedrischen Clustern sind die sogenannten *capped*-Supertetraeder, die als  $C_n$ -Cluster ( $n = 0-2$ ) bezeichnet werden. Dabei besteht jeder  $C_n$ -Cluster im Kern aus einer regelmäßigen  $T_n$ -Einheit. Diese Einheit ist auf jeder Fläche mit einer einzelnen „Schicht“ aus eckenverknüpften  $\{ME_4\}$ -Einheiten bedeckt. Diese weisen Merkmale der Wurtzit-Struktur auf. Jeder Eckpunkt wird durch eine  $\{M_4E_4\}$ -Gruppe vervollständigt, sodass ein Barrelan-artiger Käfig entsteht. Ein charakteristisches strukturelles Merkmal ist die offene Spalte entlang jeder Kante des Clusters. Die allgemeine Zusammensetzung der *capped*-supertetraedrischen Cluster ist Tabelle 3 zu entnehmen.<sup>[83]</sup>



Tabelle 3: Zusammenfassung über die *capped*-supertetraedrischen Cluster *C<sub>n</sub>* mit ausgewählten Beispielen.<sup>[46]</sup>

<i>capped</i> -Supertetraedertyp	Idealisierte Summenformel	Beispiele
<b>C0</b>	$M_8Ch_{17}$	$[Cd_8S(SPh)_{14}(Pyridyl)_2]^{[84]}$
<b>C1</b>	$M_{17}Ch_{32}$	$[Cd_{17}S_4(SPhMe-4)_{27}(SH)]^{[85]}$ $[Cd_{17}Se_4(SPh)_{26}BPy_2]$ (BPy = 4,4'-Bipyridin) <sup>[84]</sup>
<b>C2</b>	$M_{32}Ch_{54}$	$[Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36}(TMDPy)_4]$ (TMDPy = 4,4'-Trimethyldipyridin) <sup>[84]</sup>

Der kleinste Vertreter der *C<sub>n</sub>*-Cluster ist der C0-Cluster, der zum Beispiel in der Verbindung  $[Cd_8S(SPh)_{14}(C_5NH_5)_2]$  vorliegt. Dieser besitzt im Kern keinen *T<sub>n</sub>*-Cluster, sondern ist nur aus den barrelan-artigen Käfigen sowie den tetraedrischen Schichten aufgebaut. Dabei wurden in diesem Beispiel zwei terminale S-Atome durch Pyridyl-Liganden ersetzt, sodass zwischen zwei verschiedenen barrelan-artigen Käfigen unterschieden werden kann. Zwei der Käfige lassen sich mit der Einheit  $\{Cd_5S_5\}$  beschreiben, während die zwei anderen barrelan-artigen Käfige durch die Einheit  $\{Cd_5S_4(C_5NH_5)\}$  beschrieben werden können. In Abbildung 4 sind die barrelan-artigen Käfige sowie die Struktur eines C0-Clusters dargestellt.<sup>[84]</sup> Der Kern des C1-Clusters  $[Cd_{17}S_4(SPh)_{26}]^{2-}$  hingegen ist aus einer  $[CdS_4]^{6-}$ -Einheit aufgebaut. An jeder Ecke des Tetraeders befindet sich ein barrelan-artiger Käfig, aufgespannt aus je einer  $\{Cd_4S_5\}$ -Einheit. Die Flächen der T1-Einheit sind von  $[CdS_4]^{6-}$ -Einheiten umgeben, die eckenverknüpft sind. In Abbildung 4 ist die Struktur eines C1-Clusters dargestellt und die einzelne Wurtzit-Schicht.<sup>[45]</sup> Ein C2-Cluster wird analog dazu im Kern durch einen T2-Cluster aufgebaut, wie beispielsweise im C2-Cluster  $[Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36}(TMDPy)_4]$  (Abbildung 4).<sup>[84]</sup>

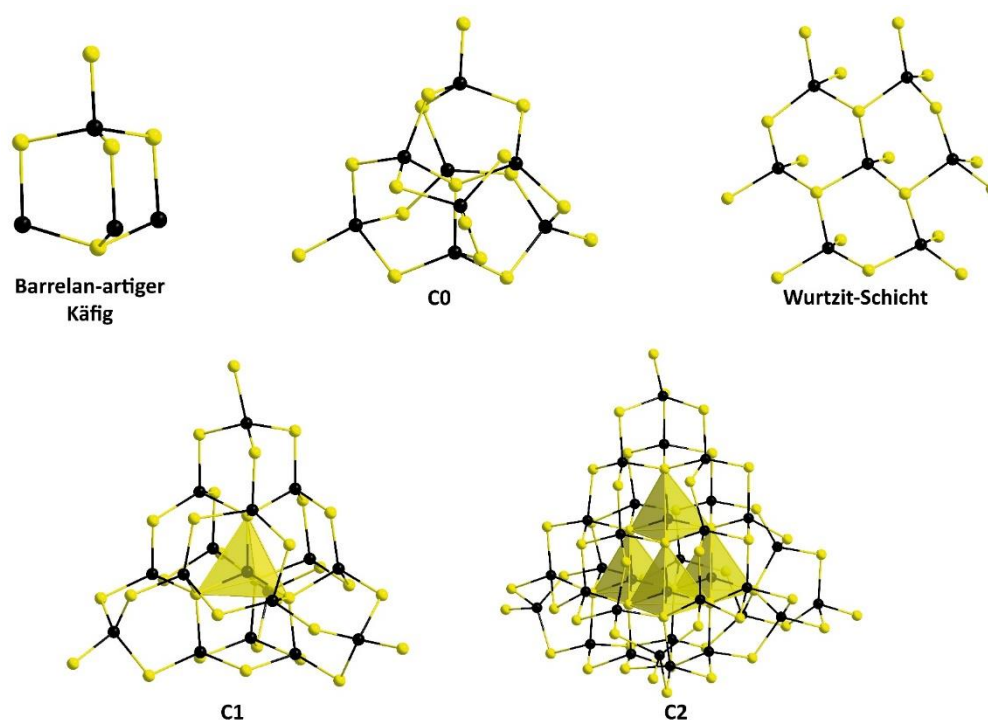


Abbildung 4: Barrelan-artiger Käfig in  $C_n$ - und  $C_{n,m}$ -Clustern, Ausschnitt aus der Wurtzit-Schicht in  $C_n$ - und  $C_{n,m}$ -Clustern und Strukturen der  $C_n$ -Cluster. Die  $T_n$ -Cluster im Kern der  $C_n$ - und  $C_{n,m}$ -Cluster sind durch gelbe Tetraeder verdeutlicht. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[46,47]</sup>

In  $C_n$ -Clustern kann jeder Käfig – die barrelan-artige  $M_4Ch_5$ -Einheit – an jedem der vier Eckpunkte unabhängig voneinander um  $60^\circ$  gedreht werden. Diese Isomerie wird in der *capped*-supertetraedrischen Reihe als  $C_{n,m}$  bezeichnet. Dabei bezieht sich  $m$  auf die Anzahl der Ecken, die gegenüber ihrer ursprünglichen Position im Ausgangscluster  $C_n$  gedreht wurden.<sup>[46,72]</sup>

Die Tetraeder-Einheit kann nicht nur zum Aufbau von supertetraedrischen Clustern genutzt werden, sondern auch zum Aufbau anderer kleinerer Einheiten. So entsteht durch die Eckenverknüpfung von zwei  $[MCh_4]^{q-}$ -Einheiten der Strukturbaustein  $[M_2Ch_6]^{z-}$ .<sup>[86–90]</sup> Des Weiteren führt die Verknüpfung von zwei Tetraedern über eine Ecke zu dem Anion  $[M_2Ch_7]^{z-}$ , welches zum Beispiel in der Verbindung  $K_6[Sn_2Se_7]$  vorliegt.<sup>[91]</sup> Der  $[M_3Ch_9]$ -Defekt-Adamantankäfig lässt sich formal von einem T2-Cluster durch das Entfernen einer MCh-Ecke ableiten.<sup>[92,93]</sup>

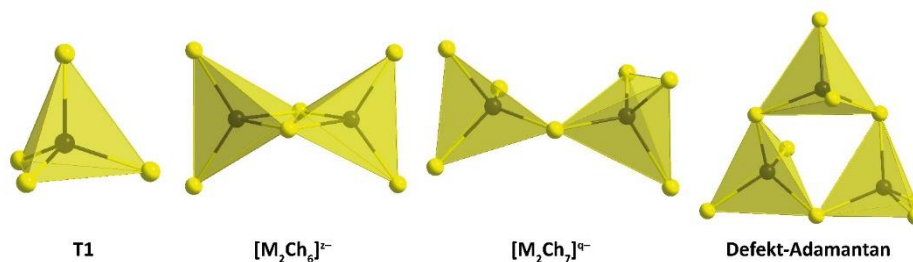


Abbildung 5: Weitere Strukturbausteine von Chalkogenidometallat-Clustern, die sich von Tetraedern ableiten lassen. Die Tetraeder sind in Gelb hervorgehoben. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[93]</sup>

### 1.1.2 Weitere Strukturbausteine bei Chalkogenidometallat-Verbindungen

Neben den tetraedrischen Bausteinen sind bei den Chalkogenidometallat-Anionen noch weitere Bausteine bekannt (Abbildung 6).<sup>[94–96]</sup> Dazu zählen Strukturen mit linearen, trigonal planaren, trigonal bipyramidalen, schmetterlingsartigen (*butterfly*) und trigonal pyramidalen Koordination des Metallatoms. Eine perfekt lineare Struktur hat das  $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ -Anion (Te–Hg–Te-Winkel:  $180^\circ$ ).<sup>[97,98]</sup> Das Anion  $[\text{HgSe}_3]^{4-}$  besitzt eine trigonal planare Struktur, wobei die drei Se-Atome in einem gleichseitigen Dreieck um das Hg-Zentralatom angeordnet sind.<sup>[96,99,100]</sup> Die  $\{\text{MCh}_5\}$ -Bipyramide ist Teil einer Defekt-Heterokuban-Einheit, die in der Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_3[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Sn}_9\text{Se}_{21}]\text{Cl}$  (en = Ethylendiamin) als 2D-Schicht vorliegt.<sup>[101]</sup> Diese Defekt-Heterokuban-Einheiten können miteinander zur Doppel-Defekt-Heterokuban-Einheit verknüpft werden, wie sie in dem Anion  $[\text{Sn}_{36}\text{Ge}_{24}\text{Se}_{132}]^{24-}$  vorliegen. Um die sphärische Architektur des Anions zu bilden, sind die Doppel-Defekt-Heterokubane über  $\mu$ -Se-Atome mit  $\{\text{Ge}_3\text{Se}_9\}$ -Einheiten verknüpft.<sup>[102,103]</sup> In Abbildung 6 sind die Defekt-Heterokuban- und die Doppel-Defekt-Heterokuban-Einheit dargestellt.<sup>[104–107]</sup> Eine schmetterlingsartige Struktur tritt im Anion  $[\text{Te}_2\text{Te}_2]^{2-}$  auf,<sup>[108,109]</sup> während im Anion  $[\text{PbS}_3]^{4-}$  eine trigonal-pyramidale Struktur beobachtet werden kann. In dieser Struktur ist das Pb-Atom von drei S-Atomen in einer pyramidenförmigen Anordnung umgeben, sodass Pb hier in der Oxidationsstufe +II vorliegt und ein freies  $e^-$  Paar besitzt.<sup>[110]</sup> Zwei solcher trigonalen Bipyramiden finden sich flächenverknüpft in dem Anion  $[\text{Pb}_2\text{S}_3]^{2-}$ .<sup>[111,112]</sup>

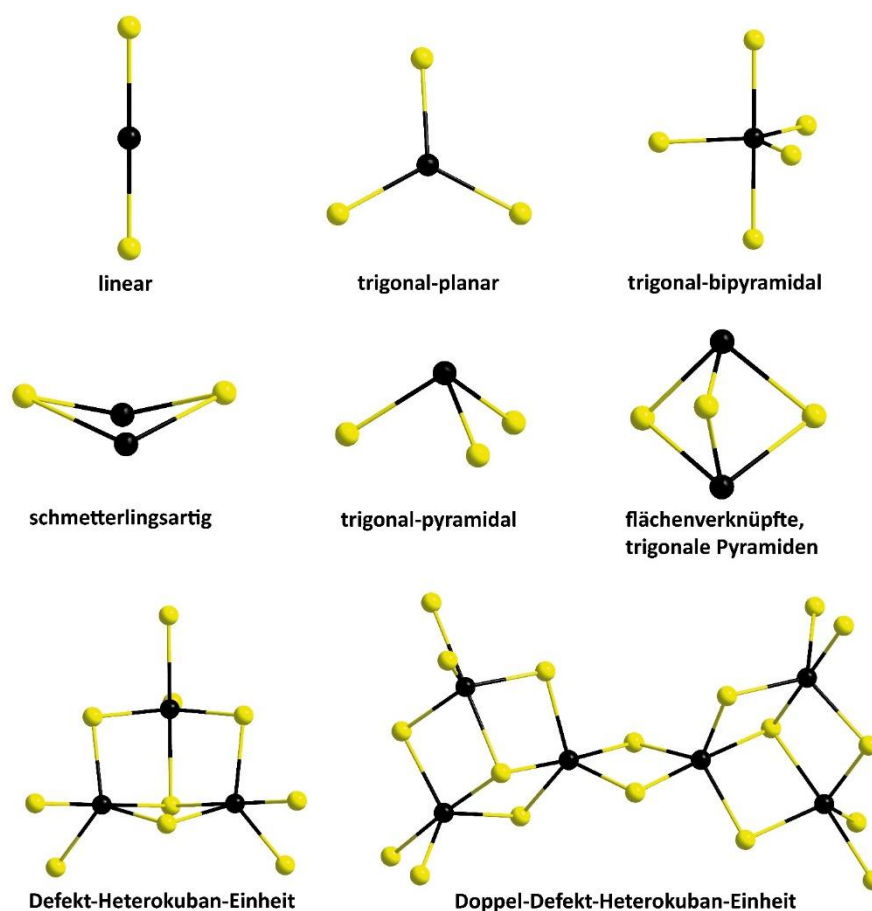


Abbildung 6: Übersicht über weitere Strukturbausteine von Chalkogenidometallat-Verbindungen. Farbcode: Metall-Atom = schwarz, Chalkogen-Atom = gelb.<sup>[93,96,104,105]</sup>

## 1.2 Synthesemethoden zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen

In der Literatur sind die Synthesemethoden für Chalkogenidometallat-Verbindungen anhand verschiedener Merkmale in unterschiedliche Typen unterteilt. Ein Unterscheidungskriterium stellt dabei die Temperatur dar. In Bezug auf die Temperatur wird zwischen Hochtemperatursynthesen und Niedertemperatursynthesen unterschieden. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal stellt die Verwendung von Lösungsmitteln bei der Synthese dar. Bei Hochtemperatursynthesen werden keine Lösungsmittel verwendet, während Niedertemperatursynthesen lösungsmittelbasiert sind. Ionothermalsynthesen können keiner herkömmlichen Synthesemethode zugeordnet werden. Sie zählen nicht zu den klassischen Hochtemperatursynthesen, da sie bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Sie zählen aber auch nicht zu den typischen Niedertemperatursynthesen, da keine herkömmlichen Lösungsmittel verwendet werden. Aus diesem Grund werden sie oft als Methode mit „hybridem“ Charakter beschrieben. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird anhand geeigneter Beispiele ausführlicher auf jede der Synthesemethoden

eingegangen und auf die Besonderheiten hingewiesen.<sup>[113–116]</sup> In Abbildung 7 ist eine Übersicht über die Synthesewege von Chalkogenidometallat-Verbindungen gegeben.

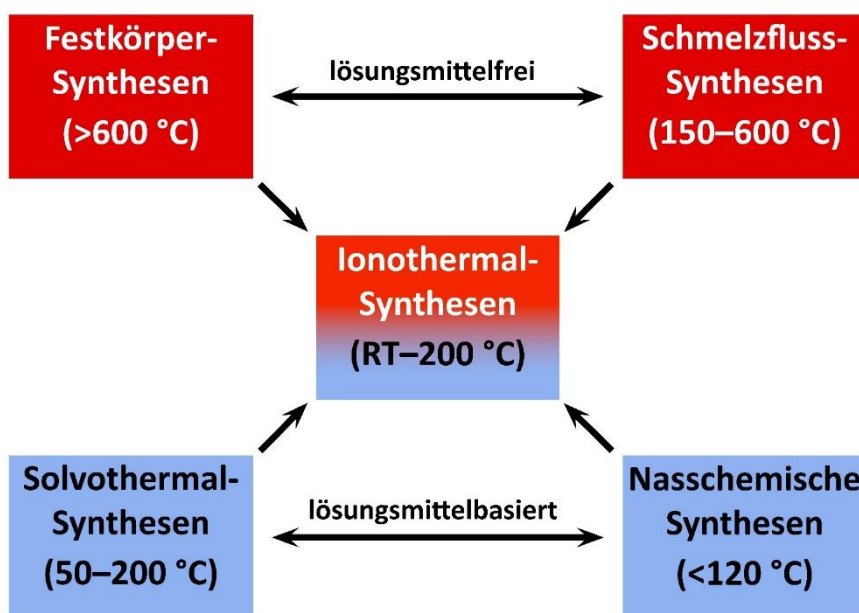


Abbildung 7: Übersicht über die herkömmlichen Synthesewege zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen.

Zudem folgen viele Reaktionen einer von zwei übergeordneten Synthesestrategien: Da gibt es zum einen die *Bottom-up*-Strategie, die ausgehend von diskreten Präkursoren ausgedehnte Netzwerke ausbildet. Zum anderen gibt es die *Top-down*-Strategie, die den Abbau von Netzwerken zu kleineren Einheiten mit niedrigerer Dimension beschreibt.<sup>[117–119]</sup>

### 1.2.1 Hochtemperatursynthesen

Zu den Hochtemperatursynthesen zählen die klassischen Festkörperreaktionen, sowie die Schmelzflusssynthesen. Die Gemeinsamkeiten dieser Synthesestrategien sind die hohe Reaktionstemperatur und ein lösungsmittelfreies Reaktionsgemisch.<sup>[120–122]</sup>

**Festkörperreaktionen** sind eine sehr verbreitete Methode zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen. Bei den Festkörperreaktionen werden die Startmaterialien in geeigneten Reaktionsbehältern (z.B. Kieselglasampullen) vorgelegt und bis zur Schmelze von mindestens einem der Edukte erhitzt. Dabei bedürfen die Festkörperreaktionen sehr hoher Temperaturen (in der Regel >600 °C) und teilweise langen Reaktionszeiten, da die Homogenisierung der Edukte durch eine langsame Diffusion erfolgt. Zur Bildung von Einkristallen wird die Reaktionsmischung häufig durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur (RT) gebracht, was die Reaktionszeit erneut verlängert. Wird das Produkt nicht in einkristalliner Form erhalten, kann es durch Aufreinigungstechniken manchmal isoliert werden. Durch die hohen Temperaturen erfolgt die Bildung der Reaktionsprodukte unter thermodynamischer Kontrolle. Durch Festkörperreaktionen können Verbindungen mit diskreten als auch mit ausgedehnten

Anionenstrukturen erhalten werden, meist mit dicht gepackten Strukturen und Kristallgitterstrukturen mit hoher Symmetrie.<sup>[123,124]</sup> Ein Vorteil der Festkörperreaktion ist die Verwendung von Elementen und/oder binären Salzen als Edukte, was keinen großen Aufwand in der Herstellung bedeutet. Außerdem können die Produkte dieser Reaktionen häufig für nachfolgende Synthesen genutzt werden.<sup>[125,126]</sup>

Durch eine Festkörpersynthese gelang KANATZIDIS *et. al.* die Darstellung von fünf Lithium-Thioannaten mit der Summenformel  $\text{Li}_2[\text{MSn}_3\text{S}_8]$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ). Alle fünf Verbindungen kristallisieren im Spinnelltyp in der kubischen Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ . Die Struktur kann als kubisch-innenzentriertes Gitter beschrieben werden. Dabei liegt eine Mischbesetzung im Oktaeder-Zentrum zwischen  $\text{M}:\text{Sn}$  in einem Verhältnis 1:3 vor. Die Li-Atome sind tetraedrisch von S-Atomen umgeben. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur im Festkörper ist in Abbildung 8 gegeben.<sup>[127]</sup>

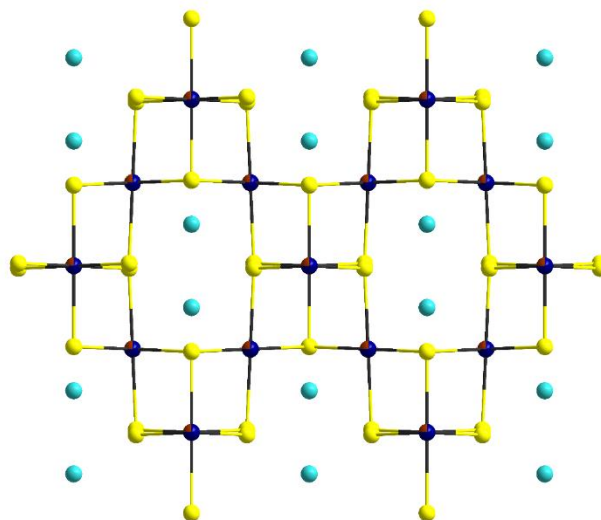


Abbildung 8: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Li}_2[\text{FeSn}_3\text{S}_8]$ . Farbcode: Sn = blau, Fe = rotbraun, S = gelb, Li = türkis.<sup>[127]</sup>

**Schmelzflusssynthesen** laufen ähnlich wie die Festkörperreaktionen bei erhöhten Temperaturen ab (200–600 °C). Bei dieser Methode werden sogenannte Flussmittel eingesetzt, um durch die Bildung von eutektischen Gemischen die Reaktionstemperatur herabzusetzen. Gleichzeitig handelt es sich bei den Flussmitteln zumeist um stark polarisierende Salzschnmelzen, die die Löslichkeit der Startmaterialien erhöhen. Dabei kann zwischen reaktiven und nicht-reaktiven Flussmitteln unterschieden werden. Bei den reaktiven Flussmitteln werden diese ganz oder teilweise in das Reaktionsprodukt eingebaut, während die nicht-reaktiven Flussmittel nach der Reaktion gewaschen werden können und nicht in das Produkt eingebaut werden. Klassische Flussmittel sind Halogenide oder Polychalkogenide.<sup>[128]</sup> Hier werden häufig Strukturen mit vergleichsweise niedriger Symmetrie und Dichte erhalten. Die mittleren Temperaturen ermöglichen das Abfangen kinetischer, metastabiler und/oder nanoporöser Produkte.<sup>[38,129]</sup> So konnte in einigen Beispielen auch gezeigt werden, dass durch Schmelzflusssynthesen thermodynamisch stabile

Produkte gebildet werden können, die durch die Festkörperreaktionen nicht dargestellt werden können, da der Zersetzungspunkt der Phase bei der höheren Reaktionstemperatur schon überschritten wäre.<sup>[130]</sup>

Mit  $K_2S_3$  als Flussmittel gelang KANATZIDIS *et. al.* die Synthese eines neuen ternären Sulfidocuprats mit der Summenformel  $K_3[Cu_4S_4]$ . Die Verbindung besteht aus trigonalen Doppelpyramiden  $\{Cu_2S_3\}$ , die zu 1D-Ketten vernetzt sind. Als Gegenionen fungieren  $K^+$ -Kationen. In Abbildung 9 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur im Festkörper dargestellt.<sup>[131]</sup>

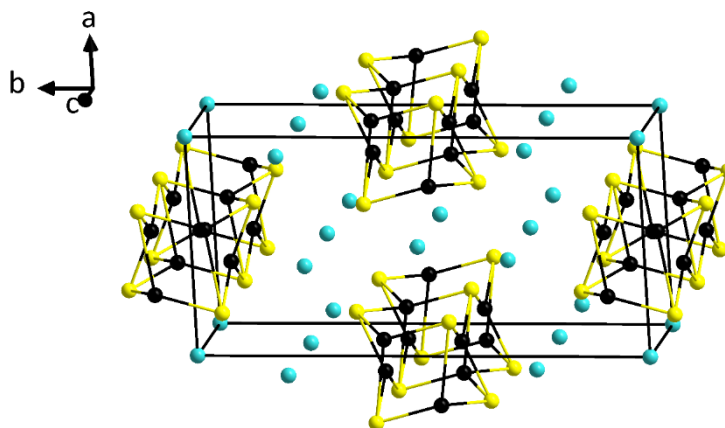


Abbildung 9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $K_3[Cu_4S_4]$ . Farbcode: Cu = schwarz, S = gelb, K = türkis.<sup>[131]</sup>

### 1.2.2 Niedertemperatursynthesen

Zu den Niedertemperatursynthesen zählen die nass-chemischen Synthesen, sowie die Solvothermalverfahren. Beide zeichnen sich durch die Verwendung von Lösungsmitteln und damit einhergehend vergleichsweise niedrigen Temperaturen aus.<sup>[132,133]</sup>

**Nass-chemische Synthese** sind hinsichtlich der Temperatur durch das verwendete Lösungsmittel eingeschränkt. Da bei dieser Methode ein Lösungsmittelüberschuss verwendet wird, werden vorwiegend diskrete<sup>[48,64,134–138]</sup> und Chalkogenidometallat-Verbindungen mit anionischen 1D-Ketten<sup>[139]</sup> erhalten.<sup>[140–142]</sup>

In einem Wasser-Methanol-Gemisch gelang DEHNEN *et. al.* erstmals die nass-chemische Synthese von einer Verbindung mit einem diskreten P1-Sulfidometallat-Cluster –  $[Mn_4(\mu_4-S)(SnS_4)_4]^{10-}$ . Als Gegenionen fungieren  $Cs^+$ -Kationen im Verband mit Lösungsmittelmolekülen. In Abbildung 10 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wassermoleküle nicht dargestellt.<sup>[48]</sup>

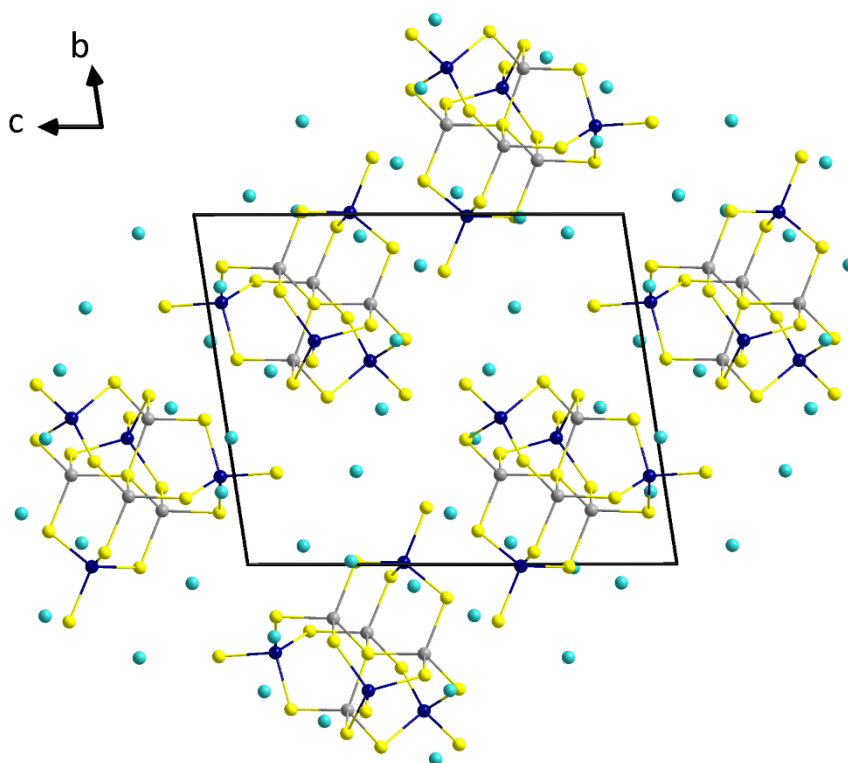


Abbildung 10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Verbindung  $\text{Cs}_{10}[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-S})(\text{SnS}_4)_4] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Farbcode: Sn = blau, Mn = grau, S = gelb, Cs = türkis. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wassermoleküle nicht gezeigt.<sup>[48]</sup>

In jüngerer Zeit wurden auch **Solvothermalsynthesen** zur Synthese von Chalkogenidometallat-Verbindungen genutzt. Bei dieser Methode werden relativ einfache Reagenzien (z. B. Elemente und Salze) in einem geeigneten Lösungsmittel bei mäßig hoher Temperatur (100–400 °C) und Druck zur Reaktion gebracht.<sup>[133,143–145]</sup> Die Reaktionstemperatur wird dabei höher als die Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels gewählt, damit ein überkritisches Reaktionsmedium erzeugt wird, was die Löslichkeit der Reaktanden erhöht. Je nach Art des verwendeten Lösungsmittels wird zwischen hydrothermal<sup>[146,147]</sup> (Wasser), methanolothermal<sup>[148,149]</sup> (Methanol), aminothermal<sup>[150,151]</sup> (Amine), ammonothermal<sup>[152,153]</sup> (Ammoniak) und hydrazinothermal<sup>[154,155]</sup> (Hydrazin) unterschieden. Als Reaktionsgefäße dienen Teflon oder Borosilikatglas-Einsätze, die in Stahlautoklaven eingeführt werden, um den entstehenden Druck entgegenzuwirken. Trotz der Stahlautoklaven birgt der enorme Druck ein gewisses Sicherheitsrisiko.<sup>[145,156–159]</sup> Wie auch bei der nasschemischen Synthese wird bei Solvothermalreaktionen häufig der Einbau von Lösungsmittelmolekülen in die Struktur beobachtet. Durch Solvothermalsynthesen können Verbindungen mit diskreten<sup>[160,161]</sup>, 1D-,<sup>[162]</sup> 2D-<sup>[163]</sup> und 3D-Anionenstrukturen<sup>[164]</sup> erhalten werden.

Durch die Reaktion von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , Ag,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und S in  $\text{N}_2\text{H}_4$  gelang Liu *et. al.* die Synthese von den beiden Sulfidoantimonat-Verbindungen  $\text{Ba}[\text{AgSbS}_3]$  und  $\text{Ba}[\text{AgSbS}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die beiden Verbindungen weisen trotz gleicher Zusammensetzung (mit Ausnahme des zusätzlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls pro Formeleinheit im Letzteren) unterschiedliche Strukturen auf.  $\text{Ba}[\text{AgSbS}_3]$  basiert auf einem



geschichteten 2D- $\{[Ag_2Sb_2S_6]^{4-}\}$ -Netzwerk, in dem die Hohlräume von  $Ba^{2+}$ -Kationen besetzt sind. Das Netzwerk besteht aus endlosen  $[Ag_2S_4]_n$ -Ketten, die durch trigonal-pyramidale  $\{SbS_3\}$ -Einheiten miteinander verknüpft sind (Abbildung 11a).  $Ba[AgSbS_3] \cdot H_2O$  enthält dagegen ein 3D- $\{[Ag_2Sb_2S_6]^{4-}\}$ -Gerüst, in dessen Kanälen  $Ba^{2+}$ -Ionen und  $H_2O$ -Moleküle untergebracht sind. Das  $\{[Ag_2Sb_2S_6]^{4-}\}$ -Gerüst wird durch zickzackförmige  $\{Ag_2S_3\}_n$ -Ketten aufgebaut, die wiederum durch  $\{SbS_3\}$ -Pyramiden miteinander verbunden sind (Abbildung 11b).<sup>[165]</sup>

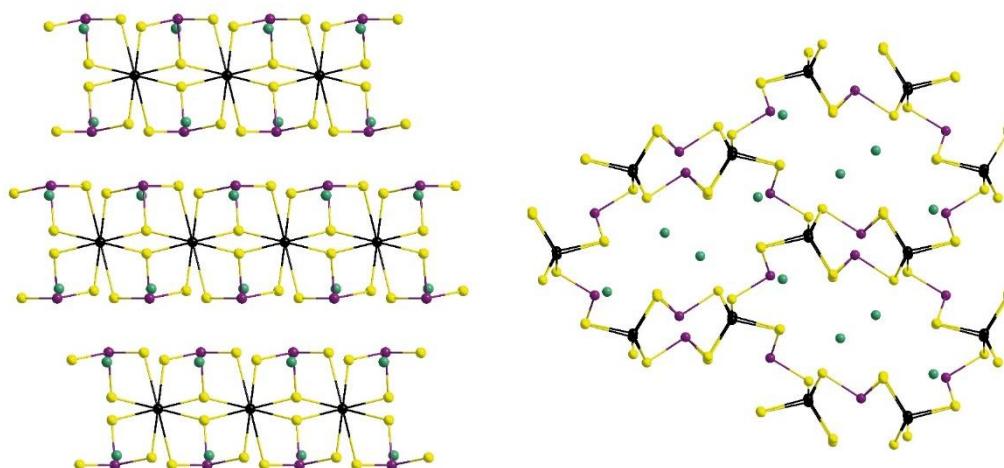


Abbildung 11: a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von  $Ba[AgSbS_3]$  im Festkörper. Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. b) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von  $Ba[AgSbS_3] \cdot H_2O$  im Festkörper. Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Farbcode: Ag = schwarz, Sb = lila, S = gelb, Ba = dunkelgrün. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Wassermoleküle nicht dargestellt.<sup>[165]</sup>

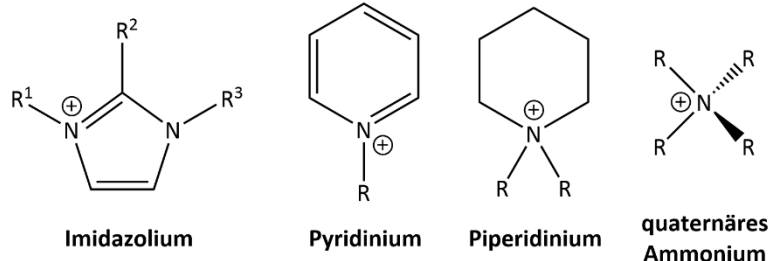
### 1.2.3 Ionothermalsynthesen

Die **Ionothermalsynthesen** grenzen sich von den herkömmlichen Synthesemethoden für Chalkogenidometallat-Verbindungen ab. Zum einen werden Ionothermalsynthesen bei moderaten Temperaturen (RT–200 °C) durchgeführt, wodurch sie nicht zu den Hochtemperatursynthesen zählen. Zum anderen wird bei dieser Methode aber kein klassisches Lösungsmittel verwendet, sondern sogenannte ionische Flüssigkeiten (ILs).<sup>[114,166–170]</sup>

Chemisch gesehen handelt es sich bei ILs um Salze mit einer niedrigen Schmelztemperatur (definitionsgemäß unterhalb von 100 °C).<sup>[171]</sup> Diese basiert auf einer ungünstigen Kristallstruktur, die mit einer niedrigen Gitterenergie einhergeht. Um dieses zu gewährleisten, sind besondere Kombinationen und Typen von Kationen und Anionen als Bestandteile von ILs nötig. Während die Anionen zumeist schwach koordinierend sind (Halogenide, Borate, Phosphate, Sulfonate und Imide), bestehen die Kationen hingegen aus organischen Molekülonen mit alkylierten Heteroatomen (Imidazolium, Pyridinium, Piperidinium, quaternäres Ammonium). In Abbildung 12 ist eine Übersicht über klassische Kationen und Anionen von ILs gegeben.<sup>[172–174]</sup> Der erste systematische Bericht über niedrig-schmelzende Salze war WALDENS bahnbrechende Arbeit über Ethylammoniumnitrat (Schmelztemperatur: 12,1 °C) im Jahr 1914.<sup>[175]</sup> Allerdings wurde die

Verbindung damals noch nicht als „ionische Flüssigkeit“ bezeichnet; dieser Begriff wurde solchen niedrigschmelzenden Salzen erst 30 Jahre zugewiesen.<sup>[176]</sup> Ionische Flüssigkeiten (ILs) erfahren in vielen Forschungsbereichen zunehmendes Interesse, neben der Ionothermalsynthese<sup>[177]</sup> vorwiegend im Bereich der Katalyse,<sup>[178–181]</sup> der Umwelttechnik<sup>[182–184]</sup> und in der Elektrochemie.<sup>[185–187]</sup>

#### Kationen:



#### Anionen:

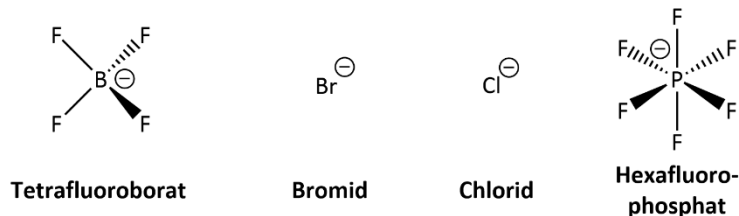


Abbildung 12: Übersicht über typische Kationen und Anionen für ILs.<sup>[188]</sup>

Im Vergleich zu klassischen Lösungsmitteln bieten ILs aufgrund ihres niedrigeren Dampfdrucks, geringerer Toxizität, höherer thermischer Stabilität und exzellentem Lösungsvermögen hervorragende Umgebungen für die effektive und nachhaltige Herstellung neuartiger kristalliner Materialien.<sup>[189–191]</sup> Außerdem können ILs durch die verschiedenen Kationen und Anionen und deren Kombination als „maßgeschneidertes Lösungsmittel“ verwendet werden.<sup>[192]</sup> Des Weiteren ist auch die Modifikation der einzelnen Bestandteile der ILs möglich, zum Beispiel durch die Variation der Substituenten am Kation. Dabei können die ILs gleichzeitig die Rolle des Reaktionsmediums und die eines strukturdirektierenden Reagenz übernehmen.<sup>[114,193–195]</sup> Durch Ionothermalsynthesen können diskrete,<sup>[196]</sup> 1D-,<sup>[197]</sup> 2D-,<sup>[198]</sup> und 3D-Chalkogenidometallat-Anionen<sup>[199]</sup> dargestellt werden.

Für die Synthese ungewöhnlicher Chalkogenidometallat-Verbindungen haben sich ILs mit imidazoliumbasierten Kation als sehr erfolgreich erwiesen.<sup>[102,200–203]</sup> So konnte DEHNEN *et. al.* zeigen, dass finite Cluster-Oligomere mit supertetraedrischer Architektur durch Ionothermalsynthesen in imidazoliumbasierten ILs gezielt dargestellt werden können. Ausgehend vom T2-artigen [Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>-Anion in der Verbindung K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]·3H<sub>2</sub>O konnten erstmalig ein Dimer in der Verbindung (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>6</sub>[Ge<sub>8</sub>Se<sub>10</sub>] und ein Tetramer in der Verbindung (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>8</sub>[Ge<sub>18</sub>Se<sub>36</sub>] synthetisiert werden. Die Strukturen der drei Anionen im Festkörper sind in Abbildung 13 dargestellt. Die Oligomere weisen geringere durchschnittliche negative Ladungen auf (bezogen auf die T2-Einheit). Die Salze der Anionen können aus diesen Gründen in herkömmlichen Lösungsmitteln wie

Dimethylformamid (DMF) gelöst werden. Durch Electrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-Messungen) konnte nachgewiesen werden, dass die unzerstörten Cluster-Oligomere in Lösung überführt werden und in die Gasphase transferiert werden können.<sup>[202]</sup>

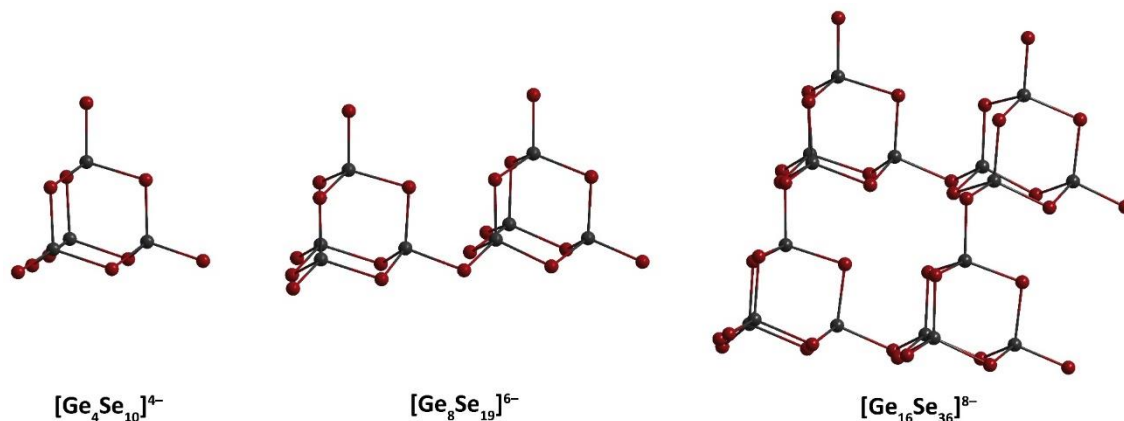


Abbildung 13: Anionenmotive von  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ ,  $[\text{Ge}_8\text{Se}_{19}]^{6-}$  und  $[\text{Ge}_{16}\text{Se}_{36}]^{8-}$ . Farbcode: Ge = dunkelgrau, Se = dunkelrot.<sup>[202]</sup>

Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis konnte aus der Reaktion von  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in der ebenfalls imidazoliumbasierten IL  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  erhalten werden. Das Anion in der resultierenden Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Sn}_{36}\text{Ge}_{24}\text{Se}_{132}]$  besteht aus zwei Bausteinen:  $\{\text{Ge}_3\text{Se}_9\}$  und  $\{\text{Sn}_6\text{Se}_{18}\}$  (Abbildung 14a und b). Die beiden Bausteine sind über verbrückende  $\mu$ -Se-Atome verbunden. Das Anion  $[\text{Sn}_{36}\text{Ge}_{24}\text{Se}_{132}]^{24-}$  besitzt eine sphärische Struktur (Abbildung 14c). Die Kavität hat, unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien der inneren Atome, einen Durchmesser von ca. 11,6 Å, was einem inneren Volumen von 820 Å<sup>3</sup> entspricht. Das Polyanion stellt bis heute den größten bekannten, diskreten Cluster dar, der nur aus Atomen schwerer Hauptgruppenelemente besteht, sowohl was seine Größe als auch die Anzahl der beteiligten Atome betrifft. Das Salz ist in der Lage, elementares Iod aufzunehmen und zu spalten.<sup>[102,103]</sup>

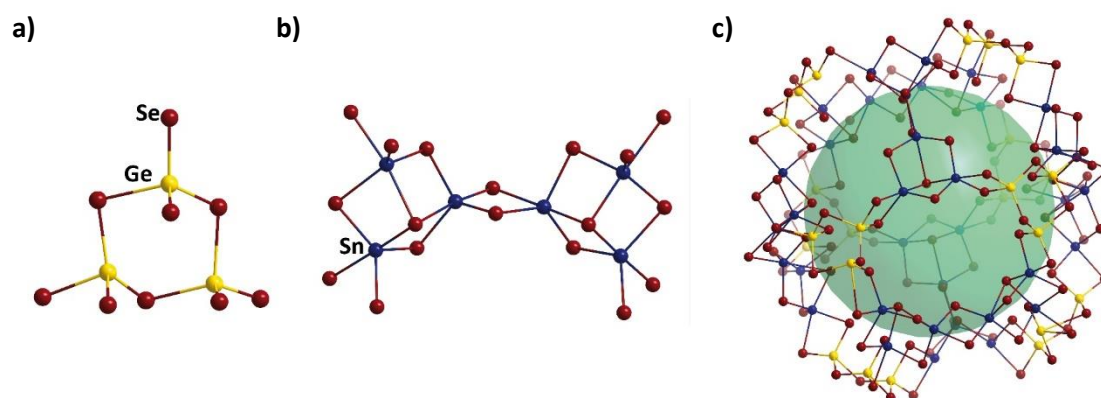


Abbildung 14: Bausteine des  $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$ -Anions: a)  $\{\text{Ge}_3\text{Se}_9\}$  und b)  $\{\text{Sn}_6\text{Se}_{18}\}$ . c) Das Polyanion  $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$ . Die Kavität ist als grüner, halbtransparenter Ball dargestellt. Alle Atome sind im *ball-and-sticks* Modus dargestellt. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb.<sup>[102,103]</sup>

## 1.3 Eigenschaften von Chalkogenidometallat-Verbindungen

Im folgenden Kapitel sollen die anwendungsrelevanten Eigenschaften aus chemischer und physikalischer Perspektive anhand von ausgewählten Chalkogenidometallat-Verbindungen vorgestellt und diskutiert werden.

### 1.3.1 Chemische Eigenschaften

Da der Zugang zu sauberem Wasser eine zentrale Herausforderung für die kommenden Jahrzehnte darstellt, ist die Entfernung von Schwermetallkationen, insbesondere von radioaktiven Kationen, zur Erzeugung von Trink- und Säuberung von Abwasser für Länder auf der ganzen Welt wichtig. Dadurch ist die Entwicklung von neuen Materialien mit Ionenaustausch- und Ionen-transport-Fähigkeit weiter ins Forschungsinteresse gerückt.<sup>[204–207]</sup> Für beide Anwendungsbereiche stellt die Klasse der Zeolithe geeignete Materialien bereit.<sup>[208–210]</sup> Dennoch sollten auch Verbindungen mit Chalkogenidometallat-Anionen auf diese materialwissenschaftlichen Eigenschaften hin untersucht werden. Zum einen haben sich Verbindungen mit offenem Gerüst auf Chalkogenidometallat-Basis aufgrund der (nach dem HSAB-Konzept)<sup>[211]</sup> relativ „weichen“ Oberfläche bereits als gute Kandidaten für die Entfernung von entsprechenden „weichen“ Metallkationen wie  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cs}^+$  aus Abwässern erwiesen.<sup>[212–216]</sup> Zum anderen sind die Strukturen der Chalkogenidometallat-Verbindungen durch die Wahl der jeweiligen Grundbausteine gut modifizierbar, wodurch unter anderem die Porengröße sehr variabel ist.<sup>[217–220]</sup>

Die Thiostannat-Verbindung  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{4/3}(\text{Me}_3\text{NH})_{2/3}[\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$  wurde in Form hellgelber hexagonaler Kristalle erhalten (siehe Abbildung 15a) und besitzt eine bereits bekannte 2D-Schichtstruktur. 2015 wurde das Material als ausgezeichneter Ionenaustauscher für  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Sr}^{2+}$

bestätigt. Dabei wurden diese Kationen ausgewählt, da die beiden radioaktiven Isotope  $^{137}\text{Cs}$  und  $^{90}\text{Sr}$  ein großes Vorkommen aufweisen und somit aus umwelttechnischer Sicht gebunden werden müssen. Das Anionengerüst der Verbindung besteht aus verknüpften Defektheterokuban-Einheiten. Sechs dieser Einheiten formen einen Makrozyklus, der mit anderen Zyklen zusammen eine schichtartige Bienenwabenstruktur bildet (siehe Abbildung 15b und c). Als Gegenionen fungieren  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)^+$ - und  $(\text{Me}_3\text{NH})^+$ -Kationen. In den Ionenaustauschexperimenten sanken die Konzentrationen der  $\text{Cs}^+$ - (128 ppm) und  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen (44,31 ppm) stark und erreichten ihr Austauschgleichgewicht innerhalb von 5 Minuten bei 65 °C (Abbildung 15d). Damit laufen die  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionenaustauschreaktionen viel schneller ab als bei den meisten anderen Ionenaustauschern, einschließlich des Vanadosilikats, das als eines der wirksamsten  $\text{Cs}^+$ -Entferner gilt.<sup>[221]</sup> Bemerkenswert ist außerdem, dass die maximalen Austauschkapazitäten für  $\text{Cs}^+$  (408,91  $\text{mg g}^{-1}$ ) und  $\text{Sr}^{2+}$  (65,19  $\text{mg g}^{-1}$ ) auf einem relativ hohen Niveau stattfinden. Dies kann sogar in einen breiten pH-Bereich ( $\text{pH} = 0,7\text{--}12,7$ ) erreicht werden.<sup>[222]</sup>

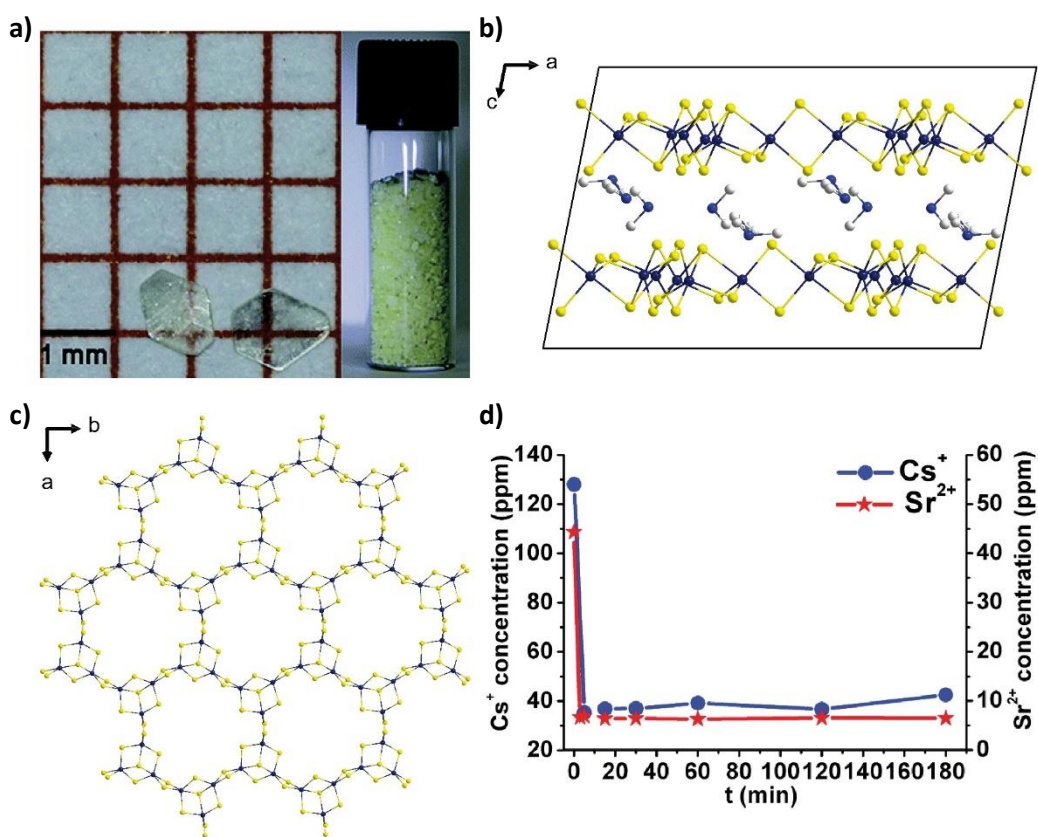


Abbildung 15: a) Einkristalle und Bulk-Material der Verbindung  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{4/3}(\text{Me}_3\text{NH})_{2/3}[\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ . b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{4/3}(\text{Me}_3\text{NH})_{2/3}[\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$  mit Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. c) Ausschnitt aus dem Anionenmotiv  $[\text{Sn}_3\text{S}_7]^{2-}$  mit Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. d) Kinetik der  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionenaustauschreaktionen, aufgetragen als  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{Sr}^{2+}$ -Konzentration (ppm) gegen die Zeit  $t$  (min). Farbcode der Atome: Sn = blau, S = gelb, C = grau, N = hellblau. Die H- und O-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.<sup>[222]</sup>

Im Jahr 2021 wurden die zwei Verbindungen  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{Sn}_3\text{S}_7]$  (siehe Abbildung 16a) und  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0,75}(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{1,25}[\text{Sn}_3\text{S}_7]$  (siehe Abbildung 16b) veröffentlicht, die ebenfalls auf der 2D-Schichtstruktur von  $[\text{Sn}_3\text{S}_7]^{2-}$  basieren. In diesen Verbindungen agieren  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$  und

Kationen der ionischen Flüssigkeiten (siehe Kapitel 1.2.3) als Gegenionen. Diese beiden Materialien fangen nicht nur  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Sr}^{2+}$  ein, sondern zusätzlich auch  $\text{Eu}^{3+}$ -Kationen. Beide Verbindungen weisen eine hohe Austauschkapazität und eine schnelle Kinetik für diese Ionen über einen breiten pH-Bereich auf. So betragen die Austauschkapazitäten für die Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{Sn}_3\text{S}_7]$  266,54  $\text{mg g}^{-1}$  für  $\text{Cs}^+$ , 59,41  $\text{mg g}^{-1}$  für  $\text{Sr}^{2+}$  und 58,4  $\text{mg g}^{-1}$  für  $\text{Eu}^{3+}$ . Die Austauschkapazität für die Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0,75}(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{1,25}[\text{Sn}_3\text{S}_7]$  liegt bei  $\text{Cs}^+$  mit 109,68  $\text{mg g}^{-1}$  unter der Kapazität der vorherigen Verbindung. Die Kapazitäten für  $\text{Sr}^{2+}$  (57,81  $\text{mg g}^{-1}$ ) und  $\text{Eu}^{3+}$  (61,5  $\text{mg g}^{-1}$ ) hingegen liegen im gleichen Bereich wie die Kapazitäten von  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{Sn}_3\text{S}_7]$ . Die Kinetik der Ionenaustauschreaktionen hinsichtlich der jeweiligen Kationen sind in Abbildung 16c–9e dargestellt. Insgesamt zeigen beide Verbindungen bessere Austauschkapazitäten als die Verbindung  $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_{4/3}(\text{Me}_3\text{NH})_{2/3}[\text{Sn}_3\text{S}_7] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ . Der Einbau von IL-Kationen, der eine relativ niedrige Gitterenergie der Feststoffe zur Folge hat, scheint den Ionenaustauschprozess deutlich zu erleichtern.<sup>[223,224]</sup>

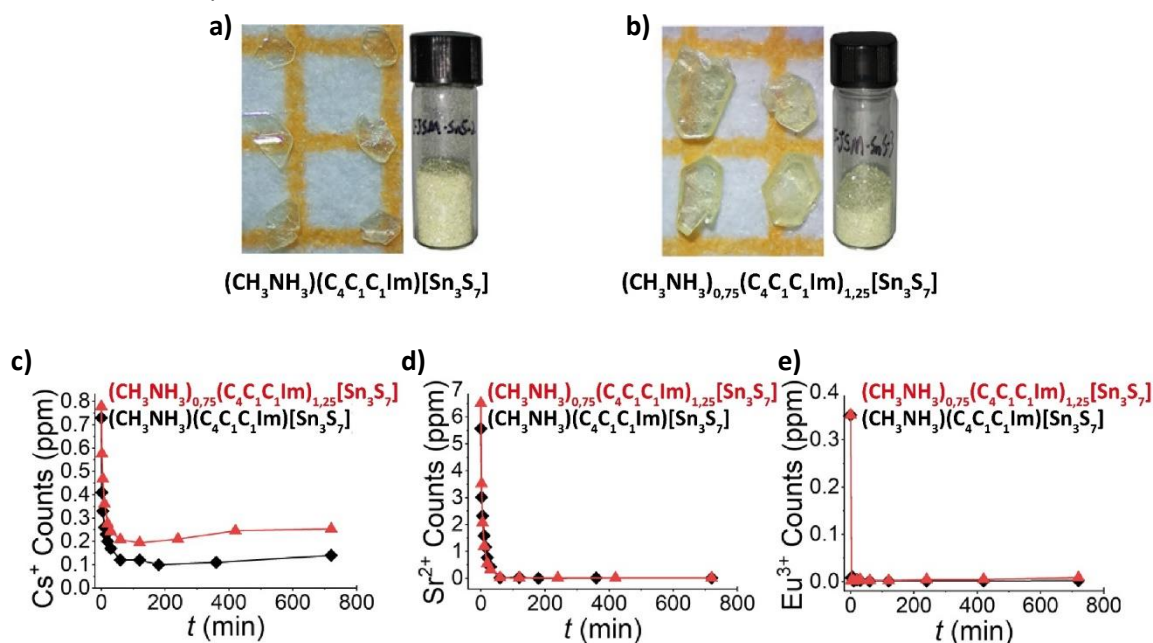


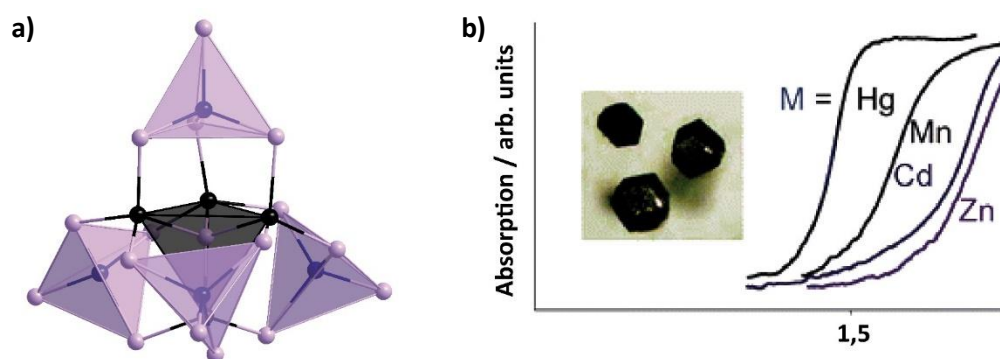
Abbildung 16: a) Einkristalle und Bulk-Material der Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{Sn}_3\text{S}_7]$ . b) Einkristalle und Bulk-Material der Verbindung  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0,75}(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{1,25}[\text{Sn}_3\text{S}_7]$ . c) Kinetik der  $\text{Cs}^+$ - d)  $\text{Sr}^{2+}$ - und e)  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionenaustauschreaktionen, aufgetragen als  $\text{Cs}^+$ -,  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Konzentration (ppm) gegen die Zeit  $t$  (min).<sup>[224]</sup>

### 1.3.2 Physikalische Eigenschaften

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Chalkogenidometallat-Verbindungen werden durchgeführt, um deren Potenzial für technische Anwendungen als Halbleiter, Photolumineszenz- und/oder Photokatalyse-Materialien zu bewerten. Außerdem ermöglichen diese Untersuchungen eine gezielte Anpassung und Optimierung der Materialien für die spezifische Anwendung.<sup>[213,225,226]</sup>



Die Halbleitereigenschaften können durch Variation der Elementkombinationen präzise abgestimmt werden. Im Jahr 2006 gelang der Arbeitsgruppe DEHNEN die Synthese der Verbindungen  $K_{10}[M_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  mit  $M = \text{Mn, Zn, Cd, Hg}$ . Die Verbindungen bestehen aus einem P1-Cluster  $[M_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]^{10-}$  und als Gegenionen agieren die  $\text{K}^+$ -Kationen. Des Weiteren kokristallisieren zwanzig Wassermoleküle in der Struktur. In Abbildung 17a ist die Anionenstruktur im Festkörper dargestellt. Untersuchungen der optischen Bandlücke zeigen, dass alle Verbindungen optische Absorptionsenergien im Halbleiterbereich aufweisen.<sup>[227]</sup> Durch Variation des Übergangsmetalls kann die optische Bandlücke fein justiert werden, was durch UV-Vis-spektroskopische (UV-Vis-) Messungen bestätigt wurde (Abbildung 17b).<sup>[228]</sup>



**Abbildung 17:** a) Die Anionenstruktur von  $[M_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]^{10-}$  im Festkörper, die T1-Tetraeder sind lilafarben dargestellt, während der inverse T1-Cluster in schwarz gezeigt ist. Farbcode: Metall-Atome = schwarz, Te = lila. b) Mikroskopische Aufnahme der Verbindung  $K_{10}[\text{Mn}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  und UV-Vis-Spektren der Verbindungen  $K_{10}[M_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Hg, Mn, Cd, Zn}$ ).<sup>[228]</sup>

Die Nutzung von Sonnenlicht für photokatalytische Prozesse gelang erstmalig vor drei Jahrzehnten. Heutzutage wird insbesondere die Wasserspaltung zur Erzeugung von Wasserstoff als saubere und wiederverwertbare Energiequelle von vielen Forschungsgruppen untersucht.<sup>[229]</sup> Im Jahr 1979 berichteten HONDA *et. al.*, dass die Photoreduktion von  $\text{CO}_2$  unter Verwendung eines Photokatalysators wie  $\text{TiO}_2$  möglich ist.<sup>[230]</sup> Der  $\text{CO}_2$ -Photoreduktionskatalyse wurde besonders in den letzten Jahren aufgrund der steigenden  $\text{CO}_2$ -Emissionen, die zur globalen Erwärmung beitragen, große Aufmerksamkeit geschenkt.<sup>[231–233]</sup> Chalkogenidometallat-Verbindungen wurden in der Vergangenheit häufig als effektive Photokatalysatoren für die umweltfreundliche Wasserstoffentwicklung aus Wasser<sup>[234]</sup>, zur Photoreduktion von  $\text{CO}_2$ <sup>[235]</sup> und für den Abbau von Farbstoffen<sup>[236]</sup> eingesetzt.<sup>[237–239]</sup> Auf diesen Gebieten stellen Chalkogenidometallat-Verbindungen aufgrund ihrer kleinen HOMO-LUMO-Gaps eine bessere Alternative gegenüber Zeolith-Verbindungen dar.<sup>[3,6,240]</sup>

Zur Wasserstoffentwicklung aus Wasser wurden die drei Verbindungen  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_9[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{S}_{31}\text{Cl}_4]$ ,  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_9[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{S}_{13}\text{Se}_{18}\text{Cl}_4]$  und  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_9[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{Se}_{31}\text{Cl}_4]$  analysiert. Die Verbindungen sind isostrukturell und weisen einen T4-Cluster der Zusammensetzung  $[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{Ch}_{31}\text{Cl}_4]^{9-}$  ( $\text{Ch} = \text{S, Se}$ ) auf. Die IL-Kationen agieren als Gegenionen, um die negative Ladung auszugleichen. In Abbildung 18a ist das Anionenmotiv der S-basierten Verbindung abgebildet. Um photokatalytische Untersuchungen durchzuführen, wurde zunächst die Löslichkeit der drei Salze in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln getestet. Die Kristalle der

Verbindungen  $(C_4C_1C_1Im)_9[Cd_3In_{17}S_{13}Se_{18}Cl_4]$  und  $(C_4C_1C_1Im)_9[Cd_3In_{17}Se_{31}Cl_4]$  lösen sich demnach gut in Dimethylsulfoxid (DMSO), während Kristalle auf Basis des  $[Cd_3In_{17}S_{31}Cl_4]^{9-}$ -Clusteranions keine Löslichkeit in DMSO zeigen. Für die photokatalytischen Experimente wurde Pt als Co-Katalysator zugegeben. Triethanolamin wurde als Elektronendonator<sup>[241]</sup> zugesetzt.<sup>[242–244]</sup> Die Verbindungen in Lösung bewirkten insgesamt eine bessere  $H_2$ -Entwicklung als die ungelösten Kristalle. Dies kann damit erklärt werden, dass die gelösten und damit isolierten  $[Cd_3In_{17}S_{13}Se_{18}Cl_4]^{9-}$ - und  $[Cd_3In_{17}Se_{31}Cl_4]^{9-}$ -Anionen besser zugänglich sind als im entsprechenden Salz. Die Anionen wirken hier als Lichtabsorber. Nach der Bestrahlung treten die photogenerierten Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband über, bevor sie von Pt als Co-Katalysator weiter eingefangen werden. Hier kann  $H^+$  zu  $H_2$  reduziert werden. Bei dieser Reaktion dient Triethanolamin als Reduktionsmittel, um die durch das Licht erzeugten Löcher zu eliminieren und auf diese Weise die photokatalytische  $H_2$ -Erzeugung zu ermöglichen. Als Nebenprodukte entstehen dabei 2-Hydroxyethanal und 2,2'-Azandiylbis(ethan-1-ol). Des Weiteren waren die Lösungen für mindestens 50 Stunden stabil, was durch Zyklusexperimente bestätigt wurde (siehe Abbildung 18b).<sup>[3,245]</sup>

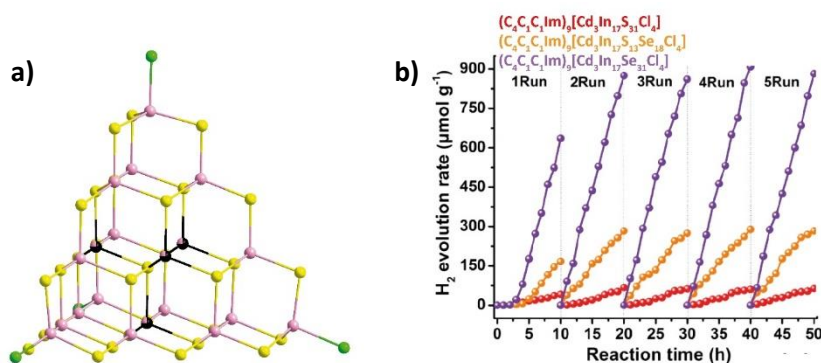


Abbildung 18: a) Anionenmotiv von  $[Cd_3In_{17}S_{31}Cl_4]^{9-}$  im Festkörper. Farbcode der Atome: In = rosa, Cd = schwarz, S = gelb, Cl = grün. b) Zyklisierungsexperimente der  $H_2$ -Entwicklung für alle drei Verbindungen.<sup>[3]</sup>

Zum Photoabbau von organischen Schadstoffen wurden die Lösungen der Cluster  $[In_{10}Ch_{16}Cl_3(C_4C_1Im)]^{5-}$  ( $Ch = S, S_{7,12}Se_{8,88}, Se$ , und  $Se_{13,8}Te_{2,2}$ ,  $Im = Imidazol$ ) untersucht. Dazu wurde die Photodegradationsaktivität gegenüber Methylorange unter Bestrahlung von UV- und sichtbarem Licht getestet. Die Cluster sind isostrukturell und nur das Chalkogen-Verhältnis wurde variiert. Die Anionen stellen einen diskreten T3-Cluster der Form  $[In_{10}Ch_{16}Cl_3(C_4C_1Im)]^{5-}$  dar, der in Abbildung 19a abgebildet ist. Mit einem Methylorange-Abbau von fast 95,4 % in 80 Minuten zeigt die Verbindung mit  $Ch = S$  die höchste photokatalytische Aktivität unter UV-Bestrahlung. Die Verbindungen mit  $Ch = Se$  und einer Mischung aus S und Se erreichen ungefähr das gleiche Ergebnis in 120 Minuten. Die Verbindung mit einer Mischung aus Se und Te konnte in 120 Minuten lediglich 69,4 % des Methyloranges abbauen (Abbildung 19b). Bemerkenswert ist, dass die Photodegradations-effizienz dieser Verbindungen bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht völlig unterschiedlich war. Die Verbindungen mit  $Ch = S, S/Se, Se$  bzw.  $Se/Te$  zersetzten Methylorange zu 4,36 %, 7,72 %, 86,4 % bzw. 94,1 % in drei Stunden (Abbildung 19c). Insgesamt zeigen alle Proben bessere katalytische Aktivitäten unter UV-Bestrahlung. Die



Autoren führten ihre Ergebnisse auf unterschiedliche Bandstrukturen als Folge der verschiedenen Verhältnisse der beteiligten Chalkogenidkomponenten zurück.<sup>[246]</sup>

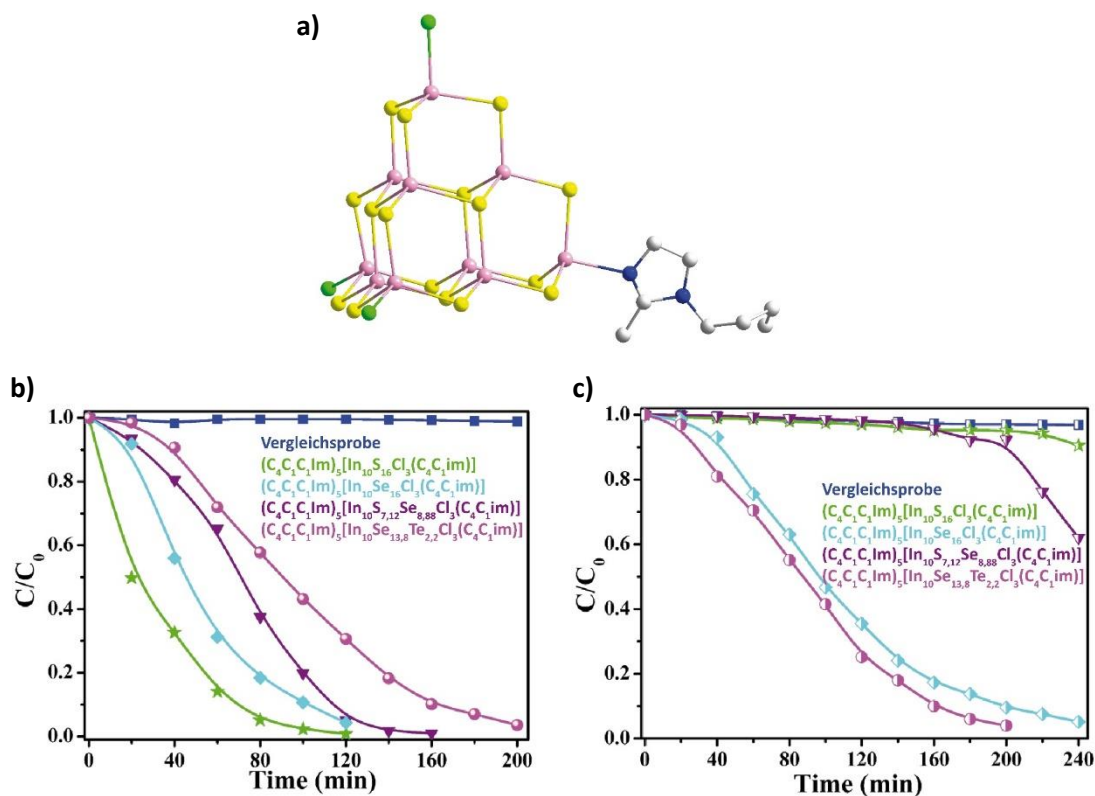


Abbildung 19: a) Anionenstruktur von  $[\text{In}_{10}\text{S}_{16}\text{Cl}_3(\text{C}_4\text{C}_1\text{im})]^{5-}$  im Festkörper. Farbcode der Atome: In = rosa, Cd = schwarz, S = gelb, Cl = grün, C = grau, N = hellblau. Photokatalytischer Abbau von Methylorange als normierte Konzentrationsänderung  $C/C_0$  als Funktion der Bestrahlungszeit in Minuten b) unter UV-Licht und c) unter sichtbarem Licht.<sup>[246]</sup>

Obwohl das Anwendungspotenzial von Verbindungen auf Chalkogenidometallat-Basis in den Bereichen der Photokatalyse und der Halbleitermaterialien bereits seit fast zwei Jahrzehnten diskutiert wird, befindet sich die Erforschung ihrer Eigenschaften in Bezug auf Frequenzverdopplung (*Second Harmonic Generation*, SHG) und magnetische Eigenschaften noch nicht lange im Fokus der Forschung.<sup>[247–250]</sup>

Für SHG-Messungen wurden die beiden isostrukturellen Verbindungen  $\text{AMn}[\text{As}_3\text{S}_6]$  mit  $\text{A} = \text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$  herangezogen. Der anionische Teil der Verbindungen besteht aus trigonal pyramidalen  $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Anionen. Diese trimerisieren durch zwei verbrückende S-Atome mit zwei weiteren Pyramiden zu einer zyklischen  $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Dreieckspyramide (siehe Abbildung 20a). Die  $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Einheiten wiederum sind über  $\{\text{MnS}_6\}$ -Oktaeder verknüpft, sodass ein *quasi*-zweidimensionales Netzwerk entsteht (siehe Abbildung 20b). Die auf  $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Clusteranionen basierenden Verbindungen weisen aufgrund ihrer nicht-zentrosymmetrischen Natur (Raumgruppe  $R3$ ) ein starkes SHG-Signal auf. Bei der Bestrahlung mit einem 1064 nm-Laser erzeugen die pulverisierten Proben mit hoher Effizienz grünes Licht (532 nm). Die SHG-Intensitäten dieser beiden Feststoffe sind nahezu identisch mit der SHG-Intensität des  $\text{AgGaS}_2$ -Standards (siehe Abbildung 20c), was

die Verwendbarkeit kristalliner Chalkogenidometallat-Verbindungen als nichtlineare optische Materialien verdeutlicht. Wie in Abbildung 20d gezeigt, nimmt die SHG-Intensität beider Verbindungen bei Anregung mit Laserlicht bei 1910 nm mit zunehmender Partikelgröße zu, bevor sie im Partikelgrößenbereich von 200 bis 250 nm ein Plateau erreicht.<sup>[251–253]</sup>

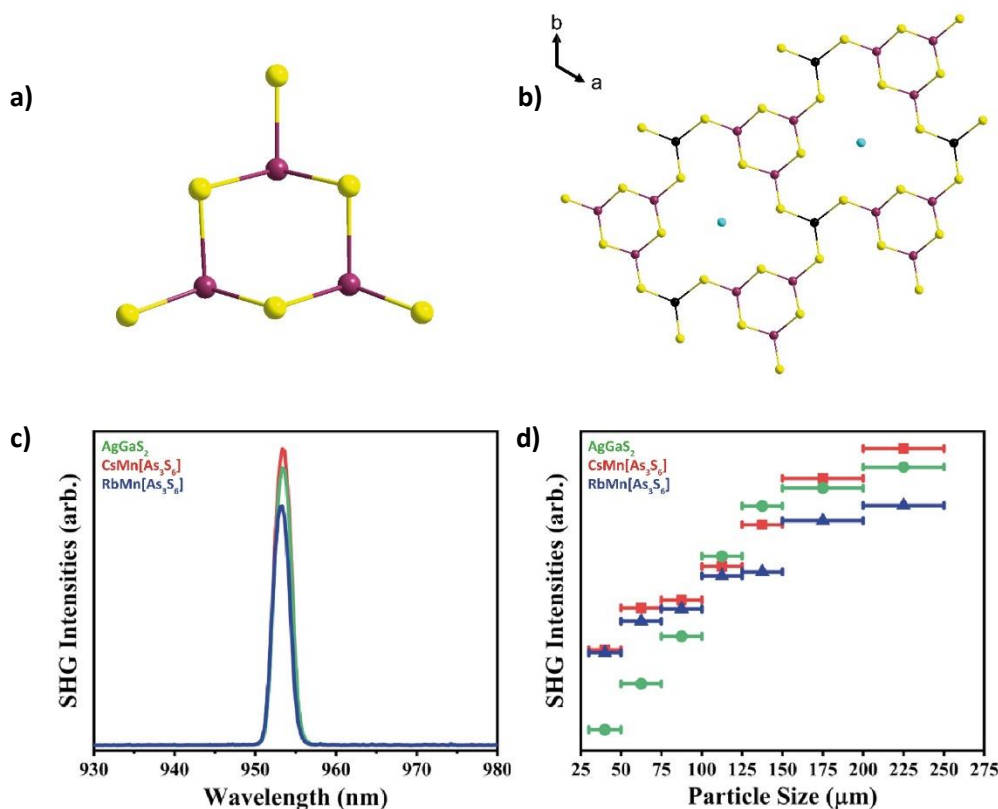


Abbildung 20: a) Anionenmotiv der  $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Dreieckspyramide von  $\text{AMn}[\text{As}_3\text{S}_6]$  mit  $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ . Ausschnitt aus der Kristallstruktur im Festkörper zur Illustration des Netzwerkes. Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Farbcode der Atome: As = pink, S = gelb, Mn = schwarz, Cs/Rb = türkis. c) SHG-Messung, aufgetragen als normierte SHG-Intensität gegen die Wellenlänge d) SHG-Intensität in Abhängigkeit von der Partikelgröße.<sup>[251]</sup>

Neben nichtlinearen optischen Eigenschaften wurde in den letzten Jahren auch das magnetische Verhalten von kristallinen Chalkogenidometallat-Verbindungen untersucht.<sup>[254–256]</sup> An  $(\text{PipH}_2)[\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_6]$  (Pip = Piperazin) etwa wurde die magnetischen Suszeptibilität untersucht. In dieser Verbindung kondensieren zwei tetragonale Pyramiden  $[\text{MnS}_5]^{8-}$  mit zwei trigonalen Pyramiden  $[\text{AsS}_3]^{3-}$  zu  $[\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_6]^{10-}$ . Diese Einheiten sind durch verbrückende S-Atome miteinander verknüpft, sodass  $[\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_6]_n^{2n-}$ -Schichten entstehen (siehe Abbildung 21a). Diese Schichten sind wiederum durch zweifach protonierte Piperazinium-Kationen voneinander separiert (siehe Abbildung 21b). Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität der Verbindung im Temperaturbereich von 2–300 K wurde eine antiferromagnetische Kopplung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen nachgewiesen. Wird die molare Suszeptibilität  $\chi_m$  und  $1/\chi_m$  gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen, so stimmen die Messwerte zwischen 50 und 300 K mit dem CURIE-WEISS-Gesetz  $1/\chi_m = (T - \vartheta)/C$  überein (siehe Abbildung 21c und 14d). Die extrapolierte WEISS-Konstante (–405,16 K) bestätigt die

antiferromagnetischen Wechselwirkungen, und das magnetische Moment ( $5,11 \mu\text{B}$  pro  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion bei 300 K) steht ebenfalls im Einklang damit (Abbildung 21).<sup>[257]</sup>

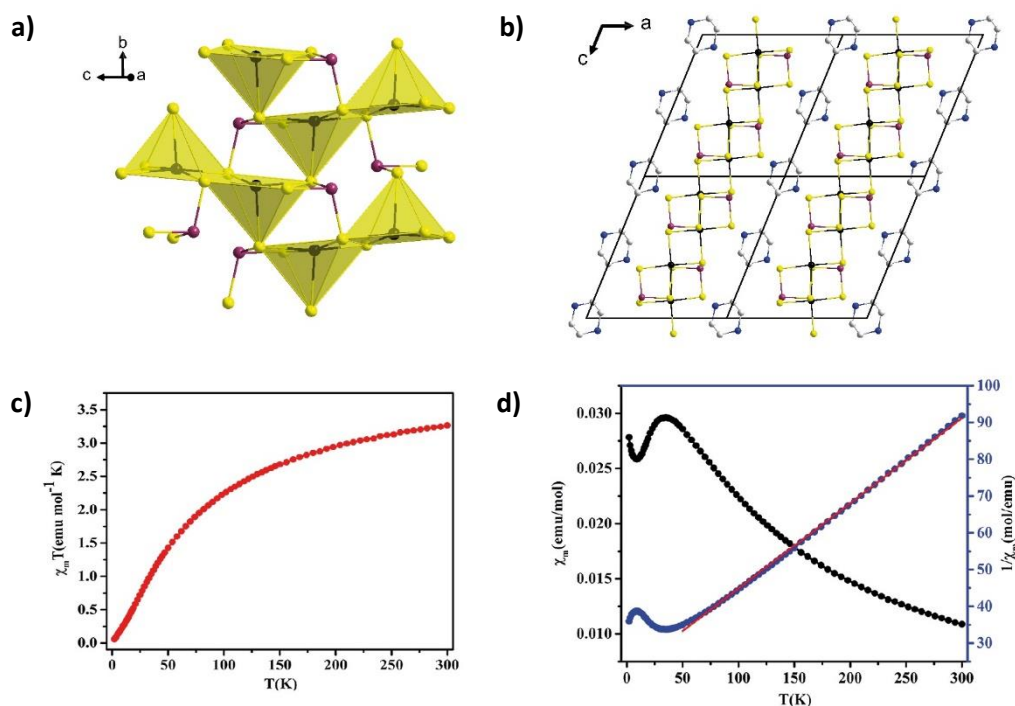


Abbildung 21: Ausschnitt aus der Anionenstruktur der Verbindung  $(\text{PipH}_2)[\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_6]$  im Festkörper. b) Erweiterte Elementarzelle von Verbindung  $(\text{PipH}_2)[\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_6]$  zur Illustration der Schichten, Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse. Farbcode der Atome: As = pink, S = gelb, Mn = schwarz, Cs/Rb = türkis. H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. c) Die molare Suszeptibilität  $\chi_m T$  aufgetragen gegen die Temperatur  $T$ . d) Die molare Suszeptibilität  $\chi_m$  und  $1/\chi_m$  aufgetragen gegen die Temperatur  $T$ . Der simulierte Verlauf gemäß des Curie-Weiss-Gesetzes ist als rote Linie eingezeichnet.<sup>[257]</sup>

## 1.4 Erweiterte Chalkogenidometallat-Verbindungen

In den letzten Jahren wurden zwar zahlreiche Verbindungen mit rein anorganischen Chalkogenidometallat-Clustern veröffentlicht, jedoch waren die meisten dieser Cluster mit organischen Liganden funktionalisiert oder durch organische Gruppen miteinander verbrückt. Diese Liganden-Erweiterung stabilisiert nicht nur die Anionen, sondern spielt auch eine zentrale Rolle bei der Kontrolle der Clustergröße. Des Weiteren eröffnen Liganden Möglichkeiten zur gezielten Modifikation der chemischen und physikalischen Eigenschaften der resultierenden Verbindungen. Durch die Auswahl geeigneter organischer Liganden können Eigenschaften wie Löslichkeit, thermische Stabilität, elektronische Struktur und optische Eigenschaften gezielt angepasst werden.<sup>[258–263]</sup> Wenn im Rahmen dieser Arbeit von einer Erweiterung der Chalkogenidometallat-Cluster gesprochen wird, bezieht sich dies auf das Hinzufügen einer organischen Gruppe an terminale Chalkogen-Atome der Chalkogenidometallat-Cluster.<sup>[264–266]</sup> In diesem Kapitel werden Beispiele für eine solche Erweiterung vorgestellt. Dabei wird auch auf den Einfluss dieser organischen Gruppen auf die Eigenschaften der resultierenden Verbindungen eingegangen.

Ein Ziel der Erweiterung von Chalkogenidometallat-Verbindungen besteht darin, die Ladung der Cluster zu verringern. Die Ladungsverringung ist notwendig, um die Löslichkeit solcher Verbindungen mit halbleitenden Eigenschaften zu erhöhen. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, dass die opto-elektronischen Eigenschaften der Verbindungen grundsätzlich erhalten bleiben. Aus diesem Grund ist es günstig, wenn die Erweiterung selektiv an ausgewählten Chalkogen-Atomen erfolgt. Es fehlte an dieser Stelle bisher jedoch der synthesechemische Zugang. Bei bisher verwendeten Synthesemethode kam es in der Regel zu einer vollständigen Funktionalisierung der Cluster mit organischen Liganden, was die gewünschte Erhaltung der opto-elektronischen Eigenschaften verhindert. Daher erfordert die erfolgreiche Ladungsverringung und Funktionalisierung neue Ansätze und Strategien, die eine präzise Kontrolle über die Substitution ausgewählter Chalkogen-Atome ermöglichen, ohne die opto-elektronischen Eigenschaften der Verbindungen zu beeinträchtigen.<sup>[267–269]</sup>

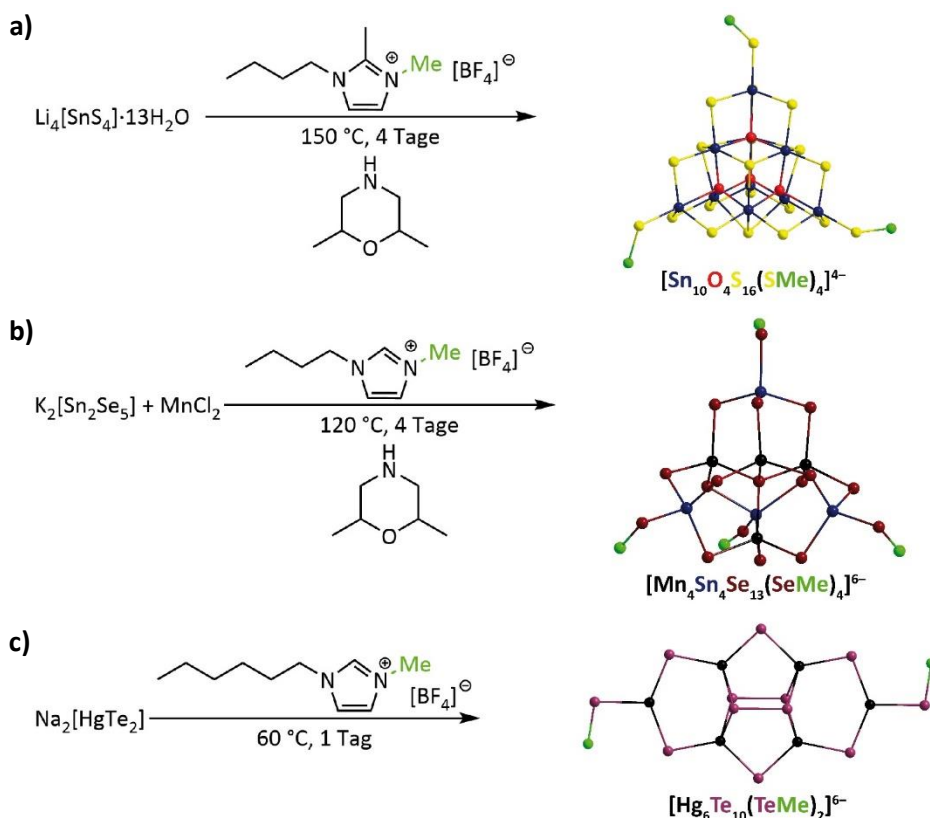


Abbildung 22: Reaktionsbedingungen zur Darstellung von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]$ , sowie Struktur des Anions  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]^{4-}$  im Festkörper. b) Reaktionsbedingungen zur Darstellung von  $(\text{DMMP-H}^+)_6[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]$ , sowie Struktur des Anions  $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]^{6-}$  im Festkörper. c) Reaktionsbedingungen zur Darstellung von  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeMe})_2]$ , sowie Struktur des Anions  $[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeMe})_2]^{6-}$  im Festkörper. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Farbcode: Sn = blau, Mn/Hg = schwarz, O = rot, S = gelb, Se = dunkelrot, Te = lila, Me-Gruppe = grün.<sup>[270]</sup>

Durch den Einsatz von ILs auf Imidazolium-Basis wurde 2019 erstmals ein synthesechemischer Zugang zu entsprechenden Verbindungen geschaffen. Hier wurde die selektive Alkylierung der terminalen Chalkogen-Atome verschiedener Chalkogenidometallat-Anionen erreicht. Ein großer Vorteil dieser Synthesemethode ist die Verwendung von ILs als Methylierungsreagenz.

Herkömmlicherweise werden toxische Stoffe wie MeI oder  $(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{BF}_4]$  (MEERWEIN-Salz) verwendet, die in der Handhabung einige Schwierigkeiten mit sich bringen.<sup>[271–273]</sup> ILs agieren hingegen als milde und vergleichsweise harmlose Alkylierungsreagenzien. Bei den ersten Synthesen wurden die drei Verbindungen  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]$ ,  $(\text{DMMP-H}^+)_6[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]$  (DMMP = 2,6-Dimethylmorpholin) und  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeMe})_2]$  (Me = Methyl) dargestellt.<sup>[270]</sup>

Die erste Verbindung ist aus einem T3-artigen  $\{\text{Sn}_{10}\text{S}_{20}\}$ -Cluster aufgebaut, in dessen Struktur zusätzlich vier O-Ionen eingebaut sind. Letztere sind dabei verzerrt tetraedrisch von Sn-Atomen umgeben. Des Weiteren tragen die vier terminalen S-Atome des Clusters eine Methylgruppe. Als Gegenionen fungieren pro Cluster vier Im-Kationen der eingesetzten IL. Bereits im Jahr 1975 konnte ein rein anorganisches Analogon in der Verbindung  $\text{Cs}_8[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]$  durch eine nass-chemische Synthese dargestellt werden.<sup>[274]</sup> Durch die Methylierung der terminalen S-Atome wurde die Ladung von 8– auf 4– reduziert.<sup>[270]</sup> Die optische Bandlücke der Verbindung liegt bei 3,35 eV.<sup>[275]</sup> Für die rein anorganischen Verbindungen wurden solche Untersuchungen nicht vorgenommen, allerdings kann als Vergleich eine Verbindung mit verknüpften  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ -Clustern ( $3\text{D}-(n\text{PrNH}_3)_4[\text{Sn}_{20}\text{O}_{10}\text{S}_{32}]$  mit  $n\text{PrNH}_3$  = Propylammonium) herangezogen werden. Diese weist eine optische Bandlücke von 2,98 eV auf. Der Effekt der Methylierung ist somit nur klein – auch vor dem Hintergrund, dass die Vergleichsverbindung eine höhere Dimensionalität aufweist.<sup>[164]</sup> In Abbildung 22a ist die Syntheseroute, sowie die Struktur von  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]^{4-}$  dargestellt.

Die Verbindung  $(\text{DMMP-H}^+)_6[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]$  ist aus einem P1-artigen  $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]$ -Cluster aufgebaut, dessen vier terminale Se-Atome eine Methylgruppe tragen. Das rein anorganische Anion wurde bereits 2003 in der Verbindung  $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$  erhalten, und durch die Methylierung der terminalen Chalkogenatome konnte die Ladung von 10– im rein anorganischen Cluster auf 6– in der methylierten Spezies verringert werden.<sup>[78]</sup> Die optische Bandlücke der Verbindung liegt mit 2,18 eV genau zwischen der optischen Bandlücke der Verbindung  $\text{Cs}_{10}[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (1,9 eV)<sup>[270]</sup> und der Verbindung  $\text{K}_{10}[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{17}] \cdot 16\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{MeOH}$  (2,27 eV)<sup>[78,276]</sup>. Insgesamt werden die opto-elektronischen Eigenschaften dieser Verbindung somit kaum beeinflusst, was im Gegensatz zu vollständig organisch-funktionalisierten Clustern steht.<sup>[277,278]</sup> In Abbildung 22b sind die Reaktionsbedingungen zur Synthese von  $(\text{DMMP-H}^+)_6[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]$ , sowie die Struktur von  $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]^{6-}$  abgebildet.

Die Verbindung  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeMe})_2]$  besteht aus vier tetraedrischen  $[\text{HgTe}_4]^{6-}$ - und zwei trigonal-planaren  $[\text{HgTe}_3]^{4-}$ -Einheiten (1,76 eV). Auch in dieser Verbindung wurden die terminalen Chalkogen-Atome – in diesem Fall Te-Atome – durch Methylgruppen terminiert. Eine Verbindung mit dem rein anorganischen Grundgerüst ist bisher nicht bekannt.<sup>[270]</sup> In Abbildung 22c sind die Synthesebedingungen, sowie die Struktur von  $[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeMe})_2]^{6-}$  dargestellt.

In allen drei Verbindungen muss die Methylgruppe von dem IL-Kation stammen, obwohl es spektroskopisch nicht möglich war, die neutralen Imidazol-Moleküle innerhalb des großen Überschusses an Im-Kationen nachzuweisen. Trotz der Tatsache, dass die Ladung durch die Methylgruppe in allen drei Clustern verringert wurde, waren die Salze der Cluster allerdings in

organischen Lösungsmitteln unlöslich, weshalb weiterhin nach Wegen gesucht werden sollte, andere organische Reste als Methylgruppen in diese Verbindungen einzuführen.<sup>[270]</sup>

Diese Ergebnisse verdeutlichen dennoch das Potential von Ionothermalreaktionen. Zum einen bietet diese Synthesemethode vielversprechende Ansätze, um die Eigenschaften von Chalkogenidometallat-Verbindungen weiter gezielt zu modifizieren. Zum anderen erweisen sich ILs im Vergleich zu herkömmlichen Alkylierungsreagenzien als weniger problematisch. ILs ermöglichen eine selektive Funktionalisierung ausgewählter Chalkogen-Atome in Chalkogenidometallat-Verbindungen, wodurch die chemischen und opto-elektronischen Eigenschaften angepasst werden können. Die Anwendung von Ionothermalreaktionen eröffnet somit neue Wege für die Entwicklung und Optimierung solcher Verbindungen. Durch weitere Untersuchungen könnten neue, funktionalisierte Cluster synthetisiert werden, dessen Salze verbesserte Löslichkeitseigenschaften und maßgeschneiderte opto-elektronische Eigenschaften aufweisen.

---

## 2 Motivation und Zielsetzung

Verbindungen der Klasse der Chalkogenidometallate zeichnen sich durch bemerkenswerte chemische und physikalische Eigenschaften aus. Dies macht sie zu idealen Kandidaten für eine Vielzahl potenzieller Anwendungen. Ein Vorteil bei der Erforschung dieser Verbindungsklasse liegt in ihrer strukturellen Vielfalt und den vielen möglichen Elementkombinationen, die eine präzise Anpassung der chemischen und physikalischen Eigenschaften ermöglichen. Aufgrund dieser Merkmale stehen Chalkogenidometallat-Verbindungen im Fokus der vorliegenden Arbeit.

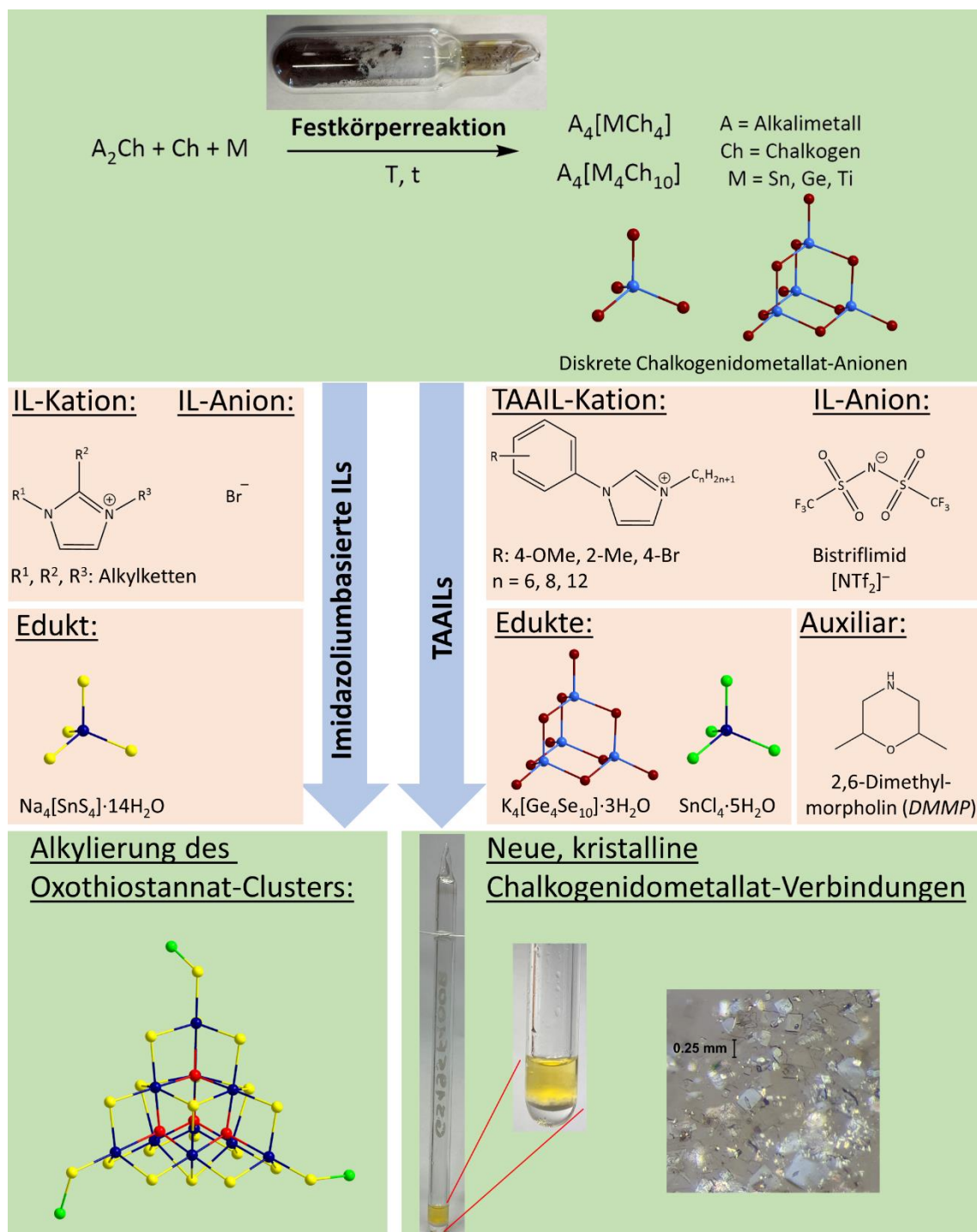
In der Arbeitsgruppe DEHNEN werden seit längerem Ionothermalreaktionen genutzt, um neue Chalkogenidometallat-Verbindungen zu synthetisieren. Bei der Darstellung neuer Sulfido- und Selenidometallat-Verbindungen erwiesen sich hierbei Chalkogenidotetrelat-Verbindungen mit kleinen diskreten Anionen als besonders geeignete Prekursoren. Ausgehend von diesen konnten größere anionische Cluster, Stränge, Schichten und Netzwerke nach der *bottom-up* Methode dargestellt werden. Aufbauend auf den bisherigen Studien in der Arbeitsgruppe DEHNEN sollten im Rahmen dieser Arbeit zunächst neue Chalkogenidometallat-Verbindungen mit kleinen diskreten Anionen anderer Elementkombinationen dargestellt werden, um das Eduktspektrum für die nachfolgenden Ionothermalreaktionen zu erweitern. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeiten zwischen den Elementen der Gruppe 4 und der Gruppe 14, deren Elemente bereits vielfach erfolgreich zum Einsatz kamen, erschien es sinnvoll, in diesem Zusammenhang auch Chalkogenidotitanat-Verbindungen zu synthetisieren. Diese sollten über die klassische Festkörperreaktionen erzeugt werden. Dieses Projekt sollte im Rahmen eines Auslandssemesters unter der Betreuung von KANATZIDIS durchgeführt werden.

Aufbauend auf den Vorarbeiten von PETERS bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit darin, die terminalen S-Atome des Oxothiostannat-Clusters  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  mit Alkylsubstituenten unterschiedlichen Kettenlängen zu versehen. Eine Methylierung an den vier terminalen S-Atomen war bisher ausschließlich durch Imidazolium-basierte ILs möglich. Im vorigen Kapitel (siehe Kapitel 1.4) wurde bereits erläutert, dass diese als reaktive Reaktionsmedien fungieren können (*non-innocent*). Das  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kation überträgt die Methylgruppe (an der N2-Position). Eine Substitution der entsprechenden Alkylgruppe des Kations sollte die Übertragung anderer Alkylreste ermöglichen. Dazu sollten entsprechende ILs dargestellt werden. Abschließend sollten die resultierenden Verbindungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften, insbesondere bezüglich ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, und bezüglich ihrer opto-elektronischen Eigenschaften untersucht werden.

Die Arbeitsgruppe um STRÄßNER hat eine neue Klasse sterisch wesentlich anspruchsvollerer ILs entwickelt. Diese *Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids* (TAAILs) besitzen an einem der N-Atome des Imidazolium-Rings anstelle einer Alkyl- eine Phenylgruppe, die an den *ortho*-Positionen oder der *para*-Position zusätzlich modifiziert ist. Dies ermöglicht eine präzisere Feinabstimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der ILs und bildet die Grundlage für die Bezeichnung als TAAILs.<sup>[279]</sup> Bislang fanden TAAILs Anwendung in der Übergangsmetallkatalyse<sup>[280]</sup> und bei der Synthese von Metallnanopartikeln.<sup>[281]</sup> Die Eignung dieser TAAILs als Reaktionsmedien für die

Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen sollte in dieser Arbeit ebenfalls geprüft werden. Reaktionen mit Sulfidometallat-Verbindungen kamen hierbei allerdings nicht in Frage, weil die 2-Position im Imidazolium-Ring der TAAILs unbesetzt ist und Reaktionen mit sulfidbasierten Reaktanden daher lediglich zur Bildung von 2-Thioxo-1,3-Alkylimidazol führen. Dies beschränkt die Untersuchungen ausschließlich auf Reaktionen von Selenidometallat-Verbindungen – in dieser Arbeit in der Kombination von  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Vorangegangenen Reaktionen dieser Eduktkombination in Imidazolium-basierten ILs waren eingehend untersucht worden (siehe Kapitel 1.2).<sup>[102,103]</sup> Der Einfluss der TAAILs auf die resultierenden Produkte kann so systematisch untersucht und verglichen werden. Schema 1 zeigt eine Übersicht der Aufgabenstellungen.





Schema 1: Übersicht über die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

## 3 Diskussion der Ergebnisse

Einge Teile der hier beschriebenen Ergebnisse sind bereits in Fachjournalen veröffentlicht. Das Paper „*Highly Soluble Supertetrahedra upon Selective Partial Butylation of Chalcogenido Metalate Clusters in Ionic Liquids*“ entstand in einem freiwilligen Praktikum in der Arbeitsgruppe DEHNEN unter der Leitung von BERTRAM PETERS im Zeitraum September 2020 bis Mai 2021.

Für die Veröffentlichung „*Selective and benign alkylation of sulfido-oxo stannate clusters with propyl, pentyl, or hexyl substituents*“ wurden die Koordination und Planung der Synthesen und der verwendeten Analysen von mir durchgeführt. An den Synthesen waren JANNIK SCHNEIDER und KILIAN SCHMIDT im Rahmen von Abschlussarbeiten beteiligt. Die Durchführung und Auswertung der SC-XRD-Analyse, der SC-Ramanspektroskopie und der UV-Vis Spektroskopie geschah durch mich. Die ESI(-)-Messungen wurden von JAN BAMBERGER aufgenommen. Die Probenvorbereitung und die Auswertung geschahen durch mich. Die  $\mu$ -RFA Messungen wurden von MIRKO TALLU aufgenommen und durch mich ausgewertet. Die Anfertigung des Manuskripts erfolgte durch STEFANIE DEHNEN und mich. An der Fertigstellung der Publikation waren alle Autoren beteiligt.

Für die Veröffentlichung „*Ionothermal Synthesis of Selenido Metalates in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs)*“ wurden zwei der Verbindungen von ISABELL NUßBRUCH in ihrer Promotion erstmalig dargestellt. Da die Aufzeichnungen Lücken aufwiesen, habe ich andere Syntheserouten herausgearbeitet, die Analytik der Verbindungen überarbeitet und vervollständigt. Die für die Synthesen benötigten TAAILs wurden von STEFAN FRITSCH und SWANTJE LERCH aus der Arbeitsgruppe von THOMAS STRÄßNER zur Verfügung gestellt. Die SC-XRD-Analysen wurden durch ZHOU WU durchgeführt und durch mich ausgewertet. Die UV-Vis Spektroskopie wurde von mir durchgeführt und ausgewertet. Die  $\mu$ -RFA Messungen wurden von MIRKO TALLU aufgenommen und durch mich ausgewertet. Die Anfertigung des Manuskripts erfolgte durch BASTIAN WEINERT, STEFANIE DEHNEN und mich. An der Fertigstellung der Publikation waren alle Autoren beteiligt.

Bei zwei Themen befindet sich das Manuskript für die Veröffentlichung in der Vorbereitung. Die Themen rund um die Titanat-Verbindungen habe ich in einem Auslandssemester an der *Northwestern University Chicago* durchgeführt. Bezahlt wurde der Auslandsaufenthalt mit einem Forschungsstipendium für Doktorandinnen des DAAD. Die Betreuung vor Ort übernahm MERCOURI KANATZIDIS. Die Koordination und Planung der Synthesen und die verwendeten Analysen wurden von mir durchgeführt. Die Durchführung und Auswertung der SC-XRD-Analyse und der UV-Vis Spektroskopie geschah durch mich. Die EDS-SEM-Messungen wurden durch MICHAEL VITI durchgeführt und durch mich ausgewertet.

Alle Publikationen unter meiner Erstautorschaft wurden von mir in Zusammenarbeit mit STEFANIE DEHNEN verfasst und werden im Verlauf dieser Arbeit auf deutsch in abgewandelter Form diskutiert und teilweise mit weiteren Untersuchungen ergänzt. Auch noch nicht veröffentlichte Ergebnisse werden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Aus diesem Grund gliedert sich die Diskussion in drei Hauptteile auf:

---

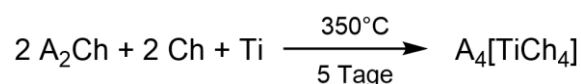
Zunächst geht es um die Synthese und Charakterisierung neuer Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit diskreten Anionen *via* Festkörperreaktionen. Mein zweites Thema befasst sich mit der Erweiterung von Oxothiostannat-Anionen mit Alkylgruppen. Der letzte Abschnitt der Diskussion befasst sich mit Untersuchung zur Eignung von TAILs als potenzielle Reaktionsmedien für die Synthese von neuen Chalkogenidometallat-Verbindungen.

### 3.1 Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit diskreten Anionen *via* Festkörperreaktionen

In den letzten Jahren hat die Synthese von Chalkogenidotitanat-Verbindungen aus ILs gezeigt, dass Verbindungen mit diskreten Anionen als Startmaterialien erfolgreich in ILs umgesetzt werden können.<sup>[188,282]</sup> Aus diesem Grund war das Ziel meines Auslandsaufenthalts die Festkörpersynthese von neuen Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit diskreten, isolierten Anionen.

#### 3.1.1 Darstellung der Chalkogenidotitanat-Verbindungen

Die Darstellung der diskreten Chalkogenidotitanat-Verbindungen der Form  $A_4[TiCh_4]$  ( $A = Na - Rb$ ,  $Ch = S, Se$ ) erfolgt aus  $A_2Ch$ ,  $Ch$  und  $Ti$  in einer abgeschmolzenen Quarzglasampulle bei  $350^\circ C$  für fünf Tage (Schema 2). Die Verbindungen werden als Pulver erhalten. Für Einkristallstrukturmessungen wurden größere Kristalle aus der Ampulle unter dem Mikroskop in Öl zerbrochen.



Schema 2: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der diskreten Chalkogenidotitanat-Verbindungen ( $A = Na - Rb$ ,  $Ch = S, Se$ ).

#### 3.1.2 Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Mechanismen, die Festkörperreaktionen zugrunde liegen, sind bis heute weitgehend unerforscht. Um die Bildung der Chalkogenidotitanat-Verbindungen besser zu verstehen, wurde in diesem Zusammenhang temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD) durchgeführt.<sup>[131,283]</sup> Dazu wurden die Edukte zur Synthese von  $Rb_4[TiS_4]$  in einer Kapillare abgeschmolzen und ein P-XRD in  $3^\circ C$  Abständen aufgenommen (Abbildung 23a). Die Diffraktogramme zeigen, dass sich bei ca.  $50^\circ C$  die Verbindung  $Rb_2S_2$  bildet, bevor diese Zwischenstufe zu dem gewünschten Produkt  $Rb_4[TiS_4]$  reagiert. Ab  $300^\circ C$  sind keine Reflexe mehr erkennbar, sodass darauf geschlossen werden kann, dass alle Bestandteile in der Kapillare flüssig vorliegen. Die Reflexlagen aus dem Diffraktogramm bei  $285^\circ C$  stimmen mit den Reflexlagen des simulierten Diffraktogramms (aus einer Röntgen-Einkristallstrukturmessung SC-XRD) überein (Abbildung 23b). Auch geringe Mengen an  $Rb_2S$  können detektiert werden, was die lange Reaktionszeit von 5 Tagen (Schema 2) erklärt. Mit dieser Messmethode konnten somit Einblicke in die Synthese von **3** gewonnen werden.

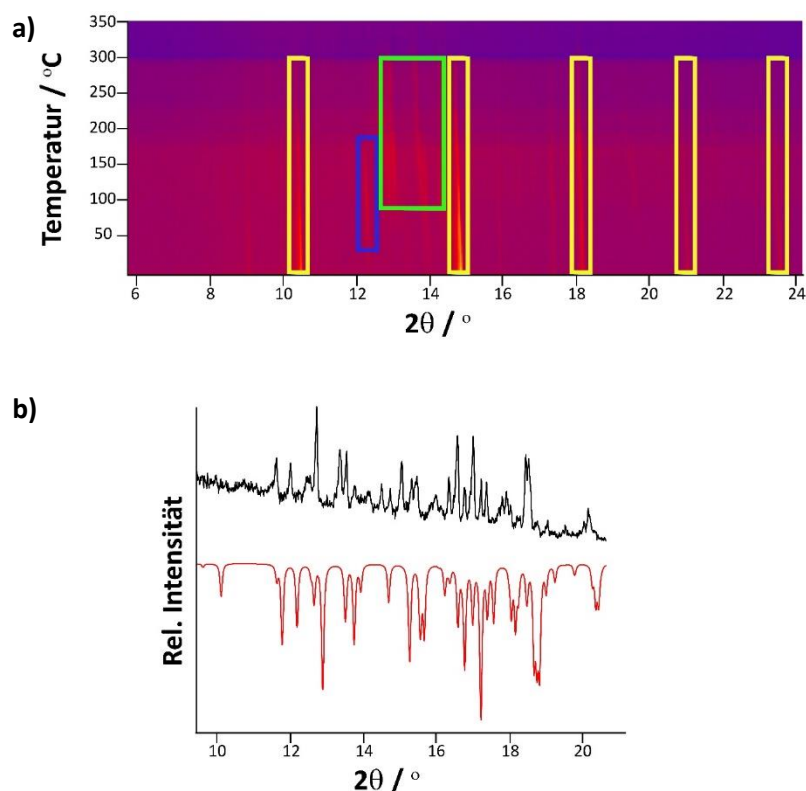


Abbildung 23: a) Temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Gelb hervorgehoben sind die Reflexe von  $\text{Rb}_2\text{S}$ , blau die Reflexe von  $\text{Rb}_2\text{S}_2$  und grün die Reflexe von **3**. b) Röntgen-Pulverdiffraktogramm von **3** aus der Messung bei 285 °C (schwarz) und Referenzdiffraktogramm (aus SC-XRD-Daten simuliert, rot).

### 3.1.3 Diskussion der Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten

Die Verbindungen  $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$  (**1**) und  $\text{K}_4[\text{TiS}_4]$  (**2**) kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter für **1** betragen  $a = 10,1950(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,4451(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,8020(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80,800(3)^\circ$ ,  $\beta = 89,810(3)^\circ$  und  $\gamma = 60,871(3)^\circ$  das Volumen beträgt  $V = 1811,5(13) \text{ \AA}^3$ , während die Zellparameter von **2**  $a = 10,1450(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,3997(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,7520(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99,053(5)^\circ$ ,  $\beta = 89,968(5)^\circ$  und  $\gamma = 119,147(4)^\circ$  betragen und das Volumen bei  $V = 1790,4(2) \text{ \AA}^3$  liegt. Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen für **1**  $R(\text{int}) = 0,0872$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0738$ ,  $wR_2 = 0,2287$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,085. Für eine bessere Verfeinerung der Struktur wurden in **1** versucht, einige Atompositionen in ein sinnvolles Fehlordnungsmodell zu integrieren, sowie eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren genutzt. Allerdings lieferten diese Verfeinerungen keinen Hinweis auf eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung der ursprünglichen Atompositionen. Für **2** betragen die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung  $R(\text{int}) = 0,0290$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0589$ ,  $wR_2 = 0,1856$ , der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,050. Dabei weist ein S-Atom eine statistische Fehlordnung über zwei Atompositionen mit entsprechender 50%iger Teilbesetzung auf. Die Verfeinerungen einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurden in beiden Strukturen mittels ISOR-Befehlen (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) eingeschränkt.

Die Verbindungen  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$  (**3**) und  $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$  (**4**) kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, wobei **3** in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert, während **4** in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $I2/a$  mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle erhalten wird. Die Zellparameter für **3** betragen  $a = 13,2383(18) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2125(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,890(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 115,250(10)^\circ$  und  $V = 1113,1(3) \text{ \AA}^3$ , während die Zellparameter für **4**  $a = 23,944(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2888(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,4480(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 104,979(9)^\circ$  und  $V = 3615,9(8) \text{ \AA}^3$  sind. Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung von **3** betragen  $R(\text{int}) = 0,0643$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0385$ ,  $wR_2 = 0,0785$ , der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,118 und für **4**  $R(\text{int}) = 0,0530$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0216$ ,  $wR_2 = 0,0523$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,052.

Die Verbindung  $\text{K}_4[\text{TiSe}_4]$  (**5**) kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{4}3n$  mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = b = c = 13,2359(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$  und das Volumen beträgt  $V = 2318,8(2) \text{ \AA}^3$ . Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung sind  $R(\text{int}) = 0,0635$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0416$ ,  $wR_2 = 0,1084$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,121.

Das potenzielle Verhältnis der Atome in den Kristallen von Verbindung **1–4** wurde durch energiedispersive Spektroskopie (EDS) bestätigt (Tabelle 4, Abbildung 127 für **1**, Abbildung 128 für **2**, Abbildung 129 für **3**, Abbildung 130 für **4**). Kristalle von Verbindung **5** sind so luftempfindlich, dass der Transfer vom Probenhalter auf das Instrument bisher bereits zu einer Zersetzung führte.

**Tabelle 4:** Ergebnisse der durch EDS ermittelten Atom-Zusammensetzungen von  $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$  (**1**),  $\text{K}_4[\text{TiS}_4]$  (**2**),  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$  (**3**) und  $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$  (**4**).

Verbindung	Element	Atom Cont. (at.%)	Atom C. calc. (at.%)
<b>1</b>	Na	43,55	44,44
	Ti	16,00	11,11
	S	40,44	44,44
<b>2</b>	K	46,22	44,44
	Ti	10,63	11,11
	S	43,15	44,44
<b>3</b>	Rb	40,49	44,44
	Ti	16,48	11,11
	S	43,03	44,44
<b>4</b>	Na	44,48	44,44
	Ti	11,88	11,11
	Se	43,64	44,44

### 3.1.4 Strukturen der Chalkogenidotitanat-Verbindungen

Die asymmetrische Einheit von **1** und **2** beinhaltet vier  $[\text{TiS}_4]^{4-}$  und 16  $\text{Na}^+$  (für **1**) bzw.  $\text{K}^+$  Kationen (für **2**), während die asymmetrische Einheit von **3** lediglich ein  $[\text{TiS}_4]^{4-}$  Anion und vier  $\text{Rb}^+$  Kationen beinhaltet. Die asymmetrische Einheit von **4** beinhaltet zwei  $[\text{TiSe}_4]^{4-}$  Anionen, sowie acht  $\text{Na}^+$  Kationen. Da die Verbindung **5** im hochsymmetrischen Kristallsystem kristallisiert, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei kristallographisch unabhängigen Tetraedern, die durch Symmetrie generiert werden. Dabei liegt das Ti1-Atom mit einer Besetzung der Atomposition von 0,0833 vor, die durch eine 3-zählige und eine 2-zählige Drehachse, sowie eine Spiegelebene vervollständigt wird (WYCKOFF: 2a Lage). Das Se1 liegt mit einer Besetzung der Atomposition von 0,333 vor, die durch die 3-zählige Drehachse vervollständigt wird (WYCKOFF: 8e Lage). Das Ti2 liegt mit einer Besetzung der Atomposition von 0,25 vor, die auf der 4-zähligen Inversions-Drehachse liegt (WYCKOFF: 6c Lage). Das Se2 liegt mit einer Besetzung von 1 vor, das kein Symmetrieelement aufweist (WYCKOFF: 24i Lage). Das Anion stellt in allen fünf Verbindungen einen Tetraeder dar, indem das Ti-Atom die zentrale Position einnimmt, während S- bzw. Se-Atome die Endpositionen der Tetraeder einnehmen. In Abbildung 24 sind die Anionen jeweils mit den nächsten vier Kationen gezeigt.

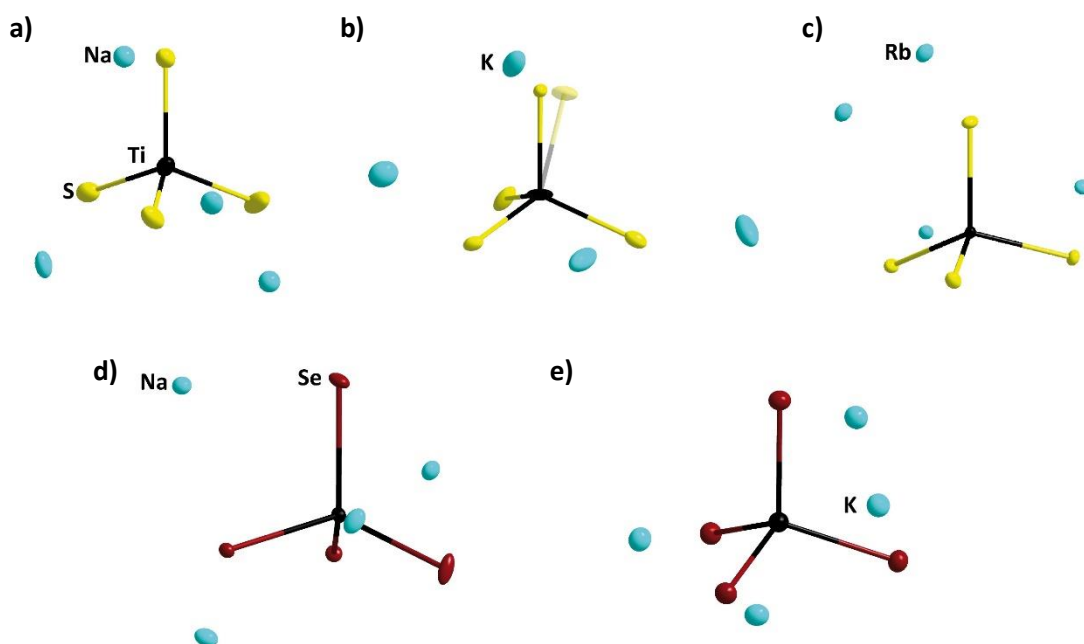


Abbildung 24: Die Anionen der Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit den vier nächsten Gegenionen. a) Das Anion  $[\text{TiS}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{Na}^+$ -Kationen in **1**. b) Das Anion  $[\text{TiS}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{K}^+$ -Kationen in **2**. c) Das Anion  $[\text{TiS}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{Rb}^+$ -Kationen in **3**. d) Das Anion  $[\text{TiSe}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{Na}^+$ -Kationen in **4**. e) Das Anion  $[\text{TiSe}_4]^{4-}$  mit den vier nächsten  $\text{K}^+$ -Kationen in **5**.

Die Ti–S-Bindungen in **1** betragen 2,2404(23)–2,2868(36) Å, für **2** 2,2283(9)–2,2802(8) Å und für **3** 2,2265(19)–2,2854(14) Å. S–Ti–S-Winkel zeigen in **1** Werte von 104,817(47)° bis 113,185(38)°, in **2** 104,821(10)° bis 113,268(16)° und in **3** 104,329(36)° bis 112,035(36)°. Alle Ti–S-Bindungen

und Winkel (Tabelle 5) liegen damit in guter Übereinstimmung mit anderen tetraedrisch koordinierten Sulfidometallat-Verbindungen.<sup>[287]</sup>

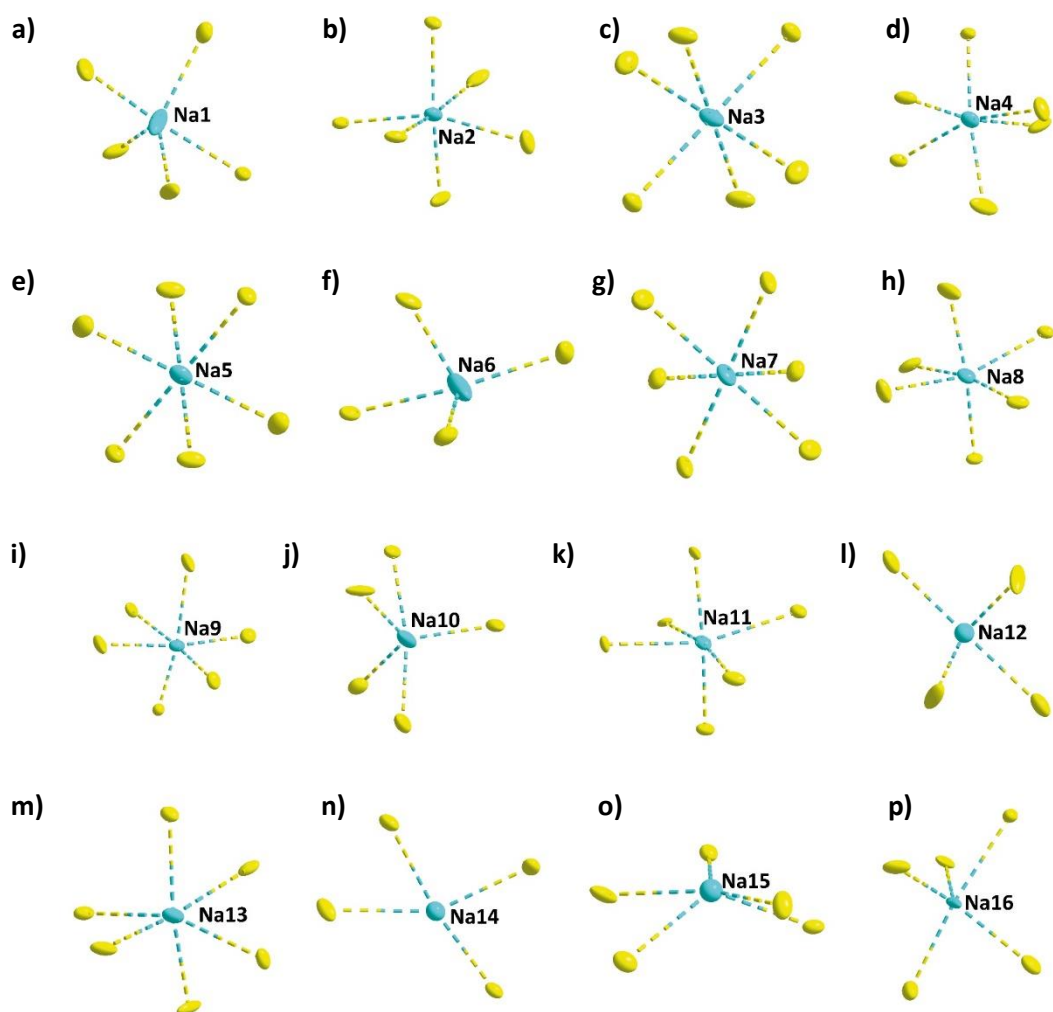
Die Ti–Se-Bindungen von **4** liegen im Bereich von 2,3512(8) bis 2,4203(8) Å, während die Ti–Se-Bindungen in **5** im Bereich von 2,3735(8) bis 2,3812(8) Å liegen. Se–Ti–Se-Winkel von **4** zeigen Werte von 106,180(26)° bis 111,740(32)°, während die Winkel in **5** Werte von 107,868(27)° bis 109,471(27)° reichen. Alle Ti–S-Bindungen und Winkel (Tabelle 5) liegen damit in guter Übereinstimmung mit anderen tetraedrisch koordinierten Selenidometallat-Verbindungen.<sup>[288]</sup>

**Tabelle 5:** Vergleich der Bindungslängen und -winkel von Na<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] (**1**), K<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] (**2**), Rb<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] (**3**), Na<sub>4</sub>[TiSe<sub>4</sub>] (**4**) und K<sub>4</sub>[TiSe<sub>4</sub>] (**5**). Die Bindungslängen sind in [Å] und die Bindungswinkel in [°] angegeben; Ch = S, Se, Te.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Ti–Ch</b>	2,2404(23)– 2,2868(36)	2,2283(9)– 2,2802(8)	2,2265(19)– 2,2854(14)	2,3512(8)– 2,4203(8)	2,3735(8)– 2,3812(8)
<b>Ch–Ti–Ch</b>	104,817(47)– 113,185(38)	104,821(10)– 113,268(16)	104,329(36)– 112,035(36)	106,180(26)– 111,740(32)	107,868(27)– 109,471(27)

In den Verbindungen **1–5** fungieren Na<sup>+</sup>-/K<sup>+</sup>- bzw. Rb<sup>+</sup>-Kationen als Gegenionen. Diese sind unregelmäßig von 4–6 Nichtmetall-Atomen umgeben. Für **1** betragen die Koordinationsumgebungen: Na<sub>6</sub>, Na<sub>12</sub> und Na<sub>14</sub> von vier S-Atomen, Na<sub>1</sub>, Na<sub>10</sub>, Na<sub>15</sub> und Na<sub>16</sub> von fünf S-Atomen, und mit Na<sub>2</sub>–Na<sub>9</sub>, Na<sub>11</sub> und Na<sub>13</sub> sind die meisten Na<sup>+</sup>-Kationen in der Struktur von sechs S-Atomen koordiniert. In Abbildung 25 sind die Koordinationsumgebungen dargestellt.





**Abbildung 25:** Koordinationsumgebung der  $\text{Na}^+$ -Kationen in Verbindung 2. a) Na1, b) Na2, c) Na3, d) Na4, e) Na5, f) Na6, g) Na7, h) Na8, i) Na9, j) Na10, k) Na11, l) Na12, m) Na13, n) Na14, o) Na15 p) Na6. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, Na = türkis.

Da **1** und **2** in derselben Raumgruppe mit derselben Anzahl an Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren, betragen die Koordinationsumgebungen der K-Atome ebenfalls: K6, K12 und K14 von vier S-Atomen, K1, K10, K15 und K16 von fünf S-Atomen, und mit K2–K9, K11 und K13 sind die meisten  $\text{K}^+$ -Kationen in der Struktur von sechs S-Atomen koordiniert. Die Koordinationsumgebungen passen ebenfalls zu den Koordinationsumgebungen von  $\text{K}^+$  in der Literatur und sind in Abbildung 26 dargestellt.<sup>[288]</sup>

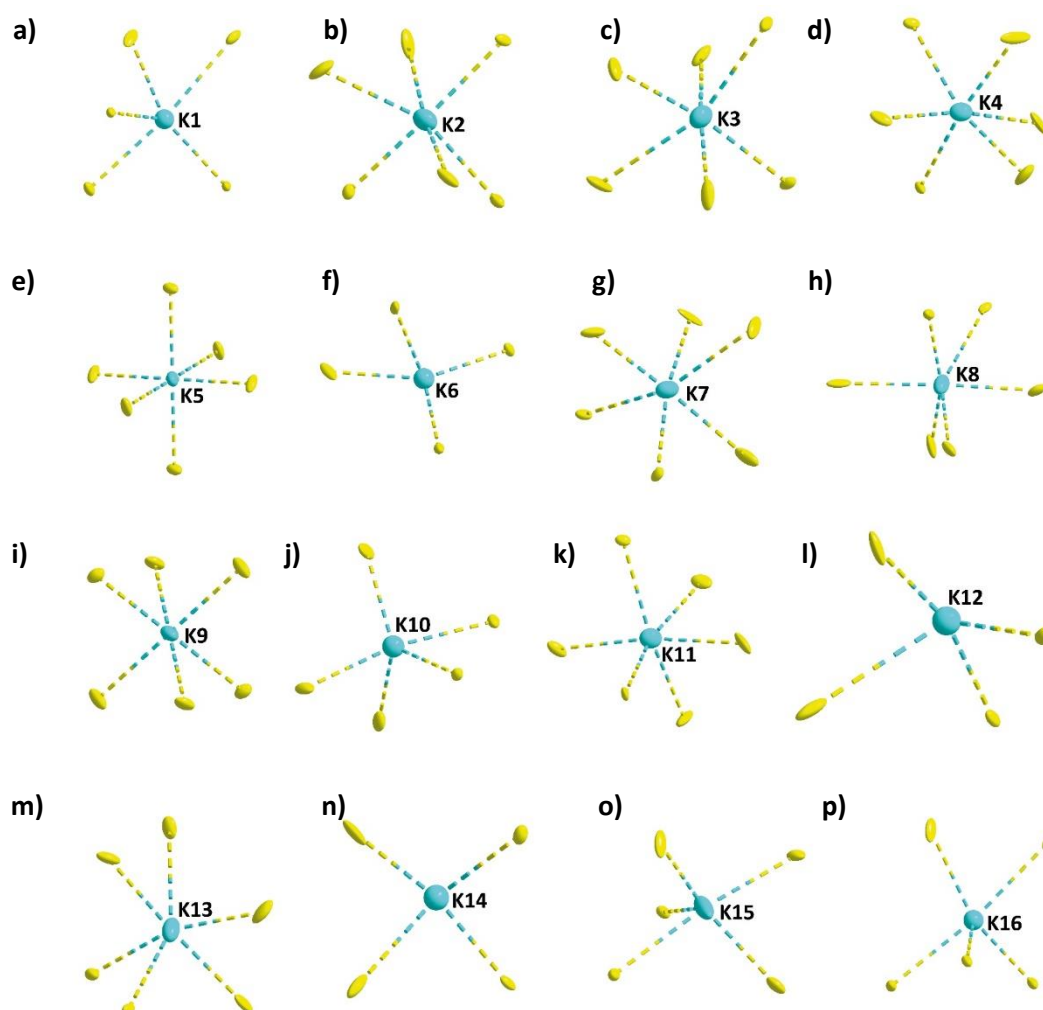


Abbildung 26: Koordinationsumgebung der  $K^+$ -Kationen in Verbindung 2. a) K1, b) K2, c) K3, d) K4, e) K5, f) K6, g) K7, h) K8, i) K9, j) K10, k) K11, l) K12, m) K13, n) K14, o) K15 p) K6. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, K = türkis.

In **3** werden Rb1 und Rb2 werden von sechs S-Atomen koordiniert, während Rb3 und Rb4 von fünf S-Atomen koordiniert werden. In Abbildung 27 sind die Koordinationsumgebungen dargestellt. Auch hier werden in der Literatur dieselben Koordinationsumgebungen beschrieben.<sup>[289]</sup>

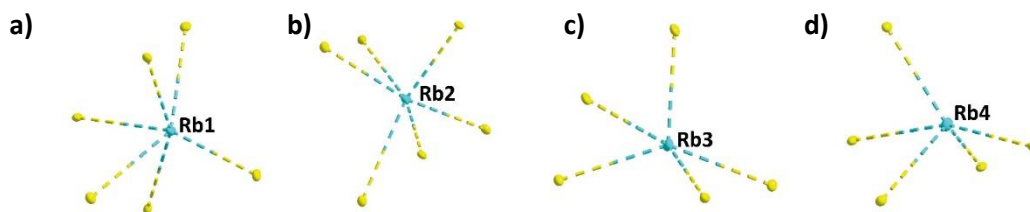


Abbildung 27: Koordinationsumgebung der  $\text{Rb}^+$ -Kationen in Verbindung 2. a) Rb1, b) Rb2, c) Rb3 und d) Rb4. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, Rb = türkis.

In **4** werden Na1, Na3 und Na4 von sechs Se-Atomen koordiniert, während Na2, Na5–Na8 von fünf Se-Atomen koordiniert werden. In Abbildung 27 sind die Koordinationsumgebungen dargestellt. In der Literatur sind diese Koordinationsumgebungen ebenfalls vertreten.<sup>[290]</sup>

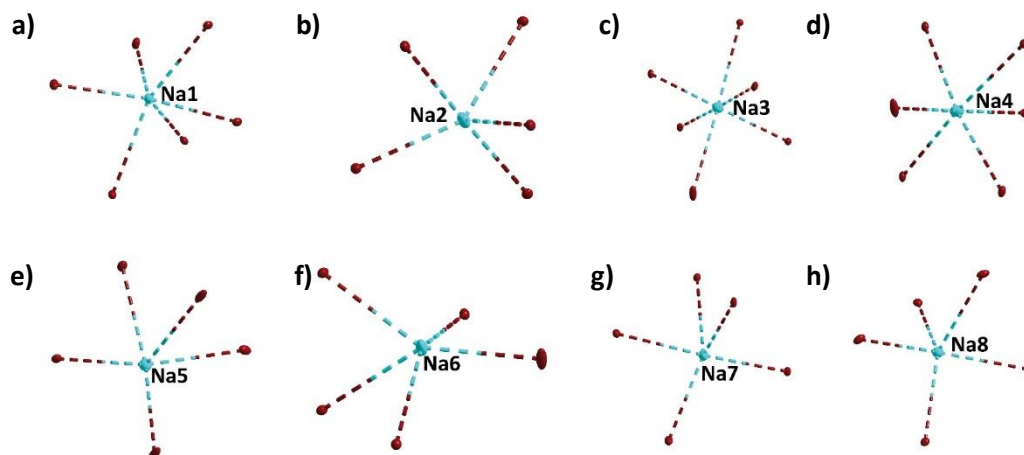


Abbildung 28: Koordinationsumgebung der  $\text{Na}^+$ -Kationen in Verbindung 2. a) Na1, b) Na2, c) Na3, d) Na4, e) Na5, f) Na6, g) Na7 und h) Na8. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, Na = türkis.

In **5** liegt K1 mit einer Besetzung von 1 vor, auf einer Position, die kein Symmetrieelement aufweist (WYCKOFF: 24i Lage). Dabei ist K1 von sechs Se-Atomen koordiniert. K2 liegt mit einer Besetzung der Atomposition von 0,333 vor, und wird durch eine 3zählige Drehachse vervollständigt. Auch K2 wird durch sechs Se-Atome koordiniert. Die Koordinationsumgebungen passen zu den Koordinationsumgebungen von  $\text{K}^+$  in der Literatur und sind in Abbildung 29 dargestellt.<sup>[288]</sup>

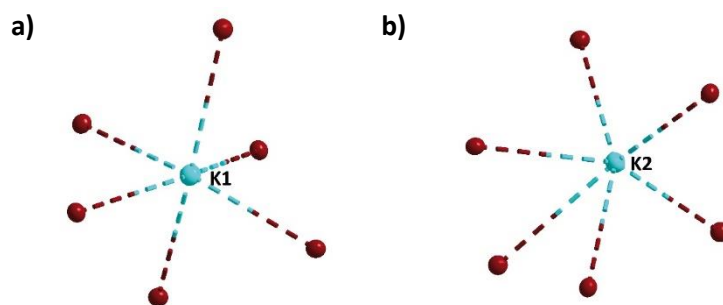


Abbildung 29: Koordinationsumgebung der K<sup>+</sup>-Kationen in Verbindung 2. a) K1 und b) K2. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, K = türkis.

Da **1** und **2** in derselben Raumgruppe kristallisieren, ähneln sich die Elementarzellen (Abbildung 30) der beiden Verbindungen. In beiden Verbindungen ist der Abstand (Ti–Ti-Abstand) zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *a*-Achse mit 6,9122(14) Å für **1** und 7,8820(28) Å für **2** etwas kürzer als der Abstand zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *c*-Achse (10,0599(25) Å für **1** und 11,0395(22) Å für **2**).

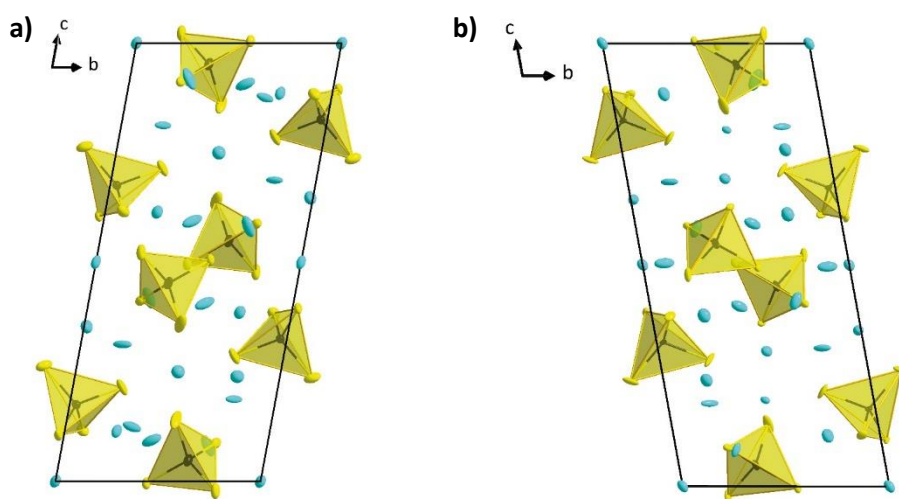


Abbildung 30: a) Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 1. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. b) Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 2. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, Na/K = türkis.

In der Elementarzelle von **3** und **4** (Abbildung 31) sind die Tetraeder entlang der kristallographischen *a*- und *c*-Achse angeordnet. Der Abstand (Ti–Ti-Abstand) zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *c*-Achse in **3** ist mit 6,7831(17) Å etwas kürzer als der Abstand zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *a*-Achse (8,9320(16) Å). In **4** hingegen sind die Ti–Ti-Abstände zwischen zwei Anionen sehr ähmlich. Entlang der kristallographischen *a*-Achse betragen die Ti–Ti-Abstände 6,7738(13)–7,0873(11) Å, und entlang der kristallographischen *c*-Achse liegen die Abstände bei 6,6185(11)–7,1557(11) Å.

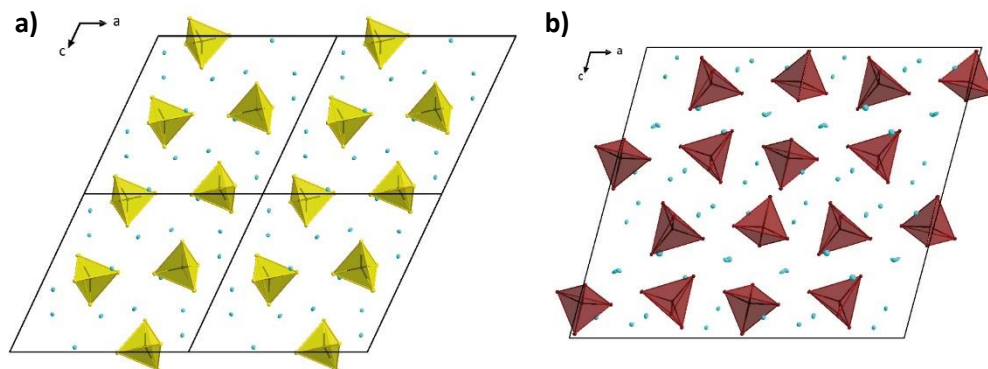


Abbildung 31: a) 2x2 Superzelle von Verbindung 3. Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. b) Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 4. Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, Se = dunkelrot, Ti = schwarz, Rb/Na = türkis.

In der Elementarzelle von **5** (Abbildung 32) sind die Tetraeder entlang jeder kristallographischen Achse angeordnet (symmetriebedingt). Der Abstand (Ti–Ti-Abstand) zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse liegt bei 6,6179(2)–7,3991(2) Å und der Abstand zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *c*-Achse beträgt 7,3991(2) Å.

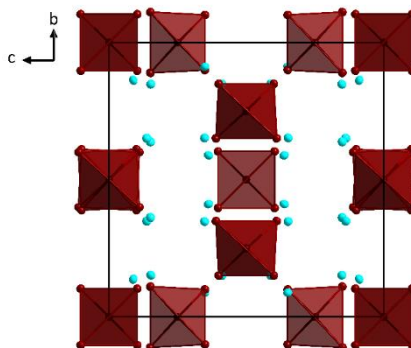


Abbildung 32: Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 5. Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farb-code: Se = dunkelrot, Ti = schwarz, K = türkis.

### 3.1.5 UV-Vis Spektroskopie

Auch die opto-elektronischen Eigenschaften von den Verbindungen **1–5** wurden untersucht. UV-Vis-Spektroskopie am Festkörper ergibt für **1** eine Bandlücke von 2,12 eV (Abbildung 33a, Abbildung 135), für **2** eine Bandlücke von 2,17 eV (Abbildung 33b, Abbildung 136), für **3** eine Bandlücke von 2,31 eV (Abbildung 33c, Abbildung 137), für **4** eine Bandlücke von 1,80 eV (Abbildung 33d, Abbildung 138) und für **5** eine Bandlücke von 1,93 eV (Abbildung 33e, Abbildung 139). Die Anwendung der Kubelka-Munk-Funktion und die Auswertung der Tauc-Plots (Umrechnung siehe Kapitel 5.1.4.6) ergibt für alle Verbindungen einen indirekten, erlaubten Übergang. In Tabelle 6 sind die optischen Bandlücken zusammengefasst. Die Substitution durch ein schwereres Chalkogen verkleinert somit die Bandlücke. Dies liegt daran, dass der geringere Elektronegativitätsunterschied zwischen dem Metall und dem Chalkogen in Verbindung mit den ausgedehnteren Orbitalen der schwereren Chalkogene eine größere Orbitalüberlappung zur Folge hat, was zu breiteren elektronischen Banden führt, die die Bandlücke verkleinern.<sup>[291–293]</sup>

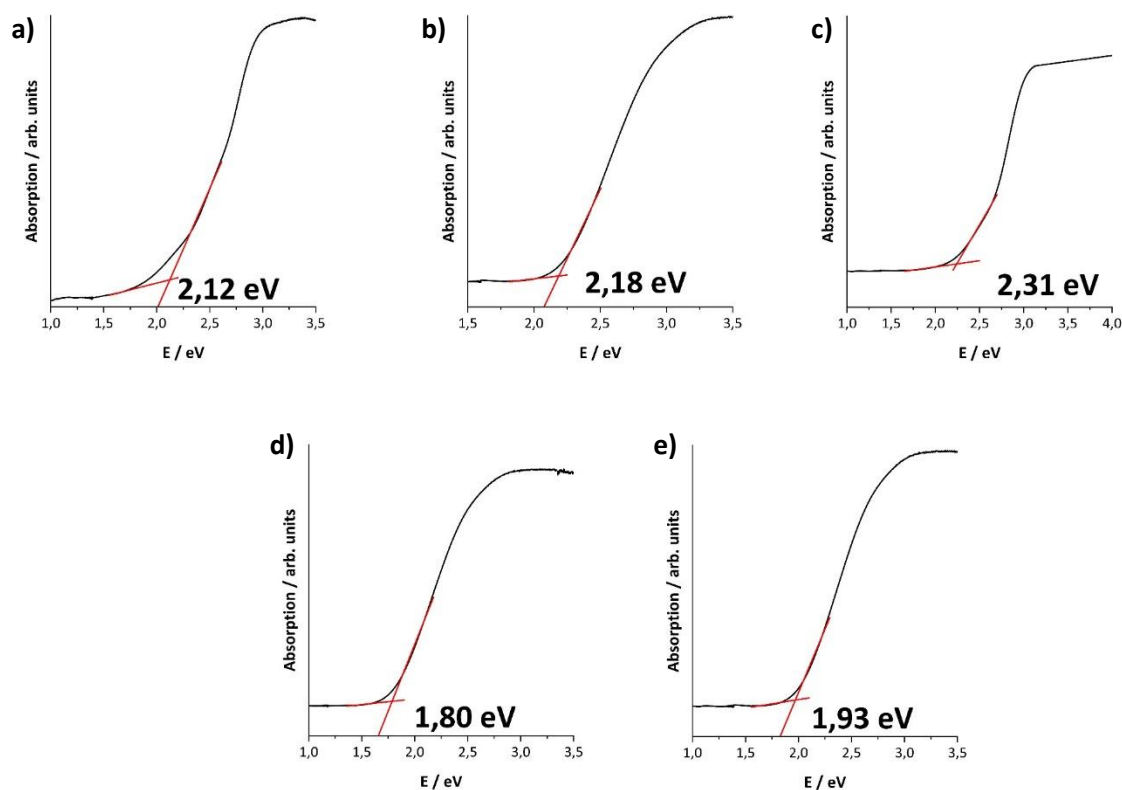


Abbildung 33: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 1. b) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 2. c) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 3. d) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 4. e) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 5.

Tabelle 6: Übersicht über die optischen Bandlücken der Verbindungen  $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$  (1),  $\text{K}_4[\text{TiS}_4]$  (2),  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$  (3),  $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$  (4) und  $\text{K}_4[\text{TiSe}_4]$  (5). Die Bandlücken für die indirekten Übergänge sind in [eV] angegeben.

	1	2	3	4	5
Optische Bandlücke	2,12 eV	2,18 eV	2,31	1,80 eV	1,93 eV

### 3.1.6 Differenz-Thermo-Analyse

Anhand von der Differenz-Thermo-Analyse (DTA) sollten die thermischen Ereignisse der Verbindungen **1–5** bestimmt werden. Sowohl vom Heiz-, als auch vom Kühlzyklus wurden dabei zwei Zyklen gemessen, um sicherzugehen, dass alle Ereignisse reproduzierbar sind. Dabei zeigen alle Verbindungen ein reproduzierbares thermisches Ereignis im Heizzyklus, als auch ein thermisches Ereignis im Kühlzyklus. Während beider Heizzyklen von **1** kommt es zu einem endothermen Ereignis bei 412 °C, in **2** bei 477 °C, in **3** bei 664 °C, in **4** bei 732 °C und in **5** bei 811 °C. Insgesamt treten die endothermen Ereignisse mit schwereren Elementen bei höheren Temperaturen auf. Während beider Kühlzyklen kommt es in **1** bei 329 °C, in **2** bei 438 °C, in **3** bei 627 °C, in **4** bei 480 °C und in **5** bei 799 °C zu jeweils einem exothermen Ereignis.

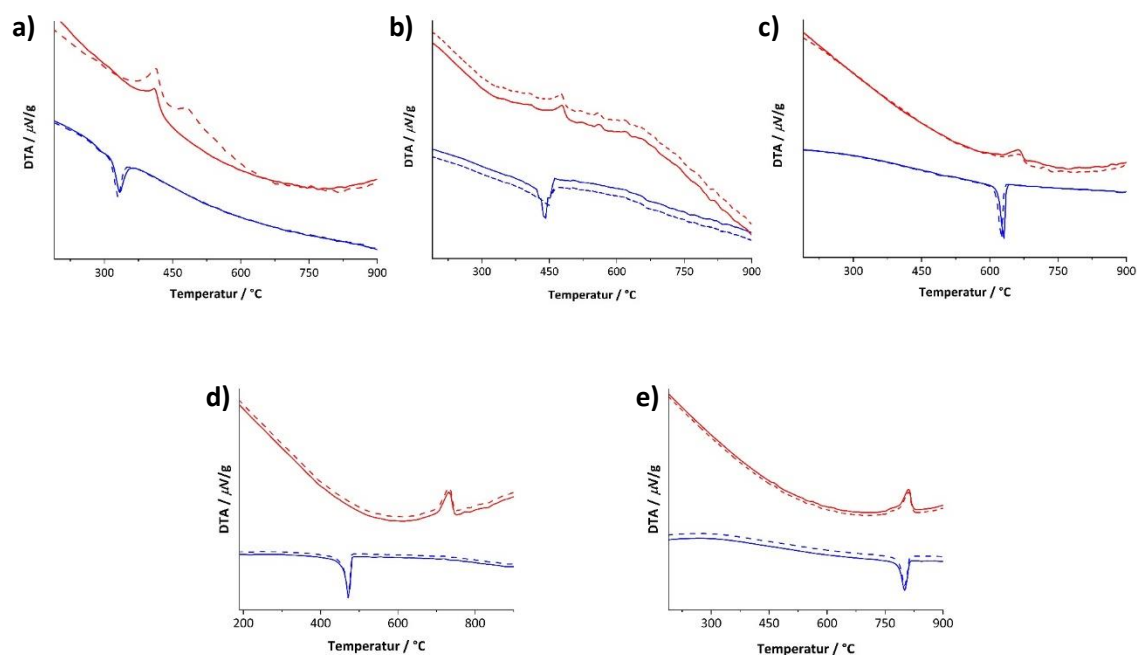


Abbildung 34: Differenz-Thermo-Analyse von a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 und e) 5. Der Heizzyklus ist in rot, und der Kühlzyklus in blau dargestellt. Gestrichelte Linien stellen jeweils den zweiten Zyklus dar.

Tabelle 7: Vergleich der endothermen und exothermen Ereignisse aus der Differenz-Thermo-Analyse von  $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$  (1),  $\text{K}_4[\text{TiS}_4]$  (2),  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$  (3),  $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$  (4) und  $\text{K}_4[\text{TiSe}_4]$  (5). Die Ereignisse sind in [°C] angegeben.

	1	2	3	4	5
<b>Endothermes Ereignis</b>	412	477	664	732	811
<b>Exothermes Ereignis</b>	329	438	627	480	799

### 3.1.7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Chalkogenidometallat-Verbindungen anderer Elementkombinationen mit kleinen diskreten Anionen dargestellt werden, um das Eduktspektrum für die nachfolgenden Ionothermalreaktionen zu erweitern. Diese sollten über die klassische Synthesemethode der Festkörperreaktion zugänglich gemacht werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass ausgehend von binären Salzen oder Elementen durch klassische Festkörperreaktionen Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit diskreten Anionen erhalten werden können. Außerdem konnten durch temperaturabhängige P-PXRD der Mechanismus zur Bildung von  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$  untersucht werden. Dabei hat sich gezeigt, dass bereits bei geringen Temperaturen die Zwischenstufe  $\text{Rb}_2\text{S}_2$  gebildet wird, die anschließend zu  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$  weiter reagiert. Es wurden Kristallstrukturen von allen fünf Verbindungen erhalten, und alle Verbindungen basieren auf einen  $[\text{TiCh}_4]^{4-}$ -Tetraeder (Ch = S, Se), in dem die Alkalimetall-Kationen als Gegenionen fungieren.

Auch die opto-elektronischen Eigenschaften konnten mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden. Nach Auswertung der Kubelka-Munk-Funktion sind alle fünf Verbindungen indirekte Halbleiter mit erlaubtem Übergang. Die Chalkogen-Substitution durch ein höheres Homologe führt immer zu einer Verkleinerung der optischen Bandlücke. In der DTA hat sich gezeigt, dass die endothermen Ereignisse mit schwereren Elementen bei höheren Temperaturen auftreten.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Untersuchungen neue Chalkogenidometallat-Verbindungen mit diskretem Anion synthetisiert werden. In Folgeuntersuchungen können alle fünf Verbindungen als potenzielle, neue Edukte für Ionothermalreaktionen untersucht werden.

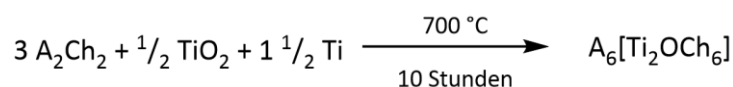


---

## 3.2 Oxochalkogenidometallat-Verbindungen

### 3.2.1 Darstellung der verbrückten Oxochalkogenidotitanat-Verbindungen

Durch eine Verunreinigung des Titans mit  $\text{TiO}_2$  wurden versehentlich drei weitere Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit diskreten Anionen dargestellt. Anschließend wurden die Verbindungen systematisch nach Schema 3 synthetisiert und das Ti im  $\text{H}_2$ -Strom aufgereingt.



Schema 3: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung von  $\text{A}_6[\text{Ti}_2\text{OCh}_6]$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

### 3.2.2 Diskussion der Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten

Die Verbindung  $\text{Cs}_6[\text{Ti}_2\text{OS}_6]$  (**6**) kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 17,1859(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,5346(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,2256(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 99,998(5)^\circ$  und  $V = 1957,2(2) \text{ \AA}^3$ .

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(\text{int}) = 0,0244$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0280$ ,  $wR_2 = 0,0579$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,075. Der Peak größter Restelektronendichte ( $2,19 \text{ e\AA}^{-3}$ ) in unmittelbarer Nähe des schwersten Atoms Cs1 konnte nicht sinnvoll in ein Fehlordnungsmodell integriert werden, und auch eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren lieferte keinen Hinweis auf eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung der ursprünglichen Atomposition. Das O-Atom, sowie ein S-Atom weisen eine statistische Fehlordnung über zwei Atompositionen mit entsprechender 50%iger Teilbesetzung auf.

Die Verbindung  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OSe}_6]$  (**7**) kristallisiert ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 9,4314(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,7946(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,3812(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 96,947(3)^\circ$  und das Volumen beträgt  $V = 2082,01(13) \text{ \AA}^3$ .

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(\text{int}) = 0,0609$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,1324$ ,  $wR_2 = 0,1887$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,275. Der Peak größter Restelektronendichte ( $3,71 \text{ e\AA}^{-3}$ ) in unmittelbarer Nähe des schwersten Atoms Rb1 konnte nicht sinnvoll in ein Fehlordnungsmodell integriert werden, und auch eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren lieferte keinen Hinweis auf eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung der ursprünglichen Atomposition.

Die Verbindung  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OTe}_6]$  (**8**) kristallisiert ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die

Zellparameter betragen  $a = 9,5294(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,4895(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,8319(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 111,735(6)^\circ$  und  $V = 1174,01(19) \text{ \AA}^3$ .

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(\text{int}) = 0,0771$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0428$ ,  $wR_2 = 0,0887\%$  und einem *Goodness-of-Fit* von 1,041. Der Peak größter Res-telektronendichte ( $2,11 \text{ e\AA}^{-3}$ ) in unmittelbarer Nähe des schwersten Atoms Rb1 konnten nicht sinnvoll in ein Fehlordnungsmodell integriert werden, und auch eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren lieferten keinen Hinweis auf eine signifikante Abweichung von einer vollständigen Besetzung der ursprünglichen Atomposition.

### 3.2.3 Diskussion der Struktur der Oxochalkogenidometallat-Verbindungen

Die asymmetrische Einheit von **6** besteht aus dem  $\{\text{Cs}_3\text{TiO}_{0,5}\text{S}_3\}$ -Fragment, was die Hälfte der Struktur darstellt. Strukturell bildet  $[\text{S}_3\text{TiOTiS}_3]^{6-}$  zwei über ein O-Atome eckenverknüpfte Tetraeder, in deren Zentren jeweils ein Ti-Atom sitzt. Die S-Atome besetzen die restlichen Ecken der Tetraeder (Abbildung 35a). Die Tetraeder sind dabei (unter Berücksichtigung der Fehlordnung) ekliptisch bei Betrachtung entlang der Ti–Ti-Achse angeordnet. Zwischen den fehlgeordneten Atompositionen des O-Atoms liegt das Inversionszentrum, sowie eine Gleitspiegelebene, die parallel zur kristallographischen  $a$ - und  $c$ -Achse verläuft.

Analog zu der Verbindung  $\text{Cs}_6[\text{Ti}_2\text{OS}_6]$  beinhaltet auch die asymmetrische Einheit von **7** die halbe Struktur mit der Einheit  $\{\text{Rb}_3\text{TiO}_{0,5}\text{Se}_3\}$ . Strukturell handelt es sich um das gleiche Anion wie in **6**, in dem die S-Atome durch Se-Atome substituiert wurden (Abbildung 35b).

Analog zu den Verbindungen **6** und **7** beinhaltet auch die asymmetrische Einheit von **8** die halbe Struktur mit der Einheit  $\{\text{Rb}_3\text{TiO}_{0,5}\text{Te}_3\}$ . Strukturell handelt es sich ebenfalls um das gleiche Anion wie in **6** und **7**, jedoch wurden hier die S- bzw. Se-Atome durch Te-Atome substituiert wurden (Abbildung 35c).

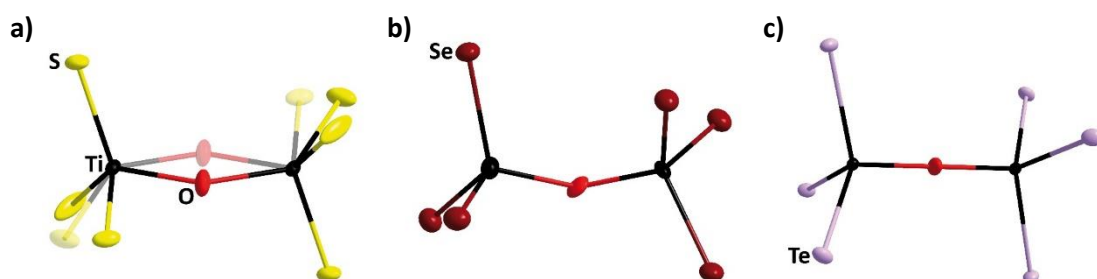
Die Ti–S-Bindungen betragen  $2,1830(21)$ – $2,2786(23) \text{ \AA}$ , die Ti–Se-Bindungen  $2,3489(37)$ – $2,3879(29) \text{ \AA}$  und die Ti–Te-Bindungen  $2,5671(18)$ – $2,6613(18) \text{ \AA}$ . Damit sind alle Ti–Ch-Bindungen in guter Übereinstimmung mit anderen tetraedrisch aufgebauten Chalkogenidotitanat-Verbindungen.<sup>[294–299]</sup> Die Länge der Ti–O-Bindung liegt in **6** zwischen  $1,7854(35)$ – $1,8827(34) \text{ \AA}$ , in **7** bei  $1,8137(34) \text{ \AA}$  und in **8** bei  $1,7669(12) \text{ \AA}$ . Wie erwartet, ist die verbrückende Ti–O-Bindung in allen drei Verbindungen kürzer als die Ti–Ch-Bindungen. Damit passen die Ti–O-Bindungslängen zu der in der Literatur bereits beschriebenen Verbindung  $\text{K}_6[\text{Ti}_2\text{OS}_6]$ .<sup>[294]</sup>

Die Werte der S–Ti–S-Winkel betragen  $111,06(6)$ – $115,331(64)^\circ$ , während die S–Ti–O-Winkel im Bereich von  $103,776(14)$ – $113,049(18)^\circ$  liegen und damit deutlich variabler sind. Der Ti–O–Ti-Winkel liegt bei  $150,045(32)^\circ$ . Die Se–Ti–Se Winkel betragen  $107,619(32)$ – $110,719(32)^\circ$ , während die Se–Ti–O Winkel  $104,578(37)$ – $112,727(12)^\circ$  betragen und damit ebenfalls deutlich variationsreicher sind. Der Ti–O–Ti Winkel liegt bei  $154,483(39)^\circ$ . Te–Ti–Te-Winkel betragen

110,774(36)° bis 115,731(51)°, während die S–Ti–O-Winkel im Bereich von 102,610(67)° bis 112,479(67)° liegen und damit erneut deutlich variabler sind. Der Ti–O–Ti-Winkel liegt bei 180,00°. Alle Winkel passen sehr gut zu den Literaturwerten und sind, wie die Bindungslängen auch, in Tabelle 8 dargestellt.

**Tabelle 8:** Vergleich der Bindungslängen und -winkel von  $K_6[Ti_2OS_6]$ ,  $Cs_6[Ti_2OS_6]$  (6),  $Rb_6[Ti_2OSe_6]$  (7),  $Rb_6[Ti_2OTe_6]$  (8). Die Bindungslängen sind in [Å] und die Bindungswinkel in [°] angegeben; Ch = S, Se, Te.

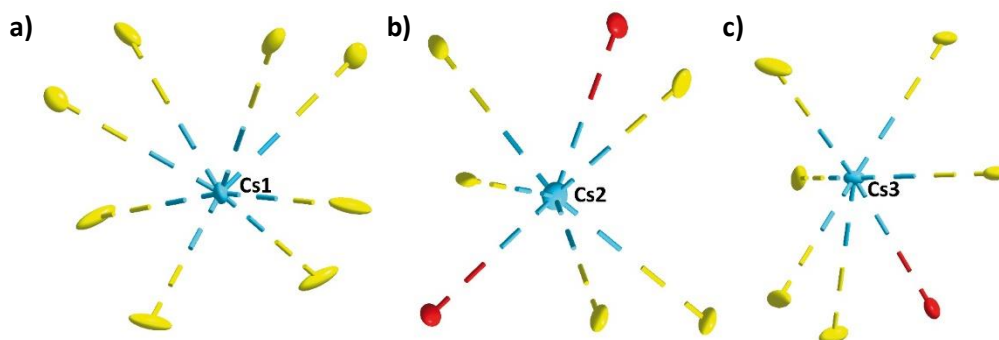
	$K_6[Ti_2OS_6]^{[294]}$	6	7	8
<b>Ti–Ch</b>	2,2281–2,2695	2,1830(21)– 2,2786(23)	2,3489(37)– 2,3879(29)	2,5671(18)– 2,6613(18)
<b>Ti–O</b>	1,8321–1,8587	1,7854(35)– 1,8827(34)	1,8137(34)	1,7669(12)
<b>Ch–Ti–Ch</b>	106,448–112,513	111,06(6)– 115,33(64)	107,619(32)– 110,719(32)	110,774(36)– 115,731(51)
<b>Ch–Ti–O</b>	104,137–113,587	103,776(14)– 113,049(18)	104,578(37)– 112,727(12)	102,610(67)– 112,479(67)
<b>Ti–O–Ti</b>	153,790	150,045(32)	154,483(39)	180,00



**Abbildung 35:** a) Das  $[Ti_2O_2S_6]^{6-}$ -Anion von Verbindung 6 im Einkristall. b) Das  $[Ti_2O_2Se_6]^{6-}$ -Anion von Verbindung 7 im Einkristall. c) Das  $[Ti_2O_2Te_6]^{6-}$ -Anion von Verbindung 8 im Einkristall. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Die Minoritätskomponente der statistischen Fehlordnung ist halbtransparent dargestellt. Farbcode: Ti = schwarz, S = gelb, Se = dunkelrot, Te = lila, O = rot.

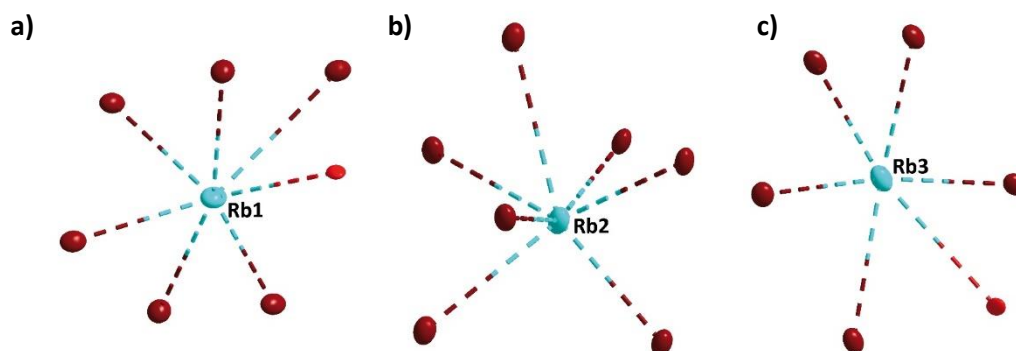
In Verbindung 6 gibt es zwei signifikante Cs–O-Wechselwirkungen, diese betreffen Cs2, Cs3 und das jeweils nächstegelegene O-Atom: Cs2–O-Abstand 3,7663(64) Å, Cs3–O-Abstand 3,7618(57) Å. Beide Abstände sind kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radii (Summe der van-der-Waals Radii Cs–O: 4,95 Å). Die Wechselwirkung führt vermutlich zu der nicht-linearen Anordnung der Ti–O–Ti-Folge mit einem Winkel von 150,045(326)°. Dieser Winkel passt zu der im Jahr 2003 veröffentlichten Verbindung  $K_6[Ti_2OS_6]$ , die einen Winkel von 153,8(2)° aufweist.<sup>[294]</sup> In Verbindung 6 fungieren  $Cs^+$ -Kationen als Gegenionen. Diese sind unregelmäßig

von 6–8 Nichtmetall-Atomen umgeben (Abbildung 36): Cs1 von acht S-Atomen, Cs2 von fünf S-Atomen und zwei O-Atomen, Cs3 von sechs S-Atomen und einem O-Atom. Die Umgebungen passen zu den Koordinationsumgebungen von  $\text{Cs}^+$ -Atomen in der Literatur.<sup>[300–302]</sup>



**Abbildung 36:** Koordinationsumgebung der  $\text{Cs}^+$ -Kationen in Verbindung 6. a) Cs1, b) Cs2 und c) Cs3. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, O = rot, Cs = türkis.

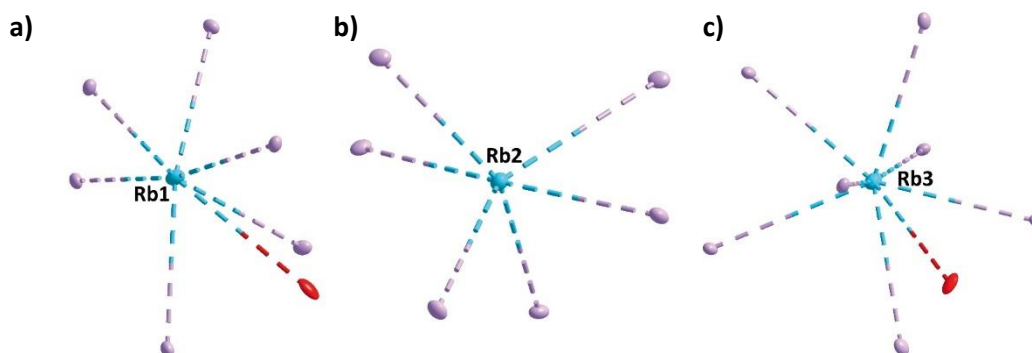
In Verbindung **7** existieren zwei signifikante Rb–O-Wechselwirkungen, diese betreffen Rb1, Rb3 und das jeweils nächstgelegene O-Atom: Rb1–O-Abstand 3,8918(30) Å, Rb3–O-Abstand 4,0200(30) Å. Beide Abstände sind – wie auch in **6** – kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radii (Summe der van-der-Waals Radii Rb–O: 4,55 Å). In Verbindung **7** fungieren Rb<sup>+</sup>-Kationen als Gegenionen. Diese sind unregelmäßig von 6–8 Nichtmetall-Atomen umgeben (Abbildung 37): Rb1 von sechs Se-Atomen und einem O-Atom, Rb2 von sieben Se-Atomen und Rb3 von fünf Se-Atomen und einem O-Atom. Die Koordinationsumgebungen passen zu den Koordinationsumgebungen von Rb<sup>+</sup> in der Literatur.<sup>[303–305]</sup>



**Abbildung 37:** Koordinationsumgebung der  $\text{Rb}^+$ -Kationen in Verbindung 7. a) Rb1, b) Rb2 und c) Rb3. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, O = rot, Rb = türkis.

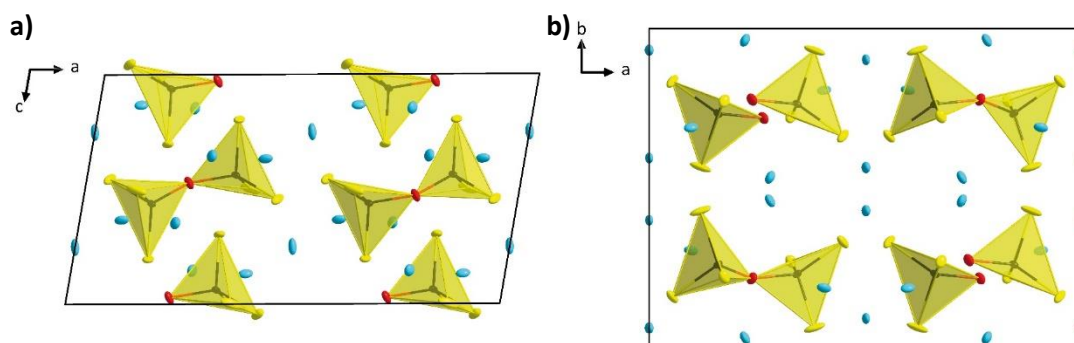
Auch in Verbindung **8** existieren zwei signifikante Rb–O-Wechselwirkungen, welche Rb1, Rb3 und das nächstgelegene O-Atom betreffen: Rb1–O-Abstand 3,9103(11) Å, Rb3–O-Abstand 4,2330(9) Å. Beide Abstände sind auch hier kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radii

(Summe der van-der-Waals Radii Rb–O: 4,55 Å). In Verbindung **8** fungieren Rb<sup>+</sup> Kationen als Gegenionen. Diese sind unregelmäßig von 6–8 Nichtmetall-Atomen umgeben (Abbildung 38): Rb1 von sechs Te-Atomen und einem O-Atom, Rb2 von sechs Te-Atomen und Rb3 von sieben Te-Atomen und einem O-Atom. Die Koordinationsumgebungen passen zu den Koordinationsumgebungen von Rb<sup>+</sup> in der Literatur.<sup>[303–305]</sup>



**Abbildung 38:** Koordinationsumgebung der Rb<sup>+</sup>-Kationen in Verbindung **8**. a) Rb1, b) Rb2 und c) Rb3. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Te = lila, O = rot, Rb = türkis.

In der Elementarzelle von **6** (Abbildung 39) sind die verknüpften Tetraeder entlang der kristallographischen *a*-Achse angeordnet. Der Abstand (O–O Abstand) zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *b*-Achse ist mit 7,5382(23)–8,3690(9) Å etwas kürzer als der Abstand zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *a*-Achse (10,6357(42)–11,3644(38) Å).



**Abbildung 39:** Packung in der Kristallstruktur von Verbindung **6**. a) Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. b) Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: S = gelb, O = rot, Cs = türkis.

Bezüglich der Packung von **7** ist der Abstand (O–O-Abstand) zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *a*-Achse mit 8,1730(49) Å etwas kürzer als der Abstand zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen *c*-Achse (9,6258(43)–10,2313(49) Å). In den Hohlräumen zwischen den Anionen liegen die Kationen verteilt. Die größeren Cs<sup>+</sup>-Kationen in Cs<sub>6</sub>[Ti<sub>2</sub>OS<sub>6</sub>] sorgen für größere Anionen-Abstände innerhalb der Zelle (in **6**: 10,6357(42)–11,3644(38) Å).

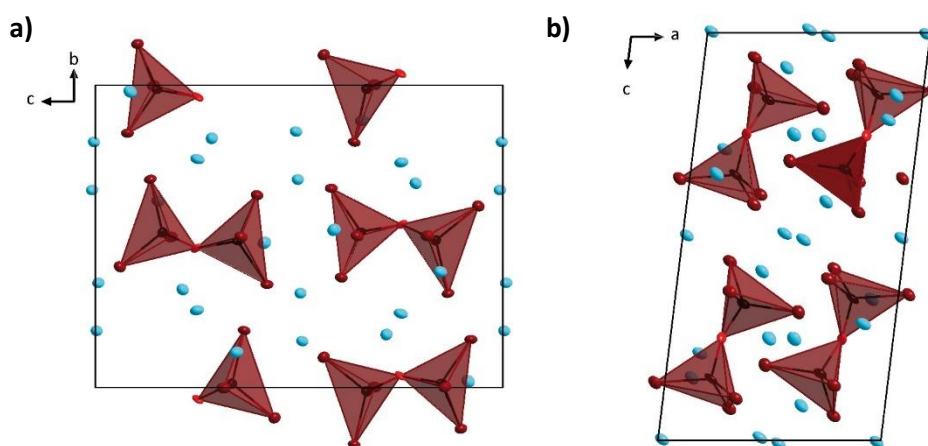


Abbildung 40: Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 7. a) Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Se = dunkelrot, O = rot, Rb = türkis.

In **8** (Abbildung 41) liegen die O-Atome auf einem Inversionszentrum und sind innerhalb der Elementarzelle immer zum Rand der Zelle ausgerichtet. In den Hohlräumen zwischen den Anionen liegen die Kationen verteilt. Der Abstand (O–O-Abstand) zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen  $a$ -Achse ist mit  $7,3942(19)$ – $7,7038(26)$  Å etwas kürzer als der Abstand zwischen zwei Anionen entlang der kristallographischen  $b$ -Achse ( $8,5275(23)$ – $8,1669(23)$  Å. Auch der Vergleich zwischen den Anionen-Abständen in **6** und **8** zeigt, dass die größeren  $\text{Cs}^+$ -Kationen in  $\text{Cs}_6[\text{Ti}_2\text{OS}_6]$  für größere Anionen-Abstände innerhalb der Zelle sorgen (in **6**:  $10,6357(42)$ – $11,3644(38)$  Å).

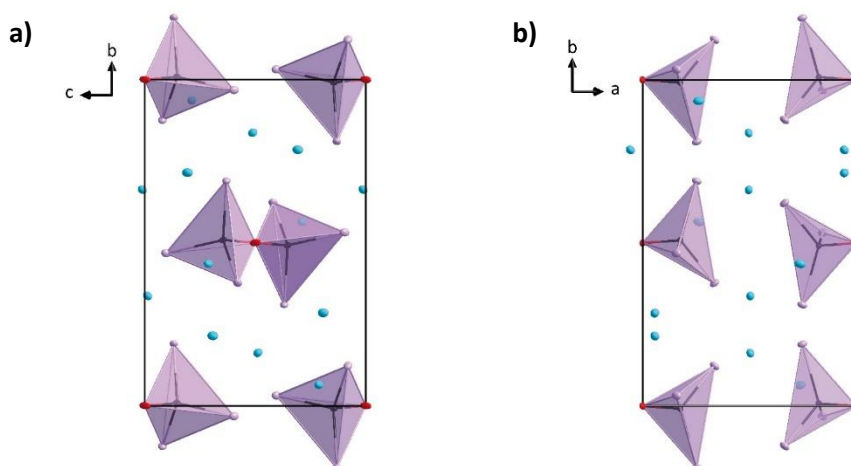


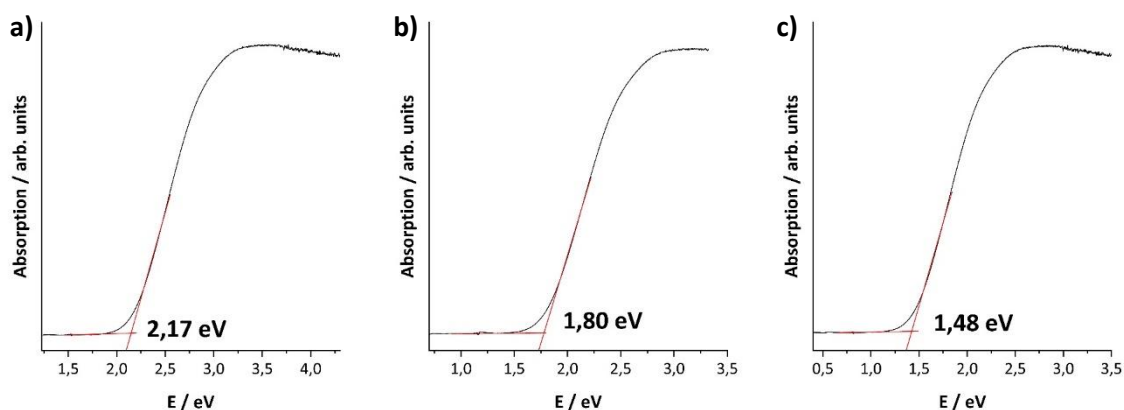
Abbildung 41: Packung in der Kristallstruktur von Verbindung 8. a) Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. Farbcode: Te = lila, O = rot, Rb = türkis.

### 3.2.4 UV-Vis Spektroskopie

Auch die opto-elektronischen Eigenschaften von den Verbindungen **6–8** wurden untersucht. UV-Vis-Spektroskopie am Festkörper ergibt für **6** eine Bandlücke von 2,17 eV (Abbildung 42a, Abbildung 140), für **7** eine Bandlücke von 1,80 eV (Abbildung 42b, Abbildung 141), für **8** eine Bandlücke von 1,48 eV (Abbildung 42c, Abbildung 142). Die Anwendung der Kubelka-Munk-Funktion und die Auswertung der Tauc-Plots (Umrechnung siehe Kapitel 5.1.4.6) ergibt für alle Verbindungen einen indirekten, erlaubten Übergang. In Tabelle 9 sind die optischen Bandlücken zusammengefasst. Die Substitution durch ein schwereres Chalkogen verkleinert somit die Bandlücke; analog zu den Verbindungen **1–5**. Auch hier kann dieses Phänomen damit erklärt werden, dass der geringere Elektronegativitätsunterschied zwischen dem Metall und dem Chalkogen in Verbindung mit den ausgedehnteren Orbitalen der schwereren Chalkogene eine größere Orbitalüberlappung zur Folge hat, was zu breiteren elektronischen Banden führt, die die Bandlücke verkleinern.<sup>[291,293]</sup>

**Tabelle 9:** Übersicht über die optischen Bandlücken der Verbindungen Cs<sub>6</sub>[Ti<sub>2</sub>OS<sub>6</sub>] (**6**), Rb<sub>6</sub>[Ti<sub>2</sub>OSe<sub>6</sub>] (**7**) und Rb<sub>6</sub>[Ti<sub>2</sub>OTe<sub>6</sub>] (**8**). Die Bandlücken für die indirekten Übergänge sind in [eV] angegeben.

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Optische Bandlücke</b>	2,17	1,80	1,48



**Abbildung 42:** a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **6**. b) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **7**. c) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **8**.

#### 3.2.5 Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese von neuen Chalkogenidometallat-Verbindungen mit diskreten Anionen, um das Eduktspektrum für die nachfolgenden Ionothermalreaktionen zu erweitern. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeiten zwischen Gruppe 14 und Gruppe 4 im Periodensystem erschien es sinnvoll, Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit diskreten Anionen zu synthetisieren. Diese sollten über die klassische Synthesemethode der Festkörperreaktion zugänglich gemacht werden. Die Verunreinigung des Edukts Ti mit  $\text{TiO}_2$  führte dazu, dass drei unerwartete Chalkogenidometallat-Verbindungen synthetisiert wurden. Durch Anpassen der Reaktionsbedingungen konnte die Synthese optimiert werden und die drei Verbindungen konnten systematisch dargestellt werden.

Strukturell sind alle  $[\text{Ch}_3\text{TiOTiCh}_3]^{6-}$ -Anionen über das O-Atom eckenverknüpfte Tetraeder. Die höheren Homologen der Chalkogene (S-, Se-, Te-Atome) besetzen die nicht-verbrückenden Positionen der Tetraederecken.

Auch die opto-elektronischen Eigenschaften konnten mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden. Nach Auswertung der Kubelka-Munk-Funktion sind alle drei Verbindungen indirekte Halbleiter mit erlaubtem Übergang. Die Chalkogen-Substitution durch ein höheres Homologe führt – analog zu den Verbindungen **1–5** – immer zu einer Verkleinerung der optischen Bandlücke.

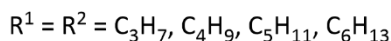
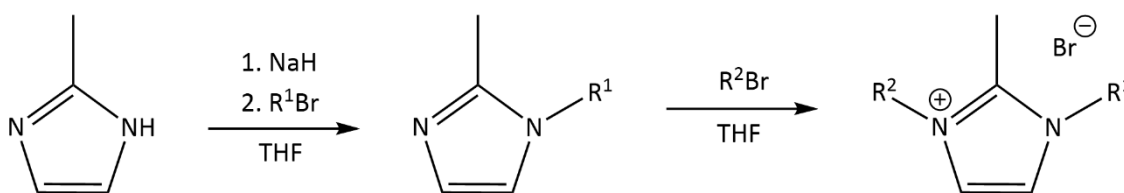


### 3.3 Erweiterte Chalkogenidometallat-Verbindungen

In Vorarbeiten wurde die Alkylierung an terminalen S-Atomen des Oxothiostannat-Clusters  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  durch unsymmetrisch alkylierte Imidazolium-Kationen nachgewiesen.<sup>[270]</sup> Die Methylierung wird der Butylierung gegenüber hierbei bevorzugt.<sup>[275]</sup> Eine symmetrische Alkylierung der Imidazolium-Kationen sollte die Methylierung unterbinden und die Übertragung längerer Alkylgruppen ermöglichen.

#### 3.3.1 Darstellung der ILs

Die ILs wurden nach BORUAH *et. al.* (Schema 4) in abgewandelter Form (in größerem Maßstab: 50 g statt 2 g) dargestellt. Für die detaillierte Synthese siehe Kapitel 5.2.<sup>[306]</sup> Die Verbindungen  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})\text{Br}$  und  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})\text{Br}$  sind bereits in der Literatur veröffentlicht, während die Verbindungen  $(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})\text{Br}$  und  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})\text{Br}$  vor Veröffentlichung des entsprechenden Artikels nicht literaturbekannt waren.<sup>[307]</sup>



**Schema 4:** Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von zweifach substituierten ILs.

Die Verbindung  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})\text{Br}$  (**I**) wird als hellbraune, viskose Flüssigkeit erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind dem Anhang zu entnehmen (siehe Abbildung 104 und Abbildung 105). Die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der Resonanzsignale sind im Einklang mit der Literatur.<sup>[306]</sup> Die Verbindung enthält Wasser (Signal bei einer Verschiebung von 1,59 ppm), in Abbildung 104 mittels rotem Kasten hervorgehoben.<sup>[308]</sup> Das Wasser konnte auch durch längeres Trocknen nicht entfernt werden. Da das Edukt ebenfalls als Hydrat vorliegt, wird die IL mit der Wasser-Verunreinigung eingesetzt.

Die Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})\text{Br}$  (**A**) wird als braune, hochviskose Flüssigkeit erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind dem Anhang zu entnehmen (siehe Abbildung 106 und Abbildung 107). Die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der Resonanzsignale sind im Einklang mit der Literatur.<sup>[306]</sup> Die Verbindung enthält Wasser (Signal bei einer Verschiebung von 1,59 ppm), in Abbildung 106 mittels rotem Kasten hervorgehoben. Das Wasser konnte auch durch längeres Trocknen nicht entfernt werden. Deshalb wird die IL mit der Wasser-Verunreinigung eingesetzt.<sup>[306]</sup> **A** konnte aus THF als farblose Nadeln kristallisiert werden. Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen

$a = 10,3788(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,1258(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,5374(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  und  $V = 1447,7(4) \text{ \AA}^3$ . Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(\text{int}) = 0,0453$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0392$ ,  $wR_2 = 0,1333$ , der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,107 und einem *Hoof* von  $-1,19(9)$ .<sup>[309]</sup>

Die asymmetrische Einheit von **A** besteht aus einer  $(C_4C_1C_4Im)Br$ -Einheit und ist in Abbildung 43a dargestellt. In der Zelle ordnen sich die Kationen zickzack-förmig entlang der kristallographischen *b*-Achse an (Abbildung 43b).

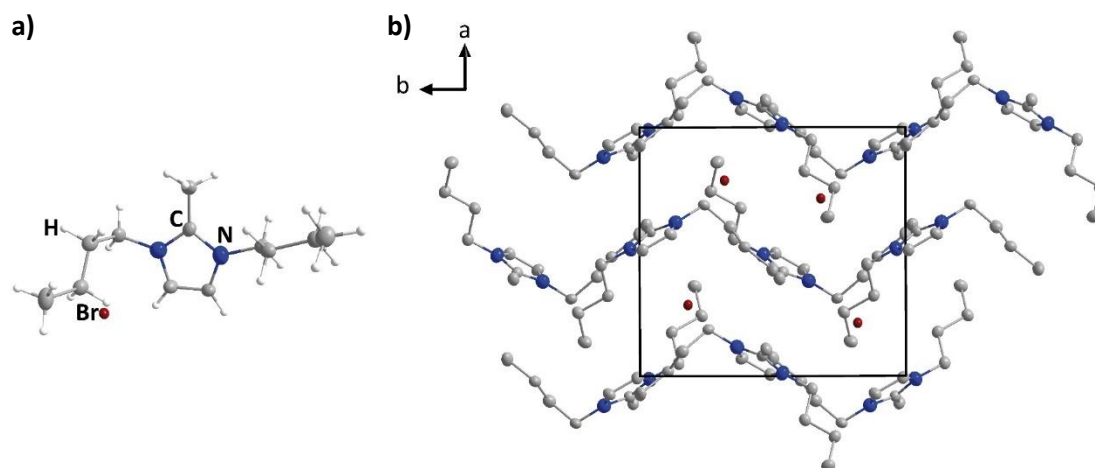


Abbildung 43: Kristallstruktur von A: a) Asymmetrische Einheit von A, b) Erweiterte Elementarzelle von A mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die C-, N- und Br-Atome sind mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. In b) werden aus Gründen der Übersichtlichkeit keine H-Atome gezeigt. Farbcode: C = grau, N = blau, Br = rotbraun, H = weiß.

Die Verbindung  $(C_5C_1C_5Im)Br$  (**B**) wird als hellbraune, viskose Flüssigkeit erhalten. Das  $^1H$ -NMR- und das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind dem Anhang zu entnehmen (siehe Abbildung 108 und Abbildung 109). Die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der Resonanzsignale sind im Einklang mit der Literatur.<sup>[306]</sup> Wie zu erwarten, führt die Verlängerung der Alkylkette um eine  $CH_2$ -Einheit zu einer Zunahme des Integrals des Resonanzsignals bei 1,34 ppm im  $^1H$ -NMR-Spektrum und einer Änderung der Multiplizität, da sich unterschiedliche Signale vermischen. Insgesamt konnte die Verbindung **B** NMR-spektroskopisch rein dargestellt werden.

#### $(C_5C_1C_5Im)Br$ :

$^1H$ -NMR (500,2 MHz,  $CDCl_3$ , 293 K):  $\delta$  [ppm] = 7,56 (s, 2H,  $C_{im}H$ ); 4,26 (t,  $J = 7,3 \text{ Hz}$ , 4H,  $CH_2$ ); 2,81 (s, 3H,  $CH_3$ ); 1,84 (m, 4H,  $CH_2$ ); 1,34 (m, 8H,  $CH_2$ ); 0,90 (t, 6H,  $J = 5,8 \text{ Hz}$ ,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ , 293 K):  $\delta$  [ppm] = 143,26 (s,  $C_{im}Me$ ); 121,75 (s,  $C_{im}$ ); 49,23 (s,  $CH_2$ ); 29,65 (s,  $CH_3$ ); 28,55 (s,  $CH_2$ ); 22,26 (s,  $CH_2$ ); 13,94 (s,  $CH_2$ ); 11,19 (s,  $CH_3$ ).

**B** konnte aus THF als farblose Nadeln kristallisiert werden. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 8,8924(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,7930(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,2860(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 113,979(13)^\circ$ ,  $\beta = 90,289(14)^\circ$ ,  $\gamma = 93,083(14)^\circ$  und  $V = 1597,9(5) \text{ \AA}^3$ . Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(\text{int}) = 0,0720$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0602$ ,  $wR_2 = 0,1750$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,006.

Die asymmetrische Einheit von **B** besteht aus zwei  $(C_5C_1C_5Im)Br$ -Einheiten und ist in Abbildung 44a dargestellt. In der Zelle ordnen sich die Kationen zickzack-förmig entlang der kristallographischen *b*-Achse an (siehe Abbildung 44b).

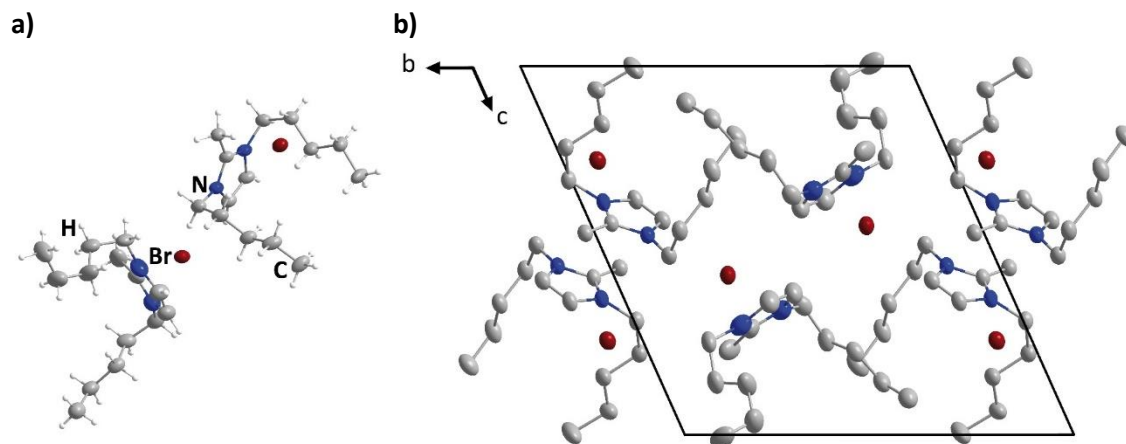


Abbildung 44: Kristallstruktur von B: a) Asymmetrische Einheit von B, b) Erweiterte Elementarzelle von B mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die C-, N- und Br-Atome sind mit thermischen Auslenkungsparametern mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. In b) werden aus Gründen der Übersichtlichkeit keine H-Atome gezeigt. Farbcode: C = grau, N = blau, Br = rotbraun, H = weiß.

Die Verbindung  $(C_6C_1C_6Im)Br$  (**C**) wird als braune, hochviskose Flüssigkeit erhalten. Das  $^1H$ -NMR- und das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind dem Anhang zu entnehmen (siehe Abbildung 110 und Abbildung 111). Die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der Resonanzsignale sind im Einklang mit der Literatur. Wie zu erwarten, führt die Verlängerung der Alkylkette um eine weitere  $CH_2$ -Einheit zu einer Zunahme des Integrals des Resonanzsignals bei 1,34 ppm im  $^1H$ -NMR-Spektrum und einer Änderung der Multiplizität, da sich unterschiedliche Signale vermischen. Ein Signal bei einer Verschiebung von 1,59 ppm kann Wasser zugeordnet werden.<sup>[308]</sup> Dies ist in Abbildung 110 mit einem roten Kasten hervorgehoben. Das Wasser konnte auch durch längeres Trocknen nicht entfernt werden. Da auch in dieser Synthese ein Hydrat als Edukt eingesetzt wird, wird die IL ebenfalls mit der Wasser-Verunreinigung genutzt.

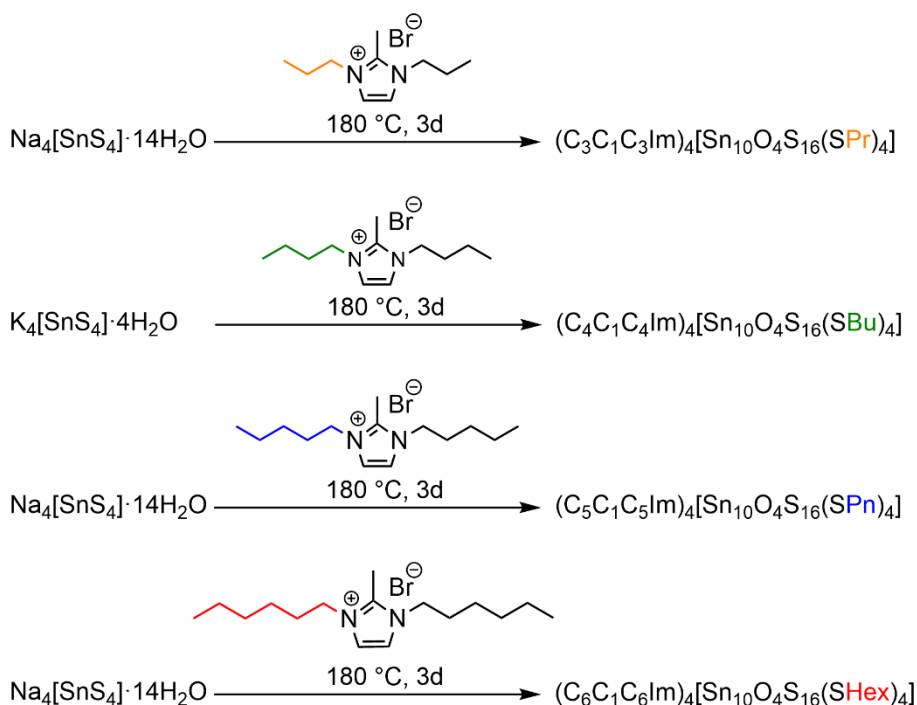
#### $(C_6C_1C_6Im)Br$ :

$^1H$ -NMR (500,2 MHz,  $CDCl_3$ , 293 K):  $\delta$  [ppm] = 7,55 (s, 2H,  $C_{Im}H$ ); 4,25 (t,  $J$  = 7,4 Hz, 4H,  $CH_2$ ); 2,81 (s, 3H,  $CH_3$ ); 1,83 (m, 4H,  $CH_2$ ); 1,31 (m, 12H,  $CH_2$ ); 0,87 (t, 6H,  $J$  = 6,0 Hz,  $CH_3$ ).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ , 293 K)  $\delta$  [ppm] = 143,27 (s,  $C_{Im}Me$ ); 121,72 (s,  $C_{Im}$ ); 49,26 (s,  $CH_2$ ); 31,27 (s,  $CH_3$ ); 29,91 (s,  $CH_2$ ); 26,16 (s,  $CH_2$ ); 22,51 (s,  $CH_2$ ); 14,02 (s,  $CH_2$ ); 11,21 (s,  $CH_3$ ).

### 3.3.2 Synthese der erweiterten Chalkogenidometallat-Verbindungen

Für Alkylierungsreaktionen wurde die literaturbekannte Synthese, die zur Bildung der Verbindung mit dem Oxothiostannat-Cluster  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]^{4-}$  führt analog in den ILs **I**, **A–C** durchgeführt. Dazu wurde das Edukt  $\text{Na}_4[\text{SnS}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{K}_4[\text{SnS}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{K}_2\text{S}$ , Sn und S in Wasser nach literaturbekannter Synthese dargestellt.<sup>[48,310]</sup> Für die detaillierte Synthese siehe Kapitel 5.5. Die Umsetzung des jeweiligen Salzes mit dem Thiostannat-Anion in den oben genannten ILs erfolgt nach Schema 5. In allen Reaktionen entsteht ein weißer Feststoff am Boden der Ampulle, der mittels Pulverröntgendiffraktometrie (P-XRD) als NaBr bzw. KBr identifiziert wurde (Abbildung 86 und Abbildung 87). Die Mutterlauge liegt in allen Fällen als hellgelbe Flüssigkeit vor, in der sich viele farblose Kristalle befinden (siehe Abbildung 45).



Schema 5: Darstellung der Verbindungen mit alkyliertem Oxothiostannat-Cluster. Pr = Popyl, Bu = Butyl, Pn = Pentyl, Hex = Hexyl.

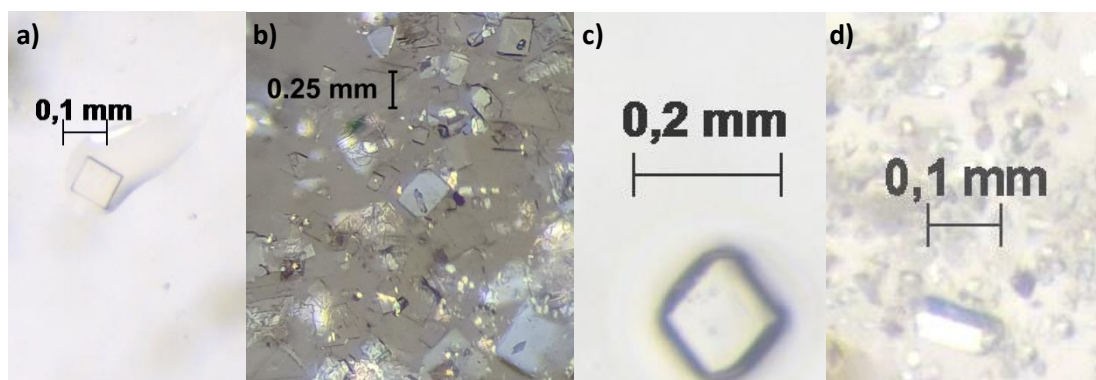
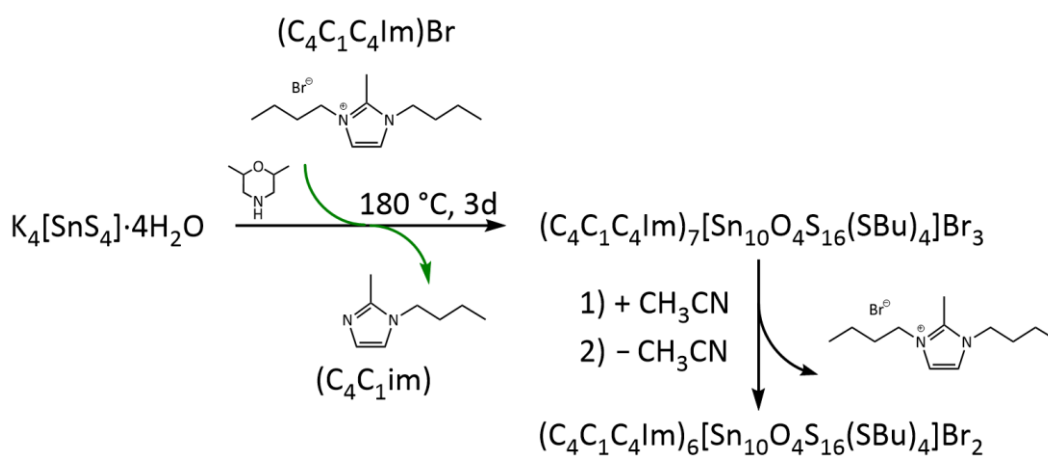


Abbildung 45: Lichtmikroskopische Aufnahmen der nach der Reaktion erhaltenen Kristalle. A) Kristall der Verbindung 9, b) Kristalle der Verbindung 10, c) Kristall der Verbindung 11, d) Kristalle der Verbindung 12.

Der Versuch der Umkristallisation der Verbindung  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$  in MeCN (Acetonitril) führt zu einer veränderten Zusammensetzung (Schema 6). Bei der Bildung von  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$  (Verbindung **10b**) kokristallisieren lediglich zwei Formeleinheiten der eingesetzten IL und der Habitus der Kristalle ändert sich von farblosen Blöcken zu farblosen Plättchen (siehe Abbildung 46).



Schema 6: Reaktionsschema: Umwandlung von  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$  in  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$ .

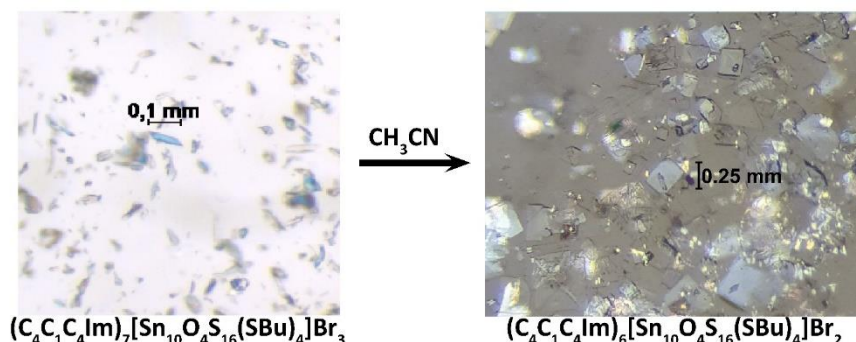


Abbildung 46: Lichtmikroskopische Aufnahme von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_7[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_3$  und  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_2$ .

### 3.3.3 Umwandlung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_7[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_3$ zu $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_2$ .

P-XRD diente der Ermittlung der Phasenreinheit von Verbindung **10a**. Die Reflexlagen aus dem Diffraktogramm aus der DEBYE-SCHERRER-Messung stimmen mit den Reflexlagen des simulierten Diffraktogramms (aus einer Röntgen-Einkristallstrukturmessung) überein (Abbildung 47). Die leichte Verschiebung der Reflexe liegt in den Temperaturunterschieden der Messungen begründet. Die Röntgen-Einkristallstrukturdiffraktometrie wurde bei 100 K, die Röntgen-Pulverdiffraktometrie bei Raumtemperatur durchgeführt.

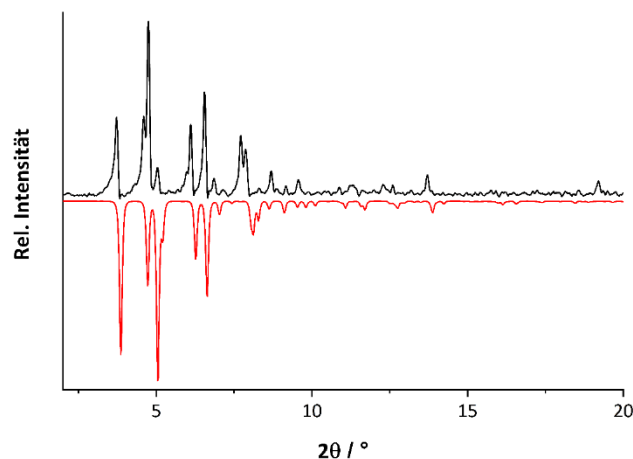


Abbildung 47: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von **10** in einer Debye-Scherrer-Messung (schwarz) und Referenzdiffraktogramm (aus SC-XRD-Daten simuliert, rot).

Diese Umwandlung kann mittels P-XRD beobachtet werden. Dazu wurden einige Kristalle der Verbindung **10a** mit einem Tropfen Acetonitril zwischen zwei Haftklebestreifen (Scotch™ Tape) vorbereitet und alle 30 Minuten wurde ein P-XRD gemessen. Eine Auswahl an Diffraktogrammen ist in Abbildung 48a dargestellt. Anhand der Reflexe bei  $5,5^\circ$  und  $6^\circ$   $2\theta$  ist abzulesen, dass die

Bildung der Verbindung  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBU)_4]Br_2$  bereits nach zwei Stunden beginnt. Nach 15 Stunden ist die Umwandlung vollständig abgeschlossen und das phasenreine Produkt Verbindung **10b** gebildet (Abbildung 48b).

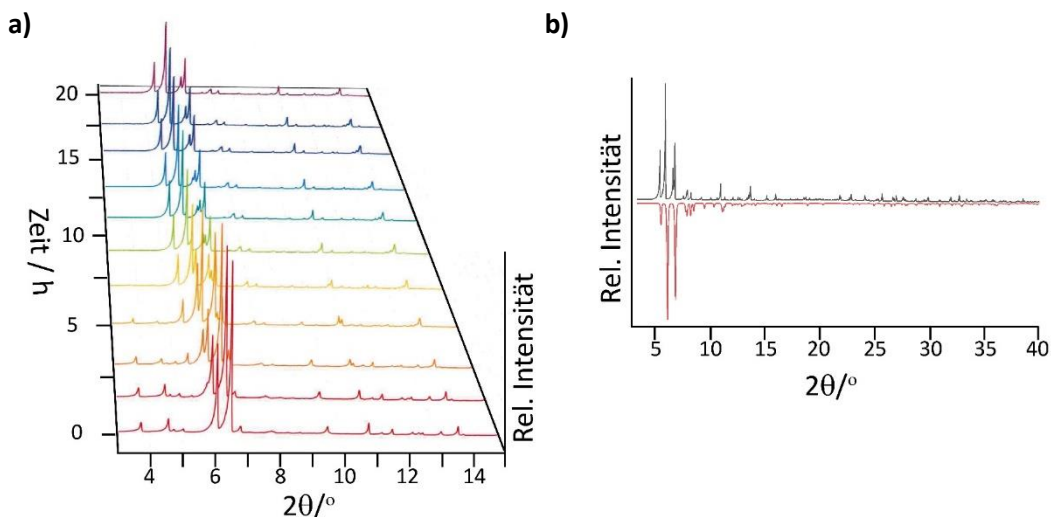


Abbildung 48: a) Zeitabhängiges P-XRD von  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBU)_4]Br_3$  in Acetonitril. b) P-XRD von  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBU)_4]Br_2$  (schwarz) und Referenzdiffraktogramm (aus SC-XRD-Daten simuliert, rot).

### 3.3.4 Diskussion der Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten

#### 3.3.4.1 $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPR)_4]$

Die Verbindung  $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPR)_4]$  (**9**) kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = b = 19,9274(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 26,2914(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  und  $V = 10440,3(14) \text{ \AA}^3$ .

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(int) = 0,0673$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0371$ ,  $wR_2 = 0,0944$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 0,936. Bei der Verfeinerung wurde eine Lösungsmittelmaske genutzt und 692 Elektronen wurden in einem Volumen von  $2324 \text{ \AA}^3$  in einer Leerstelle pro Zelle gefunden. Dies entspricht einem *n*-Pentanmolekül pro asymmetrischer Einheit, somit vier *n*-Pentanmolekülen (640 Elektronen) pro Elementarzelle.<sup>[311]</sup> Das *n*-Pentan wird während des Waschvorgangs der Kristalle vor der Röntgen-Einkristallstrukturmessung in die Hohlräume aufgenommen.

Im Rahmen der Verfeinerung der Einkristallstruktur wurde die Struktur des Imidazolium-Rings mittels AFIX-Restraint (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) auf die optimale Imidazolium-Struktur angepasst. Die Propyl-Gruppe des Kations konnte auf der Differenz-Fourier-Karte nicht vollständig lokalisiert werden, pro asymmetrischer Einheit fehlt das C-Atom in der dritten Position. Das langsame Kühlen von Raumtemperatur auf 100 K auf dem Röntgen-Einkristalldiffraktometer,

was zu einer besseren Ausordnung der Alkylgruppen führen sollte, löste das Problem nicht. Auch verschiedene Strahlungsquellen (Cu-K $\alpha$  und Mo-K $\alpha$ ) führten nicht zu besseren Datensätzen.

### 3.3.4.2 (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sub>7</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SBu)<sub>4</sub>]Br<sub>3</sub>

Die Verbindung (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sub>7</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SBu)<sub>4</sub>]Br<sub>3</sub> (**10a**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 23,2642(2)$  Å,  $b = 23,2721(2)$  Å,  $c = 28,5167(3)$  Å,  $\alpha = 83,3330(10)^\circ$ ,  $\beta = 83,4310(10)^\circ$ ,  $\gamma = 80,997(10)^\circ$  und einem Volumen von  $V = 15072,8(2)$  Å<sup>3</sup>. Die Verbindung wurde als farblose Kristalle (Abbildung 45) erhalten, neben einem farblosen pulverigen Feststoff am Boden der Ampulle. Der Feststoff wurde mittels P-XRD als KBr identifiziert (Abbildung 86).

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(int) = 0,0546$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0688$ ,  $wR_2 = 0,2197$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 0,845. Trotz verschiedener Messmethoden, wie langsames Kühlen auf 100 K auf dem Röntgen-Einkristalldiffraktometer, konnten nur 4,5 Kationen pro Formeleinheit verfeinert werden. Aus diesem Grund wurden mittels der *Back-Fourier-Transform*-Methode (SQUEEZE<sup>[312]</sup>) die Leerstellen in der Elementarzelle ermittelt. Die Leerstellen pro Formeleinheit betragen 1255 Å<sup>3</sup>. Das Volumen von einem (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>)<sup>+</sup>-Kation wurde durch PLATON<sup>[313,314]</sup> als 497 Å<sup>3</sup> ermittelt. Die Kavität pro Formeleinheit beträgt somit dem 2,5fachen Wert eines Äquivalents (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sup>+</sup>. Wird dieser Wert zu der Anzahl der Imidazolium-Kationen addiert, befinden sich sieben (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>)<sup>+</sup>-Kationen pro Formeleinheit in der Elementarzelle. Diese so ermittelte Anzahl an Kationen korreliert ebenfalls mit der für den Ladungsausgleich notwendigen Anzahl an Kationen in Bezug auf das Clusteranion [Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SBu)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> und die zusätzlich kokristallisierenden Br-Ionen. Die Imidazoliumringe der Kationen wurden während der Verfeinerung mittels AFIX-Restraint (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) auf die optimale Struktur verfeinert.

### 3.3.4.3 (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sub>6</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SBu)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>

Die Verbindung (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sub>6</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SBu)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> (**10b**) kristallisiert ebenfalls im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 15,9784(3)$  Å,  $b = 15,9536(2)$  Å,  $c = 26,3430(4)$  Å,  $\alpha = 97,4140(10)^\circ$ ,  $\beta = 97,4030(10)^\circ$ ,  $\gamma = 89,9570(10)^\circ$  und  $V = 6602,66(19)$  Å<sup>3</sup>.

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(int) = 0,0739$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0487$ ,  $wR_2 = 0,1424$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 0,940. Trotz verschiedener Messmethoden, wie langsames Kühlen auf 100 K auf dem Röntgen-Einkristalldiffraktometer konnten nicht alle C-Atome anisotrop verfeinert werden. Außerdem sind die C-Atome am anorganischen Cluster, sowie die Imidazolium-Kationen der IL, statistisch fehlgeordnet. Die Imidazoliumringe der Kationen wurden während der Verfeinerung mittels AFIX-Restraint (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) auf die optimale Struktur verfeinert.

### 3.3.4.4 (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SPn)<sub>4</sub>]

Die Verbindung (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SPn)<sub>4</sub>] (**11**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die



---

Zellparameter betragen  $a = 19,5954(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,2861(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,7915(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99,744(2)^\circ$ ,  $\beta = 112,258(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110,568(2)^\circ$  und  $V = 6073,7(3) \text{ \AA}^3$ . Die Verbindung wurde als farblose Kristalle (Abbildung 45) erhalten, neben einem farblosen pulverigen Feststoff am Boden der Ampulle. Der Feststoff wurde mittels P-XRD als NaBr identifiziert (Abbildung 87).

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(int) = 0,0604$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0524$ ,  $wR_2 = 0,1632$ , der *Goodness-of-Fit* liegt bei 0,824. Bei der Verfeinerung wurde eine Lösungsmittelmaske genutzt und 297 Elektronen wurden in einem Volumen von  $1972 \text{ \AA}^3$  in einer Leerstelle pro Zelle gefunden. Dies entspricht drei *n*-Hexanmolekülen pro asymmetrischer Einheit, somit sechs *n*-Hexanmolekülen (300 Elektronen) pro Elementarzelle.<sup>[311]</sup> Das *n*-Hexan wird während des Waschvorgangs der Kristalle vor der Röntgen-Einkristallstrukturmessung in die Hohlräume aufgenommen.

Im Rahmen der Verfeinerung der Einkristallstruktur wurde die Struktur der Imidazolium-Ringe mittels AFIX-Restraint (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) auf die optimale Imidazolium-Struktur angepasst. Einige Alkylgruppen der Kationen, sowie des Clusters konnten auf der Differenz-Fourier-Karte nicht vollständig lokalisiert werden. Das langsame Kühlen von Raumtemperatur auf 100 K auf dem Röntgen-Einkristalldiffraktometer, was zu einer besseren Ausordnung der Alkylgruppen führen sollte, löste das Problem nicht. Auch verschiedene Strahlungsquellen (Cu-K $\alpha$  und Mo-K $\alpha$ ) führten nicht zu besseren Datensätzen. Andere Charakterisierungsmethoden bestätigten die vollständige Alkylisierung der terminalen S-Atome. Durch die stark fehlgeordneten C-Atome, insbesondere dem C5-Atom einer Alkylkette, konnten nicht alle H-Atome mittels Reitermodell berechnet werden. Um dieses Problem zu beheben, wurden erfolglos alle Varianten von HFIX zusammen mit einer Vielzahl weiterer SHELX-Befehle<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup> getestet. In einem der Imidazolium-Ringe können die N-Atome nicht mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden, da dies zu *non-positive-definite* (N.P.D.) Atomen führt. Keiner der bekannten SHELX-Befehle<sup>[284,285]</sup> hilft an dieser Stelle weiter, sodass beschlossen wurde, diese Atome mit isotropen Auslenkungsparametern zu verfeinern. In der Literatur sind solche Probleme bei organischen Gruppen keine Seltenheit.<sup>[315–317]</sup>

#### 3.3.4.5 (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Die Verbindung (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SHex)<sub>4</sub>] (**12**) kristallisiert ebenfalls im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparametern betragen  $a = 18,7606(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 20,0088(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,1091(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99,505(7)^\circ$ ,  $\beta = 115,794(7)^\circ$ ,  $\gamma = 110,290(7)^\circ$  und  $V = 6205,5(11) \text{ \AA}^3$ . Die Verbindung wird als farblose Kristalle (Abbildung 45) erhalten, neben einem farblosen pulverigen Feststoff am Boden der Ampulle. Der Feststoff wurde mittels P-XRD als NaBr identifiziert (Abbildung 87).

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(int) = 0,0539$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0456$ ,  $wR_2 = 0,1346$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 0,842. Bei der Verfeinerung wurde eine Lösungsmittelmaske genutzt und 83 Elektronen wurden in einem Volumen von  $1007 \text{ \AA}^3$  in einer Leerstelle pro Zelle gefunden. Dies entspricht einem *n*-Pentanmolekül pro asymmetrischer Einheit, somit zwei *n*-Pentanmolekülen (84 Elektronen) pro Elementarzelle.<sup>[311]</sup>

Das *n*-Pentan wird während des Waschvorgangs der Kristalle vor der Röntgen-Einkristallstrukturmessung in die Hohlräume aufgenommen.

Im Rahmen der Verfeinerung der Einkristallstruktur wurde die Struktur der Imidazolium-Ringe mittels AFIX-Restraint (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) auf die optimale Imidazolium-Struktur angepasst. Aufgrund der (noch) größeren Konformationsfreiheit der Hexylgruppen ist die Elektronendichte einiger C-Atome im Raum so „verschmiert“, dass es unmöglich ist, sie in der Differenz-Fourier-Karte zu lokalisieren. Aus dem gleichen Grund haben einige der C-Atome, die lokalisiert werden können, eine hohe Auslenkungstendenz. Dadurch können sie nicht vernünftig mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden, weil eine anisotrope Verfeinerung zu N.P.D.-Ergebnissen führt. Einige der C-Atome haben große Verschiebungsparameter, sind jedoch immer noch mit den Alkylketten verbunden und können ebenfalls anisotrop verfeinert werden. Um dieses Problem in den Griff zu bekommen, musste die Besetzung einiger C-Atome unter 1,0 gesenkt werden. Dies ist sinnvoll, da die teilweise besetzte Atomposition nur eine von mehreren Störungspositionen des jeweiligen Atoms ist, während die anderen in der verschmierten Restelektronendichte nicht lokalisierbar sind. Diese Art der Modellierung ist korrekter, als das jeweilige Atom aus der Atomliste zu streichen, was auch einen entsprechend erhöhten Restelektronendichtepeak zur Folge hätte. Das langsame Kühlen von Raumtemperatur auf 100 K auf dem Röntgen-Einkristalldiffraktometer, was zu einer besseren Ausordnung der Alkylgruppen führen sollte, löste das Problem nicht. Auch verschiedene Strahlungsquellen (Cu-K $\alpha$  und Mo-K $\alpha$ ) führten nicht zu besseren Datensätzen. Andere Charakterisierungsmethoden bestätigten die vollständige Alkylierung der terminalen S-Atome.

Des Weiteren konnten die H-Atome nicht bei allen stark fehlgeordneten C-Atomen mittels Reitermodell berechnet werden. Dies gilt insbesondere für C-Atome in der 4. oder 5. Position der Alkylkette, wenn die Atome in Position 5 und/oder 6 fehlen. Um dieses Problem zu beheben, wurden erfolglos alle Varianten von HFIX<sup>[318]</sup> zusammen mit einer Vielzahl weiterer SHELX-Befehle<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup> getestet, um die „unklare“ Konnektivität der C-Atome an Position 5 der Alkylkette zu definieren. Keine dieser Verfeinerungen konvergierte zu einem vernünftigen Datensatz von C–H-Bindungen. In der Literatur sind solche Probleme bei organischen Gruppen keine Seltenheit.<sup>[315–317]</sup>

In den Kristallen von **9–12** wurde das potenzielle Verhältnis der Schweratome durch  $\mu$ -RFA-Untersuchungen bestätigt (Tabelle 10, Abbildung 118 für **9**, Abbildung 119 für **10a**, Abbildung 120 für **10b**, Abbildung 121 für **11**, Abbildung 122 für **12**). Das Vorhandensein von Br in der Probe von **9** und **11** lässt sich durch die anhaftende IL an den Kristallen erklären. In **10a** und **10b** bestätigen  $\mu$ -RFA Messungen ebenfalls das kokristallisierende Brom. Der Br-Anteil wird aufgrund der deutlich höheren Fluoreszenzenergie (K $\alpha$ -Br: 11,92 keV) gegenüber dem S- (K $\alpha$ -S: 2,31 keV) und Sn-Anteil (L $\alpha$ -Sn: 3,44 keV) unterquantifiziert.<sup>[301–303]</sup>

Tabelle 10: Der durch  $\mu$ -RFA ermittelte Schweratom-Zusammensetzung von  $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPr)_4]$  (9),  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBU)_4]Br_3$  (10a),  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBU)_4]Br_2$  (10b),  $(C_5C_1C_5Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]$  (11) und  $(C_6C_1C_6Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]$  (12).

Verbindung	Element	X-Ray Serie	Norm. Cont. (wt.%)	Atom Cont. (at.%)	Atom calc. (at.%)	C. Error ( $1\sigma$ [wt.%])
9	Sn	L-Serie	66,51	35,63	33,30	0,11
	S	K-Serie	12,77	63,01	66,60	0,15
	Br	K-Serie	1,72	1,37	0,00	0,00
10a	Sn	L-Serie	64,78	35,53	30,30	0,08
	S	K-Serie	29,43	59,75	60,60	0,04
	Br	K-Serie	5,79	4,72	9,38	0,00
10b	Sn	L-Serie	61,49	29,82	31,25	0,19
	S	K-Serie	34,34	61,64	62,50	0,17
	Br	K-Serie	4,17	8,54	6,25	0,00
11	Sn	L-Serie	63,59	32,89	33,30	0,00
	S	K-Serie	34,14	65,37	66,60	0,00
	Br	K-Serie	2,26	1,74	0,00	0,00
12	Sn	L-Serie	67,47	36,07	33,30	0,00
	S	K-Serie	32,53	63,93	66,60	0,00

### 3.3.5 Diskussion der Struktur der erweiterten Chalkogenidometallat-Verbindungen

Die asymmetrische Einheit (Abbildung 49a) von **9** besteht aus 25% des  $[Sn_{10}O_4S_{16}(SPr)_4]^{4-}$ -Anions und einem  $(C_3C_1C_3Im)^+$ -Kation. Der vollständige Cluster wird durch Symmetrie generiert und ist mit seinen nächsten Kationen in Abbildung 49b, während der reine Cluster in Abbildung 49c gezeigt ist. In allen hier diskutierten Verbindungen liegt der  $[Sn_{10}O_4S_{16}(SR)_4]^{4-}$ -Cluster (R = Propyl–Hexyl) vor. Dieser liegt der hypothetischen, neutralen T3- $\{Sn_{10}S_{20}\}$ -Einheit zu Grunde, die vier zusätzliche  $O^{2-}$ -Anionen in den Kavitäten aufweist. Diese O-Atome koordinieren jeweils an vier Sn-Atome, jedes O-Atom ist tetraedrisch von vier Sn-Atomen umgeben. Die O-Atome stammen vermutlich aus dem Kristallwasser vom verwendeten Edukt  $Na_4[SnS_4] \cdot 14H_2O$ , da Umsetzungen mit dem wasserfreien  $Na_4[SnS_4]$  nicht zur Bildung der gewünschten Verbindung führen.

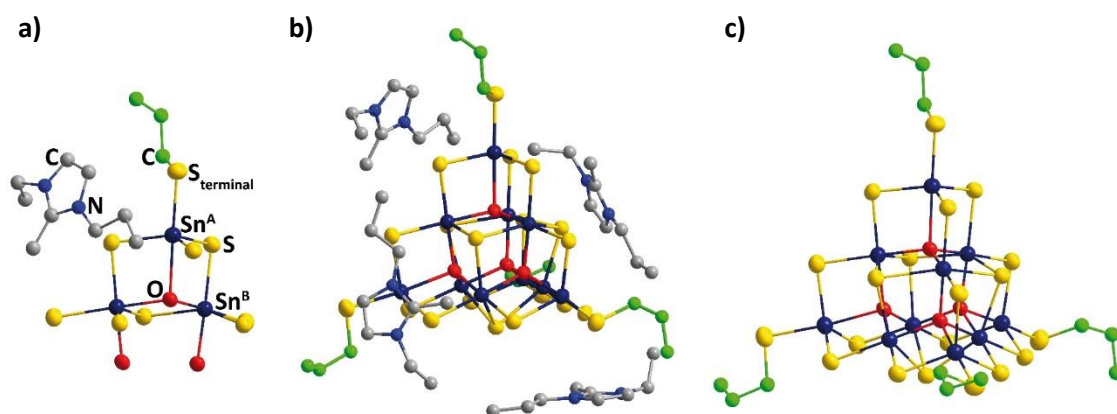
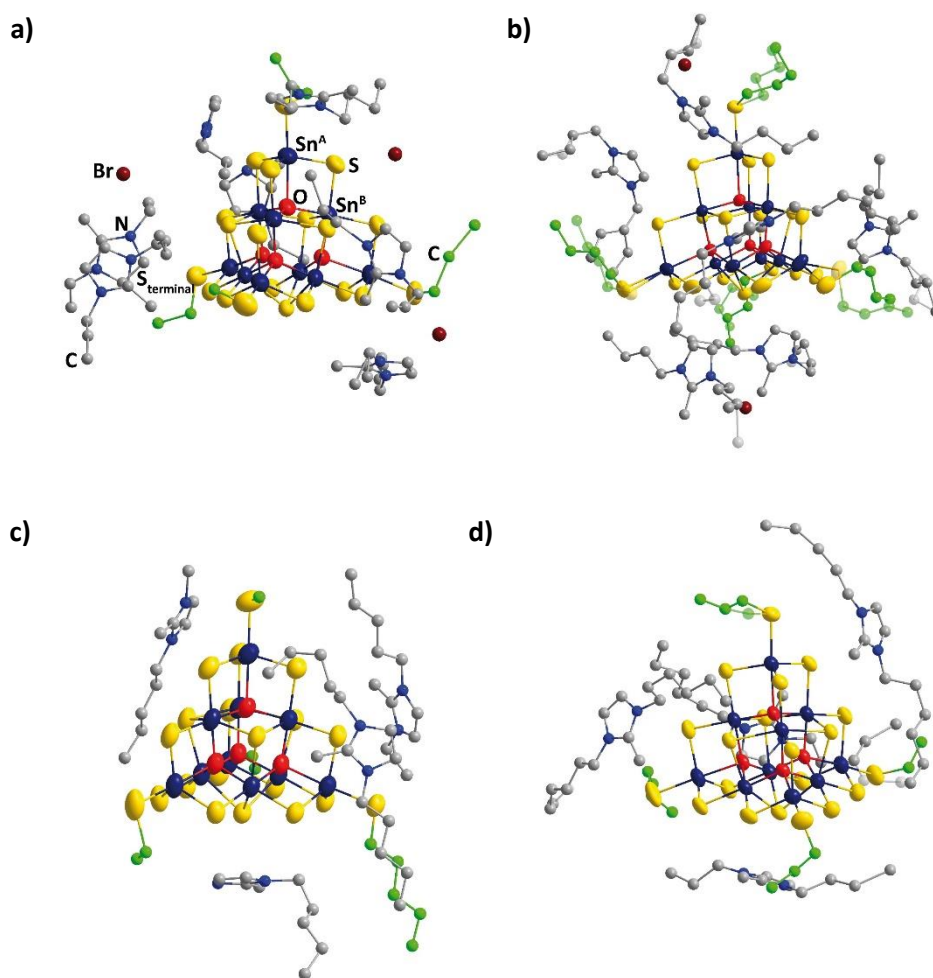


Abbildung 49: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **9**. a) Asymmetrische Einheit von **9** im Einkristall. b) Das  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]^{4-}$ -Anion im Einkristall mit den vier nächsten  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})^+$ -Kationen. c) Das  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]^{4-}$ -Anion im Einkristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine H-Atome gezeigt. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Kationen und Alkylgruppen sind im *ball-and-stick*-Modus abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, Alkylkette (am Cluster) = grün, C = grau, N = blau.

Die asymmetrische Einheit von **10a** (Abbildung 50a) besteht aus einem butylierten Oxothiostannat-Cluster –  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$  –, sieben  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})^+$ -Kationen und drei Br-Anionen. Im Vergleich zur Verbindung  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]$  sind hier Butylgruppen von dem entsprechenden Imidazolium-Kation übertragen worden. Des Weiteren kokristallisieren drei Formeleinheiten der verwendeten IL. Die asymmetrische Einheit von **10b** (Abbildung 50b) besteht aus einem butylierten Oxothiostannat-Cluster –  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$  –, sechs  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})^+$ -Kationen und zwei Br-Ionen. Wie auch in der Verbindung **10a** wurden hier Butylgruppen von dem entsprechenden Imidazolium-Kation übertragen. Auch in **10b** kokristallisieren IL Formeleinheiten, allerdings zwei Formeleinheiten der verwendeten IL (statt 3 Formeleinheiten wie in **10a**). Alle vier Butylketten am Cluster sind statistisch über zwei Ausordnungen mit 60% zu 40% teilbesetzt. Auch zwei der terminalen S-Atome (S11 und S17) sind statistisch 60% zu 40% fehlgeordnet. Weitere Fehlordnungen mit 50 % Teilbesetzung zeigen die Butylgruppen der Imidazoliumringe ab der C3-Position. Die Fehlordnung ist in Abbildung 50b durch eine halbtransparente Darstellung der Minoritätskomponente wiedergegeben. Die asymmetrische Einheit von **11** (Abbildung 50c) besteht aus dem pentylierten Cluster –  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPen})_4]^{4-}$  – und vier  $(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})^+$ -Kationen. Im Vergleich zu den bereits besprochenen Verbindungen **9**, **10a**, **10b** sind hier Pentylgruppen von dem entsprechenden Imidazolium-Kation auf das Clusteranion übertragen worden. Die asymmetrische Einheit von **12** (Abbildung 50d) besteht aus dem hexylierten Oxothiostannat-Anion –  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SHex})_4]^{4-}$  – und vier  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})^+$ -Kationen. Im Vergleich zu den bereits besprochenen Verbindungen **9**, **10a**, **10b** und **11** sind hier Hexylgruppen von dem entsprechenden Imidazolium-Kation auf das Clusteranion übertragen worden. Dabei weist das C1-Atom am terminalen Schwefel (S11) eine statistische Fehlordnung über zwei Atompositionen mit entsprechender 50 %iger Teilbesetzung auf. Diese Fehlordnung ist in Abbildung 50 durch halbtransparente Darstellung der Minoritätskomponente wiedergegeben.



**Abbildung 50:** Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von 10–12. a) Asymmetrische Einheit von 10a. b) Asymmetrische Einheit von 10b. c) Asymmetrische Einheit von 11. d) Asymmetrische Einheit von 12. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine H-Atome gezeigt. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Kationen und Alkylgruppen sind im *ball-and-stick* Modus abgebildet. Die statistische Fehlordnung ist durch eine halbtransparente Darstellung der Minoritätskomponente wiedergegeben Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, Alkylkette (am Cluster) = grün, C = grau, N = blau, Br = rot-braun.

Die Sn–O-Abstände im Cluster-Anion von **9** betragen 2,0955(58)–2,4581(58) Å, wobei eine weitere Differenzierung vorgenommen werden kann, da zwei unterschiedlich koordinierte Typen von Sn-Atomen im Cluster vorliegen. Die Koordination der Sn<sup>A</sup>-Atome ist nicht eindeutig und könnte sowohl als verzerrt tetraedrisch (Sn<sup>A</sup>S<sub>4</sub>) oder trigonal-bipyramidal (Sn<sup>A</sup>S<sub>4</sub>–O) beschrieben werden, mit deutlich größerem Sn<sup>A</sup>–O-Abstand 2,4581(58) Å als für das Sn<sup>B</sup>-Atom. Letztere sind pseudo-oktaedrisch (O–Sn<sup>B</sup>S<sub>4</sub>–O) koordiniert. Der Sn<sup>B</sup>–O-Abstand beträgt 2,0955(58)–2,1085(58) Å. In **10a** betragen die Sn–O-Abstände 2,0912(65)–2,5203(66) Å (längerer Sn<sup>A</sup>–O-Abstand: 2,4806(66)–2,5203(66) Å, kürzerer Sn<sup>B</sup>–O-Abstand: 2,0912(65)–2,1105(73) Å) und passen damit sehr gut zu den Bindungslängen in **9**. Auch die Sn–O-Abstände im Cluster-Anion von **10b**, **11** und **12** liegen bei 2,087(49)–2,550(48) Å (Sn<sup>A</sup>–O-Abstand: 2,486(45)–2,550(48) Å, Sn<sup>B</sup>–O-

Abstand: 2,087(49)–2,104(49) Å, 2,085(36)–2,503(25) Å (längerer Sn<sup>A</sup>–O-Abstand: 2,425(41)–2,503(25) Å, kürzerer Sn<sup>B</sup>–O-Abstand: 2,085(38)–2,112(38) Å) und 2,094(47)–2,483(40) Å (längerer Sn<sup>A</sup>–O-Abstand: 2,457(39)–2,483(40) Å, kürzerer Sn<sup>B</sup>–O-Abstand: 2,094(47)–2,111(43) Å). Die Unterschiede der Atomabstände der verschiedenen Verbindungen mit Oxothiostannat-Cluster sind somit lediglich marginal. Alle Bindungslängen passen sehr gut zu der bereits veröffentlichten Verbindung (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>6</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SMe)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> (**II**) (Sn<sup>A</sup>–O-Bindungen: 2,4283–2,5323 Å, Sn<sup>B</sup>–O-Bindungen: 2,0776–2,1161 Å).<sup>[270]</sup>

Die Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub>-Bindung in **9** ist mit 2,4578(31) Å länger als die Sn<sup>A</sup>–S-Bindung mit 2,4026(28)–2,4073(26) Å. In **10a** sind die Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub>-Bindungen mit 2,4316(45)–2,4504(32) Å ebenfalls länger als die Sn<sup>A</sup>–S-Bindungen mit 2,3899(29)–2,4150(29) Å. Auch die Sn–S-Bindungen in **10b** passen zu den bisher diskutierten Verbindungen (Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub>-Abstand: 2,430(54)–2,498(39) Å, Sn<sup>A</sup>–S-Abstand: 2,398(20)–2,417(20) Å, Sn<sup>B</sup>–S-Abstand: 2,454(27)–2,646(18) Å). Gleiches gilt auch für die Sn<sup>A</sup>–S-Bindungen in **11** (Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub>-Bindungen: 2,427(38)–2,449(35) Å *versus* Sn<sup>A</sup>–S-Bindungen: 2,390(33)–2,413(20) Å) und **12** (Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub>-Bindungen: 2,442(31)–2,448(19) Å *versus* Sn<sup>A</sup>–S-Bindungen: 2,390(27)–2,410(32) Å). Die Verlängerung der Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub>-Bindung gegenüber dem rein anorganischen Cluster (Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub>-Bindung: 2,355–2,375 Å) hängt mit der Alkylierung zusammen.<sup>[322]</sup> Ähnliche Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub>-Bindungslängen sind in **II** vorhanden (2,419–2,511 Å).<sup>[270,275]</sup>

Die Sn<sup>B</sup>–S-Bindungslängen sind entsprechend der höheren Koordinationszahl am Sn<sup>B</sup>-Atom noch länger (**9**: 2,4628(26)–2,6149(26) Å; **10a**: 2,4457(32)–2,6228(26) Å; **10b**: 2,454(27)–2,646(18) Å; **11**: 2,455(30)–2,624(33) Å; **12**: 2,457(17)–2,626(30) Å). Die Bindungslängen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

**Tabelle 11:** Vergleich der Bindungslängen der Clusteranionen von (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>6</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SMe)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> (**II**),<sup>[270]</sup> (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SP<sub>r</sub>)<sub>4</sub>] (**9**), (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sub>7</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SBu)<sub>4</sub>]Br<sub>3</sub> (**10a**), (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sub>6</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SBu)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub> (**10b**), (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SPen)<sub>4</sub>] (**11**) und (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SHex)<sub>4</sub>] (**12**). Die Bindungslängen sind in [Å] angegeben.

	<b>II</b>	<b>9</b>	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>Sn<sup>A</sup>–O</b>	2,4283– 2,5323	2,4581(58)	2,4806(66)– 2,5203(66)	2,486(45)– 2,550(48)	2,425(41)– 2,503(25)	2,457(39)– 2,483(40)
<b>Sn<sup>B</sup>–O</b>	2,0776– 2,1161	2,0955(58)– 2,1085(57)	2,0912(65)– 2,1105(73)	2,087(49)– 2,104(49)	2,085(38)– 2,112(38)	2,094(47)– 2,111(43)
<b>Sn<sup>A</sup>–S<sub>terminal</sub></b>	2,4190– 2,5111	2,4578(31)	2,4316(45)– 2,4504(32)	2,430(53)– 2,498(39)	2,427(38)– 2,449(35)	2,442(31)– 2,448(19)
<b>Sn<sup>A</sup>–S</b>	2,3977– 2,4137	2,4026(28)– 2,4073(26)	2,3899(29)– 2,4150(29)	2,398(20)– 2,417(20)	2,390(33)– 2,413(32)	2,390(27)– 2,410(32)
<b>Sn<sup>B</sup>–S</b>	2,4514– 2,6195	2,4628(26)– 2,6149(26)	2,4457(32)– 2,6228(26)	2,454(27)– 2,646(18)	2,455(30)– 2,624(33)	2,457(17)– 2,626(30)

In Bezug auf die Packung von **9** sind die Cluster entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse angeordnet (Abbildung 51a). Die Imidazolium-Kationen separieren die Cluster voneinander. Die Propyl-Gruppen der Kationen kommen in der Ebene des Imidazolium-Rings zum Liegen (Abbildung 51b). Um den Abstand zwischen den Cluster-Anionen und den Imidazolium-Kationen zu bestimmen, werden jeweils die Schwerpunkte mit einem Dummy-Atom besetzt. Der Abstand Schwerpunkt Cluster zu Schwerpunkt Kation beträgt 7,5318(4) Å.

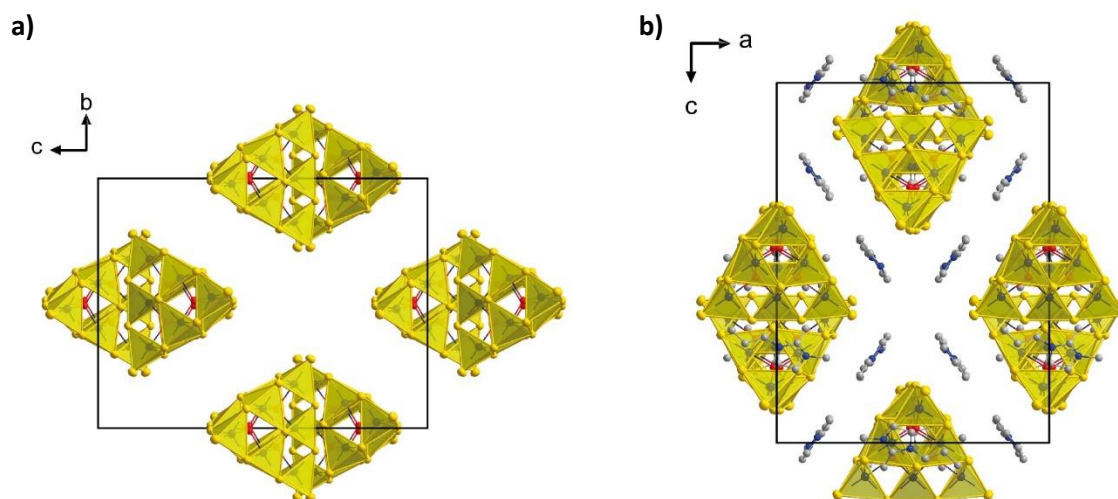
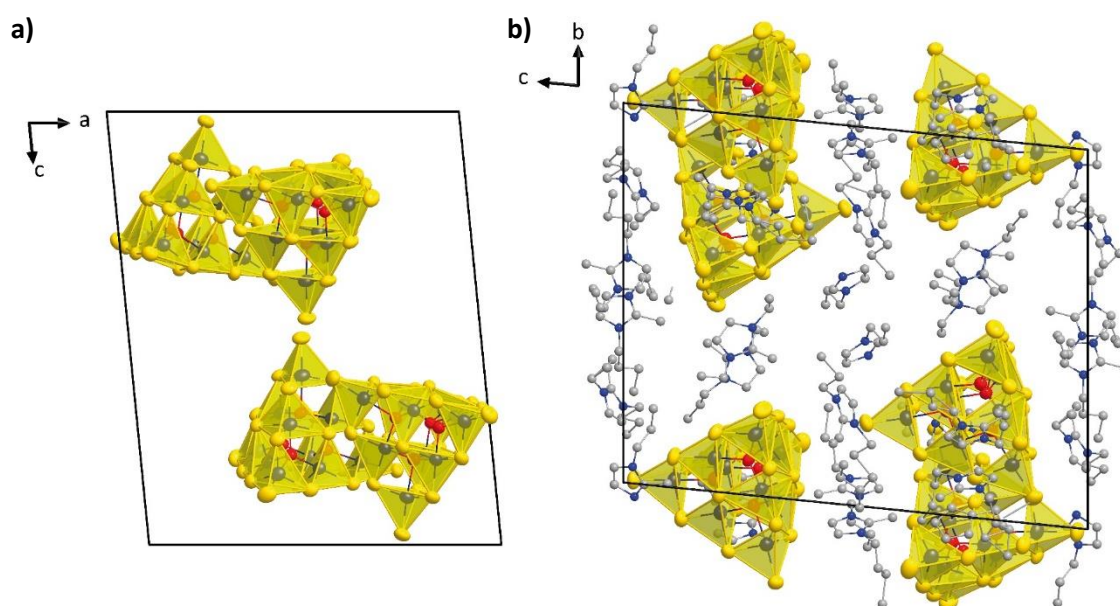


Abbildung 51: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 9. a) Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. b) Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die {SnS<sub>4</sub>}-Untereinheiten sind als halbtransparente, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die Kationen (nicht die Alkylketten am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau.

Bezüglich der Packung von **10a** gibt es zwei inversionssymmetrische Cluster-Paare. Die Imidazolium-Kationen separieren die Cluster auch in dieser Festkörperstruktur voneinander und sind parallel zur [Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>20</sub>]-Clusteroberfläche ausgerichtet. Um den Abstand zwischen den Cluster-Anionen und den Imidazolium-Kationen zu bestimmen, werden auch hier jeweils die Schwerpunkte mit einem Dummy-Atom besetzt. Der Abstand zwischen den vier nächsten organischen Kationen und dem anorganischen Anion liegt zwischen 7,6955(1)–8,3580(3) Å. Die anderen drei (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sup>+</sup>-Kationen sind mit 8,5803(1)–9,1292(2) Å weiter entfernt.



**Abbildung 52:** Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 10a. a) Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. b) Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die {SnS<sub>4</sub>}-Untereinheiten sind als halbtransparente, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die Kationen (nicht die Alkylgruppen am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau.

Im Gegensatz zu der Verbindung **10a** gibt es in **10b** lediglich zwei inversionssymmetrische Cluster (Abbildung 53a). Die Imidazolium-Kationen separieren die Cluster voneinander (Abbildung 53b) und umgeben mit den Alkylgruppen zangenartig die Alkylgruppen des Clusters (Abbildung 50b). Um den Abstand zwischen den Cluster-Anionen und den Imidazolium-Kationen zu bestimmen, werden jeweils die Schwerpunkte mit einem Dummy-Atom besetzt. Der Abstand zwischen den vier nächsten organischen Kationen und dem anorganischen Anion liegt zwischen 7,4483(1)–8,6496(1) Å. Die anderen drei (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sup>+</sup>-Kationen sind mit 8,8896(1) Å–8,8940(2) Å etwas weiter entfernt.



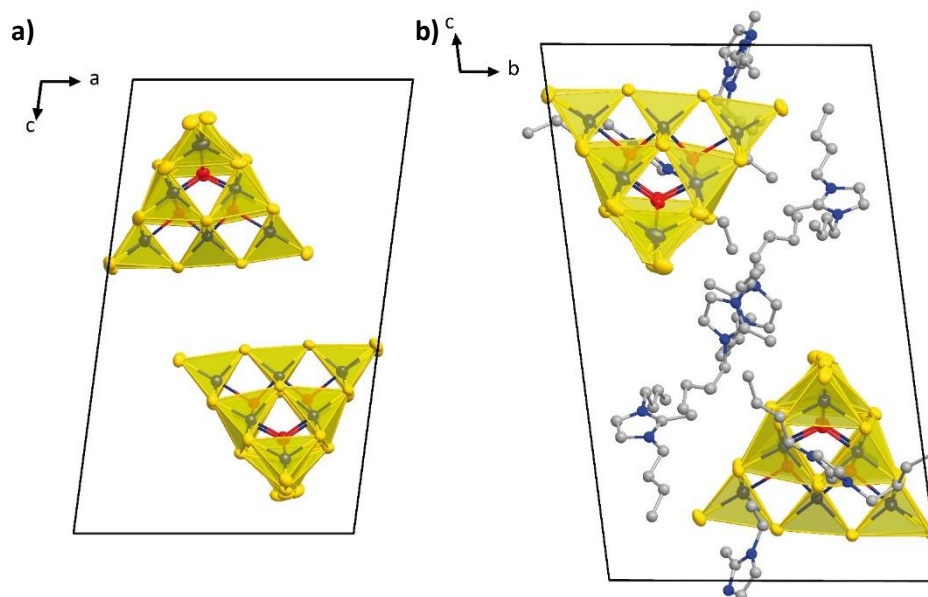


Abbildung 53: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung **10b**. a) Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. b) Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die  $\{SnS_4\}$ -Untereinheiten sind als halbtransparent, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die IL Kationen (nicht die Alkylgruppen am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau.

Wie auch in Verbindung **10b** liegen in **11** ebenfalls zwei inversionssymmetrische Cluster vor (Abbildung 54a). Analog zu **10b** separieren auch in **11** die Imidazolium-Kationen die Cluster voneinander. Der Imidazolium-Ring ist parallel zur  $[Sn_{10}O_4S_{20}]$ -Clusteroberfläche ausgerichtet (Abbildung 54b). Um den Abstand zwischen den Cluster-Anionen und den Imidazolium-Kationen zu bestimmen, werden jeweils die Schwerpunkte mit einem Dummy-Atom besetzt. Der Abstand zwischen den vier nächsten organischen Kationen und dem anorganischen Anion liegt zwischen 7,4232(2)–7,7894(1) Å. Damit sind alle vier Kationen ähnlich weit entfernt vom Cluster.

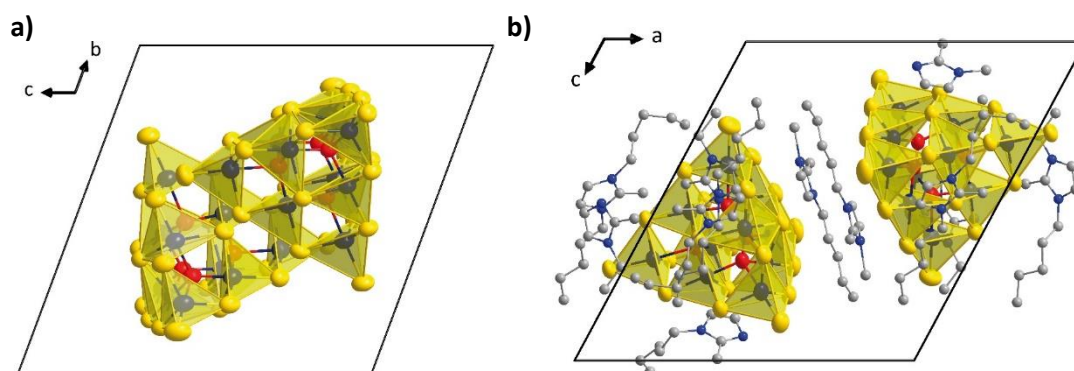


Abbildung 54: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 11. a) Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die  $\{SnS_4\}$ -Untereinheiten sind als halbtransparent, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die Kationen (nicht die Alkylgruppen am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau.

Analog zu **10b** und **11** liegen in **12** ebenfalls zwei inversionssymmetrische Cluster vor (Abbildung 55a). Die Imidazolium-Kationen separieren die Cluster voneinander (Abbildung 55b). Der Imidazolium-Ring ist parallel zur  $\{Sn_{10}O_4S_{20}\}$ -Clusteroberfläche ausgerichtet. Um den Abstand zwischen den Cluster-Anionen und den Imidazolium-Kationen zu bestimmen, werden jeweils die Schwerpunkte mit einem Dummy-Atom besetzt. Der Abstand zwischen den vier nächsten organischen Kationen und dem anorganischen Anion liegt zwischen 6,7931(8)–7,6997(9) Å. Damit sind – wie in **11** – alle vier Kationen ähnlich weit entfernt vom Cluster.

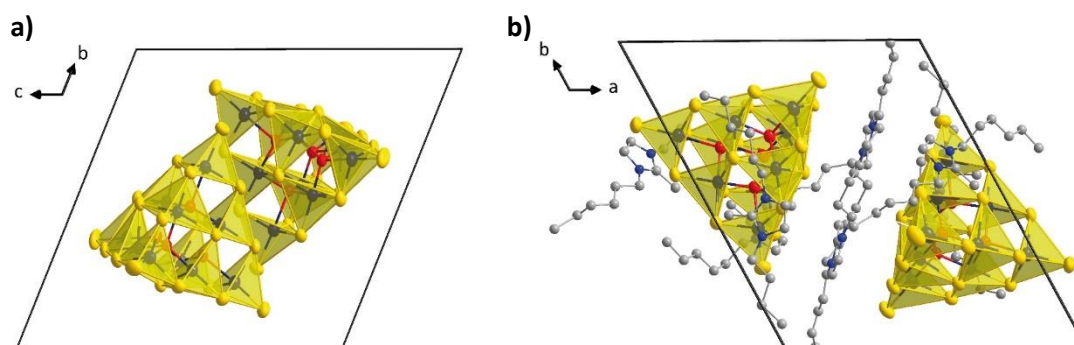


Abbildung 55: Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 12. a) Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. b) Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die  $\{SnS_4\}$ -Untereinheiten sind als halbtransparent, gelbe Polyeder abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in a) keine C- und H-Atome gezeigt. In b) werden nur die IL Kationen (nicht die Alkylgruppen am Cluster) aus Gründen der Übersichtlichkeit (ohne H-Atome) abgebildet. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C = grau, N = blau.

Mittels der Schwerpunkt-Dummy-Atomen (schwarze Kugeln in Abbildung 56) wurde auch der Cluster-Cluster-Abstand bestimmt. In der ersten Sphäre von **9** ist ein Cluster tetraedisch von vier Nachbarclustern mit einem Abstand von 11,94(5) Å umgeben. In der zweiten Sphäre kommen weitere acht Nachbarcluster mit einem Abstand von 19,27(7) Å zum Liegen. Die letzten vier Cluster in der dritten Sphäre sind 22,09(12) Å entfernt. Der Abstand der Cluster-Paare in **10a** (siehe oben) beträgt 12,08(1) Å und ist der kürzeste innerhalb der Verbindung, aber etwas länger als in **9** (11,94(5) Å). Da die beiden Verbindungen jedoch nicht in der gleichen Raumgruppe kristallisieren und in Verbindung **10a** zusätzlich IL kokristallisiert, sind die Abstände nur bedingt miteinander vergleichbar. In der zweiten Sphäre kommen weitere vier Nachbarcluster mit einem Abstand von 15,77(2)–16,13(2) Å zum Liegen. Die Cluster der dritten Sphäre sind 19,32(2)–23,27(2) Å entfernt. Der kürzeste Abstand der Cluster in **10b** beträgt 15,77(2) Å und ist damit der kürzeste innerhalb der Verbindung. In der zweiten Sphäre kommen weitere sechs Nachbarcluster mit einem Abstand von 15,92(2)–15,97(3) Å zum Liegen und sind damit lediglich 0,15–0,2 Å weiter entfernt. Insgesamt hat die Umwandlung von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_7[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_3$  zu  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_2$  dazu geführt, dass die Cluster-Cluster-Abstände von 12,08(1) Å (in Verbindung **10a**) zu 15,77(2) Å (in Verbindung **10b**) aufgeweitet werden. Die kürzesten Cluster-Cluster-Abstände in **11** betragen 12,04(1)–12,77(3) Å, womit sie etwas weiter entfernt sind als die nächsten Cluster in **9** (11,94(5) Å) und **10a** (12,08(1) Å). Jedoch sind auch hier die Cluster-Abstände nur bedingt miteinander vergleichbar, da **9** in einer anderen Raumgruppe kristallisiert und in **10a** weitere Formeleinheiten IL kokristallisieren. Die nächsten sechs Nachbarcluster sind mit 19,28(5)–20,21(4) Å weitere 7–8 Å entfernt. Die weit entferntesten Nachbarcluster liegen 23,89(6) Å entfernt. Die kürzesten Cluster-Cluster-Abstände in **12** betragen 12,39(11) Å und 12,65(10) Å, womit sie in einem ähnlichen Bereich wie in **11** (12,04(1)–12,77(3) Å) liegen. Die nächsten sechs Nachbarcluster sind mit 20,01(19)–22,28(24) Å weitere 7,5–9 Å entfernt. In Tabelle 12 ist eine Übersicht über die Cluster-Cluster-Abstände von allen, bisher diskutierten Verbindungen gegeben.

**Tabelle 12:** Vergleich der Cluster-Cluster-Abstände von  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPR})_4]$  (**9**),  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_7[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_3$  (**10a**),  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\text{Br}_2$  (**10b**),  $(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPen})_4]$  (**11**) und  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SHex})_4]$  (**12**). Die Abstände sind in [Å] angegeben.

	<b>9</b>	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>direkte Nachbarn</b>	11,94(5)	12,08(1)	15,77(2)	12,04(1)–12,77(3)	12,39(11)–12,65(10)
<b>Zweite Sphäre</b>	19,27(7)	15,77(2)–16,13(2)	15,92(2)–15,97(3)	19,28(5)–20,21(4)	20,01(19)–22,28(24)
<b>Dritte Sphäre</b>	22,09(12)	19,32(2)–23,27(2)	19,02(2)–22,57(3)	23,89(6)	26,05(24)

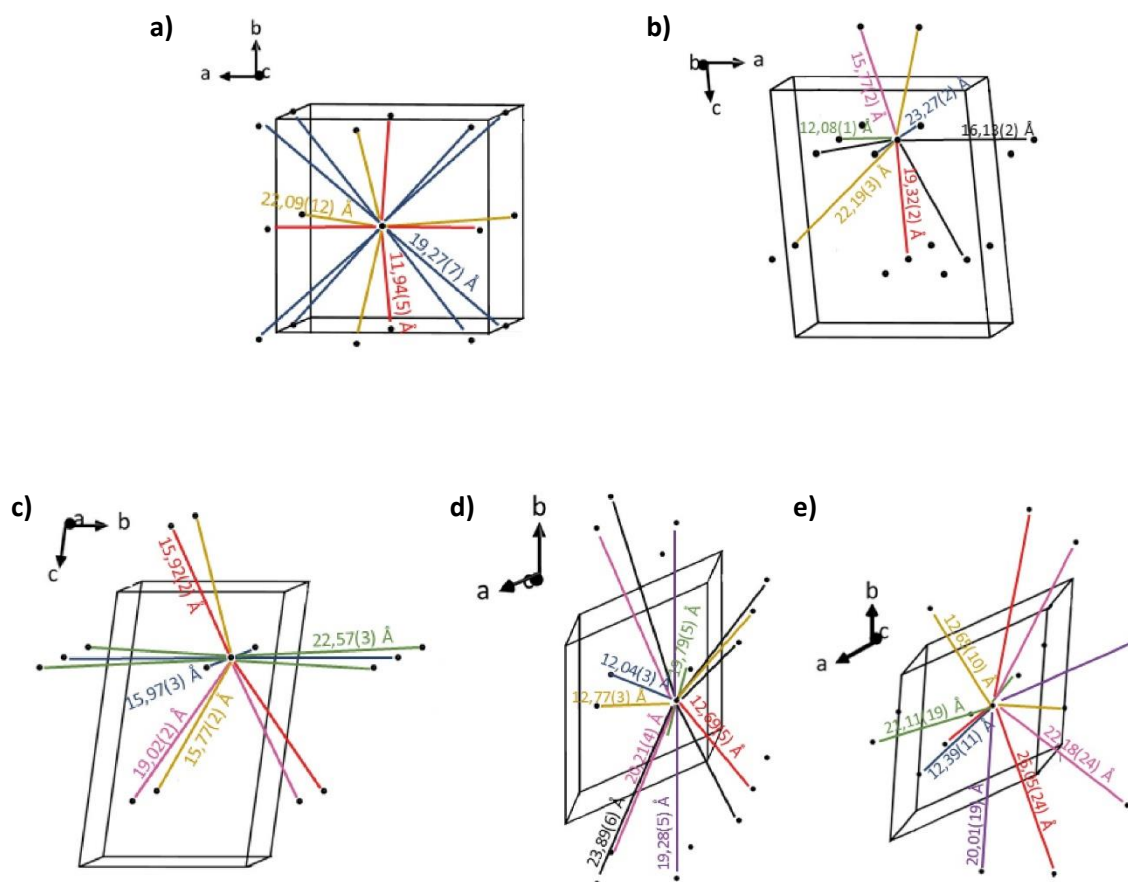


Abbildung 56: Veranschaulichung der Abstände zwischen den Clustern über schwarze Dummy-Atome im Schwerpunkt des Clusters in den Verbindungen 9–12. Gleichlange Abstände sind in gleicher Farbe dargestellt.

### 3.3.6 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Von Kristallen der Verbindungen 9–12 wurden ramanspektroskopische Messungen am Einkristall durchgeführt. Insgesamt sind die Intensitäten der Signale von **10a** aufgrund der kleinen Kristalle deutlich schwächer als die der anderen Verbindung. In allen Verbindungen zeigt die Signalgruppe zwischen 100–400  $\text{cm}^{-1}$  die charakteristischen Banden, die dem Oxothiostannat-Cluster zuzuordnen sind. Diese stimmen sehr gut mit den Signalen der Raman-Messung von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]\text{Br}_2$  überein.<sup>[323]</sup> Eine Bestätigung der Alkylierung in **9**, **10b** und **11** können die Raman-Untersuchungen ebenfalls liefern. Im Bereich von 735–760  $\text{cm}^{-1}$  tritt die  $\nu(\text{S}-\text{C}_{\text{Alkyl}})$ -Streckschwingung (in **9** als  $\nu(\text{S}-\text{C}_{\text{propyl}})$ -Streckschwingung, in **10b** als  $\nu(\text{S}-\text{C}_{\text{butyl}})$ -Streckschwingung und in **11** als  $\nu(\text{S}-\text{C}_{\text{pentyl}})$ -Streckschwingung) auf, welche auch in der bereits veröffentlichten Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]\text{Br}_2$  als  $\nu(\text{S}-\text{C}_{\text{methyl}})$ -Streckschwingung vorhanden ist. Die fehlende  $\nu(\text{S}-\text{C}_{\text{butyl}})$ -Streckschwingung im Bereich von 735–760  $\text{cm}^{-1}$  in **10a** und **12** kann ebenfalls mit der Kristallgröße erklärt werden. Somit können die

ramanspektroskopischen Untersuchungen für **10a** und **12** keine Bestätigung der Alkylierung liefern. Aus diesem Grund müssen weitere Analytikmethoden herangezogen werden.

Im Bereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  ist das Signal für die  $\text{C}_{\text{Propyl-H}}$ -Schwingung, das in der Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]\text{Br}_2$  als  $\text{C}_{\text{Methyl-H}}$ -Schwingung vorliegt. In allen Verbindungen ist im Bereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  das Signal für die  $\text{C}_{\text{Alkyl-H}}$  Schwingung zu erkennen, dass in der Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]\text{Br}_2$  als  $\text{C}_{\text{Methyl-H}}$  Schwingung vorliegt. In der Messung von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]\text{Br}_2$  ist ein weiteres Signal im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Dabei handelt es sich um Schwingungen des Immersionsöls. Um diese Verunreinigung zu umgehen, wurden die Proben aller Verbindungen in sehr wenig Immersionsöl vorbereitet. Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 57 zeigt die  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingung der organischen Kationen, welche ebenfalls in Verbindung **II** zu finden ist.<sup>[270,275]</sup>

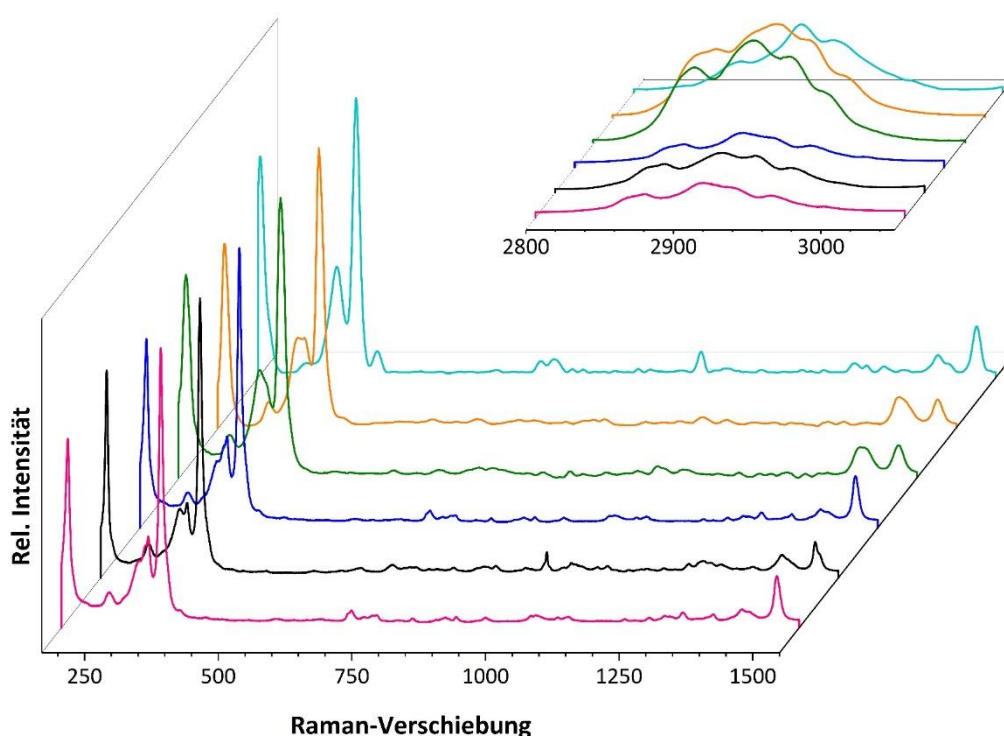


Abbildung 57: Raman-Spektrum von Verbindung **9** (pink), **10a** (schwarz), **10b** (blau), **11** (grün), **12** (orange), verglichen mit dem Raman Spektrum von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]\text{Br}_2$  (türkis). Oben rechts: Ausschnitt im Bereich von  $2800\text{ cm}^{-1}$  bis  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Löslichkeitsuntersuchungen von **9–12** wurden mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Die homogenste Lösung wurde mit Acetonitril erhalten, weshalb alle folgenden analytischen Untersuchungen in diesem Lösungsmittel erfolgten. Zunächst konnten  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen durchgeführt werden. In allen Verbindungen können die zwei  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signalen des  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SR})_4]^{4-}$ -Clusters bei  $-115$  und  $-517\text{ ppm}$  (Abbildung 112 für **9**, Abbildung 75

113 für **11**, Abbildung 114 für **12**) den unterschiedliche Koordinationen der Sn-Atome zugrunde gelegt werden ( $\text{Sn}^{\text{A}}$ -Atome (rot in Abbildung 58 für **10b**) und  $\text{Sn}^{\text{B}}$ -Atome (blau in Abbildung 58 für **10b**), siehe Erklärung oben). Beide Signale im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum stimmen mit den Koordinationsumgebungen von bereits veröffentlichten  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Atomen überein.<sup>[324–326]</sup>

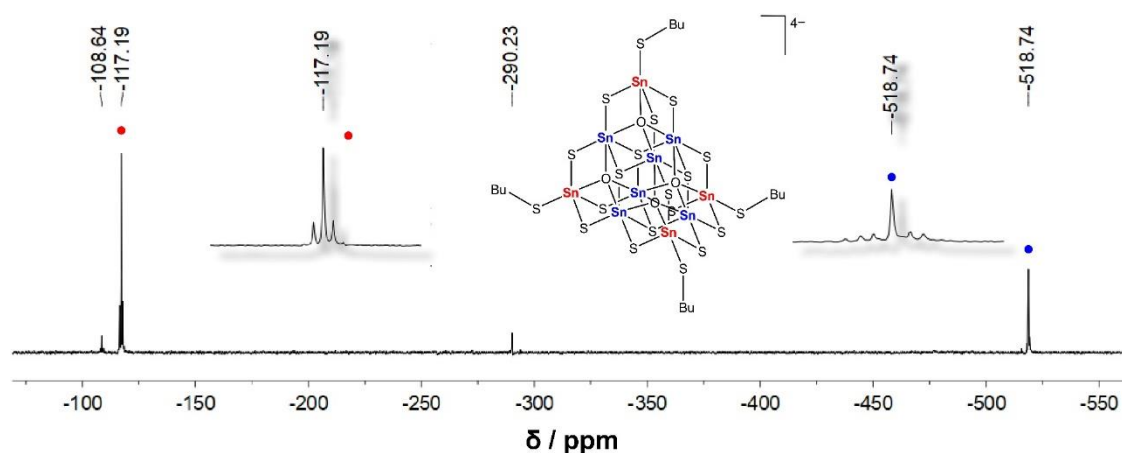


Abbildung 58:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von einer Lösung der Kristalle der Verbindung **10b** in Acetonitril. Die oberen Signale sind ein Ausschnitt aus den relevanten Bereichen des NMR-Spektrums. Die unterschiedlichen Farben zeigen die unterschiedlich koordinierten Sn-Atome ( $\text{Sn}^{\text{A}}$  und  $\text{Sn}^{\text{B}}$ ).

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **9–12** gibt es jeweils zwei Signal-Gruppen: 1) Signalgruppe für die  $(\text{C}_x\text{C}_1\text{C}_x\text{Im})^+$ -Gegenionen ( $x$  = Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl; blau hervorgehoben in Abbildung 59 für **10b**). Die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der Resonanzsignale sind im Einklang mit der Literatur.<sup>[306]</sup> 2) Durch die Alkylierung der terminalen S-Atome des Clusters werden formal pro Formeleinheit vier Imidazolium-Kationen dealkyliert, sodass das entsprechende Imidazol ( $\text{C}_x\text{C}_1\text{im}$ ) ( $\text{im}$  = Imidazol) entsteht (pink hervorgehoben in Abbildung 59 für **10b**). Auch hier sind die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der Resonanzsignale im Einklang mit der Literatur.<sup>[327–330]</sup> Die hochfeldverschobenen Signale des Imidazols überlappen mit denen der Imidazolium-Kationen. Aufgrund der geringeren Konzentration sind die Signalintegrale der Imidazols deutlich kleiner als die der Imidazolium-Kationen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Abbildung 115 (für **9**), Abbildung 116 (für **11**) und Abbildung 117 (für **12**) dargestellt. Insgesamt beweist die NMR-Spektroskopie die Löslichkeit der Verbindungen im organischen Lösungsmittel Acetonitril.

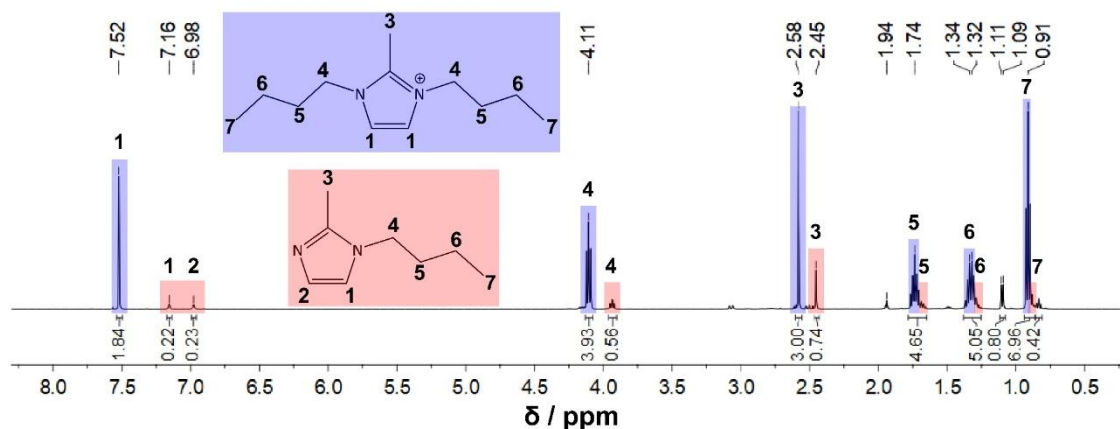


Abbildung 59:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Kristallen der Verbindung 10b in Acetonitril (mit anheftender IL).

### 3.3.8 Massenspektrometrische Untersuchungen

Es wurden *Electrospray-Ionisation*-massenspektrometrische Messungen im negativen Modus (ESI(-)) von den Verbindungen durchgeführt. Das Signal der größten Intensität liegt in **9** bei 743,97 m/z (Übersichtsspektrum Abbildung 60). Es handelt sich um ein dreifach negativ geladenes Aggregat aus dem Cluster-Anion und einem Imidazolium-Kation –  $\{(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]\}^{3-}$ . Der gemessene Signalsatz (unten) stimmt mit dem simulierten Isotopenmuster (oben) überein (Abbildung 98). Das Cluster-Anion  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]^{4-}$  lässt sich demnach ohne Zersetzung in die Gasphase transferieren. Die Analyse beweist weiterhin die Propylierung aller vier terminalen S-Atome. Die Zuordnung weiterer Signale zu anderen Fragmenten misslingt jedoch.



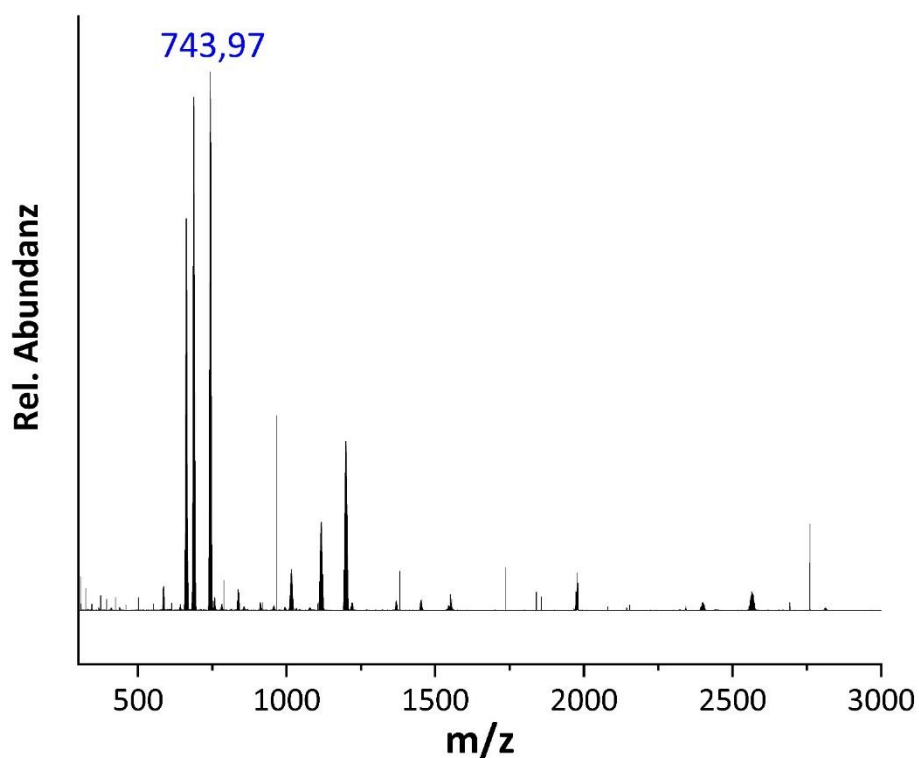


Abbildung 60: Hochaufgelöstes Übersichtsspektrum einer ESI(–)-Messung von Verbindung 9.

In Verbindung **10b** liegt eines der größten Signale bei 2706,32 m/z (Übersichtsspektrum Abbildung 61). Es handelt sich um ein einfach negativ geladenes Aggregat aus dem Cluster-Anion und drei Imidazolium-Kationen –  $\{(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_3[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\}^-$ . Der gemessene Signalsatz (oben) stimmt mit dem simulierten Isotopenmuster (unten) überein (Abbildung 99). Das Cluster-Anion  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$  lässt sich demnach ohne Zersetzung in die Gasphase transferieren. Die Analyse beweist weiterhin die Butylierung aller vier terminalen S-Atome. Die Zuordnung weiterer Signale zu anderen Fragmenten misslingt jedoch.



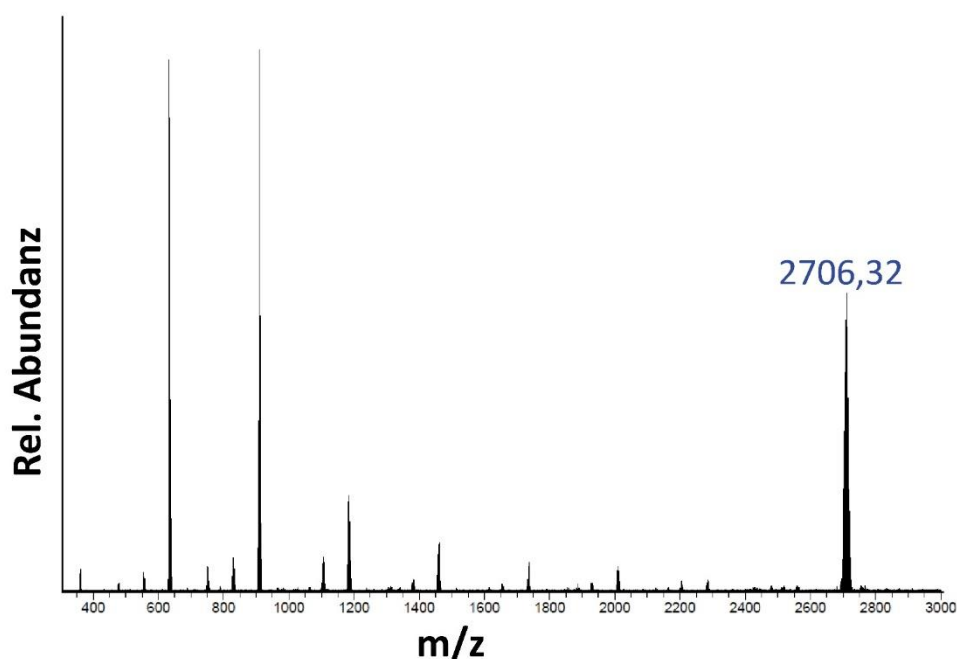


Abbildung 61: Hochaufgelöstes Übersichtsspektrum einer ESI(–)-Messung von Verbindung 10b.

Auch **11** kann ohne Zersetzung in die Gasphase transferiert werden, was ESI(–)-Messungen ermöglichte. Im Gesamtspektrum (Abbildung 62) können drei Signale zugeordnet werden: 800,00 m/z, 1311,62 m/z und 2846,46 m/z. Das Signal bei 800,00 m/z entspricht dem dreifach negativ geladenen Aggregat des Anions der Verbindung **11** mit einem Imidazolium-Kation –  $\{(C_5C_1C_5Im)[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]\}^{3-}$ . In Abbildung 100 ist das simulierte Isotopenmuster (oben) des Aggregats dem gemessenen Isotopenmuster gegenübergestellt (unten). Die anderen beiden Signale entsprechen Aggregaten mit jeweils einem bzw. zwei zusätzlichen Imidazolium-Kationen: 1311,62 m/z  $\{(C_5C_1C_5Im)_2[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]\}^{2-}$  (Abbildung 101, simuliertes Isotopenmuster oben, gemessenes Isotopenmuster unten), 2846,46 m/z  $\{(C_5C_1C_5Im)_3[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]\}^{-}$  (Abbildung 102, simuliertes Isotopenmuster oben, gemessenes Isotopenmuster unten). Die gemessenen Signalsätze stimmen mit den simulierten Isotopenmustern überein. Das Cluster-Anion  $[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]^{4-}$  lässt sich demnach ohne Zersetzung in die Gasphase transferieren. Die Analyse beweist weiterhin die Pentylierung aller vier terminalen S-Atome. Die Zuordnung weiterer Signale zu anderen Fragmenten misslingt jedoch.

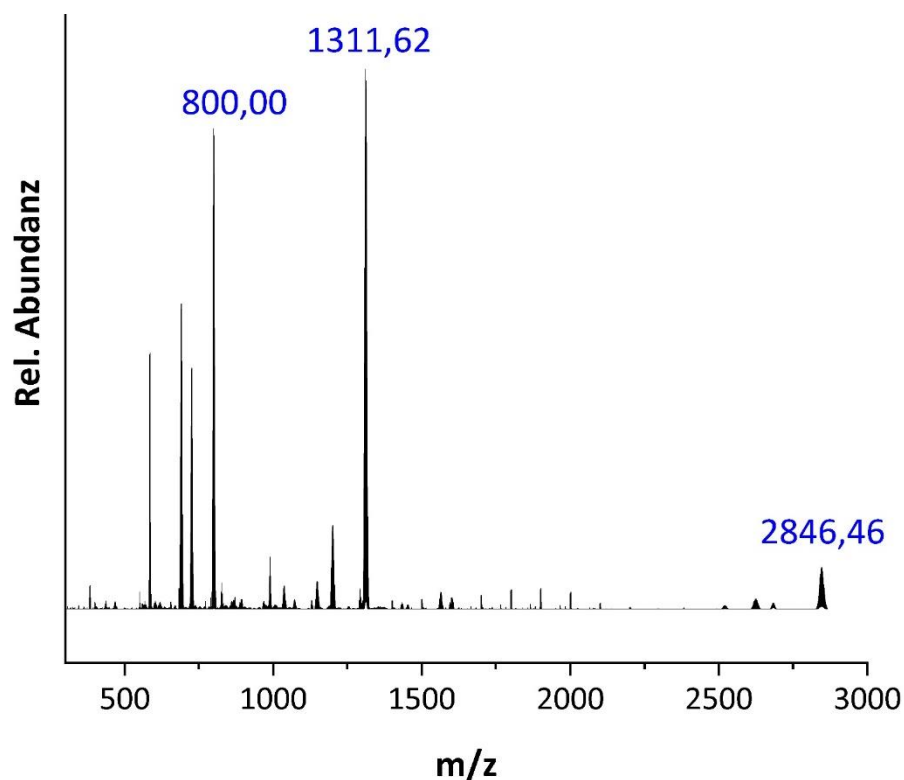


Abbildung 62: Hochaufgelöstes Übersichtsspektrum einer ESI(–)-Messung von Verbindung 11.

Die Verbindung **12** kann ebenfalls ohne Zersetzung in die Gasphase transferiert werden, was ESI(–)-Messungen ermöglichte. Das Signal der größten Intensität liegt bei 1367,68 m/z (Übersichtsspektrum Abbildung 63). Es handelt sich um ein zweifach negativ geladenes Aggregat aus dem Cluster-Anion und zwei Imidazolium-Kationen –  $\{(C_6C_1C_6Im)_2[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]\}^{2-}$ . Der gemessene Signalsatz (unten) stimmt mit dem simulierten Isotopenmuster (oben) überein (Abbildung 103). Das Cluster-Anion  $[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]^{4-}$  lässt sich demnach ohne Zersetzung in die Gasphase transferieren. Die Analyse beweist weiterhin die Hexylierung aller vier terminalen S-Atome, aber auch hier misslingt die Zuordnung weiterer Signale zu anderen Fragmenten.

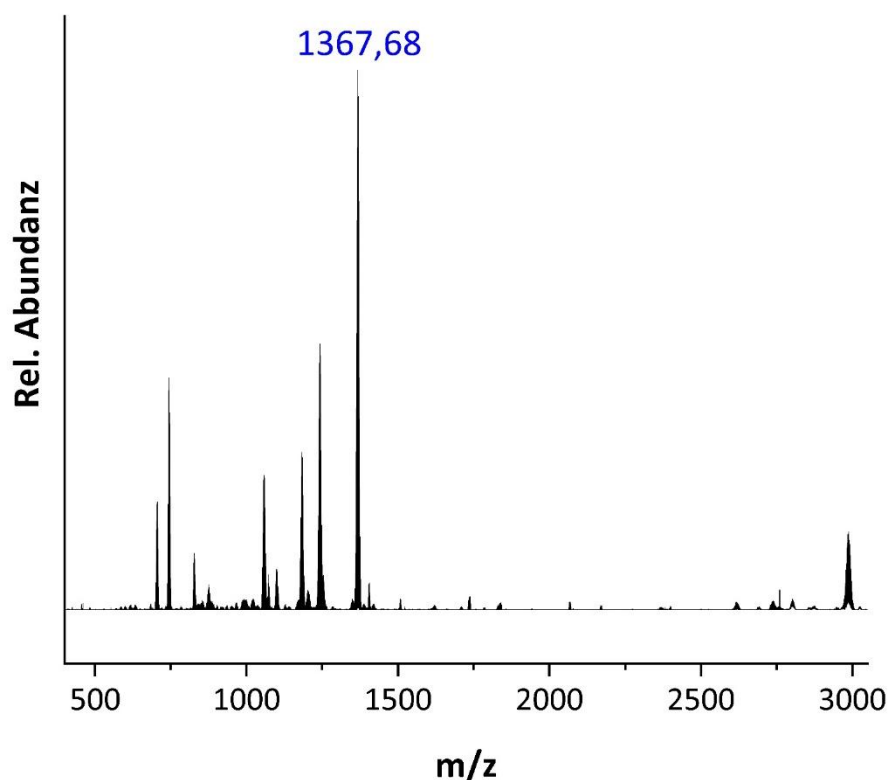


Abbildung 63: Hochaufgelöstes Übersichtsspektrum einer ESI(–)-Messung von Verbindung **12**.

### 3.3.9 Opto-elektronische Eigenschaften

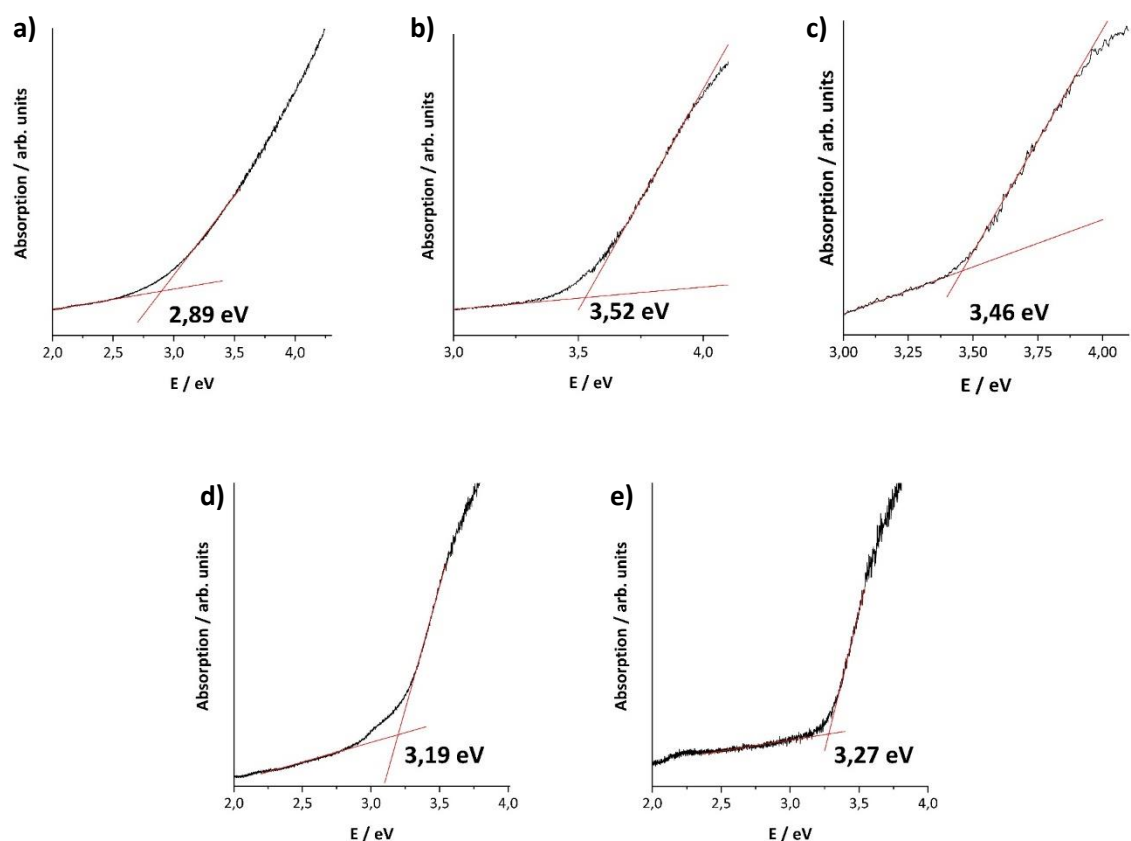
Des Weiteren wurden die opto-elektronischen Eigenschaften von Verbindungen **9–12** untersucht. UV-Vis-Spektroskopie am Festkörper ergibt für **9** eine Bandlücke von 2,89 eV (Abbildung 64a, Abbildung 143), für **10a** eine Bandlücke von 3,52 eV (Abbildung 64b, Abbildung 144), für **10b** eine Bandlücke von 3,46 eV (Abbildung 64c, Abbildung 145), für **11** eine Bandlücke von 3,19 eV (Abbildung 64d, Abbildung 146) und für **12** eine Bandlücke von 3,27 eV (Abbildung 64e, Abbildung 147). Die Anwendung der Kubelka-Munk-Funktion und die Auswertung der Tauc-Plots (Umrechnung siehe Kapitel 5.1.4.6) ergibt für alle Verbindungen einen indirekten, erlaubten Übergang.

Bisher liegen keine publizierten UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen zum rein anorganischen Salz mit dem Anion  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  vor. Allerdings existiert eine Veröffentlichung zu der Verbindung  $3\text{D}-(n\text{PrNH}_3)_4[\text{Sn}_{20}\text{O}_{10}\text{S}_{32}]$ , die aus einer zweidimensionalen Verknüpfung solcher rein anorganischer Cluster aufgebaut ist. Deren optische Bandlücke beträgt 2,98 eV – auch hier ein indirekter, erlaubter Übergang.<sup>[164]</sup> Alle Verbindungen weisen damit in einem vergleichbaren Bereich liegende Bandlücke auf. Der Vergleich von  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]$  mit  $(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPn})_4]$  und  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_4[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SHex})_4]$  zeigt eine Blauverschiebung mit länger werdender Alkylkette (von 2,89 eV in **9** zu 3,19 eV in **11** zu 3,27 eV in **12**). Diese

Blauverschiebung kann durch die längere Alkylkette begründet werden, die zu einer Distanzierung der anorganischen Cluster in der Elementarzelle führt. Die Verbindungen **10a** und **10b** können nicht mit den anderen Verbindungen verglichen werden, da die Bandlücke auch von kokristallisierenden IL-Einheiten abhängt. Der Vergleich untereinander zeigt eine leichte Rotverschiebung von **10b** zu **10a** auf (von 3,52 eV in **10** zu 3,35 eV in **11**). Die Abweichungen liegen aber wohl eher im Fehler der Methode der Auswertung. In Tabelle 13 sind die optischen Bandlücken der Verbindungen zusammengefasst.

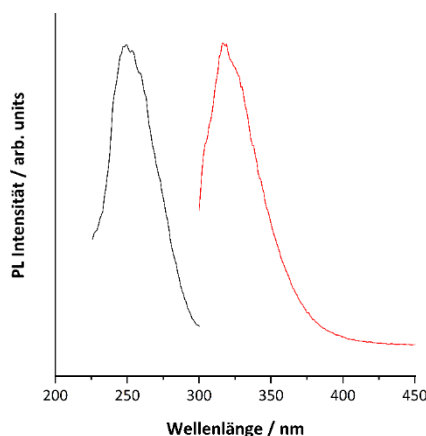
**Tabelle 13:** Übersicht über die optischen Bandlücken von  $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPR)_4]$  (**9**),  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$  (**10a**),  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$  (**10b**),  $(C_5C_1C_5Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]$  (**11**) und  $(C_6C_1C_6Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]$  (**12**). Die Bandlücken für die indirekten Übergänge sind in [eV] angegeben

	<b>9</b>	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
<b>Optische Bandlücke</b>	2,89 eV	3,52 eV	3,46	3,19 eV	3,27 eV



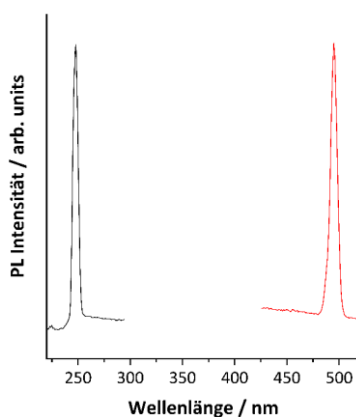
**Abbildung 64:** a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **9**. b) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **10a**. c) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **10b**. d) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **11**. e) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **12**.

In einer Messung der Photolumineszenz (PL) der Verbindungen **9** (Abbildung 65), **11** (Abbildung 154) und **12** (Abbildung 155) wurde mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{ex} = 249$  nm angeregt. Alle Verbindungen haben einen Emissionspeak bei 317 nm mit einer Quantenausbeute geringer Effizienz von 4,3 %. Die Photolumineszenz ist demnach nur gering ausgeprägt. In der Literatur sind bislang keine vergleichbaren PL-Untersuchungen an strukturell verwandten Verbindungen dokumentiert. Daher stellen diese Daten eine erste Charakterisierung der PL-Eigenschaften dieser Verbindungen mit  $\{\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}\}$ -Baustein dar.



**Abbildung 65:** Photolumineszenz Spektren von **9**. (Anregung: schwarze Linie,  $\lambda_{ex} = 249$  nm; Emission: Rote Linie,  $\lambda_{em} = 317$  nm).

Um auszuschließen, dass die beobachtete schwache Photolumineszenz der Verbindungen auf an den Kristallen anhaftende IL zurückzuführen ist, wurden ebenfalls PL-Messungen von den verwendeten ILs in Acetonitril aufgenommen. Bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{ex} = 247$  nm zeigen alle untersuchten ILs einen Emissionspeak bei 494 nm (Abbildung 66 für  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})\text{Br}$ , Abbildung 156 für  $(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})\text{Br}$ , Abbildung 157 für  $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})\text{Br}$ ). Die deutlich unterschiedlichen Emissionsspektren bestätigen, dass die Photolumineszenz nicht durch anhaftende IL bedingt sind.



**Abbildung 66:** PL Spektrum von  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})\text{Br}$ . (Anregung: schwarze Linie,  $\lambda_{ex} = 247$  nm; Emission: Rote Linie,  $\lambda_{em} = 494$  nm).

### 3.3.10 Dichtefunktionaltheorieberechnungen

Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT)<sup>[321–326]</sup> wurden von MACK und WEIGEND zur Erklärung und Visualisierung des Absorptionseignisses herangezogen. Die berechneten Spektren (Linienpektren und überlagerte Gauß'sche Spektren) der berechneten Spezies  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ ,  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$  sind in Abbildung 67 zusammen mit der Differenz der Dichten von angeregten Zuständen und Grundzuständen des ersten Absorptionsbandes dargestellt.<sup>[337]</sup>

Die berechneten Absorptionsenergien (und die jeweiligen Absorptionsanfänge) stimmen mit den an den einzelnen Verbindungen gemessenen Daten überein, die nur um 0,1 eV zu höheren Energien verschoben sind. Auch die beobachtete Blauverschiebung der Bandlücken der Verbindungen mit den alkylierten Clustern – rund 0,35–0,4 eV gegenüber den rein anorganischen Clustern – ist konsistent. Diese Blauverschiebung lässt sich durch eine Untersuchung der beteiligten Orbitale erklären. Der Übergang mit der niedrigsten Energie wird durch den Ladungstransfer von S(3p)-Orbitalen der terminalen S-Atome (rosa Konturen in Abbildung 67) in Orbitale des Clusterkerns (blaue Konturen in Abbildung 67) dominiert. Da eines dieser S(3p)-Orbitale pro S-Atom an der S–C-Bindung zur Alkylgruppe beteiligt ist und daher eine geringere Energie aufweist, erfordert seine Anregung mehr Energie als im rein anorganischen Fall. Dies erklärt, warum der Gesamteffekt deutlich geringer ist, als bei vollständig geschützten Clustern, bei denen alle Oberflächen-Chalkogenid-Liganden an Chalkogen-Liganden-Bindungen beteiligt sind.

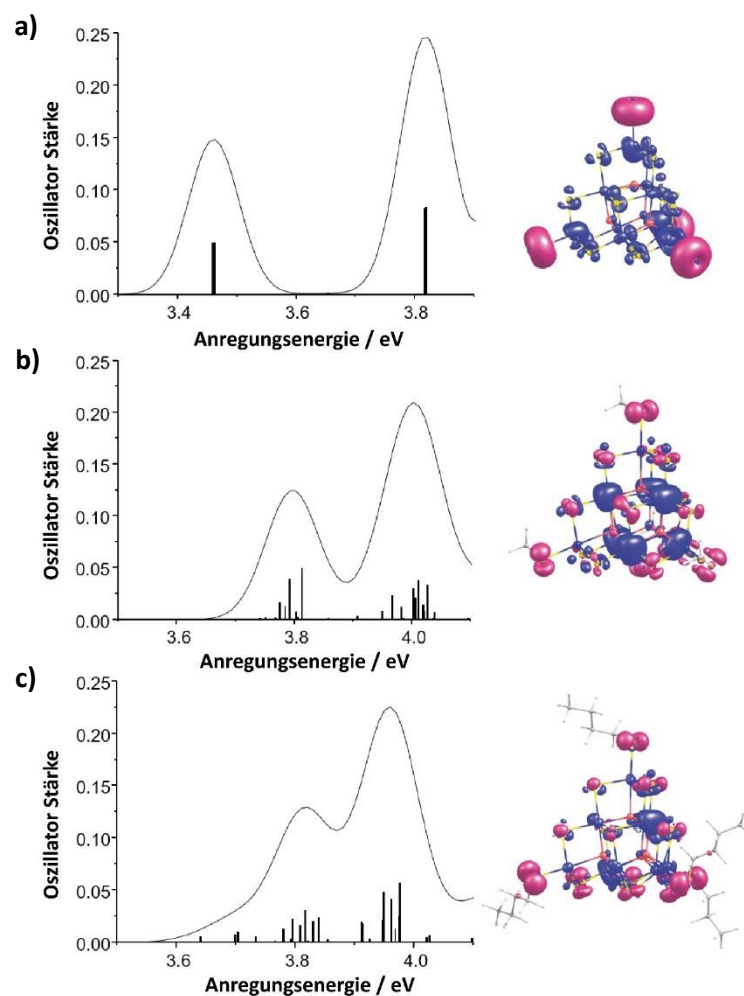
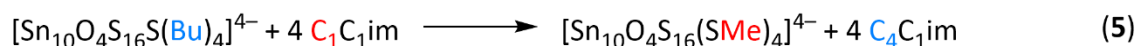
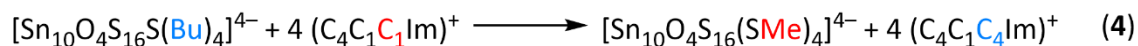
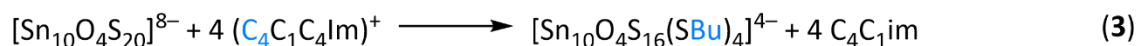
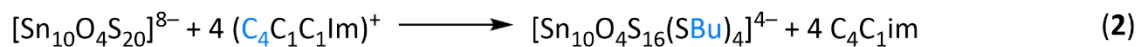
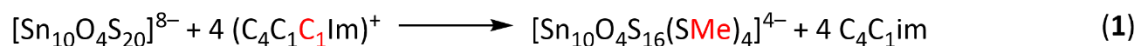


Abbildung 67: Zeitabhängige-DFT-Anregungsspektren von a)  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ , b)  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]^{4-}$ , und c)  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]^{4-}$ , mit überlagerten Gauß'schen Kurven (links). Differenz der Dichten der ersten Absorptionsbande (rechts; Konturen der Dichten bei 0,0008 a.u. aufgetragen). Rosa Konturen zeigen einen Überschuss an Elektronendichte für den Grundzustand an, blaue Konturen einen Überschuss an Elektronendichte für den angeregten Zustand.

Zum besseren Verständnis der selektiv ablaufenden Alkylierungsreaktionen wurden weitere quantenchemische Rechnungen von MACK und WEIGEND durchgeführt. Dazu wurden die Reaktionsenergien für die gezeigten Reaktionen (1–5), die zu methylierten bzw. butylierten Supertetraeder-Clustern führen, untersucht.



Die berechneten Reaktionsenergien für die exergonischen Alkylierung betragen:  $-617,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (1),  $-586,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (2) und  $-592,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (3). Der Vergleich der Reaktionsenergien von (1) und (2) zeigt, dass bei der Verwendung von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$  eine Methylierung einer Butylierung vorgezogen wird. Der experimentelle Beweis wurde von PETERS erbracht: In einer Reaktion von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Br}$  (IL mit Methyl- und Butylgruppe) mit  $\text{Na}_4[\text{Sn}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  entsteht lediglich das methylierte Produkt:  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]\text{Br}_2$ .<sup>[275]</sup> Bei Verwendung von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})^+$  als Butylierungsmittel wird die Reaktionsenergie exoenergetischer als mit  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ . Dies kann ebenfalls durch die experimentellen Beobachtungen bestätigt werden.<sup>[338]</sup>

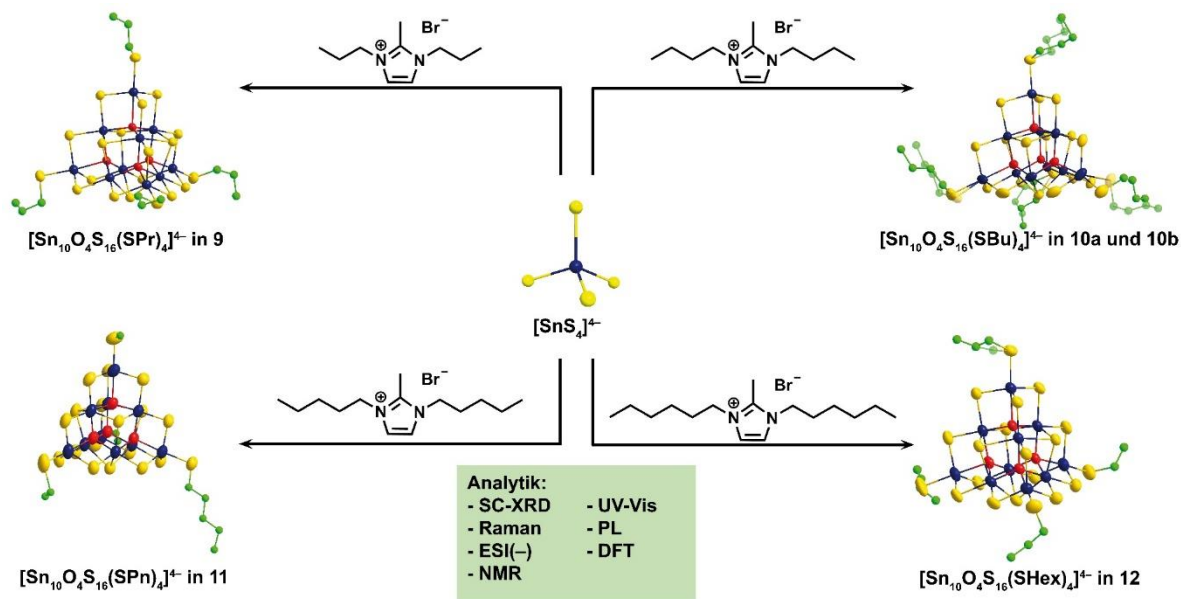
Reaktionsenergien, die für Reaktionen mit unterschiedlichen Ladungen von Reaktanten und Produkten berechnet werden, können systematischen Verschiebungen durch *Conductor-like Screening Model* (COSMO<sup>[335]</sup>) unterliegen. Obwohl diese für die analogen Reaktionen (1) bis (3) ähnlich sein sollten, so dass die Trends verlässlich sind, haben MACK und WEIGEND auch (hypothetische) Austauschreaktionen (4) = (1) – (2) und (5) = (1) – (3) betrachtet, bei denen die Ladungen der beteiligten Spezies auf beiden Seiten des Reaktionspfeils gleich sind:  $-25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  (4) und  $-31,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  (5). Diese quantenchemischen Rechnungen belegen, dass eine Methylierung im Allgemeinen gegenüber einer Butylierung bevorzugt wird. Aus diesem Grund ist eine IL, in der die beiden N-Atome des Imidazoliumrings ausschließlich Butylgruppen tragen, für die Synthese des butylierten Oxothiostannat-Clusters notwendig.

Dabei sei anzumerken, dass entsprechende quantenchemische Rechnungen mit dem MEERWEIN-Salz als Methylierungsmittel negativere Reaktionsenergien ergeben, allerdings können die resultierenden Reaktionen praktisch nicht durchgeführt werden. Der Grund liegt in der Kompatibilität eines Lösungsmittels sowohl mit dem MEERWEIN-Salz als auch mit den Ausgangsstoffen.<sup>[339]</sup> Des Weiteren stellen ILs eine deutlich schonendere Syntheseroute dar, als das harsche MEERWEIN-Salz.



### 3.3.11 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die terminalen S-Atome des Oxothiostannat-Clusters  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  mit verschiedenen Alkylgruppen systematisch zu alkylieren. Dazu wurden die Substituenten des Imidazolium-Kations der IL durch längere Alkylketten ausgetauscht. In Ionothermaleaktionen gelang anschließend die Synthese der fünf neuen Verbindungen, deren Eigenschaften im Anschluss untersucht wurden. Dabei lag der Fokus besonders auf der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sowie der Einfluss der Alkylgruppen auf die opto-elektronischen Eigenschaften. Dabei hat sich gezeigt, dass alle fünf Salze in organischen Lösungsmitteln, wie Acetonitril, löslich sind. Dies wurde durch verschiedene spektroskopische Methoden, wie  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR, sowie massenspektroskopische Untersuchungen, bestätigt. Die massenspektroskopischen Untersuchungen konnten auch eine vollständige Übertragung der Alkylgruppen bestätigen, was durch die Röntgen-Einkristalldiffraktometrie nicht möglich war. In Bezug auf die opto-elektronischen Eigenschaften hat sich gezeigt, dass eine längere Alkylkette zur Blauverschiebung der optischen Bandlücke führt. Dies kann damit erklärt werden, dass die längeren Alkylketten zur Distanzierung der Cluster-Cluster Abstände führen, was einen Einfluss auf die Bandlücke hat. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Einbau von kompletten IL-Einheiten in die Kristallstruktur ebenfalls einen Einfluss auf die opto-elektronischen Eigenschaften hat. Die Ergebnisse von diesem Projekt sind in Schema 7 dargestellt.



Schema 7: Zusammenfassung der Anionen in den Reaktionsprodukten von Umsetzungen eines Salzes mit Thiostannat-Anion in unterschiedlich substituierten Imidazolium-basierten ILs. Die Atome sind im ball-and-sticks-Modus gezeigt. Farbcode: Sn = blau, S = gelb, O = rot, C (Alkylkette) = grün.

### 3.4 Untersuchungen zur Anwendung von TAILs auf das Produktspektrum von Chalkogenidometallat-Verbindungen

In den letzten Jahren hat insbesondere die Arbeitsgruppe um STRÄßNER eine neue Klasse von ILs entwickelt, die sterisch anspruchsvoller sind als bisher beschriebene ILs. Diese TAILs besitzen statt einer zweiten Alkylgruppe am N1-Atom eine Phenylgruppe. Die Phenylgruppe kann zusätzlich durch einen weiteren Substituenten in *ortho*- oder *para*-Position modifiziert werden. Diese strukturelle Besonderheit ermöglicht eine präzisere Feinabstimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der TAILs. In Abbildung 68 ist die Struktur der TAILs abgebildet, sowie eine Liste bisher beschriebener Substituenten am Phenylring.<sup>[279,340–342]</sup> Die Abkürzung im Text ist wie folgt: Ph steht für die Phenylgruppe am N1-Atom des Imidazolium-Kations mit einem Substituenten in 2 = *ortho*- oder 4 = *para*-Position des Phenyl-Rings. C<sub>n</sub> bezeichnet einen Alkylsubstituenten mit n C-Atomen am N2-Atom des Imidazolium-Kations. Im steht für Imidazolium. In allen TAILs fungiert bis(trifluormethan)sulfonimid ([NTf<sub>2</sub>]<sup>–</sup>) als Gegenion.

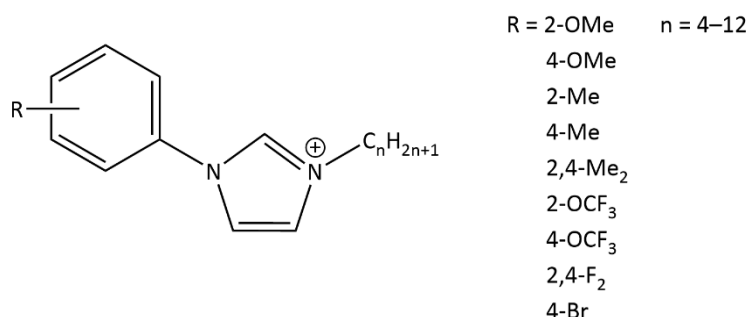
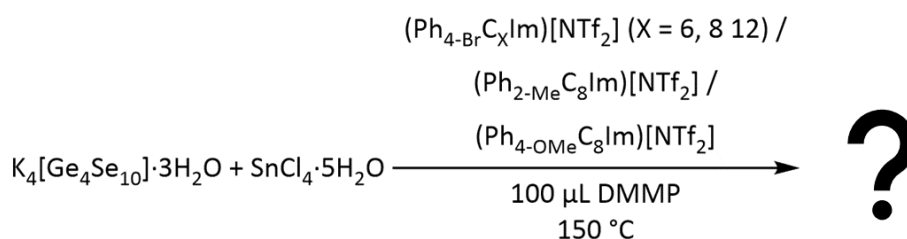


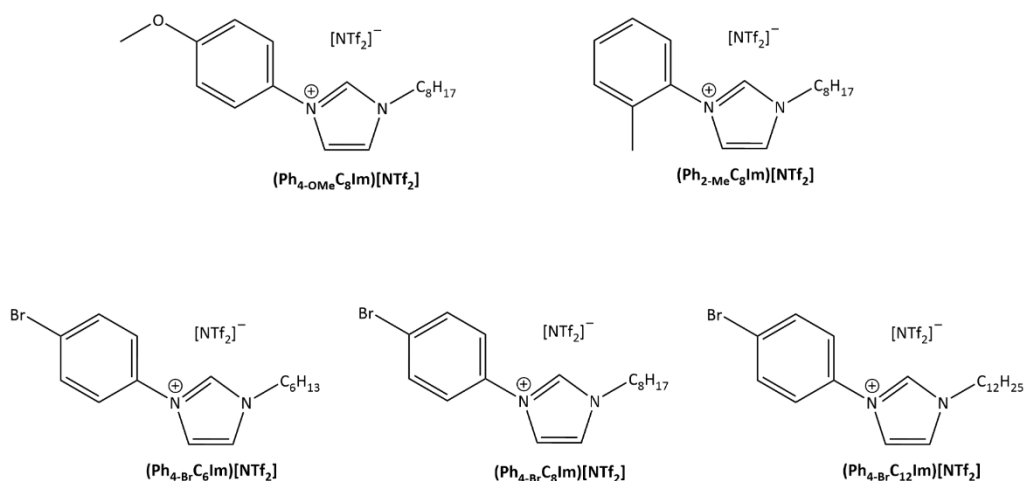
Abbildung 68: Strukturdiagramm des Kations in TAILs, sowie Liste bisher beschriebener Substituenten am Phenylring.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten TAILs als Reaktionsmedien für die Synthese von neuen Chalkogenidometallat-Verbindungen getestet werden. Die zweite Position im Imidazolium-Ring der TAILs ist unbesetzt. Daher sind sie für Reaktionen mit Sulfidometallat-Verbindungen ungeeignet; hier wäre das Reaktionsprodukt lediglich 2-Thioxo-1,3-Alkylimidazol.<sup>[343,344]</sup> Die Untersuchungen wurden demnach ausschließlich auf Selenidometallat-Verbindungen beschränkt. Die TAILs wurden für Reaktionen von K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]·3H<sub>2</sub>O mit SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O verwendet (Schema 8). Diese Eduktauswahl basiert auf vorangegangenen Untersuchungen mit diesen Präkursoren in herkömmlichen ILs. Die Verwendung der gleichen Edukte ermöglicht es, die Effekte der TAILs auf die resultierenden Produkte systematisch zu untersuchen und mit den Ergebnissen aus früheren Reaktionen zu vergleichen.



**Schema 8:** Allgemeines Reaktionsschema zur Umsetzung von  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in TAILs.

In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe STRÄßNER wurden uns  $(\text{Ph}_{4-\text{OMe}}\text{C}_8\text{Im})[\text{NTf}_2]$ ,  $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})[\text{NTf}_2]$ ,  $(\text{Ph}_{4-\text{Br}}\text{C}_6\text{Im})[\text{NTf}_2]$ ,  $(\text{Ph}_{4-\text{Br}}\text{C}_8\text{Im})[\text{NTf}_2]$  und  $(\text{Ph}_{4-\text{Br}}\text{C}_{12}\text{Im})[\text{NTf}_2]$  von FRITSCH und LERCH zur Verfügung gestellt. In Abbildung 69 ist eine Übersicht über die zur Verfügung gestellten TAILs gegeben.



**Abbildung 69:** Übersicht über die zur Verfügung gestellten TAILs.

Neue Verbindungen, die aus den Untersuchungen gewonnen wurden, werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

### 3.4.1 $(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$

Nach der Reaktion von  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  $(\text{Ph}_{4-\text{OMe}}\text{C}_8\text{Im})[\text{NTf}_2]$  mit DMMP in einem Verhältnis von 1,45:1 (TAIL:DMMP) wurden rote Kristalle (Abbildung 70) erhalten. Verbindung **13** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und den Zellparametern  $a = 39,9096\ \text{\AA}$ ,  $b = 40,1384\ \text{\AA}$ ,  $c = 39,6839\ \text{\AA}$ ,  $\alpha = 90,585^\circ$ ,  $\beta = 89,859^\circ$ ,  $\gamma = 89,656^\circ$  und  $V = 63565,3\ \text{\AA}^3$ . Die Parameter der Elementarzelle wurden bestimmt, aber die Strukturverfeinerung scheiterte an der geringen Reflexintensität, unabhängig von den verwendeten Strahlungstypen (Cu-K $\alpha$ , Mo-K $\alpha$ , und Ga-K $\alpha$ ) und Belichtungszeiten. Auch mehrfache Umkristallisation verbesserte die Kristallgröße und -qualität nicht.

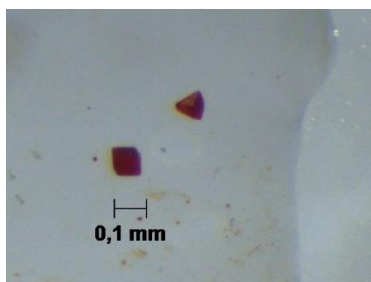


Abbildung 70: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindung  $(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$  (**13**).

Die Zellparameter und der Habitus der Kristalle deuten auf ein neues Salz des sogenannten „Zeoball“-Anions  $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$  hin. Die Struktur des  $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$ -Anions wurde bereits in Kapitel 1.2.3 diskutiert.<sup>[102,103]</sup> Da eine Strukturverfeinerung nicht möglich war, können keine Bindungslängen und -winkel des Anions diskutiert werden.

Das Verhältnis der Schweratome in den Kristallen von Verbindung **13** wurde durch  $\mu$ -RFA-Untersuchungen bestätigt (Tabelle 14, Abbildung 123).

Tabelle 14: Durch  $\mu$ -RFA ermitteltes Schweratom-Verhältnis von  $(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$  (**13**).

Element	X-Ray Serie	Norm. Cont. (wt.%)	Atom Cont. (at.%)	Atom C. calc. (at.%)	Error (1 $\sigma$ [wt.%])
Sn	L-Serie	27,54	20,07	18,75	0,011
Ge	K-Serie	9,91	11,04	12,50	0,015
Se	K-Serie	62,54	68,89	68,75	0,046

### 3.4.2 $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$

Die Reaktion von  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})[\text{NTf}_2]$  mit DMMP im Verhältnis 1,12:1 (TAAIL:DMMP) führte zur Bildung von orangenen Kristallen (Abbildung 71) der Verbindung  $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$  (**14**). Verbindung **14** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Zellparametern  $a = 21,4018(10)$  Å,  $b = 14,0447(7)$  Å,  $c = 25,0262$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 101,929(2)^\circ$  und  $V = 7360,0(6)$  Å<sup>3</sup>.

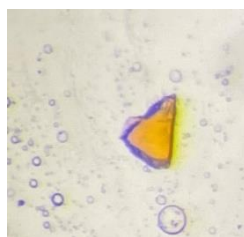


Abbildung 71: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindung  $(\text{Ph}_2\text{-MeC}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1.4}\text{Sn}_{4.6}\text{Se}_{14}]$  (**14**).

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(\text{int}) = 0,139$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0477$ ,  $wR_2 = 0,0934$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 1,015. Die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurde mittels ISOR-Befehlen (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) eingeschränkt.

Die asymmetrische Einheit (Abbildung 72a) von **14** besteht aus zwei  $\{\text{Ge}_{0,7}\text{Sn}_{2,3}\text{Se}_7\}$ -Defekt-Heterokuban-Einheiten, zwei Kationen aus der eingesetzten TAAIL und zwei DMMP- $\text{H}^+$ -Kationen. Im Anionengerüst werden die  $\{\text{Ge}_{0,7}\text{Sn}_{2,3}\text{Se}_7\}$ -Einheiten durch  $\mu$ -Se-Atome alternierend verbrückt; sie bilden eindimensionale Stränge entlang  $\langle 010 \rangle$  (Abbildung 72b).

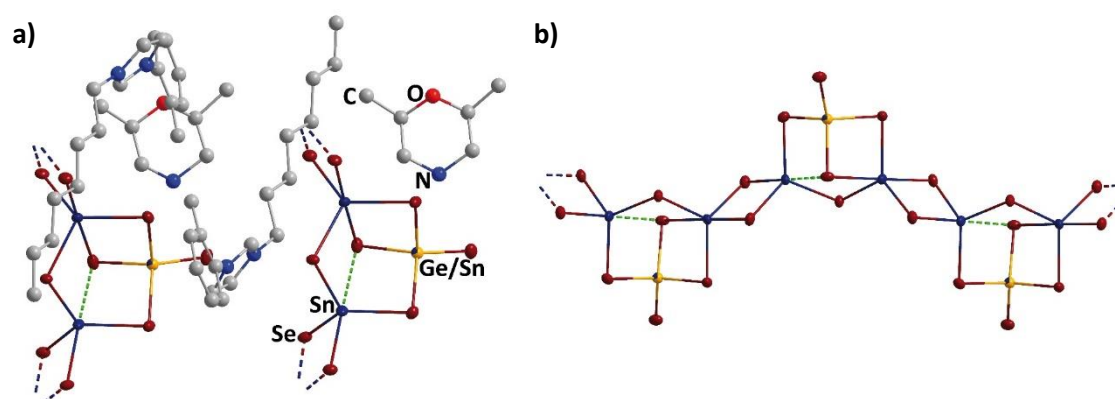
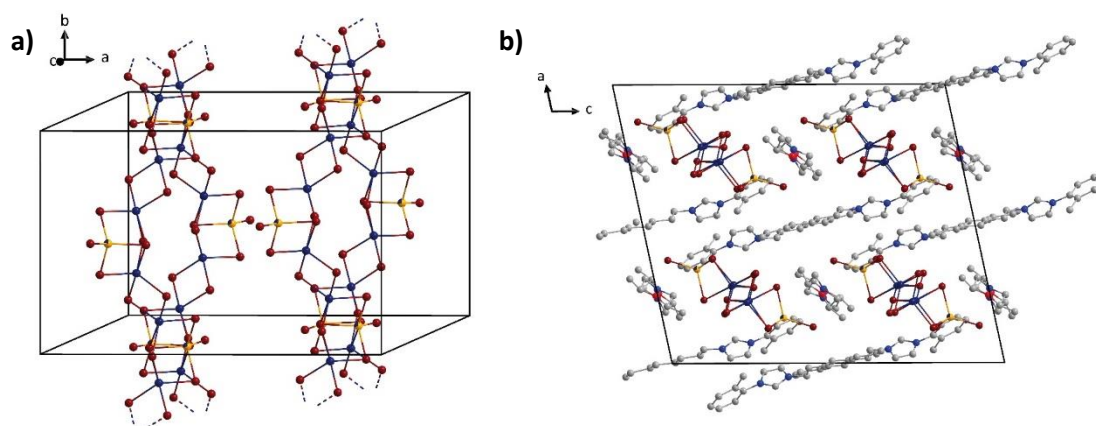


Abbildung 72: a) Asymmetrische Einheit von **14**. b) Eindimensionaler Strang entlang  $\langle 010 \rangle$ . Ein längerer SnSe-Abstand wird durch grüne, fragmentierte Linien dargestellt, die eindimensionale Fortsetzung der Struktur durch zweifarbige, fragmentierte Bindungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden keine H-Atome gezeigt. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Kationen sind im *ball-and-sticks* Modus abgebildet. In b) werden ebenfalls aus Gründen der Übersichtlichkeit keine Kationen abgebildet. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb, O = rot, C = grau, N = blau.

Die Positionen der Gruppe-14-Elemente sind zum Teil gemischt besetzt: 0,7 Ge zu 0,3 Sn. Auch die Bindungslängen geben Rückschlüsse auf die Mischbesetzung. Die Sn–Se-Bindungslängen reichen von 2,4938(10)–2,9533(11) Å, während die Sn/Ge–Se-Bindungen mit 2,3076(14)–2,4246(11) Å etwas kürzer sind. Die Sn–( $\mu$ -Se)-Bindungen innerhalb der Defekt-Heterokuban-Einheit (Sn–( $\mu$ -Se)<sub>in</sub> (in = internal)) sind einheitlicher zwischen 2,5136(12)–2,5272(10) Å lang, während die Sn–( $\mu$ -Se)-Bindungen zur Verbrückung der Defekt-Heterokuban-Einheiten (Sn–( $\mu$ -Se)<sub>ex</sub> (ex = external)) mit 2,4938(10)–2,6461(11) Å etwas variabler in der Länge sind. Innerhalb der Defekt-Heterokuban-Einheit liegt außerdem ein weiterer Sn–Se-Abstand mit 3,1474(11) Å vor. Die Sn/Ge–Se-Bindungen werden in die etwas kürzere Sn/Ge–Se<sub>terminal</sub> (2,3076(14) Å) und

die Sn/Ge-( $\mu$ -Se)-Bindungen (2,4058(11)–2,4246(11) Å) unterschieden. Se–Sn–Se-Winkel innerhalb der Heterokuban-Einheit (114,394(38)–116,439(39)°) sind weniger variabel als die Winkel unter Einbezug der  $\mu$ -verbrückenden Se-Atome (95,044(36)–124,020(39)°) und der Se–Sn/Ge–Se-Winkel (103,924(43)–119,711(49)°). Der Sn–Se–Sn-Winkel innerhalb der Defekt-Heterokuban-Käfige beträgt 101,619(35)°. Die Sn–Se–Sn-Winkel (87,087(33)–87,817(34)°) einschließlich der  $\mu$ -Se-Brücken sind kleiner als die Sn/Ge–Se–Sn-Winkel (89,542(38)° und 93,449(39)°). Alle Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 18 zusammengefasst und stehen in guter Übereinstimmung mit den berichteten Längen von ähnlichen Verbindungen.<sup>[345–348]</sup>

Zwei der eindimensionalen Anionen-Stränge (Abbildung 73a) laufen parallel zur kristallographischen *b*-Achse der Elementarzelle und sind spiegelsymmetrisch. Zwei weitere Stränge entlang der kristallographischen *b*-Achse sind um  $\frac{a}{2}$  und  $\frac{c}{2}$  gegeneinander verschoben. Die negative Ladung wird durch zwei Kationen der eingesetzten TAAIL und zwei DMMP-H<sup>+</sup>-Moleküle pro Formeleinheit kompensiert. Die Hälfte der Kanäle, die sich zwischen den anionischen Strängen in <010>-Richtung erstrecken, sind mit DMMP-H<sup>+</sup>-Kationen gefüllt, die andere Hälfte mit (Ph<sub>4</sub>-MeC<sub>4</sub>Im)<sup>+</sup>-Kationen. Dabei ist bemerkenswert, dass sich die beiden Kationen in den jeweiligen Kanälen weder vermischen noch fehlgeordnet sind. Der Abstand zwischen zwei nächsten Se-Atomen zweier Stränge entlang der kristallographischen *c*-Achse beträgt 5,2525(13) Å, während der Abstand zwischen den zwei Se-Atomen zweier Stränge entlang der kristallographischen *a*-Achse von zwischen 6,4566(14)–7,0775(14) Å variiert. Wie zu erwarten sorgt das kleinere Kation DMMP-H<sup>+</sup> für kürzere Abstände zwischen zwei Strängen.



**Abbildung 73:** a) Anordnung der eindimensionalen Stränge innerhalb der Elementarzelle von Verbindung 14. b) Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. In a) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit keine Kationen gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden auch keine H-Atome in b) gezeigt. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb, O = rot, C = grau, N = blau.

Durch  $\mu$ -RFA-Untersuchungen konnte das Verhältnis der Schweratome in den Kristallen von Verbindung **14** bestätigt werden (Tabelle 15, Abbildung 124).

Tabelle 15: Durch  $\mu$ -RFA ermittelte Schweratom-Zusammensetzung von  $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMPH})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$  (**14**).

Element	X-Ray Serie	Norm. Cont. (wt.%)	Atom Cont. (at.%)	Atom C. calc. (at.%)	Error (1 $\sigma$ [wt.%])
Sn	L-Serie	32,08	23,13	23,00	0,00
Ge	K-Serie	6,2	7,62	7,00	0,00
Se	K-Serie	61,72	69,24	70,00	0,00

### 3.4.3 (Cat)<sub>6</sub>[GeSn<sub>8</sub>Se<sub>21</sub>]

Orange Nadeln (Abbildung 74) der Verbindung  $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$  (**15**) wurden durch die Reaktion von  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  $(\text{Ph}_{4-\text{Br}}\text{C}_6\text{Im})[\text{NTf}_2]$  mit DMMP in einem Verhältnis von 1,05:1 (TAAIL:DMMP) erhalten. Verbindung **15** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/m$  mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Zellparametern  $a = 16,628(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,998(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,917(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90,216(2)^\circ$  und  $V = 5625,6(15) \text{ \AA}^3$ .

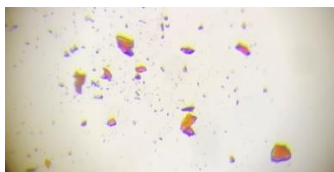


Abbildung 74: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung  $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$  (**15**).

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(\text{int}) = 0,1606$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0512$ ,  $wR_2 = 0,1180$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 0,675. Der Kristall zeigte bei hohen  $2\theta$ -Winkeln eine geringe Reflexintensität, unabhängig von den verwendeten Strahlungstypen (Cu-K $\alpha$ , Mo-K $\alpha$ , und Ga-K $\alpha$ ) sowie den Belichtungszeiten. Auch Umkristallisation verbesserte die Kristallqualität nicht. Die Kationen konnten auf der Differenz-Fourier-Karte nicht lokalisiert werden, ebenfalls unabhängig von den verwendeten Strahlungsquellen (Cu-K $\alpha$ , Mo-K $\alpha$ , und Ga-K $\alpha$ ) und Belichtungszeiten. Bei der Verfeinerung wurde eine Lösungsmittelmaske genutzt. 720 Elektronen wurden in einem Volumen von  $3979 \text{ \AA}^3$  in einer Leerstelle pro Zelle gefunden. Dies steht im Einklang mit drei DMMP-H<sup>+</sup>-Kationen pro asymmetrischer Einheit, beziehungsweise sechs pro Elementarzelle (insgesamt 768 Elektronen).<sup>[311]</sup> Die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurde mittels ISOR-Befehlen (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) eingeschränkt. Ein Se-Atom ist statistisch über zwei Atompositionen mit 50 %iger Teilbesetzung fehlgeordnet.

Die asymmetrische Einheit (Abbildung 75a) besteht aus der  $\{\text{GeSn}_4\text{Se}_{15}\}$ -Einheit mit statistischer Fehlordnung eines Se-Atoms. Die anionische Struktur besteht aus  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Defekt-Heterokuban- und  $[\text{GeSn}_2\text{Se}_7]^{6-}$ -Defekt-Adamantan-Baueinheiten (Abbildung 75b und c), die über  $\mu$ -Se-Atome verbrückt sind. Diese Verbrückung führt zu alternierenden fünfgliedrigen Makrozyklen, die entlang  $\langle 010 \rangle$  verlaufen (Abbildung 75d). Die Sn–Se-Bindungen reichen von 2,4818(25)–2,8413(23) Å, während die Ge–Se Bindungen mit 2,3241(37)–2,4466(22) Å naturgemäß etwas kürzer sind. Dabei betragen die Sn–( $\mu$ -Se)-Bindungslängen innerhalb der Defekt-Heterokuban-Einheit ( $\text{Sn}-(\mu\text{-Se})_{\text{in}}$ ) 2,5114(18)–2,5592(19) Å, während die Sn–( $\mu$ -Se)-Bindungen zur Verbrückung der Defekt-Heterokuban-Einheiten ( $\text{Sn}-(\mu\text{-Se})_{\text{ex}}$ ) mit 2,4818(25)–2,7734(21) Å etwas variabler sind. Die Sn–( $\mu_3$ -Se)-Bindungslänge ist mit 2,8413(23) Å die Längste. Bei den Sn/Ge–Se-Bindungslängen wird zwischen der Ge– $\text{Se}_{\text{terminal}}$ - (2,3241(37)–2,3687(35) Å) und der Ge–( $\mu$ -Se)-Bindung (2,4466(22) Å) differenziert. Alle Bindungslängen sind in Tabelle 18 zusammengefasst und stehen in guter Übereinstimmung mit den berichteten Werten von ähnlichen Verbindungen.<sup>[345–348]</sup> Die Se–Sn–Se-Winkel innerhalb eines Defekt-Heterokuban-Käfigs haben Werte von 87,422(60)–119,287(63)°, während die Werte einschließlich der  $\mu$ -verbrückenden Se-Atome mit 87,422(60)° bis 125,494(79)° etwas weiter gestreut sind. Die Se–Ge–Se-Winkel haben einen sehr kleinen Winkelbereich (102,037(90)–120,391(89)°). Die Sn–Se–Sn-Winkel innerhalb der Defekt-Heterokuban-Käfige sind aufgrund der Koordinationssphären am Sn-Atom variantenreicher (85,008(60)–95,710(64)°), während die Sn–Se–Sn-Winkel unter Beteiligung der  $\mu$ -Se-Brücken eine kleinere Streuung von 85,904(67)° bis 88,971(71)° aufweisen. Der Ge–Se–Sn-Winkel beträgt 92,886(79)°. Bei den Kationen, die nicht auf der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden konnten, handelt es sich höchstwahrscheinlich um DMMP- $\text{H}^+$ -Moleküle, die sich in den Hohlräumen zwischen den Anionen befinden. Der Abstand zwischen nächsten Se-Atomen zweier Schichten beträgt 5,1125(27)–5,7264(44) Å. Die erweiterte Elementarzelle von **15** ist in Abbildung 75e dargestellt.



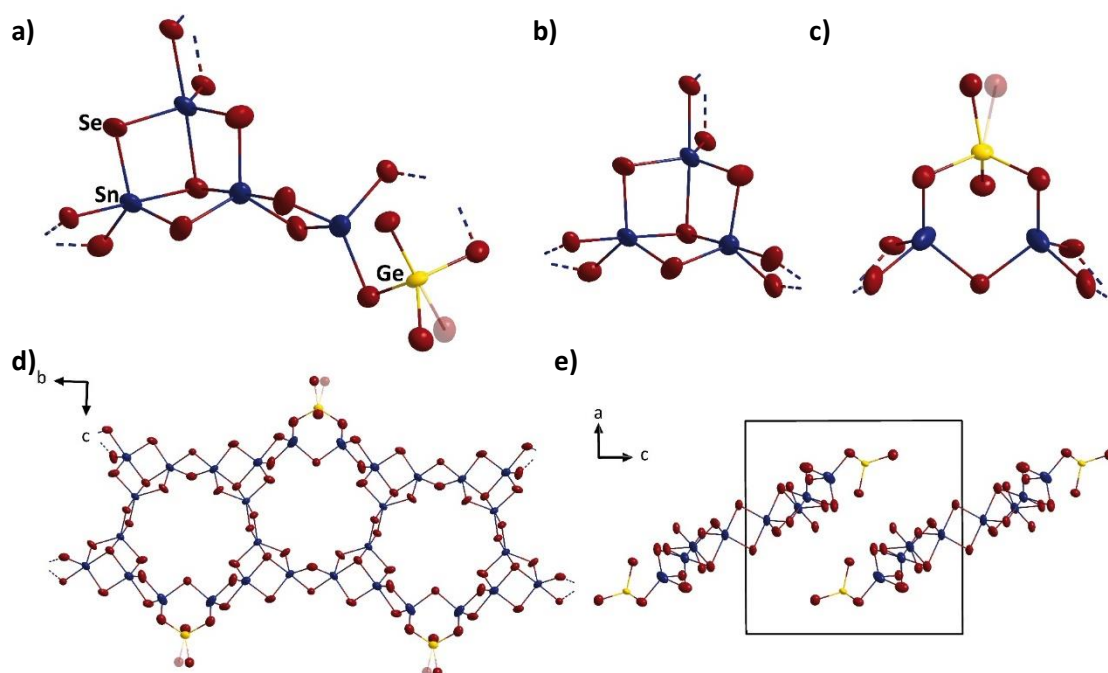


Abbildung 75: a) Asymmetrische Einheit ohne Kationen, b) binäre  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Einheit und c) ternäre  $[\text{GeSn}_2\text{Se}_7]^{6-}$ -Einheit von Verbindung 15. d) Aufsicht auf den Strang alternierender, fünfgliedriger Ringe, der entlang  $\langle 010 \rangle$  verläuft. e) Packung der Anionen in der Kristallstruktur von Verbindung 15 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Zweifarbiges, fragmentiertes Bindungsnetzwerk deutet die Fortsetzung der ausgedehnten Struktur an. Die Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb. Die Minoritätskomponente der statistischen Fehlordnung der Se-Atome ist halbtransparent dargestellt.

Mithilfe von  $\mu$ -RFA-Untersuchungen ließ sich das Verhältnis der Schweratome in den Kristallen von Verbindung **15** bestätigen (Tabelle 16, Abbildung 125).

Tabelle 16: Durch  $\mu$ -RFA ermittelte Schweratom-Zusammensetzung von  $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$  (15).

Element	X-Ray Serie	Norm. Cont. (wt.%)	Atom Cont. (at.%)	Atom C. calc. (at.%)	Error (1 $\sigma$ [wt.%])
Sn	L-Serie	36,08	27,13	26,67	0,031
Ge	K-Serie	1,2	2,62	3,33	0,072
Se	K-Serie	62,72	70,24	70,00	0,015

Die anionischen Strukturen von  $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$  und  $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$  sind seltene Beispiele für eine ternäre Ge/Sn/Se-Architektur. Dabei ist anzumerken, dass alle bisher veröffentlichten, ternären Anionen mit einem Ge/Sn/Se-Anion durch Ionothermalreaktionen dargestellt wurden. Neben dem ternären „Zeoball“-Anion, das in verschiedenen Salzen vorkommt,<sup>[102,103]</sup> sind bisher nur vier weitere ternäre Ge/Sn/Se-Anionen bekannt:  $[\text{Cs}@\text{Sn}^{\text{II}}_4(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})_4]^{7-}$ ,<sup>[349]</sup>  $[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]^{2-}$ ,<sup>[350]</sup>  $[\text{Ge}_4\text{SnSe}_{10}]^{2-}$ ,<sup>[350]</sup> und  $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})]^{2-}$ .<sup>[349]</sup>

Die Verbindung mit dem  $[\text{Cs}@\text{Sn}^{\text{II}}_4(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})_4]^{7-}$ -Anion ist aus vier  $\{\text{Ge}_4\text{Se}_{10}\}$ -Einheiten aufgebaut, die über vier  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atome zu einer diskreten, supertetraedrischen Struktur verbunden sind. In diesem  $[\text{Sn}^{\text{II}}_4(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})_4]^{8-}$ -Cluster ist ein endohedrales  $\text{Cs}^+$ -Kation eingebettet, das durch die vier  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atome koordiniert wird (Abbildung 76a).<sup>[349]</sup> Das  $[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]^{2-}$ -Anion wird aus einer  $\{\text{Sn}_6\text{Se}_{10}\}$ -Einheit und zwei  $\{\text{GeSe}_4\}$ -Tetraedern zusammengesetzt, die zu zweidimensionalen Schichten verbrückt sind (Abbildung 76b).<sup>[350]</sup>  $[\text{Ge}_4\text{SnSe}_{10}]^{2-}$  wird von  $\{\text{Ge}_4\text{Se}_{10}\}$ -Einheiten gebildet, die durch dreifach koordinierte  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atome zu unendlichen Doppelketten verknüpft sind (Abbildung 76c).<sup>[350]</sup> Das Anion  $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})]^{2-}$  ist ebenfalls aus  $\{\text{Ge}_4\text{Se}_{10}\}$ -Einheiten aufgebaut, wobei jede Einheit über drei  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atomen verbrückt ist, die an je drei Se-Atomen von drei verschiedenen  $\{\text{Ge}_4\text{Se}_{10}\}$ -Einheiten binden (Abbildung 76d).<sup>[349]</sup>

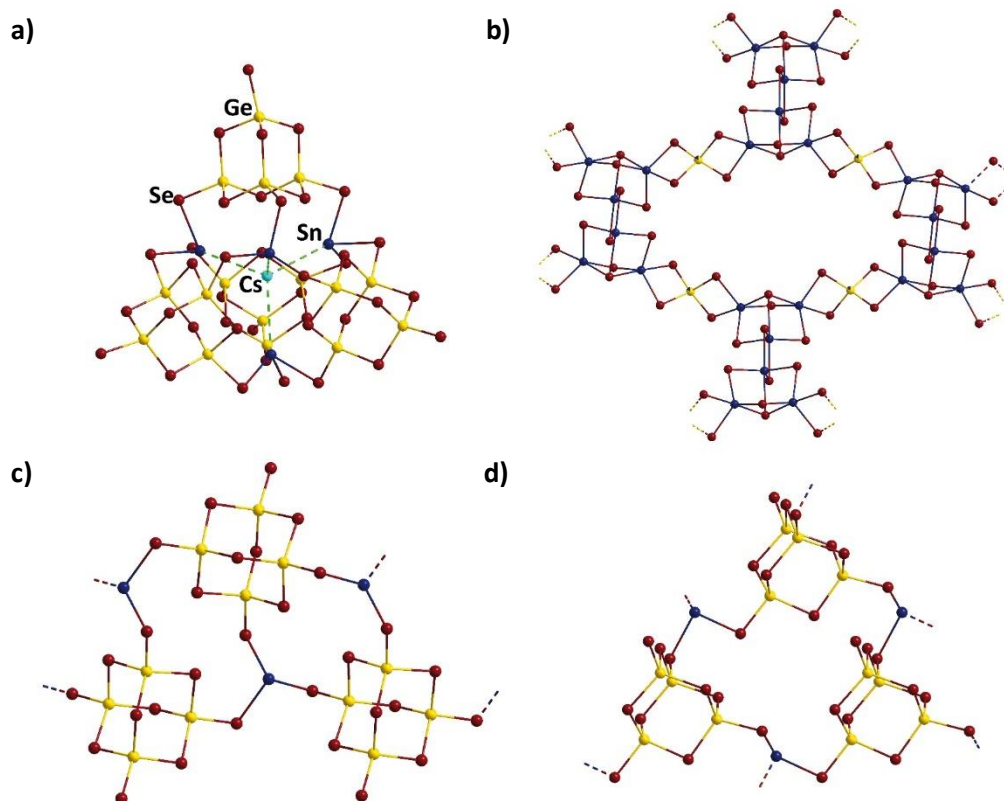


Abbildung 76: Literaturbekannte Verbindungen mit Ge/Sn/Se-Anion: a)  $[\text{Cs}@\text{Sn}^{\text{II}}_4(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})_4]^{7-}$  aus Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_7[\text{Cs}@\text{Sn}^{\text{II}}_4(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})_4]$ , b)  $[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]^{2-}$  aus Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]$ , c)  $[\text{Ge}_4\text{SnSe}_{10}]^{2-}$  aus Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Ge}_4\text{SnSe}_{10}]$  und d)  $[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})]^{2-}$  aus Verbindung  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Ge}^{\text{IV}}_4\text{Se}_{10})]$ . Die Cluster-Atome sind im *ball-and-sticks*-Modus gezeigt. Zweifarbiges, fragmentiertes Linienmaterial deutet die Fortsetzung der ausgedehnten Struktur an. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb, Cs = türkis.<sup>[349,350]</sup>

Eine weitere Besonderheit des Anions in **15** ist die  $[\text{GeSn}_2\text{Se}_9]^{6-}$ -Defekt-Adamantan-Baueinheit. Eine ähnliche  $[\text{Ge}_3\text{Se}_9]^{6-}$ -Einheit ist vom „Zeoball“-Anion bekannt, was möglicherweise auf ähnliche Bildungsprozesse der Verbindungen **13** und **15** hinweist.<sup>[102,103]</sup>

### 3.4.4 (Cat)<sub>2</sub>[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>]

Nach der Umsetzung von K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]·3H<sub>2</sub>O und SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O in (Ph<sub>4</sub>-Br-C<sub>12</sub>Im)[NTf<sub>2</sub>] unter Zugabe von DMMP in einem Verhältnis von 1:1,09 (TAAIL:DMMP) wurden orange, hexagonale Plättchen (Abbildung 77) der Verbindung (Cat)<sub>2</sub>[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>] (**16**) erhalten. Bei der Bildung dieser Verbindung agiert K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]·3H<sub>2</sub>O lediglich als Selenidion-Quelle. Umsetzungen, in denen lediglich Selenidometallat-Verbindungen als Edukte eingesetzt wurden, führten nicht zur Bildung der gewünschten Verbindung. Verbindung **16** kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{3}$ , mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Zellparametern  $a = 13,8756(7)$  Å,  $b = 13,8756(7)$  Å,  $c = 9,6594(7)$  Å,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  und  $V = 1610,6(2)$  Å<sup>3</sup>.

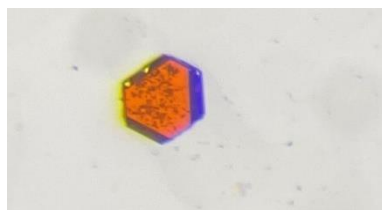
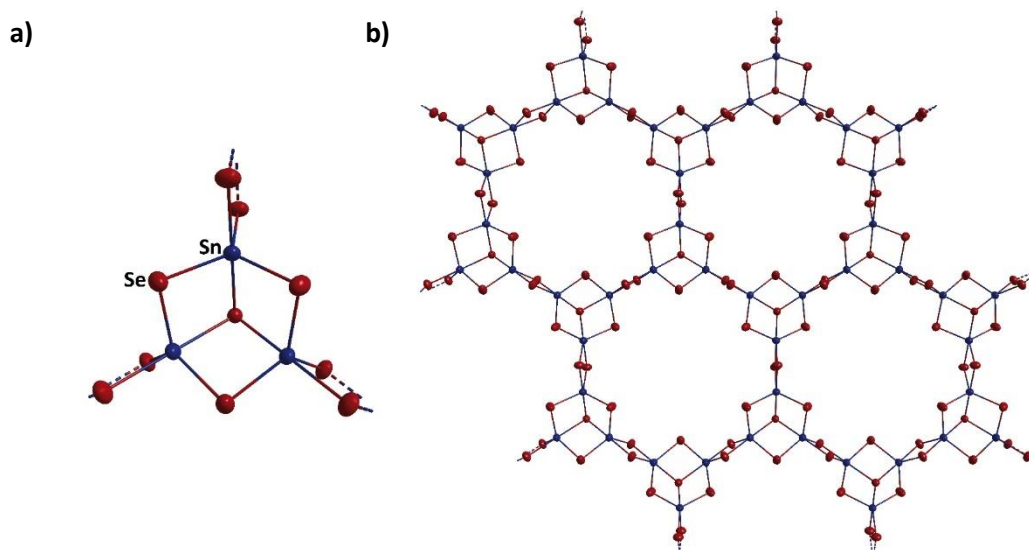


Abbildung 77: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung (Cat)<sub>2</sub>[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>] (**16**).

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(int) = 0,0287$ ,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0,0340$ ,  $wR_2 = 0,1047$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 0,978. Während der Verfeinerung der Strukturen konnte die Alkylgruppe, sowie die Phenylgruppe der Kationen auf der Differenz-Fourier-Karte nicht lokalisiert werden. Das langsame Kühlen von Raumtemperatur auf 100 K auf dem Röntgen-Einkristalldiffraktometer, was zu einer besseren Ausordnung der Alkylgruppen führen sollte, löste das Problem nicht. Auch verschiedene Strahlungsquellen (Cu-K $\alpha$  und Mo-K $\alpha$ ) führten nicht zu besseren Datensätzen. Während der Verfeinerung konnten nur Imidazolium-Ringe lokalisiert werden. Im Rahmen der Verfeinerung der Einkristallstruktur wurde die Struktur der Imidazolium-Ringe mittels AFIX-Restraint (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) auf die optimale Imidazolium-Struktur angepasst. Die Imidazolium-Ringe weisen eine statistische Fehlordnung über zwei Sätze von Atompositionen mit entsprechender 50 %iger Teilbesetzung auf. Auch, wenn alle Varianten von HFIX<sup>[318]</sup> zusammen mit einer Vielzahl weiterer SHELXL-Befehle<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup> getestet wurden, konnten die H-Atome an den C-Atomen des Imidazolium-Rings nicht berechnet werden. In der Literatur sind solche Probleme bei organischen Gruppen keine Seltenheit.<sup>[315–317]</sup> Bei der Verfeinerung wurde außerdem eine Lösungsmittelmaske genutzt. 89 Elektronen wurden in einem Volumen von 399 Å<sup>3</sup> in einer Leerstelle pro Zelle gefunden. Dies steht im Einklang mit dem Vorhandensein von 4,5 H<sub>2</sub>O Molekülen pro Elementarzelle (90 Elektronen).<sup>[311]</sup> Die Verfeinerung einiger der anisotropen Auslenkungsparameter wurde mittels ISOR-Befehlen (mit SHELXL<sup>[284,285]</sup> in Olex 2.0<sup>[286]</sup>) eingeschränkt.

Das bereits literaturbekannte Anion besteht aus [Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>-Defekt-Heterokuban-Einheiten (Abbildung 78a), die über  $\mu$ -Se-Atome verbunden sind.<sup>[351–355]</sup> Das Resultat der Verbrückung ist ein wabenförmiges 2D-[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>-Netzwerk (Abbildung 78b). Die Sn–Se Bindungslängen reichen von

2,5175(9) bis 2,7586(7) Å. Dabei liegen die Sn-( $\mu$ -Se) Bindungen innerhalb der Defekt-Heterokuban-Einheit (Sn-( $\mu$ -Se)<sub>in</sub>) bei 2,5583(9) Å, während die Sn-( $\mu$ -Se) Bindungen zur Verbrückung der Defekt-Heterokuban-Einheiten (Sn-( $\mu$ -Se)<sub>ex</sub>) mit 2,5175(9)–2,6872(9) Å etwas variabler sind. Die Sn-( $\mu_3$ -Se)-Bindungslänge beträgt 2,7586(7) Å. Alle Bindungslängen sind in Tabelle 18 zusammengefasst und stehen in guter Übereinstimmung mit den berichteten Längen von ähnlichen Verbindungen.<sup>[355]</sup> Die Se–Sn–Se Winkel innerhalb einer Defekt-Heterokuban-Einheit zeigen Werte von 87,525(21)° bis 115,674(25)°, während die Werte einschließlich der  $\mu$ -verbrückenden Se-Atome im Bereich von 91,028(21)° bis 122,083(26)° liegen. Sn–Se–Sn Winkel innerhalb der Defekt-Heterokuban-Käfige reichen von 86,046(12)° bis 94,735(25)°, und der Sn–Se–Sn Winkel an der  $\mu$ -Se-Brücke beträgt 89,713(26)°. Die Bindungswinkel sind ebenfalls in Tabelle 18 zusammengefasst.



**Abbildung 78:** a) [Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>-Defekt-Heterokuban-Einheit in Verbindung 16. b) Eine Anionenschicht aus sechsgliedrigen Ringen in 16 von oben betrachtet. Die zweidimensionale Fortsetzung der Struktur wird durch fragmentierte Bindungen angedeutet. Die Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Farbcode: Sn = blau, Se = dunkelrot.

Da die Imidazolium-Ringe in der Verfeinerung der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse lokalisiert werden können, wird davon ausgegangen, dass die kompletten TAAIL-Kationen als Gegenionen in **16** fungieren. Einige Kationen befinden sich in den Hohlräumen zwischen den Schichten (Abbildung 79a). Weitere Kationen besetzen die Hohlräume innerhalb der anionischen Schichten (Abbildung 79b). Der Abstand zwischen nächsten Se-Atomen zweier Schichten reicht von 6,0212(10) bis 7,3947(13) Å.

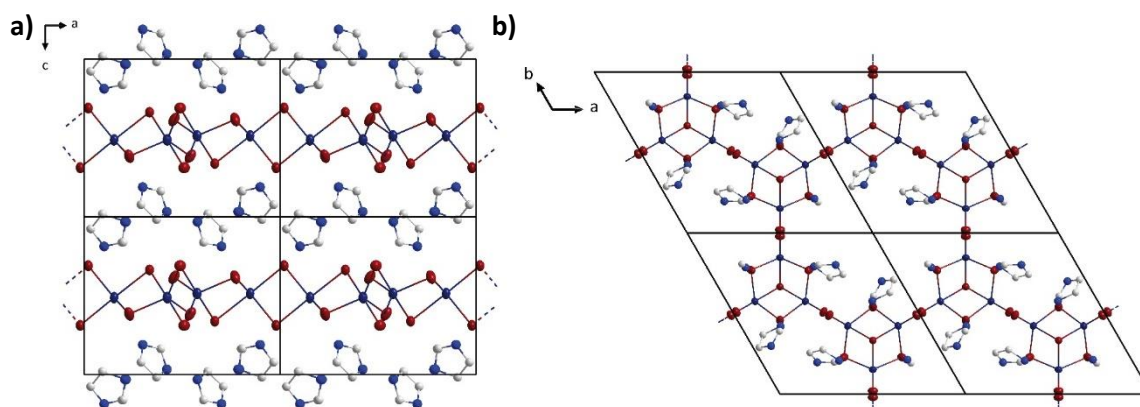


Abbildung 79: a) 2x2 Superzelle von 16 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. b) 2x2 Superzelle von 16 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Zweifarbig, fragmentierte Bindungen deuten die Fortsetzung der ausgedehnten Struktur an. Die Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Imidazolium-Ringe sind im *ball-and-sticks*-Modus dargestellt. Farbcode: Sn = blau, Se = dunkelrot, C = grau, N = hellblau. Die Fehlordnung ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das Verhältnis der Schweratome in den Kristallen von Verbindung **16** wurde durch  $\mu$ -RFA-Untersuchungen bestätigt (Tabelle 17, Abbildung 126).

Tabelle 17: Durch  $\mu$ -RFA ermittelte Schweratom-Zusammensetzung von  $(\text{Cat})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$  (**16**).

Element	X-Ray Serie	Norm. Cont. (wt.%)	Atom Cont. (at.%)	Atom C. calc. (at.%)	Error (1 $\sigma$ [wt.%])
Sn	L-Serie	32,79	24,5	30,00	0,035
Se	K-Serie	67,21	75,5	70,00	0,099

Die lange Alkylgruppe der verwendeten TAAIL führt nicht dazu, dass es zur Bildung von lamellaren Strukturen kommt, wie es bei den Telluridomerkurat-Verbindungen  $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Hg}_4\text{Te}_{12}]$ ,  $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeDec})_2]$  (Dec = Decyl),  $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_{10}(\text{TeDec})(\text{TeMe})]$ ,  $(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_{16}]$  oder  $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_{16}]$  beobachtet wurde. In jenen Verbindungen tragen die Telluridomerkurat-Anionen zum Teil selbst Alkyliganden, und die Alkylketten der Im-Kationen sind von den Anionen weg gerichtet, wo sie mit weiteren Alkylketten van-der-Waals-Anordnungen bilden.<sup>[356,357]</sup>

### 3.4.5 (DMMP-H)<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]

Gelbe Nadeln (Abbildung 80, rot hervorgehoben) der Verbindung  $(\text{DMMP-H})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (**17**) wurden durch die Reaktion von  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in  $(\text{Ph}_4\text{-Br-C}_8\text{Im})[\text{NTf}_2]$  mit DMMP in einem Verhältnis von 1:1 (TAAIL:DMMP) erhalten. Verbindung **17** kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $I4_1/\text{amd}$  mit 4 Formeleinheiten pro

Elementarzelle und den Zellparametern  $a = b = 22,5436(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,4860(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  und einem Volumen von  $V = 4820,9(7) \text{ \AA}^3$ .



Abbildung 80: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung  $(\text{DMMP-H})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (17).

Die Gütefaktoren der Verfeinerung einer Einkristallstrukturmessung betragen  $R(\text{int}) = 0,0654$ ,  $R_1(I > 2\theta(I)) = 0,0425$ ,  $wR_2 = 0,1354$  und der *Goodness-of-Fit* liegt bei 0,824. In **17** wird die Ladung des  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Adamantan-Käfigs durch vier DMMP- $\text{H}^+$ -Kationen kompensiert (Abbildung 81a). Insgesamt wurde somit in der Ionothermalreaktion das  $\text{K}^+$ -Kation aus dem Edukt gegen das organische Kation DMMP- $\text{H}^+$  ausgetauscht. In der Elementarzelle ist jeder  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Cluster von vier DMMP- $\text{H}^+$ -Kationen umgeben. Dabei sind die Kationen so ausgerichtet, dass das N-Atom immer in Richtung des Clusters zeigt. Ein Ausschnitt aus der Elementarzelle ist in Abbildung 81b gegeben.

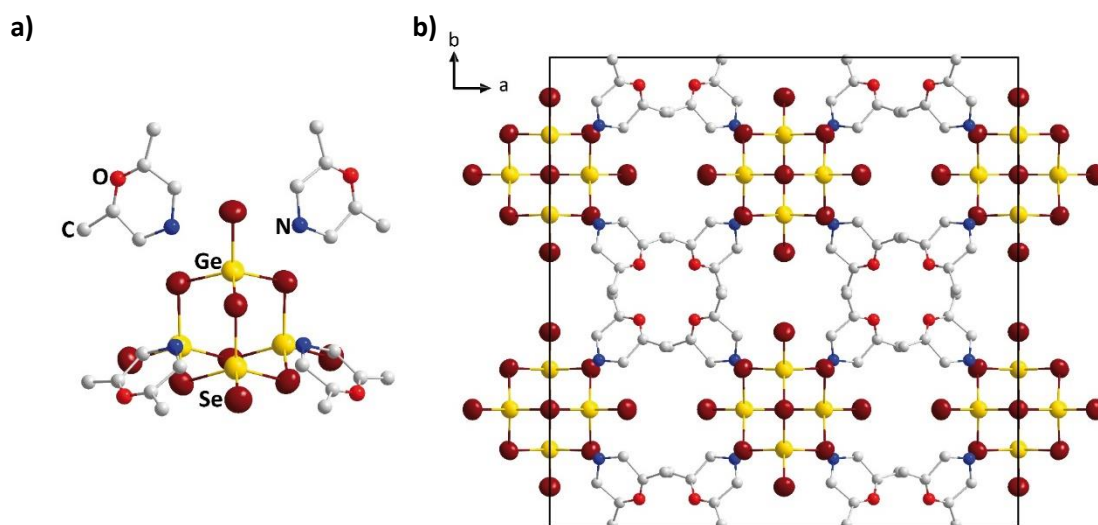


Abbildung 81: a) Der  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Adamantan-Käfig umgeben von den vier nächsten DMMP- $\text{H}^+$ -Kationen in Verbindung **17**. b) Packung von Anionen und Kationen in der Kristallstruktur von **17** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Cluster-Atome sind als thermische Auslenkungsparameter mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % gezeigt. Die Kationen sind im *ball-and-sticks*-Modus gezeigt. Farbcode: Ge = dunkelgelb, Se = dunkelrot, C = grau, O = rot, N = hellblau.

Die Ge–Se Bindungslängen reichen von  $2,2796(16) \text{ \AA}$  bis  $2,3963(12) \text{ \AA}$ , wobei naturgemäß die Ge–Se<sub>terminal</sub>-Bindungen mit  $2,2796(16) \text{ \AA}$  kürzer sind als die Ge–Se-Bindungen innerhalb der Defekt-Heterokuban-Einheit ( $2,3771(9) \text{ \AA}$  bis  $2,3963(12) \text{ \AA}$ ). Diese Bindungslängen (Tabelle 18) sind



in guter Übereinstimmung mit den veröffentlichten Bindungslängen von ähnlichen Verbindungen.<sup>[202,358,359]</sup> Die Se–Ge–Se-Winkel innerhalb einer Heterokuban-Einheit zeigen Werte von 110,668(4)° bis 112,080(5)°, während der Winkel unter Beteiligung der terminalen Se-Atome 108,935(7)° beträgt. Die Ge–Se–Ge-Winkel liegen im Bereich von 105,889(6)° bis 106,300(2)°. In Tabelle 18 sind alle Bindungswinkel zusammengefasst.

**Tabelle 18: Vergleich der Bindungslängen und Winkel von (Ph<sub>2</sub>-MeC<sub>8</sub>Im)<sub>2</sub>[DMMP-H]<sub>2</sub>[Ge<sub>1.4</sub>Sn<sub>4.6</sub>Se<sub>14</sub>] (**14**), (Cat)<sub>6</sub>[GeSn<sub>8</sub>Se<sub>21</sub>] (**15**), (Cat)<sub>2</sub>[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>] (**16**) und (DMMP-H)<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] (**17**). Bindungslängen sind in [Å] und Bindungswinkel in [°] angegeben; ex = external und in = internal.**

	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>
<b>Sn–(μ<sub>3</sub>-Se)</b>	-	2,8413(23)	2,7586(7)	-
<b>Sn–(μ-Se)<sub>in</sub></b>	2,5136(12)– 2,5272(10)	2,5114(18)– 2,5592(19)	2,5583(9)	-
<b>Sn–(μ-Se)<sub>ex</sub></b>	2,4938(10)– 2,6461(11)	2,4818(25)– 2,7734(21)	2,5175(9)– 2,6872(9)	-
<b>(Sn/Ge)–(μ-Se)</b>	2,4058(11)– 2,4254(11)	2,4466(22)	-	2,3771(9)– 2,3963(12)
<b>(Sn/Ge)–Se<sub>terminal</sub></b>	2,308	2,3241(37)– 2,3687(35)	-	2,2796(16)
<b>(Se–Sn–Se)<sub>in</sub></b>	114,394(38)– 116,439(39)	87,422(60)– 119,287(63)	87,525(21)– 115,674(25)	-
<b>(Se–Sn–Se)<sub>ex</sub></b>	95,044(36)– 124,020(39)	87,422(60)– 125,494(79)	91,028(21)– 122,083(26)	-
<b>Se–Sn/Ge–Se</b>	103,924(43)– 119,711(49)	120,037(90)– 120,39(89)	-	110,668(4)– 112,080(5)
<b>(Sn–Se–Sn)<sub>in</sub></b>	101,619(35)	85,008(60)– 95,710(64)	86,046(12)– 94,735(25)	-
<b>(Sn–Se–Sn)<sub>ex</sub></b>	87,087(33)– 87,817(34)	85,904(67)– 88,97(71)	89,713(26)	-
<b>Ge–Se–Sn</b>	-	92,886(79)	-	-
<b>Ge–Se–Ge</b>	-	-	-	105,889(6)– 106,300(2)

### 3.4.6 UV-Vis spektroskopische Untersuchungen

Des Weiteren wurden die opto-elektronischen Eigenschaften von Verbindungen **13–17** sowie von K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]·3H<sub>2</sub>O untersucht. UV-Vis-Spektroskopie am Festkörper ergibt für **13** eine Bandlücke von 1,96 eV (Abbildung 82a, Abbildung 148), für **14** eine Bandlücke von 1,99 eV (Abbildung 82b, Abbildung 149), für **15** eine Bandlücke von 2,13 eV (Abbildung 82c, Abbildung 150), für **16**

eine Bandlücke von 1,91 eV (Abbildung 82d, Abbildung 151), für **17** eine Bandlücke von 1,80 eV (Abbildung 82e, Abbildung 152) und für  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$  eine Bandlücke von 1,76 eV (Abbildung 82f, Abbildung 153). Die Anwendung der Kubelka-Munk-Funktion und die Auswertung der Tauc-Plots (Umrechnung siehe Kapitel 5.1.4.6) ergibt für alle Verbindungen einen indirekten, erlaubten Übergang.

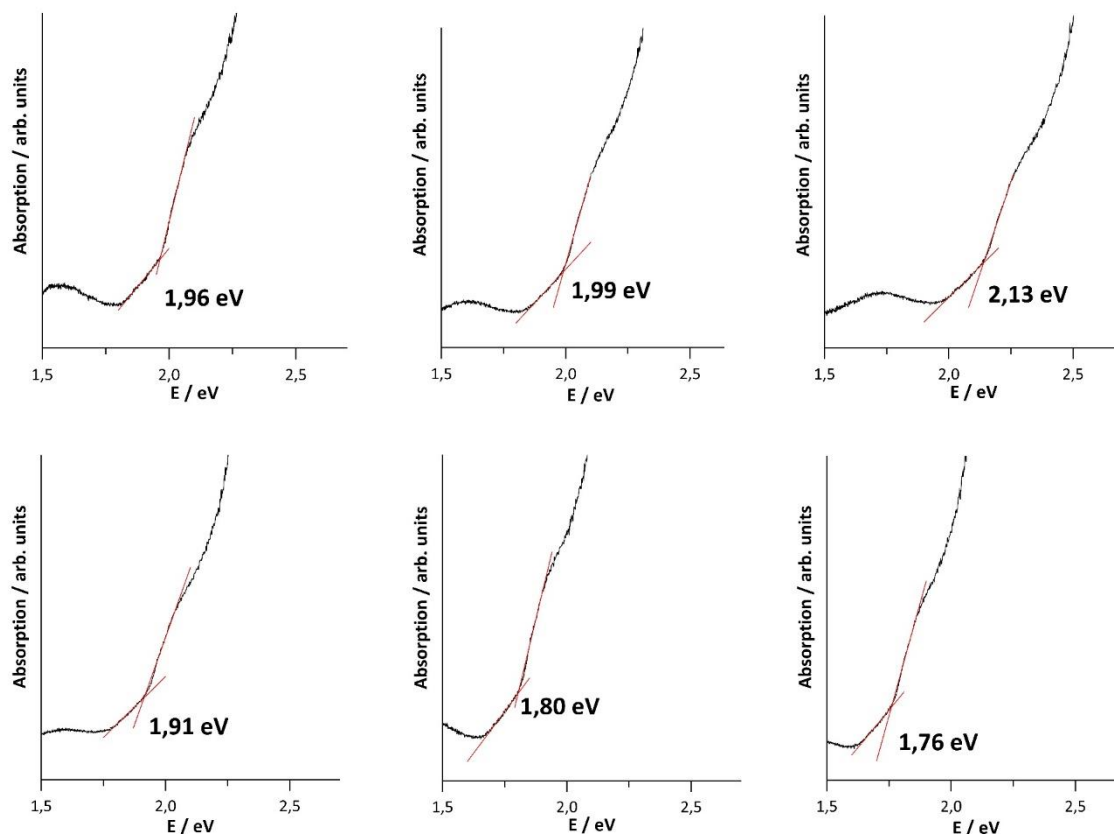


Abbildung 82: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **13**. b) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **14**. c) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **15**. d) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **16**. e) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung **17**. f) UV-Vis-Absorptionsspektrum von  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$ .

Die optischen Absorptionseigenschaften sowie die Farben der Kristalle der Verbindungen **13–17** sind sehr ähnlich, wie aufgrund der ähnlichen Elementzusammensetzung und der zugrunde liegenden Struktureinheiten zu erwarten ist. Alle fünf Verbindungen sind indirekte Halbleiter, mit Bandlücken im Bereich von 1,76 eV bis 2,25 eV. Der Kationenaustausch von  $K^+$  zu dem organischen Kation DMMP- $H^+$  führt zu einer Blauverschiebung im UV-Vis-Spektrum von 1,76 eV in  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$  auf 1,8 eV in **17**.<sup>[360]</sup> Auch die Bandlücke von **16** (1,91 eV) ist im Vergleich zu der von (DMMP- $H$ ) $_4[Ge_4Se_{10}]$  leicht blauverschoben. Alle drei ternären Verbindungen weisen nahezu die gleichen optischen Absorptionseigenschaften auf. Die Bandlücke reicht von 1,96 eV in **13** über 1,99 eV in **14** bis 2,13 eV in **15**.



Tabelle 19: Übersicht über die optischen Bandlücken der Verbindungen  $(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$  (**13**),  $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$  (**14**),  $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$  (**15**),  $(\text{Cat})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$  (**16**),  $(\text{DMMP-H})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (**17**) und  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Bandlücken für die indirekten Übergänge sind in [eV] angegeben.

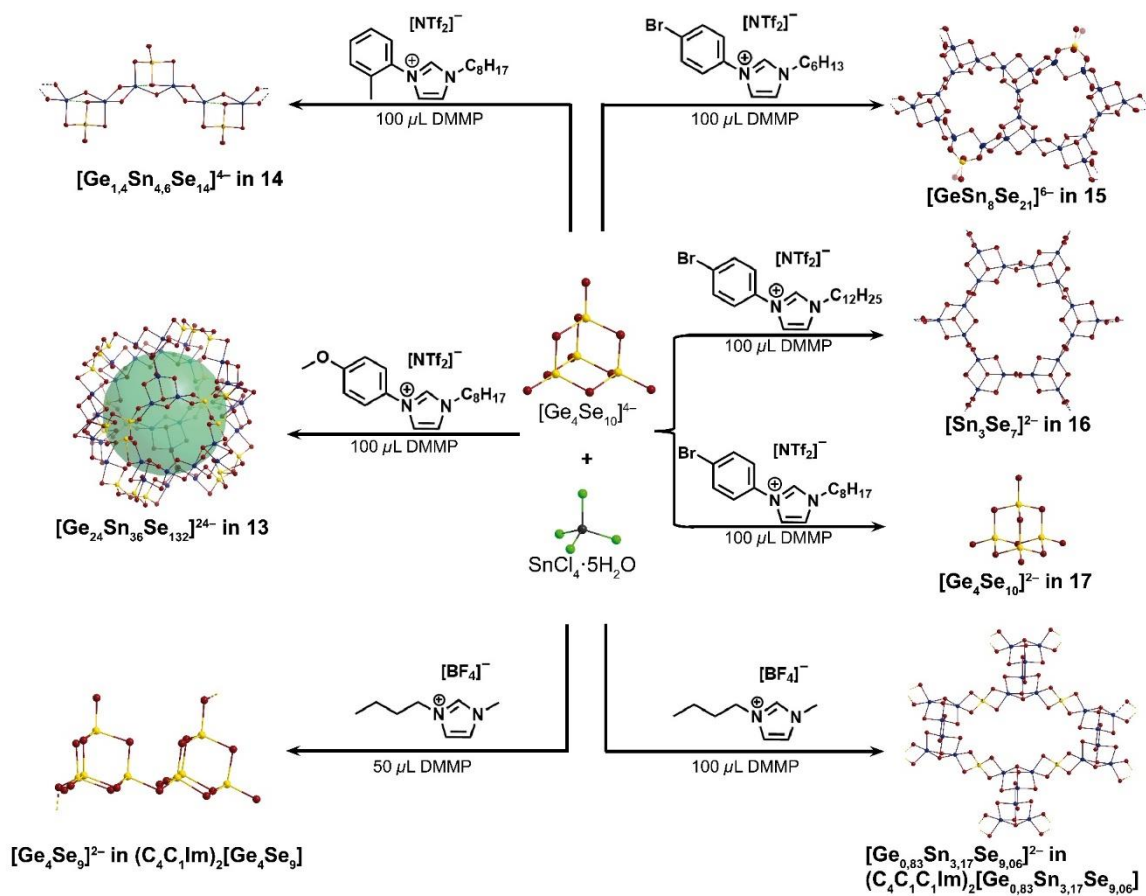
	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	$\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<b>Optische Bandlücke</b>	1,96	1,99	2,13	1,91	1,80	1,76

### 3.4.7 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung von TAILs als potenzielle Reaktionsmedien für die Synthese neuer Chalkogenidometallat-Verbindungen. Aufgrund der reaktiven Eigenschaften der TAILs, insbesondere der unbesetzten zweiten Position im Imidazolium-Ring gegenüber Sulfid-Quellen, wurden die Untersuchungen auf Selenidometallat-Verbindungen beschränkt. Zur systematischen Analyse wurden die Reaktionen ausschließlich mit  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Diese Eduktwahl erlaubte zudem den Vergleich mit früheren Studien mit diesen Edukten in herkömmlichen ILs.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung von verschiedenen TAILs zur Ionothermalsynthese von Selenidometallat-Salzen möglich ist. Kleine Variationen in der Struktur der TAIL-Kationen, wie beispielsweise Änderungen des Substituenten in der *ortho*- oder *para*-Position der Phenylgruppe (an der N1-Position des Im-Rings) oder die Länge des Alkylsubstituenten (an der N2-Position des Im-Rings), führten zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten.

Es wurden Verbindungen mit bekannten Anionen, wie dem „Zeoball“-Anion in der Verbindung  $(\text{Cat})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$  (**13**), dem wabenförmigen  $2\text{D}-[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Netzwerk in  $(\text{Cat})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$  (**16**) und dem  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anion in  $(\text{DMMP-H})_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (**17**) synthetisiert. Die Verbindungen mit bekannten Anionen sind in Schema 9 in der Mitte dargestellt. Aber auch Verbindungen mit neuen ternären Anionenmotiven, wie eindimensionalen Strängen aus Ge/Sn/Se-Defekt-Heterokuban-Einheiten in  $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_8\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$  (**14**) und alternierende, fünfgliedrige Ringe aus einer binären Defekt-Heterokuban-Einheit und einer ternären Defekt-Adamantan-Einheit in  $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$  (**15**) konnten aus Ionothermalreaktionen mit TAILs erhalten werden. Die Verbindungen mit neuen anionischen Motiven sind in Schema 9 oben abgebildet. Ionothermalreaktionen ausgehend von denselben Edukten mit klassischen ILs führten hingegen zu einer Verbindung mit dem binären Anion  $[\text{Ge}_4\text{Se}_9]^{2-}$  oder zu einer Verbindung mit dem ternären Anion  $[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]^{2-}$ .<sup>[350]</sup> Die Reaktionen mit klassischen ILs sind in Schema 9 unten dargestellt. TAILs eignen sich demnach nicht nur als Reaktionsmedien für die Synthese von Chalkogenidometallat-Verbindungen, vielmehr können Verbindungen mit neuen Anionenmotiven synthetisiert werden.



Schema 9: Zusammenfassung der Anionen in den Reaktionsprodukten von Umsetzungen der Reaktanden  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$  und  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  in TAAILs. Oben sind neue Anionenmotive abgebildet. In der Mitte sind bereits bekannte Anionenmotive gezeigt, die auch mit Hilfe klassischer ILs synthetisiert wurden. Das „Zeoball“-Anion in Verbindung 13 konnte anhand der erhaltenen Daten nicht verfeinert werden; die Abbildung zeigt das Anion der bekannten Verbindung  $(C_4C_1Im)_{24}[Sn_{36}Ge_{24}Se_{132}]$ .<sup>[102,350]</sup> Anionen aus Produkten von Reaktionen mit klassischen ILs sind unten dargestellt. Die Atome sind im *ball-and-sticks*-Modus gezeigt. Zweifarbige, fragmentierte Bindungen deuten die Fortsetzung der ausgedehnten Struktur an. Farbcode: Sn = blau, Se = rot, Ge = dunkelgelb.

---

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit ist im Themengebiet der Synthese neuer kristalliner Stoffe in ionischen Flüssigkeiten (ILs) angesiedelt. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Chalkogenidotitanat-Verbindungen neuer Elementkombinationen mit kleinen diskreten Anionen dargestellt werden, um das Eduktspektrum für Ionothermalreaktionen zu erweitern. Die neuen Verbindungen sollten über die klassische Synthesemethode der Festkörperreaktion zugänglich gemacht werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass ausgehend von binären Salzen oder Elementen durch klassische Festkörperreaktionen Chalkogenidotitanat-Verbindungen mit diskreten Anionen erhalten werden können. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Chalkogenidotitanat-Verbindungen synthetisiert werden, die zwei unterschiedliche Anionenmotive aufweisen. Das erste Anionenmotiv basiert auf isolierten  $[\text{TiCh}_4]^{4-}$ -Tetraedern ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$ ), während das zweite aus eckenverknüpften Tetraedern  $[\text{Ch}_3\text{TiOTiCh}_3]^{6-}$  ( $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) besteht. Die Tetraeder werden dabei durch das O-Atom verknüpft. Von allen Verbindungen konnten Kristallstrukturen ermittelt werden. Außerdem wurden opto-elektronische Eigenschaften mittels UV-Vis-Spektroskopie am Festkörper untersucht. Gemäß der Auswertung der Spektren mithilfe der Kubelka-Munk-Funktion sind alle Verbindungen indirekte Halbleiter mit erlaubtem Übergang. Die Substitution der Chalkogenliganden durch ein höheres Homologes führt jeweils zu einer Verkleinerung der optischen Bandlücke.

Dieses Projekt wurde im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes unter Betreuung von Kanatzidis realisiert. Aus zeitlichen Gründen konnten die Salze deshalb bisher noch nicht ionothermal umgesetzt werden. Die Reaktivität sowohl der Chalkogenidotitanat- als auch der Oxochalkogenidotitanat-Verbindungen in ILs sollte in Zukunft jedoch genauer untersucht werden. Dabei besteht die Möglichkeit, neue Anionen-Motive zu erhalten, oder bereits bekannte Anionen-Motive zu modifizieren, indem das Gruppe 14-Element einer bekannten Verbindung durch ein Gruppe-4 Element substituiert wird. Außerdem können Verbindungen von Elementen der Gruppe-14 und Gruppe-4 zusammen ionothermal umgesetzt werden, was das potenzielle Produktspektrum nochmals erweitern würde.

Aufbauend auf den Vorarbeiten von B. PETERS bestand ein Ziel dieser Arbeit darin, die terminalen S-Atome von Oxothiostannat-Clustern des Typs  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  über die Verwendung Imidazolium-basierter ILs und der selektiven Übertragung der Alkylsubstituenten jener Kationen mit Alkylgruppen unterschiedlicher Kettenlängen zu versehen. Anschließend sollten die resultierenden Verbindungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften, insbesondere bezüglich ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und ihrer opto-elektronischen Eigenschaften, untersucht werden.

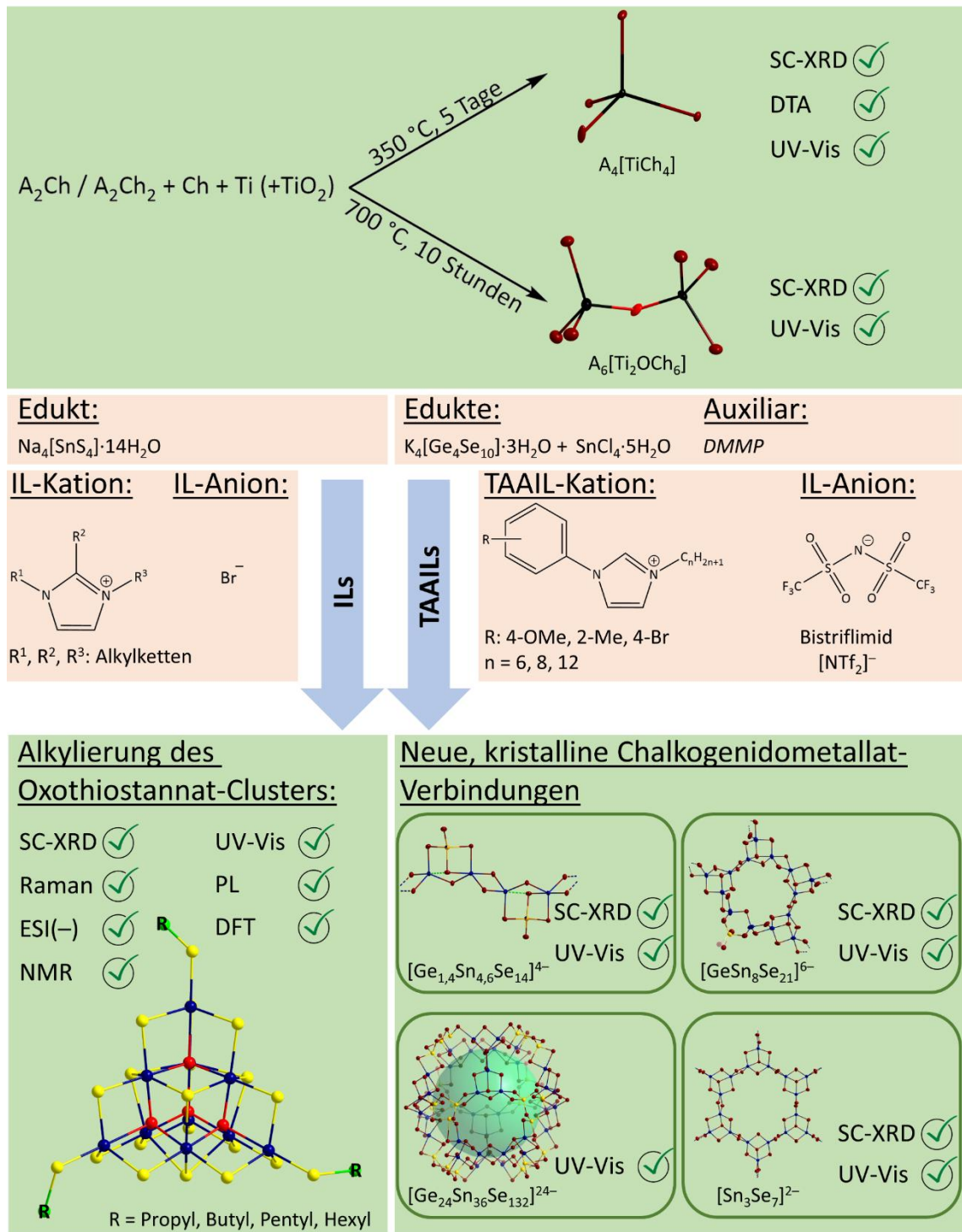
Die für diese Untersuchungen notwendigen ILs wurden selbst synthetisiert, da diese kommerziell nicht verfügbar sind. Entsprechend der jeweils verwendeten IL ist es gelungen, die Cluster mit verschiedenen Alkylgruppen zu alkylieren: Die Umsetzungen in den entsprechenden ILs resultierten in der Darstellung von fünf funktionalisierten Oxothiostannat-Clustern  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SR})_4]^{4-}$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Pn}, \text{Hex}$ ). Dabei stellt die ionothermale Umsetzung eine relativ milde Alkylierungsmethode dar. Alle fünf Salze sind in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril löslich. Dies wurde durch  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, sowie

massenspektroskopische Untersuchungen bestätigt. Letztere dienten außerdem dazu, das Vorhandensein vollständiger Alkylgruppen an den Clustermolekülen zu bestätigen, was durch die Röntgen-Einkristalldiffraktometrie nicht möglich war. In Bezug auf die opto-elektronischen Eigenschaften hat sich gezeigt, dass die Anbindung längerer Alkylketten zu einer leichten Blauverschiebung der optischen Bandlücke führt. Dies kann damit erklärt werden, dass längere Alkylketten zur Vergrößerung der Cluster-Cluster-Abstände führen, was einen Einfluss auf die Bandlücke hat.

In Zukunft könnten ILs mit anderen organischen Gruppen, wie Phenyl-, Hydroxyl- oder Alkinresten eingesetzt werden, um zu untersuchen, ob sich diese Gruppen ebenfalls zur Modifizierung von anorganischen Clustern eignen und welchen Einfluss sie auf die Eigenschaften der Clusterverbindungen ausüben. Alkin-Gruppen könnten nach erfolgreicher Übertragung auf den anorganischen Cluster zudem Folgereaktionen (CLICK-Reaktionen) möglich machen. Außerdem wäre es spannend die systematische Funktionalisierung von Selenido- und Telluridometallat-Verbindungen zu untersuchen, da auch hier schon erste Alkylierungen beobachtet wurden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung von *Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids* (TAAILs) als potenzielle Reaktionsmedien für die Synthese neuer Chalkogenidometallat-Verbindungen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung von verschiedenen TAAILs in der Ionothermalsynthese von Selenidometallat-Salzen möglich ist. Kleine Variationen in der Struktur der TAAIL-Kationen, wie beispielsweise Änderungen des Substituenten in der *ortho*- oder *para*-Position der Phenylgruppe in der N1-Position des Imidazolium-Rings oder die Länge des Alkylsubstituenten in der N2-Position des Imidazolium-Rings, führten zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Dabei wurden sowohl Kristallstrukturen von Verbindungen mit bekannten Anionen, als auch Verbindungen mit neuen ternären Anionenmotiven erhalten. Ionothermalreaktionen ausgehend von denselben Edukten mit klassischen ILs führten hingegen zu anderen Verbindungen, sodass weitere systematische Untersuchungen mit anderen TAAILs von größerem Interesse sind.

Aufgrund der reaktiven Eigenschaften der TAAILs, insbesondere der unbesetzten zweiten Position im Imidazolium-Ring, aufgrund derer TAAILs bei erhöhten Temperaturen mit Sulfiden reagieren, beschränkten sich die Untersuchungen auf Selenidometallat-Verbindungen. Inzwischen wurden jedoch TAAILs synthetisiert, die an der zweiten Position im Imidazolium-Ring eine Methylgruppe tragen. Diese modifizierten TAAILs können potenziell auch für die Synthese von neuen Sulfidometallat-Verbindungen genutzt werden, sodass diese in zukünftigen Untersuchungen getestet werden sollten. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sind – in Anlehnung an die in Schema 1 illustrierte Aufgabenstellung – in Schema 10 zusammengefasst.



Schema 10: Graphische Übersicht über die erzielten Ergebnisse.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

Die Synthese, Handhabung und Lagerung aller im Folgenden genannten Chemikalien erfolgte unter Schutzgasatmosphäre. Dies wurde mittels einer Argon-Schutzgasapparatur nach SCHLENK mit einer Hochvakuumpumpe ( $10^{-3}$  mbar) oder einer Glovebox (Gloveboxtyp: UNILAB PLUS, Hersteller: M. BRAUN Inertgassysteme GmbH) mit Argonatmosphäre erreicht.

Die Synthese der ILs erfolgte an Luft, die Edukte für die Synthese wurden ebenfalls an Luft gelagert. Nach erfolgreicher Synthese wurden die ILs im Hochvakuum bei ca. 90 °C 12 Stunden getrocknet und dann in die Glovebox überführt.

#### 5.1.1 Allgemeine Vorgehensweise der Ionothermalreaktionen

Die Ionothermalsynthesen wurden in selbst gefertigten Borosilikatglas-Ampullen (DIN ISO 3585, DURAN®) mit einem Außendurchmesser von 1 cm, einem Innendurchmesser von 0,7 cm, einer Länge von 25 cm, einer Wandstärke von 1,5 mm und einem Fassungsvermögen von ungefähr 7 mL durchgeführt. Die Ampullen wurden unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox mit den Edukten befüllt. Hierbei wurde die Reihenfolge: Edukt, (Additiv), IL und schließlich Auxiliar gewählt. Anschließend wurden die Ampullen mit einem Quick-fit-Schutzgasaufsatz verschlossen. Die Ampullen wurden an der Argon-Schutzgasapparatur nach SCHLENK mit N<sub>2</sub>(l) (−196 °C) gekühlt und schließlich auf mindestens  $3,0 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert. Zum Schluss wurden die Ampullen unter Vakuum mit einem Butan-Propan-Gaskartuschenbrenner (70:30) abgeschmolzen (Abbildung 83). Abschließend wurden die Ampullen in einem NABERTHERM Ofen mit dem angegebenen Temperaturprogramm erhitzt.



**Abbildung 83:** Unter Vakuum abgeschmolzene Borosilikatglas-Ampulle.

### **5.1.2 Allgemeine Vorgehensweise bei Festkörperreaktionen**

Die Festkörperreaktionen wurden in selbst gefertigten Quarzglas-Ampullen (Abbildung 84) mit einem Außendurchmesser von 1,2 cm, einem Innendurchmesser von 1 cm, einer Länge von 32 cm und einer Wandstärke von 0,1 cm durchgeführt. Für einige Reaktionen wurden die Quarzglas-Ampullen mit Aceton carbonisiert. Dies ist in der entsprechenden Synthese angegeben. Die Ampullen wurden unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox mit den Edukten befüllt. Anschließend wurden die Ampullen mit einem Absaugstück-Schutzgasaufsatz verschlossen. Die Ampullen wurden an der Argon-Schutzgasapparatur nach SCHLENK auf mindestens  $3,0 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert. Zum Schluss wurden die Ampullen unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen (Abbildung 83). Abschließend wurden die Ampullen in einem Kammerofen-Ofen der Firma NABERTHERM mit dem angegebenen Temperaturprogramm erhitzt.



Abbildung 84: Unter Vakuum abgeschmolzene Quarzglas-Ampulle.

### 5.1.3 Chemikalien

Im Folgenden wird eine Liste der Chemikalien gegeben, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Für die Synthesen der binären Chalkogenide wurden die elementaren Metalle Na (Sigma-Aldrich, 99,5 %), K (Acros Organics, 98 %), Rb (Alfa Aesar, 99,5 %), Cs (Alfa Aesar, 99,5 %), sowie die elementaren Chalkogene S Pulver (Alpha Aesar, 99,999 %), Se Pulver (Sigma-Aldrich, >99,5 %) und Te Pulver (American Elements, 99,99 %) ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für die Festkörpersynthese der Chalkogenidotitanat-Verbindungen wurde das Ti Pulver –325 mesh (Sigma-Aldrich, 99,9 %) in einem Korund-Schiffchen im  $\text{H}_2$ -Strom bei 400 °C von  $\text{TiO}_2$  Verunreinigungen befreit. Die Reinheit des Ti Pulvers wurde mittels P-XRD überprüft. Das  $\text{TiO}_2$  (Sigma-Aldrich, 99,5 %) für die Synthese der Oxochalkogenidotitanat-Verbindungen wurde nicht aufgearbeitet.

Für die Synthese von  $\text{Na}_4[\text{SnS}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  wurden  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 98$  %) und  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 98 %) ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Für die Synthesen von  $\text{K}_4[\text{SnS}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_4[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde das Sn Pulver (Sigma-Aldrich, 99 %) bzw. das Ge Pulver (Sigma-Aldrich, 99,999 %) ohne eine weitere Aufreinigung verwendet.

Für die Synthesen der ILs wurden 2-Methylimidazol (Fisher Scientific GmbH, 99 %), 1-Brompropan (Thermo Scientific Chemicals, 99 %), 1-Brombutan (Sigma-Aldrich, 99 %), 1-Brompentan (Sigma-Aldrich, 98 %), 1-Bromhexan (Sigma-Aldrich, 98 %) und NaH (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 60 % dispergiert in Mineralöl) wie geliefert verwendet.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift getrocknet und von Sauerstoff befreit. Nach der Aufreinigung wurden sie unter Argonathmosphäre auf Molsieb (Carl Roth, 3Å, 4Å) im Dunklen gelagert und zeitnah verwendet.  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  und DMMP (Sigma-Aldrich, 99,8 %) wurden über  $\text{CaH}_2$  unter Reflux erhitzt, destilliert und auf 3Å-Molsieb gelagert.



---

## 5.1.4 Analytikmethoden

### 5.1.4.1 Einkristall-Röntgendiffraktometrie (SC-XRD)

Die Kristalle der Verbindungen **1–8** wurden an einem Einkristalldiffraktometer des Typs StadiVari vom Hersteller STOE selbst gemessen. Das Diffraktometer ist mit einer AXO Ag-K $\alpha$  Strahlungsquelle ( $\lambda = 0,560834 \text{ \AA}$ ) und einem Detektor des Typs PILATUS CdTe 300K (DECTRIS) ausgestattet. Bei allen Messungen wurden die Kristalle durch ein Kühlsystem (Oxford-Cryosystems) auf 100 K abgekühlt. Die Kristalle der Verbindungen **9–13** und **A–C** wurden an einem Einkristalldiffraktometer des Typs StadiVari vom Hersteller STOE gemessen. Dabei wurden **10a** und **10b** durch B. PETERS gemessen, während die anderen Kristalle der Verbindungen durch mich gemessen wurden. Das Diffraktometer ist mit einer Cu-K $\alpha$  Strahlungsquelle ( $\lambda = 1,5186 \text{ \AA}$ ) mit einer *Xenocs Microfocus Source* ausgestattet. Das Diffraktometer hat einen Detektor des Typs PILATUS 300K (DECTRIS). Die Kristalle der Verbindungen **13–17** wurden an einem Einkristalldiffraktometer des Typs StadiVari vom Hersteller STOE durch Z. WU gemessen. Das Diffraktometer ist mit einer Ga-K $\alpha$  Strahlungsquelle ( $\lambda = 1,34143 \text{ \AA}$ ) und einem Detektor des Typs PILATUS 300K (DECTRIS) ausgestattet. Zur Verfeinerung der Strukturen im Einkristall wurden die Programme *X-Area* v1.81 (STOE), *ShelXT*, *XPREF*, *ShelXL* und *Olex2* v1.5 (OLEXSYS) verwendet.<sup>[285,361]</sup> Die Verfeinerungen der Strukturen wurden eigenständig durchgeführt. Das Programm *Diamond* v4.5.3 wurde zur Darstellung von Molekülstrukturen im Festkörper der gemessenen Einkristalle genutzt.<sup>[362]</sup>

### 5.1.4.2 Electrospray-Ionsiation (ESI)

Alle Massenspektren wurden in der *Electrospray-Ionization*-Methode im negativen Modus unter Verwendung der Hochauflösung an einem *Finnigan LTQ-FT*-Spektrometer der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC gemessen. Die Kristalle wurden in trockenem Lösungsmittel in der *Glovebox* vorbereitet, in eine 50  $\mu\text{L}$  Spritze nach HAMILTON aufgezogen und unter Argonatmosphäre an das Gerät angeschlossen. Die Messungen wurden von J. BAMBERGER und F. GANSLMAIER durchgeführt und durch mich ausgewertet. Die Signale werden mit  $m/z$  angegeben.

### 5.1.4.3 Lichtmikroskopie

Zum Mikroskopieren der Kristalle stand ein Mikroskop des Typs *SteREO Discovery.V8* vom Hersteller ZEISS mit 50-facher Vergrößerung und Polfilter zur Verfügung. Dabei konnten die Kristalle mit Auf- und Durchlicht untersucht werden. Die Bildaufnahmen erfolgten durch eine *AxioCam MRC 5* mit dem Adapter *60N-C 2/3 0,63x*.

### 5.1.4.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (P-XRD)

Für die temperaturabhängige P-XRD wurde die Probe in der *Glovebox* vorbereitet. Dazu wurde sie zunächst gesiebt, anschließend in eine Kapillare gefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Für die Messung von **10a** wurden Kristalle mit einer Akupunkturnadel in eine Kapillare (Markröhrchen von HILGENBERG, Außendurchmesser: 0,1 mm, Wandstärke: 0,01 mm und Länge: 80 mm) gegeben. Die Proben wurden jeweils in der DEBYE-SCHERRER-Geometrie (für die Kapillarmessungen) oder in Transmission (*SCOTCH-Tape*-Messung) auf einem Diffraktometer des Typs StadiMP des Herstellers STOE mit einem gebogenen, fokussierenden Germanium-

Monochromator und einem hochempfindlichen Detektor (*Mythen2 1K* von DECTRIS) gemessen. Als Strahlenquelle wurde Cu-K $\alpha$  bei ( $\lambda = 1,5186 \text{ \AA}$ ) verwendet. Für die temperaturabhängigen P-XRD Messungen war das Instrument mit einem Hochtemperatur Ofen der Firma STOE ausgestattet. Die Messungen wurden eigenständig durchgeführt.

Zur Auswertung der Diffraktogramme diente das Programm *WinXPOW v3.07* von STOE. Die Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte mithilfe von *Origin Pro vSR2b9.4.2.380* der Firma ORIGINLAB CORPORATION.

#### 5.1.4.5 Mikrofokussierte Röntgenfluoreszenz-Analyse ( $\mu$ -XRF)

Für die  $\mu$ -XRF-Messungen wurden Einkristalle der jeweiligen Verbindung mit einer kleinen Menge getrocknetem NVH-Immersionöl auf dem Probenhalter fixiert. Die  $\mu$ -XRF-Messungen wurden mit einem BRUKER (*M4 Tornado*) von M. TALLU (Verbindungen **9–12**) und B. KOCH (Verbindungen **13–16**) durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Rh- und W-Röntgenröhre und zwei Si-Drift-Detektoren ausgestattet. Die Anregungsenergie beträgt 20 kV. Die emittierten Fluoreszenzphotonen werden mit einer Aufnahmezeit von 180s detektiert. Das Detektorsystem besteht aus zwei energiedispersiven *XFlash*-Röntgendetektoren nach dem *Silicon Drift Detector* Prinzip mit einem internen Feldeffekttransistor. Die Messungen wurden bei ca. 2 mbar. Zur Quantifizierung wurden folgende Linien herangezogen: K $\alpha$ -Br = 11,92 keV, K $\alpha$ -S = 2,31 keV, L $\alpha$ -Sn = 3,44 keV, K $\alpha$ -Ge = 9,89 keV, K $\alpha$ -Se = 11,22 keV. Die Auswertung erfolgte durch mich mit dem Programm ESPRIT.

#### 5.1.4.6 UV-Vis Spektroskopie (UV-Vis)

Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **1–12** wurden an einem *Varian Cary 5000 UV/Vis/NIR*-Spektrometer im Bereich von 600–250 nm im Messmodus der diffusen Reflexion unter Verwendung einer *Praying Mantis Accessory* (HARRICK) durchgeführt. Die UV-Vis-Spektren der Verbindungen **13–16** und K $_4$ [Ge $_4$ Se $_{10}$ ] $\cdot$ 3H $_2$ O wurden an einem *Cary 5000 UV/Vis/NIR*-Spektrometer im Bereich von 600–250 nm im Messmodus der diffusen Reflexion unter Verwendung einer *Integration Sphere* durchgeführt. Die Proben wurden dazu mit etwas Immersionöl zwischen zwei Quarzglas-Scheiben präpariert.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücken wurden die Rohdaten gemäß der KUBELKA-MUNK-Funktion von der Reflexion  $R$  in die Absorption transformiert:

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Mit  $k$  ist der KUBELKA-MUNK Absorption Koeffizient,  $R_\infty$  ist die diffuse Reflexion und  $s$  ist der KUBELKA-MUNK-Scattering-Koeffizient. Die Daten sind als Tauc-Plots dargestellt, wobei  $(F(R) \cdot h\nu)^{1/n}$  gegen die Energie (eV) aufgetragen ist. Bei einer direkten Bandlücke ist  $n$  gleich  $\frac{1}{2}$ , bei einer indirekten Bandlücke ist  $n$  gleich 2. Da der Übergang im interessierenden Bereich bei der Wahl von  $n = \frac{1}{2}$  viel ausgeprägter war, kamen wir zu dem Schluss, dass alle untersuchten Verbindungen einen indirekten Übergang aufweisen.<sup>[363–366]</sup>

---

Die dargestellten UV-Vis-Spektren wurden mit *Origin Pro vSR2b9.4.2.380* der Firma ORIGINLAB CORPORATION dargestellt.

#### 5.1.4.7 SC-Raman-Spektroskopie

Die SC-Raman-Spektren wurden an einem S&I *Mono Vista CRS+* Gerät durch mich aufgenommen. Die Laserwellenlänge für alle Messungen betrug 532 nm und es wurde mit einem 300er-Furchung/mm-Detektorgitter gemessen. Die Messdauer betrug 15s und umfasst 10 Koadditionen. Die Darstellung der SC-Raman-Spektren erfolgte mithilfe von *Origin Pro vSR2b9.4.2.380* der Firma ORIGINLAB CORPORATION.

#### 5.1.4.8 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Alle gezeigten NMR Spektren wurden an der Philipps-Universität Marburg bei 22 °C im angegebenen Lösungsmittel gemessen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen erfolgten auf einem *AV II 300 MHz* von BRUKER mit einem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  Dual Probenkopf und einem *SampleXpress* Probenwechsler. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelt aufgenommen. Die chemische Verschiebung der Signale  $\delta$  wird in ppm relativ zu Tetramethylsilan als Standard angegeben. Als Referenz dient anschließend das Restprotonensignal der verwendeten, deuterierten NMR-Lösungsmittel. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei einer elektromagnetischen Resonanzfrequenz von 300 MHz aufgenommen und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 75 MHz. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden auf einem *AV III 500 MHz* von BRUKER von der Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg gemessen. Das Spektrometer ist mit einem *Cryo Prodigy BBO* Probenkopf ausgestattet.

Auftretende Multiplizitäten sind nach den folgenden Abkürzungen angegeben (können ebenfalls kombiniert werden):

s	Singulett
d	Duplett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	Breites Signal

Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm *MestReNova v14.1.2-25024* der Firma MESTRELAB RESEARCH S.L. verwendet.<sup>[367]</sup>

#### 5.1.4.9 Photolumineszenz Spektroskopie (PL)

Anregungs- und Emissionspektren wurden mit einem *Varian Cary Eclipse* Fluoreszenzspektrometer von der Firma AGILENT mit einer *Xenon-Flash*-Lampe gemessen.

Die Messungen der Quantenausbeute wurden mit den Festkörper-Proben auf einem PTI QUANTAMASTER™ 8075-22 Fluoreszenzspektrometer mit jeweils doppelten Anregungs- und Emissionsmonochromatoren (HORIBA JOBIN YVON GmbH) gemessen. Die Emissionsspektren wurden mit einem R928 Photomultiplier (250–800 nm) von der Firma HORIBA JOBIN YVON GmbH erfasst.

Die Spektren wurden um die wellenlängenabhängige Reaktion des Detektors und des Spektrometers korrigiert.

Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm *MestReNova v14.1.2-25024* der Firma MESTRELAB RESEARCH S.L. verwendet.<sup>[367]</sup>

#### 5.1.4.10 Differenz-Thermo-Analyse (DTA)

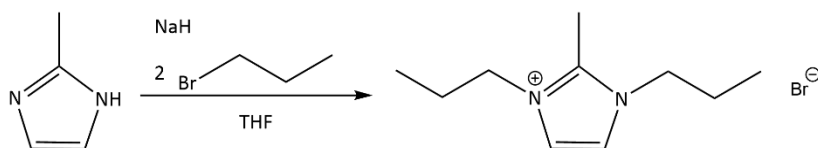
Die thermogravimetrischen Analysen wurden in einem NETZSCH STA 449 F3 JUPITER *Simultaneous Thermal Analysis* (STA) Gerät durchgeführt. 50 mg der jeweiligen Probe wurde in eine carbonisierte Kapillare gegeben und unter Vakuum abgeschmolzen (Abbildung 85). Die Probe wurde unter ultrahochreinem Heliumgas (10 mL/min) gemessen. Der Auftriebseffekt für Helium wurde durch Messung des leeren Tiegels unter denselben Messbedingungen wie für die Proben korrigiert. Die Leistung der Thermowaage der STA wurde mit einer zertifizierten Probe von Kalciumoxalat-Monohydrat (*European Pharmacopoeia Reference Standard*) bis zu 1000 °C überprüft.



Abbildung 85: In einer Kapillare abgeschmolzene Probe für eine DTA-Messung.

## 5.2 Synthesen von Ionischen Flüssigkeiten

### 5.2.1 Synthese von (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>Im)Br



Schema 11: Darstellung von (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>Im)Br.

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 3,20 g Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 80 mmol, 1,00 eq.) in 200 mL THF wurde tropfenweise eine Lösung von 6,57 g 2-Methylimidazol (80 mmol, 1,00 eq.) in 100 mL THF zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend für drei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Suspension wurde 14,6 mL Brompropan (160 mmol, 2,00 eq.) zugetropft. Das Gemisch wurde für 48 Stunden auf 90 °C unter Reflux erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über einen Faltenfilter filtriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde in 200 mL MeCN aufgenommen, und erneut über einen Faltenfilter filtriert.

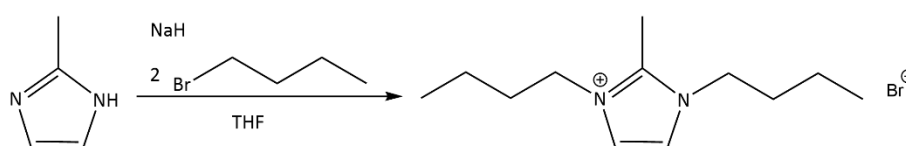
Anschließend wurde die hellbraune, viskose Flüssigkeit dreimal mit je 60 mL Et<sub>2</sub>O und *n*-Pentan gewaschen.

NMR:

<sup>1</sup>H-NMR (500,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):  $\delta$  [ppm] = 7,54 (s, 2H, C<sub>im</sub>H); 4,25 (t, J = 7,3 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,90 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,01 (t, 6H, J = 5,8 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):  $\delta$  [ppm] = 143,23 (s, C<sub>im</sub>Me); 121,79 (s, C<sub>im</sub>); 49,04 (s, CH<sub>2</sub>); 31,92 (s, CH<sub>3</sub>); 19,81 (s, CH<sub>2</sub>); 11,22 (s, CH<sub>3</sub>).

## 5.2.2 Synthese von (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)Br



Schema 12: Darstellung von (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)Br.

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 3,20 g Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 80 mmol, 1,00 eq.) in 200 mL THF wurde tropfenweise eine Lösung von 6,57 g 2-Methylimidazol (80 mmol, 1,00 eq.) in 100 mL THF zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend für drei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Suspension wurde 21,9 mL Brompropan (160 mmol, 2,00 eq.) zugetropft. Das Gemisch wurde für 48 Stunden auf 90 °C unter Reflux erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über einen Faltenfilter filtriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde in 200 mL MeCN aufgenommen, und erneut über einen Faltenfilter filtriert. Anschließend wurde die hellbraune, viskose Flüssigkeit dreimal mit je 60 mL Et<sub>2</sub>O und *n*-Pentan gewaschen.

NMR:

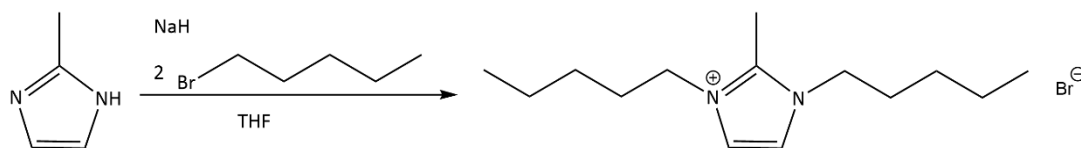
<sup>1</sup>H-NMR (500,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):  $\delta$  [ppm] = 7,56 (s, 2H, C<sub>im</sub>H); 4,27 (t, J = 7,3 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,82 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,41 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,97 (t, 6H, J = 5,8 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):  $\delta$  [ppm] = 143,26 (s, C<sub>im</sub>Me); 121,78 (s, C<sub>im</sub>); 49,04 (s, CH<sub>2</sub>); 31,92 (s, CH<sub>3</sub>); 19,80 (s, CH<sub>2</sub>); 13,68 (s, CH<sub>2</sub>); 11,22 (s, CH<sub>3</sub>).

SC-XRD:

- Kristallsystem: orthorombisch
- Raumgruppe: *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>
- Zellparameter: *a* = 10,3788(10) Å, *b* = 11,1258(2) Å, *c* = 12,5374(2) Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  und *V* = 1447,7(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4.

### 5.2.3 Synthese von (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)Br



Schema 13: Darstellung von (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)Br.

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 1,99 g Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 50 mmol, 1,00 eq.) in 100 mL THF wurde tropfenweise eine Lösung von 4,11 g 2-Methylimidazol (50 mmol, 1,00 eq.) in 50 mL THF zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend für drei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Suspension wurde 12,38 mL Brompentan (100 mmol, 2,00 eq.) zugetropft. Das Gemisch wurde für drei Tage auf 90 °C unter Reflux erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über einen Faltenfilter filtriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde in 120 mL MeCN aufgenommen, und erneut über einen Faltenfilter filtriert. Anschließend wurde die hellbraune, viskose Flüssigkeit dreimal mit je 50 mL Et<sub>2</sub>O und *n*-Pentan gewaschen.

#### NMR:

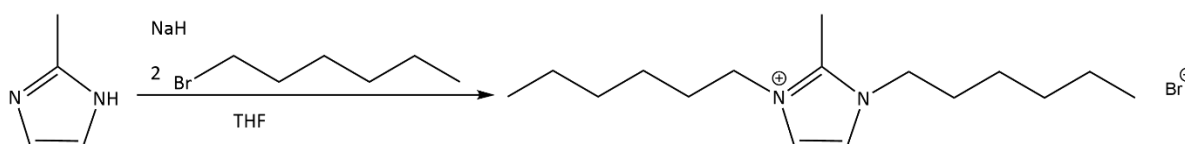
<sup>1</sup>H-NMR (500,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):  $\delta$  [ppm] = 7,56 (s, 2H, C<sub>im</sub>H); 4,26 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,84 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,34 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 0,90 (t, 6H, *J* = 5,8 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):  $\delta$  [ppm] = 143,26 (s, C<sub>im</sub>Me); 121,75 (s, C<sub>im</sub>); 49,23 (s, CH<sub>2</sub>); 29,65 (s, CH<sub>3</sub>); 28,55 (s, CH<sub>2</sub>); 22,26 (s, CH<sub>2</sub>); 13,94 (s, CH<sub>2</sub>); 11,19 (s, CH<sub>3</sub>).

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: triklin
- Raumgruppe: *P* $\bar{1}$
- Zellparameter: *a* = 8,8924(16) Å *b* = 13,7930(3) Å, *c* = 14,2860(3) Å,  $\alpha$  = 113,979(13)°,  $\beta$  = 90,289(14)°,  $\gamma$  = 93,083(14)°, *V* = 1597,9(5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4.

### 5.2.4 Synthese von (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)Br



Schema 14: Darstellung von (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)Br.

Zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension von 1,99 g Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 50 mmol, 1,00 eq.) in 100 mL THF wurde tropfenweise eine Lösung von 4,11 g 2-Methylimidazol (50 mmol,

1,00 eq.) in 50 mL THF zugegeben. Dieses Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend für drei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Suspension wurde 13,99 mL Bromhexan (100 mmol, 2,00 eq.) zugetropft. Das Gemisch wurde für drei Tage auf 90 °C unter Reflux erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über einen Faltenfilter filtriert und das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde in 120 mL MeCN aufgenommen, und erneut über einen Faltenfilter filtriert. Anschließend wurde die hellbraune, viskose Flüssigkeit dreimal mit je 50 mL Et<sub>2</sub>O und *n*-Pentan gewaschen.

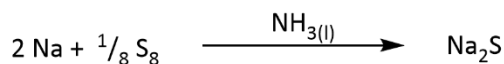
#### NMR:

<sup>1</sup>H-NMR (500,2 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K): δ [ppm] = 7,55 (s, 2H, C<sub>lm</sub>H); 4,25 (t, J = 7,4 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 2,81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,31 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 0,87 (t, 6H, J = 6,0 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K) δ [ppm] = 143,27 (s, C<sub>lm</sub>Me); 121,72 (s, C<sub>lm</sub>); 49,26 (s, CH<sub>2</sub>); 31,27 (s, CH<sub>3</sub>); 29,91 (s, CH<sub>2</sub>); 26,16 (s, CH<sub>2</sub>); 22,51 (s, CH<sub>2</sub>); 14,02 (s, CH<sub>2</sub>), 11,21 (s, CH<sub>3</sub>).

## 5.3 Eduktsynthese

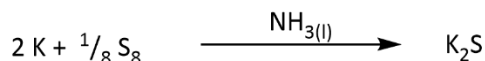
### 5.3.1 Na<sub>2</sub>S



Schema 15: Darstellung von Na<sub>2</sub>S.

Na<sub>2</sub>S wurde nach literaturbekannter Synthese dargestellt.<sup>[368–370]</sup> Für die Synthese wurde elementares Na (6,26 g, 272,5 mmol, 2,00 eq.) in flüssigem Ammoniak solvatisiert (ca. 700 mL), bevor der S (4,37 g, 136,25 mmol, 1,00 eq.) zu der Elektrid-Lösung gegeben wurde. Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht, sodass der Ammoniak abdampfen konnte. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 88).

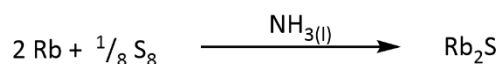
### 5.3.2 K<sub>2</sub>S



Schema 16: Darstellung von K<sub>2</sub>S.

K<sub>2</sub>S wurde analog zu Na<sub>2</sub>S nach literaturbekannter Synthese dargestellt.<sup>[368–370]</sup> Dazu wurden 10,65 g elementares K (272,5 mmol, 2,00 eq.) und 4,37 g S (136,25 mmol, 1,00 eq.) genutzt. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 89).

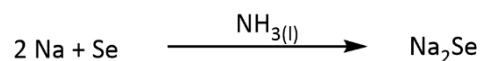
### 5.3.3 Rb<sub>2</sub>S



Schema 17: Darstellung von Rb<sub>2</sub>S.

Rb<sub>2</sub>S wurde analog zu Na<sub>2</sub>S nach literaturbekannter Synthese dargestellt.<sup>[371,372]</sup> Dazu wurden 11,11 g Rb (130,0 mmol, 2,00 eq.) und 2,08 g S (65 mmol, 1,00 eq.) genutzt. Das Produkt wurde als hellgelbes Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 90).

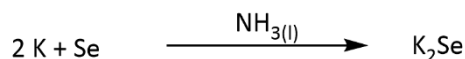
### 5.3.4 Na<sub>2</sub>Se



Schema 18: Darstellung von Na<sub>2</sub>Se.

Na<sub>2</sub>Se wurde analog zu Na<sub>2</sub>S nach literaturbekannter Synthese dargestellt.<sup>[370,373,374]</sup> Dazu wurden 6,26 g Na (272,5 mmol, 2,00 eq.) und 10,76 g Se (136,25 mmol, 1,00 eq.) genutzt. Das Produkt wurde als helloranges Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 91).

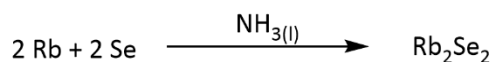
### 5.3.5 K<sub>2</sub>Se



Schema 19: Darstellung von K<sub>2</sub>Se.

K<sub>2</sub>Se wurde analog zu Na<sub>2</sub>S nach literaturbekannter Synthese dargestellt.<sup>[370,374]</sup> Dazu wurden 10,65 g elementares K (272,5 mmol, 2,00 eq.) und 10,76 g Se (136,25 mmol, 1,00 eq.) genutzt. Das Produkt wurde als helloranges Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 92).

### 5.3.6 Rb<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>

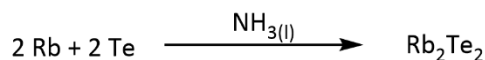


Schema 20: Darstellung von Rb<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>.

Rb<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> wurde analog zu Na<sub>2</sub>S (lediglich in anderen Stöchiometrien) nach literaturbekannter Synthese dargestellt.<sup>[376]</sup> Das Produkt wurde als helloranges Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 93).



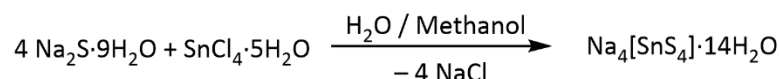
### 5.3.7 Rb<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>



Schema 21: Darstellung von Rb<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>.

Rb<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> wurde analog zu Na<sub>2</sub>S (lediglich in anderen Stöchiometrien) nach literaturbekannter Synthese dargestellt.<sup>[377]</sup> Das Produkt wurde als hellgraues Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 94).

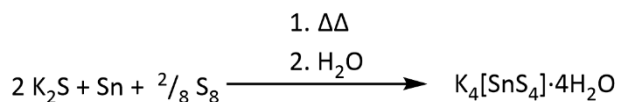
### 5.3.8 Na<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>]·14H<sub>2</sub>O



Schema 22: Darstellung von Na<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>]·14H<sub>2</sub>O.

Das Edukt Na<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>]·14H<sub>2</sub>O wurde nach Literaturvorschrift<sup>[310,378]</sup> aus Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O und SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O hergestellt. Dazu wurden 75,00 g Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (312 mmol, 4 eq.) in 100 mL entmineralisiertem Wasser unter Rühren gelöst. Anschließend wurden 27,35 g SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (78 mmol, 1 eq.) in 20 mL entmineralisiertem Wasser gelöst und tropfenweise zu der Na<sub>2</sub>S-Wasser Lösung gegeben. Beim Zutropfen bildete sich ein orange-gelber Niederschlag, der sich nach weiterem Rühren löste, sodass eine klare farblose Lösung entstand. Die Reaktionslösung wurde für drei Stunden unter Reflux erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, 40 mL Methanol wurden zugegeben und die Lösung wurde bei 4 °C gelagert. Über Nacht sind farblose Blöcke am Boden des Kolbens kristallisiert. Diese wurden über einen Faltenfilter filtriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten mit einer Ausbeute von 78 % (ausgehend vom Sn), das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 95).

### 5.3.9 K<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O

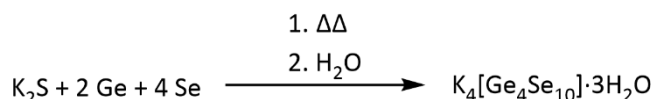


Schema 23: Darstellung von K<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O.

Das Edukt K<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O wurde nach Literaturvorschrift<sup>[48]</sup> aus K<sub>2</sub>S, Sn und S synthetisiert. Dazu wurden 5,51 g K<sub>2</sub>S (4,99 mmol, 2 eq.), 2,97 g Sn (2,49 mmol, 1 eq.) und 1,60 g S (4,99 mmol, 2 eq.) in der Glovebox abgewogen, in einem Achat-Mörser gründlich vermisch und in eine Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wird mit einem Absaugstück verschlossen und an die Argon-Schutzgasapparatur nach SCHLENK angeschlossen. Mit einem Heißluftföhn wird das

Gemisch unter Argonatmosphäre langsam erhitzt (3 Minuten Stufe 3, 5 Minuten Stufe 5, 5 Minuten Stufe 10 und 5 Minuten Stufe 15). Anschließend wurde das Gemisch mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner ca. 15 Minuten zur Rotglut erhitzt. Anschließend wird die Schmelze langsam mit einem Heißluftföhn heruntergekühlt. Der Schmelzkuchen wird gemörst und in einen Kolben nach SCHLENK überführt. Unter Schutzgas werden 20 mL entgastes, entmineralisiertes H<sub>2</sub>O mit einer Spritze zugegeben. Die Lösung wird 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung unter Argonatmosphäre filtriert und das Filtrat wird eingengt. Das Produkt wurde als farbloses Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 96).

### 5.3.10 K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]·3H<sub>2</sub>O

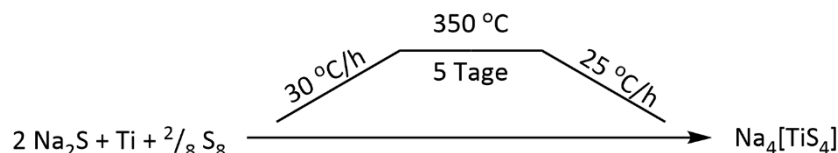


Schema 24: Darstellung von K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]·3H<sub>2</sub>O.

Das Edukt K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]·3H<sub>2</sub>O wurde nach Literaturvorschrift<sup>[379–381]</sup> aus K<sub>2</sub>Se, Ge und Se synthetisiert. Dazu wurden 2,54 g K<sub>2</sub>Se (0,809 mmol, 1 eq.), 2,32 g Ge (1,62 mmol, 2 eq.) und 5,10 g Se (3,24 mmol, 4 eq.) in der Glovebox abgewogen, in einem Achat-Mörser gründlich vermischt und in eine Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wird mit einem Absaugstück verschlossen und an die Argon-Schutzgasapparatur nach SCHLENK angeschlossen. Mit einem Heißluftföhn wird das Gemisch unter Argonatmosphäre langsam erhitzt (drei Minuten Stufe 3, fünf Minuten Stufe 5, acht Minuten Stufe 10 und zehn Minuten Stufe 15). Anschließend wurde das Gemisch mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner ca. 15 Minuten zur Rotglut erhitzt. Anschließend wird die Schmelze langsam mit einem Heißluftföhn heruntergekühlt. Der Schmelzkuchen wird gemörst und in einen Kolben nach SCHLENK überführt. Unter Schutzgas werden 20 mL entgastes, entmineralisiertes H<sub>2</sub>O mit einer Spritze zugegeben. Die Lösung wird 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung unter Argonatmosphäre filtriert und das Filtrat wird eingengt. Das Produkt wurde als oranges Pulver erhalten, das mittels P-XRD auf Reinheit überprüft wurde (Abbildung 97).

## 5.4 Chalkogenidotitanate

### 5.4.1 Na<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] (1)



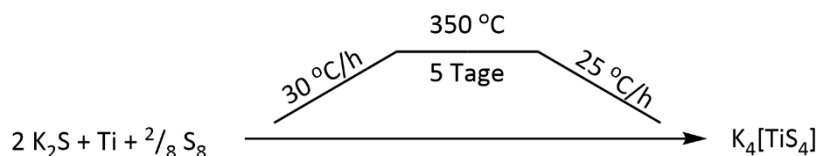
Schema 25: Darstellung von Na<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>].

Für die Synthese von Na<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] wurden 0,291 g Na<sub>2</sub>S (3,73 mmol, 2 *eq.*), 0,089 g Ti (1,87 mmol, 1 *eq.*) und 0,120 g S (3,73 mmol, 2 *eq.*) in einem Achat-Mörser gut vermengt und in eine carbonisierte Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema 25 angegebenen Temperaturprofil in einem Röhrenofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der Schmelzkuchen gemörsert.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: triklin
- Raumgruppe:  $P\bar{1}$
- Zellparameter:  $a = 10,1950(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,4451(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,8020(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 80,800(3)^\circ$ ,  $\beta = 89,810(3)^\circ$ ,  $\gamma = 60,871(3)^\circ$ ,  $V = 1811,5(13) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ .

### 5.4.2 K<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] (2)



Schema 26: Darstellung von K<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>]

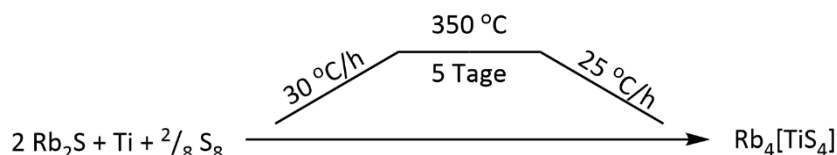
Für die Synthese von K<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] wurden 0,332 g K<sub>2</sub>S (3,0 mmol, 2 *eq.*), 0,072 g Ti (1,5 mmol, 1 *eq.*) und 0,096 g S (3,0 mmol, 2 *eq.*) in einem Achat-Mörser gut vermengt und in eine carbonisierte Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema 26 angegebenen Temperaturprofil in einem Röhrenofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der Schmelzkuchen gemörsert.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: triklin
- Raumgruppe:  $P\bar{1}$

- Zellparameter:  $a = 10,1450(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,3997(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,7520(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99,053(5)^\circ$ ,  $\beta = 89,968(5)^\circ$ ,  $\gamma = 119,147(4)^\circ$ ,  $V = 1790,4(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ .

### 5.4.3 $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$ (3)



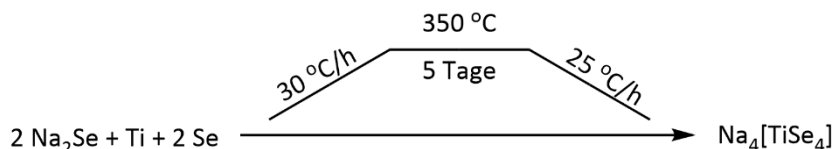
Schema 27: Darstellung von  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$ .

Für die Synthese von  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$  wurden 0,392 g  $\text{Rb}_2\text{S}$  (1,93 mmol, 2 eq.), 0,046 g Ti (0,965 mmol, 1 eq.) und 0,062 g S (1,93 mmol, 2 eq.) in einem Achat-Mörser gut vermengt und in eine carbonisierte Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema 27 angegebenen Temperaturprofil in einem Röhrenofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der Schmelzkuchen gemörsert.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: monoklin
- Raumgruppe:  $P2_1/c$
- Zellparameter:  $a = 13,2383(18) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2125(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,890(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 115,250(10)^\circ$ ,  $V = 1113,1(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

### 5.4.4 $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$ (4)



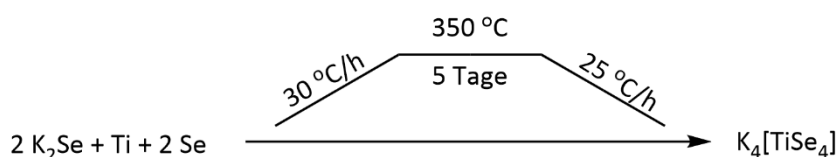
Schema 28: Darstellung von  $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$ .

Für die Synthese von  $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$  wurden 0,274 g  $\text{Na}_2\text{Se}$  (2,2 mmol, 2 eq.), 0,053 g Ti (1,1 mmol, 1 eq.) und 0,173 g Se (2,2 mmol, 2 eq.) in einem Achat-Mörser gut vermengt und in eine carbonisierte Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema 28 angegebenen Temperaturprofil in einem Röhrenofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der Schmelzkuchen gemörsert.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: monoklin
- Raumgruppe:  $I2/a$
- Zellparameter:  $a = 23,944(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,2888(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,4480(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 104,979(9)^\circ$ ,  $V = 3615,9(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ .

#### 5.4.5 $K_4[TiSe_4]$ (5)



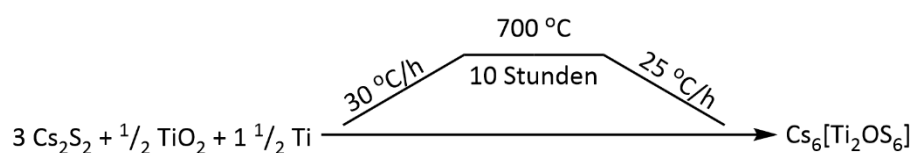
Schema 29: Darstellung von  $K_4[TiSe_4]$ .

Für die Synthese von  $K_4[TiSe_4]$  wurden 0,302 g  $K_2Se$  (1,92 mmol, 2 *eq.*), 0,046 g Ti (0,96 mmol, 1 *eq.*) und 0,152 g Se (1,92 mmol, 2 *eq.*) in einem Achat-Mörser gut vermengt und in eine carbonisierte Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema 29 angegebenen Temperaturprofil in einem Röhrenofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der Schmelzkuchen gemörsert.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: kubisch
- Raumgruppe:  $P\bar{4}3n$
- Zellparameter:  $a = b = c = 13,2359(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ ,  $V = 2318,8(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ .

#### 5.4.6 $Cs_6[Ti_2OS_6]$ (6)

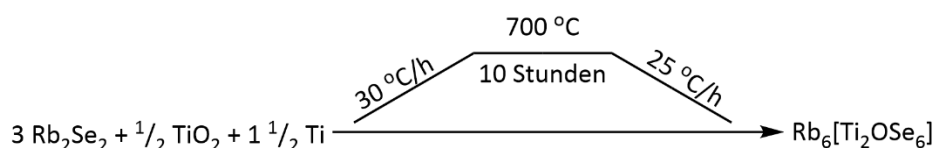


Schema 30: Darstellung von  $Cs_6[Ti_2OS_6]$ .

Für die Synthese von  $Cs_6[Ti_2OS_6]$  wurden 0,449 g  $Cs_2S_2$  (1,36 mmol, 3,0 *eq.*), 0,018 g  $TiO_2$  (0,227 mmol, 0,5 *eq.*) und 0,033 g Ti (0,68 mmol, 1,5 *eq.*) in einem Achat-Mörser gut vermengt und in eine carbonisierte Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema 30 angegebenen Temperaturprofil in einem Röhrenofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der Schmelzkuchen gemörsert.

SC-XRD:

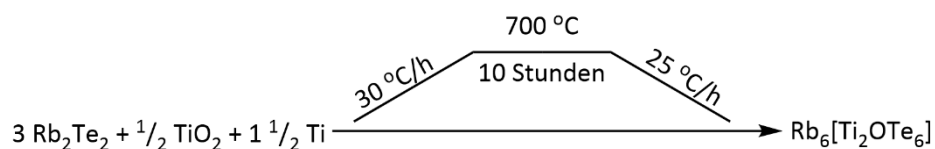
- Kristallsystem: monoklin
- Raumgruppe:  $C2/c$
- Zellparameter:  $a = 17,1859(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,5346(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,2256(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 99,998(5)^\circ$ ,  $V = 1957,2(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

**5.4.7  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OSe}_6]$  (7)****Schema 31: Darstellung von  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OSe}_6]$ .**

Für die Synthese von  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OSe}_6]$  wurden 0,449 g  $\text{Rb}_2\text{Se}_2$  (1,365 mmol, 3,0 *eq.*), 0,018 g  $\text{TiO}_2$  (0,228 mmol, 0,5 *eq.*) und 0,033 g Ti (0,683 mmol, 1,5 *eq.*) in einem Achat-Mörser gut vermengt und in eine carbonisierte Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema 31 angegebenen Temperaturprofil in einem Röhrenofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der Schmelzkuchen gemörsert.

SC-XRD:

- Kristallsystem: monoklin
- Raumgruppe  $P2_1/c$
- Zellparameter:  $a = 9,4314(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,7946(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,3812(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 96,947(3)^\circ$ ,  $V = 2082,01(13) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ .

**5.4.8  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OTe}_6]$  (8)****Schema 32: Darstellung von  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OTe}_6]$ .**

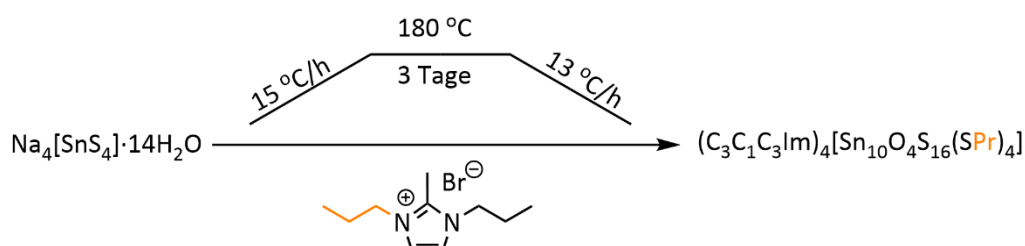
Für die Synthese von  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OTe}_6]$  wurden 0,460 g  $\text{Rb}_2\text{Te}_2$  (1,08 mmol, 3,0 *eq.*), 0,014 g  $\text{TiO}_2$  (0,18 mmol, 0,5 *eq.*) und 0,026 g Ti (0,54 mmol, 1,5 *eq.*) in einem Achat-Mörser gut vermengt und in eine carbonisierte Quarzglas-Ampulle überführt. Die Ampulle wurde unter Vakuum mit einem Brenngas-Sauerstoff-Brenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde nach dem im Schema 32 angegebenen Temperaturprofil in einem Röhrenofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle aufgebrochen, ausgekratzt und der Schmelzkuchen gemörsert.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: monoklin
- Raumgruppe:  $P2_1/c$
- Zellparameter:  $a = 9,5294(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,4895(15) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,8319(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 111,735(6)^\circ$ ,  $V = 1174,01(19) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ .

## 5.5 Verbindungen der Ionothermalreaktionen

### 5.5.1 $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPr)_4]$ (9)



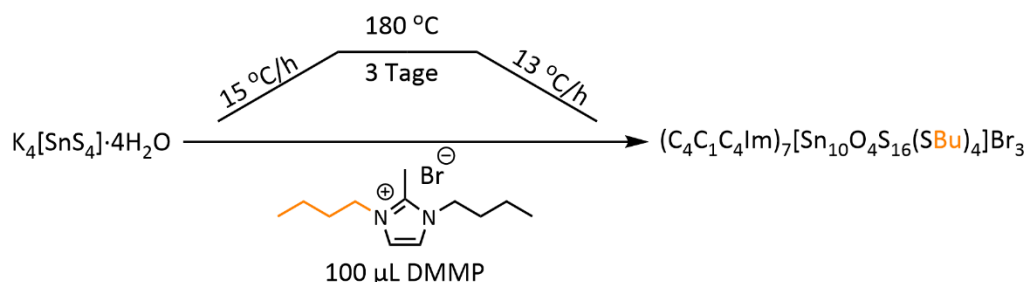
Schema 33: Ionothermale Darstellung von  $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPr)_4]$ .

Es wurden 56,0 mg (0,11 mmol, 1,00 eq)  $Na_4[SnS_4] \cdot 14H_2O$  und 500 mg  $(C_3C_1C_3Im)Br$  in eine Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im Schema 33 angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **9** in Form von farblosen Kristallen erhalten.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: tetragonal
- Raumgruppe:  $\bar{4}2d$
- Zellparameter:  $a = b = 19,9274(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 26,2914(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 10440,3(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

### 5.5.2 $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SButyl)_4]Br_3$ (**10a**)



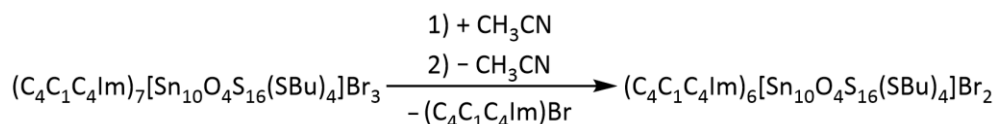
Schema 34: Ionothermale Darstellung von  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SButyl)_4]Br_3$ .

Es wurden 50,0 mg (0,11 mmol, 1,00 eq)  $K_4[SnS_4] \cdot 4H_2O$  und 500 mg  $(C_3C_1C_3Im)Br$  in eine Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im Schema 34 angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **10a** in Form von farblosen Kristallen erhalten.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: triklin
- Raumgruppe:  $P\bar{1}$
- Zellparameter:  $a = 23,2642(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 23,2721(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 28,5167(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83,3330(10)^\circ$ ,  $\beta = 83,4310(10)^\circ$ ,  $\gamma = 80,997(10)^\circ$ ,  $V = 15072,8(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

### 5.5.3 $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SButyl)_4]Br_2$ (**10b**)



Schema 35: Darstellung von  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SButyl)_4]Br_2$ .

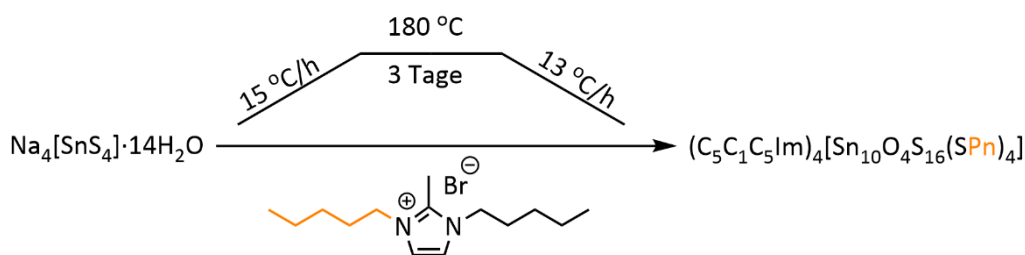
20 mg Kristalle der Verbindung **10a** wurden in 2 mL Acetonitril unter Rühren gelöst. Durch Abdampfen des Lösungsmittels sind farblose Kristalle der Verbindung **10b** kristallisiert.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: triklin
- Raumgruppe:  $P\bar{1}$
- Zellparameter:  $a = 19,5954(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,2861(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,7915(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99,744(2)^\circ$ ,  $\beta = 112,258(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110,568(2)^\circ$ ,  $V = 6073,7(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ .



#### 5.5.4 (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SPentyl)<sub>4</sub>] (11)



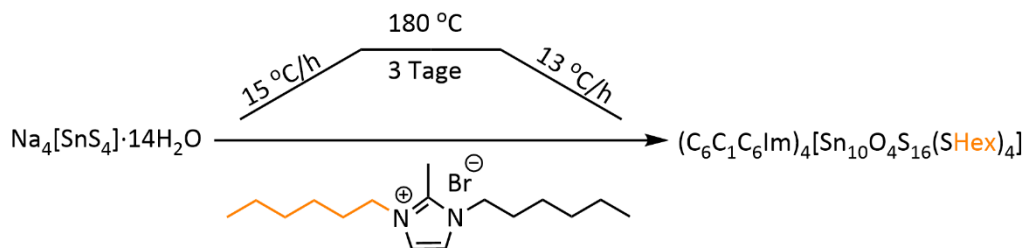
Schema 36: Ionothermale Darstellung von (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SPn)<sub>4</sub>].

Es wurden 56,0 mg (0,11 mmol, 1,00 eq) Na<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>]·14H<sub>2</sub>O und 500 mg (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)Br in eine Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im Schema 36 angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **11** in Form von farblosen Kristallen erhalten.

##### SC-XRD:

- Kristallsystem: triklin
- Raumgruppe:  $P\bar{1}$
- Zellparameter:  $a = 19,5954(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,2861(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,7915(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99,744(2)^\circ$ ,  $\beta = 112,258(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110,568(2)^\circ$ ,  $V = 6073,7(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ .

#### 5.5.5 (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SHexyl)<sub>4</sub>] (12)

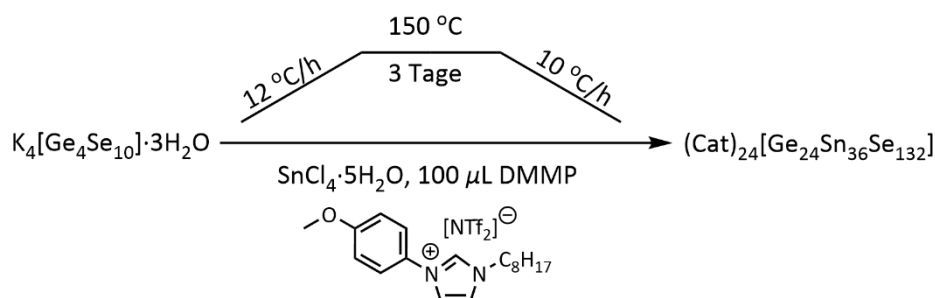


Schema 37: Ionothermale Darstellung von (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SHex)<sub>4</sub>].

Es wurden 56,0 mg (0,11 mmol, 1,00 eq) Na<sub>4</sub>[SnS<sub>4</sub>]·14H<sub>2</sub>O und 500 mg (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)Br in eine Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im Schema 37 angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **12** in Form von farblosen Kristallen erhalten.

##### SC-XRD:

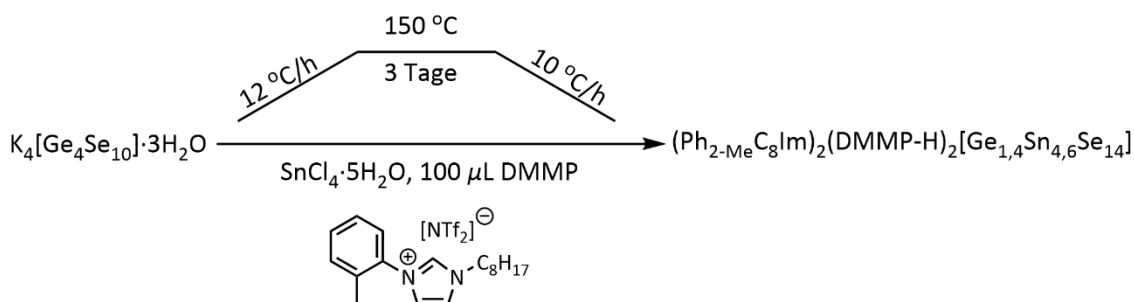
- Kristallsystem: triklin
- Raumgruppe:  $P\bar{1}$
- Zellparameter:  $a = 18,7606(17) \text{ \AA}$ ,  $b = 20,0088(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,1091(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99,505(7)^\circ$ ,  $\beta = 115,794(7)^\circ$ ,  $\gamma = 110,290(7)^\circ$ ,  $V = 6205,5(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ .

5.5.6 (Cat)<sub>24</sub>[Ge<sub>24</sub>Sn<sub>36</sub>Se<sub>132</sub>] (13)Schema 38: Ionothermale Darstellung von (Cat)<sub>24</sub>[Ge<sub>24</sub>Sn<sub>36</sub>Se<sub>132</sub>].

Es wurden 56,0 mg (0,043 mmol, 1,00 eq) K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O, 42,0 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,119 mmol, 2,77 eq.), 250 mg (Ph<sub>4</sub>-OMeC<sub>8</sub>Im)[NTf<sub>2</sub>] (0,44 mmol) und 37 µL DMMP (0,3 mmol) in eine Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im Schema 38 angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **13** in Form von roten Kristallen erhalten.

## SC-XRD:

- Kristallsystem: triklin
- Raumgruppe:  $P\bar{1}$
- Zellparameter:  $a = 39,9096 \text{ \AA}$ ,  $b = 40,1384 \text{ \AA}$ ,  $c = 39,6839 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,585^\circ$ ,  $\beta = 89,859^\circ$ ,  $\gamma = 89,656^\circ$ ,  $V = 63565,3 \text{ \AA}^3$ .

5.5.7 (Ph<sub>2</sub>-MeC<sub>8</sub>Im)<sub>2</sub>(DMMP-H)<sub>2</sub>[Ge<sub>1,4</sub>Sn<sub>4,6</sub>Se<sub>14</sub>] (14)Schema 39: Ionothermale Darstellung von (Ph<sub>2</sub>-MeC<sub>8</sub>Im)<sub>2</sub>(DMMP-H)<sub>2</sub>[Ge<sub>1,4</sub>Sn<sub>4,6</sub>Se<sub>14</sub>].

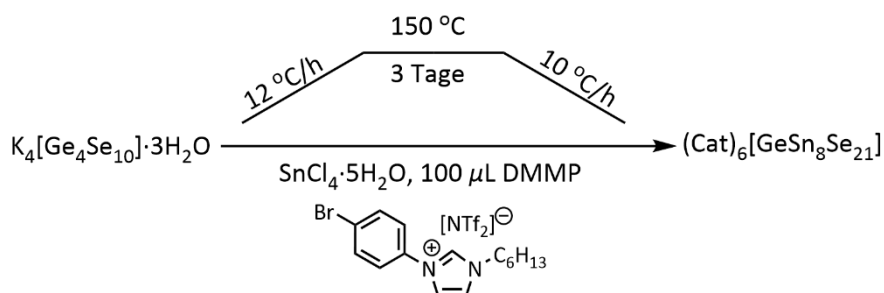
Es wurden 56,0 mg (0,043 mmol, 1,00 eq) K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O, 60,0 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,17 mmol, 4,0 eq.), 500 mg (Ph<sub>2</sub>-MeC<sub>8</sub>Im)[NTf<sub>2</sub>] (0,91 mmol) und 100 µL DMMP (0,812 mmol) in eine Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im Schema 39 angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **14** in Form von orangen Kristallen erhalten.

## SC-XRD:

- Kristallsystem: monoklin

- Raumgruppe:  $P2_1/n$
- Zellparameter:  $a = 21,4018(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,0447(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 25,0262 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 101,929(2)^\circ$ ,  $V = 7360,0(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

### 5.5.8 (Cat)<sub>6</sub>[GeSn<sub>8</sub>Se<sub>21</sub>] (15)



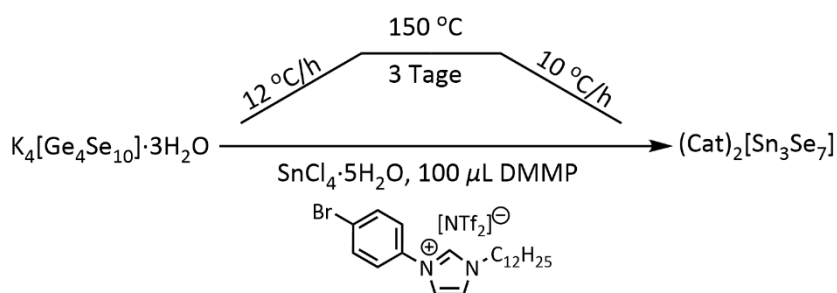
Schema 40: Ionothermale Darstellung von (Cat)<sub>6</sub>[GeSn<sub>8</sub>Se<sub>21</sub>].

Es wurden 56,0 mg (0,043 mmol, 1,00 eq) K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>]<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, 60,0 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,17 mmol, 4,0 eq.), 500 mg (Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>6</sub>Im)[NTf<sub>2</sub>] (0,85 mmol) und 100 μL DMMP (0,81 mmol) in eine Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **15** in Form von orangen Nadeln erhalten.

#### SC-XRD:

- Kristallsystem: monoklin
- Raumgruppe:  $P2_1/m$
- Zellparameter:  $a = 16,628(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 19,998(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,917(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 90,216(2)^\circ$ ,  $V = 5625,6(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ .

### 5.5.9 (Cat)<sub>2</sub>[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>] (16)



Schema 41: Ionothermale Darstellung von (Cat)<sub>2</sub>[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>].

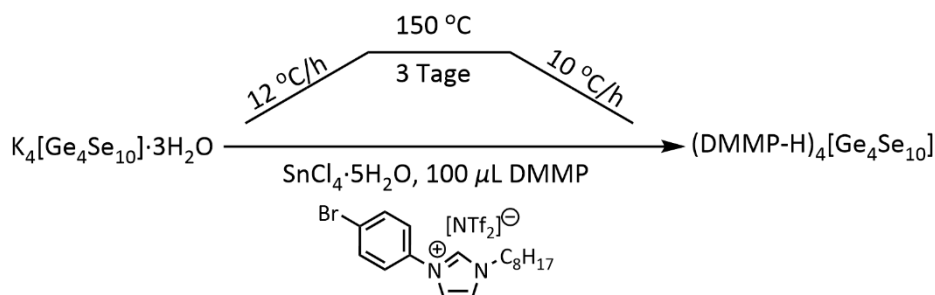
Es wurden 56,0 mg (0,043 mmol, 1,00 eq) K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>]<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, 60,0 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,17 mmol, 4,0 eq.), 500 mg (Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>12</sub>Im)[NTf<sub>2</sub>] (0,74 mmol) und 100 μL DMMP (0,812 mmol) in eine

Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **16** in Form von orangen, hexagonalen Plättchen erhalten.

SC-XRD:

- Kristallsystem: trigonal
- Raumgruppe:  $P\bar{3}$
- Zellparameter:  $a = 13,8756(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,8756(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,6594(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 1610,6(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ .

### 5.5.10 (DMMP-H)<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] (**17**)



Schema 42: Ionothermale Darstellung von (DMMP-H)<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>].

Es wurden 56,0 mg (0,043 mmol, 1,00 *eq*) K<sub>4</sub>[Ge<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O, 60,0 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,17 mmol, 4,0 *eq.*), 500 mg (Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>8</sub>Im)[NTf<sub>2</sub>] (0,81 mmol) und 100 µL DMMP (0,812 mmol) in eine Borosilikatglas-Ampulle gegeben und nach dem im angegebenen Temperaturprogramm zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen wurde **17** in Form von gelben Nadeln erhalten.

SC-XRD:

- Kristallsystem: tetragonal
- Raumgruppe:  $I4_1/amd$
- Zellparameter:  $a = b = 22,5436(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,4860(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4820,9(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ .

### 5.5.11 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift getrocknet und von Sauerstoff befreit.

En (Sigma-Aldrich, >99%) wurde 24 Stunden über CaH<sub>2</sub> unter Reflux erhitzt, anschließend destilliert und auf 4 Å-Molsieb gelagert.

Acetontril

---

DMMP



## 6 Anhang

### 6.1 Verbindungen

Summenformel	Nummer
$(C_4C_1C_4Im)Br$	<b>A</b>
$(C_5C_1C_5Im)Br$	<b>B</b>
$Na_4[TiS_4]$	<b>1</b>
$K_4[TiS_4]$	<b>2</b>
$Rb_4[TiS_4]$	<b>3</b>
$Na_4[TiSe_4]$	<b>4</b>
$K_4[TiSe_4]$	<b>5</b>
$CS_6[Ti_2OS_6]$	<b>6</b>
$Rb_6[Ti_2OSe_6]$	<b>7</b>
$Rb_6[Ti_2OTe_6]$	<b>8</b>
$(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SP_r)_4]$	<b>9</b>
$(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$	<b>10a</b>
$(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$	<b>10b</b>
$(C_5C_1C_5Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPn)_4]$	<b>11</b>
$(C_6C_1C_6Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]$	<b>12</b>
$(Cat)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$	<b>13</b>
$(Ph_{2-Me}C_8Im)_2(DMMP-H)_2[Ge_{1,4}Sn_{4,6}Se_{14}]$	<b>14</b>
$(Cat)_6[GeSn_8Se_{21}]$	<b>15</b>
$(Cat)_2[Sn_3Se_7]$	<b>16</b>
$(C_4C_1C_1Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SMe)_4]Br_2$	<b>II</b>

## 6.2 Einkristallstrukturdaten

Tabelle 20: Kristallografische Daten der Verbindung Na<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] (1).

Empirische Formel	Na <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Ti
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	
Kristallfarbe & -form	Klares, hellgelbes Plättchen
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,03 × 0,12 × 0,01
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a / Å	10,1950(4)
b / Å	10,4451(4)
c / Å	19,8020(7)
$\alpha$ / °	80,800(3)
$\beta$ / Å	89,810(3)
$\gamma$ / °	60,871(3)
V / Å <sup>3</sup>	1811,5(13)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2,290
Strahlung ( $\lambda$ / Å)	Ag K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0,56083)
Temperatur (K)	100
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1,034
<i>F</i> (000)	1209,0
2 $\theta$ Bereich /°	3,622 to 42,5
Gemessene Reflexe	61365
Ind. Reflexe	6145
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,0603
Parameter/ Restraints	405/ 0
<i>R</i> (int)	0,0872
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	0,0738
w <i>R</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,2287
GooF (alle Daten)	1,085
Max peak/ hole /e·Å <sup>-3</sup>	1,15/−1,72



Tabelle 21: Kristallografische Daten der Verbindung K<sub>4</sub>[TiS<sub>4</sub>] (2).

<b>Empirische Formel</b>	K <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Ti
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Klares, hellgelbes Plättchen
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0,2 × 0,103 × 0,01
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$
<b>a / Å</b>	10,1450(6)
<b>b / Å</b>	10,3997(6)
<b>c / Å</b>	19,7520(14)
<b>α / °</b>	99,053(5)
<b>β / °</b>	89,968(5)
<b>γ / °</b>	119,147(4)
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	1790,4(2)
<b>Z</b>	8
<b>ρ<sub>calc</sub> / g·cm<sup>-3</sup></b>	1,947
<b>Strahlung (λ / Å)</b>	Mo Kα (λ = 0,71073)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	2,886
<b>F(000)</b>	1945,0
<b>2θ Bereich / °</b>	4,636 – 67,844
<b>Gemessene Reflexe</b>	26956
<b>Ind. Reflexe</b>	4248
<b>Ind. Reflexe (I &gt; 2σ(I))</b>	0,0295
<b>Parameter/ Restraints</b>	131/ 6
<b>R(int)</b>	0,0290
<b>R<sub>1</sub> (I &gt; 2θ(I))</b>	0,0589
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1856
<b>GooF (alle Daten)</b>	1,050
<b>Max peak/ hole / e·Å<sup>-3</sup></b>	2,56/–1,33

Tabelle 22: Kristallografische Daten der Verbindung  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$  (3).

<b>Empirische Formel</b>	$\text{Rb}_4\text{S}_4\text{Ti}$
<b>Molare Masse / <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	518,02
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Klares, hellgelbes Plättchen
<b>Kristallgröße / <math>\text{mm}^3</math></b>	$0,2 \times 0,103 \times 0,01$
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>a / Å</b>	13,2383(18)
<b>b / Å</b>	7,2125(10)
<b>c / Å</b>	12,890(2)
<b><math>\alpha / ^\circ</math></b>	90,0
<b><math>\beta / ^\circ</math></b>	115,250(10)
<b><math>\gamma / ^\circ</math></b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	1113,1(3)
<b>Z</b>	4
<b><math>\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b>	3,091
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Ag $K\alpha$ ( $\lambda = 0,56083$ )
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu / \text{mm}^{-1}</math></b>	10,036
<b><math>F(000)</math></b>	936.0
<b><math>2\theta</math> Bereich / °</b>	4,998 – 50
<b>Gemessene Reflexe</b>	44116
<b>Ind. Reflexe</b>	3988
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,0682
<b>Parameter/ Restraints</b>	83/ 0
<b><math>R(\text{int})</math></b>	0,0643
<b><math>R_1</math> (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,0385
<b><math>wR_2</math> (alle Daten)</b>	0,0785
<b>GooF (alle Daten)</b>	1,218
<b>Max peak/ hole / <math>\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}</math></b>	1,60/-1,47

Tabelle 23: Kristallografische Daten der Verbindung Na<sub>4</sub>[TiSe<sub>4</sub>] (4).

Empirische Formel	Na <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> Ti
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	455,70
Kristallfarbe & -form	Roter Block
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,17 × 0,12 × 0,1
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 2/ <i>a</i>
<i>a</i> / Å	23,944(3)
<i>b</i> / Å	7,2888(9)
<i>c</i> / Å	21,448(3)
$\alpha$ / °	90,0
$\beta$ / Å	104,979(9)
$\gamma$ / °	90,0
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3615,9(8)
<i>Z</i>	16
$\rho_{\text{calc}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	3,348
Strahlung ( $\lambda$ / Å)	Ag K $\alpha$ ( $\lambda$ = 0,56083)
Temperatur (K)	100
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	9,045
<i>F</i> (000)	3232,0
2 $\theta$ Bereich /°	4,624 – 45
Gemessene Reflexe	64308
Ind. Reflexe	4800
Ind. Reflexe ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,0480
Parameter/ Restraints	163/ 0
<i>R</i> (int)	0,0530
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	0,0216
$wR_2$ (alle Daten)	0,0523
GooF (alle Daten)	1,052
Max peak/ hole /e·Å <sup>-3</sup>	1,12/-1,05

Tabelle 24: Kristallografische Daten der Verbindung  $K_4[TiSe_4]$  (5).

<b>Empirische Formel</b>	$K_4Se_4Ti$
<b>Molare Masse / <math>g \cdot mol^{-1}</math></b>	520,14
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Roter Block
<b>Kristallgröße / <math>mm^3</math></b>	$0,215 \times 0,123 \times 0,112$
<b>Kristallsystem</b>	kubisch
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{4}3n$
<b>a / Å</b>	13,2359(4)
<b>b / Å</b>	13,2359(4)
<b>c / Å</b>	13,2359(4)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90,0
<b><math>\beta</math> / Å</b>	90,0
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	2318,8(2)
<b>Z</b>	8
<b><math>\rho_{calc}</math> / <math>g \cdot cm^{-3}</math></b>	2,980
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Ag K $\alpha$ ( $\lambda = 0,56083$ )
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu/mm^{-1}</math></b>	7,696
<b>F(000)</b>	1872,0
<b>2<math>\theta</math> Bereich / °</b>	4,856 – 45,99
<b>Gemessene Reflexe</b>	84896
<b>Ind. Reflexe</b>	1099
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,0086
<b>Parameter/ Restraints</b>	28/ 0
<b>R(int)</b>	0,0635
<b>R<sub>1</sub> (<math>I &gt; 2\theta(I)</math>)</b>	0,0416
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1108
<b>GooF (alle Daten)</b>	1,154
<b>Max peak/ hole / <math>e \cdot \text{\AA}^{-3}</math></b>	0,74/–1,52

Tabelle 25: Kristallografische Daten der Verbindung Cs<sub>6</sub>[Ti<sub>2</sub>OS<sub>6</sub>] (6).

<b>Empirische Formel</b>	Cs <sub>6</sub> OS <sub>6</sub> Ti <sub>2</sub>
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	1101,62
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Gelber Block
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.13 × 0.113 × 0.1
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	C2/c
<b>a / Å</b>	17,1859(10)
<b>b / Å</b>	12,5346(6)
<b>c / Å</b>	9,2256(7)
<b>α / °</b>	90,0
<b>β / Å</b>	99,998(5)
<b>γ / °</b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	1957,2(2)
<b>Z</b>	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g·cm<sup>-3</sup></b>	3,739
<b>Strahlung (λ / Å)</b>	Ag Kα (λ = 0,56083)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	6,469
<b>F(000)</b>	1912,0
<b>2θ Bereich / °</b>	4,512 – 48,992
<b>Gemessene Reflexe.</b>	39930
<b>Ind. Reflexe</b>	3321
<b>Ind. Reflexe (I&gt;2σ(I))</b>	0,0088
<b>Parameter/ Restraints</b>	102/ 0
<b>R(int)</b>	0,0244
<b>R<sub>1</sub> (I&gt;2θ(I))</b>	0,0280
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,0579
<b>GooF (alle Daten)</b>	1,075
<b>Max peak/ hole /e·Å<sup>-3</sup></b>	2,72/-3,30

Tabelle 26: Kristallografische Daten der Verbindung  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OSe}_6]$  (7).

<b>Empirische Formel</b>	$\text{ORb}_6\text{Se}_6\text{Ti}_2$
<b>Molare Masse / <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	1098,38
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Rote Nadeln
<b>Kristallgröße / <math>\text{mm}^3</math></b>	$0,1 \times 0,043 \times 0,01$
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>a / Å</b>	9,4256(4)
<b>b / Å</b>	12,7951(5)
<b>c / Å</b>	17,3818(6)
<b><math>\alpha / ^\circ</math></b>	90,0
<b><math>\beta / ^\circ</math></b>	97,003(3)
<b><math>\gamma / ^\circ</math></b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	2080,63(14)
<b>Z</b>	4
<b><math>\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b>	3,506
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Ag K $\alpha$ ( $\lambda = 0,56083$ )
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu/\text{mm}^{-1}</math></b>	13,400
<b>F(000)</b>	1912,0
<b>2<math>\theta</math> Bereich /°</b>	4,256 – 48,994
<b>Gemessene Reflexe</b>	71229
<b>Ind. Reflexe</b>	7035
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,0285
<b>Parameter/ Restraints</b>	172/ 6
<b>R(int)</b>	0,0609
<b>R<sub>1</sub> (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,1324
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1887
<b>Goof (alle Daten)</b>	1,275
<b>Max peak/ hole / <math>\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}</math></b>	3.71/−4.10

Tabelle 27: Kristallografische Daten der Verbindung  $\text{Rb}_6[\text{Ti}_2\text{OTe}_6]$  (8).

<b>Empirische Formel</b>	$\text{Rb}_6\text{OTi}_2\text{Te}_6$
<b>Molare Masse / <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	1390,22
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Schwarzer Block
<b>Kristallgröße / <math>\text{mm}^3</math></b>	$0,1 \times 0,073 \times 0,02$
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$
<b>a / Å</b>	9,5294(7)
<b>b / Å</b>	13,4895(15)
<b>c / Å</b>	9,8319(8)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90,0
<b><math>\beta</math> / Å</b>	111,735(6)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	1174,01(19)
<b>Z</b>	2
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / <math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b>	3,933
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Ag K $\alpha$ ( $\lambda = 0,56083$ )
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu/\text{mm}^{-1}</math></b>	10,756
<b><math>F(000)</math></b>	1172,0
<b><math>2\theta</math> Bereich / °</b>	4,25 – 47,998
<b>Gemessene Reflexe</b>	45950
<b>Ind. Reflexe</b>	3741
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0.0335
<b>Parameter/ Restraints</b>	71/ 0
<b><math>R(\text{int})</math></b>	0,0771
<b><math>R_1</math> (<math>I &gt; 2\theta(I)</math>)</b>	0,0428
<b><math>wR_2</math> (alle Daten)</b>	0,0887
<b>GooF (alle Daten)</b>	1,141
<b>Max peak/ hole / <math>\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}</math></b>	1,96/-2,11

Tabelle 28: Kristallografische Daten der Verbindung (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)Br.

<b>Empirische Formel</b>	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>2</sub>
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	275,23
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Farblose Nadeln
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.038 × 0.039 × 0.169
<b>Kristallsystem</b>	orthorombisch
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<b>a / Å</b>	10,37880(10)
<b>b / Å</b>	11,1258(2)
<b>c / Å</b>	12,5374(2)
<b>α / Å</b>	90,0
<b>β / Å</b>	90,0
<b>γ / Å</b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	1447,72(4)
<b>Z</b>	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g·cm<sup>-3</sup></b>	1,263
<b>Strahlung (λ / Å)</b>	Cu-Kα (1,54186)
<b>Temperatur (K)</b>	100 K
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	3,658
<b>F(000)</b>	576
<b>2θ Bereich /°</b>	5,316 – 67,686
<b>Gemessene Reflexe</b>	25290
<b>Ind. Reflexe</b>	2803
<b>Ind. Reflexe (I&gt;2σ(I))</b>	2609
<b>Parameter/ Restraints</b>	140/ 0
<b>R(int)</b>	0,0453
<b>R<sub>1</sub> (I&gt;2θ(I))</b>	0,0392
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1333
<b>GooF (alle Daten)</b>	1,109
<b>Flack Parameter</b>	–1.17(8)
<b>Max peak/ hole / e·Å<sup>-3</sup></b>	0,403/–0,680



Tabelle 29: Kristallografische Daten der Verbindung (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)Br.

<b>Empirische Formel</b>	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Br
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	303,28
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Farblose Nadeln
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.23 × 0.18 × 0.11
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$
<b>a / Å</b>	8,8924(16)
<b>b / Å</b>	13,793(3)
<b>c / Å</b>	14,286(3)
<b><math>\alpha</math> / Å</b>	113,979(13)
<b><math>\beta</math> / Å</b>	90,289(14)
<b><math>\gamma</math> / Å</b>	93,083(14)
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	1597,9(5)
<b>Z</b>	4
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / g·cm<sup>-3</sup></b>	1,261
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Cu-K $\alpha$ (1,54186)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu</math>/mm<sup>-1</sup></b>	3,360
<b><i>F</i>(000)</b>	640,0
<b>2<math>\theta</math> Bereich /°</b>	7,518 – 152,526
<b>Gemessene Reflexe</b>	31214
<b>Ind. Reflexe</b>	6503
<b>Ind. Reflexe (<i>I</i>&gt;2<math>\sigma</math>(<i>I</i>))</b>	4395
<b>Parameter/ Restraints</b>	313/ 0
<b><i>R</i>(int)</b>	0,0720
<b><i>R</i><sub>1</sub> (<i>I</i>&gt;2<math>\theta</math>(<i>I</i>))</b>	0,0602
<b>w<i>R</i><sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1750
<b>GooF (alle Daten)</b>	1,006
<b>Max peak/ hole /e·Å<sup>-3</sup></b>	0,85/–0,81

Tabelle 30: Kristallografische Daten der Verbindung  $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPropyl)_4]$ .

<b>Empirische Formel</b>	$C_{48}H_{84}N_8O_4S_{20}Sn_{10}$
<b>Molare Masse / <math>g \cdot mol^{-1}</math></b>	2665,33
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Farbloses Plättchen
<b>Kristallgröße / <math>mm^3</math></b>	$0,092 \times 0,067 \times 0,02$
<b>Kristallsystem</b>	Tetragonal
<b>Raumgruppe</b>	$I\bar{4}2d$
<b>a / Å</b>	19,9274(11)
<b>b / Å</b>	19,9274(11)
<b>c / Å</b>	26,2914(18)
<b><math>\alpha</math> / Å</b>	90,0
<b><math>\beta</math> / Å</b>	90,0
<b><math>\gamma</math> / Å</b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	10440,3(14)
<b>Z</b>	4
<b><math>\rho_{calc}</math> / <math>g \cdot cm^{-3}</math></b>	1,696
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Cu-K $\alpha$ (1,54186)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu/mm^{-1}</math></b>	22,695
<b>F(000)</b>	5120,0
<b>2<math>\theta</math> Bereich /°</b>	5,564 – 152,496
<b>Gemessene Reflexe</b>	102797
<b>Ind. Reflexe</b>	5441
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	4501
<b>Parameter/ Restraints</b>	210/ 49
<b>R(int)</b>	0,0673
<b><math>R_1</math> (<math>I &gt; 2\theta(I)</math>)</b>	0,0371
<b><math>wR_2</math> (alle Daten)</b>	0,0944
<b>GooF (alle Daten)</b>	0,936
<b>Hooft</b>	0,016(5)
<b>Flack Parameter</b>	0,031(6)
<b>Max peak/ hole / <math>e \cdot \text{\AA}^{-3}</math></b>	0,51/–0,96

Tabelle 31: Kristallografische Daten der Verbindung (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im)<sub>7</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SButyl)<sub>4</sub>]Br<sub>3</sub>.

<b>Empirische Formel</b>	C <sub>49,88</sub> H <sub>73</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>9,50</sub> O <sub>4</sub> S <sub>20</sub> Sn <sub>10</sub>
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	2857,59
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Farbloses Plättchen
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.138 x 0.223 x 0.236
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$
<b>a / Å</b>	23,2642(2)
<b>b / Å</b>	23,2721(2)
<b>c / Å</b>	28,5167(3)
<b><math>\alpha</math> / Å</b>	83,3330(10)
<b><math>\beta</math> / Å</b>	83,4310(10)
<b><math>\gamma</math> / Å</b>	80,9970(10)
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	15072,8(2)
<b>Z</b>	4
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / g·cm<sup>-3</sup></b>	1,259
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Cu-K $\alpha$ (1,54186)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu</math>/mm<sup>-1</sup></b>	16,358
<b><i>F</i>(000)</b>	5443
<b>2<math>\theta</math> Bereich /°</b>	2,924 – 67,686
<b>Gemessene Reflexe</b>	311345
<b>Ind. Reflexe</b>	60905
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	26906
<b>Parameter/ Restraints</b>	1413/ 0
<b><i>R</i>(int)</b>	0,0546
<b><i>R</i><sub>1</sub> (<math>I &gt; 2\theta(I)</math>)</b>	0,0688
<b><i>wR</i><sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,2197
<b>GooF (alle Daten)</b>	0,845
<b>Max peak/ hole / e·Å<sup>-3</sup></b>	1,235/–0,903

Tabelle 32: Kristallografische Daten der Verbindung  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SButyl)_4]Br_2$ .

<b>Empirische Formel</b>	$C_{88}H_{159,8}Br_2N_{12}O_4S_{20}Sn_{10}$
<b>Molare Masse / <math>g \cdot mol^{-1}</math></b>	3437,99
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Farbloses Plättchen
<b>Kristallgröße / <math>mm^3</math></b>	0,086 x 0,092 x 0,101
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{1}$
<b>a / Å</b>	15,9784(3)
<b>b / Å</b>	15,9536(2)
<b>c / Å</b>	26,3430(4)
<b><math>\alpha</math> / Å</b>	97,4140(10)
<b><math>\beta</math> / Å</b>	97,4030(10)
<b><math>\gamma</math> / Å</b>	89,9570(10)
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	6602,66(18)
<b>Z</b>	2
<b><math>\rho_{calc}</math> / <math>g \cdot cm^{-3}</math></b>	1,729
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Cu-K $\alpha$ (1,54186)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu/mm^{-1}</math></b>	18,79
<b>F(000)</b>	3388
<b>2<math>\theta</math> Bereich /°</b>	2,789 – 67,686
<b>Gemessene Reflexe</b>	121129
<b>Ind. Reflexe</b>	25164
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	15461
<b>Parameter/ Restraints</b>	1381/ 0
<b>R(int)</b>	0,0739
<b><math>R_1</math> (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,0487
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1424
<b>GooF (alle Daten)</b>	0,940
<b>Max peak/ hole / <math>e \cdot \text{\AA}^{-3}</math></b>	0,907/–1,433

Tabelle 33: Kristallografische Daten der Verbindung (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)<sub>4</sub>[Sn<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>16</sub>(SPentyl)<sub>4</sub>].

Empirische Formel	C <sub>49,67</sub> H <sub>56,06</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S <sub>20</sub> Sn <sub>10</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	2668.98
Kristallfarbe & -form	Farbloses Plättchen
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,24 × 0,18 × 0,01
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a / Å	19,5954(4)
b / Å	19,2861(5)
c / Å	19,7915(5)
$\alpha$ / Å	99,744(2)
$\beta$ / Å	112,258(2)
$\gamma$ / Å	110,568(2)
V / Å <sup>3</sup>	6073,7(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1,459
Strahlung ( $\lambda$ / Å)	Cu-K $\alpha$ (1,54186)
Temperatur (K)	100
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	19,512
<i>F</i> (000)	2542,0
2 $\theta$ Bereich /°	5,586 – 135
Gemessene Reflexe	135107
Ind. Reflexe	21685
Ind. Reflexe ( <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	10202
Parameter/ Restraints	741/ 233
<i>R</i> (int)	0,0604
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> >2 $\theta$ ( <i>I</i> ))	0,0524
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1632
GooF (alle Daten)	0,824
Max peak/ hole /e·Å <sup>-3</sup>	0,81/–0,86

Tabelle 34: Kristallografische Daten der Verbindung  $(C_6C_1C_6Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SHexyl)_4]$ .

<b>Empirische Formel</b>	$C_{68.5}H_{97.34}N_8O_4S_{20}Sn_{10}$
<b>Molare Masse / <math>g \cdot mol^{-1}</math></b>	2924,97
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Farbloses Plättchen
<b>Kristallgröße / <math>mm^3</math></b>	$0.023 \times 0.02 \times 0.01$
<b>Kristallsystem</b>	Triklin
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{1}$
<b>a / Å</b>	18,7606(17)
<b>b / Å</b>	20,0088(19)
<b>c / Å</b>	21,1091(19)
<b><math>\alpha</math> / Å</b>	99,505(7)
<b><math>\beta</math> / Å</b>	115,794(7)
<b><math>\gamma</math> / Å</b>	110,290(7)
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	6205,5(11)
<b>Z</b>	2
<b><math>\rho_{calc}</math> / <math>g \cdot cm^{-3}</math></b>	1,565
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Cu-K $\alpha$ (1,54186)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu/mm^{-1}</math></b>	19,152
<b>F(000)</b>	2833,0
<b>2<math>\theta</math> Bereich /°</b>	5,646 – 153,212
<b>Gemessene Reflexe</b>	125372
<b>Ind. Reflexe</b>	25303
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	13000
<b>Parameter/ Restraints</b>	902/ 68
<b>R(int)</b>	0,0539
<b><math>R_1</math> (<math>I &gt; 2\theta(I)</math>)</b>	0,0456
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1364
<b>GooF (alle Daten)</b>	0,842
<b>Max peak/ hole / <math>e \cdot \text{Å}^{-3}</math></b>	0,96/–0,80

Tabelle 35: Kristallografische Daten der Verbindung (Cat)<sub>24</sub>[Ge<sub>24</sub>Sn<sub>36</sub>Se<sub>132</sub>].

Kristallfarbe & -form	Rote Blöcke
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0,01 × 0,1 × 0,03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / Å	39,9096
b / Å	40,1384
c / Å	39,6839
$\alpha$ / Å	90,585
$\beta$ / Å	89,859
$\gamma$ / Å	89,656
V / Å <sup>3</sup>	63565,3
Strahlung ( $\lambda$ / Å)	Ga K $\alpha$ ( $\lambda$ = 1,34143)
Temperatur (K)	180

Tabelle 36: Kristallografische Daten der Verbindung  $(\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{C}_4\text{Im})_2(\text{DMMP-H})_2[\text{Ge}_{1,4}\text{Sn}_{4,6}\text{Se}_{14}]$ .

<b>Empirische Formel</b>	$\text{C}_{48}\text{H}_{81}\text{Ge}_{1,4}\text{N}_6\text{O}_2\text{Se}_{14}\text{Sn}_{4,6}$
<b>Molare Masse / <math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math></b>	2527,22
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Oranges Plättchen
<b>Kristallgröße / <math>\text{mm}^3</math></b>	$0,1 \times 0,02 \times 0,01$
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$
<b>a / Å</b>	21,4018(10)
<b>b / Å</b>	14,0447(7)
<b>c / Å</b>	25,0262(12)
<b><math>\alpha</math> / Å</b>	90,0
<b><math>\beta</math> / Å</b>	101,929(2)
<b><math>\gamma</math> / Å</b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	7360,0(6)
<b>Z</b>	4
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / <math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></b>	2,281
<b>Strahlung (<math>\lambda</math> / Å)</b>	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0,71073$ )
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b><math>\mu/\text{mm}^{-1}</math></b>	9,063
<b><math>F(000)</math></b>	4711,0
<b><math>2\theta</math> Bereich /°</b>	4,038 – 50,836
<b>Gemessene Reflexe</b>	122373
<b>Ind. Reflexe</b>	13470
<b>Ind. Reflexe (<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>)</b>	0,078
<b>Parameter/ Restraints</b>	688/ 0
<b><math>R(\text{int})</math></b>	0,139
<b><math>R_1</math> (<math>I &gt; 2\theta(I)</math>)</b>	0,0477
<b><math>wR_2</math> (alle Daten)</b>	0,0934
<b>GooF (alle Daten)</b>	1,015
<b>Max peak/ hole / <math>\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}</math></b>	1,28 / -0,91



Tabelle 37: Kristallografische Daten der Verbindung (Cat)<sub>6</sub>[GeSn<sub>8</sub>Se<sub>21</sub>].

<b>Empirische Formel</b>	GeSe <sub>21</sub> Sn <sub>8</sub>
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	2680,27
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Orange Nadel
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0,01 × 0,01 × 0,01
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>
<b>a / Å</b>	16,628(3)
<b>b / Å</b>	19,998(3)
<b>c / Å</b>	16,917(2)
<b>α / Å</b>	90,0
<b>β / Å</b>	90,216
<b>γ / Å</b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	5625,6(15)
<b>Z</b>	2
<b>ρ<sub>calc</sub> / g·cm<sup>-3</sup></b>	1,582
<b>Strahlung (λ / Å)</b>	Cu Kα (λ = 1,54186)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	21,953
<b>F(000)</b>	2292,0
<b>2θ Bereich /°</b>	5,224 – 124,538
<b>Gemessene Reflexe</b>	31894
<b>Ind. Reflexe</b>	8767
<b>Ind. Reflexe (I&gt;2σ(I))</b>	0,0512
<b>Parameter/ Restraints</b>	145/ 67
<b>R(int)</b>	0,1606
<b>R<sub>1</sub> (I&gt;2θ(I))</b>	0,0512
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1180
<b>GooF (alle Daten)</b>	0,675
<b>Δρ<sub>max</sub>, Δρ<sub>min</sub> / e·Å<sup>-3</sup></b>	1,14 / -1,04

Tabelle 38: Kristallografische Daten der Verbindung (Cat)<sub>2</sub>[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>].

<b>Empirische Formel</b>	C <sub>6</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	1036,89
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Orange block
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0,07 × 0,05 × 0,04
<b>Kristallsystem</b>	Trigonal
<b>Raumgruppe</b>	P-3
<b>a / Å</b>	13,8756(7)
<b>b / Å</b>	13,8756(7)
<b>c / Å</b>	9,6594(7)
<b>α / Å</b>	90,0
<b>β / Å</b>	90,0
<b>γ / Å</b>	120,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	1610,6(2)
<b>Z</b>	2
<b>ρ<sub>calc</sub> / g·cm<sup>-3</sup></b>	2,138
<b>Strahlung (λ / Å)</b>	Ga Kα (λ = 1,34143)
<b>Temperatur (K)</b>	180
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	18,561
<b>F(000)</b>	903,9
<b>2θ Bereich /°</b>	6,4 – 128,436
<b>Gemessene Reflexe</b>	18944
<b>Ind. Reflexe</b>	2700
<b>Ind. Reflexe (I&gt;2σ(I))</b>	0,0340
<b>Parameter/ Restraints</b>	103/ 60
<b>R(int)</b>	0,0287
<b>R<sub>1</sub> (I&gt;2θ(I))</b>	0,0340
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1047
<b>GooF (alle Daten)</b>	0,978
<b>Δρ<sub>max</sub>, Δρ<sub>min</sub> / e·Å<sup>-3</sup></b>	1,60 / -0,96

Tabelle 39: Kristallografische Daten der Verbindung (DMMP-H)4[Ge4Se10]

<b>Empirische Formel</b>	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> Ge <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>
<b>Molare Masse / g·mol<sup>-1</sup></b>	1536,62
<b>Kristallfarbe &amp; -form</b>	Gelber Block
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0,1 × 0,2 × 0,2
<b>Kristallsystem</b>	Tetragonal
<b>Raumgruppe</b>	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>amd</i>
<b>a / Å</b>	22,5436(14)
<b>b / Å</b>	22,5436(14)
<b>c / Å</b>	9,4860(8)
<b>α / Å</b>	90,0
<b>β / Å</b>	90,0
<b>γ / Å</b>	90,0
<b>V / Å<sup>3</sup></b>	4820,9(7)
<b>Z</b>	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g·cm<sup>-3</sup></b>	2,117
<b>Strahlung (λ / Å)</b>	Mo Kα (λ = 0,71073)
<b>Temperatur (K)</b>	100
<b>μ/mm<sup>-1</sup></b>	10,051
<b>F(000)</b>	2880,0
<b>2θ Bereich /°</b>	3,614 – 56,458
<b>Gemessene Reflexe</b>	12845
<b>Ind. Reflexe</b>	1552
<b>Ind. Reflexe (I&gt;2σ(I))</b>	0,0550
<b>Parameter/ Restraints</b>	47/ 0
<b>R(int)</b>	0,0654
<b>R<sub>1</sub> (I&gt;2θ(I))</b>	0,0425
<b>wR<sub>2</sub> (alle Daten)</b>	0,1354
<b>GooF (alle Daten)</b>	0,824
<b>Δρ<sub>max</sub>, Δρ<sub>min</sub> / e·Å<sup>-3</sup></b>	0,62/-0,38



## 6.3 P-XRD

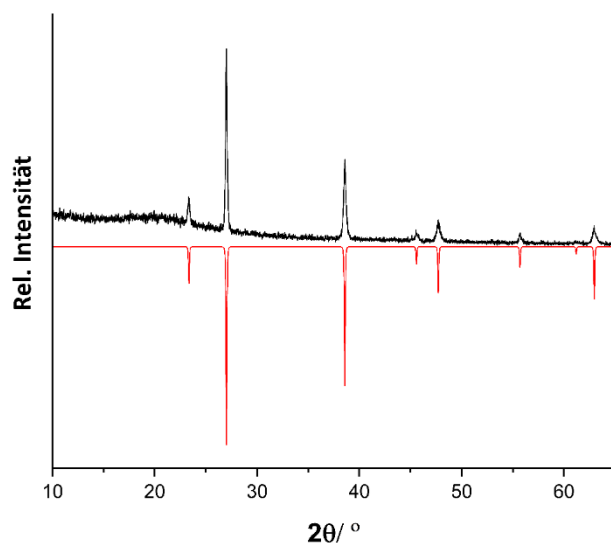


Abbildung 86: P-XRD vom weißen Feststoff nach der Reaktion von  $\text{K}_4[\text{SnS}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})\text{Br}$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD (rot) von KBr.

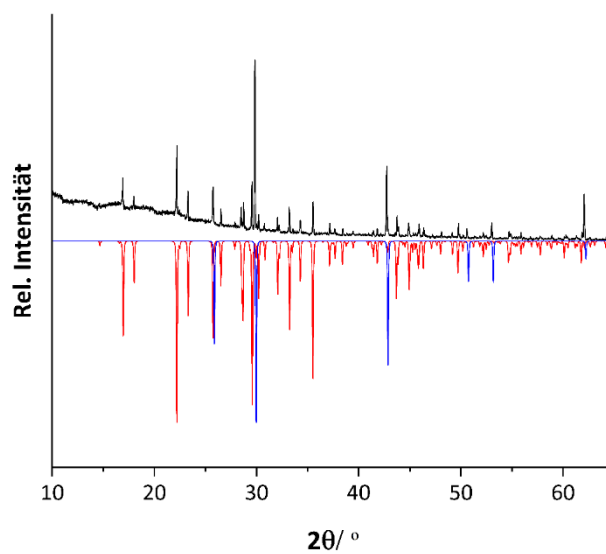


Abbildung 87: P-XRD vom weißen Feststoff nach der Reaktion von  $\text{Na}_4[\text{SnS}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  mit  $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})\text{Br}$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von NaBr (blau) und  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (rot).

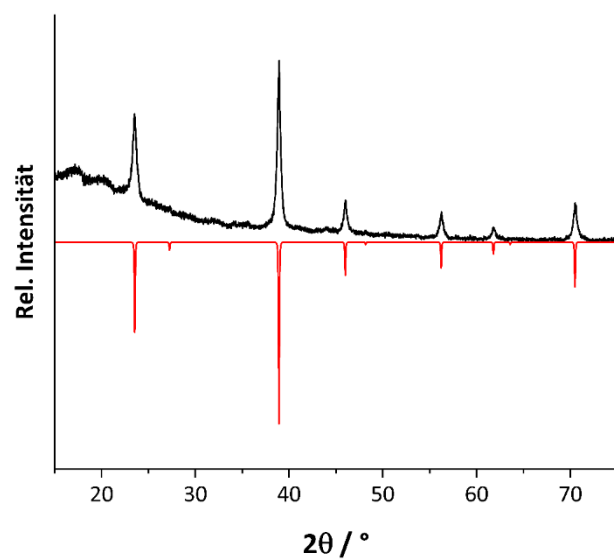


Abbildung 88: P-XRD von  $\text{Na}_2\text{S}$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $\text{Na}_2\text{S}$  (rot).

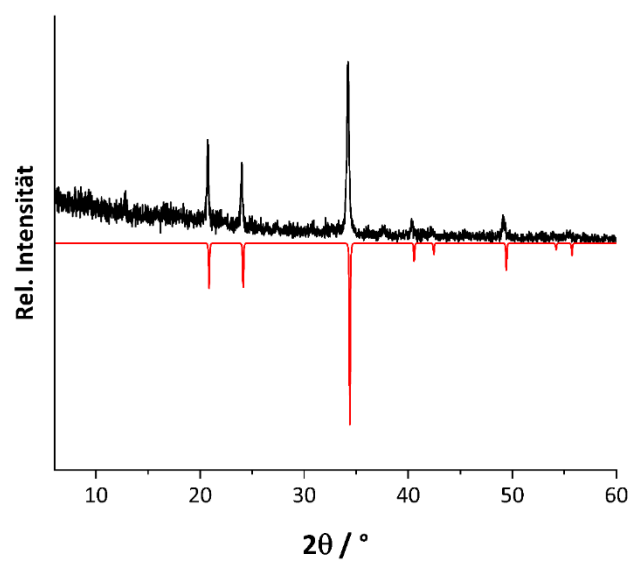


Abbildung 89: P-XRD von  $\text{K}_2\text{S}$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $\text{K}_2\text{S}$  (rot).

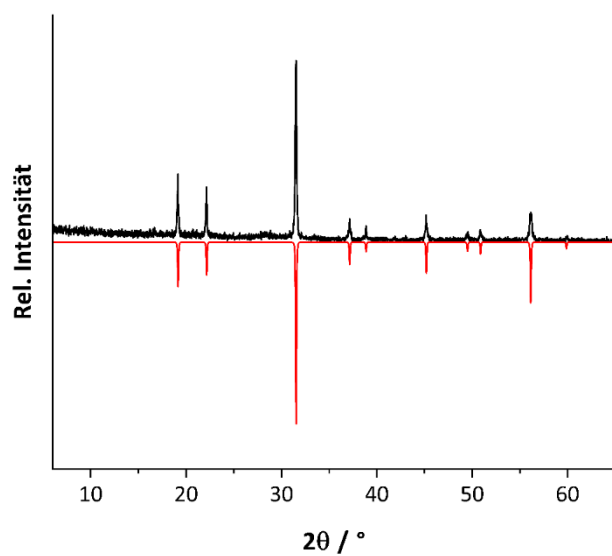


Abbildung 90: P-XRD von  $\text{Rb}_2\text{S}$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $\text{Rb}_2\text{S}$  (rot).

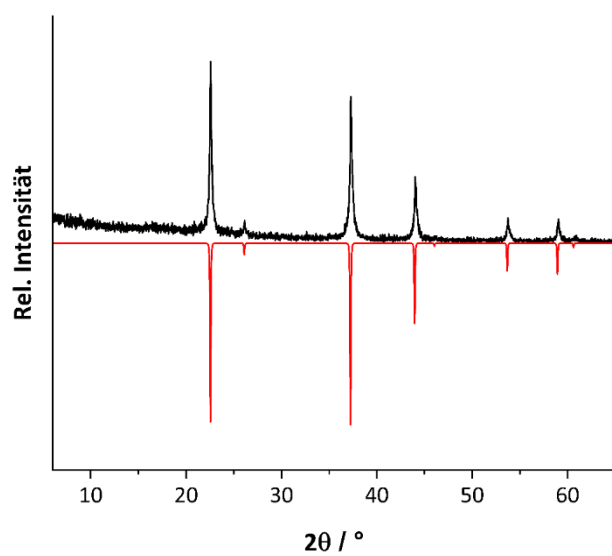


Abbildung 91: P-XRD von  $\text{Na}_2\text{Se}$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $\text{Na}_2\text{Se}$  (rot).

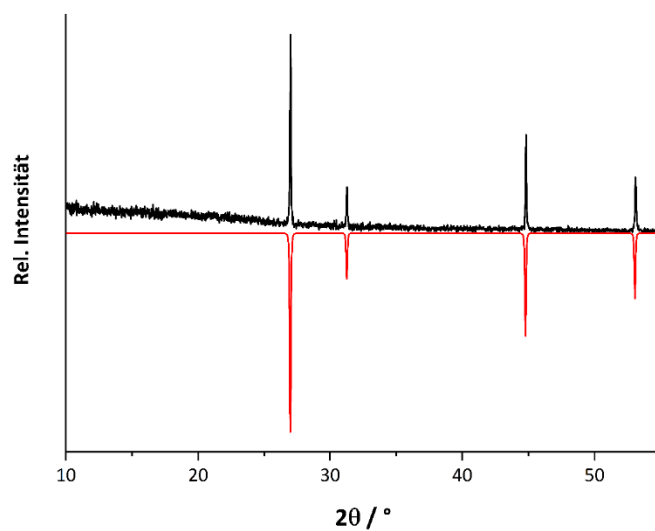


Abbildung 92: P-XRD von  $\text{K}_2\text{Se}$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $\text{K}_2\text{Se}$  (rot).

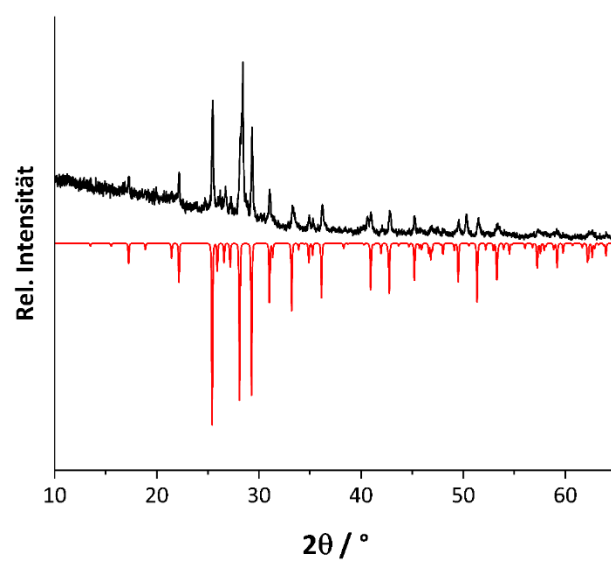


Abbildung 93: P-XRD von  $\text{Rb}_2\text{Se}_2$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $\text{Rb}_2\text{Se}_2$  (rot).



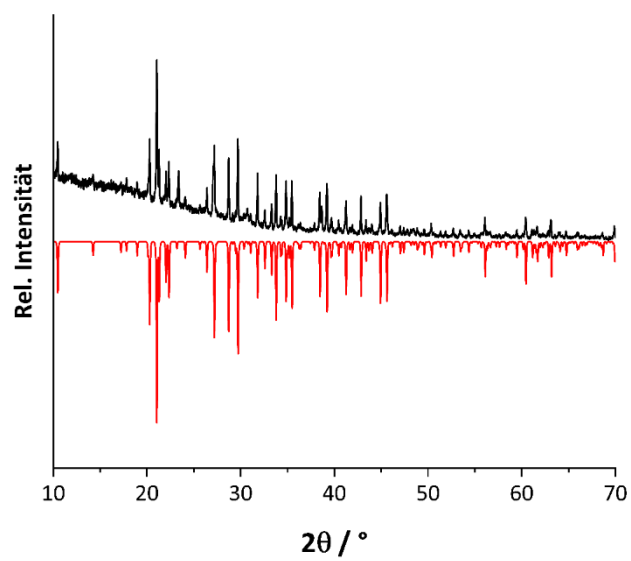


Abbildung 94: P-XRD von  $\text{Rb}_2\text{Te}_2$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $\text{Rb}_2\text{Te}_2$  (rot).

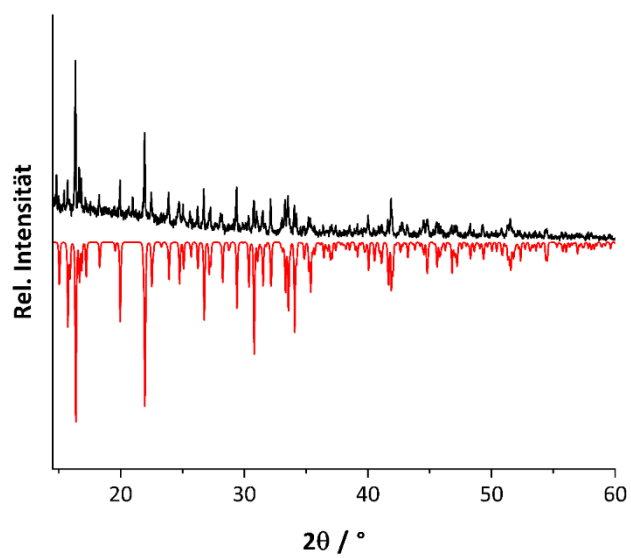


Abbildung 95: P-XRD von  $\text{Na}_4[\text{SnS}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $\text{Na}_4[\text{SnS}_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (rot).

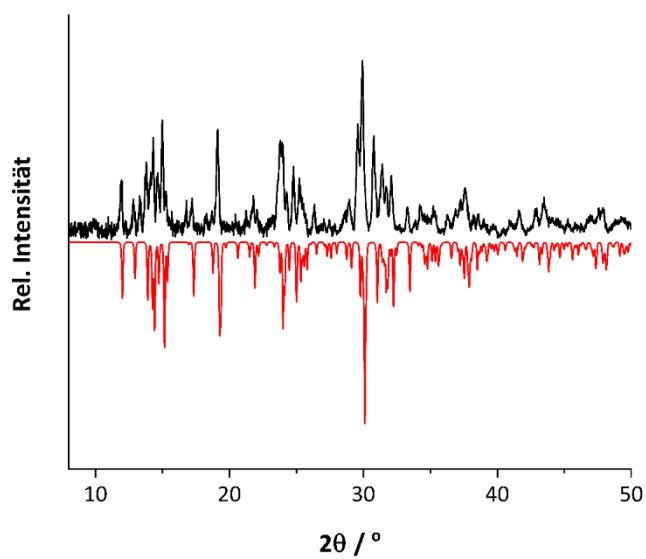


Abbildung 96: P-XRD von  $K_4[SnS_4] \cdot 4H_2O$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $K_4[SnS_4] \cdot 4H_2O$  (rot).

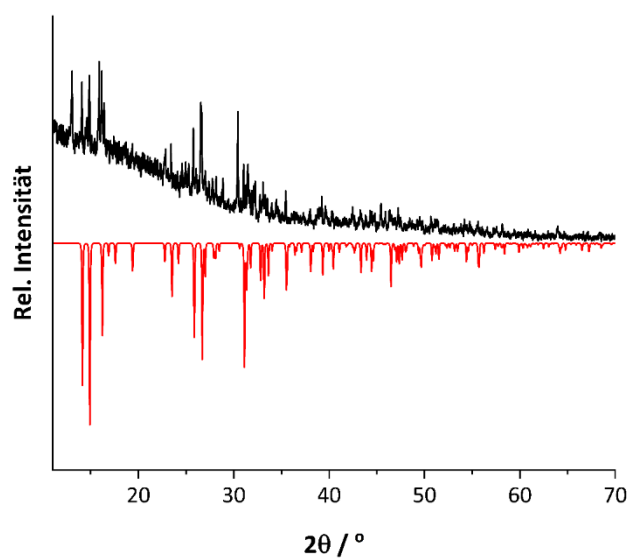


Abbildung 97: P-XRD von  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$  (schwarz) verglichen mit einem simulierten P-XRD von  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$  (rot).

## 6.4 Massenspektroskopie

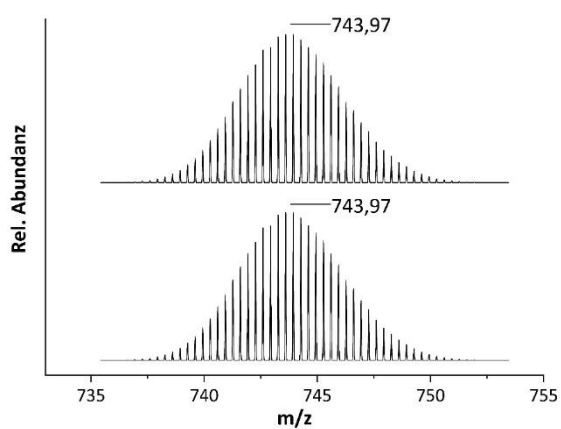


Abbildung 98: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(-)-Spektrum von Verbindung 9 von 735–755  $m/z$ , simuliertes Isotopenmuster (oben) für  $\{(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_3\text{Im})[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPR})_4]\}^{3-}$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).

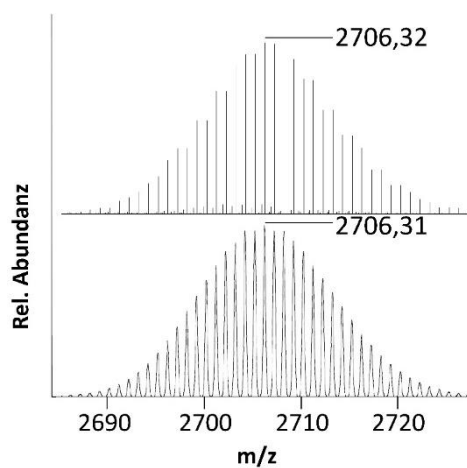


Abbildung 99: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(-)-Spektrum von Verbindung 10b von 2690–2735  $m/z$ , simuliertes Isotopenmuster (oben) für  $\{(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})_3[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBu})_4]\}^-$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).

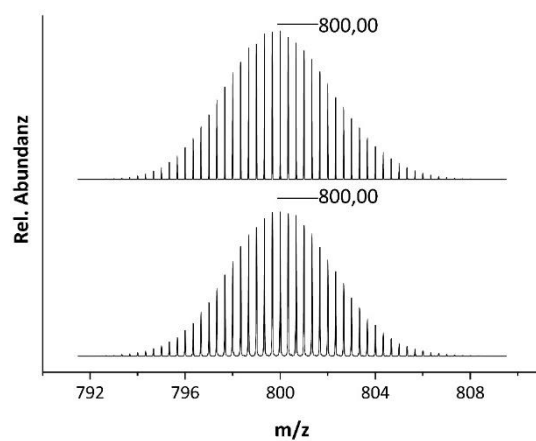


Abbildung 100: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(-)-Spektrum von Verbindung 11 von 790–810  $m/z$ , simuliertes Isotopenmuster (oben) für  $\{[(C_5C_1C_5Im)[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]]^{3-}\}$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).

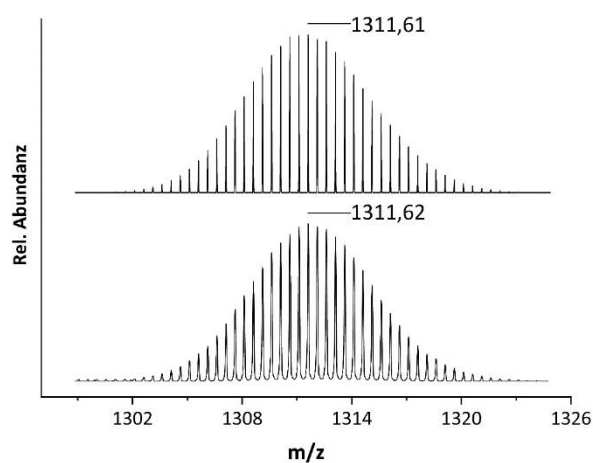


Abbildung 101: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(-)-Spektrum von Verbindung 11 von 1300–1326  $m/z$ , simuliertes Isotopenmuster (oben) für  $\{[(C_5C_1C_5Im)_2[Sn_{10}O_4S_{16}(SPen)_4]]^{2-}\}$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).

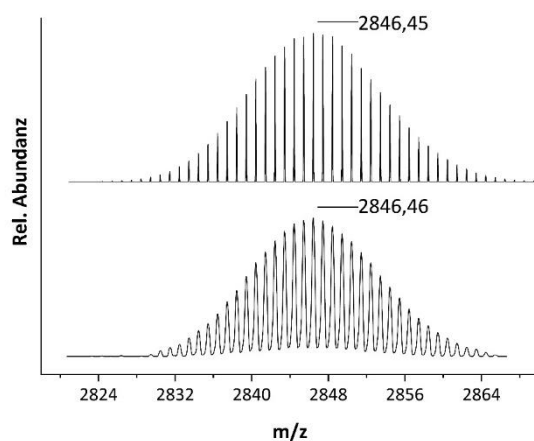


Abbildung 102: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(–)-Spektrum von Verbindung 11 von 2824–2865 m/z, simuliertes Isotopenmuster (oben) für  $\{(\text{C}_5\text{C}_1\text{C}_5\text{Im})_3[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPen})_4]\}^-$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).

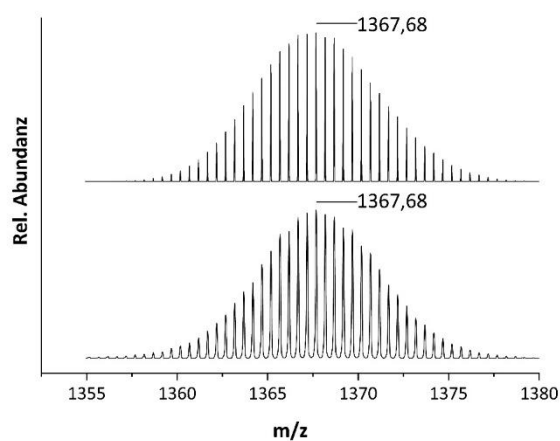
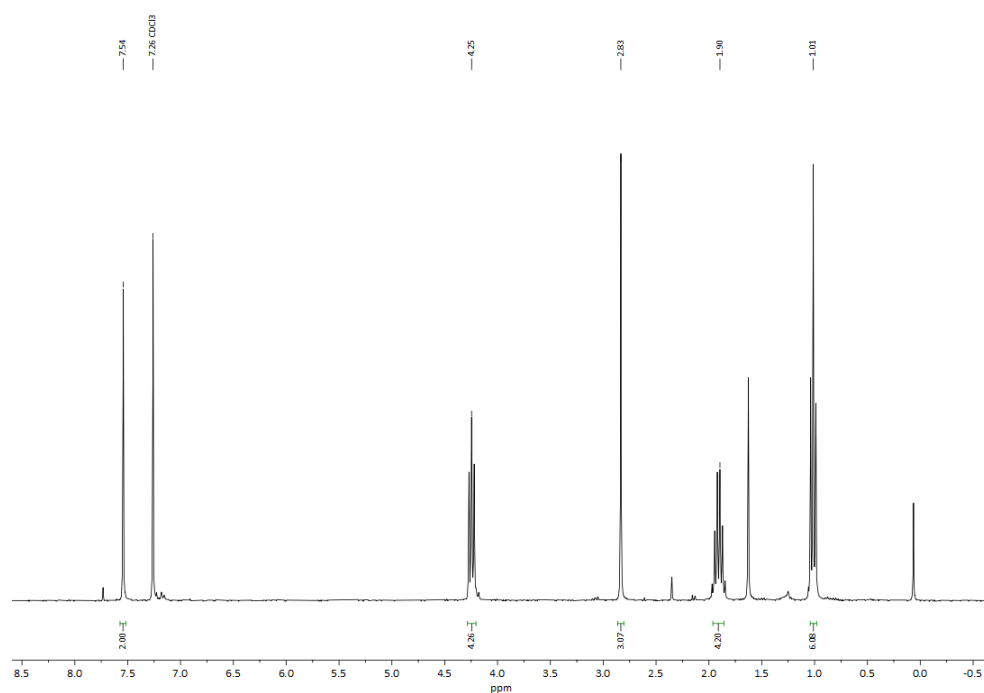
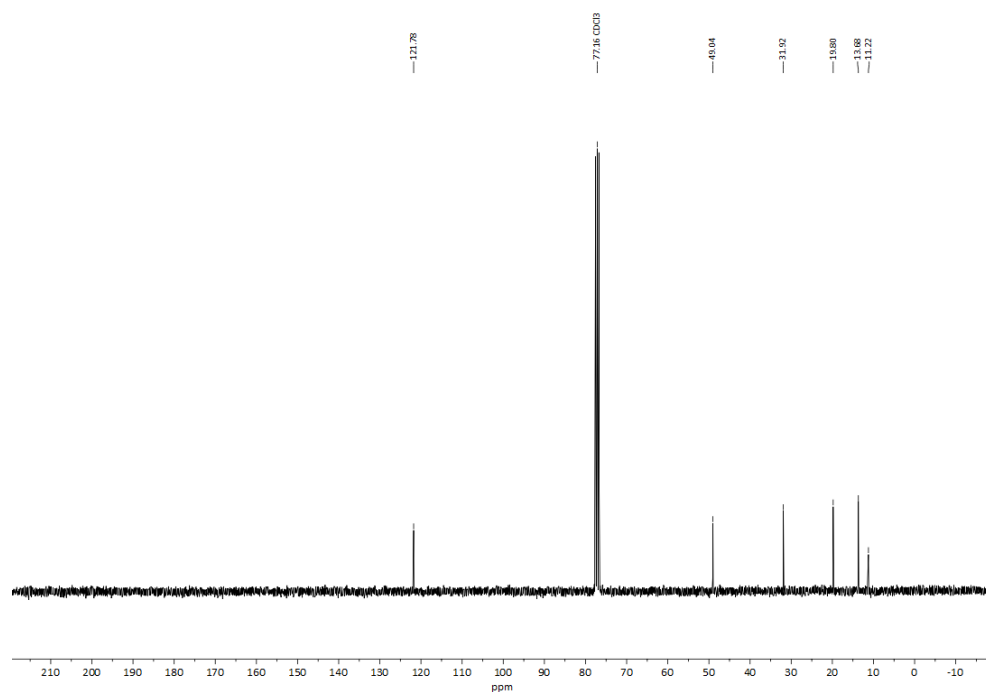


Abbildung 103: Ausschnitt aus dem hochaufgelösten ESI(–)-Spektrum von Verbindung 12 von 1355–1380 m/z, simuliertes Isotopenmuster (oben) für  $\{(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_2[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SHex})_4]\}^{2-}$ , gemessenes Isotopenmuster (unten).

## 6.5 NMR

Abbildung 104: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>Im)Br in CDCl<sub>3</sub>. In rot hervorgehoben ist die Verunreinigung.Abbildung 105: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>C<sub>3</sub>Im)Br in CDCl<sub>3</sub>.

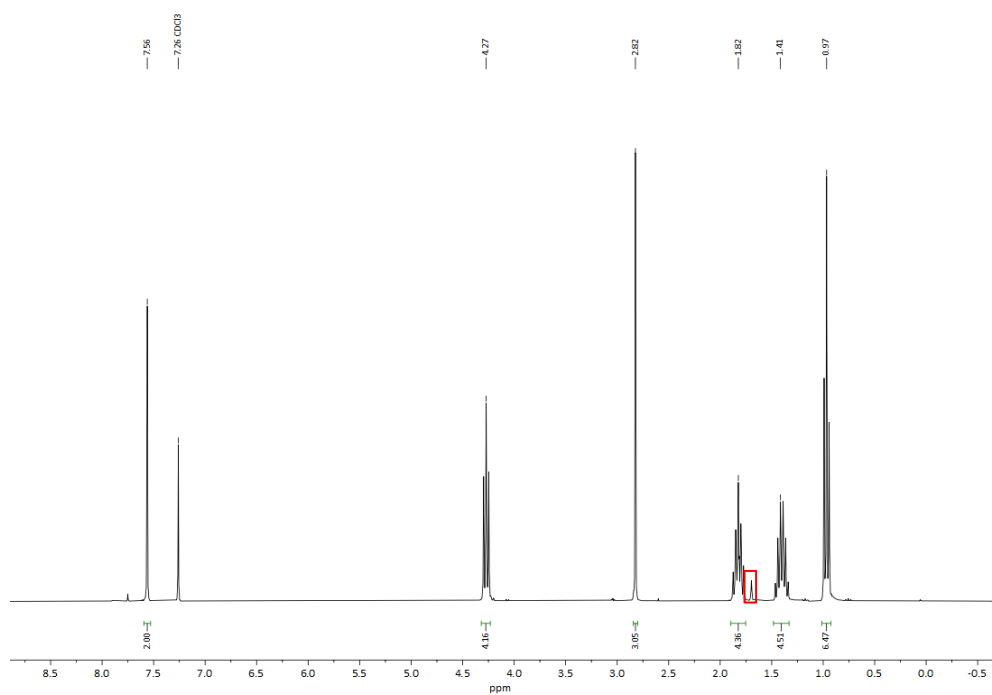


Abbildung 106:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})\text{Br}$  in  $\text{CDCl}_3$ . In rot hervorgehoben ist die Verunreinigung.

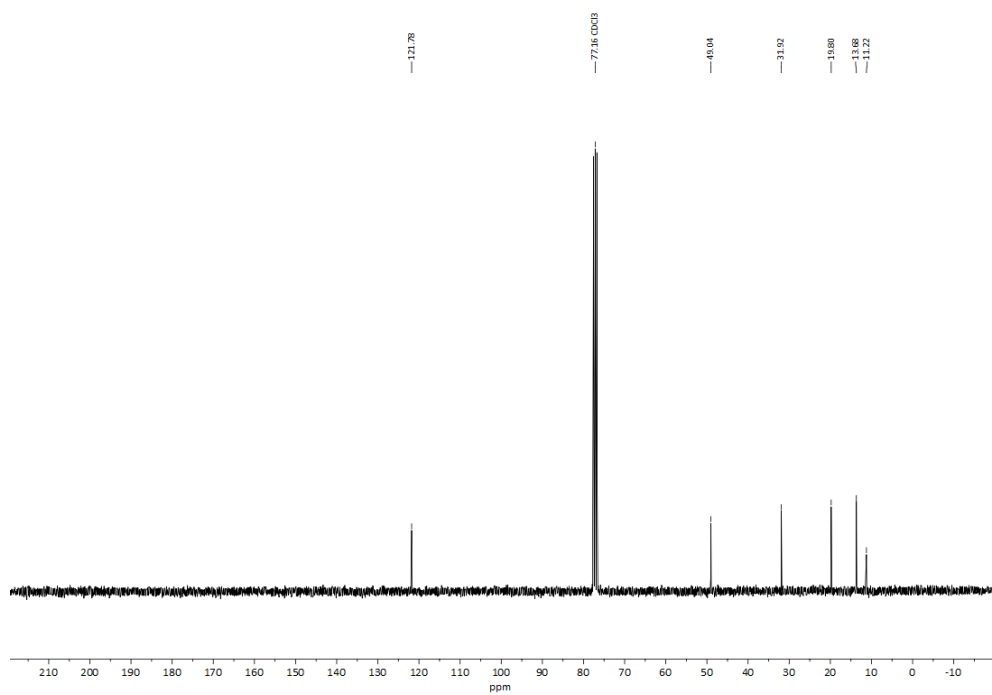
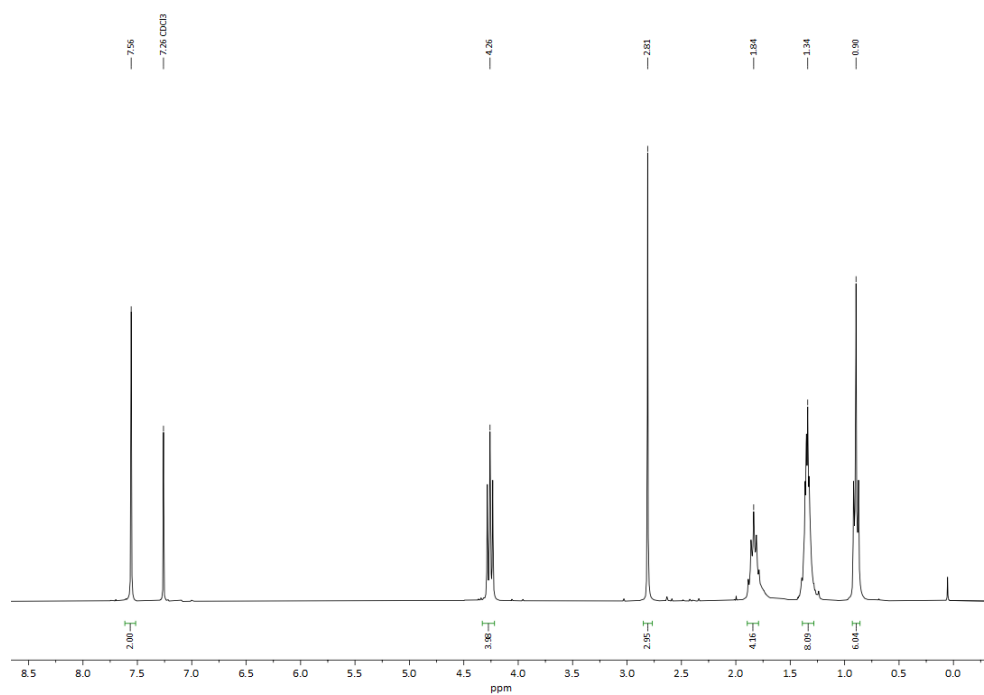
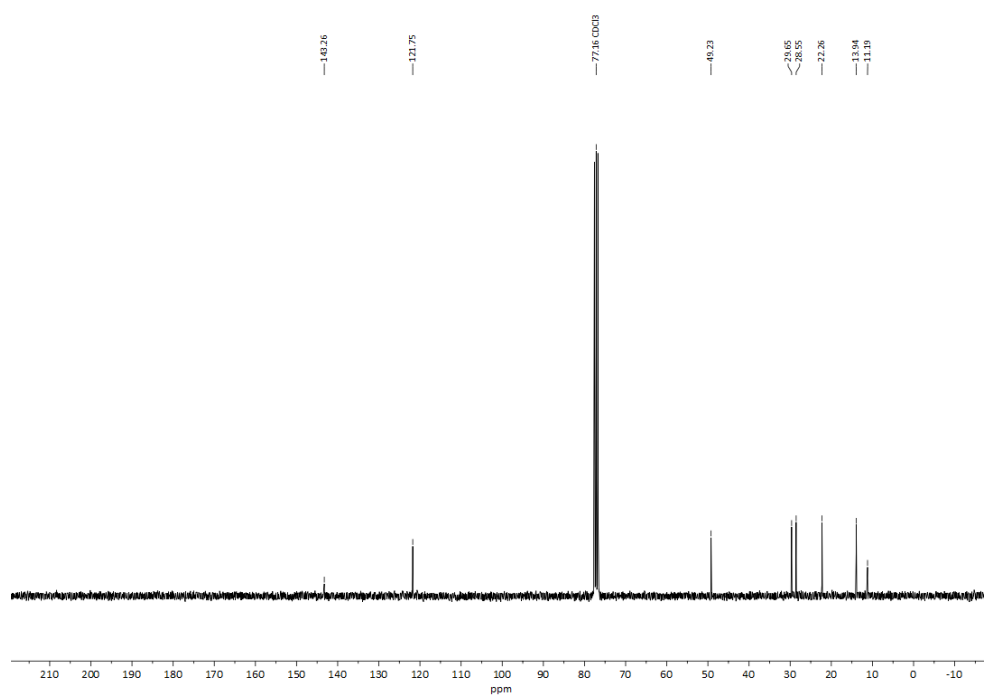


Abbildung 107:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})\text{Br}$  in  $\text{CDCl}_3$ .

Abbildung 108: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)Br in CDCl<sub>3</sub>.Abbildung 109: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von (C<sub>5</sub>C<sub>1</sub>C<sub>5</sub>Im)Br in CDCl<sub>3</sub>.



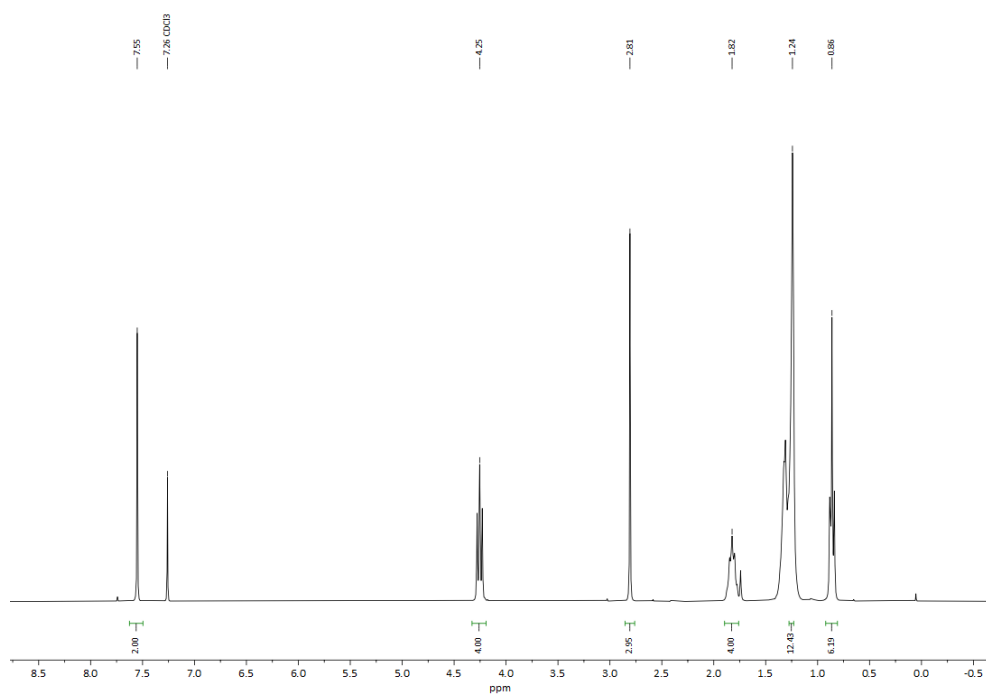


Abbildung 110: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)Br in CDCl<sub>3</sub>. In rot hervorgehoben ist die Verunreinigung.

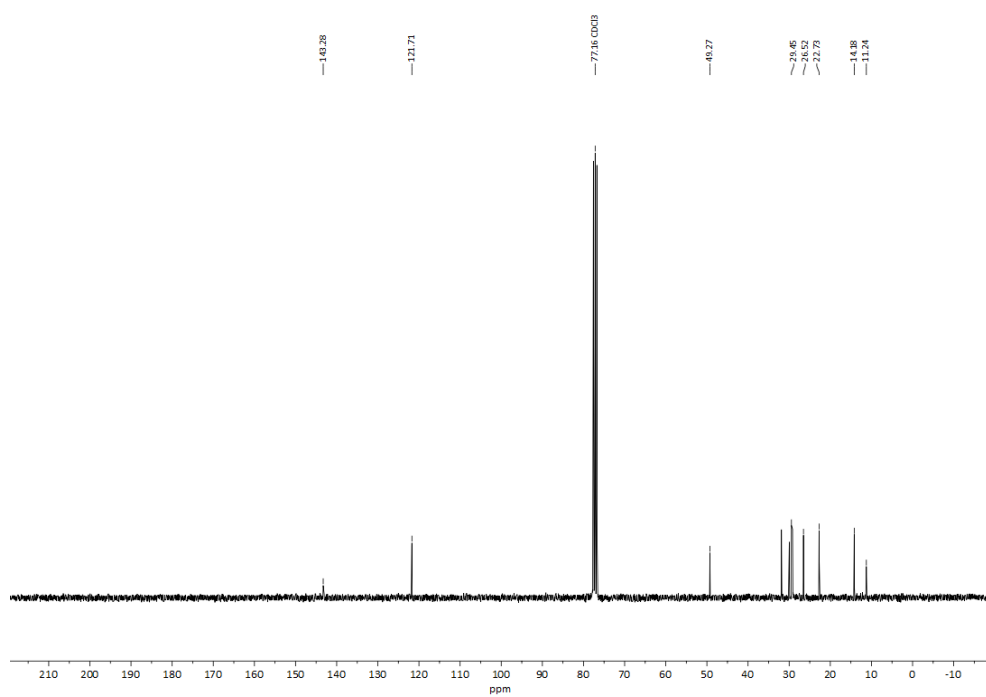


Abbildung 111: <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>C<sub>6</sub>Im)Br in CDCl<sub>3</sub>.

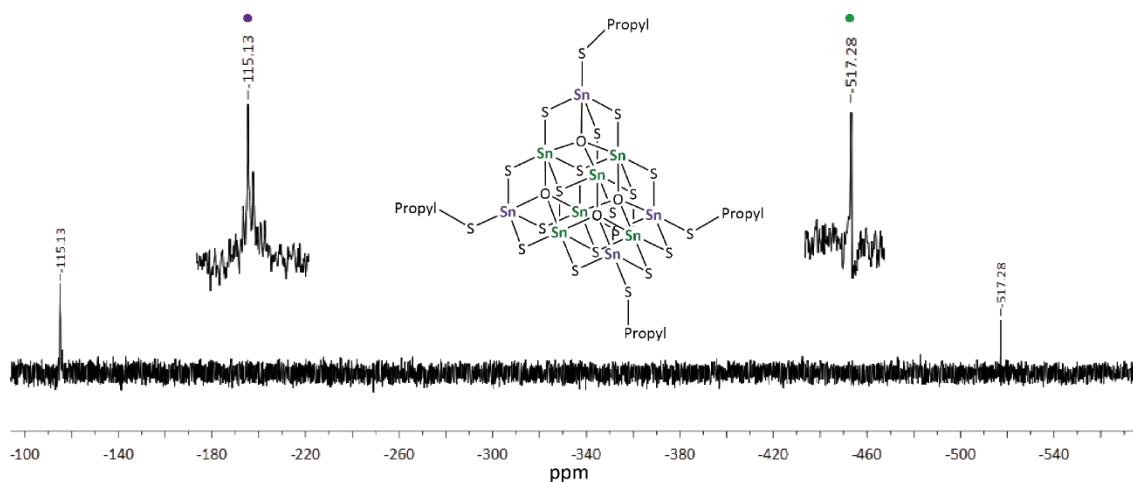


Abbildung 112:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von einer Lösung der Kristalle der Verbindung 9 in Acetonitril. Die oberen Signale sind ein Ausschnitt aus den relevanten Bereichen des NMR-Spektrums. Die unterschiedlichen Farben zeigen die unterschiedlich koordinierten Sn-Atome ( $\text{Sn}^A$  und  $\text{Sn}^B$ ).

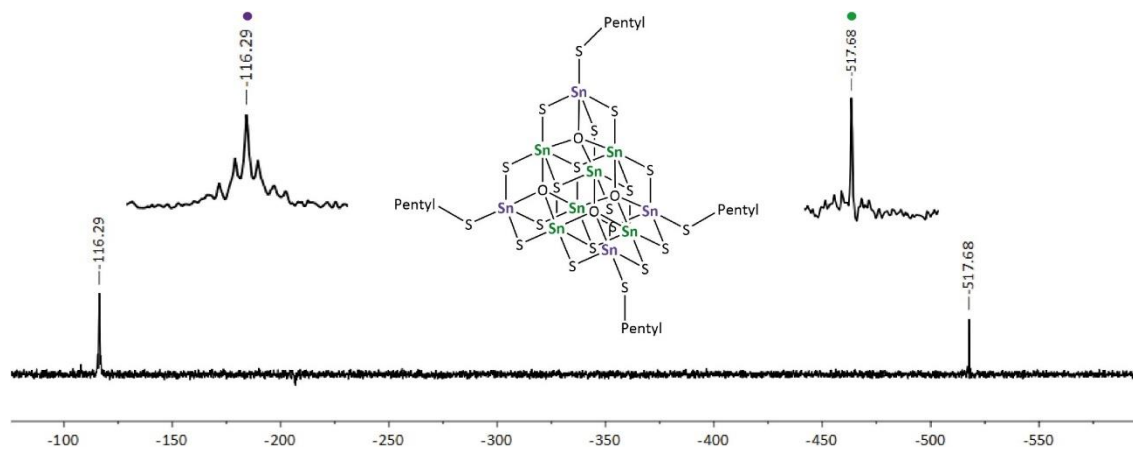


Abbildung 113:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von einer Lösung der Kristalle der Verbindung 12 in Acetonitril. Die oberen Signale sind ein Ausschnitt aus den relevanten Bereichen des NMR-Spektrums. Die unterschiedlichen Farben zeigen die unterschiedlich koordinierten Sn-Atome ( $\text{Sn}^A$  und  $\text{Sn}^B$ ).

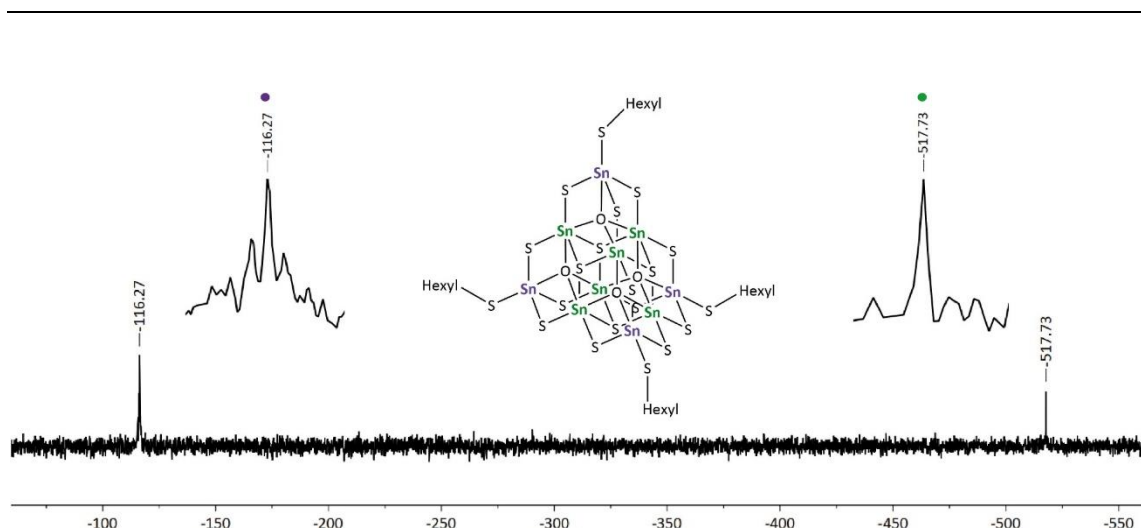


Abbildung 114:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von einer Lösung der Kristalle der Verbindung 13 in Acetonitril. Die oberen Signale sind ein Ausschnitt aus den relevanten Bereichen des NMR-Spektrums. Die unterschiedlichen Farben zeigen die unterschiedlich koordinierten Sn-Atome ( $\text{Sn}^{\text{A}}$  und  $\text{Sn}^{\text{B}}$ ).

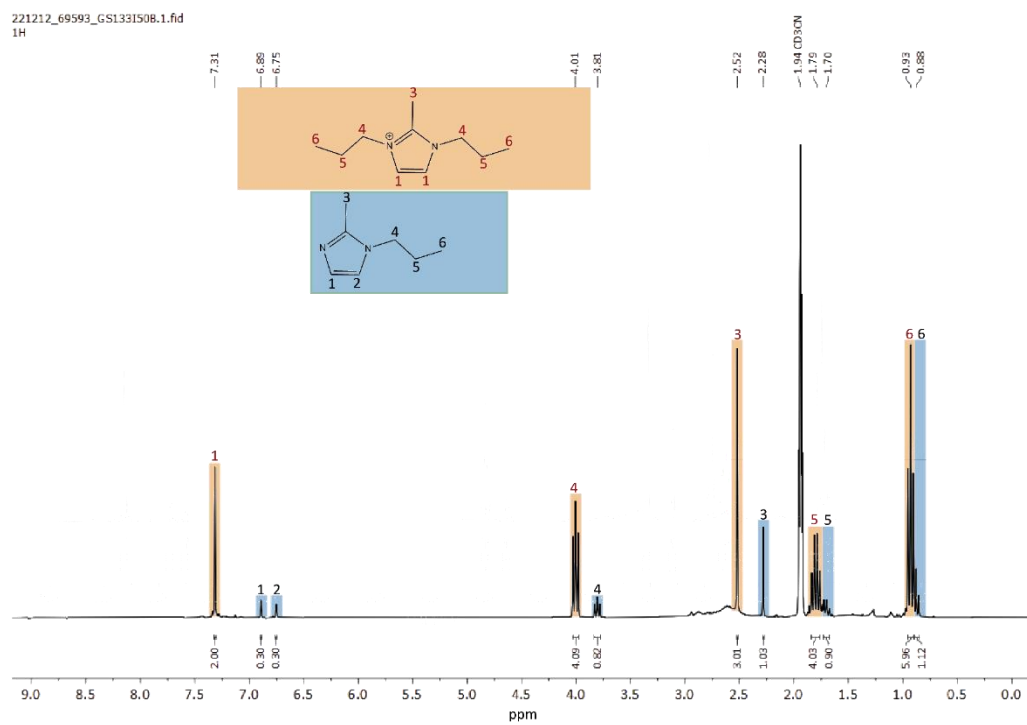
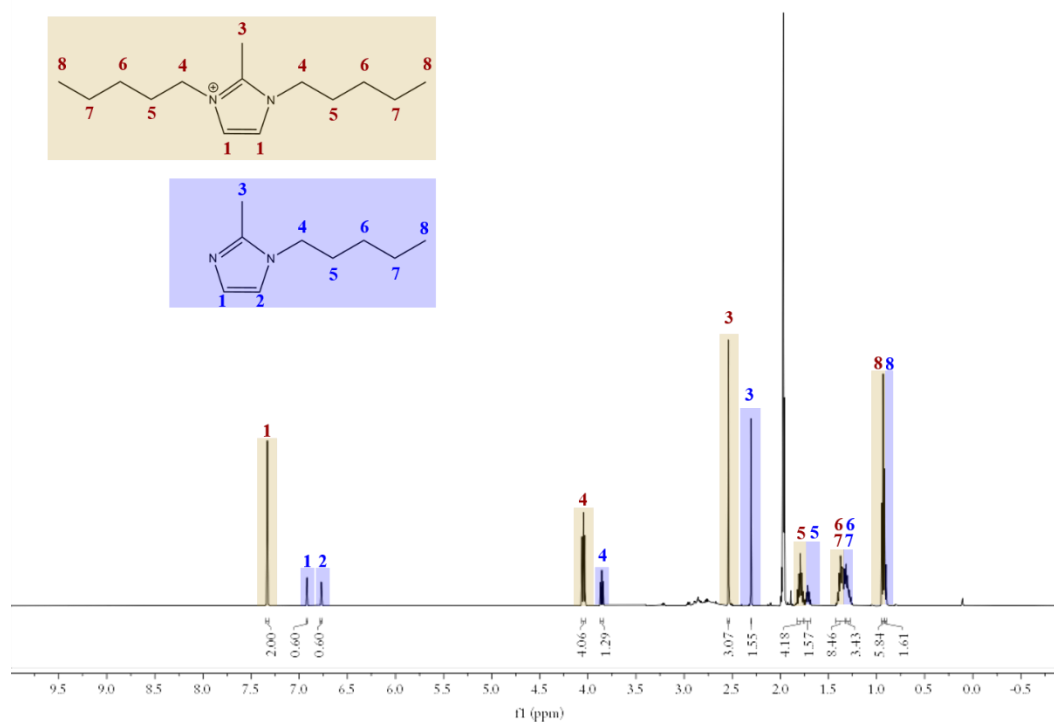
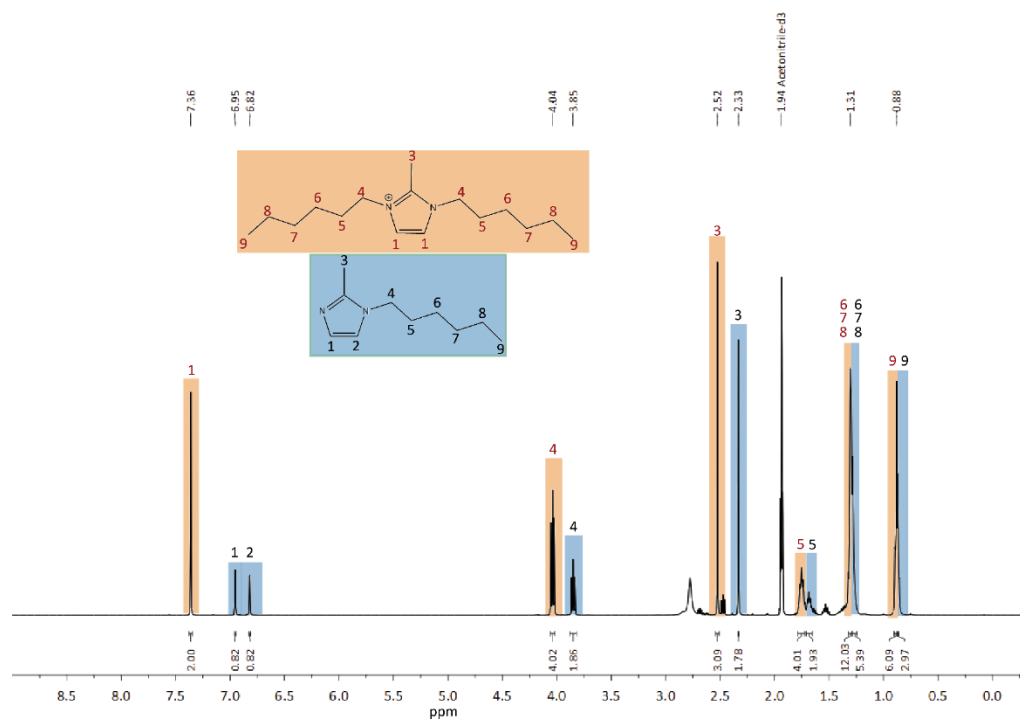


Abbildung 115:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Kristallen der Verbindung 9 in Acetonitril (mit anheftender IL).

Abbildung 116: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Kristallen der Verbindung 12 in Acetonitril (mit anheftender IL).Abbildung 117: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Kristallen der Verbindung 12 in Acetonitril (mit anheftender IL).

## 6.6 Dichtefunktionaltheorie

Kartesische Koordinaten und Gesamtenergien der berechneten Verbindungen

**Tabelle 40:** Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  und kartesische Koordinaten von  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$  (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional<sup>[382]</sup> durchgeführt, die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional<sup>[336]</sup> auf Grundlage der optimierten Strukturen).

Energie: -10407,42534419			
Atom	x	y	z
Sn	4.1243210	-0.5577800	-0.3748783
S	6.4672801	-0.8545209	-0.5845729
S	3.3653901	-2.2512591	1.2633490
S	3.1937401	-0.9329423	-2.6373161
S	3.8129661	1.7636041	0.4245902
O	1.3754254	-0.2042960	-0.1329228
Sn	0.9037088	-1.6984116	1.2861965
Sn	0.7524391	-0.5581454	-2.1210846
Sn	1.2914186	1.7967423	0.5407715
S	0.2709790	-3.4681398	2.9719726
S	0.1233818	-2.8737204	-0.9715952
S	0.8925459	0.4750013	2.8153655
O	-1.1498696	-1.1976423	1.2579677
S	-0.0618573	-0.9655289	-4.4756837
S	0.6769481	2.1008652	-2.0285771
O	-1.2754250	-0.2269956	-1.6289128
S	1.1237004	4.1829519	1.3493604
O	-0.8181741	1.7629612	0.6246500
Sn	-2.1618312	-3.0240845	3.0782878
Sn	-2.2239852	-1.7289336	-0.4836984
Sn	-1.6878695	0.6285547	2.1789947
Sn	-2.4830987	-0.6141647	-4.1048626
Sn	-1.8393255	1.7685942	-1.2239214
Sn	-1.3390553	4.3579375	1.5175533
S	-3.0304310	-4.5860185	4.6346618
S	-3.3244582	-3.4950906	0.9441805

S	-2.6983536	-0.7912270	4.0041820
S	-3.4828609	-2.3013355	-2.5943749
S	-3.5604235	0.4332769	0.3029609
S	-2.2912894	2.8447804	3.2288751
S	-3.5061359	-0.9390816	-6.2177445
S	-3.0345237	1.7061155	-3.4463590
S	-2.4637903	4.1516120	-0.6768700
S	-1.7846553	6.5599556	2.2741091

**Tabelle 41:** Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  und kartesische Koordinaten [ $\text{\AA}$ ] von  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SMe})_4]^{4-}$  (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional<sup>[382]</sup> durchgeführt, die

angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional<sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).

$E_{\text{tot}} = -10566.56982606$			
$E_h$			
Atom	x	y	z
Sn	4.7752030	-0.7495772	-0.2999687
S	7.2374733	-1.1088526	-0.4664411
S	4.2709667	-2.4802426	1.3402443
S	4.0897255	-1.1654408	-2.6109084
S	4.7115979	1.5767811	0.4533623
O	2.3201967	-0.4247874	-0.0905240
H	7.4174715	1.1922257	-1.2923875
C	7.6763986	0.1975819	-1.6765100
Sn	1.8150818	-1.9320984	1.3467142
Sn	1.6640186	-0.7785319	-2.1009317
Sn	2.2073768	1.6067559	0.5887585
H	7.1731878	0.0300403	-2.6371092
H	8.7626586	0.1429820	-1.8264009
S	1.1892764	-3.6940334	3.0259150
S	1.0111192	-3.0592631	-0.9125205
S	1.7737167	0.2603258	2.8344213
O	-0.2724932	-1.4400795	1.3349148
S	0.8598308	-1.1927463	-4.4462099
S	1.5559455	1.8675564	-1.9652757
O	-0.4011844	-0.4471482	-1.6292446
S	2.0421833	3.9830310	1.3951290
O	0.0667058	1.5986067	0.6871902
Sn	-1.1685139	-3.0789349	2.9643220
Sn	-1.3567737	-1.9593860	-0.4441845
Sn	-0.8116924	0.4238292	2.2522579
Sn	-1.4673750	-0.7942899	-3.8425572
Sn	-0.9655814	1.5777358	-1.1920063
Sn	-0.3918882	3.9135720	1.4838673
S	-2.0069878	-4.7623303	4.6008521
S	-2.4492668	-3.7125682	0.9797563

## 6 Anhang

S	-1.8189139	-0.9928276	4.0629377
H	-4.0320211	-3.4061958	4.8671658
S	-2.6019138	-2.5321371	-2.5488165
S	-2.6394767	0.2162724	0.3448961
S	-1.4248467	2.6272570	3.2885917
S	-2.4612317	-1.1418411	-6.1026835
S	-2.1531825	1.5118532	-3.3998969
S	-1.5978855	3.9438620	-0.6428009
S	-0.7751918	6.2412565	2.2925472
C	-3.8074492	-4.4248831	4.5270565
C	-4.2287079	-0.8086024	-5.7475137
C	-2.6069369	6.2623392	2.3781492
H	-4.2959189	-5.1433726	5.1982632
H	-4.1917259	-4.5676143	3.5091238
H	-4.7725478	-0.9199206	-6.6947192
H	-4.3684085	0.2134146	-5.3729849
H	-4.6263874	-1.5268737	-5.0195190
H	-2.9000871	7.2594540	2.7318047
H	-3.0492371	6.0892062	1.3888408
H	-2.9763071	5.5086402	3.0850325



Tabelle 42: Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  und kartesische Koordinaten [ $\text{\AA}$ ] von  $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SBU})_4]^{4-}$  (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional<sup>[382]</sup> durchgeführt, die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional<sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).

$E_{\text{tot}} = -11037.90613053$			
$E_{\text{h}}$			
Atom	x	y	z
Sn	-1.9182728	1.9240037	-0.0332436
S	-2.4911827	0.2270228	1.9289466
S	-0.2270113	2.5051632	-1.9988031
S	-4.1205926	2.0835666	-1.2179049
S	-2.0848894	4.1255357	1.1545301
O	-1.7261022	0.0272524	-1.0220013
O	-0.0202342	1.7371876	0.9497402
Sn	-1.8971404	-1.7029077	0.2209239
S	-0.2120604	-2.5539003	-1.6369388
S	-4.1161403	-2.0661765	-0.9168586
S	-2.0677216	-3.7317116	1.6914139
O	-0.0045628	-1.3777043	1.1715293
Sn	1.7068386	1.9167191	-0.2945910
S	2.0645512	4.1378903	0.8431064
S	2.5670333	0.2332020	1.5612386
S	3.7352444	2.0957075	-1.7653719
O	1.3887822	0.0224960	-1.2455863
Sn	0.0860326	3.8805254	2.2523140
S	0.2025891	2.2561539	4.0703039
S	0.0779626	5.9499378	3.6506118
Sn	-3.8615907	-0.0829931	-2.3216900
S	-2.2440294	-0.1968763	-4.1444359
S	-5.9285855	-0.0847510	-3.7215694
Sn	-0.2765714	-0.0799072	-2.5923044
S	1.4542519	-0.2083252	-4.4029233
Sn	0.0947583	0.2877361	2.5186125
S	0.2346660	-1.4434559	4.3286499
Sn	1.7345587	-1.7166305	-0.0375665
S	2.0950988	-3.7359968	1.4157788

S	3.7533116	-2.0705636	-1.4933317
Sn	0.0889044	-3.3021108	2.7474616
S	0.0647768	-5.2809821	4.2682210
Sn	3.3113045	-0.0628311	-2.8202029
S	5.2926239	-0.0372960	-4.3349932
C	1.2409339	7.1112478	2.8173960
C	-7.1122164	-1.1653496	-2.8124271
C	5.0104047	-1.5149997	-5.4090463
C	2.5858241	7.2214759	3.5309285
C	-7.2869066	-2.5319587	-3.4683578
C	-8.3207036	-3.4067352	-2.7514850
C	5.0684825	-0.3087670	-7.6800290
C	4.2949457	-1.2205835	-6.7269688
C	4.3065573	-0.0184945	-8.9735960
C	3.4992630	8.2850942	2.9118269
C	4.8353394	8.4166294	3.6454924
C	-8.5256884	-4.7583460	-3.4376892
C	1.4785780	-4.9445671	5.4103166
C	1.0904383	-4.2566914	6.7186273
C	0.1900650	-5.0879504	7.6334824
C	-0.1846642	-4.3545130	8.9222212
H	0.7305433	8.0865244	2.8005729
H	1.3774190	6.7938044	1.7730588
H	-8.0680566	-0.6201520	-2.7904616
H	-6.7708063	-1.2735890	-1.7723987
H	4.4587039	-2.2659406	-4.8263200
H	6.0139614	-1.9277872	-5.5984712
H	3.0863834	6.2391185	3.5077251
H	2.4133755	7.4608262	4.5945085
H	-6.3126495	-3.0480016	-3.4863247
H	-7.5878978	-2.3926235	-4.5211522
H	-9.2834409	-2.8689753	-2.7005304
H	-8.0002876	-3.5644345	-1.7074373
H	6.0422934	-0.7740535	-7.9153759
H	5.2949295	0.6385751	-7.1628811

H	3.3062824	−0.7822051	−6.5091827
H	4.1026429	−2.1886473	−7.2263382
H	4.0779079	−0.9475235	−9.5195600
H	4.8846993	0.6322038	−9.6465580
H	3.3499693	0.4845644	−8.7624316
H	2.9780068	9.2583063	2.9172615
H	3.6797445	8.0384238	1.8515083
H	4.6803196	8.6879626	4.7017864
H	5.4714764	9.1903288	3.1903800
H	5.3934498	7.4680250	3.6245725
H	−7.5825849	−5.3244260	−3.4856228
H	−8.8858951	−4.6258987	−4.4701439
H	−9.2616538	−5.3760044	−2.9017763
H	2.2291880	−4.3531570	4.8677081
H	1.9292162	−5.9294095	5.6113078
H	0.6040834	−3.2940836	6.4875063
H	2.0248050	−4.0105876	7.2569249
H	0.7004149	−6.0360633	7.8798099
H	−0.7258139	−5.3636295	7.0839559
H	−0.8186957	−4.9769605	9.5711246
H	−0.7378487	−3.4280177	8.7022522
H	0.7118609	−4.0752637	9.4984457

**Tabelle 43:** Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  und kartesische Koordinaten [Å] von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_4\text{Im})^+$  (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional<sup>[382]</sup> durchgeführt, die angegebenen

Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional<sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).

$E_{\text{tot}} = -580.0137372402$			
$E_h$			
Atom	x	y	z
N	1.6382657	0.5559128	-0.8993174
C	2.4053938	1.7691580	-0.5692511
C	1.2671369	-0.4114000	-0.0297499
C	1.1566261	0.2474135	-2.1578906
H	2.8548100	2.1107212	-1.5110238
H	3.2258543	1.4751446	0.0982569
C	1.5562662	2.8736355	0.0612382
N	0.5610271	-1.3278125	-0.7300148
C	1.5762966	-0.4624239	1.4164502
H	1.3479122	0.8814612	-3.0150013
C	0.4806512	-0.9319234	-2.0518081
H	1.1147934	2.5097355	1.0040355
H	2.2544625	3.6795691	0.3407818
C	0.4612780	3.4347716	-0.8487872
C	-0.0782229	-2.5324956	-0.1816587
H	2.4854811	0.1090764	1.6371203
H	1.7365924	-1.4985107	1.7410358
H	0.7552354	-0.0415856	2.0166450
H	-0.0363444	-1.5248930	-2.7966448
C	-0.3144942	4.5760590	-0.1908386
H	-0.2412844	2.6323036	-1.1290116
H	0.9186847	3.7897495	-1.7881776
H	0.5797600	-2.9398766	0.5978888
H	-0.1122861	-3.2667558	-0.9978583
C	-1.4787307	-2.2588863	0.3662470
H	-1.0953492	4.9641529	-0.8603891
H	0.3537105	5.4115734	0.0674184
H	-0.8038390	4.2402534	0.7363307
C	-2.1330946	-3.5346062	0.9029455
H	-2.1014670	-1.8266172	-0.4342782

---

H	-1.4207267	-1.5045430	1.1689075
H	-2.1788942	-4.2859480	0.0963777
H	-1.4954100	-3.9663681	1.6927059
C	-3.5369005	-3.2855094	1.4544669
H	-4.2037218	-2.8842582	0.6760302
H	-3.5152511	-2.5611209	2.2832339
H	-3.9842209	-4.2151570	1.8335851

**Tabelle 44: Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  und kartesische Koordinaten [ $\text{\AA}$ ] von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$  (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional durchgeführt,<sup>[382]</sup> die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional<sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).**

$E_{\text{tot}} = -462.1772848829$			
$E_{\text{h}}$			
Atom	x	y	z
N	-1.7584650	-1.7685601	-2.9693008
C	-1.1905912	-0.5442126	-2.9121044
C	-1.8115963	-2.7178558	-1.8601064
C	-2.2819614	-1.9747624	-4.2304713
N	-1.3531578	0.0281545	-4.1253057
C	-0.5154676	0.0278342	-1.7272739
H	-0.7961046	-2.9567603	-1.5216739
H	-2.3006810	-3.6303305	-2.2128985
H	-2.3888589	-2.2942056	-1.0288271
C	-2.0255813	-0.8490139	-4.9568060
H	-2.7911668	-2.8931826	-4.4966068
C	-0.8473221	1.3445020	-4.5419881
H	-1.1359146	-0.1035564	-0.8298374
H	-0.3257190	1.0980472	-1.8611832
H	0.4485407	-0.4725817	-1.5462068
H	-2.2680881	-0.5939865	-5.9813811
H	-0.9647154	2.0365452	-3.6971100
H	-1.5128716	1.6931465	-5.3429204
C	0.6037430	1.2939446	-5.0197687
H	0.6863929	0.5722761	-5.8491802
H	1.2468914	0.9197103	-4.2056120
C	1.0954678	2.6699701	-5.4758801
C	2.5461694	2.6434028	-5.9577127
H	0.9937338	3.3867679	-4.6436463
H	0.4420179	3.0392548	-6.2841566
H	2.6687193	1.9583075	-6.8104087
H	3.2239663	2.3074915	-5.1580073
H	2.8753805	3.6416831	-6.2792858

Tabelle 45: Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  und kartesische Koordinaten [Å] von  $\text{C}_4\text{C}_1\text{im}$  (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional durchgeführt,<sup>[382]</sup> die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional<sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).

$E_{\text{tot}} = -422.4499631125$			
$E_{\text{h}}$			
Atom	x	y	z
N	-1.8159368	-1.7745711	-2.9133790
C	-1.2671261	-0.5604762	-2.8863100
C	-2.2481194	-1.9618667	-4.2116357
N	-1.3384020	0.0374290	-4.1198978
C	-0.6637954	0.0865285	-1.6869192
C	-1.9600400	-0.8543284	-4.9736790
H	-2.7460151	-2.8770444	-4.5219372
C	-0.8034059	1.3433312	-4.5001563
H	-0.7621035	-0.5947245	-0.8338347
H	-1.1671178	1.0325391	-1.4322055
H	0.4051010	0.3093740	-1.8285211
H	-2.1396233	-0.6135973	-6.0166942
H	-0.8344542	1.9928775	-3.6134886
H	-1.4855845	1.7798333	-5.2445940
C	0.6193745	1.2732645	-5.0612874
H	0.6283108	0.6006990	-5.9353826
H	1.2867871	0.8213083	-4.3080737
C	1.1504478	2.6509545	-5.4627028
C	2.5696941	2.5972788	-6.0294045
H	1.1275352	3.3194250	-4.5850526
H	0.4711733	3.0985724	-6.2083314
H	2.6143926	1.9610213	-6.9266615
H	3.2755548	2.1844243	-5.2922634
H	2.9261598	3.5988719	-6.3105073

**Tabelle 46:** Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  und kartesische Koordinaten [Å] von  $\text{C}_1\text{C}_{1\text{im}}$  (die gleichzeitige Optimierung der geometrischen und elektronischen Strukturen wurde mit dem PBE-Funktional durchgeführt,<sup>[382]</sup> die angegebenen Energien stammen aus Einzelpunktberechnungen mit dem PBE0-Funktional<sup>[336]</sup> auf der Grundlage der optimierten Strukturen).

$E_{\text{tot}} = -304.6129365148$			
$E_{\text{h}}$			
Atom	x	y	z
N	-1.7572970	-1.7870523	-2.9676660
C	-1.2046323	-0.5322580	-2.9410775
C	-1.7847854	-2.7423926	-1.8697314
C	-2.2902726	-1.9769813	-4.2277606
N	-1.3579072	0.0804171	-4.1146092
C	-0.5307797	0.0342756	-1.7399299
H	-0.7646103	-2.9799267	-1.5385781
H	-2.2681473	-3.6630501	-2.2131439
H	-2.3513071	-2.3398325	-1.0185561
C	-2.0335951	-0.8158368	-4.9190808
H	-2.7882283	-2.9015526	-4.5014891
H	-1.2127565	0.0930764	-0.8770435
H	-0.1781658	1.0458091	-1.9718646
H	0.3350754	-0.5729680	-1.4312539
H	-2.2960101	-0.5767801	-5.9465507



## 6.7 $\mu$ -RFA

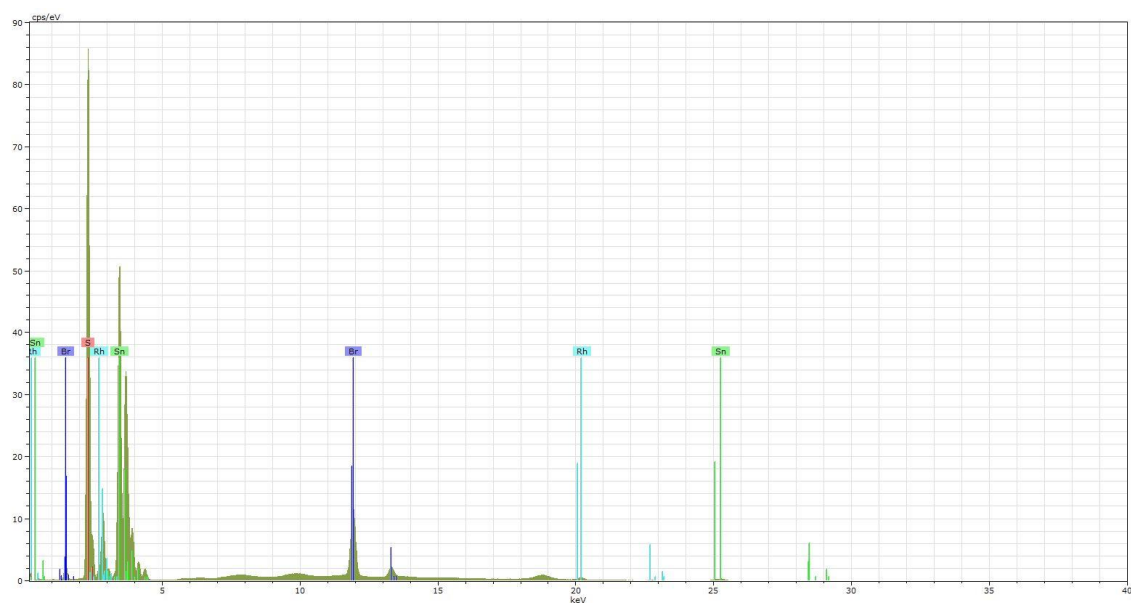


Abbildung 118:  $\mu$ -RFA Spektrum von  $(C_3C_1C_3Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPr)_4]$ .

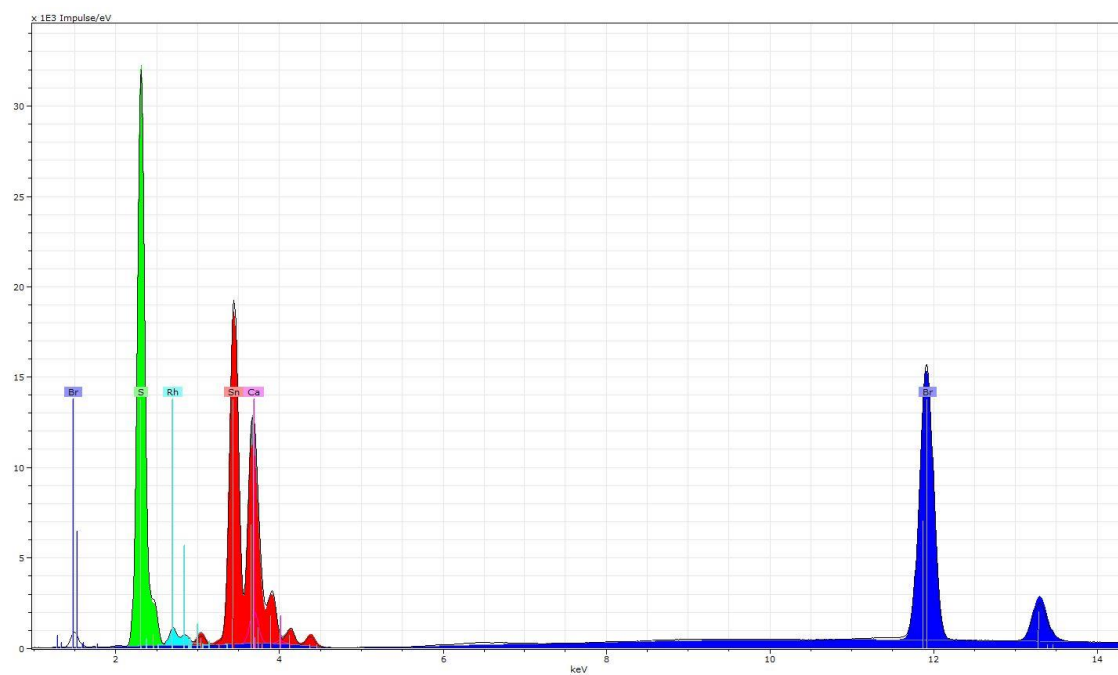


Abbildung 119:  $\mu$ -RFA Spektrum von  $(C_4C_1C_4Im)_7[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_3$ .

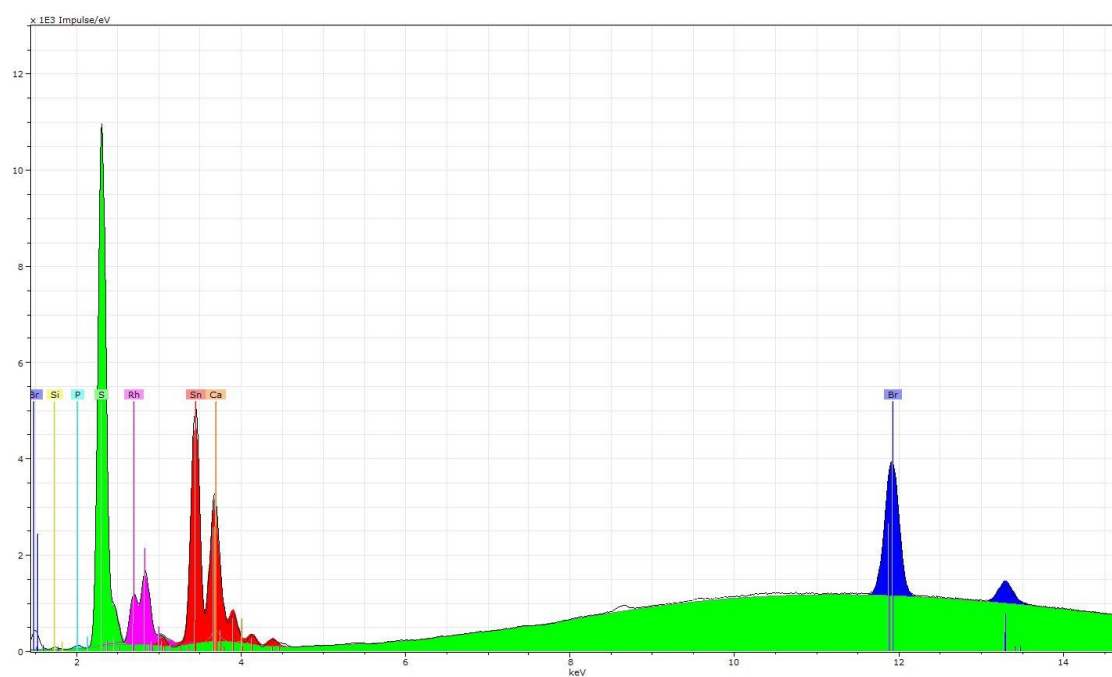


Abbildung 120:  $\mu$ -RFA Spektrum von Verbindung  $(C_4C_1C_4Im)_6[Sn_{10}O_4S_{16}(SBu)_4]Br_2$ .

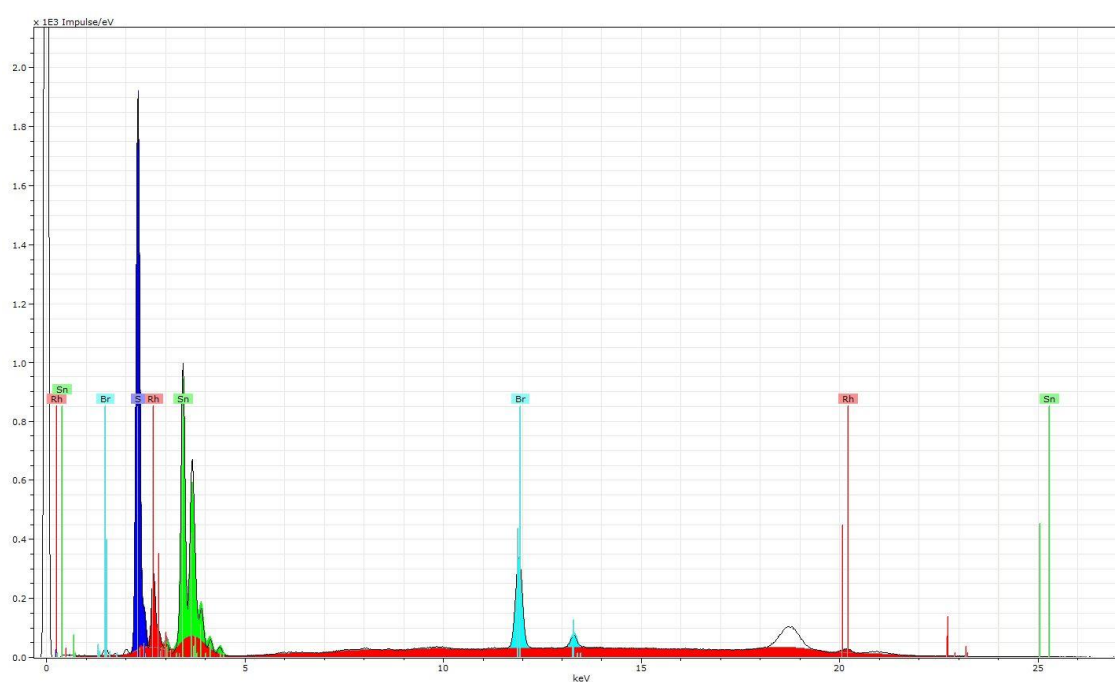


Abbildung 121:  $\mu$ -RFA Spektrum von  $(C_5C_1C_5Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SPh)_4]$ .

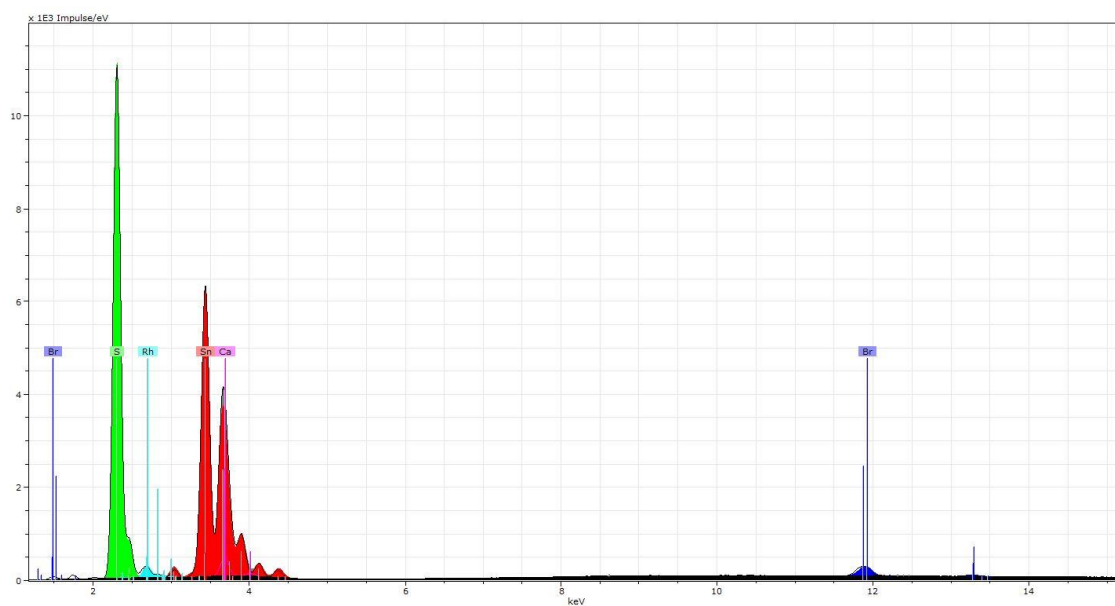


Abbildung 122:  $\mu$ -RFA Spektrum von  $(C_6C_1C_6Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SHex)_4]$ .

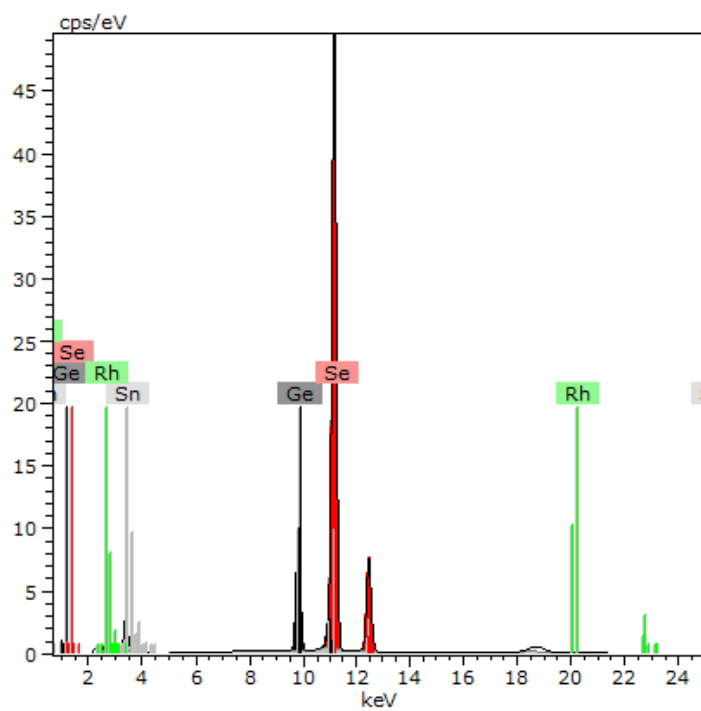


Abbildung 123:  $\mu$ -RFA Spektrum von  $(Cat)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ .

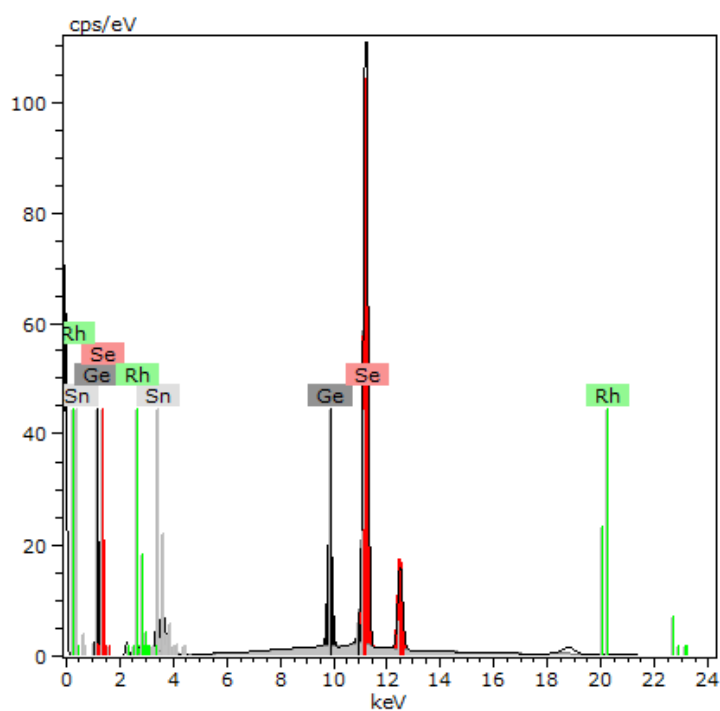


Abbildung 124:  $\mu$ -RFA Spektrum von  $(\text{Ph}_2\text{-MeC}_8\text{Im})_2(\text{DMMPH})_2[\text{Ge}_{1.4}\text{Sn}_{4.6}\text{Se}_{14}]$ .

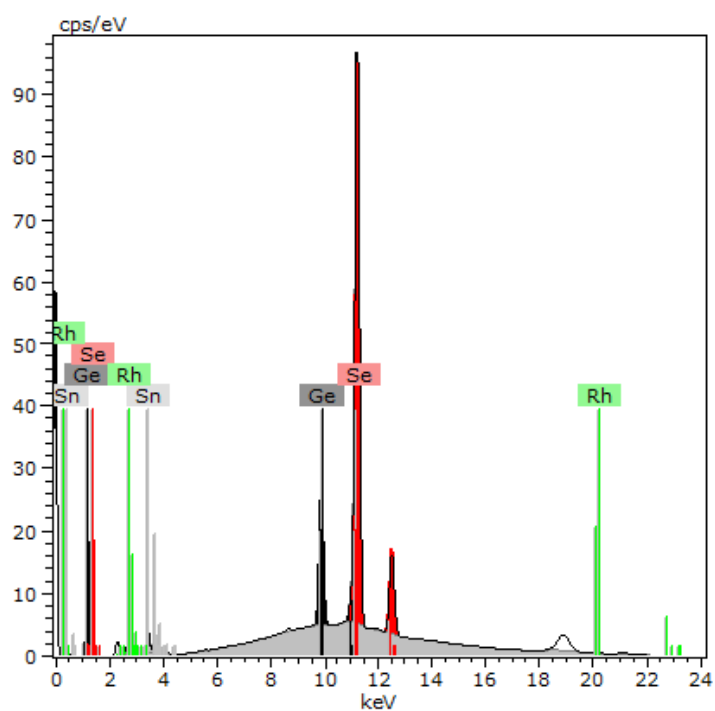


Abbildung 125:  $\mu$ -RFA Spektrum von  $(\text{Cat})_6[\text{GeSn}_8\text{Se}_{21}]$ .

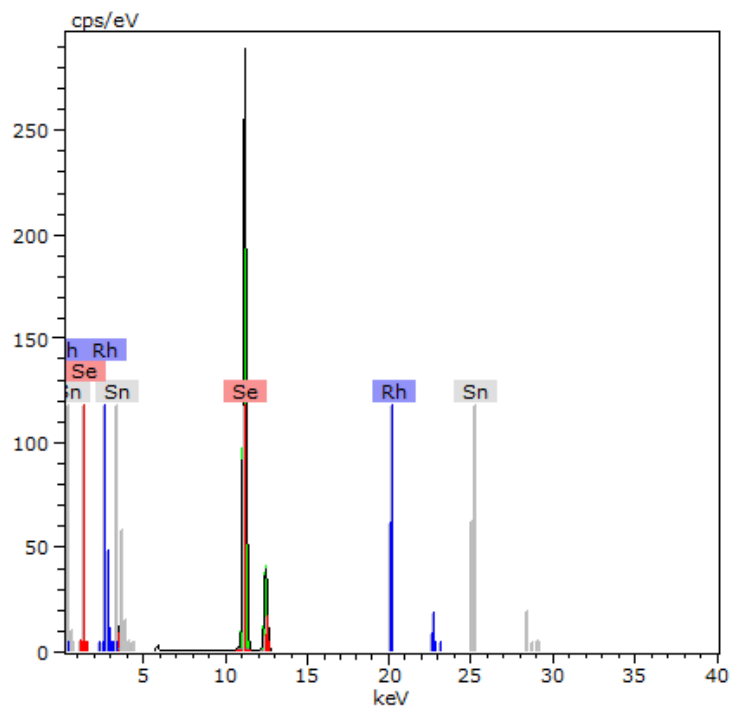


Abbildung 126:  $\mu$ -RFA Spektrum von  $(\text{Cat})_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ .

## 6.8 Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (EDS)

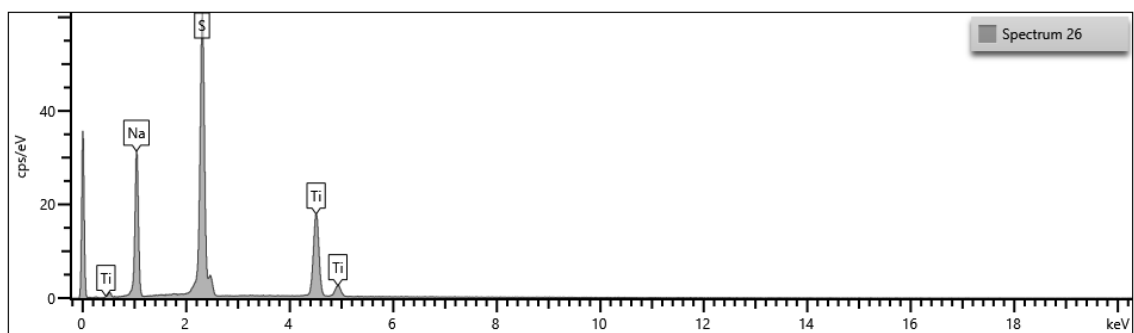


Abbildung 127: EDS Spektrum von  $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$ .

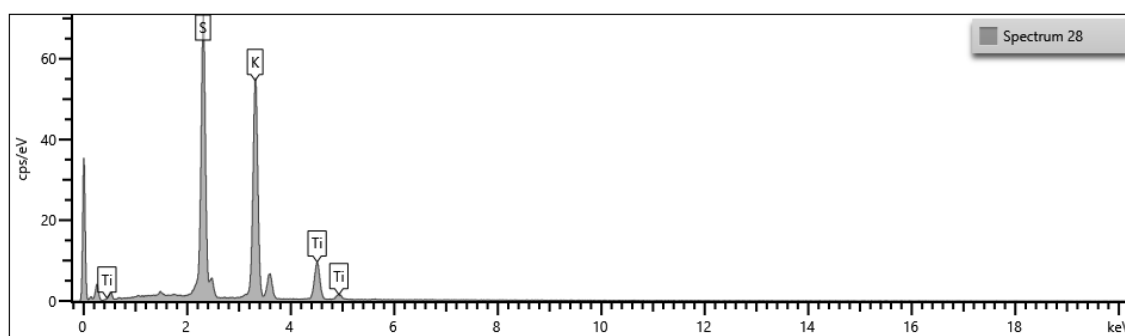


Abbildung 128: EDS Spektrum von  $K_4[TiS_4]$ .

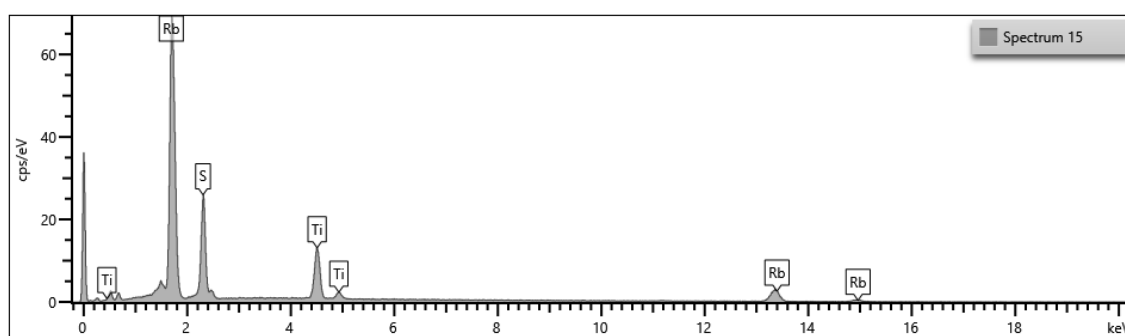


Abbildung 129: EDS Spektrum von  $Rb_4[TiS_4]$ .

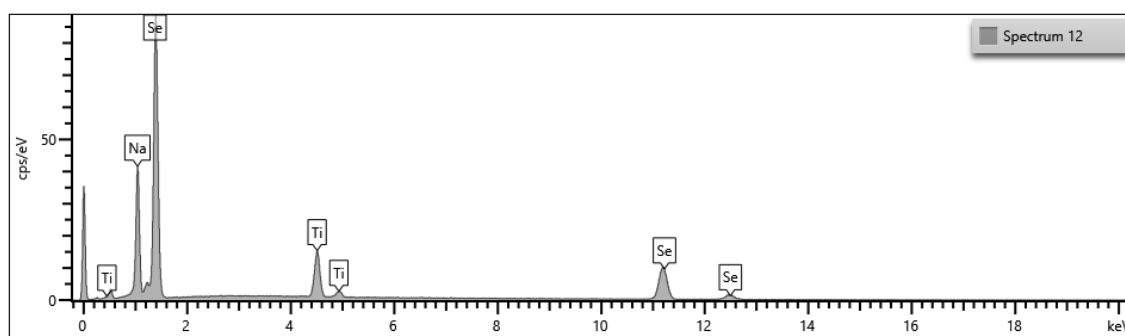


Abbildung 130: EDS Spektrum von  $Na_4[TiSe_4]$ .

---

## 6.9 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

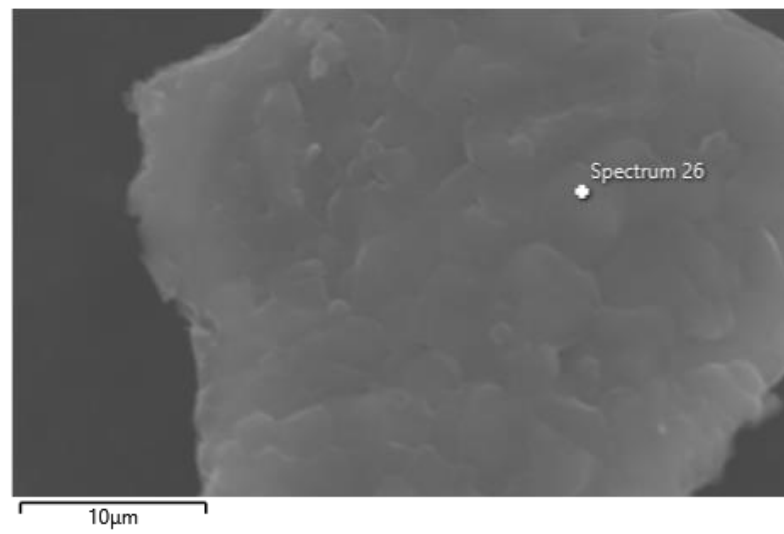


Abbildung 131: REM Bild von  $\text{Na}_4[\text{TiS}_4]$ .

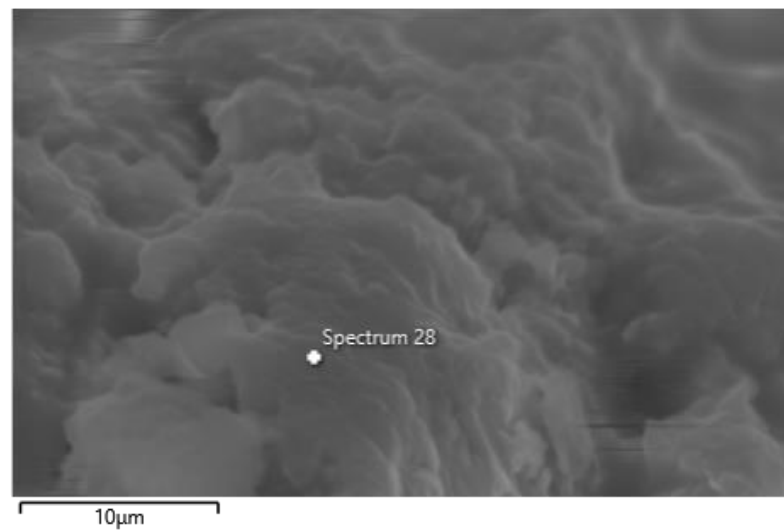


Abbildung 132: REM Bild von  $\text{K}_4[\text{TiS}_4]$ .

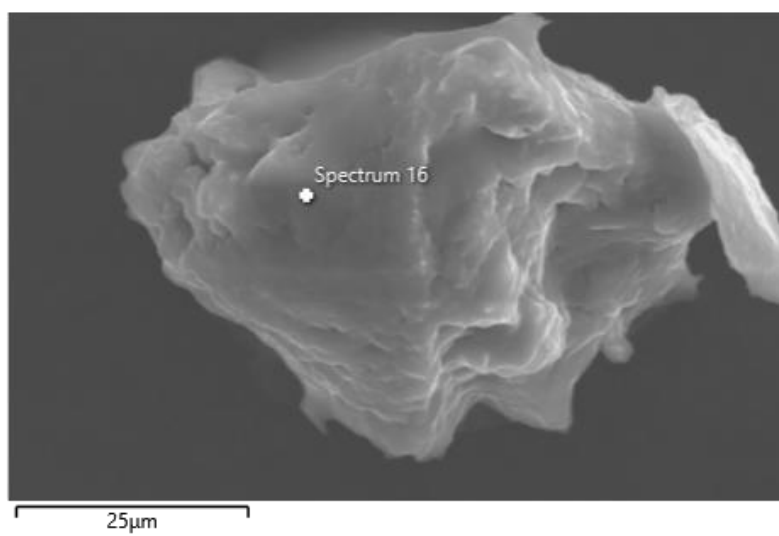


Abbildung 133: REM Bild von  $\text{Rb}_4[\text{TiS}_4]$ .

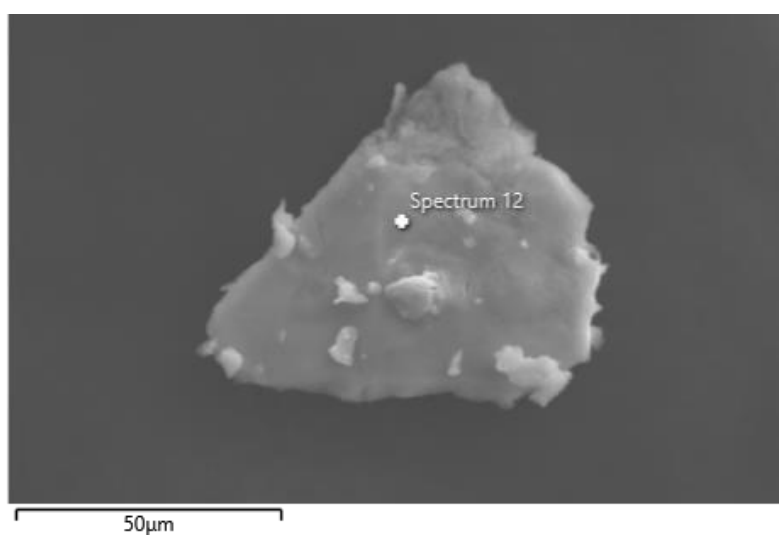


Abbildung 134: SEM Bild von  $\text{Na}_4[\text{TiSe}_4]$ .



## 6.10 UV-Vis-Spektroskopie

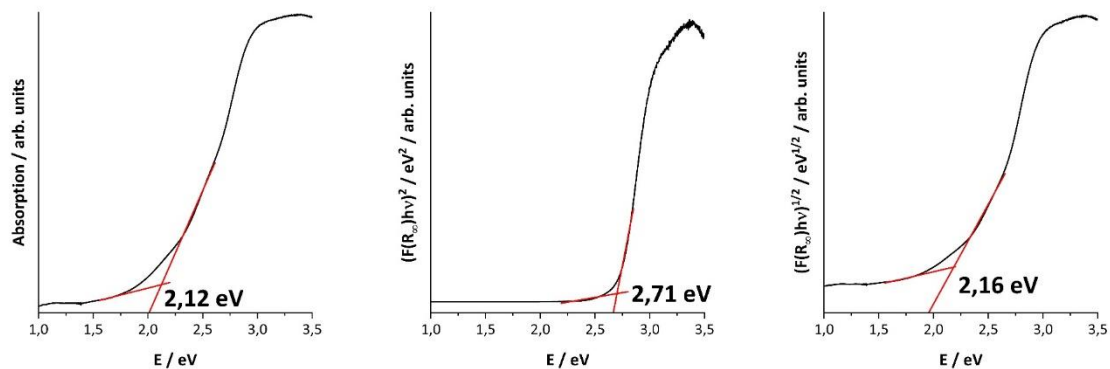


Abbildung 135: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 1. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

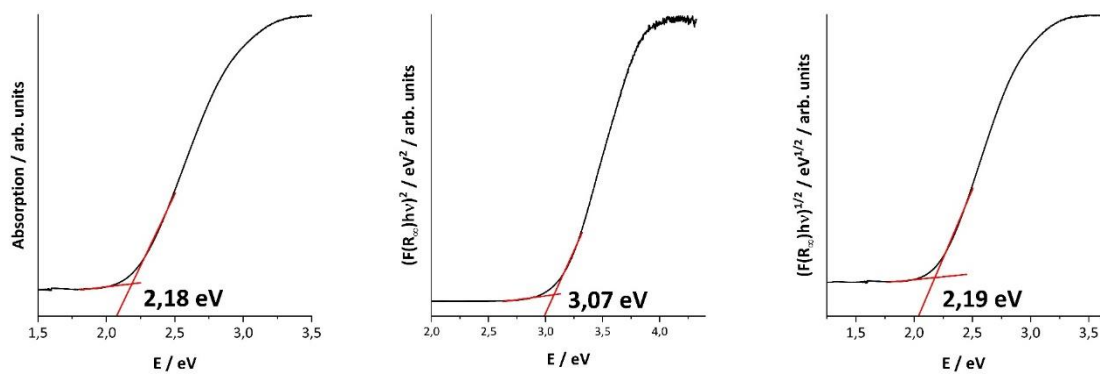


Abbildung 136: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 2. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

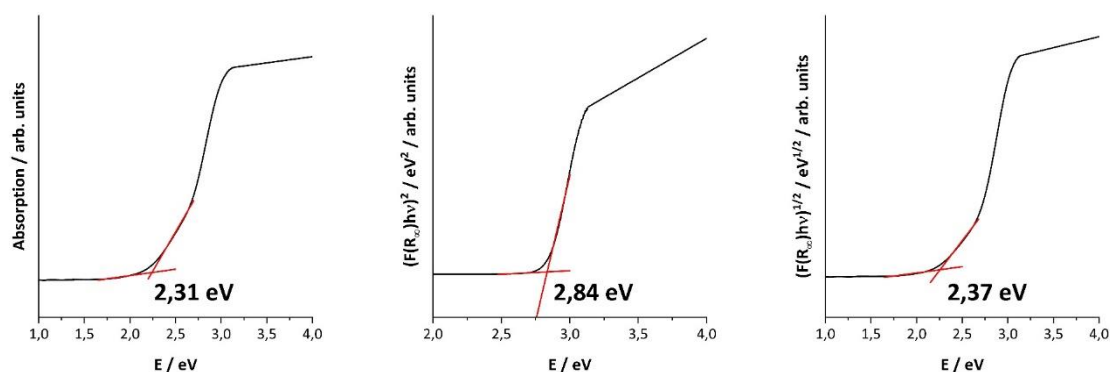


Abbildung 137: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 3. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

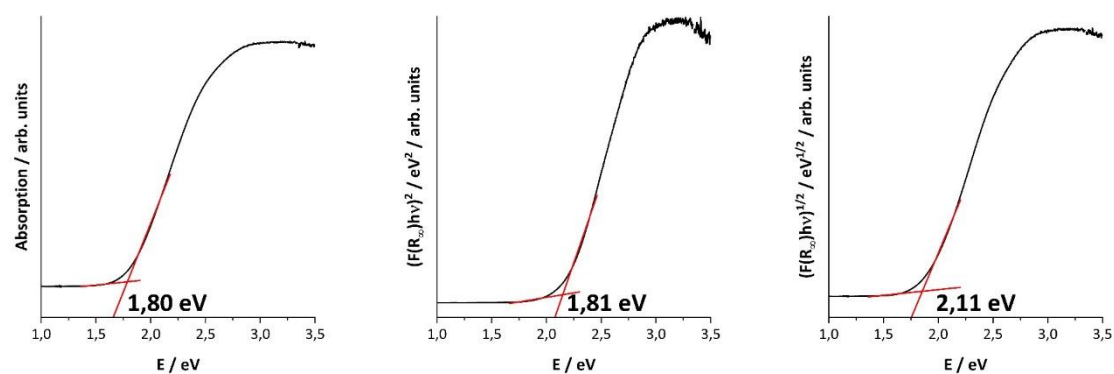


Abbildung 138: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 4. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

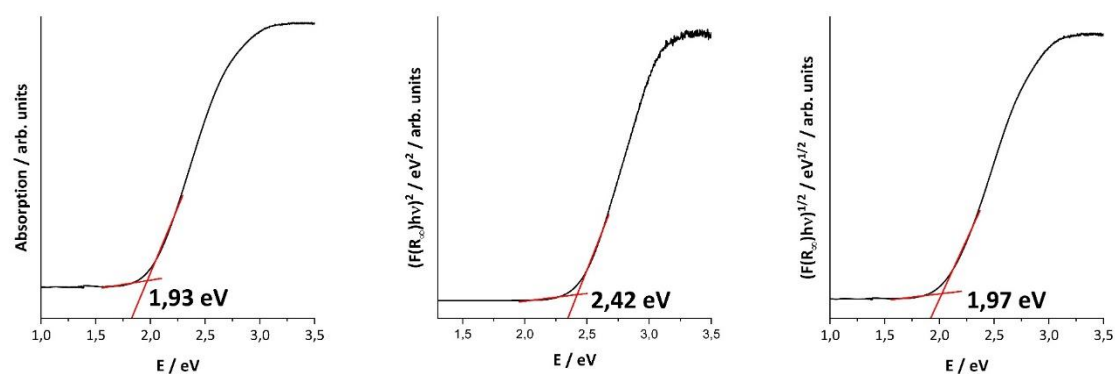


Abbildung 139: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 5. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

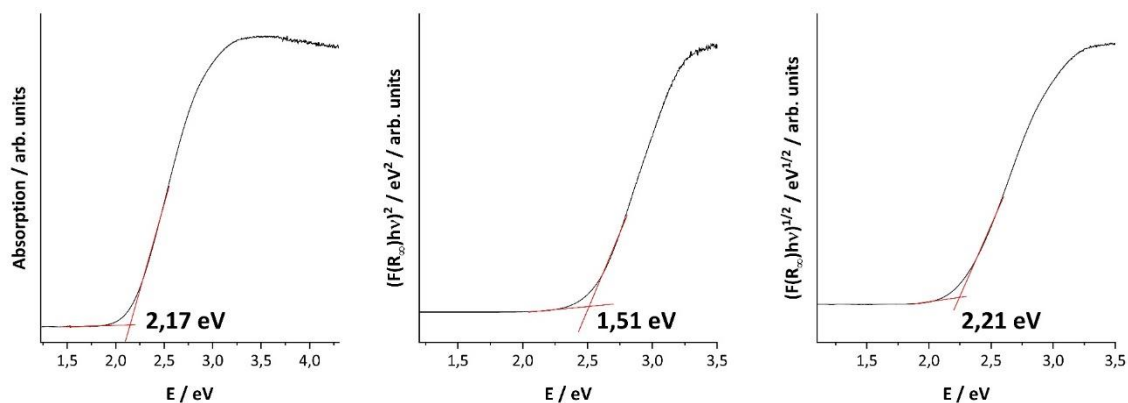


Abbildung 140: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 6. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

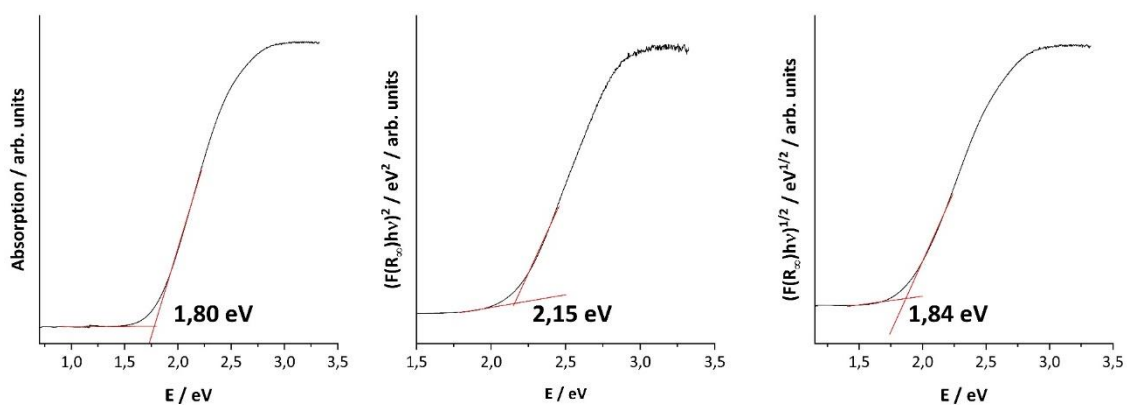


Abbildung 141: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 7. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

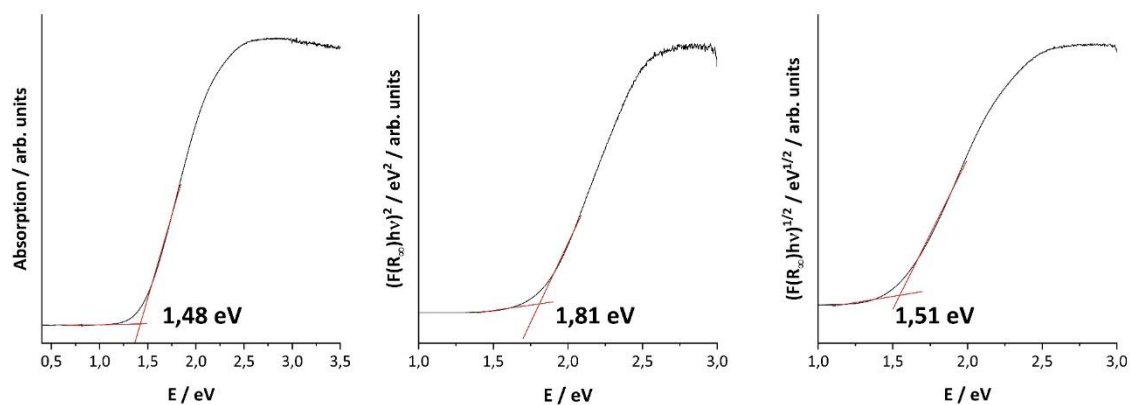


Abbildung 142: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 8. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

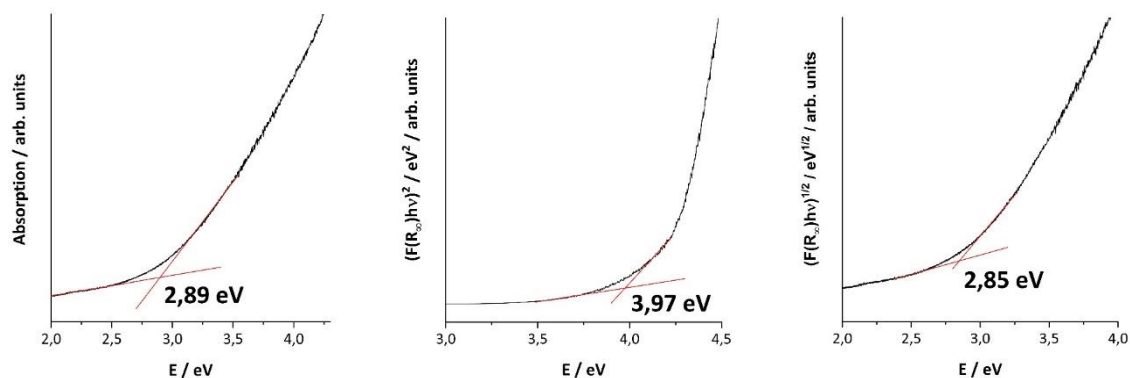


Abbildung 143: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 9. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

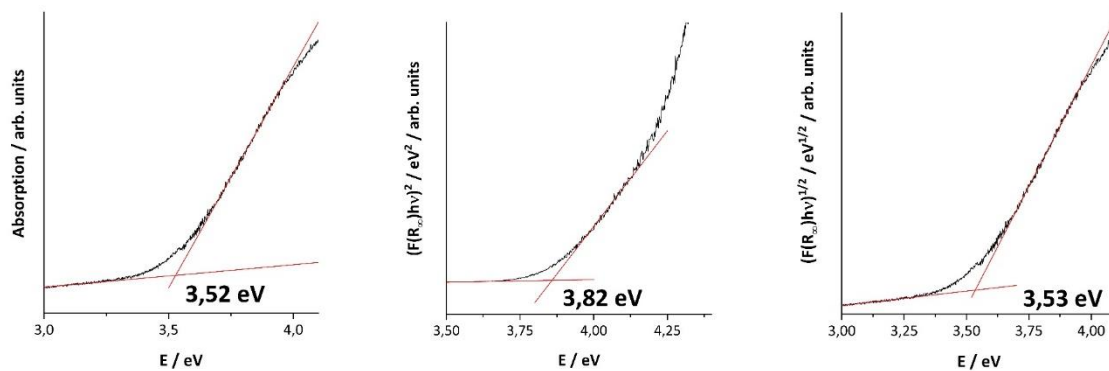


Abbildung 144: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 10a. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

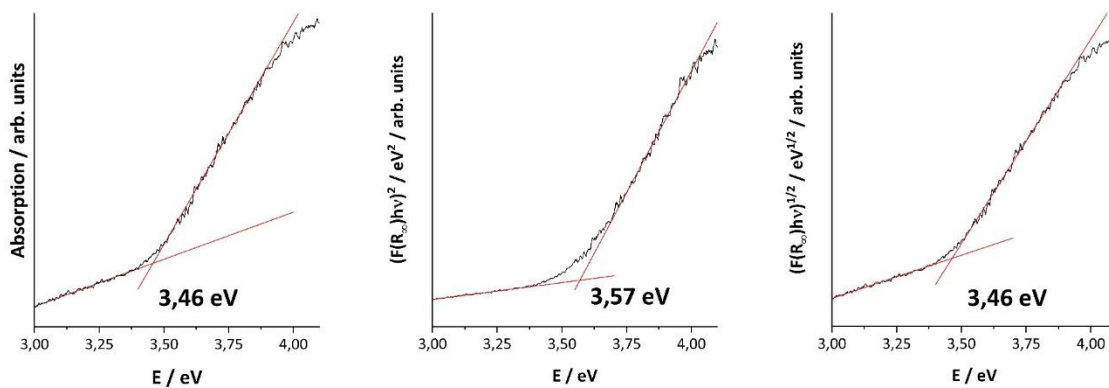


Abbildung 145: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 10b. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

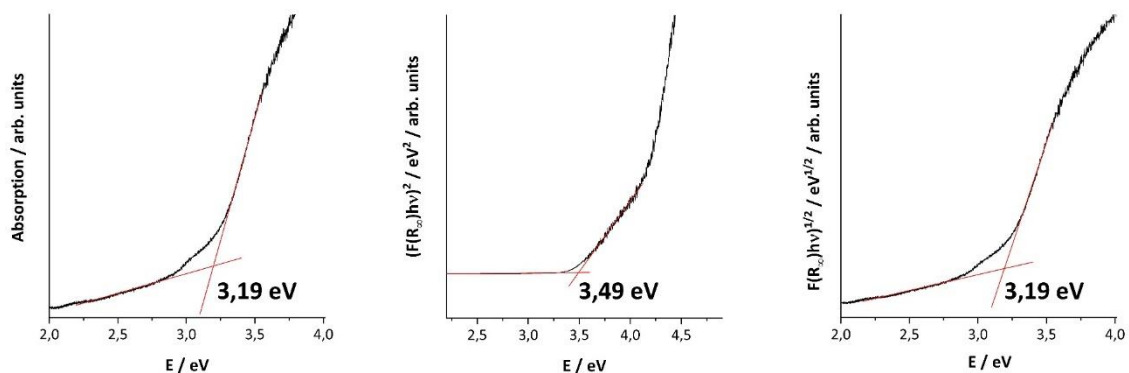


Abbildung 146: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 11. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})hv)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

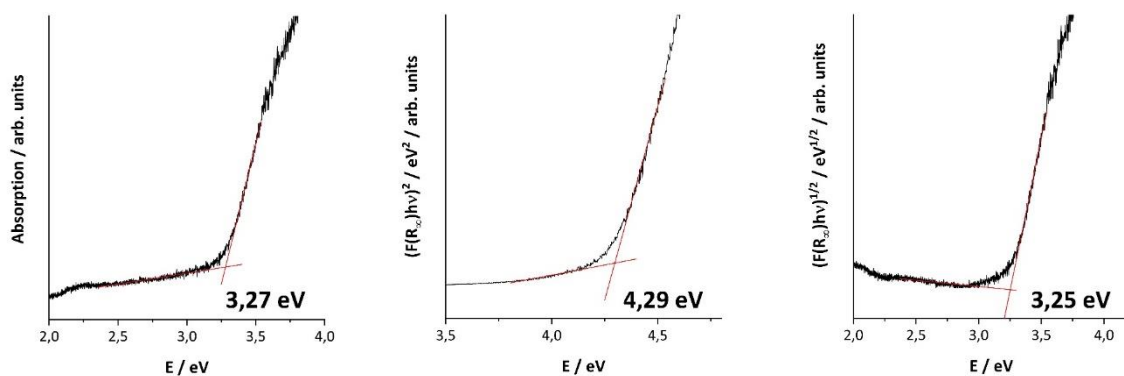


Abbildung 147: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 12. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})hv)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

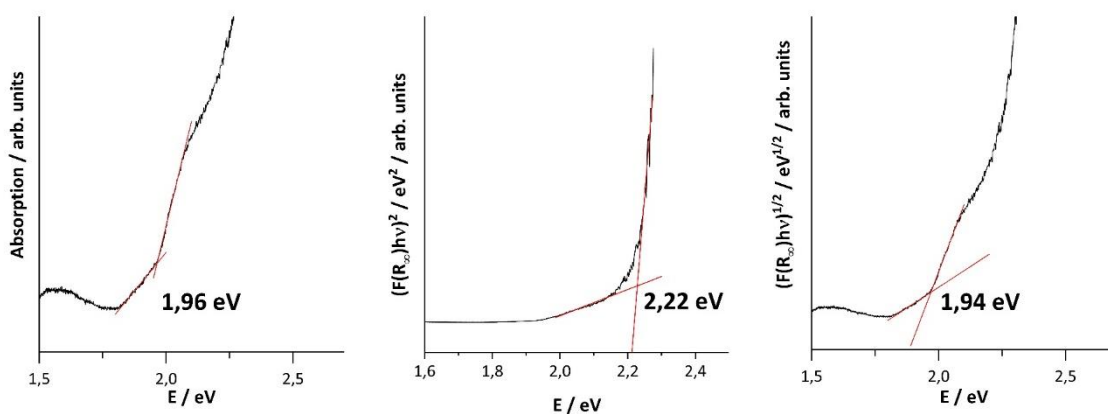


Abbildung 148: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 13. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})hv)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

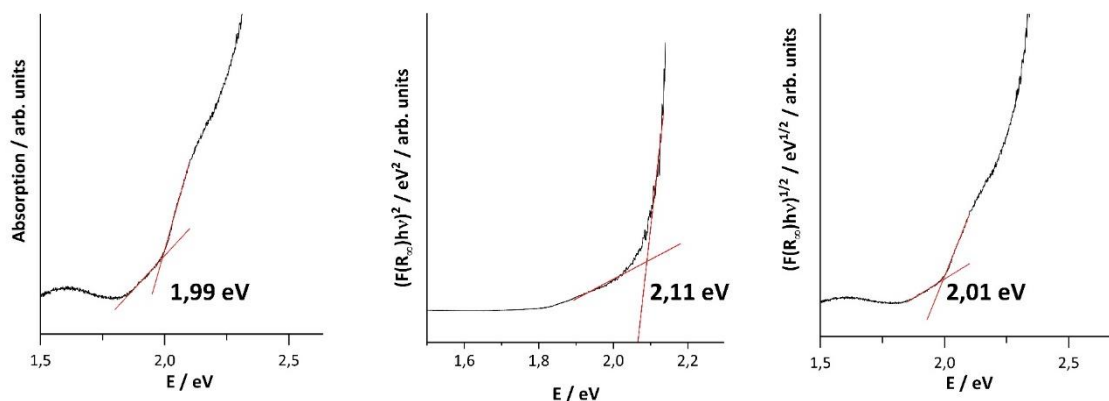


Abbildung 149: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 14. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})hv)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

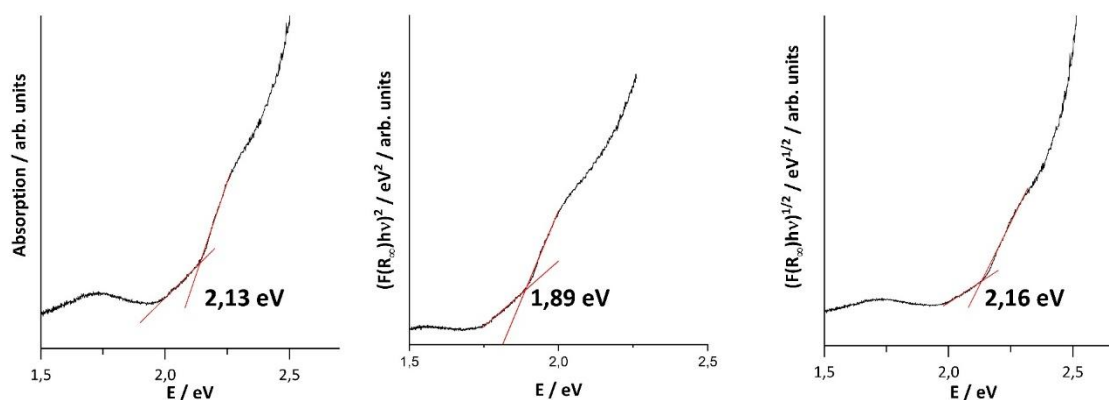


Abbildung 150: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 15. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})hv)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

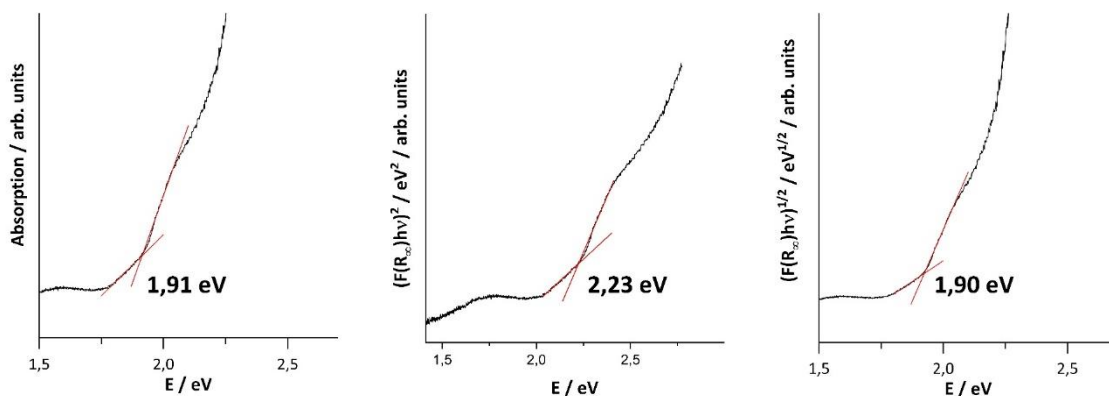


Abbildung 151: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 16. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})hv)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

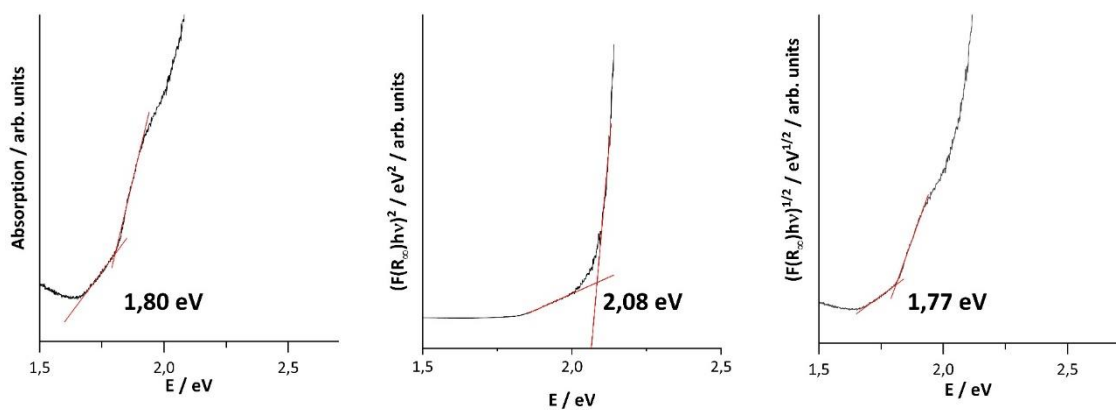


Abbildung 152: a) UV-Vis-Absorptionsspektrum von Verbindung 17. Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

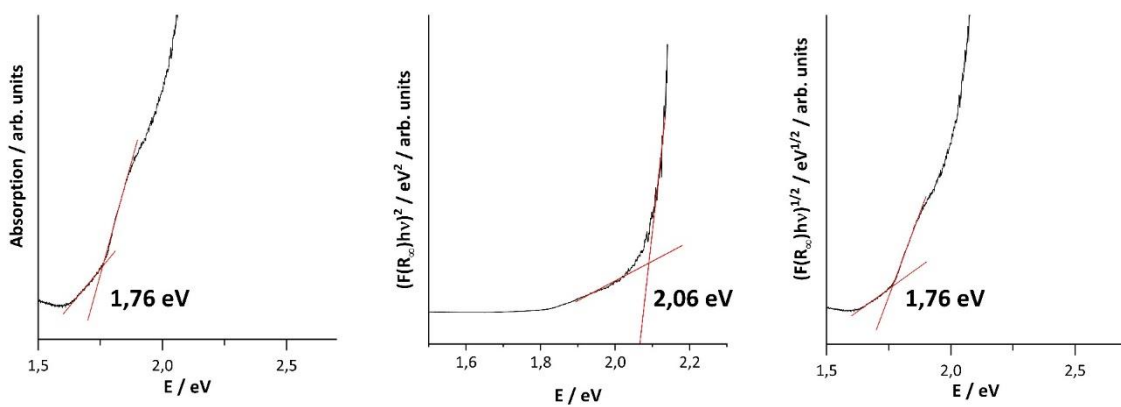


Abbildung 153: UV-Vis-Absorptionsspektrum von  $K_4[Ge_4Se_{10}] \cdot 3H_2O$ . Tauc-Plots generiert durch Verwendung der Kubelka-Munk-Funktion  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/\gamma}$  mit b)  $\gamma = 0,5$  und c)  $\gamma = 2$ .

## 6.11 Photolumineszenz

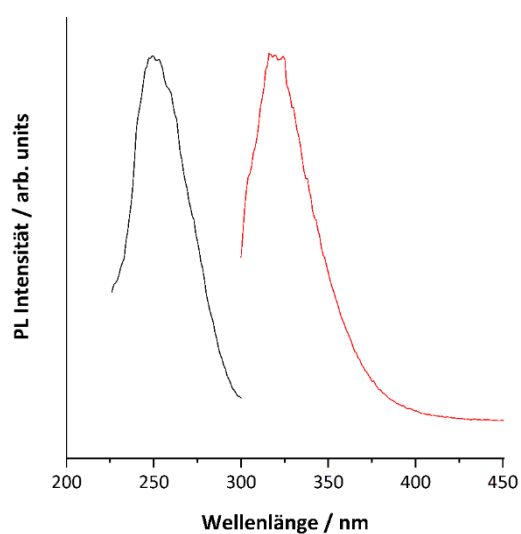


Abbildung 154: Photolumineszenz Spektren von 11. (Anregung: schwarze Linie,  $\lambda_{\text{ex}} = 249$  nm; Emission: Rote Linie,  $\lambda_{\text{em}} = 317$  nm).

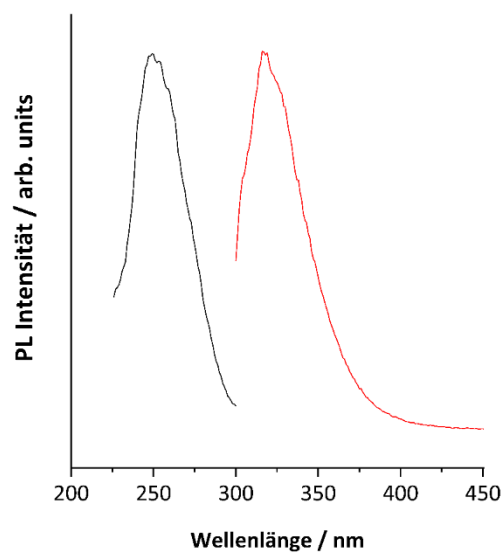


Abbildung 155: Photolumineszenz Spektren von 12. (Anregung: schwarze Linie,  $\lambda_{\text{ex}} = 249$  nm; Emission: Rote Linie,  $\lambda_{\text{em}} = 317$  nm).



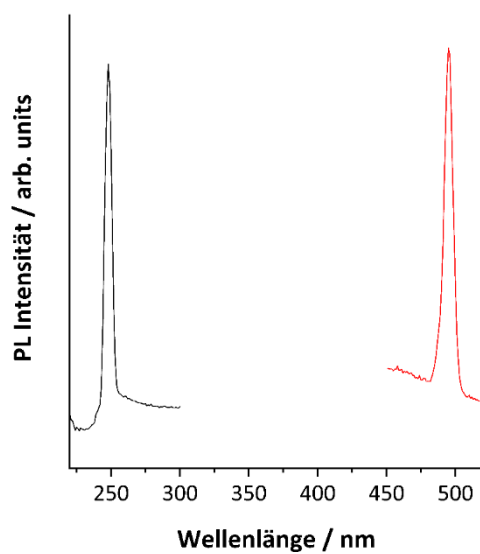


Abbildung 156: PL Spektrum von  $(C_5C_1C_5Im)Br$ . (Anregung: schwarze Linie,  $\lambda_{ex} = 247$  nm; Emission: rote Linie,  $\lambda_{em} = 494$  nm).

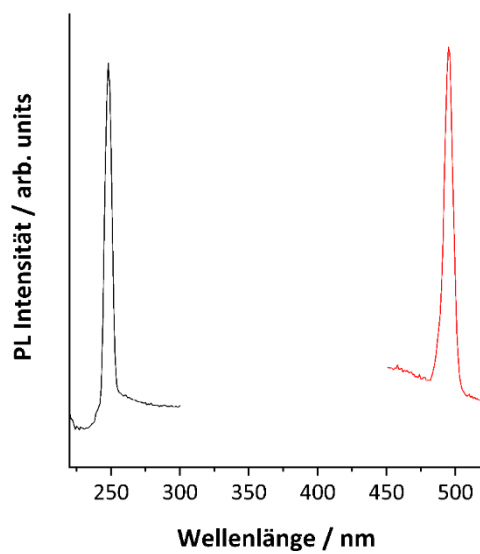


Abbildung 157: PL Spektrum von  $(C_6C_1C_6Im)Br$ . (Anregung: schwarze Linie,  $\lambda_{ex} = 247$  nm; Emission: rote Linie,  $\lambda_{em} = 494$  nm).

## 6.12 Publikationsliste

1. B. Peters, G. Stuhmann, F. Mack, F. Weigend, S. Dehnen: Highly soluble supertetrahedra upon selective partial butylation of chalcogenido metalate clusters in ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 17622–17628.
2. J. Möbs, G. Stuhmann, F. Weigend, J. Heine: Establishing family relations in group 15 halogenido metalates with the largest molecular antimony iodide anion. *Chem. Eur. J.*, **2022**, *29*, e2022029.
3. J. Möbs, G. Stuhmann, S. Wippermann, J. Heine: Optical properties and metal-dependent charge transfer in iodido pentelates. *ChemPlusChem*, **2023**, *88*, e202200403.
4. J. Möbs, P. Klement, G. Stuhmann, L. Gümbel, M. J. Müller, S. Chatterjee, J. Heine: Enhanced circular dichroism and polarized emission in an achiral, low band gap bismuth iodide perovskite derivative. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 23478–23487 (Front Cover).
5. L. Erlemeier, M. J. Müller, G. Stuhmann, T. Dunaj, G. Werncke, S. Chatterjee, C. v. Hänisch: Easy access to strongly fluorescent higher homologues of BODIPY. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 887–893.
6. Z. Wu, ‡ G. Stuhmann, ‡ S. Dehnen: Crystalline chalcogenido-metalates from uncommon reaction media. *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 11609–11624 (‡ equal authorship, Front Cover).
7. Z. Wu, ‡ M. Tallu, ‡ G. Stuhmann, ‡ S. Dehnen: Ligand-functionalized and ligand-bridged or organyl-separated chalcogenido metalate-based clusters. *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, *497*, 1–42 (‡ equal authorship).
8. G. Stuhmann, J. Schneider, K. Schmidt, S. Dehnen: Selective and benign alkylation of sulfido-oxo stannate clusters with propyl, pentyl, or hexyl substituents. *Chem. Commun.*, **2023**, *59*, 13171–13174.
9. G. Stuhmann, Z. Wu, I. Nußbruch, S. Lerch, T. Straßner, S. Dehnen: Ionothermal synthesis of ternary selenido metalates in tunable aryl alkyl ionic liquids. *Submitted*.

---

## 6.13 Erklärung zu den Publikationen

Die nachfolgend aufgelisteten Publikationen sind im Rahmen dieser Dissertation entstanden. In diesem Kapitel wird dargelegt, welchen Anteil die jeweiligen Autor\*innen an den Veröffentlichungen haben.

1. B. Peters, G. Stuhmann, F. Mack, F. Weigend, S. Dehnen: Highly soluble supertetrahedra upon selective partial butylation of chalcogenido metalate clusters in ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 17622–17628.

- B. Peters: Konzeption des Projekts, Durchführung der Einkristallstrukturbestimmung, Vorbereitung der Proben für NMR- und massenspektroskopische Messungen
- G. Stuhmann: Darstellung der verwendeten Edukte, IL und der Zielverbindungen. Vorbereitung der Proben für Raman- und UV-Vis-spektroskopische Messungen, sowie für die P-XRD-Messungen.
- F. Mack und F. Weigend: Durchführung und Interpretation der quantenchemischen Rechnungen
- S. Dehnen: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien
- Alle Autor\*innen haben das Manuskript gemeinsam verfasst

2. Z. Wu, ‡ G. Stuhmann, ‡ S. Dehnen: Crystalline chalcogenido-metalates from uncommon reaction media. *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 11609–11624 (‡ equal authorship, Front Cover).

- Z. Wu: Konzeption des Aufbaus, Literaturrecherche für Kapitel 2.1. *Crystalline chalcogenides from ionic liquids and deep eutectic solvents*, Kapitel 2.2. *Crystalline chalcogenides from surfactant-thermal procedures*, 3.1. *Photocatalytic activity*.
- G. Stuhmann: Konzeption des Aufbaus, Literaturrecherche für Kapitel 1. *Introduction*, Kapitel 2.3. *Crystalline chalcogenides from hydrazine-thermal procedures*, 3.2. *Nonlinear optical and magnetic properties* und 3.3. *Ion exchange properties*.
- S. Dehnen: Fachliche Diskussion und Supervision des Manuskripts.
- Alle Autor\*innen haben das Manuskript gemeinsam verfasst.

3. Z. Wu, ‡ M. Tallu, ‡ G. Stuhmann, ‡ S. Dehnen: Ligand-functionalized and ligand-bridged or organyl-separated chalcogenido metalate-based clusters. *Coord. Chem. Rev.*, 2023, 497, 1–42 (‡ equal authorship).

- Z. Wu: Konzeption des Aufbaus, Literaturrecherche für Kapitel 1. *Introduction*, Kapitel 4. *Ligand-functionalized silver chalcogenide cluster-based compounds*.
- M. Tallu: Konzeption des Aufbaus, Literaturrecherche für Kapitel 1. *Introduction*, 2.1. *Ligand-functionalization of discrete supertetrahedral chalcogenido metalate-based clusters*, 3.1. *Ligand-functionalized chalcogenido metalate-based clusters exhibiting other cluster architectures* und 3.2. *Ligand-functionalized and organyl-separated discrete chalcogenido metalate-based clusters exhibiting other cluster architectures*.
- G. Stuhmann: Konzeption des Aufbaus, Literaturrecherche für Kapitel 1. *Introduction*, 2.2. *Ligand-bridged and ligand-functionalized chalcogenido metalate-based*

*supertetrahedra* und 3.3. *Ligand-bridged and ligand-functionalized chalcogenido metalate-based polymers exhibiting other cluster architectures.*

- S. Dehnen: Fachliche Diskussion und Supervision des Manuskripts.
  - Alle Autor\*innen haben das Manuskript gemeinsam verfasst.
4. G. Stuhmann, J. Schneider, K. Schmidt, S. Dehnen: Selective and benign alkylation of sulfido-oxo stannate clusters with propyl, pentyl, or hexyl substituents. *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 13171–13174.
- G. Stuhmann: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung der Zielverbindungen. Vorbereitung der Proben für NMR- und massenspektrometrische Messungen, Raman-, UV-Vis- und PL-spektroskopische Messungen.
  - J. Schneider: Darstellung der Zielverbindungen **11** und **12**.
  - K. Schmidt: Darstellung der verwendeten Edukte und ILs.
  - S. Dehnen: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien.
  - Alle Autor\*innen haben das Manuskript gemeinsam verfasst, wobei die Konzeption und der größte Teil der Ausführungen bei G. Stuhmann lag.
5. G. Stuhmann, Z. Wu, I. Nußbruch, S. Fritsch, S. Lerch, T. Straßner, S. Dehnen: Ionothermal synthesis of ternary selenido metalates in tunable aryl alkyl ionic liquids.
- G. Stuhmann: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung des verwendeten Edukts und der Zielverbindungen, Vorbereitung und Messung der Proben für UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen.
  - Z. Wu: Durchführung der SC-XRD-Analysen.
  - I. Nußbruch: vorbereitende Studien und erste SC-XRD-Analysen.
  - S. Fritsch, S. Lerch, T. Straßner: Darstellung der benötigten TAAILs.
  - S. Dehnen: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien.
  - Alle Autor\*innen haben das Manuskript gemeinsam verfasst, wobei die Konzeption und der größte Teil der Ausführungen bei G. Stuhmann lag.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J. H. MacNeil, D. M. Massi, J.-H. Zhang, K. A. Rosmus, C. D. Brunetta, T. A. Gentile, J. A. Aitken, *J. Alloys Compd.* **2014**, 586, 736–744.
- [2] T. Kaib, S. Haddadpour, H. F. Andersen, L. Mayrhofer, T. T. Järvi, M. Moseler, K.-C. Möller, S. Dehnen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 5693–5699.
- [3] M. Hao, Q. Hu, Y. Zhang, M. Luo, Y. Wang, B. Hu, J. Li, X. Huang, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5126–5133.
- [4] J. Zander, R. Marschall, *J. Mater. Chem. A* **2023**, 11, 17066–17078.
- [5] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, 298, 2366–2369.
- [6] A. Benkada, H. Reinsch, M. Poschmann, J. Krahmer, N. Pienack, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 2354–2362.
- [7] N. Pienack, A. Puls, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9606–9611.
- [8] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5299–5303.
- [9] S. Saha, G. Das, J. Thote, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14845–14851.
- [10] Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9896–9897.
- [11] Z.-Z. Luo, C.-S. Lin, W.-D. Cheng, H. Zhang, W.-L. Zhang, Z.-Z. He, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 273–279.
- [12] J. He, Y. Guo, W. Huang, X. Zhang, J. Yao, T. Zhai, F. Huang, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 9918–9924.
- [13] A. K. Iyer, J. B. Cho, M. J. Waters, J. S. Cho, B. M. Oxley, J. M. Rondinelli, J. I. Jang, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2022**, 34, 5283–5293.
- [14] D. S. Coombs, A. Albert, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. D. Grice, F. Liebau, J. A. Mandarino, H. Minato, E. H. Nickel, E. Passaglia, D. R. Peacor, S. Quartier, R. Rinaldi, M. Ross, R. A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *Eur. J. Mineral.* **1998**, 10, 1037–1081.
- [15] B. M. Weckhuysen, J. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7022–7024.
- [16] K. Byrappa, M. Yoshimura, in *Handb. Hydrothermal Technol.*, Elsevier, **2001**, pp. 315–414.
- [17] A. Iijima, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2115–2130.
- [18] J. Weitkamp, *Solid State Ion.* **2000**, 131, 175–188.
- [19] F. Hoffmann, *Faszination Kristalle und Symmetrie: Einführung in die Kristallographie*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2016**.
- [20] R. M. Barrer, *Zeolites* **1981**, 1, 130–140.
- [21] J. A. Rabo, Ed., *Zeolite Chemistry and Catalysis*, American Chemical Society, Washington, **1976**.
- [22] E. Koohsaryan, M. Anbia, *Chin. J. Catal.* **2016**, 37, 447–467.

- [23] J. Löns, H. Schulz, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 434–436.
- [24] I. Hassan, H. D. Grundy, *Acta Crystallogr. B* **1984**, *40*, 6–13.
- [25] A. V. Borhade, T. A. Kshirsagar, A. G. Dholi, *J. Sulfur Chem.* **2016**, *37*, 632–645.
- [26] M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1165–1181.
- [27] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13–28.
- [28] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893–4962.
- [29] H. Lv, Y. V. Geletii, C. Zhao, J. W. Vickers, G. Zhu, Z. Luo, J. Song, T. Lian, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7572.
- [30] S. G. Sarafianos, U. Kortz, M. T. Pope, M. J. Modak, *Biochem. J.* **1996**, *319*, 619–626.
- [31] A. Bijelic, A. Rompel, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *299*, 22–38.
- [32] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837.
- [33] M. Aureliano, D. C. Crans, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 536–546.
- [34] D. C. Crans, S. Roy, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 882–885.
- [35] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34–48.
- [36] Z. Wu, M. Tallu, G. Stuhmann, S. Dehnen, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *497*, 215424.
- [37] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223–266.
- [38] L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037–1080.
- [39] I. Dance, K. Fisher, in *Prog. Inorg. Chem.* (Ed.: K.D. Karlin), Wiley, **1994**, pp. 637–803.
- [40] A. K. Holliday, *Inorganic Chemistry Butterworths Intermediate Chemistry*, Elsevier Science & Technology, San Diego, **2016**.
- [41] X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 3356–3362.
- [42] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart Leipzig Wiesbaden, **2006**.
- [43] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389.
- [44] H. Li, A. Laine, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, *283*, 1145–1147.
- [45] G. S. H. Lee, D. C. Craig, Ida. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4863–4864.
- [46] P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303.
- [47] S. Dehnen, *Clusters-Contemporary Insight in Structure and Bonding*, Springer, Cham, **2017**.
- [48] E. Ruzin, S. Jakobi, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 995–1001.
- [49] T. Kaib, P. Bron, S. Haddadpour, L. Mayrhofer, L. Pastewka, T. T. Järvi, M. Moseler, B. Roling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2961–2969.
- [50] E. Ruzin, A. Kracke, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1018–1026.
- [51] M. Melullis, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2159–2167.
- [52] C.-Y. Yue, X.-W. Lei, H.-P. Zang, X.-R. Zhai, L.-J. Feng, Z.-F. Zhao, J.-Q. Zhao, X.-Y. Liu, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 3424–3430.

- 
- [53] M.-F. Wang, C.-Y. Yue, Z.-D. Yuan, X.-W. Lei, *Acta Crystallogr. C* **2013**, *69*, 855–858.
- [54] X.-L. Sun, Q.-Y. Zhu, W.-Q. Mu, L.-W. Qian, L. Yu, J. Wu, G.-Q. Bian, J. Dai, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12582.
- [55] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807–808.
- [56] H. Ahari, A. Garcia, S. Kirkby, G. A. Ozin, D. Young, A. J. Lough, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2023–2028.
- [57] A. M. Pirani, H. P. A. Mercier, D. A. Dixon, H. Borrmann, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4823–4829.
- [58] B. Krebs, D. Voelker, K.-O. Stiller, *Inorganica Chim. Acta* **1982**, *65*, L101–L102.
- [59] C. Wang, X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Commun.* **2002**, 1344–1345.
- [60] C. L. Cahill, Y. Ko, J. B. Parise, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 19–21.
- [61] S. Makin, P. Vaqueiro, *Molecules* **2021**, *26*, 5415.
- [62] W. Yin, D. Mei, K. Feng, J. Yao, P. Fu, Y. Wu, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9159.
- [63] J. Li, C. Liu, X. Wang, Y. Ding, Z. Wu, P. Sun, J. Tang, J. Zhang, D.-S. Li, N. Chen, T. Wu, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 978–985.
- [64] C. Zimmermann, C. E. Anson, F. Weigend, R. Clérac, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5686–5695.
- [65] I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6285–6295.
- [66] H. Li, J. Kim, T. L. Groy, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4867–4868.
- [67] C. Wang, Y. Li, X. Bu, N. Zheng, O. Zivkovic, C.-S. Yang, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11506–11507.
- [68] X. Bu, N. Zheng, Y. Li, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12646–12647.
- [69] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Nature* **2003**, *426*, 428–432.
- [70] X. Xu, W. Wang, D. Liu, D. Hu, T. Wu, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 888–891.
- [71] J. Zhang, X. Bu, P. Feng, T. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2261–2272.
- [72] J. Zhang, P. Feng, X. Bu, T. Wu, *Natl. Sci. Rev.* **2022**, *9*, nwab076.
- [73] N. Rinn, I. Rojas-León, B. Peerless, S. Gowrisankar, F. Ziese, N. W. Rosemann, W.-C. Pilgrim, S. Sanna, P. R. Schreiner, S. Dehnen, *Chem. Sci.* **2024**, 10.1039.D4SC01136H.
- [74] M. Melullis, C. Zimmermann, C. E. Anson, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2325–2329.
- [75] Q. Zhang, X. Bu, L. Han, P. Feng, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6684–6687.
- [76] O. Palchik, R. G. Iyer, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5052–5054.
- [77] J. Wu, P. Sun, X. Wang, N. Chen, T. Wu, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 18257–18263.
- [78] S. Dehnen, M. K. Brandmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6618–6619.
- [79] C. Zimmermann, M. Melullis, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4269–4272.

- [80] G. S. H. Lee, K. J. Fisher, D. C. Craig, M. L. Scudder, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6435–6437.
- [81] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4753–4755.
- [82] A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 941–944.
- [83] Q. Zhang, S. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2470–2472.
- [84] N. Zheng, X. Bu, H. Lu, L. Chen, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14990–14991.
- [85] X.-L. Yang, J. Zhang, S.-B. Ren, Y.-Z. Li, W. Huang, H.-B. Du, X.-Z. You, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 1337–1339.
- [86] S. Dehnen, C. Zimmermann, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2463–2469.
- [87] S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280.
- [88] X. Liu, F. Hu, J. Zhou, L. An, D. Liang, J. Lin, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3464.
- [89] E. Ruzin, E. Zent, E. Matern, W. Massa, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 5230–5244.
- [90] G. A. Marking, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Compd.* **1997**, *259*, 122–128.
- [91] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1993**, *203*, 303–304.
- [92] M. Ø. Filsø, I. Chaaban, A. Al Shehabi, J. Skibsted, N. Lock, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2017**, *73*, 931–940.
- [93] J. Heine, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2425–2440.
- [94] Y. Cheng, O. Cojocaru-Mirédin, J. Keutgen, Y. Yu, M. Küpers, M. Schumacher, P. Golub, J. Raty, R. Dronskowski, M. Wuttig, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1904316.
- [95] E. Makovicky, *Rev. Mineral. Geochem.* **2006**, *61*, 7–125.
- [96] G. Thiele, C. Donsbach, R. Riedel, M. Marsch, K. Harms, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5958–5967.
- [97] C. Donsbach, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 14–19.
- [98] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4433–4434.
- [99] S. Banerjee, G. A. Kumar, Richard. E. Riman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5926–5931.
- [100] E. S. Lang, M. M. Dias, U. Abram, E. M. Vázquez-López, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 784–788.
- [101] C.-F. Du, N.-N. Shen, J.-R. Li, M.-T. Hao, Z. Wang, X.-Y. Huang, *Chem. - Asian J.* **2016**, *11*, 1555–1564.
- [102] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4497–4500.
- [103] S. Santner, S. Yogendra, J. J. Weigand, S. Dehnen, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 1999–2004.
- [104] Z. H. Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 6595–6604.
- [105] J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 13792–13802.



- 
- [106] N. Rinn, J. P. Eußner, W. Kaschuba, X. Xie, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 3094–3104.
- [107] K.-Y. Wang, H.-W. Liu, S. Zhang, D. Ding, L. Cheng, C. Wang, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2942–2953.
- [108] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2627–2632.
- [109] H. Borrmann, J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1929–1943.
- [110] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4232–4236.
- [111] H. Borrmann, J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6656–6674.
- [112] M. Bjorgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 741–749.
- [113] M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3158–3173.
- [114] S. Santner, J. Heine, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 876–893.
- [115] X. Zhou, V. S. C. Kolluru, W. Xu, L. Wang, T. Chang, Y.-S. Chen, L. Yu, J. Wen, M. K. Y. Chan, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Nature* **2022**, *612*, 72–77.
- [116] T. Eisa, M. A. Abdelkareem, D. A. Jadhav, H. O. Mohamed, E. T. Sayed, A. G. Olabi, P. Castaño, K.-J. Chae, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2023**, *94*, 101044.
- [117] M. M. Khan, Ed. , *Chalcogenide-Based Nanomaterials as Photocatalysts*, Elsevier, Amsterdam Kidlington, Oxford Cambridge, MA, **2021**.
- [118] D. Ding, C. Lu, Z. Tang, *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4*, 1700517.
- [119] A. Salehabadi, M. Enhessari, M. I. Ahmad, N. Ismail, B. D. Gupta, in *Met. Chalcogenide Biosens.*, Elsevier, **2023**, pp. 31–58.
- [120] M. G. Kanatzidis, in *Encycl. Inorg. Chem.* (Eds.: R.B. King, R.H. Crabtree, C.M. Lukehart, D.A. Atwood, R.A. Scott), Wiley, **2005**.
- [121] G. A. Shaw, D. E. Morrison, I. P. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1872–1875.
- [122] J. D. Martin, A. M. Dattelbaum, T. A. Thornton, R. M. Sullivan, J. Yang, M. T. Peachey, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2699–2713.
- [123] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214–234.
- [124] Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 229–243.
- [125] K. O. Klepp, *Z. Für Naturforschung B* **1992**, *47*, 197–200.
- [126] S. S. Dhingra, C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2382–2385.
- [127] M. A. Quintero, S. Hao, S. V. Patel, J.-K. Bao, X. Zhou, Y.-Y. Hu, C. Wolverton, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 2080–2089.
- [128] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 353–363.
- [129] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5401–5402.
- [130] S. E. Latturmer, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 40–48.

- [131] D. P. Shoemaker, Y.-J. Hu, D. Y. Chung, G. J. Halder, P. J. Chupas, L. Soderholm, J. F. Mitchell, M. G. Kanatzidis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2014**, *111*, 10922–10927.
- [132] K. W. Shah, S.-X. Wang, Y. Zheng, J. Xu, *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 1511.
- [133] J. Li, Z. Chen, R.-J. Wang, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 707–735.
- [134] B. Krebs, W. Schiwy, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *398*, 63–71.
- [135] E. Ruzin, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 749–755.
- [136] K. Tsamourtzi, J.-H. Song, T. Bakas, A. J. Freeman, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11920–11929.
- [137] D. F. Back, G. N. M. De Oliveira, R. A. Burrow, E. E. Castellano, U. Abram, E. S. Lang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2356–2358.
- [138] K.-W. Kim, M. G. Kanatzidis, *Inorganica Chim. Acta* **1994**, *224*, 163–169.
- [139] W. Schiwy, Chr. Blatau, D. Gäthje, B. Krebs, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *412*, 1–10.
- [140] M. Melullis, R. Clérac, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2005**, 6008.
- [141] Y. B. Pottathara, Y. Grohens, V. Kokol, N. Kalarikkal, S. Thomas, in *Nanomater. Synth.*, Elsevier, **2019**, pp. 1–25.
- [142] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *MRS Proc.* **1987**, *97*, 391.
- [143] M. H. Mruthunjayappa, N. S. Kotrappanavar, D. Mondal, *Prog. Mater. Sci.* **2022**, *126*, 100932.
- [144] S.-H. Feng, G.-H. Li, in *Mod. Inorg. Synth. Chem.*, Elsevier, **2017**, pp. 73–104.
- [145] C. Cui, H. Pan, L. Wang, M. Baiyin, *Cryst. Growth Des.* **2024**, *24*, 1227–1234.
- [146] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1026–1040.
- [147] J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7400–7402.
- [148] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *Z. Für Naturforschung B* **1996**, *51*, 32–36.
- [149] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 364–375.
- [150] G. Thiele, S. Santner, C. Donsbach, M. Assmann, M. Müller, S. Dehnen, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 489–495.
- [151] I. Nußbruch, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1897–1901.
- [152] T. Richter, R. Niewa, *Inorganics* **2014**, *2*, 29–78.
- [153] J. Guo, H. Lei, F. Hayashi, H. Hosono, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4756.
- [154] S. Li, J. Han, L. Zhang, W. Jiang, D. Jia, *J. Solid State Chem.* **2019**, *269*, 341–347.
- [155] J. Han, S. Li, C. Tang, W. Zheng, W. Jiang, D. Jia, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 34078–34087.
- [156] G. Demazeau, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 2104–2114.
- [157] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 211–322.
- [158] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 206–224.
- [159] B. Seidlhofer, N. Pienack, W. Bensch, *Z. Für Naturforschung B* **2010**, *65*, 937–975.
- [160] Z. Wang, G. Xu, Y. Bi, C. Wang, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3703.

- 
- [161] J. Hilbert, C. Näther, R. Wehrich, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7859–7865.
- [162] W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3041–3052.
- [163] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Chem. Commun.* **2005**, 2805.
- [164] S.-L. Huang, L. He, E.-X. Chen, H.-D. Lai, J. Zhang, Q. Lin, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11083–11086.
- [165] C. Liu, Y. Shen, P. Hou, M. Zhi, C. Zhou, W. Chai, J.-W. Cheng, Y. Liu, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8931–8936.
- [166] T. Welton, *Biophys. Rev.* **2018**, *10*, 691–706.
- [167] F. U. Shah, R. An, N. Muhammad, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 627213.
- [168] R. Giernoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2834–2839.
- [169] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261–285.
- [170] W.-W. Xiong, G. Zhang, Q. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 292.
- [171] S. K. Singh, A. W. Savoy, *J. Mol. Liq.* **2020**, *297*, 112038.
- [172] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [173] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.
- [174] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, H. D. Willauer, J. G. Huddleston, R. D. Rogers, in *Green Ind. Appl. Ion. Liq.* (Eds.: R.D. Rogers, K.R. Seddon, S. Volkov), Springer Netherlands, Dordrecht, **2003**, pp. 137–156.
- [175] P. I. Walden, *Bull Acad Imper Sci* **1914**, 405–422.
- [176] R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.* **1943**, *39*, 59.
- [177] T. Zhang, T. Doert, H. Wang, S. Zhang, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22148–22165.
- [178] K. Sood, Y. Saini, K. K. Thakur, *Mater. Today Proc.* **2023**, *81*, 739–744.
- [179] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665.
- [180] H. Maciejewski, *Catalysts* **2021**, *11*, 367.
- [181] P. McNeice, P. C. Marr, A. C. Marr, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 726–741.
- [182] W. Faisal Elmobarak, F. Almomani, M. Tawalbeh, A. Al-Othman, R. Martis, K. Rasool, *Fuel* **2023**, *344*, 128102.
- [183] S. K. Shukla, S. G. Khokarale, T. Q. Bui, J.-P. T. Mikkola, *Front. Mater.* **2019**, *6*, 42.
- [184] Y. Zhao, X. Wang, Z. Li, H. Wang, Y. Zhao, J. Qiu, *J. Phys. Chem. B* **2024**, *128*, 1079–1090.
- [185] K. Liu, Z. Wang, L. Shi, S. Jungsuttiwong, S. Yuan, *J. Energy Chem.* **2021**, *59*, 320–333.
- [186] K. Karuppasamy, J. Theerthagiri, D. Vikraman, C.-J. Yim, S. Hussain, R. Sharma, T. Maiyalagan, J. Qin, H.-S. Kim, *Polymers* **2020**, *12*, 918.
- [187] A. Ray, B. Saruhan, *Materials* **2021**, *14*, 2942.

- [188] Z. Wu, G. Stuhmann, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 11609–11624.
- [189] P. T. Anastas, *Green Solvents: Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Incorporated, Weinheim, **2013**.
- [190] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1391–1398.
- [191] K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 68, 351–356.
- [192] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, in *Methods Reag. Green Chem.* (Eds.: P. Tundo, A. Perosa, F. Zecchini), Wiley, **2007**, pp. 103–130.
- [193] X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 1521–1543.
- [194] M. A. Grasser, T. Pietsch, E. Brunner, T. Doert, M. Ruck, *ChemistryOpen* **2021**, 10, 117–124.
- [195] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules* **2009**, 14, 3780–3813.
- [196] J. A. Cody, K. B. Finch, G. J. Reynders, G. C. B. Alexander, H. G. Lim, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 13357–13362.
- [197] Y. Lin, D. Xie, W. Massa, L. Mayrhofer, S. Lippert, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch, S. Dehnen, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 8806–8813.
- [198] J.-R. Li, Z.-L. Xie, X.-W. He, L.-H. Li, X.-Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11395–11399.
- [199] Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7913–7915.
- [200] B. Meenatchi, V. Renuga, A. Manikandan, *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, 33, 934–944.
- [201] B. Peters, C. Krampe, J. Klärner, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2020**, 26, 16683–16689.
- [202] Z. Wu, I. Nußbruch, S. Nier, S. Dehnen, *JACS Au* **2022**, 2, 204–213.
- [203] H. Rodríguez, G. Gurau, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3222.
- [204] M. J. Manos, M. G. Kanatzidis, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 4804–4824.
- [205] B. Hu, H. Wang, R. Liu, M. Qiu, *Chemosphere* **2021**, 274, 129743.
- [206] S. Li, L. Dong, Z. Wei, G. Sheng, K. Du, B. Hu, *J. Environ. Sci.* **2020**, 96, 127–137.
- [207] L. Järup, *Br. Med. Bull.* **2003**, 68, 167–182.
- [208] M. Zubair Mohsin, J. Huang, M. Hammad Hussain, W. Qamar Zaman, Z. Liu, Salim-ur-Rehman, Y. Zhuang, M. Guo, A. Mohsin, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 491, 215253.
- [209] S. Gao, H. Peng, B. Song, J. Zhang, W. Wu, J. Vaughan, P. Zardo, J. Vogrin, S. Tulloch, Z. Zhu, *J. Environ. Chem. Eng.* **2023**, 11, 108995.
- [210] R. P. Townsend, E. N. Coker, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **2001**, pp. 467–524.
- [211] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [212] T. Wu, X. Wang, X. Bu, X. Zhao, L. Wang, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7204–7207.
- [213] M. J. Manos, K. Chrissafis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8875–8883.
- [214] S. Bag, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14951–14959.

- 
- [215] M. Feng, D. Kong, Z. Xie, X. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8623–8626.
- [216] M.-L. Feng, D. Sarma, X.-H. Qi, K.-Z. Du, X.-Y. Huang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12578–12585.
- [217] Y. Dahiya, M. Hariram, M. Kumar, A. Jain, D. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *451*, 214265.
- [218] H. McKeever, N. N. Patil, M. Palabathuni, S. Singh, *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 9833–9846.
- [219] C.-C. Ou, C.-S. Yang, in *Adv. Top. Cryst. Growth* (Ed.: S. Ferreira), InTech, **2013**.
- [220] T. Priamushko, R. Guillet-Nicolas, M. Yu, M. Doyle, C. Weidenthaler, H. Tüysüz, F. Kleitz, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 5597–5609.
- [221] H. Sun, Y. Liu, J. Lin, Z. Yue, W. Li, J. Jin, Q. Sun, Y. Ai, M. Feng, X. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1878–1883.
- [222] X.-H. Qi, K.-Z. Du, M.-L. Feng, J.-R. Li, C.-F. Du, B. Zhang, X.-Y. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5665–5673.
- [223] D. Ding, L. Cheng, K.-Y. Wang, H.-W. Liu, M. Sun, C. Wang, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9638–9647.
- [224] W.-A. Li, J.-R. Li, B. Zhang, H.-Y. Sun, J.-C. Jin, X.-Y. Huang, M.-L. Feng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 10191–10201.
- [225] T. Wu, X. Bu, P. Liao, L. Wang, S.-T. Zheng, R. Ma, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3619–3622.
- [226] H. Yang, J. Zhang, M. Luo, W. Wang, H. Lin, Y. Li, D. Li, P. Feng, T. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11189–11192.
- [227] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2017**.
- [228] E. Ruzin, A. Fuchs, S. Dehnen, *Chem Commun* **2006**, 4796–4798.
- [229] D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, *35*, 7087–7097.
- [230] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* **1979**, *277*, 637–638.
- [231] I. Rossetti, A. Villa, C. Pirola, L. Prati, G. Ramis, *RSC Adv* **2014**, *4*, 28883–28885.
- [232] R. K. de\_Richter, T. Ming, S. Caillol, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *19*, 82–106.
- [233] W.-N. Wang, W.-J. An, B. Ramalingam, S. Mukherjee, D. M. Niedzwiedzki, S. Gangopadhyay, P. Biswas, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11276–11281.
- [234] S. Yu, X.-B. Fan, X. Wang, J. Li, Q. Zhang, A. Xia, S. Wei, L.-Z. Wu, Y. Zhou, G. R. Patzke, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4009.
- [235] M. T. Leng Lai, C. W. Lai, J. C. Juan, in *Chalcogenide-Based Nanomater. Photocatal.*, Elsevier, **2021**, pp. 295–306.
- [236] J.-W. Kim, D.-W. Kim, S.-Y. Lee, S.-J. Park, *Molecules* **2022**, *27*, 3241.
- [237] M. R. Goyal, S. Kulkarni, Eds., *Advances in Green and Sustainable Nanomaterials: Applications in Energy, Biomedicine, Agriculture, and Environmental Science*, Apple Academic Press, Palm Bay, FL, **2024**.

- [238] S. Gomey, E. Guliani, K. Choudhary, S. Sengupta, B. Chakraborty, M. Raula, *Colloid Polym. Sci.* **2024**, DOI 10.1007/s00396-024-05235-0.
- [239] S. Hussain, X. Yang, J. Yang, Q. Li, *Mater. Today Sustain.* **2024**, 25, 100686.
- [240] K. Sasan, Q. Lin, C. Mao, P. Feng, *Nanoscale* **2016**, 8, 10913–10916.
- [241] H. Lv, W. Guo, K. Wu, Z. Chen, J. Bacsa, D. G. Musaev, Y. V. Geletii, S. M. Lauinger, T. Lian, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14015–14018.
- [242] X. Wang, S. Goeb, Z. Ji, N. A. Pogulaichenko, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 705–707.
- [243] B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3404–3412.
- [244] F. Lakadamyali, E. Reisner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1695.
- [245] B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6453–6460.
- [246] N.-N. Shen, B. Hu, C.-C. Cheng, G.-D. Zou, Q.-Q. Hu, C.-F. Du, J.-R. Li, X.-Y. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 962–968.
- [247] S. Li, C. He, H. Liu, L. Zhao, X. Xu, M. Chen, L. Wang, J. Zhao, J. Gao, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 10, 2200076.
- [248] M. Zhu, S. Abdollahramezani, C. Li, T. Fan, H. Harutyunyan, A. Adibi, *Nanophotonics* **2022**, 11, 2727–2735.
- [249] K. Pang, Y. Wei, X. Xu, T. Ying, W. Li, X. Li, J. Yang, Y. Jiang, W. Q. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 11285–11293.
- [250] B. M. Oxley, K.-H. Lee, T. S. Ie, J. M. Lee, M. J. Waters, J. M. Rondinelli, J. I. Jang, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2023**, 35, 7322–7332.
- [251] R. Ye, B.-W. Liu, X.-M. Jiang, J. Lu, H.-Y. Zeng, G.-C. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 53950–53956.
- [252] M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, 397, 681–684.
- [253] S. Dinakaran, S. Verma, S. Jerome Das, S. Kar, K. S. Bartwal, P. K. Gupta, *Phys. B Condens. Matter* **2010**, 405, 1809–1812.
- [254] D. Raj Adhikari, *Int. J. Adv. Sci. Res. Eng.* **2018**, 4, 1–6.
- [255] I. V. Chernoukhov, A. V. Bogach, K. A. Cherednichenko, R. A. Gashigullin, A. V. Shevelkov, V. Yu. Verchenko, *Molecules* **2024**, 29, 2026.
- [256] H. Zhang, R. Chen, K. Zhai, X. Chen, L. Caretta, X. Huang, R. V. Chopdekar, J. Cao, J. Sun, J. Yao, R. Birgeneau, R. Ramesh, *Phys. Rev. B* **2020**, 102, 064417.
- [257] D.-D. Yang, Y. Song, B. Zhang, N.-N. Shen, G.-L. Xu, W.-W. Xiong, X.-Y. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2018**, 18, 3255–3262.
- [258] F. Marini, L. Bagnoli, M. Palomba, in *Organochalcogen Compd.*, Elsevier, **2022**, pp. 147–192.
- [259] Y. Li, X. Jiang, Z. Fu, Q. Huang, G.-E. Wang, W.-H. Deng, C. Wang, Z. Li, W. Yin, B. Chen, G. Xu, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 261.

- 
- [260] J.-X. Liu, X.-B. Zhang, Y.-L. Li, S.-L. Huang, G.-Y. Yang, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *414*, 213260.
- [261] C. Wang, X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10268–10269.
- [262] Y.-L. Tan, L. Yang, T.-C. Yu, H. Yu, X.-Y. Wang, Y.-L. Song, Z. Niu, J.-P. Lang, *Sci. China Chem.* **2021**, *64*, 948–952.
- [263] R. Langer, B. Breitung, L. Wünsche, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 995–1006.
- [264] J. F. Corrigan, O. Fuhr, D. Fenske, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1867–1871.
- [265] V. E. Fedorov, Y. V. Mironov, N. G. Naumov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 529–552.
- [266] T. Tsukamoto, *Nanoscale* **2024**, *16*, 10533–10550.
- [267] O. Fuhr, S. Dehnen, D. Fenske, *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 1871–1906.
- [268] V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2354–2364.
- [269] A. Aharoni, *Opt. Mater.* **2003**, *24*, 43–49.
- [270] B. Peters, S. Santner, C. Donsbach, P. Vöpel, B. Smarsly, S. Dehnen, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5211–5217.
- [271] D. Aynetdinova, M. C. Callens, H. B. Hicks, C. Y. X. Poh, B. D. A. Shennan, A. M. Boyd, Z. H. Lim, J. A. Leitch, D. J. Dixon, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5517–5563.
- [272] A. F. Holleman, F. Richter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, De Gruyter, Inc., Berlin/Boston, **2019**.
- [273] Y. Chen, *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 3405–3439.
- [274] W. Schiwy, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 436–436.
- [275] B. Peters, S. Reith, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 964–967.
- [276] E. Ruzin, C. Zimmermann, P. Hillebrecht, S. Dehnen, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 820–829.
- [277] V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2673–2674.
- [278] M. K. Brandmayer, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 5147–5157.
- [279] S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7908–7910.
- [280] S. Lerch, S. Fritsch, T. Strassner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2023**, *19*, 212–216.
- [281] L. Schmolke, S. Lerch, M. Bülow, M. Siebels, A. Schmitz, J. Thomas, G. Dehm, C. Held, T. Strassner, C. Janiak, *Nanoscale* **2019**, *11*, 4073–4082.
- [282] Z. Wu, F. Weigend, D. Fenske, T. Naumann, J. M. Gottfried, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3802–3811.
- [283] P. J. Chupas, K. W. Chapman, C. Kurtz, J. C. Hanson, P. L. Lee, C. P. Grey, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 822–824.

- [284] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [285] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [286] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [287] K. O. Klepp, F. Fabian, *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.* **2002**, 217, 475–476.
- [288] K. O. Klepp, *Z. Für Naturforschung B* **1992**, 47, 411–417.
- [289] H. Preishuber-Pflügl, K. O. Klepp, *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.* **2003**, 218, 387–388.
- [290] K. O. Klepp, *J. Solid State Chem.* **1995**, 117, 356–362.
- [291] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley, Chichester, West Sussex, **2014**.
- [292] R. Woods-Robinson, Yanbing Han, Hanyu Zhang, Tursun Ablekim, I. S. Khan, K. A. Persson, A. Zakutayev, **2020**, DOI 10.13140/RG.2.2.32929.97122.
- [293] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **2014**.
- [294] K. O. Klepp, F. Fabian, *Z. Für Naturforschung B* **2003**, 58, 163–167.
- [295] K. O. Klepp, G. Eulenberger, *Z. Für Naturforschung B* **1984**, 39, 705–712.
- [296] K. O. Klepp, D. Gurtner, *J. Alloys Compd.* **1996**, 243, 19–22.
- [297] O. Klepp, *Z. Für Naturforschung B* **1993**, 48, 545–547.
- [298] H. Preishuber-Pflügl, K. O. Klepp, *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.* **2003**, 218, 383–384.
- [299] B. Eisenmann, H. Schäfer, H. Schrod, *Z. Für Naturforschung B* **1983**, 38, 921–923.
- [300] K. O. Klepp, M. Zeitlinger, *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.* **2000**, 215, 7–8.
- [301] G. A. Marking, M. Evain, V. Petricek, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **1998**, 141, 17–28.
- [302] W. S. Sheldrick, H. -J. Häusler, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 561, 149–156.
- [303] C. Hoch, C. Röhr, *Acta Crystallogr. C* **2000**, 56, 136–137.
- [304] C. Hoch, C. Röhr, *Z. Für Naturforschung B* **2001**, 56, 1245–1256.
- [305] A. Kolb, M. Gollackner, K. O. Klepp, *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.* **2004**, 219, 393–394.
- [306] K. Boruah, R. Borah, *ChemistrySelect* **2019**, 4, 3479–3485.
- [307] G. Stuhmann, J. Schneider, K. Schmidt, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2023**, 10.1039.D3CC03525E.
- [308] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176–2179.
- [309] R. W. W. Hooft, L. H. Straver, A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 96–103.
- [310] W. Schiwy, S. Pohl, B. Krebs, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 402, 77–86.
- [311] P. Van Der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. A* **1990**, 46, 194–201.



- 
- [312] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 9–18.
- [313] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
- [314] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148–155.
- [315] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6860–6861.
- [316] X.-M. Zhang, D. Sarma, Y.-Q. Wu, L. Wang, Z.-X. Ning, F.-Q. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5543–5546.
- [317] C. Femoni, I. Ciabatti, M. C. Iapalucci, S. Ruggieri, S. Zacchini, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2016**, *26*, 461–466.
- [318] A. Linden, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2020**, *76*, 765–775.
- [319] J. Beuthan, M. Haschke, C. Dressler, F. Wacker, *Biomed. Tech. Eng.* **2005**, *50*, 54–59.
- [320] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1995**.
- [321] M. Haschke, J. Flock, *Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2017**.
- [322] W. Schiwy, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 436–436.
- [323] G. Keresztury, S. Holly, G. Besenyei, J. Varga, A. Wang, J. R. Durig, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **1993**, *49*, 2007–2026.
- [324] S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4102–4103.
- [325] T. Jiang, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 860–865.
- [326] K. K. Rangan, P. N. Trikalitis, C. Canlas, T. Bakas, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 513–517.
- [327] M. S. Hindman, A. D. Stanton, A. C. Irvin, D. A. Wallace, J. D. Moon, K. R. Reclusado, H. Liu, K. A. Belmore, Q. Liang, M. S. Shannon, C. H. Turner, J. E. Bara, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 11880–11887.
- [328] H. Wu, H. Ye, D. Chen, *Ind Catal* **2006**, *14*, 34–37.
- [329] M. Beesu, G. Caruso, A. C. D. Salyer, N. M. Shukla, K. K. Khetani, L. J. Smith, L. M. Fox, H. Tanji, U. Ohto, T. Shimizu, S. A. David, *J. Med. Chem.* **2016**, *59*, 3311–3330.
- [330] M. Smiglak, C. C. Hines, W. M. Reichert, A. S. Vincek, A. R. Katritzky, J. S. Thrasher, L. Sun, P. D. McCrary, P. A. Beasley, S. P. Kelley, R. D. Rogers, *New J Chem* **2012**, *36*, 702–722.
- [331] V. Turbomole, *TURBOMOLE GmbH Since* **2007**, *2010*.
- [332] F. Weigend, A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174102.
- [333] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [334] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [335] A. Klamt, G. Schüürmann, *J Chem Soc Perkin Trans 2* **1993**, 799–805.
- [336] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [337] M. Kühn, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 224302.

- [338] B. Peters, G. Stuhmann, F. Mack, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17622–17628.
- [339] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. Für Prakt. Chem.* **1937**, *147*, 257–285.
- [340] S. Lerch, T. Strassner, *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27*, 15554–15557.
- [341] S. Lerch, S. Fritsch, T. Strassner, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 2022, DOI 10.1002/ejoc.202200008.
- [342] H. Biller, T. Strassner, *Chem. – Eur. J.* **2023**, *29*, DOI 10.1002/chem.202202795.
- [343] X. Tao, M. Lei, Y. Wang, *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 399–408.
- [344] A. C. Baumruck, D. Tietze, A. Stark, A. A. Tietze, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7538–7545.
- [345] S. Tang, X. Liu, J. Zhou, *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 2589–2600.
- [346] M. Luo, D. Hu, H. Yang, D. Li, T. Wu, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 387–392.
- [347] H.-Y. Luo, J. Zhou, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14751–14759.
- [348] X. Han, J. Meng, J. Xu, X. Liu, D. Liu, C. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *63*, 42–47.
- [349] S. Santner, A. Wolff, M. Ruck, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 11899–11903.
- [350] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 13427–13434.
- [351] H. Ahari, A. Lough, S. Petrov, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1263–1274.
- [352] A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 233–240.
- [353] S. Lu, Y. Ke, J. Li, S. Zhou, X. Wu, W. Du, *Struct. Chem.* **2003**, *14*, 637–642.
- [354] J.-R. Li, W.-W. Xiong, Z.-L. Xie, C.-F. Du, G.-D. Zou, X.-Y. Huang, *Chem Commun* **2013**, *49*, 181–183.
- [355] W. Xiong, J. Miao, K. Ye, Y. Wang, B. Liu, Q. Zhang, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 556–560.
- [356] M. Tallu, B. Peters, A. Friedrich, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2023**, acs.inorgchem.3c01886.
- [357] C. Donsbach, K. Reiter, D. Sundholm, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8770–8774.
- [358] M. Wachhold, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2914–2923.
- [359] F. Zhang, X. Yin, X. Liu, J. Zhou, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1388–1393.
- [360] K. K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357*, 4036–4044.
- [361] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [362] K. Brandenburg, **2016**.
- [363] A. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1326–1337.
- [364] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **1931**, 593–601.
- [365] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6814–6817.
- [366] K. A. Michalow, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, M. Amberg, G. Fortunato, A. Heel, T. Graule, M. Rekas, *Catal. Today* **2009**, *144*, 7–12.

- 
- [367] M. R. Willcott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13180–13180.
- [368] A. Claassen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1925**, *44*, 790–794.
- [369] A. Vegas, A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, M. Jansen, *Acta Crystallogr. B* **2001**, *57*, 151–156.
- [370] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Z. Für Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1934**, *40*, 588–593.
- [371] K. May, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1936**, *94*, 412–413.
- [372] D. Santamaria-Perez, A. Vegas, C. Muehle, M. Jansen, *Acta Crystallogr. B* **2011**, *67*, 109–115.
- [373] P. R. Bonneau, R. F. Jarvis, R. B. Kaner, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2127–2132.
- [374] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 281–304.
- [375] P. Böttcher, *J. Common Met.* **1979**, *63*, 99–103.
- [376] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 476–488.
- [377] J. Getzschmann, P. Böttcher, W. Kaluza, Eds., *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1996**, *211*, 90–95.
- [378] R. D. Willett, A. Vij, J. M. Imhof, D. A. Cleary, *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, *30*, 405–410.
- [379] S. Pohl, B. Krebs, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *424*, 265–272.
- [380] A. Choudhury, S. Strobel, P. K. Dorhout, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, i155–i155.
- [381] B. Eisenmann, J. Hansa, Eds., *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* **1993**, *206*, 101–102.
- [382] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.