

Transformation Schwerer Chalkogenidometallat- Verbindungen in Ionischen Flüssigkeiten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Mirko Tallu, M. Sc.

1. Referentin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

2. Referentin: PD Dr. Masooma Ibrahim

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2025

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

Transformation Schwerer Chalkogenidometallat-Verbindungen in Ionischen Flüssigkeiten

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 erkläre 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 Kandidat.
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 beigelegt (Kapitel 6.3). 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 eine außerordentliche strukturelle Vielfalt sowie bemerkenswerte chemische und physikalische Eigenschaften aus. Diese machen sie zu vielversprechenden Kandidaten für vielfältige Anwendungen. Die Eigenschaften selbst lassen sich gezielt durch Elementvariation einhergehend mit strukturellen Änderungen einstellen. Kenntnisse der Bildungsmechanismen liefern die entsprechenden Angriffspunkte.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Synthese und Charakterisierung von schweren Telluridometallat-Verbindungen. Diese wurden sowohl in Festkörperreaktionen als auch ionothermal in Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten (ILs) — einem etablierten Ansatz der Arbeitsgruppe DEHNEN — dargestellt. So konnten zahlreiche bisher unbekannte Verbindungen mit binären und ternären Anionenmotiven dargestellt werden.

Ein erster Schwerpunkt war die Erweiterung der bekannten $K_x[Cd_yCh_z]$ -Serie ($Ch = S, Se$) um Te-basierte Analoga sowie die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Cd:Te-Verhältnis, struktureller Dimensionalität (0D–3D) der Anionen und optischer Bandlücke. Darüber hinaus wurde eine neue Sn-basierte, quaternäre Verbindung synthetisiert, um das Eduktspektrum ionothermalen Umsetzungen zu erweitern.

Ein weiterer zentraler Aspekt war die Umsetzung Hg-basierter Präkursoren in ILs mit variabler Alkylkettenlänge und unterschiedlichen funktionellen Gruppen der Imidazoliumkationen. Dies führte zu einer Vielzahl von Verbindungen mit komplexen Anionenstrukturen — von Polytellurid-basierten Polymeren und isolierten Molekülen (mit und ohne organische Substitution) bis hin zu dem bislang größten bekannten Te_4 -basierten Cluster. Ebenso konnten Verbindungen mit zwei- und eindimensionalen Anionenstrukturen sowie isolierten Cluster mit variierenden Untereinheiten und ohne Einbau von Polytellurid-Einheiten dargestellt werden. Die Variation der Imidazoliumkationen beeinflusst nicht nur die anionische Architektur, sondern auch die optischen Eigenschaften maßgeblich. Erste Hinweise auf erfolgreiche ionothermale Umsetzungen zuvor festkörperchemisch synthetisierter Cd-basierter Präkursoren wurden auch diffraktometrisch und spektroskopisch bestätigt.

Abschließend wurde der synthetische Zugang zu Verbindungen mit ternären Anionenstrukturen durch gezielte Variation der Präkursoren, ILs und Additive untersucht. Ein Durchbruch gelang durch die Kombination von Hg- oder Cd-basierten mit einem Sb-basierten Präkursor als Additiv sowie einem Sn-basierten, quaternären Präkursor: Erstmals konnten unter ionothermalen

Bedingungen somit Verbindungen mit ternären Telluridometallaten dargestellt und strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert werden.

Die gezielte Auswahl und Kombination von Reaktanden, Imidazoliumkationen und Additiven ist ein wirkungsvolles Instrument zur Synthese von (derivatisierbaren) Telluridometallat-Verbindungen mit hoher struktureller Diversität. Die ermittelten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, insbesondere die Korrelation zwischen Dimensionalität und optischer Bandlücke, eröffnen neue Perspektiven für potenzielle optoelektronische Anwendungen.

Abstract

Chalcogenide metalate compounds are characterized by extraordinary structural diversity and remarkable chemical and physical properties. These make them promising candidates for a wide range of applications. The properties themselves can be specifically adjusted by varying the elements and making structural changes. Knowledge of the formation mechanisms provides the corresponding points of attack.

This work is dedicated to the synthesis and characterization of heavy tellurido metalate compounds. These were produced both in solid-state reactions and ionothermally in imidazolium-based ionic liquids (ILs) — an established approach of the DEHNEN research group. This enabled the production of numerous previously unknown compounds with binary and ternary anion motifs.

An initial focus was on expanding the well-known $K_x[Cd_yCh_z]$ series ($Ch = S, Se$) to include Te-based analogues and investigating the relationship between the Cd:Te ratio, structural dimensionality (0D–3D) of the anions, and optical band gap. In addition, a new Sn-based quaternary compound was synthesized to expand the range of starting materials for ionothermal reactions.

Another key aspect was the treatment of Hg-based precursors in ILs with variable alkyl chain lengths and different functional groups of the imidazolium cations. This led to a large number of compounds with complex anion structures — from polytelluride-based polymers and isolated molecules (with and without organic substituents) to the largest known Te_4 -based cluster to date. Compounds with two- and one-dimensional anion structures as well as isolated clusters with varying subunits and without incorporated polytelluride units were also synthesized. The variation of the imidazolium cations not only influences the anionic architecture, but also significantly affects the optical properties. Initial indications of successful ionothermal conversions of previously solid-state synthesized Cd-based precursors were also confirmed by diffractometry and spectroscopy.

Finally, the synthetic approach to compounds with ternary anion structures was investigated by specifically varying the precursors, ILs, and additives. A breakthrough was achieved by combining Hg- or Cd-based precursors with an Sb-based precursor as an additive and a Sn-based quaternary precursor: for the first time, compounds with ternary tellurido metalates could be obtained under ionothermal conditions and characterized structurally and spectroscopically.

The targeted selection and combination of reactants, imidazolium cations, and additives is an effective tool for synthesizing (derivatizable) tellurido metalate compounds with high structural diversity. The structure-property relationships identified, in particular the correlation between dimensionality and optical band gap, open up new perspectives for potential optoelectronic applications.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
Abbildungsverzeichnis	XVII
Verzeichnis der Schemata	XXXI
Tabellenverzeichnis	XXXV
Vorwort zu kristallographischen Abbildungen.....	XLIII
1. Einführung.....	1
1.1 Strukturen und Eigenschaften von Metallchalkogeniden und Chalkogenidometallat- Verbindungen	1
1.1.1 Metallchalkogenide	1
1.1.2 Chalkogenidometallat-Verbindungen	6
1.2 Synthesechemischer Zugang zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen	16
1.2.1 Klassische Synthesewege	17
1.2.2 Nichtklassische Synthesewege	21
1.3 Aktueller Forschungsstand zu über Ionothermalsynthesen dargestellten Chalkogenidometallat-Verbindungen	24
1.3.1 Rein anorganische Cluster.....	24
1.3.2 Organisch-derivatisierte Cluster.....	26
2. Motivation und Zielsetzung.....	29
3. Diskussion der Ergebnisse.....	31
3.1 Allgemeines.....	32

3.2 Darstellungen der Ionischen Flüssigkeiten	32
3.3 Darstellungen der Ausgangsverbindungen.....	34
3.3.1 Darstellung binärer Metaltelluride	34
3.3.2 Darstellung ternärer Telluridomerkurat-Verbindungen	36
3.3.3 Darstellung ternärer Telluridocadmat-Verbindungen	39
3.3.4 Darstellung ternärer Telluridopentelat-Verbindungen	51
3.3.5 Darstellung quarternärer Telluridometallat-Verbindungen.....	52
3.4 Ionothermalreaktionen	57
3.4.1 Umsetzungen mit langkettigen Ionischen Flüssigkeiten.....	58
3.4.2 Templat-Effekt der Ionischen Flüssigkeiten auf die Bildung von Verbindungen mit polymeren $[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{2-}$ -Fünfringsträngen	100
3.4.3 Einfluss der Ionischen Flüssigkeiten auf die Bildung isolierter und ausgedehnter Hg–Te-Anionengerüste	121
3.4.4 Synthese und Charakterisierung ternärer Telluridomerkurat- und binärer sowie ternärer Telluridocadmat-Verbindungen.....	166
4. Zusammenfassung und Ausblick	202
5. Summary and Outlook.....	207
6. Experimenteller Teil	212
6.1 Methoden.....	212
6.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik.....	212
6.1.2 Allgemeine Vorgehensweise der Festkörperreaktionen.....	212
6.1.3 Allgemeine Vorgehensweise der solvothermalen Umkristallisation	213
6.1.4 Allgemeine Vorgehensweise der Ionothermalreaktionen	213
6.1.5 Analytikmethoden	213
6.2 Synthesen der Ionischen Flüssigkeiten (A–E)	220
6.2.1 Synthese von $(\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{MeOSO}_3]$ (A)	220
6.2.2 Synthese von $(\text{C}_4\text{C}_2\text{Im})[\text{EtOSO}_3]$ (B)	221
6.2.3 Synthese von $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})[\text{BF}_4]$ (C)	222
6.2.4 Synthese von $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{C}_{10}\text{Im})[\text{BF}_4]$ (D)	223
6.2.5 Synthese von $(\text{C}_4\text{ImC}_3\text{ImC}_4)[\text{BF}_4]_2$ (E).....	224
6.3 Synthesen der Ausgangsverbindungen (F–X).....	225

6.3.1 Synthese von A_2Te ($A = Na, F; A = K, G$)	225
6.3.2 Synthese von MTe ($M = Cd, H; M = Hg, I$)	226
6.3.3 Synthese von Bi_2Te_3 (J).....	226
6.3.4 Synthese von $Na_2[HgTe_2]$ (K).....	227
6.3.5 Synthese von $K_2[Hg_2Te_3]$ (L).....	227
6.3.6 Synthese von $K_2[CdTe_2]$ (1).....	228
6.3.7 Synthese von $K_2[Cd_2Te_3]$ (2)	228
6.3.8 Synthese von $K_2[Cd_2Te_3]$ (N)	229
6.3.9 Synthese von $K_2[Cd_3Te_4]$ (O)	229
6.3.10 Synthese von $K_6[CdTe_4]$ (P)	230
6.3.11 Synthese von $Na[SbTe_2]$ (Q).....	230
6.3.12 Synthese von $Na[BiTe_2]$ (R)	231
6.3.13 Synthese von $K_2[HgSnTe_4]$ (S).....	231
6.3.14 Synthese von $K_2[CdSnTe_4]$ (3)	232
6.4 Verbindungen der Ionothermalreaktionen	232
6.4.1 Synthese von $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)_2]$ (4)	232
6.4.2 Synthese von $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$ (5)	233
6.4.3 Synthese von $(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (6)	233
6.4.4 Synthese von $(C_mC_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16; T, W, 7, 8$).....	234
6.4.5 Synthese von $(C_mC_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16; 9-12$).....	235
6.4.6 Synthese von $(C_mC_nC_oIm)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ ($m = 1-4, Bn; n = 0, 1; o = 1, 2; 13-21, X, Y$).....	236
6.4.7 Synthese von $(C_4ImC_3ImC_4)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (22).....	237
6.4.8 Synthese von $(C_mC_1C_1Im)[HgTe_2]$ ($m = 2-4; 23-24$)	238
6.4.9 Synthese von $(C_4ImC_3ImC_4)[HgTe_2]$ (26)	238
6.4.10 Synthese von $(C_2C_1C_2Im)Te_3$ (27)	239
6.4.11 Synthese von $(C_4ImC_3ImC_4)Te_3$ (28).....	239
6.4.12 Synthese von $(C_mC_1C_oIm)Te_2$ ($m = o = 2, 29; m = 4, o = 1, 30$)	239
6.4.13 Synthese von „ $(C_6C_1C_6Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeHex)_2]$ “ (31).....	240
6.4.14 Synthese von $(C_8C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeOct)_2]$ (32)	240
6.4.15 Synthese von $(C_3C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (33).....	241
6.4.16 Synthese von $(C_{Allyl}C_1Im)_8[Hg_8Te_6(Te_2)_2(Te_4)_4]$ (34).....	241
6.4.17 Synthese von $(C_mC_1Im)_6[Hg_7Te_{10}]$ ($m = 1, 35; m = 2, 36$).....	242

6.4.18 Synthese von $(C_mC_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ ($m = 3, 37; m = 4, 38$)	242
6.4.19 Synthese von $(C_4ImC_3ImC_4)_2[Hg_5Te_7]$ (39)	243
6.4.20 Synthese von $(C_{Bn}C_1Im)_2[Hg_2Te_3]$ (40)	243
6.4.21 Synthese von $(C_2C_2Im)_2[Hg_3Te_4]$ (41)	243
6.4.22 Synthese von $(C_mC_1C_1Im)_6[Hg_9Te_{12}]$ ($m = 3, 42; m = 4, 43$)	244
6.4.23 Synthese von $[\{ In(en)_2 \}_2 Te_2] \cdot 2Cl$ (44)	244
6.4.24 Synthese von $(C_2C_1Im)_2[HgSnTe_4]$ (45)	245
6.4.25 Synthese von $(C_2C_1Im)_2(C_4C_1Im)_4[\{ SbTe_3 \}_2 Hg_4Te_2(Te_2)_2] \cdot en$ (46)	245
6.4.26 Synthese von $(C_3C_1Im)_6[\{ SbTe_3 \}_2 Hg_4Te_2(Te_2)_2]$ (47)	246
6.4.27 Synthese von $(C_2C_1Im)_2[Cd_2Te_3]$ (48)	246
6.4.28 Synthese von $(C_2C_1Im)_6[\{ SbTe_3 \}_2 Cd_4Te_2(Te_2)_2]$ (49)	247
6.4.29 Synthese von $(C_2C_1Im)_7[\{ SbTe_3 \}_3 Cd_3Te_2]$ (50)	248
6.4.30 Synthese von $(C_4C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ (51)	248
6.4.31 Synthese von „ $(C_2C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ “ (52)	249
6.4.32 Synthese von $(C_2C_1Im)_2[Cd_3Sn_2Te_6(Te_2)]$ (53)	249
7. Anhang	250
7.1 Verbindungen	250
7.2 NMR-Spektroskopie	253
7.2.1 $(C_1C_1Im)[MeOSO_3]$ (A)	253
7.2.2 $(C_4C_2Im)[EtOSO_3]$ (B)	254
7.2.3 $(C_6C_1C_6Im)[BF_4]$ (C)	255
7.2.4 $(C_{10}C_1C_{10}Im)[BF_4]$ (D)	256
7.2.5 $(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$ (E)	257
7.3 Kristallographische Kenndaten	258
7.3.1 $(C_{12}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (W)	258
7.3.2 $(C_2C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (Y)	259
7.3.3 $K_2[CdTe_2]$ (1)	260
7.3.4 $K_2[Cd_2Te_3]$ (2)	261
7.3.5 $K_2[CdSnTe_4]$ (3)	262
7.3.6 $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)_2]$ (4)	263
7.3.7 $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$ (5)	264
7.3.8 $(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (6)	265
7.3.9 $(C_{14}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (7)	266

7.3.10 (C ₁₆ C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₈ (Te ₂) ₄] (8)	267
7.3.11 (C ₁₀ C ₁ Im) ₂ [Hg ₃ Te ₄] (9)	268
7.3.12 (C ₁₂ C ₁ Im) ₂ [Hg ₃ Te ₄] (10)	269
7.3.13 (C ₁₄ C ₁ Im) ₂ [Hg ₃ Te ₄] (11)	270
7.3.14 (C ₁₆ C ₁ Im) ₂ [Hg ₃ Te ₄] (12)	271
7.3.15 (C ₁ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (13)	272
7.3.16 (C ₃ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (14a)	273
7.3.17 (C ₃ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (14b)	274
7.3.18 (C ₃ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (14c)	275
7.3.19 (C ₄ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (15a)	276
7.3.20 (C ₄ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (15b)	277
7.3.21 (C _{Bn} C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (16)	278
7.3.22 (C ₂ C ₂ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (17)	279
7.3.23 (C ₄ C ₂ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (18a)	280
7.3.24 (C ₄ C ₂ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (18b)	281
7.3.25 (C ₂ C ₁ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (19)	282
7.3.26 (C ₃ C ₁ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (20)	283
7.3.27 (C ₄ C ₁ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (21a)	284
7.3.28 (C ₄ C ₁ C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (21b)	285
7.3.29 (C ₄ ImC ₃ ImC ₄)[Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (22)	286
7.3.30 (C ₂ C ₁ C ₁ Im) ₂ [HgTe ₂] (23)	287
7.3.31 (C ₄ C ₁ C ₁ Im) ₂ [HgTe ₂] (25)	288
7.3.32 (C ₄ ImC ₃ ImC ₄)[HgTe ₂] (26)	289
7.3.33 (C ₂ C ₁ C ₂ Im) ₂ Te ₃ (27)	290
7.3.34 (C ₄ ImC ₃ ImC ₄) ₂ Te ₃ (28)	291
7.3.35 (C ₂ C ₁ C ₂ Im) ₂ Te ₂ (29)	292
7.3.36 (C ₄ C ₁ C ₁ Im) ₂ Te ₂ (30)	293
7.3.37 (C ₈ C ₁ Im) ₆ [Hg ₆ Te ₆ (Te ₂) ₂ (TeOct) ₂] (32)	294
7.3.38 (C ₃ C ₁ Im) ₄ [Hg ₄ Te ₂ (Te ₂) ₂ (Te ₃) ₂] (33)	295
7.3.39 (C _{Allyl} C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₆ (Te ₂) ₂ (Te ₄) ₄] (34)	296
7.3.40 (C ₁ C ₁ Im) ₆ [Hg ₇ Te ₁₀] (35)	297
7.3.41 (C ₂ C ₁ Im) ₆ [Hg ₇ Te ₁₀] (36)	298
7.3.42 (C ₃ C ₁ Im) ₄ [Hg ₅ Te ₇] (37)	299
7.3.43 (C ₄ C ₁ Im) ₄ [Hg ₅ Te ₇] (38)	300

7.3.44 (C ₄ ImC ₃ ImC ₄) ₂ [Hg ₅ Te ₇] (39).....	301
7.3.45 (C _{Bn} C ₁ Im) ₂ [Hg ₂ Te ₃] (40).....	302
7.3.46 (C ₂ C ₂ Im) ₂ [Hg ₃ Te ₄] (41)	303
7.3.47 (C ₄ C ₁ C ₁ Im) ₆ [Hg ₉ Te ₁₂] (43).....	304
7.3.48 [$\{\text{In}(\text{en})_2\}_2\text{Te}_2$] $\cdot 2\text{Cl}$ (44).....	305
7.3.49 (C ₂ C ₁ Im) ₂ [HgSnTe ₄] (45)	306
7.3.50 (C ₄ C ₁ Im) ₄ (C ₂ C ₁ Im) ₂ [$\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2$] $\cdot \text{en}$ (46)	307
7.3.51 (C ₃ C ₁ Im) ₆ [$\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2$] (47).....	308
7.3.52 (C ₂ C ₁ Im) ₂ [Cd ₂ Te ₃] (48).....	309
7.3.53 (C ₂ C ₁ Im) ₆ [$\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2$] (49)	310
7.3.54 (C ₂ C ₁ Im) ₇ [$\{\text{SbTe}_3\}_3\text{Cd}_3\text{Te}_2$] (50).....	311
7.3.55 (C ₄ C ₁ Im) ₂ [CdSnTe ₄] (51).....	312
7.3.56 (C ₂ C ₁ Im) ₂ [Cd ₃ Sn ₂ Te ₆ (Te ₂)] (53).....	313
7.4 UV-Vis-Spektroskopie	314
7.4.1 (C _m C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₈ (Te ₂) ₄] (m = 10, T; m = 12, W; m = 14, 7; m = 16, 8).....	314
7.4.2 (C ₁₀ C ₁ Im) ₂ [Hg ₃ Te ₄] (9)	315
7.4.3 (C ₁₂ C ₁ Im) ₂ [Hg ₃ Te ₄] (10)	315
7.4.4 (C ₁₄ C ₁ Im) ₈ [Hg ₃ Te ₄] (11)	316
7.5 Impedanzspektroskopie	316
7.5.1 (C _m C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₈ (Te ₂) ₄] (m = 14, 7; m = 16, 8)	316
7.6 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	317
7.6.1 (C _m C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₈ (Te ₂) ₄] (m = 10, T; m = 12, W; m = 14, 7; m = 16, 8).....	317
7.6.2 (C ₃ C ₁ Im) ₄ [Hg ₄ Te ₂ (Te ₂) ₂ (Te ₃) ₂] (33) und (C _{Allyl} C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₆ (Te ₂) ₂ (Te ₄) ₄] (34).....	318
7.7 Massenspektrometrie.....	318
7.7.1 (C ₁₀ C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₈ (Te ₂) ₄] (T)	318
7.7.2 (C ₁₂ C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₈ (Te ₂) ₄] (W).....	319
7.7.3 (C ₁₄ C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₈ (Te ₂) ₄] (7)	319
7.7.4 (C ₁₆ C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₈ (Te ₂) ₄] (8)	320
7.7.5 (C ₃ C ₁ Im) ₄ [Hg ₄ Te ₂ (Te ₂) ₂ (Te ₃) ₂] (33)	320
7.7.6 (C _{Allyl} C ₁ Im) ₈ [Hg ₈ Te ₆ (Te ₂) ₂ (Te ₄) ₄] (34)	321
7.7.7 (C ₂ C ₁ Im) ₂ (C ₄ C ₁ Im) ₄ [$\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)$] $\cdot \text{en}$ (46).....	321
7.7.8 (C ₃ C ₁ Im) ₆ [$\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)$] (47)	322
7.8 TGA-DSC.....	322

7.8.1 $(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (T)	322
7.8.2 $(C_{12}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (W).....	323
7.8.3 $(C_{16}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (8)	323
7.9 Fotografische Aufnahmen	324
7.9.1 $(C_mC_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ ($m = 10, T$; $m = 12, W$; $m = 14, 7$; $m = 16, 8$).....	324
7.9.2 $(C_mC_1Im)_8[Hg_3Te_4]$ ($m = 10, 9$; $m = 12, 10$; $m = 14, 11$; $m = 16, 12$).....	325
7.10 Publikationsliste	326
7.11 Erklärung zu den Publikationen	327
8. Literaturverzeichnis.....	329

Abkürzungsverzeichnis

μ -XRF	Mikro-Röntgenfluoreszenz (engl.: <i>micro X-ray fluorescence</i>)
A	Alkalimetall
AG	Arbeitsgruppe
An	Anion
Arb. units	engl.: <i>arbitrary units</i>
At. %	Atomprozent
<i>atep</i>	4-(2-Aminoethyl)triethylenetetramin
Atom. C.	Atomgehalt (engl.: <i>atomic content</i>)
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Cat	Kation
Ch	Chalkogen
CVT	engl. <i>chemical vapour transport</i>
0/1/2/3D	null-/ein-/zwei-/dreidimensional (ausgedehnt)
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DCM	Dichlormethan
<i>dien</i>	Diethylentriamin
DMF	Dimethylformamid
<i>dmmp</i>	2,6-Dimethylmorpholin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Erdalkalimetall
<i>en</i>	Ethan-1,2-diamin

engl.	englisch
<i>eq.</i>	Äquivalent (engl.: <i>equivalent</i>)
et al.	<i>et alii/aliae/aliam</i>
exp.	experimentell
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i>
IL	Ionische Flüssigkeit (engl.: <i>ionic liquid</i>)
im	Imidazol
Im	Imidazolium
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	Metallatom/-kation der Haupt- und/oder Nebengruppen
max.	maximal
MeCN	Acetonitril
min.	minimal
(MO)CVD	engl.: <i>(metal organic) chemical vapour deposition</i>
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
<i>pda</i>	1,2-Diaminopropan
POM	Polyoxometallat
P-XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
QD	Quantenpunkt (engl.: <i>quantum dot</i>)
Rel.	relativ
RT	Raumtemperatur
SC-XRD	Einkristall-Röntgendiffraktometrie
SHG	Frequenzverdopplung (engl.: <i>second harmonic generation</i>)
<i>tepa</i>	Tetraethylenpentamin

THF	Tetrahydrofuran
<i>tmdp</i>	4,4'-Trimethyldipiperidin
<i>trien</i>	Triethylentetramin
UV-Vis	engl.: <i>Ultraviolett-Visible</i>
v	Version
v. l. n. r.	von links nach rechts
vgl.	vergleiche

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ausschnitte der Kristallstrukturen binärer Metallchalkogenide: (a) SiSe_2 ,^[33] (b) SiTe_2 ,^[34] (c) $\alpha\text{-GeTe}$,^[35] (d) SnTe ,^[37] (e) Bi_2Te_3 ,^[41] (f) CdSe ,^[38] (g) HgTe ,^[39] und (h) K_2Te ,^[40]. Alle Atome sind als „ball-and-stick“ mit Größen 0.35 für Metallatome und 0.3 für Chalkogenatome dargestellt. Farbcode: Si = hellgelb, Ge = goldgelb, Sn = orange, Bi = dunkelblau, Übergangsmetalle (hier: Cd/Hg) = schwarz, Se = dunkelrot, Te = lila und K = türkis. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen). 3

Abbildung 2: Schematische Darstellung der Eigenschafts-/Anwendungsbereiche von Metallchalkogeniden. Abbildung adaptiert von der Literatur.^[16] 4

Abbildung 3: (a) und (b) Abhängigkeit der optischen Aktivität von CdTe- und HgTe-QDs (temperatur- vs. zeitabhängige Synthese von links nach rechts): Je größer die Partikel desto bathochromer die Verschiebung der optischen Aktivität.^[50,69] (c) Elektronische Bandstrukturen von HgTe und CdTe im Vergleich zur Verdeutlichung der topologischen Isolierung von HgTe.^[70] (d) HgTe-QDs in der Verwendung als photoleitendes Material: Schematischer Aufbau der Messzelle eines Photoleiter-Gerätes (oben) und I/t -Diagramm der Messung bei 80 K und 2000 nm Bestrahlung (unten).^[71] 5

Abbildung 4: Übersicht binärer Telluridometallat-Bausteine: (a) $[\text{MTe}_2]^{q-}$ (linear; M = Hg), (b) $[\text{MTe}_3]^{q-}$ (trigonal-planar; M = Hg), (c) $[\text{MTe}_4]^{q-}$ (tetraedrisch; M = Cd, Hg, Sn), (d) $[\text{MTe}_3]^{q-}$ (trigonal-pyramidal; M = Sb, Bi), (e) $[\text{M}_2\text{Te}_3]^{q-}$ (trigonal-bipyramidal; M = Pb) und (f) $[\text{M}_2\text{Te}_2]^{q-}$ (butterfly; M = Tl).^[6,75,140] 8

Abbildung 5: Übersicht der Verknüpfung primärer Strukturbausteine — ausgehend von tetraedrischen und trigonal-planaren Einheiten (oben) — zu größeren kondensierten Aggregaten innerhalb binärer Telluridometallat-Anionen (unten).^[114,118,135,140–142] 9

Abbildung 6: Schematische Darstellungen verschiedener Verbindungstypen: (a) organisch-derivatisierte Cluster in 0D- $\{[\text{In}_{16}\text{Cd}_4\text{S}_{31}(\text{DBN})_4]^{6-}\}$,^[143] (b) organisch-verbrückte Cluster in 2D- $\{[\text{Cd}_6\text{Ag}_4(\text{SePh})_{16}(\text{TMDP})_2]\}$ ^[144] und (c) organisch-separierte Cluster in $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$ ^[147]. Die grauen Rauten stellen Clustermoleküle dar; in vereinfachter Form sind Liganden, Linker- oder Trennmoleküle als schwarze durchgezogene Linien dargestellt.^[3] 10

Abbildung 7: (a) Anionenstruktur von $[\text{M}_4(\mu_4\text{-Ch})(\text{SnCh}_4)_4]^{10-}$ und (b) Ultraviolett-Visible (UV-Vis) Spektren bei Variation des Chalkogenidliganden oder der Metallkationen in $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16-20}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Ch})(\text{SnCh}_4)_4]$ mit M = Hg, Mn, Cd, Zn und Ch = Se, Te.^[73] 11

Abbildung 8: (a) Molekülstruktur des $[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{Se}_{31}\text{Cl}_4]^{9-}$ -Ions im Festkörper. (b) Zyklisierungsexperimente der photokatalytischen H_2 -Entwicklung mittels $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_9[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{Ch}_{31}\text{Cl}_4]$.^[109] Farbcode: Cl = hellgrün und In = dunkelgrün (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen). 13

Abbildung 9: Zeitabhängige UV-Vis-Spektren des photokatalytischen Abbaus von Kristallviolett durch die Verwendung von (a) $[\text{Mn}(\text{tepa})(\text{N}_2\text{H}_4)]_2[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ und (b) $[\text{Mn}(\text{trien})][\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$.^[118] 13

Abbildung 10: (a) und (b) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{HgSnTe}_3(\text{Te}_2)]$ sowie die dazu gemessenen Photostromdichten bei 180 W. (c) und (d) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{HgSnTe}_3(\text{Te}_2)]$ sowie die dazu gemessenen Photostromdichten bei 180 W.^[181] 14

Abbildung 11: (a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{CsMn}[\text{As}_3\text{S}_6]$ im Festkörper und (b) die daran untersuchten SHG-Messungen sowie (c) die Abhängigkeit der SHG-Intensität von der Partikelgröße.^[125] Farbcode: Mn = schwarz, Cs = türkis, S = gelb und As = dunkelgrün 15

Abbildung 12: (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von $\text{Cs}_2[\text{MnSnTe}_4]$ im Festkörper, (b) Diagramm zur Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und (c) experimentell bestimmte magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur.^[74] 16

Abbildung 13: (a) Anionenstruktur im Festkörper von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ ^[135] und (b) Anionenstruktur im Festkörper der Verbindung $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$.^[165] 18

Abbildung 14: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (a) $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ ^[114] und (b) $\text{Na}_4[\text{Cd}_3\text{Se}_5]$.^[202] 19

Abbildung 15: Anionenstruktur von (a) $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{CdSnTe}_4]$ ^[215] und (b) $[\text{Zn}(\text{atep})]_2[\text{Hg}_5\text{Te}_4(\text{Te}_4)(\text{Te}_2)_2]$ ^[118]. 20

Abbildung 16: Molekülstrukturen von (a) $[\text{M}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$)^[142] und (b) dem P1-Cluster $[\text{Hg}_4(\mu_4\text{-Te})(\text{SnTe}_4)_4]^{10-}$.^[73] 20

Abbildung 17: Beispiele für typische IL-Bestandteile mit R = Alkylkette und/oder H-Atom (v. l. n. r.): Alkylammonium, -phosphonium, Trialkylimidazolium, *N,N*-Dialkylpyrrolidinium, *N*-Alkylpyridinium für die Kationen, sowie Hexafluoridophosphat, Bis(trifluoromethyl)sulfonimid (TFSI), Tetrafluoridoborat, Chlorid, Bromid, Trifluoromethylsulfonat (OTf) für die Anionen.^[3,4,225] Die in den Kästen der Kationen und Anionen eingerahmten IL-Bestandteile wurden in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzt. 22

Abbildung 18: Anionenstrukturen im Festkörper von (a) $[\text{Sn}_{36}\text{Ge}_{24}\text{Se}_{132}]^{24-}$,^[252] (b) $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}(\text{Sb}_3\text{S}_4)_2]^{6-}$,^[128] (c) $[\text{Ge}_8\text{Se}_{19}]^{6-}$ sowie (d) $[\text{Ge}_{16}\text{Se}_{36}]^{8-}$,^[196] und (e) $[\text{Sn}_8\text{Se}_{18}]^{4-}$.^[253] 25

Abbildung 19: Anionenstrukturen im Festkörper von (a) $(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ und (b) $(C_4C_1Im)_2[HgTe_2]$.^[135] (c) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$, zur Darstellung der lamellaren Ausordnung.^[136] 26

Abbildung 20: Molekülstrukturen von (a) $[In_{10}Se_{16}(C_4C_1im)Cl_3]^{11-}$,^[250] (b) $[Sn_{10}O_4S_{16}(SPr)_4]^{4-}$,^[113] (c) $[Mn_4Sn_4Se_{13}(SeMe)_4]^{6-}$,^[141] (d) $[Na_5(CN)_6@Cu_6(Ge_4Se_{10})_4(Cu)]^{10-}$,^[102] (e) $[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeMe)_2]^{6-}$ ^[141] und (f) $[(C_6C_1imTe)_4Hg]^{2+}$ ^[239]. 28

Abbildung 21: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **F** und (b) **G** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot). 35

Abbildung 22: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **H** und (b) **I** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot). 35

Abbildung 23: Vergleich zwischen dem experimentellen Diffraktogramm von **J** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindung (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot). 36

Abbildung 24: Vergleich zwischen dem experimentellen Diffraktogramm von **K** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindung (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot).^[135] 37

Abbildung 25: Vergleich zwischen dem experimentellen Diffraktogramm von **L** (schwarz) mit einem Diffraktogramm der arbeitsgruppeninternen Charge von $K_2[Hg_2Te_3]$ (rot) sowie einem von SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm (blau). Die *-Markierungen entsprechen Fremdreflexen, die Ähnlichkeiten zu dem Diffraktogramm aufweisen, welches bereits in der Arbeitsgruppe zur Verfügung stand. Die °-Markierungen entsprechen Fremdreflexen, die weder Übereinstimmungen zum 'roten' Diffraktogramm, noch zum 'blauen' Referenzdiffraktogramm zeigen. Bei beiden zusätzlich markierten Reflexen handelt es sich um Fremdreflexe unbekannter Verbindung(en). 38

Abbildung 26: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **1** und (b) **2** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (rot, aus SC-XRD-Daten simuliert). 39

Abbildung 27: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) **1** mit Verunreinigungen von **2** und (b) **2**. 41

Abbildung 28: (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **1**. (b) Ansicht der $\{Cd_2Te_6\}$ -Einheit mit Darstellung der tetraedrischen, kantenverknüpften Koordinationspolyeder in rot. (c) Ausschnitt aus der Elementarzelle von **1**. Die Metallatome (hier: Cd) sowie K-, und Te-Atome sind als Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Farbcode:

K = Türkis, Cd = schwarz und Te = lila. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen). 42

Abbildung 29: (a) Ansicht der $\{\text{Cd}_4\text{Te}_6\}$ -Einheit von **2**. (b) Ausschnitt aus der Elementarzelle von **2** mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse, die die Konnektivität der drei verschiedenen Kanäle innerhalb der Verbindung **2** zeigt sowie die polyedrische Darstellung der K^+ -Koordinationsumgebungen (grün = quadratisches Antiprisma; rot/blau = erzeugte Oktaeder in unterschiedlichen Blickrichtungen) innerhalb dieser Kanäle. (c) Ansicht des achteckigen Tunnels (grüner Polyeder in (b)) senkrecht zur kristallographischen c -Achse. 44

Abbildung 30: Oben: Ausschnitt aus den Anionenstrukturen und unten: experimentelle Diffraktogramme von (a) **N**, (b) **O** und (c) **P** (schwarz), verglichen mit dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (rot, aus SC-XRD-Daten simuliert). 46

Abbildung 31: UV-Vis-Absorptionsspektren von (a) $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$ (**1**), (b) $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**2**), (c) $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**N**), (d) $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$ (**O**) und (e) $\text{K}_6[\text{CdTe}_4]$ (**P**). 48

Abbildung 32: Oben: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von (a) CdTe, (b) $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$, (c) $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$, (d) $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$ und (e) $\text{K}_6[\text{CdTe}_4]$. Unten: (f) Korrelation zwischen synthetisierten Verbindungen und gemessenen Bandlücken. (g) GIBBS'sches Dreiecksdiagramm der dargestellten Telluridocadmat-Verbindungen. 50

Abbildung 33: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **Q** und (b) **R** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (rot, aus SC-XRD-Daten simuliert). 52

Abbildung 34: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **S** und (b) **3** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot). 53

Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung **3**. 54

Abbildung 36: (a) Ausschnitt aus der anionischen Teilstruktur von **3**. (b) Darstellung der $\{\text{CdSnTe}_6\}$ -Einheit von **3** mit Polyederdarstellung der $\{\text{MTe}_4\}$ -Tetraeder. (c) Ausschnitt aus der Elementarzelle von **3**. Die Sn-Atome sind als orangefarbige Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche für Sn-Atome (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen). 55

Abbildung 37: UV-Vis Absorptionsspektrum von (a) **S** und (b) **3**. 56

Abbildung 38: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) **4**, (b) **5** und (c) **6**. 59

Abbildung 39: Molekülstrukturen der Anionen in (a) **4** und (b) **5** zusammen mit den jeweils sechs nächstgelegenen Gegenionen (in halbtransparent dargestellt). (c) Molekülstruktur des

Anions in **6** zusammen mit den vier nächstgelegenen Gegenionen (in halbtransparent dargestellt). Die Metallatome (hier: Hg) sowie Te-Atome und C-Atome der organischen Substituenten am Cluster sind als Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % und die Kationen sind der Übersichtshaltbarkeit in „*Wires/Sticks*“ Modus dargestellt. Farbcode: Metallatome (hier: Hg) = schwarz und Te = lila, C_A (C-Atome im Anion) = hellgrün, C_{IL} (C-Atome im Kation) = grau, N = blau. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen). 62

Abbildung 40: Molekülstrukturen der anionischen Substrukturen von (a) **4**, (b) **5** und (c) **U**, gesehen entlang der Te_{terminal}...Te_{terminal}-Achse. 63

Abbildung 41: Darstellung von 2×2×2-Superzellen der Kristallstrukturen der Verbindungen (a) **4**, (b) **5** und (c) **6**, betrachtet mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse zur Veranschaulichung und zum Vergleich ihrer lamellaren Kristallstrukturen. Die primären Hg–Te-Strukturbausteine sind als rote, halbtransparente Polyeder dargestellt. Die Alkylketten an den Anionen sind in grün, die an den Kationen sind in grau dargestellt. 64

Abbildung 42: Vergleich der zunehmenden Zwischenschichtabstände in den lamellaren Strukturen der Verbindungen (a) **6**, (b) **5**, (c) **4** und (d) **T**. Die anionischen Substrukturen sind vereinfacht in Polygondarstellung wiedergegeben, wobei zwei verschiedene Farben unterschiedlicher Schichten kennzeichnen. Die organischen Substituenten sowie die Kationen sind in „*Wires/Sticks*“ Modus abgebildet. 65

Abbildung 43: (a) Experimentelles Diffraktogramm von Verbindung **4** (schwarze Linie) im Vergleich zu dem aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm von **4** (rote Linie) und **T** (blaue Linie). (b) Experimentelles P-XRD-Diffraktogramm der Produktmischung, die die Verbindungen **5**, **6** und **T** enthält (schwarze Linie), im Vergleich zu den simulierten Referenzdiffraktogrammen von **6** (rote Linie), **5** (grüne Linie) und **T** (blaue Linie). 66

Abbildung 44: (a) IR-Spektrum von **4** (schwarz) und **6** (rot) sowie (b) Raman-Spektrum von **4** (schwarz) und **6** (rot). 67

Abbildung 45: UV-Vis-Absorptionsspektren von (a) **4** und (b) **6**. 70

Abbildung 46: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) **T**, (b) **W**, (c) **7** und (d) **8**. 72

Abbildung 47: (a)–(d) Anionische Substruktur in den Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** aus unterschiedlichen Perspektiven. Grüner Pfeil in (a) gibt die Blickrichtung entlang des Anions in (c) wider; blauer Pfeil in (a) gibt die Blickrichtung entlang des Anions in (d) wider. 73

- Abbildung 48:** Ausschnitte aus den Elementarzellen der Verbindungen (a) **T**, (b) **W**, (c) **7** und (d) **8** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse zur Illustration der Zunahme der kristallographischen *b*-Achse und der Zwischenschichtabstände. 75
- Abbildung 49:** Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **T**, (b) **W**, (c) **7** und (d) **8** (schwarz) mit den aus den SC-XRD Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot). 76
- Abbildung 50:** Festkörper-UV-Vis-Spektren der Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** im Vergleich. 78
- Abbildung 51:** NYQUIST-Diagramm der impedanzspektroskopischen Untersuchung von Verbindung **W** und (b) resultierende ARRHENIUS-Diagramme mit Regressionsgeraden von **W**, **7** und **8**. 81
- Abbildung 52:** TGA-DSC-Diagramm von Verbindung **7**. 82
- Abbildung 53:** UV-Vis-Spektrum einer Lösung von **8** in NMF. 85
- Abbildung 54:** Hochaufgelöste ESI(-)-MS-Spektren der experimentell beobachteten Fragmente $\{(\text{Cat})[\text{Hg}_4\text{Te}_8]\}^-$ von (a) **T** mit $\text{Cat} = \text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2, (\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})^+$; (b) **W** mit $\text{Cat} = \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2, (\text{C}_{12}\text{C}_1\text{Im})^+$ und (c) **7** mit $\text{Cat} = \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2, (\text{C}_{14}\text{C}_1\text{Im}-1\text{H})^+$ (schwarze Linien), verglichen mit den jeweils simulierten Fragmenten (rote Linie). 86
- Abbildung 55:** Hochaufgelöste ESI(-)-MS-Spektren des experimentellen beobachteten Fragments $\{[(\text{Cat})[\text{Hg}_5\text{Te}_7]]\}^-$ von (a) **T** mit $\text{Cat} = \text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2, (\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})^+$; (b) **W** mit $\text{Cat} = \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2, (\text{C}_{12}\text{C}_1\text{Im})^+$; (c) **7** mit $\text{Cat} = \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_2, (\text{C}_{14}\text{C}_1\text{Im})^+$ und (d) **8** mit $\text{Cat} = \text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2, (\text{C}_{16}\text{C}_1\text{Im}-1\text{H})^+$ (schwarze Linien), verglichen mit deren simulierten Fragmenten (rote Linien). 87
- Abbildung 56:** (a) Vergleich zwischen den gemessenen Diffraktogrammen vor dem Lösen in DMF (schwarz) und nach dem Lösen und vollständigem Trocknen (rot) von Verbindung **W**. (b) Vergleich der Diffraktogramme von **W** nach ionothermaler Umsetzung (schwarz) und nach dessen lösungsbasierter Behandlung mit $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in DMF (rot). 88
- Abbildung 57:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) **9**, (b) **10**, (c) **11** und (d) **12**. 89
- Abbildung 58:** Photographische Aufnahme des mit Toluol überschichteten und filtrierten Reaktionsansatzes (gelbe Lösung) der Reaktion von $(\text{C}_{16}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ (**8**) mit CuCl in DMF sowie der daraus resultierenden orangefarbenen Kristallite der Verbindung **12**. 90
- Abbildung 59:** (a) Ausschnitt aus der anionischen Kettenstruktur unter ein Beziehung der Fehlordnung (in halbtransparent) des $[\text{Hg}_3\text{Te}_4]^{2-}$ -Anions in **9–12**, (b) Ausschnitt des fehlgeordneten $[\text{Hg}_3\text{Te}_4]^{2-}$ -Stranges, (c) Ausschnitt des $[\text{Hg}_3\text{Te}_4]^{2-}$ -Stranges ohne Darstellung

- der Fehlordnung und (d) Seitenansicht der Anionen in **9–12** (ohne Darstellung der Fehlordnung). 92
- Abbildung 60:** Ausschnitte aus den Elementarzellen der Verbindungen (a) **9**, (b) **10**, (c) **11** und (d) **12** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse, die die Zunahme der kristallographischen *c*-Achse und ihrer Zwischenschichtabstände zeigen. 94
- Abbildung 61:** Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **9**, (b) **10**, (c) **11** und (d) **12** (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot). In (a) sind die zusätzlichen Referenzdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte in blau für HgTe und grün für Te dargestellt. 95
- Abbildung 62:** Festkörperbasierte UV-Vis-Spektren der Verbindungen **9–12**. 96
- Abbildung 63:** Fotografische Aufnahme des Thermochromieverhaltens von **9–12**. 96
- Abbildung 64:** Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung **12**. 97
- Abbildung 65:** Oben: Übersicht über die Anionen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen mit Synthese ausgehend von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**), $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**M**) und $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (**L**). Unten: (a) Korrelation des Zwischenschichtabstands mit der Länge der Alkylkette im Imidazoliumkation $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})^+$ mit $m = 10, 12, 14, 16$ der Verbindungen **T**, **W** und **7–12** sowie (b) die daraus resultierenden optischen Bandlücken. 99
- Abbildung 66:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen $(\text{C}_m\text{C}_n\text{CoIm})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (**13–22**, **X** und **Y**). 101
- Abbildung 67:** Ausschnitte aus den Anionenstrukturen (links) und Auszüge der Elementarzellen (rechts) von (a) **13**, (b) **Y** und (c) **14a**. (d) und (e) Auszug aus der Anionenstruktur der literaturbekannten Verbindung $\{[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Cl}\}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[295]}$ zum Vergleich in unterschiedlichen Blickrichtungen. 105
- Abbildung 68:** Ausschnitte aus den Anionenstrukturen (links) und Auszüge der Elementarzellen (rechts) von (a) **15a**, (b) **18a**, (c) **19** und (d) **21a**. (e) Auszug aus der Anionenstruktur der literaturbekannten Verbindung $\{[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Cl}\}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[295]}$ zum Vergleich in unterschiedlichen Blickrichtungen. 107
- Abbildung 69:** Ausschnitte aus den Anionenstrukturen (links) und Auszüge der Elementarzellen (rechts) von (a) **14b**, (b) **15b**, (c) **16** und (d) **20**. (e), (f) Auszug aus den Anionenstrukturen der literaturbekannten Verbindungen $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[296]}$ sowie $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (**X**)^[135] zum Vergleich in unterschiedlichen Blickrichtungen. 110
- Abbildung 70:** Erweiterte Elementarzellen von (a) **14c** und (b) **17** sowie Ausschnitte aus den Anionenstrukturen von (c) **14c** und (d) **17**. 112

Abbildung 71: Ausschnitte aus den Anionenstrukturen (links) und Auszüge der Elementarzellen (rechts) von (a) 18b , (b) 21b , und (c) 22 .	114
Abbildung 72: UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit (quasi)planarem Anionenstrang: (a) 13 , (b) Y , (c) 14a , (d) 18a , (e) 19 und (f) 21a .	116
Abbildung 73: UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit zickzackartigem Anionenstrang: (a) 15b bzw. X , (b) 16 und (c) 20 .	117
Abbildung 74: UV-Vis-Spektren der helixartig-basierten Verbindungen: (a) 14c und (b) 17 .	118
Abbildung 75: UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit besonderer Struktur des Anionenstrangs: (a) 18b , (b) 21b und (c) 22 .	118
Abbildung 76: Übersicht über die Anionen der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen (C_mC_nCo) ₂ [Hg ₂ Te ₂ (Te ₂)] (13–22 , Y) mit Synthese ausgehend von Na ₂ [HgTe ₂] (K) sowie deren Zuordnung in die vier Kategorien (quasi)planare, zickzackartige, helixartige und besondere Ausrichtung.	121
Abbildung 77: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (a) 23 , (b) 25 und (c) 26 .	124
Abbildung 78: UV-Vis-Spektren von (a) 23 , (b) 24 , (c) 25 und (d) 26 .	125
Abbildung 79: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (a) 27 , (b) 28 , (c) 29 und (d) 30 .	127
Abbildung 80: UV-Vis-Spektren von (a) 27 und (b) 28 . Aufgrund von Verunreinigungen weiterer Verbindungen im Reaktionsansatz von 27 , kommt es im Spektrum (a) zu zusätzlichen Absorptionsevents geringer Intensitäten.	128
Abbildung 81: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung 31 .	129
Abbildung 82: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung 32 .	131
Abbildung 83: (a) und (b) Molekülstruktur des Anions von 32 entlang zwei unterschiedlicher kristallographischer Perspektiven sowie (c) Auszug aus der Elementarzelle von 32 .	131
Abbildung 84: UV-Vis Spektren von (a) 32 , (b) U und (c) 4 . Aufgrund leichter Verunreinigungen durch weitere Verbindungen in den Reaktionsansätzen kommt es zu auffälligen Absorptionsfeatures vor dem Anstieg, wodurch ein idealer Verlauf des Absorptionsspektrums nicht gewährleistet ist.	133
Abbildung 85: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Kristalls der Verbindungen (a) 33 und (b) 34 .	134
Abbildung 86: Anionenstruktur im Festkörper von (a) 33 , (b) 34 sowie ein Ausschnitt aus der polymeren Anionenstruktur von (c) Z ^[118] . Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (d) 33 und (e) 34 .	135
Abbildung 87: UV-Vis Spektren der Verbindungen (a) 33 und (b) 34 .	137

- Abbildung 88:** Hochaufgelöste ESI(-)-MS-Spektren der Fragmente (a) $[\text{HgTe}_6]^-$ und (b) $\{(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2)[\text{Hg}_2\text{Te}_9]\}^-$ in **33** sowie (c) $\{(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{HgTe}_8]\}^-$ und (d) $\{(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Hg}_2\text{Te}_9]\}^-$ in **34** (schwarze Linien), verglichen mit deren simulierten Fragmenten (rote Linien). 138
- Abbildung 89:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]$ (**35–36**) (b) $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_5\text{Te}_7]$ (**37–39**) (c) $(\text{C}_{\text{Bn}}\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (**40**) (d) $(\text{C}_2\text{C}_2\text{Im})_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**41**) und (e) $(\text{C}_m\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]$ (**42–43**). 139
- Abbildung 90:** Teilstruktur des $[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]^{6-}$ -Anions von **35** (a–c) und Ausschnitt aus der anionischen Polymerstruktur von (d) **35** und (e) **36**. 141
- Abbildung 91:** Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (a) **35** und (b) **36**. 142
- Abbildung 92:** Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **35** und (b) **36** (schwarz) mit denen aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot) sowie UV-Vis-Spektren von (c) **35** und (d) **36**. 144
- Abbildung 93:** Fotografische Aufnahme des Thermochromieverhaltens von **36**.^[294] 145
- Abbildung 94:** Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung **36**. 145
- Abbildung 95:** Teilstrukturen der Anionenstruktur in **37–39**: (a) sechsgliedriger $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklus und (b) viergliedriger $\{\text{Hg}_2\text{Te}_2\}$ -Zyklus. 147
- Abbildung 96:** Ausschnitte aus den Polymerstrukturen des $[\text{Hg}_5\text{Te}_7]^{4-}$ -Anions (in **37–39**) aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen: (a) Blick auf den Sechsring (in **38**) und Blick auf den Vierring von (b) **37**, (c) **38** und (d) **39**. 149
- Abbildung 97:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von (a) **37**, (b) **38** und (c) **39** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse (a, c) und *c*-Achse (b). 150
- Abbildung 98:** Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **37**, (b) **38** und (c) **39** (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot) und des Nebenprodukts HgTe (blau) sowie UV-Vis-Spektren von (d) **37**, (e) **38** und (f) **39**. 151
- Abbildung 99:** (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **40** und Auszüge aus den Kristallstrukturen von **40** mit Blick entlang der kristallographischen (b) *b*-Achse und (c) *c*-Achse. 153
- Abbildung 100:** (a) Vergleich des experimentellen Diffraktogramms von **40** (schwarz) mit dem aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm der Verbindung (rot) und des Nebenprodukts HgTe (blau). (b) UV-Vis-Spektrum von **40**. 155

- Abbildung 101:** (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **41** und Auszüge aus der Kristallstruktur von **41** mit Blick entlang der kristallographischen (b) *c*-Achse und (c) *a*-Achse. 156
- Abbildung 102:** UV-Vis-Spektrum von Verbindung **41**. 158
- Abbildung 103:** Teilstrukturen des $[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]^{6-}$ -Anions aus **43**: (a) und (b) sechsgliedrige $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Einheit in zwei unterschiedlichen kristallographischen Perspektive, (c) lineare, dreiatomige $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit und (d) Ausschnitt aus der Schichtstruktur. 160
- Abbildung 104:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **43** mit Blick auf die erweiterten Elementarzellen entlang (a) kristallographischer *b*-Achse und (b) kristallographischer *c*-Achse sowie Darstellung der literaturbekannten Verbindung $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$ mit Ansicht der (c) *pseudo*-2D-Struktur und (d) monomeren Einheit.^[301] 161
- Abbildung 105:** Übersicht über die Anionen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen (**23–34**) mit Synthese ausgehend von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) und $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**M**). Verbindung **31** — „ $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeHex})_2]$ “ — ist aufgrund fehlender Strukturaufklärung hier nicht dargestellt. 165
- Abbildung 106:** Übersicht über die Anionen der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen (**35–43**) mit Synthese ausgehend von $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (**L**). 166
- Abbildung 107:** (a) Struktur des $[\{\text{In}(\text{en})_2\}_2\text{Te}_2]^{2+}$ -Kations und (b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **44** mit Blick entlang der kristallografischen *a*-Achse. Die Fehlordnungen der *en*-Liganden und Cl^- -Ionen sind in halbtransparent dargestellt. Die In-Atome sind als rote Ellipsoide und die Cl-Atome als hellgrüne Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. 168
- Abbildung 108:** (a) Ausschnitt aus der anionische Teilstruktur von **45**. (b) Darstellung der $[\text{HgSnTe}_6]^{6-}$ -Einheit von **45** mit Polyederdarstellung der $[\text{MTe}_4]^q-$ -Tetraeder. (c) Ausschnitt aus der Elementarzelle von **45**. Die Sn-Atome sind als orangefarbene Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche für Sn-Atome (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen). 169
- Abbildung 109:** Mikroskopische Aufnahmen der Kristalle von (a) **46** und (b) **47**. 171
- Abbildung 110:** Anionenstrukturen von (a) und (b) **46** sowie (c) und (d) **47** in unterschiedlichen Ansichten. Die Sb-Atome sind als hellblaue Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche für Sb-Atome (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen). 172
- Abbildung 111:** Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **46**, mit Blick auf die erweiterten Elementarzellen entlang der kristallographischen (a) *b*-Achse und (b) *a*-Achse, sowie

- Verbindung **47**, mit Blick auf die erweiterten Elementarzellen entlang der kristallographischen (c) *c*-Achse und (d) *b*-Achse. 175
- Abbildung 112:** Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **46** und (b) **47** (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot), der Ausgangsverbindung Na[SbTe₂] (blau) sowie der entstandenen Nebenprodukte (grün). Zusätzliche Fremdreflexe in (b) von (C₃C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (**14**) sind mit *-Markierung gekennzeichnet. 176
- Abbildung 113:** UV-Vis-Spektren der Verbindungen (a) **46** und (b) **47**. 177
- Abbildung 114:** Hochaufgelöste ESI(-)-MS-Spektren der experimentell beobachteten Fragmente (a) [Hg₂SbTe₆]⁻ und (b) [Hg₃SbTe₆]⁻ in **46** sowie (c) [Hg₂SbTe₆]⁻ und (d) [Hg₃SbTe₆]⁻ in **47** (schwarze Linien), verglichen mit deren Simulation (rote Linien). 177
- Abbildung 115:** Mikroskopische Aufnahme der Kristalle von Verbindung **48**. 179
- Abbildung 116:** (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **48** aus zwei unterschiedlichen Perspektiven und in (b) unter Hervorhebung der kantenverknüpften {CdTe₄}-Tetraeder (in Rot). (c) Auszug aus der Kristallstruktur von **48** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Cd-Atome sind als schwarze Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche für Cd-Atome (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen). 180
- Abbildung 117:** Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **48** und (b) der Umsetzung von **1** mit (C₃C₁Im)[BF₄] (schwarz) mit dem aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm von **48** (rot) und dem Diffraktogramm der Ausgangsverbindung **1** (blau). 182
- Abbildung 118:** UV-Vis-Spektren der Reaktionsprodukte nach ionothermaler Umstzung von (a) **1** mit (C₁C₁Im)[BF₄], (b) **1** mit (C₂C₁Im)[BF₄] (Verbindung **48**), (c) **1** mit (C₃C₁Im)[BF₄] und (d) **1** mit (C₄C₁Im)[BF₄]. 183
- Abbildung 119:** Mikroskopische Aufnahmen der Kristalle von (a) **49** und (b) **50**. 184
- Abbildung 120:** Anionenstruktur im Festkörper des unverzerrten (a) und des verzerrten (b) Anions in **49** sowie (c) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **49** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse. 185
- Abbildung 121:** (a) Anionenstruktur im Festkörper von **50** aus zwei unterschiedlichen Perspektiven und in (b) unter zusätzlicher Hervorhebung der eckenverknüpften {CdTe₄}-Tetraeder (in Rot). (c) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **50** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. 188

Abbildung 122: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) dem Reaktionsgemisch aus 49 sowie 50 (b) 49 und (c) 50 (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot oder grün) und dem Diffraktogramm der Ausgangsverbindung Na[SbTe ₂] (blau).	189
Abbildung 123: UV-Vis-Spektren von (a) 49 und (b) 50 .	190
Abbildung 124: Mikroskopische Aufnahmen der Kristalle von (a) 51 und (c) 53 sowie des polykristallinen Pulvers von 52 (b).	191
Abbildung 125: (a) Ausschnitt aus der anionische Teilstruktur von 51 . (b) Darstellung der {CdSnTe ₆ }-Einheit von 51 mit Polyederdarstellung der kantenverknüpften {MTe ₄ }-Tetraeder (M = Cd, Sn; in Rot). (c) Elementarzelle von 3 .	192
Abbildung 126: (a) und (b) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von 53 aus zwei unterschiedlichen Perspektiven sowie Ansicht der erweiterten Elementarzelle von 53 mit Blick entlang der kristallographischen (c) <i>a</i> -Achse und (d) <i>c</i> -Achse zur Darstellung der Schichtstruktur.	195
Abbildung 127: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) 51 , (b) 52 und (c) 53 (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot), sowie den Diffraktogrammen der Ausgangsverbindung K ₂ [CdSnTe ₄] (blau), der unbekannten Spezies (52 , grün) und des Nebenprodukts (SnTe, gelb).	197
Abbildung 128: UV-Vis-Spektren von (a) 51 , (b) 52 und (c) 53 .	198
Abbildung 129: Übersicht über die Anionen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen (44–50) mit Synthese ausgehend von Na ₂ [HgTe ₂] (K) und K ₂ [CdTe ₂] (1).	200
Abbildung 130: Übersicht über die Anionen der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen (51–53) mit Synthese ausgehend von K ₂ [CdSnTe ₄] (3).	201
Abbildung 131: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und Kategorisierung dieser.	206
Abbildung 132: Overview of the results achieved in this work and their categorization.	211
Abbildung 133: ¹ H-NMR-Spektrum von A .	253
Abbildung 134: ¹³ C-NMR-Spektrum von A .	253
Abbildung 135: ¹ H-NMR-Spektrum von B .	254
Abbildung 136: ¹³ C-NMR-Spektrum von B .	254
Abbildung 137: ¹ H-NMR-Spektrum von C .	255
Abbildung 138: ¹³ C-NMR-Spektrum von C .	255
Abbildung 139: ¹ H-NMR-Spektrum von D .	256
Abbildung 140: ¹³ C-NMR-Spektrum von D .	256

Abbildung 141: ^1H -NMR-Spektrum von E .	257
Abbildung 142: ^{13}C -NMR-Spektrum von E .	257
Abbildung 143: Lösungsbasierte UV-Vis-Spektren von (a) T , (b) W , (c) 7 und (d) 8 in DMF.	314
Abbildung 144: Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung 9 .	315
Abbildung 145: Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung 10 .	315
Abbildung 146: Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung 11 .	316
Abbildung 147: Resultierende NYQUIST-Diagramme der impedanzspektroskopischen Untersuchungen von (a) 7 bei 30 °C bzw. (b) 8 bei 40 °C in einem Frequenzbereich von 1 MHz to 0.001 Hz.	316
Abbildung 148: Resultierende Autokorrelationsdiagramme der DLS-Messungen von (a) T , (b) W , (c) 7 und (d) 8 in DMF.	317
Abbildung 149: Resultierende Autokorrelationsdiagramme der DLS-Messungen von (a) 33 und (b) 34 in DMF.	318
Abbildung 150: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung T in DMF.	318
Abbildung 151: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung W in DMF.	319
Abbildung 152: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung 7 in DMF.	319
Abbildung 153: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung 8 in DMF.	320
Abbildung 154: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung 33 in DMF.	320
Abbildung 155: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung 34 in DMF.	321
Abbildung 156: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung 46 in DMF.	321
Abbildung 157: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung 47 in DMF.	322
Abbildung 158: TGA-DSC-Diagramm von Verbindung T .	322

Abbildung 159: TGA-DSC-Diagramm von Verbindung W .	323
Abbildung 160: TGA-DSC-Diagramm von Verbindung 8 .	323
Abbildung 161: (a–c) Ablauf der Aufarbeitungsschritte von Verbindung W . Fotografien der getrockneten Pulver von (d) Verbindung T , (e) Verbindung W , (f) Verbindung 7 und (g) Verbindung 8 .	324
Abbildung 162: Fotografien der gelösten Pulver in DMF und Test auf TYNDALL-Effekt von (a, e) Verbindung T , (b, f) Verbindung W , (c, g) Verbindung 7 und (d, h) Verbindung 8 . (i) Fotografie der Lösung von Verbindung W nach Einwirkung von Luft und (j) Auflösungsprüfung von 7 in NMF.	324
Abbildung 163: (a–c) Ablauf der Aufarbeitungsschritte von Verbindung 10 . Fotografien der getrockneten Pulver von (d) Verbindung 10 , (e) Verbindung 11 und (f) Verbindung 12 .	325

Verzeichnis der Schemata

Schema 1: Korrelation zwischen Dimensionalitäten und Bandlücken in Chalkogenidocadmat-Verbindungen: Ausgehend von (a) einer dichten 3D-Verbindung in $\text{CdCh}^{[38,160]}$ oder (b) einer offenen 3D-Gerüststruktur in $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Ch}_3]^{[162]}$ über (c) 2D-Schichten in $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Ch}_4]^{[165]}$ zu (d) 1D-Strängen in $\text{K}_2[\text{CdCh}_2]$ und (e) 0D-Molekülanionen in $\text{K}_6[\text{CdCh}_4]^{[163]}$ (f) Veranschaulichung der damit verbundenen Auswirkungen auf die optoelektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen. ^[164]	12
Schema 2: Schematische Darstellung von Synthesemethoden zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen. ^[6]	17
Schema 3: Veranschaulichung der Vorbereitung und Durchführung von Ionothermal-synthesen mit ergänzender schematischer Darstellung der Parameter. ^[2]	23
Schema 4: Schematische Übersicht zentraler Aufgabenstellungen und Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit.	30
Schema 5: Festkörperreaktion zur Darstellung von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (K) und $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (L). ...	36
Schema 6: Festkörperreaktionen zur Darstellung von $\text{K}_x[\text{Cd}_y\text{Te}_z]$ (1 , 2 und N...P).	40
Schema 7: Festkörpersynthese zur Darstellung von $\text{Na}[\text{SbTe}_2]$ (Q) und $\text{Na}[\text{BiTe}_2]$ (R).	51
Schema 8: Festkörperreaktion zur Darstellung von S und 3	53
Schema 9: Ionothermalreaktionen zur Darstellung von 4 und T ausgehend von K , sowie 5 und 6 ausgehend von M	59
Schema 10: Ionothermalreaktionen zur Darstellung von T , W , 7 und 8 ausgehend von K . ..	71
Schema 11: Ionothermale Umsetzungen von L zu 9–12 (oben) sowie lösungsbasierter Syntheseansatz von 12 ausgehend von 8 (unten).	90
Schema 12: Ionothermale Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (K) zu den Verbindungen 13–22 . $\text{An} = \text{Cl}, [\text{MeOSO}_3], [\text{BF}_4]$	100
Schema 13: Ionothermale Umsetzungen von K zu den Verbindungen 23–26	122
Schema 14: Denkbare Resonanzstrukturen und Ladungsverteilungen (I–III) des Anions $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ der Verbindungen 23–26	123
Schema 15: Ionothermale Umsetzungen von K zu den Verbindungen 27–30	126
Schema 16: Ionothermale Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (K) zu Verbindung 31	128
Schema 17: Ionothermale Umsetzungen von M zu Verbindung 32	130
Schema 18: Ionothermale Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (M) zu den Verbindungen 33 und 34	134

Schema 19: Übersicht über die ionothermalen Umsetzungen von L zu den Verbindungen 35–43	140
Schema 20: Ionothermale Umsetzung von K mit InCl_3 zu Verbindung 44	167
Schema 21: Ionothermale Umsetzung von K mit SnTe zu den Verbindungen 45 und Y	169
Schema 22: Ionothermale Umsetzungen von K mit Q zu den Verbindungen 46 und 47 sowie 14	172
Schema 23: Ionothermalreaktionen von 1 mit $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 1-4$) zu $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_x[\text{Cd}_y\text{Te}_z]$ sowie N mit $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ zu Verbindung 48	178
Schema 24: Ionothermalreaktionen von 1 und N mit Q in $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ zu den Verbindungen 49 und/oder 50	184
Schema 25: Ionothermalreaktionen von 3 mit $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 2, 4$) zu den Verbindungen 51–53	191
Schema 26: Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{MeOSO}_3]$ (A).	220
Schema 27: Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_2\text{Im})[\text{EtOSO}_3]$ (B).	221
Schema 28: Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})[\text{BF}_4]$ (C).	222
Schema 29: Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{C}_{10}\text{Im})[\text{BF}_4]$ (D).	223
Schema 30: Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{C}_4\text{ImC}_3\text{ImC}_4)[\text{BF}_4]_2$ (E).	224
Schema 31: Darstellung von Na_2Te (F) und K_2Te (G).	225
Schema 32: Festkörperchemische Darstellung von CdTe (H) und HgTe (I).	226
Schema 33: Festkörperchemische Darstellung von Bi_2Te_3 (J).	226
Schema 34: Festkörperchemische Darstellung von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (K).	227
Schema 35: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (L).	227
Schema 36: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$ (1).	228
Schema 37: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (2).	228
Schema 38: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (N).	229
Schema 39: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$ (O).	229
Schema 40: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_6[\text{CdTe}_4]$ (P).	230
Schema 41: Festkörperchemische Darstellung von $\text{Na}[\text{SbTe}_2]$ (Q).	230
Schema 42: Festkörperchemische Darstellung von $\text{Na}[\text{BiTe}_2]$ (R).	231
Schema 43: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_2[\text{HgSnTe}_4]$ (S).	231
Schema 44: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_2[\text{CdSnTe}_4]$ (3).	232
Schema 45: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeDec})_2]$ (4) und $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ (T).	232

Schema 46: Ionothermale Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$ (5) und $(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (6).....	233
Schema 47: Ionothermale Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$ (5) und $(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (6).....	233
Schema 48: Ionothermale Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (T), $(C_{12}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (W), $(C_{14}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (7) und $(C_{16}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (8).....	234
Schema 49: Ionothermale Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (9), $(C_{12}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (10), $(C_{14}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (11) und $(C_{16}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (12) ausgehend von $K_2[Hg_2Te_3]$ (L) (oben) sowie lösungsbasierter Syntheseansatz zur Darstellung von 12 ausgehend von 8 (unten)....	235
Schema 50: Ionothermale Darstellung von $(C_mC_nC_oIm)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ ($m = 1-4$; $n = 0, 1$; $o = 1, 2$; 13–21, X und Y). An = Cl, [MeOSO ₃], [BF ₄].	236
Schema 51: Ionothermale Darstellung von $(C_4ImC_3ImC_4)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (22).	237
Schema 52: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1C_1Im)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (23) $(C_3C_1C_1Im)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (24) und $(C_4C_1C_1Im)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (25).	238
Schema 53: Ionothermale Darstellung von $(C_4ImC_3ImC_4)[HgTe_2]$ (26).....	238
Schema 54: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1C_2Im)_2Te_3$ (27).....	239
Schema 55: Ionothermale Darstellung von $(C_4ImC_3ImC_4)Te_3$ (28).....	239
Schema 56: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1C_2Im)_2Te_2$ (29) und $(C_4C_1C_1Im)Te_2$ (30).	239
Schema 57: Ionothermale Darstellung von „ $(C_6C_1C_6Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeHex)_2]$ “ (31)....	240
Schema 58: Ionothermale Darstellung von $(C_8C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeOct)_2]$ (32).	240
Schema 59: Ionothermale Darstellung von $(C_3C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (33).....	241
Schema 60: Ionothermale Darstellung von $(C_{Allyl}C_1Im)_8[Hg_8Te_6(Te_2)_2(Te_4)_4]$ (34).	241
Schema 61: Ionothermale Darstellung von $(C_1C_1Im)_6[Hg_7Te_{10}]$ (35) und $(C_2C_1Im)_6[Hg_7Te_{10}]$ (36).	242
Schema 62: Ionothermale Darstellung von $(C_3C_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ (37) und $(C_4C_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ (38).	242
Schema 63: Ionothermale Darstellung von $(C_4ImC_3ImC_4)_2[Hg_5Te_7]$ (39).	243
Schema 64: Ionothermale Darstellung von $(C_{Bn}C_1Im)_2[Hg_2Te_3]$ (40).	243
Schema 65: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_2Im)_2[Hg_3Te_4]$ (41).....	243
Schema 66: Ionothermale Darstellung von „ $(C_3C_1C_1Im)_6[Hg_9Te_{12}]$ “ (42) und $(C_4C_1C_1Im)_6[Hg_9Te_{12}]$ (43).	244
Schema 67: Ionothermale Darstellung von $[\{ In(en)_2 \}_2 Te_2]$ (44).	244

Schema 68: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_2[HgSnTe_4]$ (45) und $(C_2C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (Y).	245
Schema 69: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_2(C_4C_1Im)_4[\{SbTe_3\}_3Hg_4Te_2(Te_2)_2] \cdot en$ (46).	245
Schema 70: Ionothermale Darstellung von $(C_3C_1Im)_6[\{SbTe_3\}_3Hg_4Te_2(Te_2)_2]$ (47) und $(C_3C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (14).	246
Schema 71: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_2[Cd_2Te_3]$ (48) aus 1 (oben) und N (unten).	246
Schema 72: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_6[\{SbTe_3\}_2Cd_4Te_2(Te_2)_2]$ (49) sowie $(C_2C_1Im)_7[\{SbTe_3\}_3Cd_3Te_2]$ (50) aus 1 (oben) und Alternativroute zur ionothermalen Darstellung von nur $(C_2C_1Im)_6[\{SbTe_3\}_2Cd_4Te_2(Te_2)_2]$ (49) aus N (unten).	247
Schema 73: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_6[\{SbTe_3\}_2Cd_4Te_2(Te_2)_2]$ (49) sowie $(C_2C_1Im)_7[\{SbTe_3\}_3Cd_3Te_2]$ (50) aus 1 (oben) und Alternativroute zur ionothermalen Darstellung von nur $(C_2C_1Im)_7[\{SbTe_3\}_3Cd_3Te_2]$ (50) aus 1 (unten).	248
Schema 74: Ionothermale Darstellung von $(C_4C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ (51).	248
Schema 75: Ionothermale Darstellung von „ $(C_2C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ “ (52).	249
Schema 76: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_2[Cd_3Sn_2Te_6(Te_2)]$ (53).	249

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der dargestellten ILs (A–E), die dafür verwendeten Edukte, die Reaktionsbedingungen, die Synthesevorschrift, nach welcher diese synthetisiert wurden, sowie die optischen Erscheinungen der Produkte, die Abbildungen der ^1H -/ ^{13}C -NMR-Spektren und Verunreinigungen nach erfolgter Synthese.	33
Tabelle 2: Auflistung der Bindungslängen und -winkel sowie der nächstgelegenen $\text{Te}\cdots\text{Te}$ - und $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ -Kontakte der Anionenstrukturen in 1 , 2 , und Vergleich mit denen der literaturbekannten Verbindungen $\text{N}\cdots\text{P}$.	45
Tabelle 3: Übersicht der optische Bandlücken, optischen Erscheinungen der Verbindungen und Vergleich der bereits ermittelten optischen Bandlücken von 1 , 2 sowie $\text{N}\cdots\text{P}$ und CdTe .	46
Tabelle 4: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 1 , 2 und $\text{N}\cdots\text{P}$ mit den berechneten.	49
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 3 , im Vergleich zu denen der literaturbekannten Verbindungen $\text{Te}_2[\text{CdSnTe}_4]$. ^[282]	56
Tabelle 6: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 3 mit den berechneten.	57
Tabelle 7: Zellparameter der Verbindungen 4–6 .	60
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionen im Festkörper von 4 , 5 und 6 , verglichen mit denen von U und V , die literaturbekannt sind.	61
Tabelle 9: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindungen 4–6 mit den berechneten.	70
Tabelle 10: Zellparameter von Verbindungen T , W , 7 und 8 .	72
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von T , W , 7 und 8 , verglichen mit der literaturbekannten Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (X). Te^i = Telluratome innerhalb und Te^a = Telluratome außerhalb des $\{\text{Hg}_2\text{Te}(\text{Te}_2)\}$ -Fünfrings.	74
Tabelle 12: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen T , W , 7 und 8 mit den berechneten.	79
Tabelle 13: Zellparameter der Verbindungen 9–12 .	91
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 9–12 , verglichen mit der literaturbekannten Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (X). Hg^l = Quecksilber-atome mit (quasi-)linearer Koordination und Hg^t = Quecksilberatome mit trigonal-planarer Koordination.	93

Tabelle 15: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 9–12 mit den berechneten.	98
Tabelle 16: Kristallographische Kenndaten der Verbindungen 13–22 und Y ^[294] als Vergleich.	102
Tabelle 17: Übersicht der synthetisierten $(C_mC_nC_oIm)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ -Verbindungen (13–22 , X und Y) unter Verwendung von ILs mit variierenden Imidazoliumkationen sowie deren Zuordnung zur Kategorie der Fünfringstränge der jeweiligen Verbindungen.	104
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstrukturen von 13 , 14a , 15a , 18a , 19 und 21a , verglichen mit denen von Y ^[294] und $\{[Mn(en)_3]Cl\}_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ ^[295] .	106
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 14b , 15b , 16 , und 20 , verglichen mit denen von X ^[135] und $[Et_4N][Hg_2Te_2(Te_2)]$ ^[296] .	109
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 14b , 15b , 16 und 20 , verglichen mit Verbindung X ^[135] .	111
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 18b , 21b und 22 , verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindung X ^[135] .	113
Tabelle 22: Auflistung der Verkippungs- und Rotationsgrade innerhalb der Anionenstrukturen der neuen Verbindungen (13–22) sowie denen der literaturbekannten Verbindungen $(C_2C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ ^[294] (Y), $(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ ^[135] (X), $\{[Mn(en)_3]Cl\}_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ ^[295] und $[Et_4N]_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ ^[296] .	115
Tabelle 23: Vergleich zwischen Formeleinheit pro Elementarzelle zum Zellvolumen (Z/V) und optischer Bandlücke der Verbindungen. Die *-Markierung gibt die Spektren an, bei denen eine Zuordnung der optischen Bandlücke zur beobachteten Ausrichtung/Orientierung der Anionenstruktur erschwert oder nicht möglich war.	119
Tabelle 24: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 13 , 15b , 17 und 22 mit den berechneten.	120
Tabelle 25: Kristallographische Kenndaten der Verbindungen 23 , 25 und 26 .	122
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 23 , 25 und 26 , verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindung $(C_4C_1Im)_2[HgTe_2]$ ^[135] .	124
Tabelle 27: Kristallographische Kenndaten der Verbindungen 27–30 .	126
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 27–30 , verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindungen K_2Te_3 ^[299] und K_2Te_2 ^[300] .	127

Tabelle 29: Kristallographische Kenndaten der Verbindungen 31 , verglichen mit denen von U und 4 .	129
Tabelle 30: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung 31 mit den berechneten.	130
Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 32 , verglichen mit denen von U ^[141] und 4 .	132
Tabelle 32: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung 32 mit den berechneten.	133
Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 33 und 34 , verglichen mit denen von 6 und der literaturbekannten Verbindung Z ^[118] .	136
Tabelle 34: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 33 und 34 mit den berechneten.	137
Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Anions im Festkörper von 35 und 36 , verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindung von VÁZQUEZ-LÓPEZ ([Hg ₃ Br ₃ (TePh) ₃] ^[301]), sowie mit denen von 12 und [HgTe ₂] ²⁻ ^[135] . Hierbei bezeichnen d_R und $\angle_R$: Bindungslängen und -winkel im {Hg ₃ Te ₃ }-Zyklus, d_μ und $\angle_\mu$: Bindungslängen und -winkel der μ -Te-Verbrückung, d_L und $\angle_L$: Bindungslängen und -winkel der linear dreiatomigen {HgTe ₂ }-Einheit. d_{RL} und $\angle_{RL}$: Bindungslängen und -winkel zwischen den beiden Verknüpfungsstellen.	143
Tabelle 36: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 35 und 36 mit den berechneten.	146
Tabelle 37: Zellparameter von Verbindungen 37–39 .	147
Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 37–39 , verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindung Z ^[118] .	148
Tabelle 39: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 37–39 mit den berechneten.	152
Tabelle 40: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 40 , verglichen mit denen aus 38 und der literaturbekannten Verbindung Z ^[118] . Hierbei bezeichnen d_V : Bindungslängen innerhalb des Vierrings und d_μ : Bindungslängen des verbrückenden μ -Te-Atoms.	154
Tabelle 41: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung 40 mit den berechneten.	155

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 41 , verglichen mit denen von 12 . Hg^{l} = Quecksilberatome mit linearer Koordination und Hg^{t} = Quecksilberatome mit trigonal-planarer Koordination.	157
Tabelle 43: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung 41 mit den berechneten.	158
Tabelle 44: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 42 und 43 mit den berechneten.	159
Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Anions im Festkörper von 43 , verglichen mit denen von der literaturbekannten Verbindung von VÁZQUEZ-LÓPEZ ($[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{TePh})_3]^{[301]}$), sowie mit denen von 12 und $[\text{HgTe}_2]^{2-}$. ^[135] Hierbei bezeichnen d_R und $\angle_R$: Bindungslängen und -winkel im $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklus, d_μ und $\angle_\mu$: Bindungslängen und -winkel der μ -Te-Verbrückung, d_L und $\angle_L$: Bindungslängen und -winkel der linear dreiatomigen $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit. d_{RL} und $\angle_{RL}$: Bindungslängen und -winkel zwischen den beiden Verknüpfungsstellen.	163
Tabelle 46: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung 44 mit den berechneten.	168
Tabelle 47: Auflistung der Bindungslängen und -winkel der Anionenstrukturen in 45 und Vergleich mit denen der literaturbekannten Verbindung S . ^[281]	170
Tabelle 48: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung 45 mit den berechneten.	170
Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 46 und 47 , verglichen mit denen von 33 und $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Sb}_2\text{Te}_5]$. ^[304]	174
Tabelle 50: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung 46 und 47 mit den berechneten.	178
Tabelle 51: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 48 , verglichen mit denen von 1 .	181
Tabelle 52: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung 48 mit den berechneten.	181
Tabelle 53: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstrukturen im Festkörper von 49 , verglichen mit denen von $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$. ^[142]	186
Tabelle 54: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 50 , verglichen mit denen im unverzerrten Anion von 49 .	188
Tabelle 55: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindung 49 und 50 mit den berechneten.	190

Tabelle 56: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 51 , verglichen mit denen von 3 .	193
Tabelle 57: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von 53 , verglichen mit denen von 51 und 3 . Hierbei bezeichnen d_B und $\angle_B$: Bindungslängen und -winkel innerhalb der wippenartigen Koordinationsumgebung, d_T und $\angle_T$: Bindungslängen innerhalb der tetraedrischen Koordinationsumgebung	196
Tabelle 58: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen 51 , 52 und 53 mit den berechneten. *Die angegebene Stöchiometrie von 52 wurde durch Normierung des Cd-Wertes erhalten.	199
Tabelle 59: Übersicht der verwendeten ILs in der ionothermalen Darstellung von $(C_mC_nCoIm)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (13–21 , X und Y).	237
Tabelle 60: Auflistung im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen/Summenformeln und dazugehörigen Bezeichnungen. Die mit Anführungszeichen gekennzeichneten Verbindungen sind jene, dessen exakte Summenformel bislang nicht über SC-XRD verifiziert werden konnten.	250
Tabelle 61: Kristallographische Kenndaten von Verbindung W .	258
Tabelle 62: Kristallographische Kenndaten von Verbindung Y .	259
Tabelle 63: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 1 .	260
Tabelle 64: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 2 .	261
Tabelle 65: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 3 .	262
Tabelle 66: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 4 .	263
Tabelle 67: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 5 .	264
Tabelle 68: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 6 .	265
Tabelle 69: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 7 .	266
Tabelle 70: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 8 .	267
Tabelle 71: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 9 .	268
Tabelle 72: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 10 .	269
Tabelle 73: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 11 .	270
Tabelle 74: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 12 .	271
Tabelle 75: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 13 .	272
Tabelle 76: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 14a .	273
Tabelle 77: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 14b .	274
Tabelle 78: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 14c .	275
Tabelle 79: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 15a .	276

Tabelle 80: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 15b.	277
Tabelle 81: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 16.	278
Tabelle 82: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 17.	279
Tabelle 83: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 18a.	280
Tabelle 84: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 18b.	281
Tabelle 85: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 19.	282
Tabelle 86: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 20.	283
Tabelle 87: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 21a.	284
Tabelle 88: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 21b.	285
Tabelle 89: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 22.	286
Tabelle 90: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 23.	287
Tabelle 91: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 25.	288
Tabelle 92: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 26.	289
Tabelle 93: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 27.	290
Tabelle 94: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 28.	291
Tabelle 95: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 29.	292
Tabelle 96: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 30.	293
Tabelle 97: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 32.	294
Tabelle 98: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 33.	295
Tabelle 99: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 34.	296
Tabelle 100: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 35.	297
Tabelle 101: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 36.	298
Tabelle 102: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 37.	299
Tabelle 103: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 38.	300
Tabelle 104: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 39.	301
Tabelle 105: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 40.	302
Tabelle 106: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 41.	303
Tabelle 107: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 43.	304
Tabelle 108: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 44.	305
Tabelle 109: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 45.	306
Tabelle 110: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 46.	307
Tabelle 111: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 47.	308
Tabelle 112: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 48.	309
Tabelle 113: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 49.	310

Tabelle 114: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 50 .	311
Tabelle 115: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 51 .	312
Tabelle 116: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 53 .	313
Tabelle 117: Kapazitätswerte des ersten und zweiten Halbkreises des Impedanzspektrums von Verbindung 7 und 8 .	317

Vorwort zu kristallographischen Abbildungen

Zur Darstellung der Molekülstrukturen wurde das Programm *Diamond* v4.6.8^[1] verwendet. Sofern nicht anders angegeben, werden für sämtliche kristallographischen Abbildungen folgender Farbcode der Atome verwendet: Alkalimetalle = türkis (Atomsorten werden in den jeweiligen Abbildungen definiert), Übergangsmetalle = schwarz (Atomsorten werden in den jeweiligen Abbildungen definiert), Halogene = hellgrün (Atomsorten werden in den jeweiligen Abbildungen definiert), Indium = dunkelgrün, Silizium = hellgelb, Germanium = goldgelb, Zinn = Orange, Blei = violett, Antimon = hellblau, Bismut = dunkelblau, Schwefel = gelb, Selen = ziegelrot, Tellur = lila, Sauerstoff = rot, Kohlenstoff = grau, Stickstoff = blau und Wasserstoff = weiß. Im Diskussionsteil wird zur besseren Übersicht innerhalb der Kristallstrukturen zusätzlich eine farbliche Unterscheidung vorgenommen: Kohlenstoffatome, welche zum Ethan-1,2-diamin oder zu den ionischen Flüssigkeiten gehören werden in grau dargestellt, während Kohlenstoffatome, die direkt an die anionischen Teilstrukturen des Chalkogenidometallats gebunden sind, in grün hervorgehoben werden.

In der Einleitung werden dabei die Atome in Form von „*Ball-and-stick*“ dargestellt mit Größe 0.25 für Kohlenstoff-, Stickstoff- und Alkalimetallatome, 0.30 für Chalkogenatome und 0.35 für Metallatome. Bei den Abbildungen im Ergebnis- und Diskussionsteil werden die Auslenkungsparameter des Schweratomgerüst als Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Die organischen Einheiten werden zumeist in „*Wires/Sticks*“ Modus dargestellt und die Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bei den Abbildungen im Diskussionsteil, in denen literaturbekannte Verbindungen mit den neuen Verbindungen verglichen werden, werden die bekannten Verbindungen zur besseren Unterscheidung in schwarz-weiß und in Form von „*Ball-and-stick*“ dargestellt mit Größe 0.25 für Kohlenstoff-, Stickstoff- und Alkalimetallatome, 0.30 für Chalkogenatome und 0.35 für Metallatome.

1. Einführung

Metallchalkogenide und Chalkogenidometallate sind zwei bedeutende Materialklassen mit vielfältigen chemischen Zusammensetzungen und spezifischen Strukturmerkmalen. Aufgrund ihrer vielseitigen strukturellen und physikochemischen Eigenschaften bieten sie großes Potenzial sowohl für die (Grundlagen-)Forschung als auch für industrielle Anwendungen, wie beispielsweise in der Katalyse oder als Halbleitermaterialien.^[2–16]

Im Folgenden werden die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen beider Verbindungsklassen — insbesondere der Elementkombinationen der Gruppen 12/16 und 14/16 — näher erläutert und miteinander verglichen. Die Vielzahl der strukturellen und funktionalen Besonderheiten dieser Verbindungen sind für diese Arbeit von besonderer Bedeutung.

1.1 Strukturen und Eigenschaften von Metallchalkogeniden und Chalkogenidometallat-Verbindungen

1.1.1 Metallchalkogenide

Metallchalkogenide — mit der allgemeinen Summenformel M_xCh_y — enthalten mindestens ein (Halb-)Metallatom (M, Haupt- und Nebengruppenelemente) und ein Chalkogenatom (Ch). Klassische Beispiele sind Sulfide (z. B. SnS), Selenide (z. B. Bi_2Se_3) und Telluride (z. B. $CdTe$). Oxide (z. B. SiO_2) sind innerhalb der Metallchalkogenide eine eigenständige Klasse und zählen deshalb nicht zu den klassischen Metallchalkogenid-Verbindungen.^[11,17–22]

Oxide haben einen größeren Stabilitätsbereich, größere Bandlücken (z. B. Ultraviolett-Halbleiter, Isolatoren), sind besser verfügbare und nutzbar, daher intensiver erforscht und industriell relevanter als die schwereren Homologen. Letztere sind weniger polar mit höherem kovalenten Bindungsanteil, kristallisieren häufig in komplexeren Strukturen und weisen engere Bandlücken auf (sichtbare und Infrarot-Halbleiter). Ihre Charakteristika machen Chalkogenide zu Halbleitern, topologischen Isolatoren beziehungsweise Thermoelektrika und damit besonders für Anwendungen in der Opto- und Thermoelektronik interessant.^[5,11,16–19,23–25]

Metallchalkogenide kommen sowohl natürlich als Minerale vor als auch in synthetischen Verbindungen. Die Zusammensetzung und strukturelle Vielfalt der Metallchalkogenide reicht von einfachen binären Verbindungen (wie $FeSe_2$ oder $MnTe$) bis hin zu komplexen ternären oder quaternären Verbindungen (wie $AgBiTe_2$ oder $Cu_2CdSnSe_4$).^[16,19,26–28] Metall- oder chalkogenreiche Verbindungen unterscheiden sich entsprechend durch vermehrte M–M-^[29]

(z. B. in Nb_{21}S_8 ^[30]) oder Ch–Ch-Bindungen^[31] (z. B. in Re_2S_7 ^[32]). Die strukturell variantenreichsten Mono- bis Tetrachalkogenide sind am häufigsten und bedeutendsten. Je nach chemischer Bindung werden sie als kovalent (z. B. ZnS , SnSe_2), (halb-)metallisch (z. B. Ni_3S_2 , HgTe) und ionisch ((Erd-)Alkalimetallchalkogenide) klassifiziert.^[17,19–22]

Letztere kristallisieren in hochsymmetrischen Strukturen, zum Beispiel im Antifluorit- oder Natriumchlorid-Strukturtyp. Kovalente und metallische Metallchalkogenide — auch homogen, hochsymmetrisch und dicht-gepackt (tri- bzw. hexagonal und kubisch; Ausnahme: z. B. $\text{SiSe}_2 \rightarrow$ orthorhombisch) — weisen eine größere Strukturvielfalt auf.^[5,11,17,18] Diese ist insbesondere von der Oxidationsstufe des Metallkations sowie der Größen- und Elektronegativitätsdifferenz zwischen M- und Ch-Atom abhängig. So können kompakte Netzwerke (z. B. Zinkblende- oder Wurtzit-Typ), Schichtstrukturen (z. B. graphitartig) oder auch Kettenstrukturen ausgebildet werden. Abbildung 1 zeigt Ausschnitte aus den Kristallstrukturen relevanter binärer Metallchalkogenide (M = Gruppe 1, 12, 14 und 15).

Die strukturelle Variabilität lässt sich an den Tetrelchalkogeniden verdeutlichen: SiS_2 und SiSe_2 sind kettenartig aufgebaut (orthorhombisches Kristallsystem, Abbildung 1a),^[33] während SiTe_2 eine Schichtstruktur im CdI_2 -Typ (hexagonales Kristallsystem, Abbildung 1b)^[34] bildet. α - GeTe hingegen hat eine trigonale Kristallstruktur (verzerrter NaCl-Typ, Abbildung 1c).^[35] Die Phasenumwandlung zu β - GeTe (Abbildung 1d)^[36] erfolgt bei hohen Temperaturen in den kubischen NaCl-Typ — vgl. SnTe und PbTe bei Normalbedingungen.^[37]

Sb_2Te_3 oder Bi_2Te_3 (Abbildung 1e) haben eine zweidimensionale Schichtstruktur. Strukturen der Metallchalkogenide mit M aus Gruppe 12 sind einfacher: Wurtzit-Typ (z. B. CdSe , Abbildung 1f)^[38] oder Zinkblende-Typ (z. B. HgTe , Abbildung 1g)^[39]. Ausschlaggebend ist der stärkere kovalente Charakter dieser Verbindungen. Für M aus Gruppe 12 oder 14 sind die Metallatome zumeist tetraedrisch oder oktaedrisch von Chalkogenidatomen umgeben.^[5,11,17–22,24]

K_2Te (Abbildung 1h) liegt im kubischen Kristallsystem (Antifluorit-Typ) vor und zeigt anstelle der tetraedrischen Koordination im Zinkblende-Typ eine prismatische Koordination von acht Metallatomen.^[40]

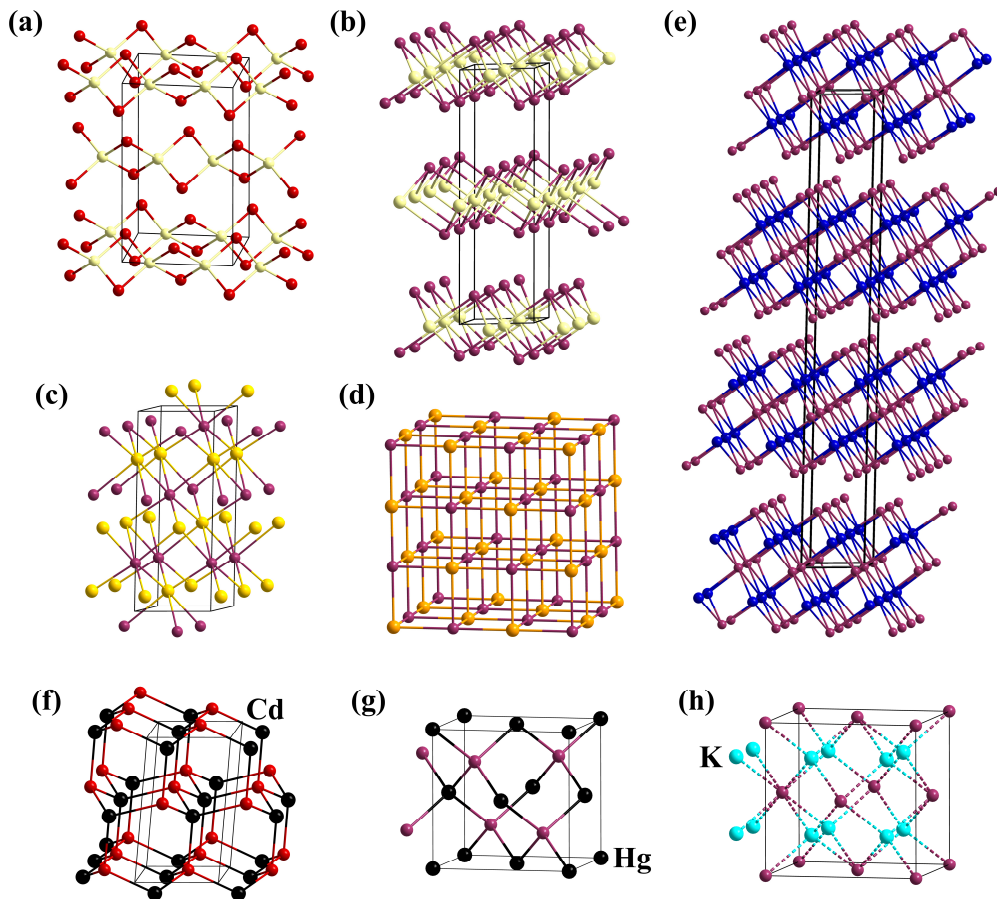


Abbildung 1: Ausschnitte der Kristallstrukturen binärer Metallchalkogenide: (a) SiSe_2 ,^[33] (b) SiTe_2 ,^[34] (c) $\alpha\text{-GeTe}$,^[35] (d) SnTe ,^[37] (e) Bi_2Te_3 ,^[41] (f) CdSe ,^[38] (g) HgTe ^[39] und (h) K_2Te ^[40]. Alle Atome sind als „ball-and-stick“ mit Größen 0.35 für Metallatome und 0.3 für Chalkogenatome dargestellt. Farbcode: Si = hellgelb, Ge = goldgelb, Sn = orange, Bi = dunkelblau, Übergangsmetalle (hier: Cd/Hg) = schwarz, Se = dunkelrot, Te = lila und K = türkis. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen).

Zu den gängigen Synthesemethoden zählen Festkörperreaktionen, (metallorganische) chemische Gasphasenabscheidungen (engl.: *(metal organic) chemical vapour deposition*; (MO)CVD), chemische Transportreaktionen (engl.: *chemical vapour transport*; CVT), Sol-Gel-Techniken und weiteren Verfahren.^[16,24,25,42]

Intensiv untersuchte Materialien mit zweidimensionaler Struktur wie MoS_2 oder WSe_2 sind exfolierbare Alternativen zu Graphen. In Form von definierten Monolagen oder sogenannten *Nanosheets* weisen sie spezifische elektronische und optische Eigenschaften auf. Sie sind sowohl für optoelektronische als auch für thermische Anwendungen geeignet.^[43–45]

Die bemerkenswerte Bandbreite physikalischer Eigenschaften der Metallchalkogenide (siehe Abbildung 2) ist maßgeblich durch ihre elektronische Struktur sowie die jeweilige Stärke der M–Ch-Bindung bestimmt. Weitere Modifikationen und Optimierungen sind durch gezielte Dotierung mit Metallkationen oder die Bildung von Legierungen möglich.^[16,23] So können

Metallchalkogenide sowohl als Isolatoren, Halbleiter oder Leiter auftreten (insbesondere MCh der Gruppen 14/16). Thermoelektrische Eigenschaften — hohe SEEBECK-Konstante, geringe Wärme- und eine moderate elektrische Leitfähigkeit (z. B. PbTe, SnTe oder Bi₂Te₃) — bieten Einsatzmöglichkeiten für die Energieumwandlung aus Abwärme in elektrischen Strom.^[16,25,43,45] Bei passenden Bandlücken werden die Stoffe als Leuchtdioden (engl.: *light-emitting diodes*, LEDs) und Photodetektoren eingesetzt (häufig MCh der Gruppen 12/16).^[11,46–50] Auch in der (Photo-)Katalyse, insbesondere bei der Wasserstoff- und Sauerstofferzeugung (engl.: *hydrogen/oxygen evolution reaction*, HER/OER) durch Elektrolyse, sowie als Speichermaterialien in Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren finden Metallchalkogenide Anwendung.^[5,11,16–22]

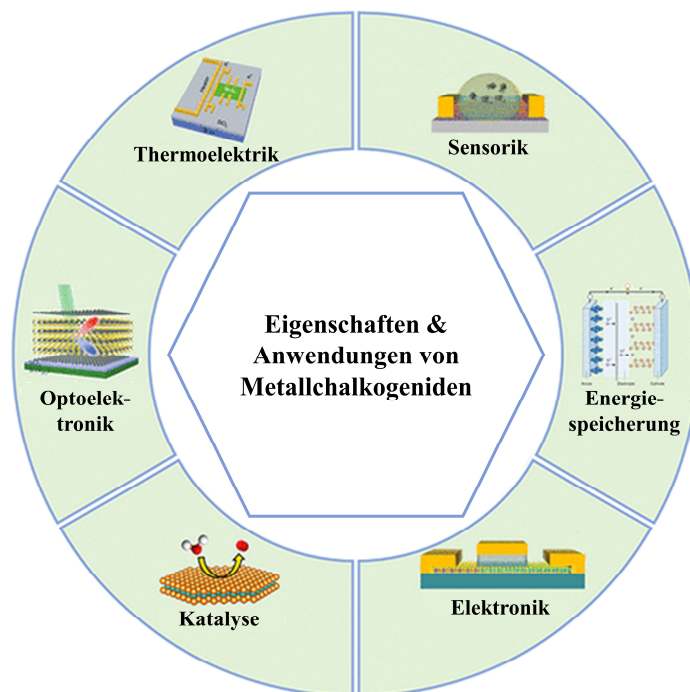


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Eigenschafts-/Anwendungsbereiche von Metallchalkogeniden. Abbildung adaptiert von der Literatur.^[16]

Besonders CdTe und HgTe werden häufig verwendet. CdTe zeigt eine optimale Abstimmung auf das Sonnenspektrum. Es wird als Halbleitermaterial (Bandlücke etwa 1.5 eV, Abbildung 3) in Dünnschichtsolarzellen eingesetzt. Aufgrund der hohen optischen Transparenz und hohen Absorptionskoeffizienten ist es ein geeigneter Detektor in Bildgebungssystemen.^[46,51–53]

HgTe hat — je nach Temperatur und Kristallstruktur — eine kleine oder sogar negative Bandlücke. Das macht das Material für die Quantentechnologie/-computing, Quantum Dots (QDs), Spintronik und Festkörperphysik interessant.^[49,54–57] Als Prototypmaterial für dreidimensionale topologische Isolatoren werden hier leitfähige Oberflächenzustände mit dem

nicht-leitenden Inneren kombiniert. Zusätzlich wird HgTe in der Infrarotsensorik — mit ausgezeichneter optischer Leistung (Abbildung 3) im mittleren und fernen Infrarotbereich — für thermische Detektoren eingesetzt.^[58–62]

Auch zahlreiche organisch-derivatisierte Metallchalkogenide sind bekannt und in Bezug auf ihre strukturellen und physikochemischen Eigenschaften umfassend untersucht. Da diese Verbindungsklasse jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit ist, sei auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen, ohne näher darauf einzugehen.^[63–68]

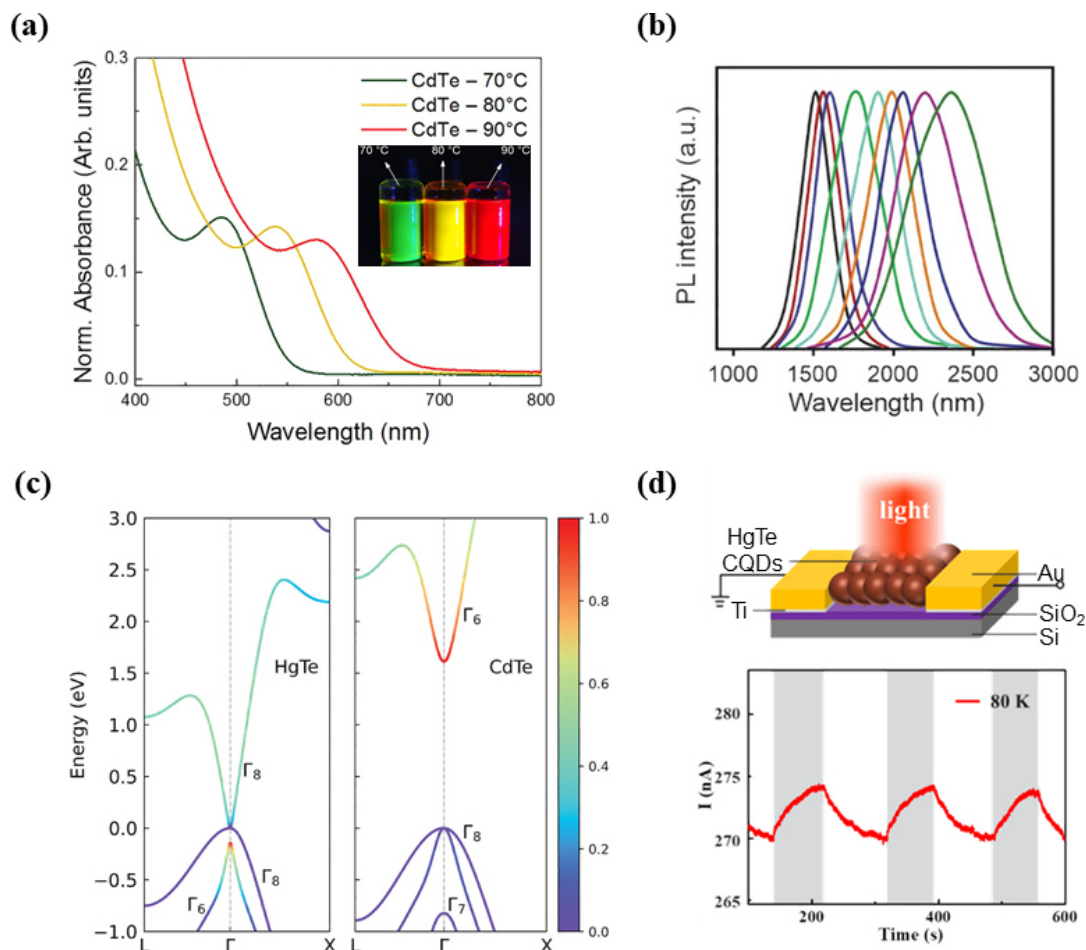


Abbildung 3: (a) und (b) Abhängigkeit der optischen Aktivität von CdTe- und HgTe-QDs (temperatur- vs. zeitabhängige Synthese von links nach rechts): Je größer die Partikel desto bathochromer die Verschiebung der optischen Aktivität.^[50,69] (c) Elektronische Bandstrukturen von HgTe und CdTe im Vergleich zur Verdeutlichung der topologischen Isolierung von HgTe.^[70] (d) HgTe-QDs in der Verwendung als photoleitendes Material: Schematischer Aufbau der Messzelle eines Photoleiter-Gerätes (oben) und I/t -Diagramm der Messung bei 80 K und 2000 nm Bestrahlung (unten).^[71]

1.1.2 Chalkogenidometallat-Verbindungen

Salzartige Chalkogenidometallat-Verbindungen sind mit den Metallchalkogeniden verwandt, aber deutlich weniger erforscht. Die allgemeine Summenformel lautet: $(\text{Cat})_x[\text{M}_y\text{Ch}_z]$ (Cat: Kationen, zumeist (metall-)organische Einheiten oder (Erd-)Alkalimetall-Ionen; M: Metallatome der Hauptgruppen-, Übergangs- oder Seltenerd(-halb-)metalle; Ch: Chalkogenatome S, Se, Te). Sie entstehen unter anderem durch die Reaktion von MCh mit weiteren Chalkogenid-Quellen (z. B. (Erd-)Alkalimetallchalkogeniden, (E)ACh). Es resultieren Verbindungen mit Teilstrukturen aus Chalkogenidometallat-Anionen und geeigneten Kationen. Die Anionen sind Komplexverbindungen aus einem oder mehreren Metallatomen, die über kovalente Bindungen durch Chalkogenid-Liganden koordiniert werden. Der anionische Teil verleiht diesen Verbindungen interessante Strukturen und Eigenschaften. Neben binären Chalkogenidometallat-Anionen $[\text{M}_y\text{Ch}_z]^{q-}$ existieren ternäre (z. B. $[\text{M}_x^1\text{M}_y^2\text{Ch}_z^2]^{q-}$ bzw. $[\text{M}_x^1\text{Ch}_y^1\text{Ch}_z^2]^{q-}$) und quaternäre (z. B. $[\text{M}_w^1\text{M}_x^2\text{M}_y^3\text{Ch}_z^1]^{q-}$ bzw. $[\text{M}_w^1\text{M}_x^2\text{Ch}_y^1\text{Ch}_z^2]$) Anionen.^[17,72–75] Auch hier sind es vor allem wieder Verbindungen unter Einbeziehung von Atomen der Gruppen 12 und 14, die eine große Vielfalt an strukturellen Motiven und Eigenschaften besitzen. Schicht- und Strangstrukturen, polymerartigen Netzwerke, aber auch diskrete Cluster, häufig aus rekonstruierbaren Bausteinen, sind in einer Vielzahl von Synthese- und Kristallisationsmethoden zugänglich (siehe Abschnitt 1.2).^[2,4,5,76] Unter Cluster versteht sich eine endliche und atompräzise Ansammlung von drei oder mehr (gegebenenfalls unterschiedlichen) (Halb-)Metallatomen, welche durch direkte Bindungen oder über Nichtmetallatome zusammengehalten werden.^[77,78]

Oxid-basierte Verbindungen wie Silikate,^[79–81] Zeolithe^[82–87] und Polyoxometallate (POM)^[88–92] bilden wiederum eine eigene Substanzklasse. In den rein anorganischen Silikaten sind tetraedrische $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Bausteine durch Eckenverknüpfung zu größeren Baueinheiten kondensiert. Zeolithe hingegen sind Alumosilikate mit kondensierten $[\text{AlO}_4]^{5-}$ - und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Einheiten. Durch die Eckenverknüpfung der Tetraeder entstehen sekundäre Baueinheiten, welche die periodische Struktur des jeweiligen Zeoliths bestimmen. Dies führt zu einer Vielzahl poröser, dreidimensionaler Strukturen (engl.: *open-frameworks*).^[82–87] In den Poren und Kanälen sind Kationen frei beweglich. Das ermöglicht Anwendungen als Ionenaustauscher. Silikate und Zeolithe werden daher im großindustriellen Maßstab synthetisiert.^[93,94] Zeolithe sind natürlich vorkommende Verwandte der Chalkogenidometallat-Verbindungen schwererer Chalkogenide. POMs sind anionische, nanoskalige Metalloxid-Cluster von Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen, wie V(V), Mo(VI) und W(VI). Diese bilden sich unter anderem

durch Selbstorganisation (z. B. Oligomerisierung) und können unterschiedliche strukturelle Dimensionalitäten aufweisen — von diskreten Clustern bis hin zu komplexen Netzwerkstrukturen. Die Metallatome sind dabei meistens oktaedrisch umgeben. Aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt und ihren katalytischen Eigenschaften finden POMs breite Anwendung, insbesondere in der heterogenen Katalyse.^[88–92,95]

Verbindungen schwererer Chalkogenide (S–Te) können aufgrund der größeren Ionenradien und damit einhergehender Polarisierbarkeit und Flexibilität bezüglich der Zahl an Bindungspartnern neue Struktur motive ausbilden und außerdem höhere Anionen-Ladungen stabilisieren. Zudem sind auch die schweren und größeren Homologen von Si und Al eher in der Lage, höhere Koordinationszahlen einzunehmen, woraus auch eine höhere Flexibilität der Bindungssituation resultiert.^[5,11,17,18,96]

Chalkogenidometallat-Verbindungen stehen bereits seit mehreren Jahrzehnten im Fokus der Forschung, da sie aufgrund ihrer komplexen und vielfältigen Strukturen maßgeschneiderte Eigenschaften für spezifische Anwendungen bieten. Besonders ihre chemischen Eigenschaften und potenzielle Einsatzmöglichkeiten, etwa als Halbleitermaterialien,^[4,6,73,74,97] Ionenaustauscher,^[98–102] Ionentransporter^[74,103–107] oder H₂-Entwickler^[108–110] machen sie zu einem attraktiven Forschungsgebiet. Zudem sind ihre physikalischen, insbesondere optischen, Eigenschaften von großem Interesse. Dazu zählen ihre Photolumineszenz,^[111–113] Photoleitfähigkeit,^[114–117] Photokatalysevermögen^[118–121] sowie die Fähigkeit zur Frequenzverdopplung^[122–125] (engl.: *second harmonic generation*, SHG). Der Übergang von leichteren zu schwereren Homologen verschiebt dabei die Balance von Stabilität hin zu Funktionalität und ermöglicht gezielte Materialentwicklungen für optische, elektronische und katalytische Anwendungen.^[2–4,6,101,126–128] So finden Chalkogenidometallate beispielsweise als Photokatalysatoren oder Ionenleiter in Elektrodenmaterialien Anwendung.^[129–131] Ihr salzartiger Charakter verleiht ihnen teilweise sogar Löslichkeit. Allerdings geht mit steigender Ordnungszahl häufig eine geringere chemische Stabilität einher, wodurch diese Verbindungen empfindlicher gegenüber Feuchtigkeits- und Lufteinflüssen werden.^[5,11,17,18] Da schwerere Elemente in diesen Verbindungen bislang seltener untersucht wurden,^[132–136] besteht weiterhin ein großes Interesse daran, ihre optischen Eigenschaften detailliert zu analysieren, um ihre Eignung als Halbleiter-,^[4,73,137,138] Photoleiter-^[114,139] oder Photokatalyse-Materialien^[118–121] zu bestimmen.

Für binäre Telluridometallat-Bausteine sind beispielsweise, abhängig vom verwendeten Metallion, verschiedene Bausteine bekannt: lineare, trigonal-planare, tetraedrische, trigonal-pyramidale, trigonal-bipyramidale und schmetterlingsartige (engl.: *butterfly*) (Abbildung 4).^[6,75,140]

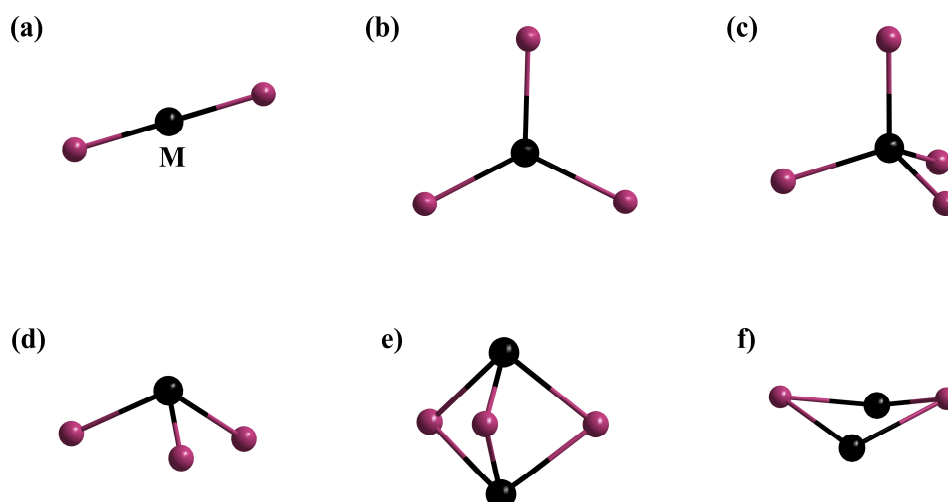


Abbildung 4: Übersicht binärer Telluridometallat-Bausteine: (a) $[\text{MTe}_2]^{9-}$ (linear; $\text{M} = \text{Hg}$), (b) $[\text{MTe}_3]^{9-}$ (trigonal-planar; $\text{M} = \text{Hg}$), (c) $[\text{MTe}_4]^{9-}$ (tetraedrisch; $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Sn}$), (d) $[\text{MTe}_3]^{9-}$ (trigonal-pyramidal; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$), (e) $[\text{M}_2\text{Te}_3]^{9-}$ (trigonal-bipyramidal; $\text{M} = \text{Pb}$) und (f) $[\text{M}_2\text{Te}_2]^{9-}$ (butterfly; $\text{M} = \text{Tl}$).^[6,75,140]

Die primären Bausteine lassen sich wiederum zu größeren Aggregaten kondensieren — beispielsweise zwei $[\text{MTe}_4]^{9-}$ -Tetraeder über Kanten- oder Eckenverknüpfung. Eine Kondensation unterschiedlicher Bausteine zu deutlich größeren Struktureinheiten — von diskreten Clustern bis hin zu dreidimensionalen Netzwerkstrukturen — ist auch bekannt (Abbildung 5). Daher besitzen Chalkogenidometallate im Vergleich zu Metallchalkogeniden eine deutlich größere Strukturvielfalt.^[114,118,135,140–142]

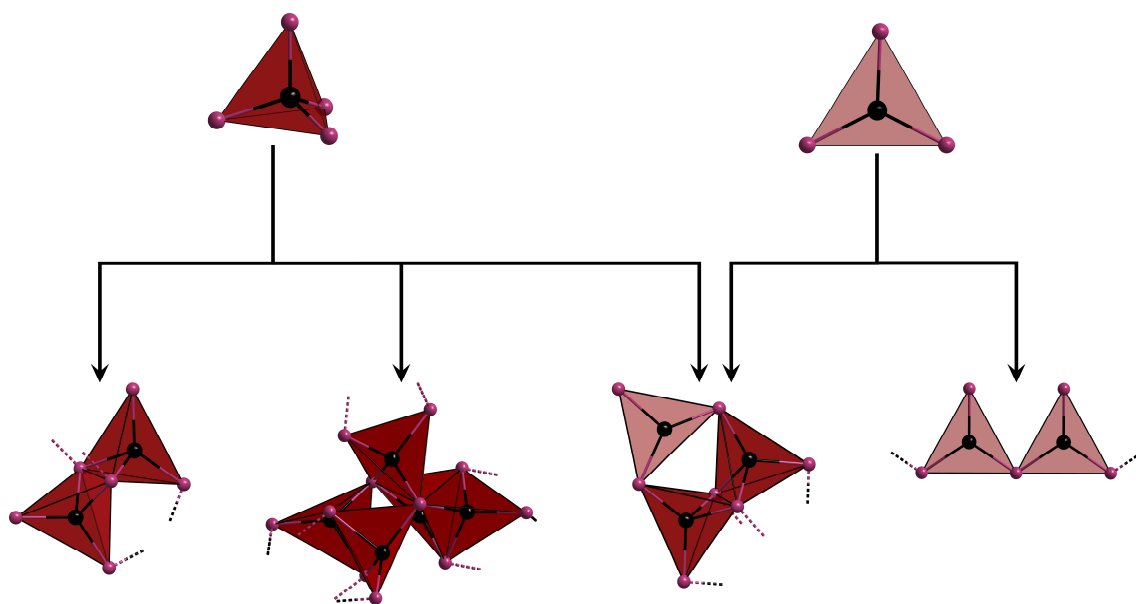


Abbildung 5: Übersicht der Verknüpfung primärer Strukturbausteine — ausgehend von tetraedrischen und trigonal-planaren Einheiten (oben) — zu größeren kondensierten Aggregaten innerhalb binärer Telluridometallat-Anionen (unten).^[114,118,135,140–142]

Anionische Cluster sind sowohl mit als auch ohne organische Ligandensphäre basierend auf N/C–M- oder N/C–Ch-Bindungen bekannt (Abbildung 6).^[3] Molekulare Cluster mit organischer Derivatisierung an mindestens einem terminalen Atom sind nur eine Möglichkeit (z. B. in $0D\text{-}\{[\text{In}_{16}\text{Cd}_4\text{S}_{31}(\text{dbn})_4]^{6-}\}$; $\text{dbn} = 1,5\text{-Diazabicyclo}[4.3.0]\text{non-5-en}$, Abbildung 6a).^[143] Alternativ können zwei oder mehrere Cluster über organische Linker zu Oligomeren verknüpft sein (z. B. in $2D\text{-}\{[\text{Cd}_6\text{Ag}_4(\text{SePh})_{16}(\text{tmdp})_2]\}$; $\text{tmdp} = 4,4'\text{-Trimethyldipiperidin}$, Abbildung 6b).^[144] Verbindungen, in denen anionische Cluster (rein anorganisch oder organisch-derivatisiert) durch kationische, langkettige organische Alkylketten separiert werden und somit lamellare Kristallstrukturen ausbilden (z. B. in $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{Re}_6\text{Te}_8(\text{CN})_6]$, Abbildung 6c), stellen die dritte Gruppe dar. Kristallstrukturen des letzteren Typs sind aus abwechselnd polaren (kationischer Teil der organischen Einheit sowie anionischer Cluster) und unpolaren Abschnitten (langkettige Alkylketten der organischen Einheit, welche untereinander über VAN-DER-WAALS Wechselwirkung interagieren) aufgebaut. Dadurch ähneln sie einer Doppellipidschicht, wie von biologischen Systemen bekannt (z. B. Zellmembranen).^[145–148]

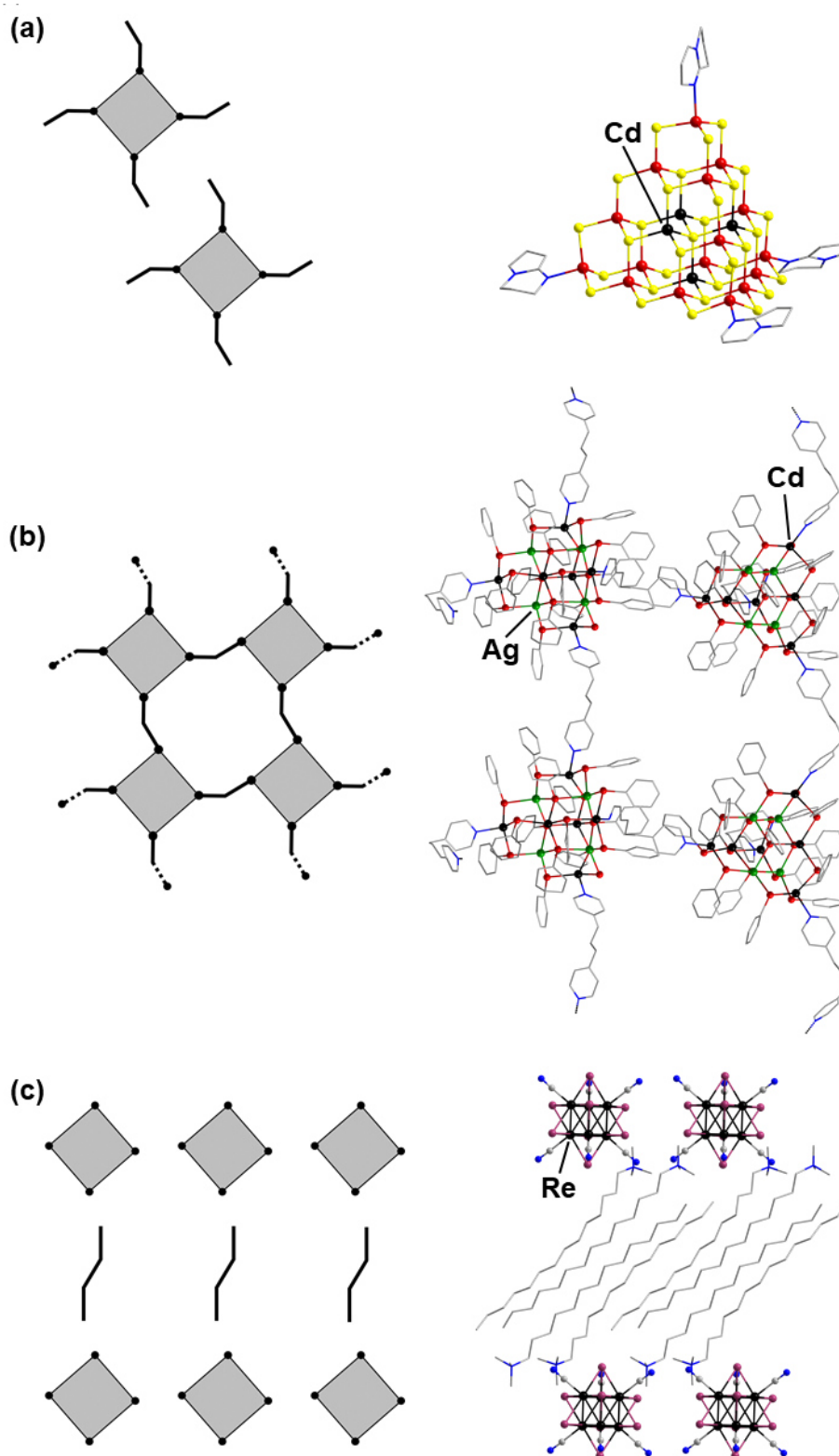


Abbildung 6: Schematische Darstellungen verschiedener Verbindungstypen: (a) organisch-derivatisierte Cluster in 0D-[[In₁₆Cd₄S₃₁(DBN)₄]⁶⁻];^[143] (b) organisch-verbrückte Cluster in 2D-[[Cd₆Ag₄(SePh)₁₆(TMDP)₂]]^[144] und (c) organisch-separierte Cluster in [C₁₄H₂₉N(CH₃)₃]₄[Re₆Te₈(CN)₆]^[147]. Die grauen Rauten stellen Clustermoleküle dar; in vereinfachter Form sind Liganden, Linker- oder Trennmoleküle als schwarze durchgezogene Linien dargestellt.^[3]

Wie bereits angedeutet, führt die Flexibilität, Metall- oder Chalkogenidionen zu variieren, zu großer struktureller Vielfalt und der Justage von Eigenschaften. Multinäre Verbindungen, insbesondere mit Übergangsmetall- oder Seltenerdmetallionen, werden intensiv hinsichtlich magnetischer und optoelektronischer Eigenschaften^[149–153,73,154–157] sowie ionischer/elektronischer Leitfähigkeit untersucht.^[74]

Substitutionen bilden eine Möglichkeit zur Anpassung optischer Absorptionseigenschaften. Die Erhöhung des Telluranteils in Verbindungen mit $[\text{SnSe}_x\text{Te}_{4-x}]^{4-}$ -Ionen führt beispielsweise zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsbande.^[153] Durch Umsetzung mit Übergangsmetallsalzen werden Verbindungen mit ternären Metallationen erhalten, z. B. den Stannationen $[\text{M}_4(\mu_4\text{-Ch})(\text{SnCh}_4)_4]^{10-}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$, deren Absorptionsbanden zusammen einen noch breiteren Bereich des Spektrums abdecken (0.1–3 eV^[17], Abbildung 7). Die Anionenstrukturen dieser Verbindungen stellen einen *penta*-supertetraedrischen P1-Cluster dar. Supertetraedrische Cluster (*Tn*-, *Pn*- und *Cn*-Clustertypen, n = Zahl der Metallatome entlang einer Tetraederkante) basieren allgemein auf Tetraedern $[\text{MCh}_4]^{q-}$ (T1-Typ), welche über Eckenverknüpfung kondensieren.^[158,159] Diese Verbindung kombiniert vier tetraedrische T1-Einheiten $[\text{SnCh}_4]^{4-}$ mit einem dazu inversen T1-Cluster $[\text{M}_4(\mu_4\text{-Ch})]^{6+}$ im Zentrum.^[73]

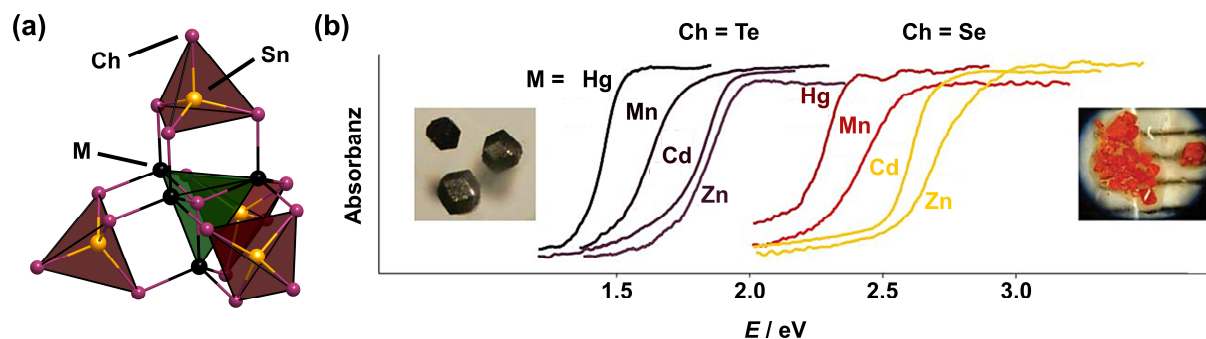
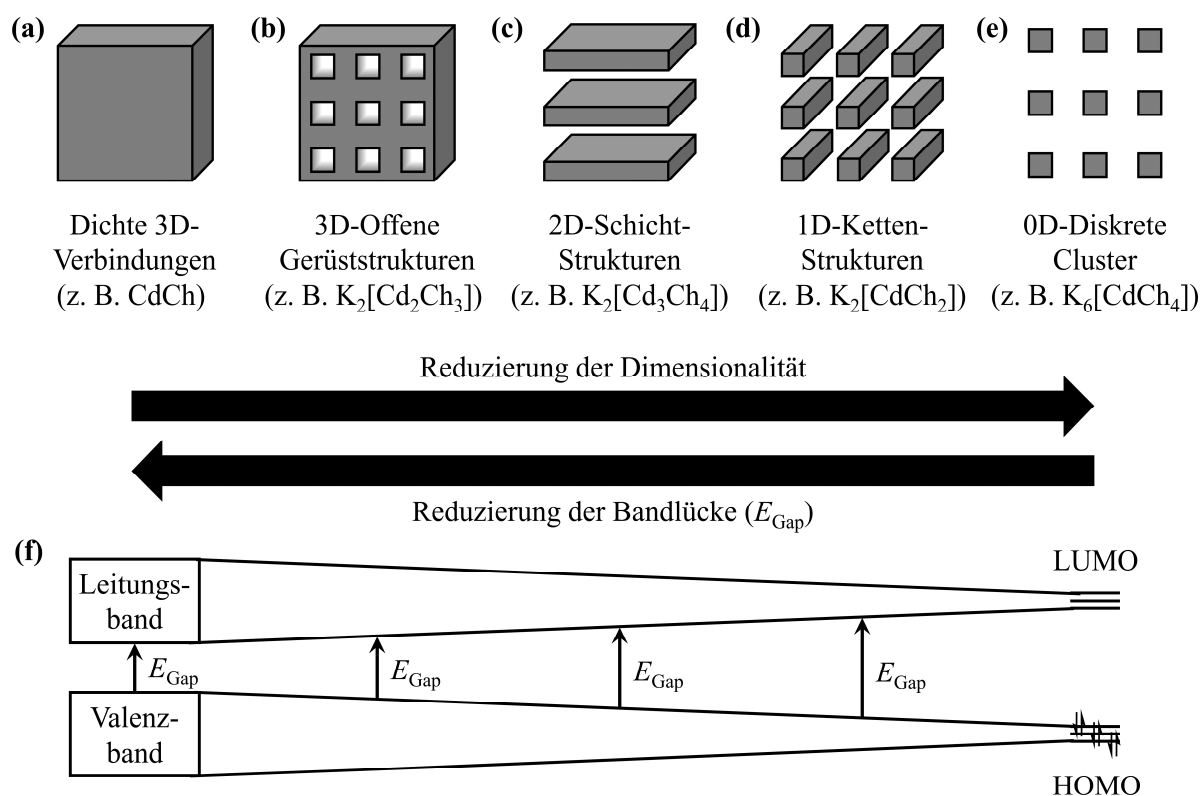


Abbildung 7: (a) Anionenstruktur von $[\text{M}_4(\mu_4\text{-Ch})(\text{SnCh}_4)_4]^{10-}$ und (b) Ultraviolett-Visible (UV-Vis) Spektren bei Variation des Chalkogenidliganden oder der Metallkationen in $[\text{K}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{16-20}][\text{M}_4(\mu_4\text{-Ch})(\text{SnCh}_4)_4]$ mit $\text{M} = \text{Hg}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Zn}$ und $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$.^[73]

Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation optoelektronischer Eigenschaften ist die Änderung der Dimensionalität der anionischen Teilstruktur. Wie am Beispiel von CdCh und $\text{K}_x[\text{Cd}_y\text{Ch}_z]$ gezeigt (Schema 1), führt eine Reduktion der Dimensionalität ($3\text{D} \rightarrow 0\text{D}$) zu einer Vergrößerung der Bandlücke.^[38,160–165]



Schema 1: Korrelation zwischen Dimensionalitäten und Bandlücken in Chalkogenidocadmater-Verbindungen: Ausgehend von (a) einer dichten 3D-Verbindung in CdCh^[38,160] oder (b) einer offenen 3D-Gerüststruktur in $K_2[Cd_2Ch_3]$ ^[162] über (c) 2D-Schichten in $K_2[Cd_3Ch_4]$ ^[165] zu (d) 1D-Strängen in $K_2[CdCh_2]$ und (e) 0D-Molekülanionen in $K_6[CdCh_4]$ ^[163] (f) Veranschaulichung der damit verbundenen Auswirkungen auf die optoelektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen.^[164]

Der Wasserspaltung zur Erzeugung von Wasserstoff als nachhaltiger und erneuerbarer Energiequelle, der CO_2 -Photoreduktionskatalyse und dem Abbau (organischer) Farbstoffe wird intensiv nachgegangen.^[166–169] Chalkogenidometallat-Verbindungen haben aufgrund ihres geringeren HOMO-LUMO-Gaps auch für diese Fragestellungen Potenzial.^[108,109,119,126,170–175]

Zur Untersuchung der Wasserstoffentwicklung aus Wasser wurden die drei isostrukturellen Verbindungen $(C_4C_1C_1Im)_9[Cd_3In_{17}S_{31}Cl_4]$, $(C_4C_1C_4Im)_9[Cd_3In_{17}S_{13}Se_{18}Cl_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)_9[Cd_3In_{17}Se_{31}Cl_4]$ (Abbildung 8a) mit T4-Clusteranion analysiert. Für die photokatalytischen Experimente wurde Pt als Co-Katalysator und Triethanolamin als Elektronendonator^[176] eingesetzt.^[177–179] Die in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelösten Verbindungen $(C_4C_1C_4Im)_9[Cd_3In_{17}S_{13}Se_{18}Cl_4]$ und $(C_4C_1C_1Im)_9[Cd_3In_{17}Se_{31}Cl_4]$ ermöglichen eine höhere Wasserstoffentwicklung als die unlöslichen Kristalle von $(C_4C_1C_1Im)_9[Cd_3In_{17}S_{31}Cl_4]$. Gelöst sind die Anionen besser zugänglich als in der kristallinen Form und fungieren als Lichtabsorber. Die photogenerierten Elektronen treten vom Valenz- ins Leitungsband über. Der Pt-Co-Katalysator ermöglicht dann die Reduktion von H^+ zu H_2 . Triethanolamin dient als „Reduktionsmittel“ der durch Licht erzeugten Löcher. Als

Nebenprodukte entstehen dabei 2-Hydroxyethanal und 2,2'-Azandiylbis(ethan-1-ol). In Zyklusexperimenten zeigten sich die Lösungen über einen Zeitraum von mindestens 50 Stunden als stabil (Abbildung 8b).^[109,180]

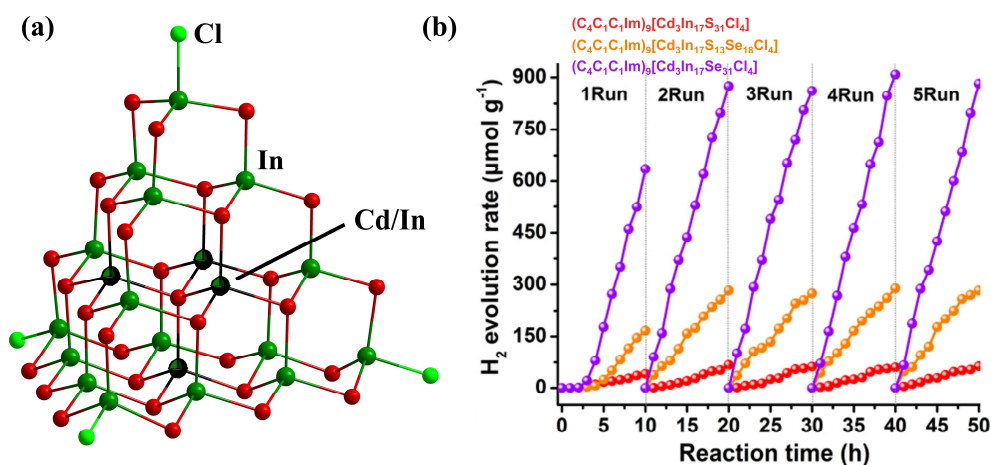


Abbildung 8: (a) Molekülstruktur des $[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{Se}_{31}\text{Cl}_4]^{9-}$ -Ions im Festkörper. (b) Zyklisierungsexperimente der photokatalytischen H₂-Entwicklung mittels $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_9[\text{Cd}_3\text{In}_{17}\text{Se}_{31}\text{Cl}_4]$.^[109] Farbcode: Cl = hellgrün und In = dunkelgrün (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen).

In Abbildung 9 ist die photokatalytische Aktivität von $[\text{Mn}(\text{tepa})(\text{N}_2\text{H}_4)]_2[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ (*tepa* = Tetraethylenpentamin) mit diskreter Anionenstruktur und $[\text{Mn}(\text{trien})][\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (*trien* = Triethyltetraamin) mit eindimensional ausgedehnter Anionenstruktur dargestellt. Bei Zugabe einer wässrigen Lösung des Farbstoffs Kristallviolett wurde die schrittweise Entfärbung der Lösung festgestellt und mittels zeitabhängiger UV-Vis-Spektroskopie quantifiziert. Auch hier war die lösliche Verbindung mit diskreten Anionen effizienter.^[118]

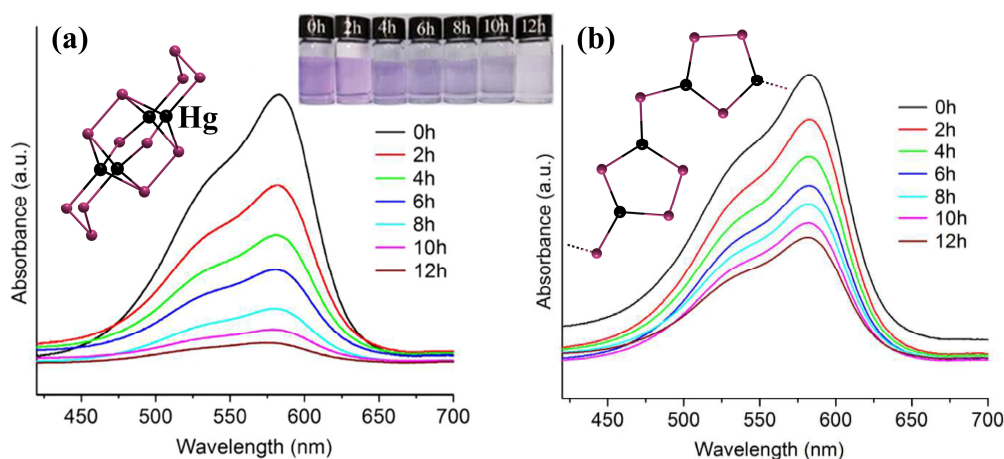


Abbildung 9: Zeitabhängige UV-Vis-Spektren des photokatalytischen Abbaus von Kristallviolett durch die Verwendung von (a) $[\text{Mn}(\text{tepa})(\text{N}_2\text{H}_4)]_2[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ und (b) $[\text{Mn}(\text{trien})][\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$.^[118]

Die Verbindungen $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{HgSnTe}_3(\text{Te}_2)]$ (*en* = Ethan-1,2-diamin) und $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{HgSnTe}_3(\text{Te}_2)]$ (*dien* = Diethylentriamin; Abbildung 10a und c) erwiesen sich bei

Raumtemperatur (RT) als lichtempfindlich mit schneller Reaktion und Zyklen-stabilem Photostrom (Abbildung 10b und d) bei Belichtung mit einer Xe-Lampe (180 W). Die Photostromdichten stabilisierten sich bei $5.26 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (*en*-haltige Verbindung) bzw. $3.38 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (*dien*-haltige Verbindung). Beide Verbindungen weisen effizienten Photoelektronentransfer und effiziente Trennung von Photoelektronen-Lochpaaren auf.^[181]

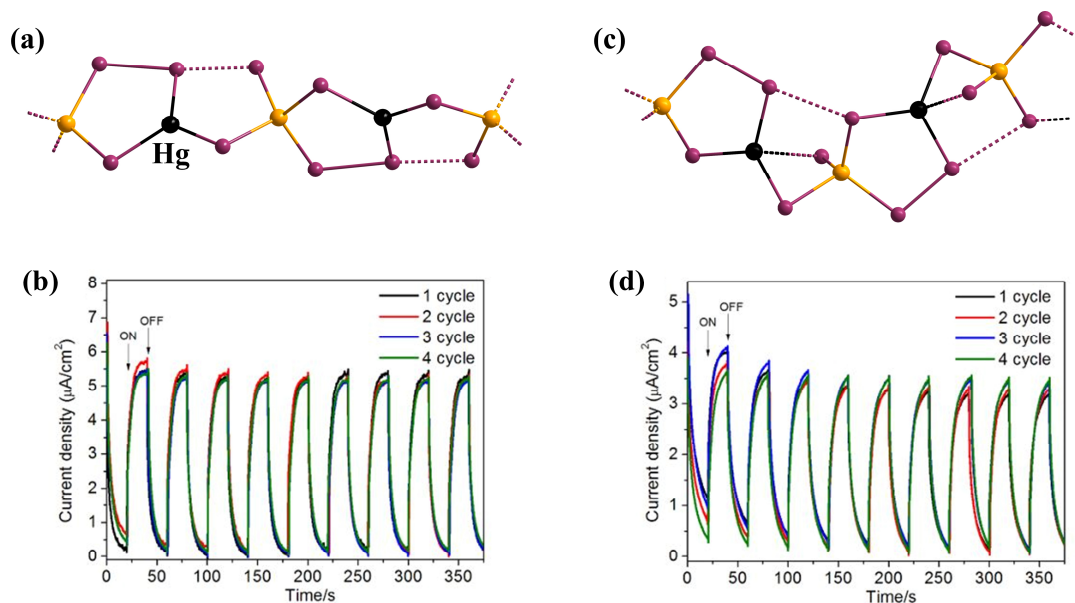


Abbildung 10: (a) und (b) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{HgSnTe}_3(\text{Te}_2)]$ sowie die dazu gemessenen Photostromdichten bei 180 W. (c) und (d) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{HgSnTe}_3(\text{Te}_2)]$ sowie die dazu gemessenen Photostromdichten bei 180 W.^[181]

Untersuchungen an Chalkogenidometallaten zu den Eigenschaften im Bereich der SHG und der magnetischen Phänomene (siehe nächsten Abschnitt) sind noch ein relativ junges Forschungsfeld.^[182–184] Für SHG-Untersuchungen eignen sich die isostrukturellen Verbindungen $\text{AMn}[\text{As}_3\text{S}_6]$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$), die im nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppentyp $R3$ kristallisieren. Die trigonal-pyramidalen $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Einheiten sind über zwei verbrückenden S-Atome mit zwei weiteren Pyramiden zu einem zyklischen $[\text{As}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Trimer (Abbildung 11a) verbunden, das wiederum mit $[\text{MnS}_6]^{10-}$ -Oktaedern zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft ist. Bei Bestrahlung der pulverisierten Proben mit einem 1064-nm-Laser entsteht grünes Licht (532 nm) mit hoher Effizienz. Die gemessene SHG-Intensität dieser Verbindungen ähnelt der von AgGaS_2 , einem bekannten Referenzmaterial (Abbildung 11b). Die Intensität des SHG-Signals nimmt mit steigender Wellenlänge des Lasers zu und erreicht bei einer Partikelgröße zwischen 200–250 μm ein Maximum (Abbildung 11c).^[125,185,186]

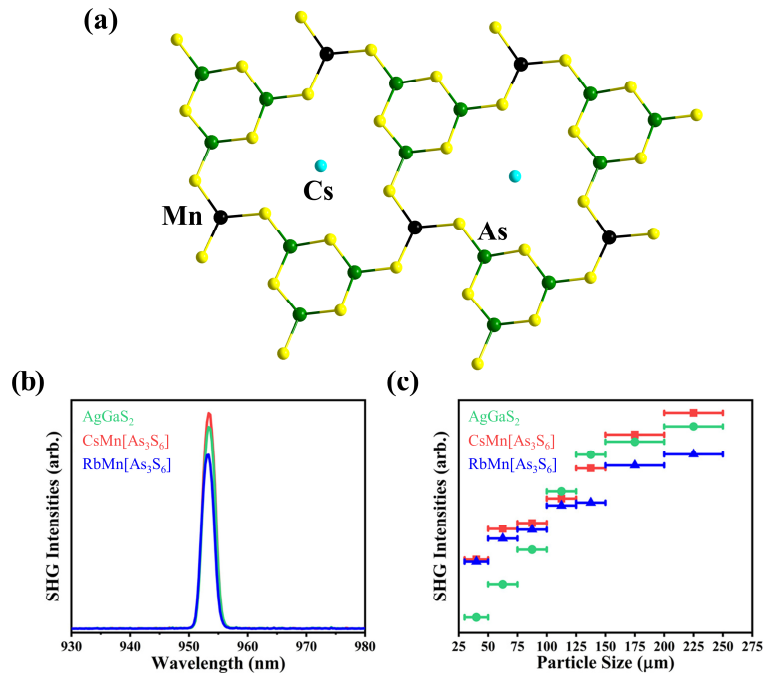


Abbildung 11: (a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CsMn[As₃S₆] im Festkörper und (b) die daran untersuchten SHG-Messungen sowie (c) die Abhängigkeit der SHG-Intensität von der Partikelgröße.^[125] Farbcode: Mn = schwarz, Cs = türkis, S = gelb und As = dunkelgrün

An der Verbindung Cs₂[MnSnTe₄] wurden elektrische/ionische Leitfähigkeiten und magnetischen Eigenschaften näher untersucht.^[187–189] Es handelt sich um ein 1D-Koordinationspolymer des SiS₂-Strukturtyps (Abbildung 12a). Impedanzspektroskopische Messungen bei RT ergaben eine Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, was auf einen mäßigen Ladungstransport hindeutet. Die ARRHENIUS-Daten (Abbildung 12b) zeigen eine ausgeprägte Krümmung mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie, die bei sinkender Temperatur bis auf 148 K abnimmt. Dies deutet auf ein Ladungstransport durch polaronisches Springen (z. B. Springen lokalisierter Elektronen zwischen Übergangsmetallzentren in verschiedenen Valenzzuständen) hin.^[190–192] Dies steht im Einklang mit der relativ geringen optischen Absorptionsenergie von 1.51 eV. Abbildung 12c zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ und das χT -Produkt bei einer magnetischen Feldstärke von 1000 Oe. Diese Verbindung ist paramagnetisch und folgt bis 35 K ungefähr dem CURIE-WEISS-Gesetz. Die CURIE-Konstante ($C = 4.7(1) \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) deutet auf den Mn^{II}-Spin $S = 5/2$ hin. Die WEISS-Konstante ($\theta = -32(1) \text{ K}$) lässt auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Zentren schließen.^[74]

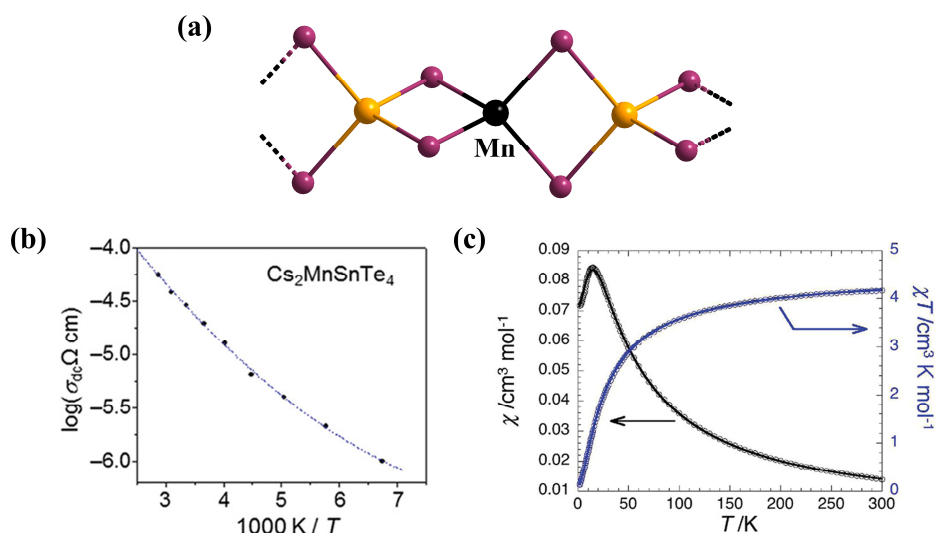


Abbildung 12: (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von $\text{Cs}_2[\text{MnSnTe}_4]$ im Festkörper, (b) Diagramm zur Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und (c) experimentell bestimmte magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur.^[74]

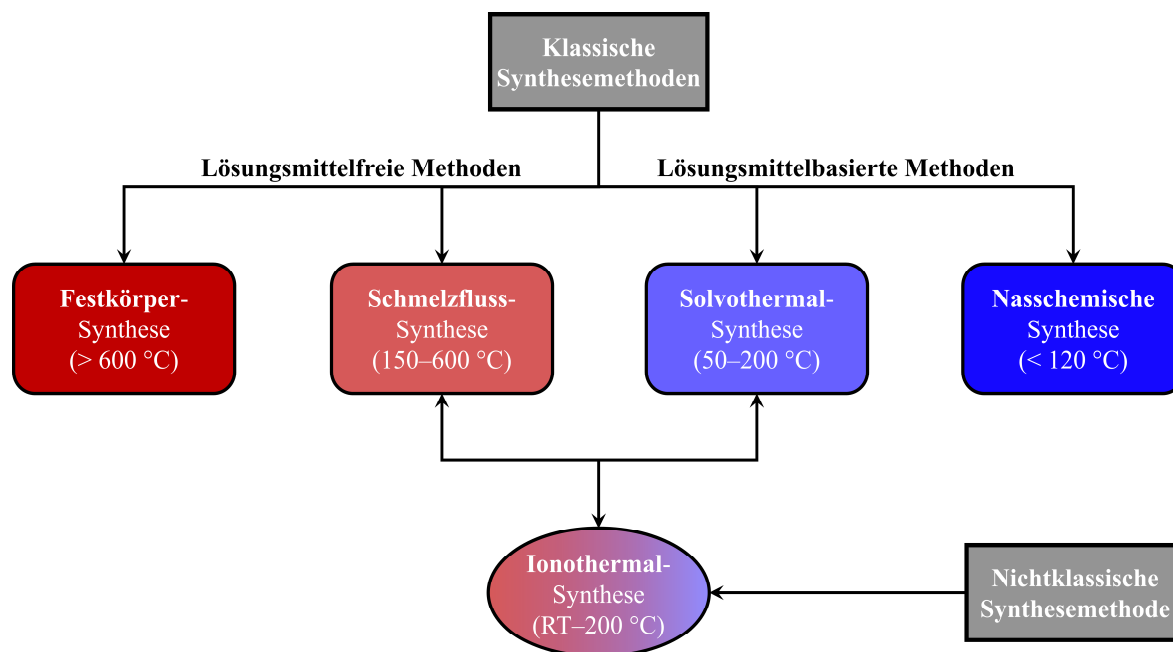
Diese verschiedenen Beispiele verdeutlichen das Anwendungspotenzial der Chalkogenidometallat-Verbindungen. Im nachfolgenden Abschnitt werden unterschiedliche Synthesemethoden für ihre Darstellung erläutert, insbesondere für die schweren Homologen.

1.2 Synthesechemischer Zugang zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen

Die Wahl der Synthesemethoden (klassische und nichtklassische, Schema 2) beeinflusst maßgeblich Struktur, Morphologie und Eigenschaften der Chalkogenidometallate. Die Methoden unterscheiden sich durch Reaktionsbedingungen, Flexibilität bezüglich der Durchführung und die dadurch zugänglichen Materialphasen.^[2,4,6,164,193,194]

Klassische Synthesemethoden umfassen Festkörper- und Schmelzflusssynthesen sowie solvothermale und nasschemische Synthesen, welche sich hauptsächlich in der Reaktionstemperatur und im Einsatz von Lösungsmitteln unterscheiden.^[164,193,194] Die Ionothermalsynthese kombiniert Schmelzfluss- und Solvothermalverfahren. Sie hat als nichtklassischer Syntheseansatz hybriden Charakter und lässt sich daher keiner der zuvor genannten Methoden zuordnen.^[2,4,6] So werden ionische Flüssigkeiten (ILs) anstelle herkömmlicher Lösungsmittel als Reaktionsmedium verwendet. Die Reaktionsbedingungen sind vergleichsweise mild. Für alle Methoden gibt es zwei übergeordnete Strategien: *Top-down* (Abbau von 3D-Netzwerk-, 2D-Schicht- oder 1D-Strangstrukturen zu weniger komplexen,

niederdimensionalen Einheiten^[127,136,195]) und *Bottom-up* (Aufbau komplexer Strukturen, beispielsweise aus Elementen oder diskreten und niederdimensionalen Einheiten^[101,128,196]). Bei der Synthese von Telluridometallat-Verbindungen wird überwiegend die *Top-down*-Strategie genutzt.^[135,136,141]



Schema 2: Schematische Darstellung von Synthesemethoden zur Darstellung von Chalkogenidometallat-Verbindungen.^[6]

1.2.1 Klassische Synthesewege

Dieses Kapitel enthält eine detaillierte Übersicht über unterschiedliche klassische Synthesemethoden anhand typischer Beispiele.

Festkörpersynthesen:

Bei Festkörpersynthesen werden die Edukte lösungsmittelfrei in geeigneten Reaktionsbehältern vorgelegt und bis zur Schmelze erhitzt. Zum einen wird die vergleichsweise harsche Direktsynthese genutzt. Hier werden die Reaktanden — meist binäre Präkursoren, z. B. A_xCh_z und/oder M_yCh_z — unter Schutzgasatmosphäre mit einem O_2 -Propangas-Brenner zusammengeschmolzen. Zum anderen können die Elemente direkt in Metallampullen, umschlossen von Kieselglasampullen, vorgelegt und durch eine Ofenreaktion mit entsprechenden Temperaturprofil umgesetzt werden.^[135,161,165,197–199] Zur vollständigen Homogenisierung kommen hohe Temperaturen (meist $> 600\text{ °C}$) und lange Reaktionszeiten

zum Einsatz. So bilden sich unter thermodynamischer Kontrolle zumeist dicht-gepackte Kristallstrukturen. Auf diesem Wege sind Verbindungen mit sowohl ausgedehnten als auch diskreten Anionenstrukturen zugänglich.^[161,198–202] Die Methode eignet sich auch zur Darstellung von Vorstufen für nachfolgende Reaktionen.

Als Beispiele seien die Synthese von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ aus Na_2Te und HgTe mit eindimensionalen Strang aus eckenverknüpften trigonal-planaren $[\text{HgTe}_3]$ -Bausteinen (Abbildung 13a)^[135] und $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$ aus den Elementen mit anionischer 2D-Schichtstruktur aus ecken- und kantenverknüpften tetraedrischen $[\text{CdTe}_4]$ -Einheiten (Abbildung 13b)^[165] genannt.

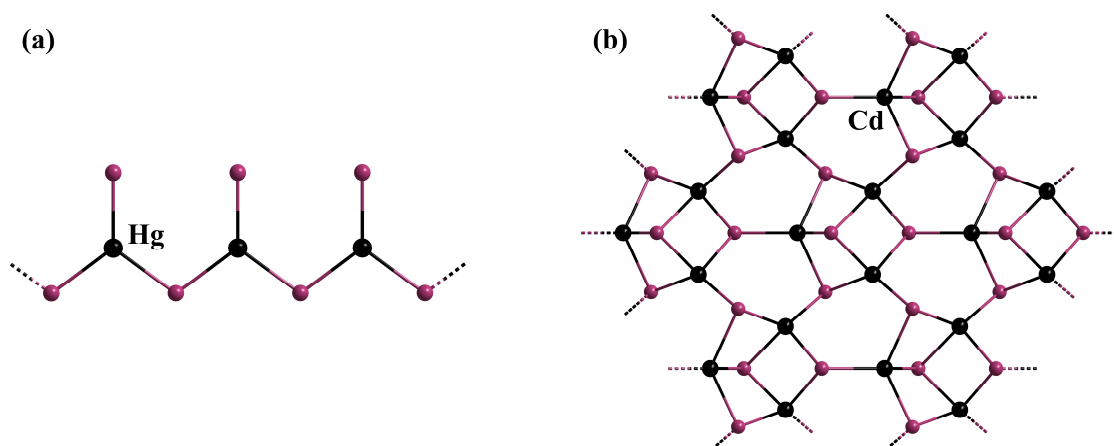


Abbildung 13: (a) Anionenstruktur im Festkörper von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ ^[135] und (b) Anionenstruktur im Festkörper der Verbindung $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$.^[165]

Schmelzflusssynthesen:

Die Schmelzflusssynthese (*molten flux synthesis*) erfolgt bei moderateren Temperaturen (150–600 °C) und ermöglicht die Darstellung unterschiedlicher Strukturen — (offene) dreidimensionale Netzwerk- oder zweidimensionale Schichtstrukturen.^[203,204] Niedrigschmelzende Reaktanten oder eine Fremdschmelze ((nicht-)reaktiv bzw. *self-/foreign-flux*) bilden eutektische Gemische und senken sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Reaktionszeit.^[205] Beim *self-flux* wird ein Reaktand im Überschuss eingesetzt und dient zusätzlich als Flussmittel. Der *foreign-flux* nutzt hingegen ein fremdes an der Reaktion unbeteiligtes Flussmittel: zum Beispiel reine Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt oder Alkalimetallpolychalkogenid-Schmelzen. Die Parameter Reaktionstemperatur, Basizität des Flussmittels und Stöchiometrie der Salzschmelze lassen sich gut variieren. Die geringe Wiederverwendbarkeit des Flussmittels ist jedoch wenig nachhaltig. Unerwünschterweise werden in *foreign-flux*-Synthesen gelegentlich Polychalkogenid-Anionen in die Produkte eingebaut.^[206]

Abbildung 14 zeigt zwei Beispiele: $K_2[Hg_2Te_3]$, synthetisiert über einen Hg-*self-flux*-Ansatz aus K_2Te , $HgTe$ und Hg , sowie $Na_4[Cd_3Se_5]$, dargestellt mittels Alkalipolychalkogenid-Schmelzflusssynthese aus Na_2Se_4 und $CdSe$. $K_2[Hg_2Te_3]$ besitzt eine dreidimensional, ausgedehnte Netzwerkstruktur, bestehend aus eckenverknüpften $\{HgTe_4\}$ -Tetraedern, in deren Kavitäten K-Atome eingebettet sind (Abbildung 14a).^[114] $Na_4[Cd_3Se_5]$ besteht aus einer zweidimensionalen anionischen Schichtstruktur mit eckenverknüpften $\{CdSe_4\}$ -Tetraedern und Natriumionen zwischen den Schichten (Abbildung 14b).^[202]

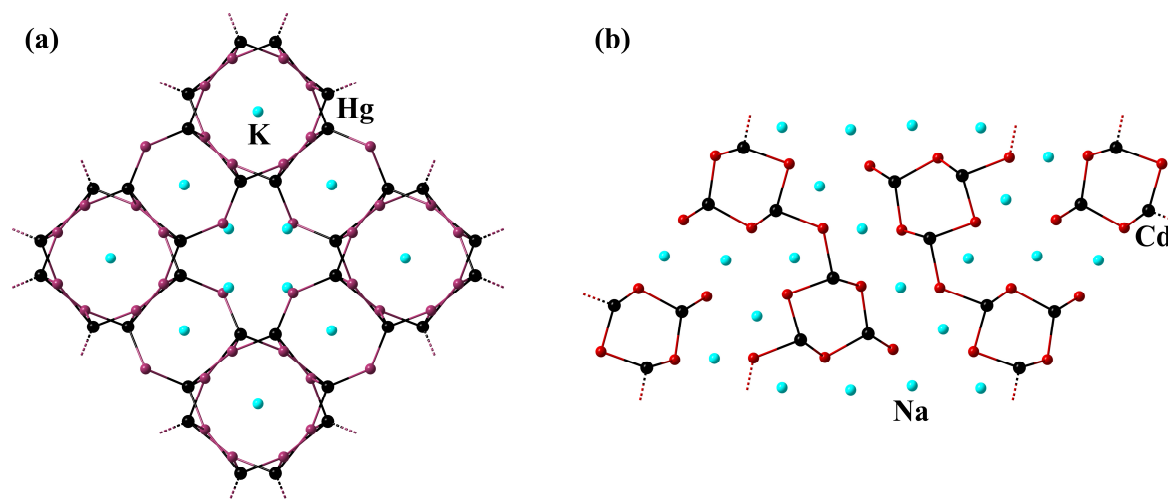


Abbildung 14: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (a) $K_2[Hg_2Te_3]$ ^[114] und (b) $Na_4[Cd_3Se_5]$.^[202]

Solvothermalsynthesen:

Als lösungsmittelbasierte, mildere Methode werden Solvothermalreaktionen bei Temperaturen $< 200\text{ }^\circ\text{C}$, aber oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels durchgeführt. So wird ein überkritisches Reaktionsmedium erzeugt. Die Reaktionsgefäße aus Teflon oder Borosilikatglas werden von Stahlautoklaven umschlossen, um dem während der Reaktion entstehenden Druck standhalten zu können. Als Lösungsmittel dienen zumeist Wasser, Amine, Alkohole oder Ammoniak. Die verwendbaren Lösungsmittel und Temperaturen bieten vielfältige Möglichkeiten zur Syntheseführung, nachteilig wirkt sich das durch die herrschenden Drücke erhöhte Sicherheitsrisiko aus.^[207,208]

Mit dieser Methode können Verbindungen mit diskreten,^[209,210] 1D-,^[211] 2D-^[212] und 3D-Anionenstrukturen^[8,213] synthetisiert werden.^[214] Häufig wird auch der Einbau von Lösungsmittelmolekülen in die Kristallstruktur beobachtet. Beispiele für Verbindungen aus aminothermale Synthesen sind: $[Mn(en)_3][CdSnTe_4]$ ^[215], mit ternärem strangartigem Anion und $[Zn(atep)]_2[Hg_5Te_4(Te_4)(Te_2)_2]$ ^[118] (*atep* = 4-(2-Aminoethyl)-triethylenetetramin), mit binärem strangartigem Anion (Abbildung 15).^[118,215]

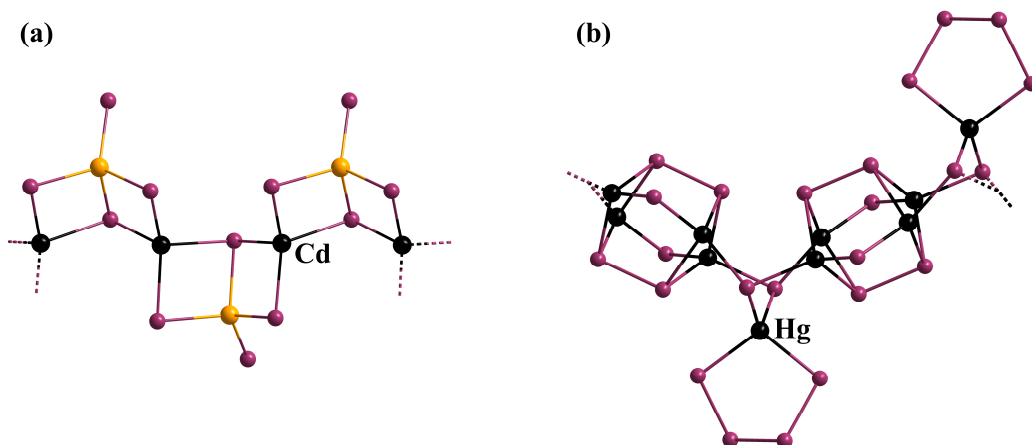


Abbildung 15: Anionenstruktur von (a) $[Mn(en)_3][CdSnTe_4]^{215}$ und (b) $[Zn(atep)_2][Hg_5Te_4(Te_4)(Te_2)_2]^{118}$.

Nasschemische Synthesen:

Nasschemische Synthesen zeichnen sich durch sehr milde Bedingungen aus, limitiert durch die Siedetemperatur des Lösungsmittels. Dies ermöglicht selbst Reaktionen bei RT. Das Reaktionsgemisch kann als Lösung, Emulsion oder Suspension vorliegen — im besten Falle ist jedoch mindestens ein Reaktionspartner gelöst. Der Lösungsmittel-Überschuss lässt bevorzugt Verbindungen mit diskreten oder eindimensionalen Anionen-Strukturen entstehen.^[152,153,216,217]

Beispiele aus dem Bereich der Chalkogenidometallat-Verbindungen sind $[R_4N]_4[M_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]^{142}$ ($M = Cd, R = Et; M = Hg, R = Me$; Abbildung 16a), dargestellt in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und $[K_{10}(H_2O)_{20}][M_4(\mu_4-Ch)(SnCh_4)_4]^{73}$ ($M = Hg, Cd, Zn, Mn; Ch = Se, Te$; Abbildung 16b), dargestellt in einem Methanol-Wasser-Gemisch. Beide Verbindungen besitzen diskrete Anionenstrukturen mit tetraedrischen Grundbausteinen, wobei die Struktur von $[Hg_4(\mu_4-Te)(SnTe_4)_4]^{10-}$ ein *penta*-supertetraedrischen P1-Cluster darstellt.^[73,142]

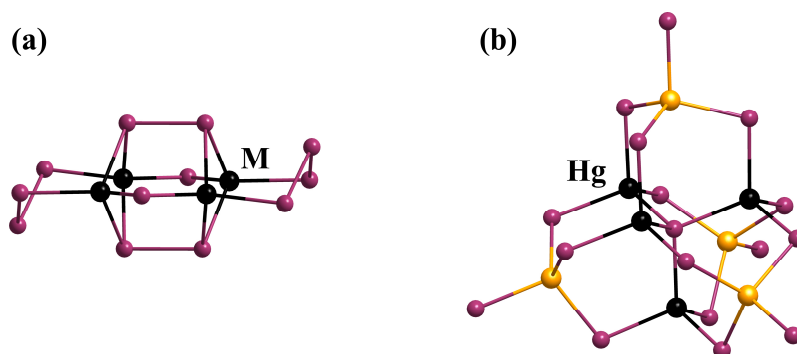


Abbildung 16: Molekülstrukturen von (a) $[M_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]^{4-}$ ($M = Cd, Hg$)^[142] und (b) dem P1-Cluster $[Hg_4(\mu_4-Te)(SnTe_4)_4]^{10-}$.^[73]

1.2.2 Nichtklassische Synthesewege

Ionothermalreaktionen, als nicht-klassische und vergleichsweise neue Synthesemethode, verlaufen auch bei moderaten Reaktionstemperaturen, von RT bis ca. 200 °C.^[2,4,6] Dennoch vereinen sie einige Vorteile der klassischen Ansätze aus Abschnitt 1.2.1. Der erste systematische Bericht über niedrigschmelzende Salze — Ethylammoniumnitrat (Schmelztemperatur: 12.1 °C) — stammt von WALDEN aus dem Jahr 1914. Erst etwa 30 Jahre später wurde die Bezeichnung „ionische Flüssigkeit“ (engl.: *ionic liquid*, IL) für derartige, niederschmelzende Salze etabliert.^[218,219] Im Folgenden werden die Eigenschaften und Besonderheiten von ILs näher erläutert.

ILs sind salzartige Verbindungen mit niedrigen Schmelztemperaturen (zum Teil unterhalb RT,^[220–222] klassischerweise unter 100 °C). In der Ionothermalsynthese bilden sie das Reaktionsmedium und dienen quasi als Niedertemperatur-Salzschnmelze. Der geringe Schmelzpunkt ist auf eine ungünstige Packung von Kationen und Anionen im Kristall durch spezielle Kombinationen aus Kationen und Anionen sowie die damit verbundene niedrige Gitterenergie zurückzuführen.^[223,224] Als Kationen dienen meist Molekülionen mit unterschiedlich langen Alkylketten (Imidazolium, Ammonium, Phosphonium, Piperidinium und Pyridinium), während die Anionen entweder atomare oder schwach koordinierende Anionen wie Halogenide, Borate, Phosphate, Sulfonate oder Imide sind.^[3,4,225] Beispiele für typische Kationen und Anionen von ILs sind in Abbildung 17 dargestellt.

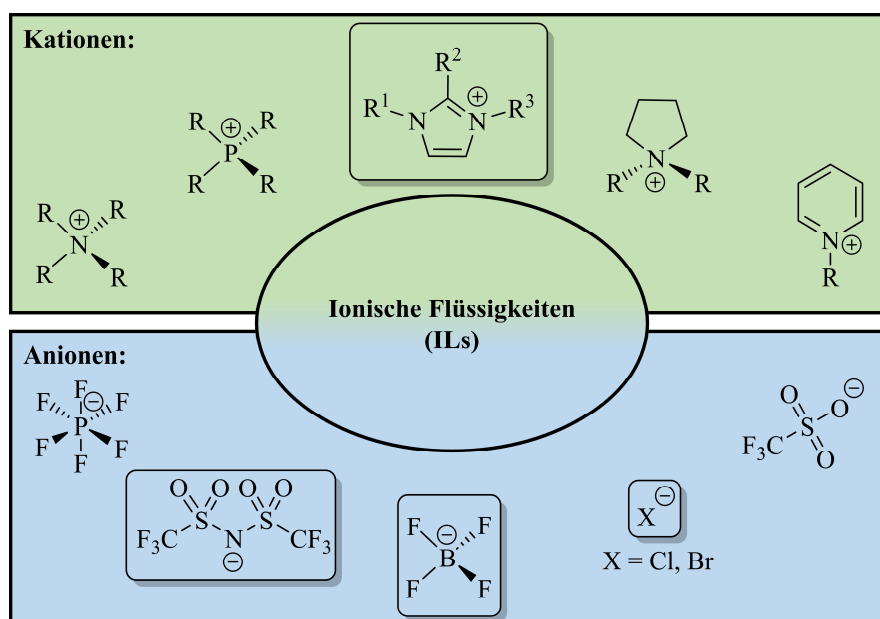


Abbildung 17: Beispiele für typische IL-Bestandteile mit R = Alkylkette und/oder H-Atom (v. l. n. r.): Alkylammonium, -phosphonium, Trialkylimidazolium, *N,N*-Dialkylpyrrolidinium, *N*-Alkylpyridinium für die Kationen, sowie Hexafluoridophosphat, Bis(trifluoromethyl)sulfonimid (TFSI), Tetrafluoridoborat, Chlorid, Bromid, Trifluoromethylsulfonat (OTf) für die Anionen.^[3,4,225] Die in den Kästen der Kationen und Anionen eingerahmten IL-Bestandteile wurden in dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzt.

Neben der niedrigen Schmelztemperatur zählen Eigenschaften wie ein vernachlässigbarer Dampfdruck, geringe Entflammbarkeit, hohe thermische Stabilität, geringe Toxizität und eine breite Flüssigkeitsphase, sowie eine große Vielfalt an Lösungs- und Anwendungsmöglichkeiten zu den wichtigsten Merkmalen von ILs. Zudem lassen sich die Bestandteile von ILs durch verschiedene Substituenten gezielt modifizieren. Durch diese hohe Variabilität werden sie als „Designer-Lösungsmittel“ bezeichnet.^[226] Neben ihrer Funktion als Lösungsmittel wirken ILs häufig auch als strukturdirektierende Reagenzien (Template).^[220,227–230] Dadurch haben sie sich als effektive und nachhaltige Verbindungsklasse zur Darstellung neuartiger (kristalliner) Materialien, insbesondere Chalkogen(id)-basierter Materialien, erwiesen, wobei die Anionenstrukturen von isoliert bis dreidimensional reichen.^[2–4,97,101,113,128,195,196,226,231–238] Bisher bekannte Telluridometallat-Anionen weisen hauptsächlich diskrete oder eindimensionale Anionenstrukturen auf.^[135,136,141,239] Die beschriebenen Eigenschaften von ILs führen dazu, dass sie, neben der Ionothermalreaktion, Anwendung im Bereich der Umwelttechnik,^[240–242] der Elektrochemie^[243–245] und der Katalyse^[246–249] finden.

Vorgehensweise bei Ionothermalsynthesen:

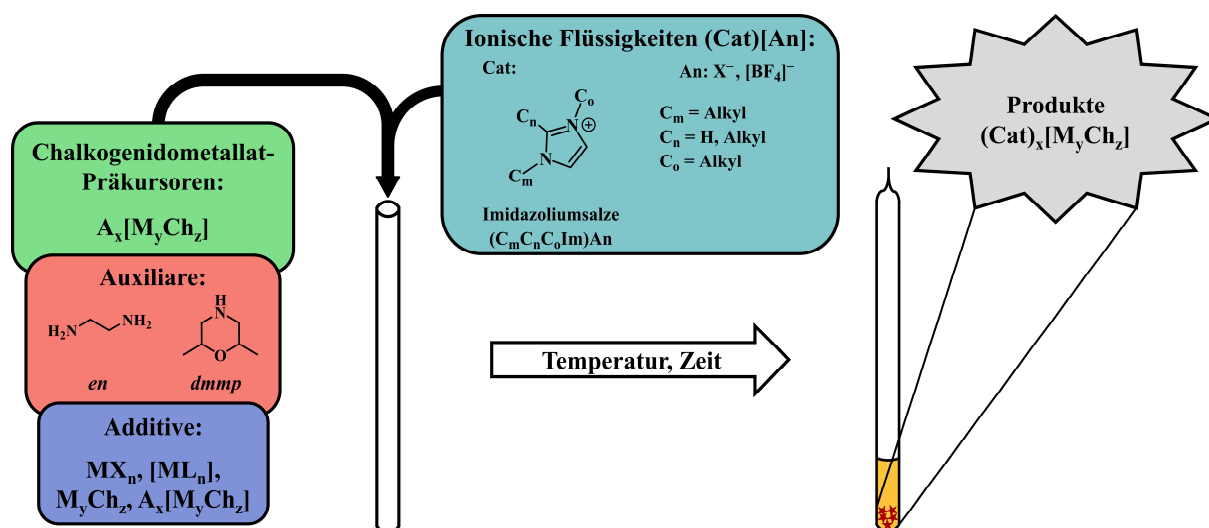
Aufgrund des geringen Dampfdrucks werden üblicherweise Borosilikatglas- oder Pyrexglasampullen als Reaktionsgefäße verwendet. Die Reaktionsführung kann durch folgende

Parameter beeinflusst werden (siehe Schema 3): Chalkogenidometallat-Präkursoren, Amin-basierte Auxiliare (z. B. *en* oder *dmmp* (2,6-Dimethylmorpholin)), weitere Additive, wie Reaktanden der Hauptgruppen-, Übergangs- oder Seltenerdmetalle, Wahl der IL oder entsprechende Mischungen, Reaktionstemperatur und -zeit.^[2-4]

In der Arbeitsgruppe DEHNEN werden Ionothermalreaktionen typischerweise in einem Temperaturbereich von 60 °C (z. B. für Telluridomerkurat-Verbindungen) bis 180 °C (z. B. für Sulfidostannat-Verbindungen) durchgeführt.^[141] Besonders bewährt haben sich Imidazolium-basierte ILs der Form $(C_mC_nC_oIm)An$ (wobei m/n/o für die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylsubstituenten, Im für den Imidazoliumring und An für das Anion stehen). Halogenide wie Cl^- und Br^- sowie Tetrafluoridoborat $[BF_4]^-$ oder Tetrachloridoaluminat $[AlCl_4]^-$ sind als Anionen solcher ILs bereits erfolgreich eingesetzt worden.^[4,6,9]

Ein alternativer Ansatz von Ionothermalsynthesen wird in der Forschungsgruppe um HUANG verfolgt, wo Chalkogenidometallat-Verbindungen hauptsächlich aus den Elementen oder binären Metallchalkogeniden und -salzen in Stahlautoklaven oder Mikrowellenreaktoren synthetisiert werden.^[109,172,196,234-236,250]

Der nachfolgende Abschnitt umfasst Beispiele von mittels Ionothermalsynthesen dargestellten Chalkogenidometallat-Verbindungen der schweren Homologen.



Schema 3: Veranschaulichung der Vorbereitung und Durchführung von Ionothermalsynthesen mit ergänzender schematischer Darstellung der Parameter.^[2]

1.3 Aktueller Forschungsstand zu über Ionothermalsynthesen dargestellten Chalkogenidometallat-Verbindungen

Mittels Ionothermalsynthese sind bisher Verbindungen mit zwei Typen von Chalkogenidometallat-Ionen zugänglich: rein anorganische sowie organisch-derivatisierte Cluster.^[4,126,135,136,141]

1.3.1 Rein anorganische Cluster

Für Verbindungen mit rein anorganischen Clustern wurden vielfältige Strukturen berichtet. In Verbindungen der schweren Homologen können höhere Ladungen durch die höhere Polarisierbarkeit der Atome besser verteilt werden. Solche Verbindungen sind in Bezug auf strukturelle und die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften interessant.^[2,6,97,101,126,251]

Der Einfluss der Zugabe von Additiven wird in den folgenden Umsetzungen verdeutlicht. Die Reaktion von $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Salzen mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in ILs führte zur Bildung der Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Sn}_{36}\text{Ge}_{24}\text{Se}_{132}]$ (Abbildung 18a). Sie enthält das größte bisher bekannte diskrete (Halb-)Metallpolyanion der Hauptgruppenelemente, den sogenannten „Zeoball“. Die supersphärische Architektur des $[\text{Sn}_{36}\text{Ge}_{24}\text{Se}_{132}]^{24-}$ -Anions weist einzigartige strukturelle Eigenschaften auf: Der Cluster besteht aus acht $[\text{Ge}_3\text{Se}_9]$ -Defekt-Heterokuban-, und sechs $[\text{Sn}_6\text{Se}_{18}]$ -Doppel-Defekt-Heterokuban-Einheiten. Diese sind über μ -Se-Atome verknüpft. Der maximale Cluster-Durchmesser beträgt 11.6 Å bei einem inneren Volumen von 820 Å.^[252] Bei der Reaktion von $\text{K}_4[\text{SnS}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mit SbCl_3 in ILs erfolgt der Einbau von Antimonatomen in die eindimensionale anionische Struktur $([\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}(\text{Sb}_3\text{S}_4)_2]^{6-})$, Abbildung 18b), die aus zwei Strukturmotiven besteht: Einem $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}]^{8-}$ -T3-Cluster mit inkorporierten O_2 -Atomen sowie einer verzerrten $[\text{Sb}_3\text{S}_6]^{3-}$ -Defekt-Heterokuban-Einheit mit zwei terminalen Sulfidliganden, die miteinander verknüpft sind. Der Einbau von Sb-Atomen hat Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften.^[128]

Die hohe Ladung der Clusteranionen und die damit verbundene schlechte Löslichkeit ihrer Verbindungen kann durch Oligomerisierung reduziert werden. So konnten zu Dimeren und Tetrameren kondensierte $\text{T2}-[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anionen als Salze in ILs synthetisiert werden. Dabei wurde die Ladung pro Clustereinheit auf 3– im Dimer $([\text{Ge}_8\text{Se}_{19}]^{6-})$, Abbildung 18c) und 2– im Tetramer $([\text{Ge}_{16}\text{Se}_{36}]^{8-})$, Abbildung 18d) reduziert. Dies führte zu einer verbesserten Löslichkeit in DMF.^[196]

Eine Verbindung der Forschungsgruppe um HUANG, $(C_4C_1Im)_2[Ni(pda)_3][Sn_8Se_{18}]$ ($pda = 1,2$ -diaminopropane), beinhaltet eine offene 3D-Gerüststruktur von $[Sn_4Se_9]_n^{2n-}$. Der Aufbau dieses Selenidostannats basiert auf einem $[Sn_{12}Se_{33}]^{18-}$ -Ring; eine sechskernige $[Sn_6Se_{18}]^{12-}$ -Einheit ist mit der dimeren $[Sn_2Se_8]^{8-}$ -Einheit verknüpft (Abbildung 18e).^[253]

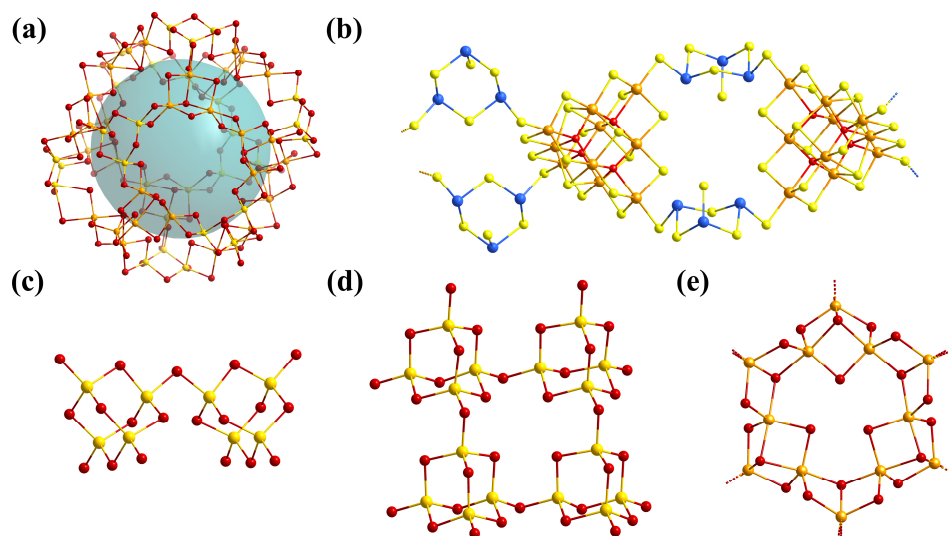


Abbildung 18: Anionenstrukturen im Festkörper von (a) $[Sn_{36}Ge_{24}Se_{132}]^{24-}$,^[252] (b) $[Sn_{10}O_4S_{20}(Sb_3S_4)_2]^{6-}$,^[128] (c) $[Ge_8Se_{19}]^{6-}$ sowie (d) $[Ge_{16}Se_{36}]^{8-}$,^[196] und (e) $[Sn_8Se_{18}]^{4-}$.^[253]

Spannend ist der Vergleich von Verbindungen, die auf unterschiedlichem Syntheseweg erhalten wurden (ionothermal oder nasschemisch/solvothermal), insbesondere, wenn diese gleiche Anionenstrukturen, aber unterschiedlichen Kationen besitzen, wie zum Beispiel $[Et_4N]_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ und $(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (Abbildung 19a). Die optischen Eigenschaften der Verbindungen werden durch die Natur des Kations und entsprechende Packungseffekte innerhalb der Kristallstruktur beeinflusst. $[Et_4N]_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ bildet schwarze und $(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ rote Kristalle mit einer optischen Bandlücke von 1.63 eV.^[135,201] In beiden Verbindungen ist die Anionenstruktur ein 1D-Koordinationspolymer — $[Hg_2Te_2(Te_2)]^{2-}$ — das aus über μ -Te-Atome verknüpften $[Hg_2Te_2(Te_2)]$ -Fünfringen aufgebaut ist. Dabei sind die Hg-Atome trigonal-planar koordiniert. Durch oxidative Kopplung wird die Ditellurid-Einheit gebildet. Aus derselben ionothermalen Umsetzung bilden sich zusätzlich gelbe Kristalle von $(C_4C_1Im)_2[HgTe_2]$ (Abbildung 19b) mit einem kleineren, linearen $[HgTe_2]^{2-}$ -Anion aus. Die optische Bandlücke ist, wie bei Verbindungen mit diskreten Anionen zu erwarten, hypsochrom verschoben ($E_{Gap} = 2.80$ eV). So zeigt der zusätzliche Einbau einer Ditellurid-Einheit innerhalb eines größeren, 1D-Koordinationspolymer-basierten Anions — in $(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ — eine deutlich bathochrom verschobene optische Bandlücke auf.^[135]

$(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (Abbildung 19c) hat eine lamellare Kristallstruktur. Die langkettigen, tensidähnlichen Imidazoliumkationen $(C_{10}C_1Im)^+$ bilden eine Doppelschicht, die die $[Hg_8Te_8(Te_2)_4]^{8-}$ -Anionen voneinander separiert. $[Hg_8Te_8(Te_2)_4]^{8-}$ ist ein rein anorganisches Porphyrin-Analogon, wiederum aufgebaut aus Ditellurid-basierten $[Hg_2Te_2(Te_2)]^{2-}$ -Fünfringen, die über einzelne Tellur-Atome miteinander verbunden sind. Allerdings gibt es kein π -Elektronen-System, wodurch keine „globale“ Aromatizität zu beobachten ist. Zusätzlich führen fehlende Mehrfachbindungen und ein größerer Innendurchmesser im Festkörper zu einem nicht-planaren Ring. Die Verbindung des diskreten Anions besitzt trotz der vorhandenen Ditellurid-Einheiten innerhalb des Clusters besitzt eine vergleichsweise große Bandlücke von 2.19 eV.^[136]

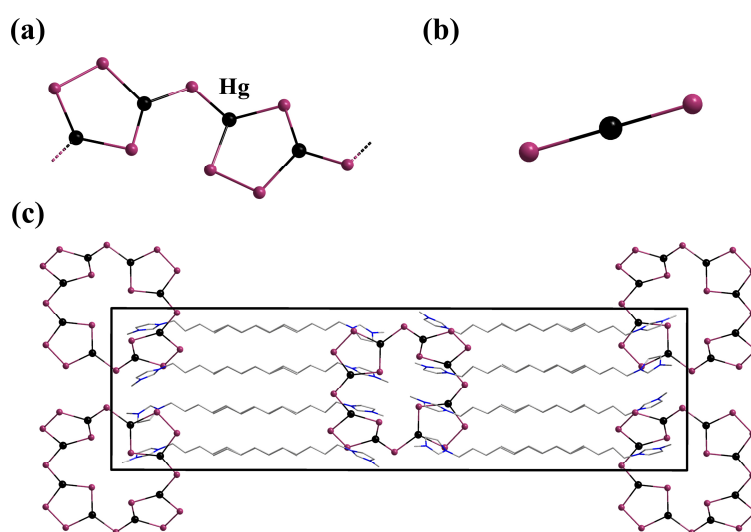


Abbildung 19: Anionenstrukturen im Festkörper von (a) $(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ und (b) $(C_4C_1Im)_2[HgTe_2]$.^[135] (c) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$, zur Darstellung der lamellaren Ausordnung.^[136]

1.3.2 Organisch-derivatisierte Cluster

Eine Derivatisierung diskreter Cluster mit organischen Substituenten ist von besonderem Interesse. Sie stabilisiert die Anionen durch Ladungsreduktion, erhöht die Löslichkeit der Verbindungen, ermöglicht die Kontrolle über die Clustergröße und erlaubt eine gezielte Modifikationen chemischer sowie physikalischer Eigenschaften.^[5,63,254–259] In der Vergangenheit wurden häufig vollständige Derivatisierungen aller Chalkogenatome beobachtet, wodurch neutrale organisch-derivatisierte Metallchalkogenide mit gänzlich anderen Eigenschaften entstanden. Zur Aufrechterhaltung der optoelektronischen Eigenschaften der Verbindungen, ist eine selektive Derivatisierung an den terminalen Chalkogenatomen erforderlich. Ein synthesechemischer Zugang hierzu war lange Zeit nicht

verfügbar. Daher wurden neue Strategien zur präzisen Kontrolle über die selektive Substitution entwickelt.^[65,260,261]

Einige Imidazoliumbasierte ILs können gleichzeitig als Reaktionsmedium und Reaktand fungieren.^[4,141,234,236,239,253] Diese „non-innocent“ Reaktionsmedien können auf unterschiedlichen Arten reagieren. Das Imidazoliumkation spaltet eine Alkylgruppe ab und wird zu einem neutralen Imidazolring („im“), der selbst kovalent koordinieren kann — zum Beispiel bei der Bildung von $(C_4C_1C_1Im)_5[In_{10}Se_{16}Cl_3(C_4C_1im)]$ (Abbildung 20a). Dabei kommt es oft zur unvollständigen Derivatisierung und der Anlagerung weiterer zusätzlicher Chlorid- oder ChH-Gruppen an einigen terminalen Chalkogenatomen.^[234,250] Eine weitere Möglichkeit ist die Abspaltung und selektive Übertragung von Methylgruppen der Im-Ionen auf terminale Chalkogenatome des Clusters. So wurden die Verbindungen $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SMe)_4]$ mit einem methylierten supertetraedrischen Sulfidooxidostannat-Cluster, $(dmmpH)_6[Mn_4Sn_4Se_{13}(SeMe)_4]$ mit einem methylierten *penta*-supertetraedrischen, ternären Selenidostannat-Cluster (Abbildung 20b) und $(C_6C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeMe)_2]$ (Abbildung 20c) mit einem homoleptisch methylierten Telluridomerkurat-Cluster dargestellt. Im Vergleich zu konventionellen, häufig toxischen Methylierungsreagenzien,^[262,263] wie MeI oder $(CH_3)_2O[BF_4]$ (MEERWEIN-Salz) stellen ILs eine milde, selektive und weniger toxische Alternative dar.^[141] Frühere Versuche, diese oder verwandte Cluster mit klassischen Methylierungsreagenzien zu derivatisieren, scheiterten an der geringen Nukleophilie und den unterschiedlichen Löslichkeiten der Reaktanden.

Durch Verlängerung der Alkylketten der Imidazoliumkationen hin zu $(C_xC_1C_xIm)^+$ ($x = 3, 4, 5, 6$) können auch andere Alkylgruppen übertragen werden. Reaktionen ausgehend von $A_4[SnS_4] \cdot zH_2O$ ($A = Na, z = 14$; $A = K, z = 4$) in den entsprechenden ILs führten zur systematischen Synthese von Verbindungen mit alkylierten Sulfidooxidostannat-Clustern $[Sn_{10}O_4S_{16}(SC_x)_4]^{4-}$, $x = 3, 4, 5, 6$, (Abbildung 20d). Die Salze der genannten Verbindungen sind in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril (MeCN) oder Dichlormethan (DCM) löslich, ohne dass die Breitband-Halbleitereigenschaften des rein anorganischen Verwandten verloren gehen.^[113,264,265]

Koordinieren terminale Chalkogenidoliganden weitere Metallatome, kommt es zu weiterer Aggregation in der Festkörperstruktur. In $(C_2C_1Im)_{10}[Na_5(CN)_6@Cu_6(Ge_4Se_{10})_4(Cu)]$ binden terminale Selenidoliganden Kupferatome, sodass es zur Ausbildung einer Schicht kommt. Die CN-Gruppen an den Kupferatomen zeigen zum Zentrum des Anions und koordinieren ihrerseits ein Na^+ -zentriertes (nicht-bindendes) Na_4 -Tetraeder (Abbildung 20e).^[102]

In einer Folgereaktion, ausgehend von $(\text{C}_6\text{C}_{11}\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeMe})_2]$, konnte durch kurzzeitige Luftexposition die Verbindung $[(\text{C}_6\text{C}_{11}\text{ImTe})_4\text{Hg}][\text{BF}_4]_2$ kristallisiert werden. Beim hier entstandenen Carben-derivatisierten Telluron-Kation ist die C2-Position des Imidazolrings mit Telluridoliganden substituiert. Diese koordinieren in tetraedrischer Anordnung ein Quecksilberatom (Abbildung 20f).^[239]

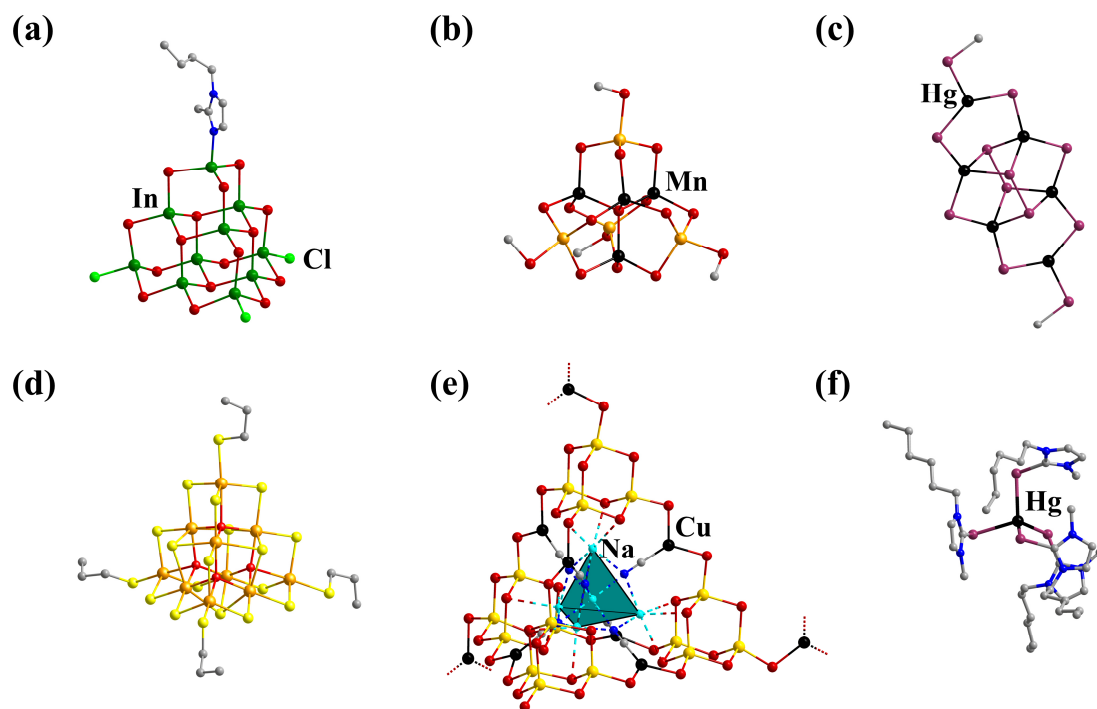


Abbildung 20: Molekülstrukturen von (a) $[\text{In}_{10}\text{Se}_{16}(\text{C}_4\text{C}_{11}\text{im})\text{Cl}_3]^{11-}$,^[250] (b) $[\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{16}(\text{SPr})_4]^{4-}$,^[113] (c) $[\text{Mn}_4\text{Sn}_4\text{Se}_{13}(\text{SeMe})_4]^{6-}$,^[141] (d) $[\text{Na}_5(\text{CN})_6@ \text{Cu}_6(\text{Ge}_4\text{Se}_{10})_4(\text{Cu})]^{10-}$,^[102] (e) $[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeMe})_2]^{6-}$ ^[141] und (f) $[(\text{C}_6\text{C}_{11}\text{imTe})_4\text{Hg}]^{2+}$ ^[239].

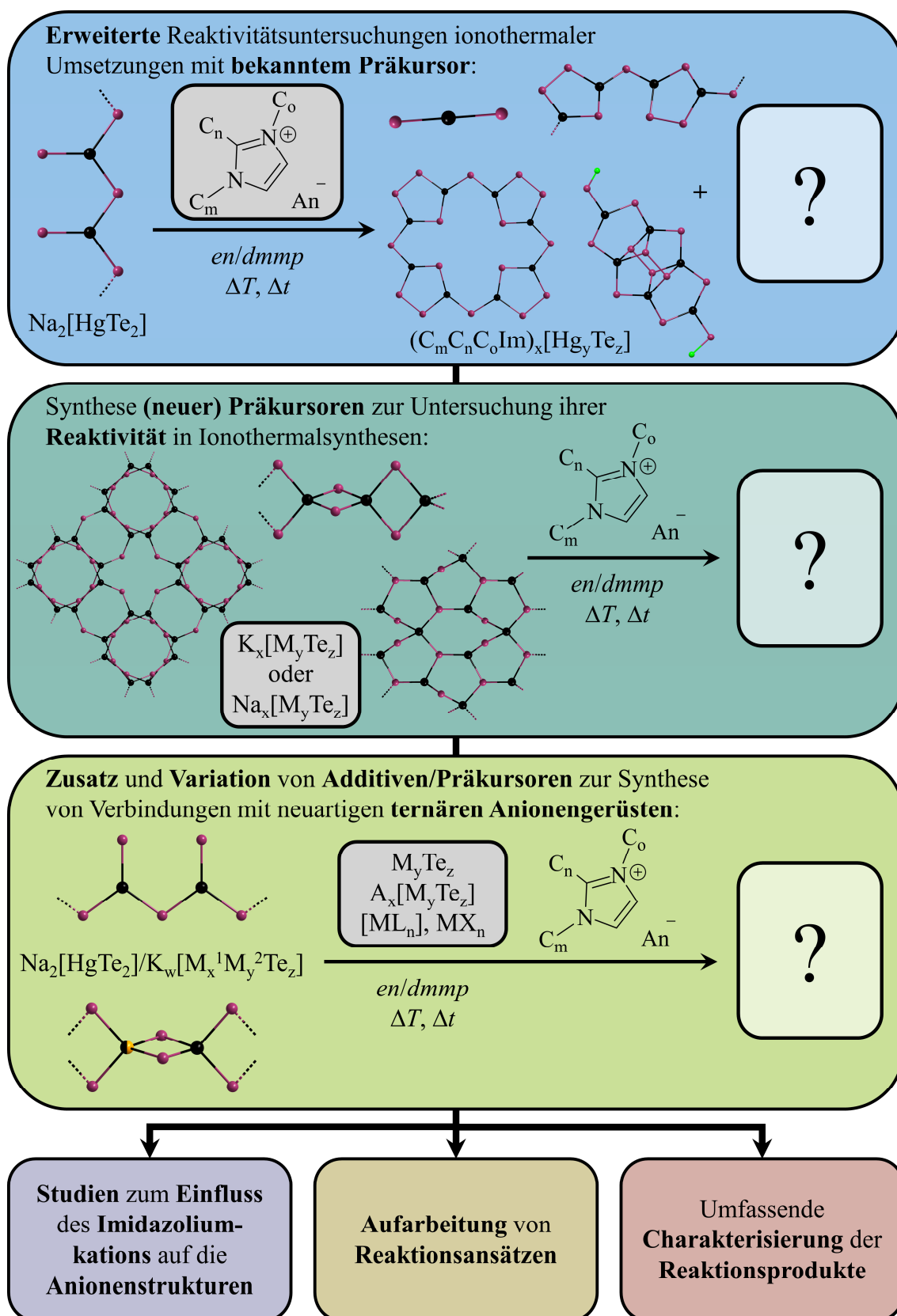
Während bisherige Ionothermalsynthesen hauptsächlich auf Sulfido- und Selenidometallat-Verbindungen angewendet wurden, sind die Telluridometallat-Verbindungen wenig untersucht. Bisher wurden nur Verbindungen basierend auf Hg- und Te-Atomen mit 0D- oder 1D-Anionenstrukturen erfolgreich synthetisiert, wobei ein großer Einfluss der verwendeten IL auf die gebildete Anionenstruktur beobachtet werden konnte.^[135,136,141,239]

2. Motivation und Zielsetzung

Die Verbindungsklasse der Chalkogenidometallate mit ihren außergewöhnlichen physikochemischen Eigenschaften sind vielversprechende Materialien mit großem Anwendungspotential. Die Vielzahl an Elementkombinationen eröffnet eine enorme strukturelle Vielfalt und erlaubt die gezielte Anpassung chemischer und physikalischer Eigenschaften, was diese Verbindungsklasse in den Fokus der vorliegenden Arbeit rückt.

In der Arbeitsgruppe DEHNEN werden Ionothermalreaktionen zur Synthese neuartiger Chalkogenidometallat-Verbindungen eingesetzt. Dabei kommen ionische Flüssigkeiten (engl.: *ionic liquids*, ILs) mit einem Imidazolium-Rückgrat der allgemeinen Formel $(C_mC_nC_oIm)An$ zum Einsatz. DONSBACH und PETERS beschäftigen sich bereits mit Ionothermalsynthesen von Telluridomerkurat-Verbindungen. Während DONSBACH ausschließlich $Na_2[HgTe_2]$ mit (C_mC_1Im) -basierten ILs ($m = 4, 6, 8, 10, 12$) untersuchte, erweiterte PETERS die Untersuchungen erstmals auf anderer Telluridomerkurat-Präkursoren, jedoch nur in Kombination mit einer $(C_2C_1C_2Im)$ -basierten IL.^[266,267] Ziel der vorangegangenen Masterarbeit und der hier vorliegenden Arbeit war es, die Telluridomerkurat-Präkursoren $Na_2[HgTe_2]$, $Na_2[Hg_3Te_4]$ und $K_2[Hg_2Te_3]$ ionothermal in unterschiedlichen ILs umzusetzen. Besonderes Augenmerk lag auf der Variation/Kombination der Präkursoren beziehungsweise des Imidazoliumkations — einschließlich bikationischer ILs — und der Abwesenheit oder Verwendung von unterschiedlichen Auxiliaren beziehungsweise Reaktionstemperaturen. So sollte der Einfluss auf die Bildung verschiedener Verbindungen mit möglichst neuen Anionenstrukturen analysiert werden. Mit der Entwicklung einer geeigneten Aufarbeitungsmethode sollten die Produkte im Gramm-Maßstab frei von anhaftenden ILs isoliert werden, um sie anschließend mittels verschiedener Analysemethoden untersuchen und charakterisieren zu können.

Ein weiterer Bestandteil der Arbeit sollte die Festkörpersynthese von Telluridocadmaten sowie deren Umsetzungen in ILs sein. Aufgrund der Verwandtschaft von Hg und Cd sind derartige Ansätze vielversprechend. Zudem sollte durch Zugabe und Variation verschiedener Additive von Haupt- und Nebengruppenelementverbindungen die Bildung ternärer Anionengerüste erforscht werden, da bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Untersuchung auf diesem Gebiet erfolgte. Eine Übersicht zur Aufgabenstellung ist in Schema 4 dargestellt.



Schema 4: Schematische Übersicht zentraler Aufgabenstellungen und Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit.

3. Diskussion der Ergebnisse

Einige der in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse sind bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Im Rahmen der Publikation „*Ionothermal Approach to Homo- and Heteroleptic Alkylation of Tellurido Mercurate Clusters for Assembly in Lamellar Crystal Structures*“^[268] erfolgten die Planung der Synthesen sowie die Analyse der erhaltenen Verbindungen durch BERTRAM PETERS und mich. An der experimentellen Durchführung der Synthesen waren BERTRAM PETERS und ALEXANDER FRIEDRICH im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten maßgeblich beteiligt. Die Einkristall-Röntgendiffraktometrie (SC-XRD) wurde von SERGEI IVLEV, RADOSTAN RIEDEL und DIETER FENSKE durchgeführt. Die Einkristall-Ramanspektroskopie übernahm VANESSA MIß. Die Infrarot- (IR), Ultraviolett-Visible- (UV-Vis) und Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (μ -XRF) und Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD) wurden von mir selbstständig durchgeführt und ausgewertet. Auch die Auswertung der SC-XRD-Daten sowie der Raman-Spektren erfolgte durch mich. Das Manuskript zur Veröffentlichung wurde gemeinsam von STEFANIE DEHNEN und mir verfasst. An der finalen Fassung der Publikation waren sämtliche der genannten Autoren beteiligt.

Sämtliche Veröffentlichungen, bei denen ich als Erstautor genannt bin, wurden von mir in Zusammenarbeit mit STEFANIE DEHNEN und BASTIAN WEINERT verfasst. Im Rahmen dieser Dissertation werden sie in leicht abgewandelter und angepasster Form auf Deutsch wiedergegeben und stellenweise um zusätzliche Ergebnisse und weiterführende Untersuchungen ergänzt. Darüber hinaus werden auch bislang unveröffentlichte Forschungsergebnisse vorgestellt und eingehend diskutiert. Weitere Themen dieser Arbeit befinden sich derzeit in der Vorbereitung zur Publikation.

Die Diskussion der Ergebnisse gliedert sich in drei Hauptkapitel: nach allgemeinen Bemerkungen in Kapitel 3.1 werden in Kapitel 3.2 die Synthesen und Charakterisierungen bekannter und neuer ILs beschrieben, die in den nachfolgenden Arbeiten als Reaktionsmedien zum Einsatz kommen. Daran anschließend behandelt Kapitel 3.3 die Synthese und Charakterisierung bekannter sowie neuartiger binärer, ternärer und quaternärer Telluridometallat-Verbindungen, die als Ausgangsverbindungen für weiterführende ionothermale Umsetzungen dienen. Im dritten Teil, Kapitel 3.4, werden schließlich die Ionothermalsynthesen dieser Ausgangsverbindungen detailliert beschrieben und deren umfassende Charakterisierung diskutiert.

Das Themengebiet der Ionothermalreaktionen in Kapitel 3.4 untergliedert sich dabei in vier Teilbereiche: Im ersten Abschnitt (3.4.1) liegt der Fokus auf Ionothermalsynthesen unter Verwendung langkettiger ILs. Anschließend wird im Abschnitt 3.4.2 der Einfluss verschiedener ILs als Templat auf die Bildung polymerer, Fünfring- und Te_2 -basierter $[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{2-}$ -Strukturen näher erläutert (Templat-Effekt von ILs). In Abschnitt 3.4.3 werden die ionothermalen Umsetzungen mit ILs mittlerer und kurzer Alkylkettenlänge thematisiert. Abschließend befasst sich Abschnitt 3.4.4 mit der Synthese von Verbindungen mit ternärer Anionenstrukturen über die Ionothermalsynthese sowie deren eingehender Charakterisierung.

3.1 Allgemeines

Zum Erstellen von Reaktionsschemata zur Veranschaulichung der erzielten Ergebnisse wurde das Programm *ChemDraw Professional v22.0.0.22* (Firma: REVVITY SIGNALS) verwendet.^[269] Dabei sind jeweils die eingesetzten Edukte, Reagenzien und Lösungsmittel zumeist nicht-stöchiometrisch dargestellt. Die Grafiken zur Visualisierung der Auswertung von Diffraktogrammen, UV-Vis-Spektren und anderer Diagrammen wurden mittels *OriginPro2023 v10.0.0.154* (Firma: ORIGINLAB CORPORATION) durchgeführt.

3.2 Darstellungen der Ionischen Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt geht es um die Darstellung verschiedener ILs, welche als bislang ungenutzte Reaktionsmedium für nachfolgende ionothermale Umsetzungen von Telluridometallat-Verbindungen dienen. In Tabelle 1 sind die dargestellten ILs, die dafür verwendeten Edukte, die Reaktionsbedingungen, die Synthesevorschrift, nach welcher diese synthetisiert wurden, sowie die optischen Erscheinungen der Produkte, die Abbildungen der $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Verunreinigungen nach erfolgter Synthese zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der dargestellten ILs (A–E), die dafür verwendeten Edukte, die Reaktionsbedingungen, die Synthesevorschrift, nach welcher diese synthetisiert wurden, sowie die optischen Erscheinungen der Produkte, die Abbildungen der ^1H -/ ^{13}C -NMR-Spektren und Verunreinigungen nach erfolgter Synthese.

Produkt	(C ₁ C ₁ Im)[MeOSO ₃] (A)	(C ₄ C ₂ Im)[EtOSO ₃] (B)	(C ₆ C ₁ C ₆ Im)[BF ₄] (C)
Edukte	1-Methylimidazol Dimethylsulfat	1-Butylimidazol Diethylsulfat	2-Methylimidazol NaH 1-Bromhexan Na[BF ₄]
Reaktions- bedingungen	in Toluol 1) 0 °C, 2 h 2) RT, 16 h	lösungsmittelfrei 1) 0 °C, 2 h 2) 60 °C, 16 h	1) in THF 90 °C, 72 h 2) in H ₂ O RT 72 h
Synthese- vorschrift nach	NICOLOSI ^[270] und WASSERSCHIED ^[271]	SOTO ^[272]	BORAH ^[273] und SIRION ^[274]
Produkt- beschreibung	farbloser Feststoff	farblose, viskose Flüssigkeit	braun-rote, viskose Flüssigkeit
NMR-Spektren	Abbildung 133 Abbildung 134	Abbildung 135 Abbildung 136	Abbildung 137 Abbildung 138
Verunreinigungen	-	-	Marginaler Anteil an Edukten und Zwischenstufen enthalten
Produkt	(C ₁₀ C ₁ C ₁₀ Im)[BF ₄] (D)	(C ₄ ImC ₃ ImC ₄ Im)[BF ₄] ₂ (E)	
Edukte	(C ₁₀ C ₁ C ₁₀ Im)Cl Na[BF ₄]	1-Butylimidazol 1,3-Dibrompropan Na[BF ₄]	
Reaktions- bedingungen	in H ₂ O RT, 48 h	1) in Toluol 100 °C, 35 h 2) in H ₂ O RT, 24 h	

Tabelle 1: Fortsetzung.

Synthese- vorschrift	SIRION ^[274]	MAS-MARZÁ ^[275]
Produkt- beschreibung	farbloser Feststoff	Farblose Feststoff
NMR-Spektren	Abbildung 139 Abbildung 140	Abbildung 141 Abbildung 142

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der beobachteten Resonanzsignale aller NMR-Spektren von Verbindungen **A–E** mit deren Literaturspektren zeigt nur geringfügige Abweichungen — mit Ausnahme von **C**, welche zusätzliche Resonanzsignale mit geringer Gewichtung durch Edukte und Zwischenstufen aufzeigt. Auch die Signalintensitäten entsprechen der erwarteten Anzahl an H- und C-Atomen. Somit wurden die Verbindungen **A–E** in NMR-spektroskopisch reiner Form erfolgreich dargestellt.

3.3 Darstellungen der Ausgangsverbindungen

In diesem Kapitel werden die Reaktionen zur Darstellung von A_2Te ($A = Na, K$) in flüssigem Ammoniak sowie die Festkörperreaktionen zur Synthese von M_yTe_z , $A_w[M_x^1M_y^2Te_z]$ ($M = Cd, Hg, Sn, Sb, Bi$) näher beschrieben.

3.3.1 Darstellung binärer Metalltelluride

Darstellung von A_2Te ($A = Na, F$; $AM = K, G$):

Die Synthesen zur Darstellung der Alkalimetalltelluride — Na_2Te (**F**) und K_2Te (**G**) — erfolgen durch eine Elektrizitätsreaktion unter Verwendung von flüssigem Ammoniak. Verbindung **F** wurde als gräulicher Feststoff und **G** als ein beigefarbenes Pulver erhalten. Mittels P-XRD konnten beide Verbindungen als rein identifiziert werden (Abbildung 21).

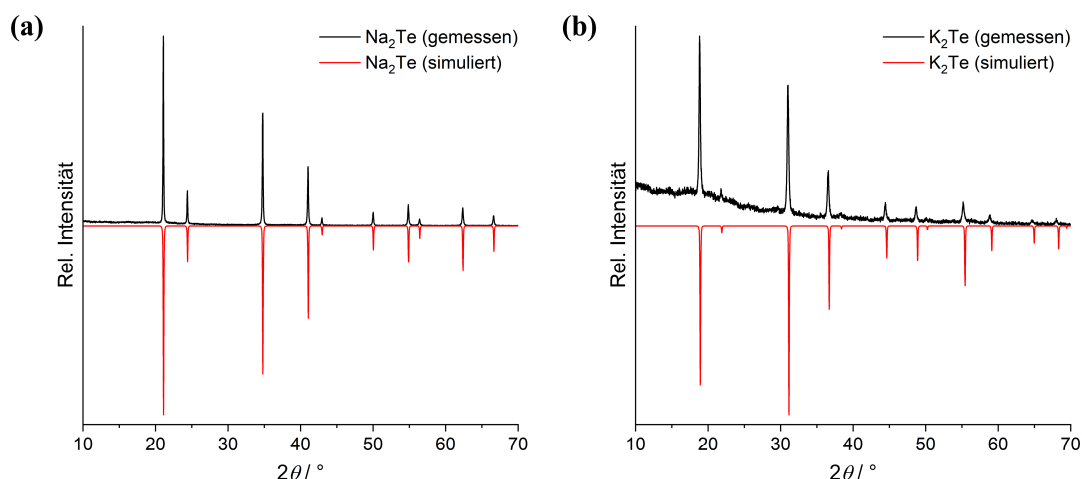


Abbildung 21: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **F** und (b) **G** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot).

Darstellung von MTe (M = Cd, **H**; M = Hg, **I**):

Die Synthese der Metall(II)telluride — CdTe (**H**) und HgTe (**I**) — erfolgt über eine Festkörpersynthese unter Verwendung eines O₂-Propangasbrenners. Die dabei entstandenen grauen Feststoffe wurden auch mittels P-XRD auf ihre Reinheit überprüft (Abbildung 22).

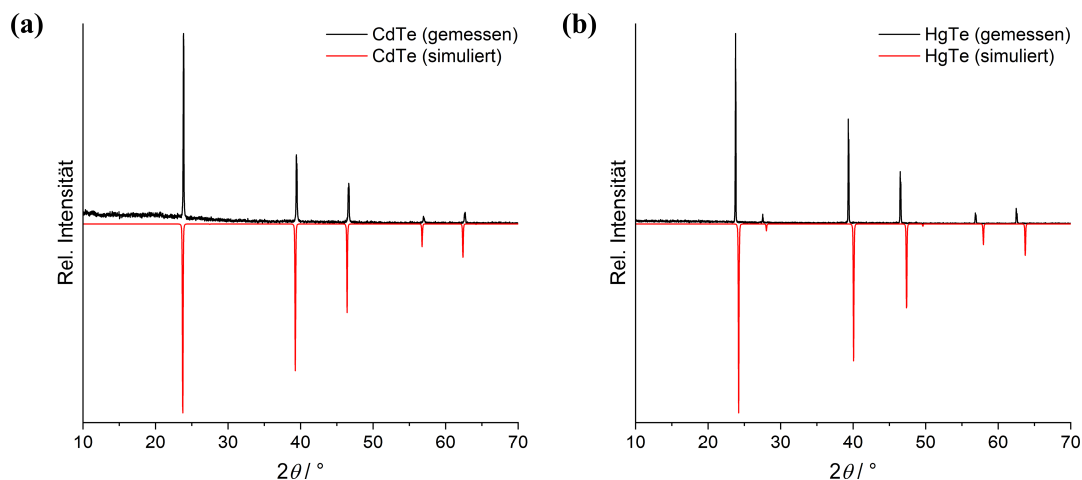


Abbildung 22: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **H** und (b) **I** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot).

Der Vergleich der Diffraktogramme mit den entsprechenden Referenzdiffraktogrammen zeigt, dass Verbindung **H** und **I** über die Synthesemethode in reiner Form dargestellt werden konnten. Die Verschiebung des Reflexmusters zwischen gemessenen und simulierten Diffraktogramm von **I** ist auf die unterschiedliche Messtemperaturen zurückzuführen.

Darstellung von Bi₂Te₃ (J):

Die Synthese des Metall(III)tellurids Bi₂Te₃ (**J**) erfolgt analog zu der oben beschriebenen Methode. Die Verbindung wurde dabei als grauer Feststoff erhalten und mittels P-XRD als rein charakterisiert (Abbildung 23).

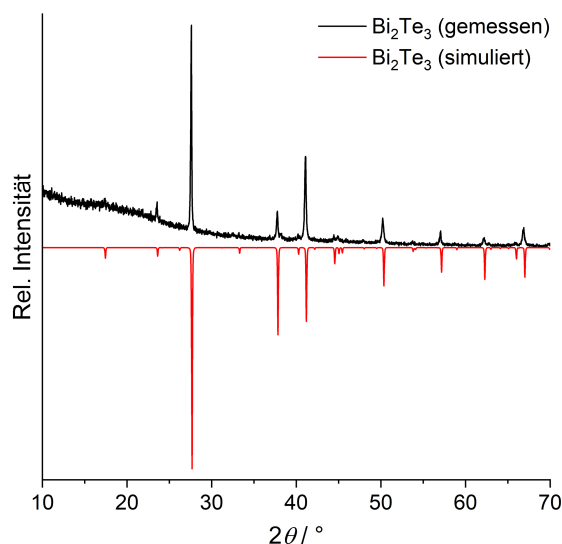
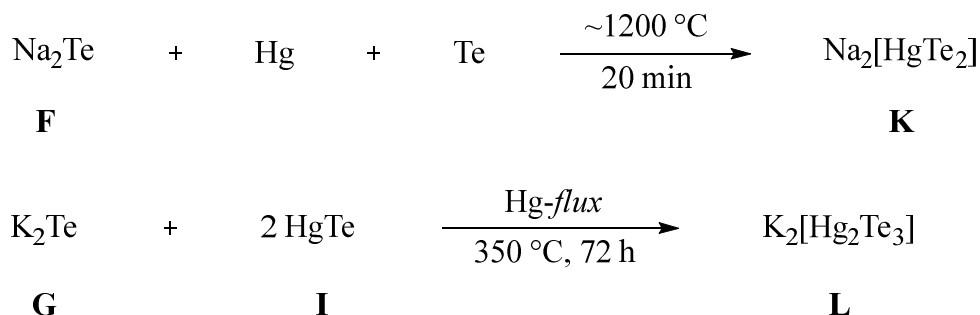


Abbildung 23: Vergleich zwischen dem experimentellen Diffraktogramm von **J** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindung (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot).

3.3.2 Darstellung ternärer Telluridomerkurat-Verbindungen

Die Ausgangsverbindungen Na₂[HgTe₂] (**K**) und K₂[Hg₂Te₃] (**L**) wurden gemäß Literaturvorschriften synthetisiert (Schema 5).^[114,135] Na₂[Hg₃Te₄] (**M**) stand bereits in der Arbeitsgruppe zur Verfügung und wurde entsprechend verwendet.^[276]



Schema 5: Festkörperreaktion zur Darstellung von Na₂[HgTe₂] (**K**) und K₂[Hg₂Te₃] (**L**).

Für **K** wurden Na₂Te (**F**) und HgTe (**I**) (oder Hg und Te) im stöchiometrischen Verhältnis (1:1 bzw. 1:1:1) mit Hilfe eines Kartuschengasbrenners erhitzt.^[135] Die Ampulle wird nur punktuell

für kurze Zeit stark erwärmt, da sonst Quecksilber verdampft. Wird das Quecksilber zu schnell aus der Kieselglasampulle getrieben, begünstigt dies die Bildung von Polytelluriden. Bei erfolgreicher Reaktion wird ein schwarzer Feststoff erhalten. Die Identifizierung der Verbindung erfolgte mittels P-XRD (Abbildung 24).

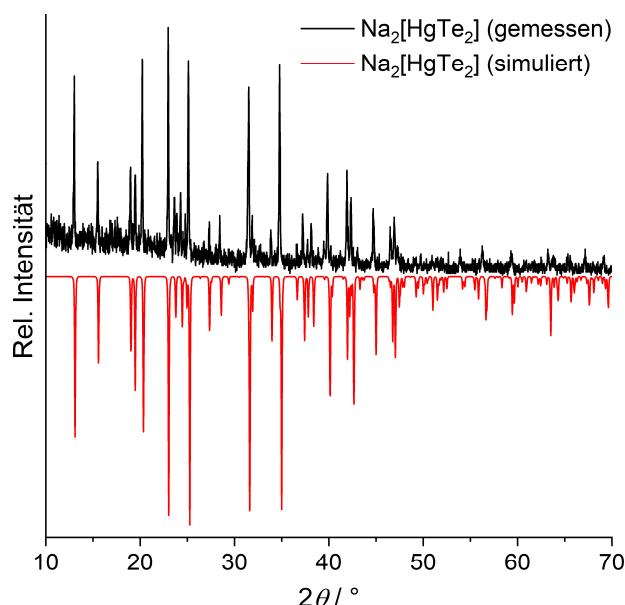


Abbildung 24: Vergleich zwischen dem experimentellen Diffraktogramm von **K** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindung (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot).^[135]

Das experimentelle Diffraktogramm von **K** zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem aus der Einkristallstrukturanalyse (SC-XRD) simulierten Referenzdiffraktogramm. Dies bestätigt die hinreichend hohe Reinheit von **K**, sodass die Verbindung für nachfolgende ionothermale Umsetzungen verwendet werden kann.

Für die Synthese von Verbindung **L** kam ein *Hg-flux* zum Einsatz.^[114] K_2Te (**G**) und HgTe (**I**) wurden im Verhältnis 1:2 mit elementarem Quecksilber als Flussmittel (1 mL Quecksilber pro 20 mL Ampullenvolumen) umgesetzt. Nach Abtrennung überschüssigen Quecksilbers wurde der erhaltene schwarze Feststoff mittels P-XRD charakterisiert (Abbildung 25).

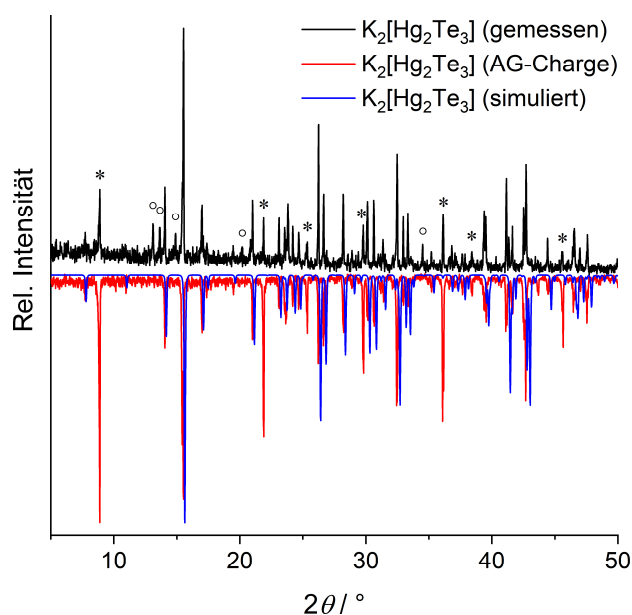


Abbildung 25: Vergleich zwischen dem experimentellen Diffraktogramm von **L** (schwarz) mit einem Diffraktogramm der arbeitsgruppeninternen Charge von $K_2[Hg_2Te_3]$ (rot) sowie einem von SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm (blau). Die *-Markierungen entsprechen Fremdreflexen, die Ähnlichkeiten zu dem Diffraktogramm aufweisen, welches bereits in der Arbeitsgruppe zur Verfügung stand. Die °-Markierungen entsprechen Fremdreflexen, die weder Übereinstimmungen zum 'roten' Diffraktogramm, noch zum 'blauen' Referenzdiffraktogramm zeigen. Bei beiden zusätzlich markierten Reflexen handelt es sich um Fremdreflexe unbekannter Verbindung(en).

In Abbildung 25 wird das experimentelle Diffraktogramm mit zwei weiteren Diffraktogrammen verglichen: einer bereits vorhandenen Charge aus der Arbeitsgruppe (AG-Charge) sowie einem aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm. Die Reflexe mit höchster Intensität stimmen weitgehend überein. Allerdings treten, wie auch in der AG-Charge, zusätzliche Reflexe auf, die nicht im Referenzdiffraktogramm enthalten sind. Der direkte Vergleich beider experimenteller Diffraktogramme verdeutlicht, dass die selbst synthetisierte $K_2[Hg_2Te_3]$ -Charge eine Ähnlichkeit zur AG-Charge aufweist. Allerdings zeigt die selbst synthetisierte Charge zusätzliche Reflexe, die weder im simulierten Referenzdiffraktogramm noch in der AG-Charge zu finden sind. Bislang konnten diese Fremdreflexe keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Die Versuche, messbare Kristalle durch eine solvothermale Behandlung oder langsames Abkühlen zu erhalten, blieben bislang erfolglos. Somit steht eine Aufklärung dieses Nebenproduktes noch aus. Dennoch wurde die selbst synthetisierte Verbindung (**L**) in späteren ionothermalen Umsetzungen verwendet.

3.3.3 Darstellung ternärer Telluridocadmat-Verbindungen

In diesem Abschnitt werden die Synthesen der ternären Ausgangsverbindungen basierend auf $K_x[Cd_yTe_z]$ und auf der Festkörpersyntheseroute näher erläutert. Dabei handelt es sich um die Darstellung von zwei neuen Verbindungen $K_2[CdTe_2]$ (**1**) und $K_2[Cd_2Te_3]$ (**2**), die isostrukturell zu den leichteren Homologen $K_2[CdCh_2]$ und $K_2[Cd_2Ch_3]$ ($Ch = S, Se$) sind, sowie die Reproduktion bereits bekannter Verbindungen $K_2[Cd_2Te_3]$ (**N**), $K_2[Cd_3Te_4]$ (**O**) und $K_6[CdTe_4]$ (**P**). Im Anschluss sollten die Verbindungen umfassend charakterisiert und miteinander verglichen werden, da sie sich in ihrer strukturellen Dimensionalität durch den Einbau unterschiedlichen Verhältnisses von K_2Te und $CdTe$ unterscheiden (vgl. $K_{2x}[Cd_yTe_{x+y}] = (K_2Te)_x(CdTe)_y$).

Die Synthesen von **2** und **N**···**P** gehen von **1** aus (Schema 6), dass aus K_2Te und $CdTe$ im 1:1-Verhältnis synthetisiert werden konnte (Abbildung 26a). Damit wurden **2** und **N**···**P** erstmals rein dargestellt, im Gegensatz zu früheren Literaturberichten. Das Verhältnis von $CdTe$ (**H**) oder K_2Te (**G**) zu $K_2[CdTe_2]$ (**1**) wurde entsprechend der Zusammensetzung in der Zielverbindung variiert.

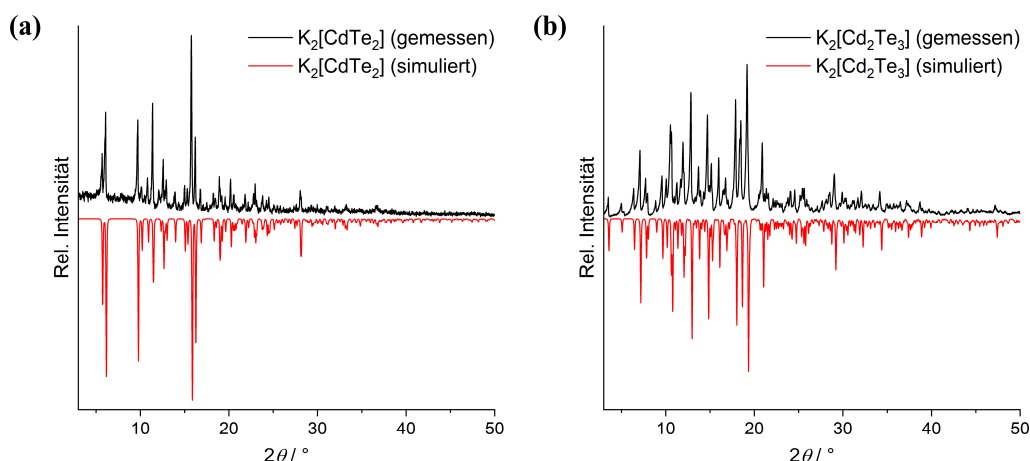
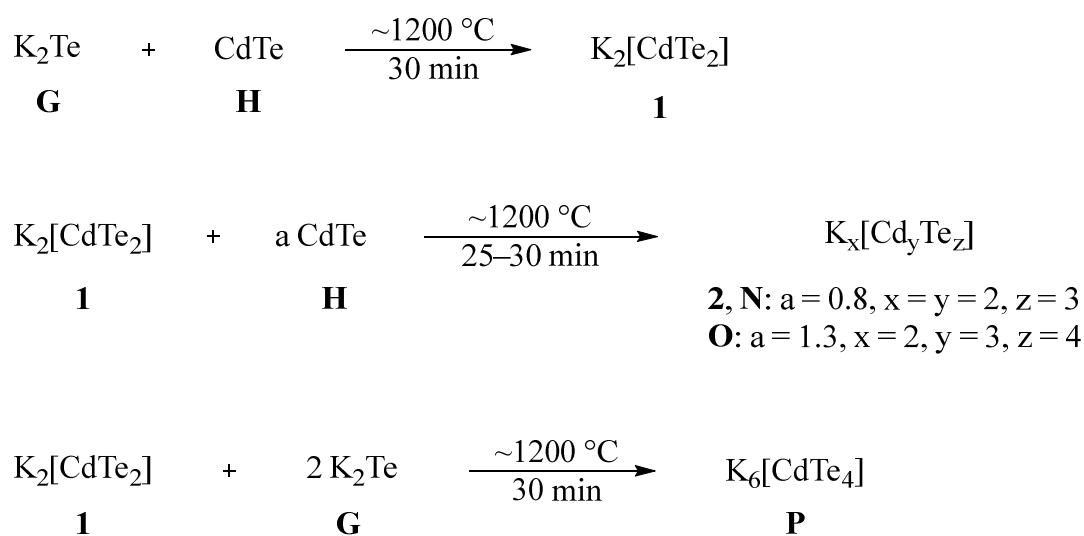


Abbildung 26: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **1** und (b) **2** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (rot, aus SC-XRD-Daten simuliert).

Durch eine Umkristallisation des ockerfarbenen Feststoffs von **1** über die Solvothermalmethode konnten Kristalle in Form gelben Blöcken (Abbildung 27a), die für die SC-XRD-Analyse geeignet waren, erhalten werden. Zudem bildeten sich tiefrote, blockartige Kristalle von **2** (Abbildung 27b). Da die gezielte solvothermale Synthese von **2** aus **1** nicht erfolgreich war,

wurde stattdessen eine festkörperchemische Synthese unter Einsatz von 0.8 Äquivalenten CdTe gegenüber $K_2[CdTe_2]$ und kürzerer Reaktionszeit gewählt, indem durch Erhitzen mit einem O_2 -Propangasbrenner das Reaktandengemisch zur Reaktion gebracht wurde (Abbildung 26b). Längere Reaktionszeit liefert bei gleicher Stöchiometrie **N** in reiner Form (Abbildung 30a). Verbindung **2** kann als kinetisches und **N** als thermodynamisches Produkt angesehen werden. Die Verbindungen **2** und **N** sind tiefrote Feststoffe.



Schema 6: Festkörperreaktionen zur Darstellung von $K_x[Cd_yTe_z]$ (**1**, **2** und **N**...**P**).

Durch Erhöhung des CdTe: $K_2[CdTe_2]$ -Verhältnisses auf 1.3:1 konnte **O** als tiefrotes Pulver in reiner Form dargestellt werden (Abbildung 30b). Werden anstelle von CdTe zwei Äquivalente K_2Te zu $K_2[CdTe_2]$ gegeben und zusammengeschmolzen, wird **P** erhalten. Weder durch Befolgung der Literaturvorschrift, noch durch Synthese aus den Elementen, konnte **P** phasenrein reproduziert werden.^[277] Mit der in Schema 6 gezeigten Methode konnte die unbekannten Verunreinigungen auf ein Minimum reduziert werden (Abbildung 30c). **P** wurde daher in dieser Form für ionothermale Umsetzungen genutzt.

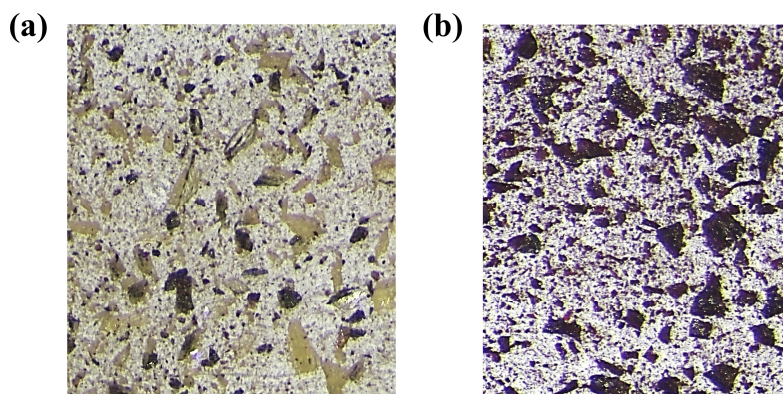


Abbildung 27: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) **1** mit Verunreinigungen von **2** und (b) **2**.

Kristallographische Beschreibung von **1** und **2**:

Verbindung **1** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem im Raumgruppentyp *Ibam*. Die Formeleinheit pro Elementarzelle lautet $Z = 4$. Die Zellparameter sind $a = 7.452(1) \text{ \AA}$, $b = 14.144(1) \text{ \AA}$, $c = 7.106(7) \text{ \AA}$ und $V = 748.96(1) \text{ \AA}^3$. Die Anionenstruktur und ein Ausschnitt aus der Elementarzelle von **1** sind in Abbildung 28 dargestellt. Bei der Anionenstruktur in **1** handelt es sich um einen linearen, eindimensionalen Strang aus *trans*-kantenverknüpften $\{\text{CdTe}_4\}$ -Tetraedern. Der 1D-Strang verläuft dabei in Richtung der kristallographischen *c*-Achse und entspricht dem SiS_2 -Strukturtyp. Somit ist das Anion in **1** isostrukturell zu dem Anion in $\text{K}_2[\text{ZnTe}_2]$, jedoch nicht zum Hg-basierten Homologen $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**L**). Der Unterschied resultiert aus den unterschiedlichen Ionenradien und Koordinationsmöglichkeiten zwischen Cd und Hg (siehe Abbildung 5). Während Hg in einer Sphäre aus Chalkogenatomen lineare, tetraedrische und trigonal-planare Koordinationsumgebungen ausbilden kann (wie in Verbindung **L**), ist Cd ausschließlich tetraedrisch koordiniert. Die K-Atome sind zwischen den Strängen lokalisiert verzerrt oktaedrisch von Telluratomen umgeben. Die nächsten Cd $\cdots$ Cd-Nachbarn befinden sich in einem Abstand von $3.553(4) \text{ \AA}$ zueinander. Die Te $\cdots$ Te-Abstände sind innerhalb der Ketten $4.438(1) \text{ \AA}$ – $4.711(8) \text{ \AA}$ sowie $7.106(7) \text{ \AA}$ lang. Zwischen den Strängen beträgt der Abstand $5.306(1) \text{ \AA}$ – $5.623(1) \text{ \AA}$. In den $\{\text{CdTe}_4\}$ -Einheiten sind alle Cd–Te-Abstände gleich und betragen $2.843(7) \text{ \AA}$. Der Cd–Te–Cd-Winkel beträgt $77.36(2)^\circ$ und die Te–Cd–Te-Winkel reichen von $102.64(3)^\circ$ – $114.06(3)^\circ$. Verglichen mit der literaturbekannten Verbindung $\text{K}_2[\text{CdTe}_2] \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, deren Anion die gleiche Struktur aufweist zeigen sich lediglich geringe strukturelle Unterschiede. Dabei sind beispielsweise die Cd $\cdots$ Cd- und Te $\cdots$ Te-Abstände entlang des 1D-Stranges in **1** etwas kürzer, was auf eine leichte Stauchung deutet. Auch ist die

Packung von Anionen und Kationen im Kristall in **1** dichter als in $\text{K}_2[\text{CdTe}_2] \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, was sich in den kleineren Zellparametern bemerkbar macht.^[278]

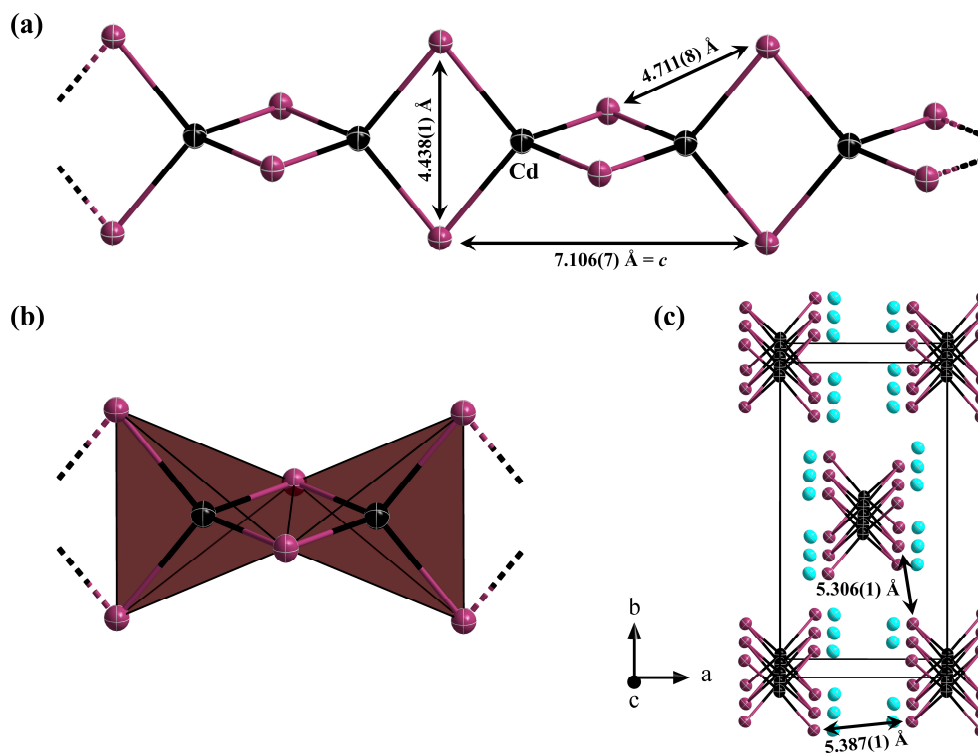


Abbildung 28: (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **1**. (b) Ansicht der $\{\text{Cd}_2\text{Te}_6\}$ -Einheit mit Darstellung der tetraedrischen, kantenverknüpften Koordinationspolyeder in rot. (c) Ausschnitt aus der Elementarzelle von **1**. Die Metallatome (hier: Cd) sowie K-, und Te-Atome sind als Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Farbcode: K = Türkis, Cd = schwarz und Te = lila. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen).

Verbindung **2** kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P4_2/\text{ncm}$. Die Formeleinheit pro Elementarzelle lautet $Z = 8$. Die Zellparameter belaufen sich auf $a = b = 16.010(4) \text{ Å}$, $c = 7.546(2) \text{ Å}$ und $V = 1934.11(1) \text{ Å}^3$. Die Anionenstruktur sowie ein Ausschnitt aus der Elementarzelle von **2** sind in Abbildung 29 dargestellt. Diese Verbindung ist isostrukturell zu $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (**L**).^[114] Obwohl Verbindung **2** die gleiche chemische Zusammensetzung wie die bekannte Verbindung **N** aufweist, unterscheiden sich die Kristallstrukturen deutlich. Während **N** eine zweidimensionale anionische Schichtstruktur bildet, kristallisiert das Anion der Verbindung **2** als offenes dreidimensionales Netzwerk. Beide Verbindungen basieren auf den gleichen primären Baueinheiten, dem $\{\text{CdTe}_4\}$ -Tetraeder, jedoch unterscheidet sich die Art ihrer Verknüpfung. In **2** sind die Tetraeder sowohl kanten- als

auch eckenverknüpft, was zu einem offenen 3D-Netzwerk führt. In **N** hingegen erfolgt ausschließlich eine eckenverknüpfte Anordnung der Tetraeder, wodurch sich die strukturelle Dimensionalität auf eine 2D-Schichtstruktur reduziert. In der Anionenstruktur von **2** lassen sich Doppeldecker-Einheiten $\{\text{Cd}_4\text{Te}_6\}$ identifizieren, während in **N** Defekt-Heterokuban-Einheiten $\{\text{Cd}_3\text{Te}_4\}$ auftreten. Das offene 3D-Netzwerk von **2** weist säulenförmige Hohlräume mit Blick entlang der kristallographischen $[001]$ -Richtung auf, die von Kaliumionen besetzt sind, welche zur Ladungskompensation dienen. Es lassen sich drei verschiedene eindimensionale Kanäle unterscheiden: Erstens achteckige Kanäle, in dessen Zentrum sich K^+ -Ionen befinden, die wiederum eine quadratisch-antiprismatische Koordination durch Te-Atome aufweisen. Zweitens sechseckige Kanäle, in denen auch K^+ -Ionen zentriert vorliegen, welche in einer oktaedrischen Koordination durch Te-Atome eingebunden sind. Die dritte Kanalart besteht aus kreuzförmigen Kanälen, in denen sich vier K^+ -Ionen nahe den μ -Te-Atomen der Sechsecke befinden; jedes dieser K^+ -Ionen ist auch oktaedrisch von Te-Atomen koordiniert. Die Cd-Atome befinden sich in stark verzerrten tetraedrischen Koordinationsumgebungen. Drei Te-Atome sind 2.792(4)–2.842(4) Å entfernt, während ein viertes Te-Atom einen etwas größeren Cd–Te-Abstand (2.9236(4) Å) aufweist. Die Te–Cd–Te-Winkel reichen von 94.71(1)°–120.68(1)°, die Cd–Te–Cd-Winkel variieren zwischen 84.01(1)° und 110.60(1)°. In Tabelle 2 sind die Bindungslängen und -winkel sowie Abstände nächstgelegener $\text{Te}\cdots\text{Te}$ - und $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ -Kontakte innerhalb der Anionenstrukturen von **1** und **2** denen von **N** gegenübergestellt.

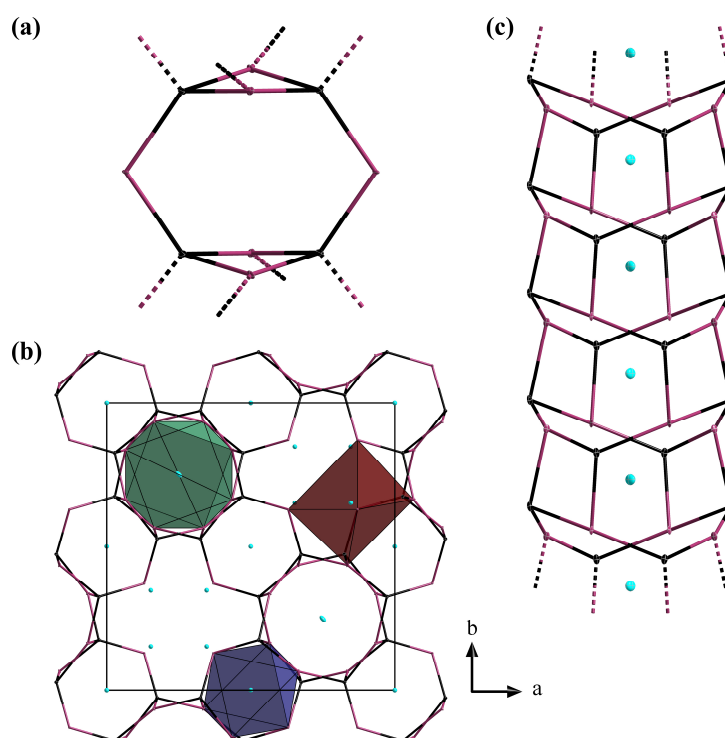


Abbildung 29: (a) Ansicht der $\{\text{Cd}_4\text{Te}_6\}$ -Einheit von **2**. (b) Ausschnitt aus der Elementarzelle von **2** mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse, die die Konnektivität der drei verschiedenen Kanäle in der Verbindung **2** zeigt sowie die polyedrische Darstellung der K^+ -Koordinationsumgebungen (grün = quadratisches Antiprisma; rot/blau = erzerrte Oktaeder in unterschiedlichen Blickrichtungen) innerhalb dieser Kanäle. (c) Ansicht des achteckigen Tunnels (grüner Polyeder in (b)) senkrecht zur kristallographischen c -Achse.

Ein struktureller Vergleich zeigt, dass die Cd–Te-Bindungslängen in den 2D-Strukturen (**N** und **O**) den größten Wertebereich aufweisen: 2.754(1) Å bis 3.056(1) Å. Obwohl Abweichungen beobachtet werden, bewegen sich die betrachteten Werte um einen ähnlichen Mittelwert von etwa 2.85 Å (vgl. 2.807(2) Å in CdTe). Die Te⋯Te- und Cd⋯Cd-Abstände haben in **P** die größten Werte, was auf die fehlende Konnektivität durch die nulldimensionale Natur des Anions zurückzuführen ist. In den anderen Verbindungen liegen diese Abstände in einem ähnlichen Bereich von etwa 4.20 Å–4.60 Å. Eine deutlich höhere Variabilität hingegen zeigen die Bindungswinkel, was sich durch die unterschiedlichen Dimensionalitäten und Konnektivitäten erklären lässt. So ist der Te–Cd–Te-Bindungswinkel in **1** am kleinsten, gefolgt von **2**, dann **N** und schließlich **O** mit dem größten Bereich, welcher von 96.50(1)°–133.37(9)° reicht. Die Winkel der anderen Verbindungen liegen innerhalb dieses Bereichs. Bezogen auf die Cd–Te–Cd-Bindungswinkel zeigt Verbindung **N** die größte Variabilität. Hier wurden Werte zwischen 70.70(1)° und 127.35(1)° ermittelt, innerhalb derer sich auch die Winkel der übrigen Verbindungen einordnen lassen.

Tabelle 2: Auflistung der Bindungslängen und -winkel sowie der nächstgelegenen Te···Te- und Cd···Cd-Kontakte der Anionenstrukturen in **1**, **2**, und Vergleich mit denen der literaturbekannten Verbindungen **N**···**P**.

Parameter	1	2	N	O	P
$d(\text{Cd-Te}) / \text{\AA}$	2.843(7)	2.792(4)– 2.924(4)	2.754(1)– 3.056(1)	2.770(6)– 2.960(4)	2.857(1)– 2.858(2)
$d(\text{Te} \cdots \text{Te}) / \text{\AA}$	4.438(1)	4.212(1)	4.427(1)– 4.623(1)	4.313(1)– 4.666(1)	5.529(1)
$d(\text{Cd} \cdots \text{Cd}) / \text{\AA}$	3.553(4)	3.832(1)	3.419(1)– 3.653(1)	3.465(5)– 4.002(3)	7.609(1)
$\angle(\text{Cd-Te-Cd}) / ^\circ$	77.36(2)	84.01(1)– 110.60(1)	70.70(1)– 127.35(1)	71.70(1)– 79.60(1)	-
$\angle(\text{Te-Cd-Te}) / ^\circ$	102.64(3)– 114.01(3)	94.71(1)– 120.68(1)	94.20(3)– 125.96(2)	96.50(1)– 133.37(9)	107.60(2)– 111.27(3)

Die Verbindungen **N**···**P** unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur deutlich. Während die anionischen Substrukturen von **N** und **O** zweidimensionale Schichten bilden, in denen die K-Atome zwischen den Schichten angeordnet sind, weist **P** ein molekulares tetraedrisches Anion auf (Abbildung 30). Bei allen Strukturen finden sich $\{\text{CdTe}_4\}$ -Tetraeder, die unterschiedlich verknüpft sind, als primärer Strukturbaustein wieder. So sind in **N** die Tetraederbausteine ecken- und kantenverknüpft $\{\text{CdTe}_4\}$ und in **O** lediglich aus eckenverknüpft, wodurch sich unterschiedliche 2D-Schichtstrukturen bilden.

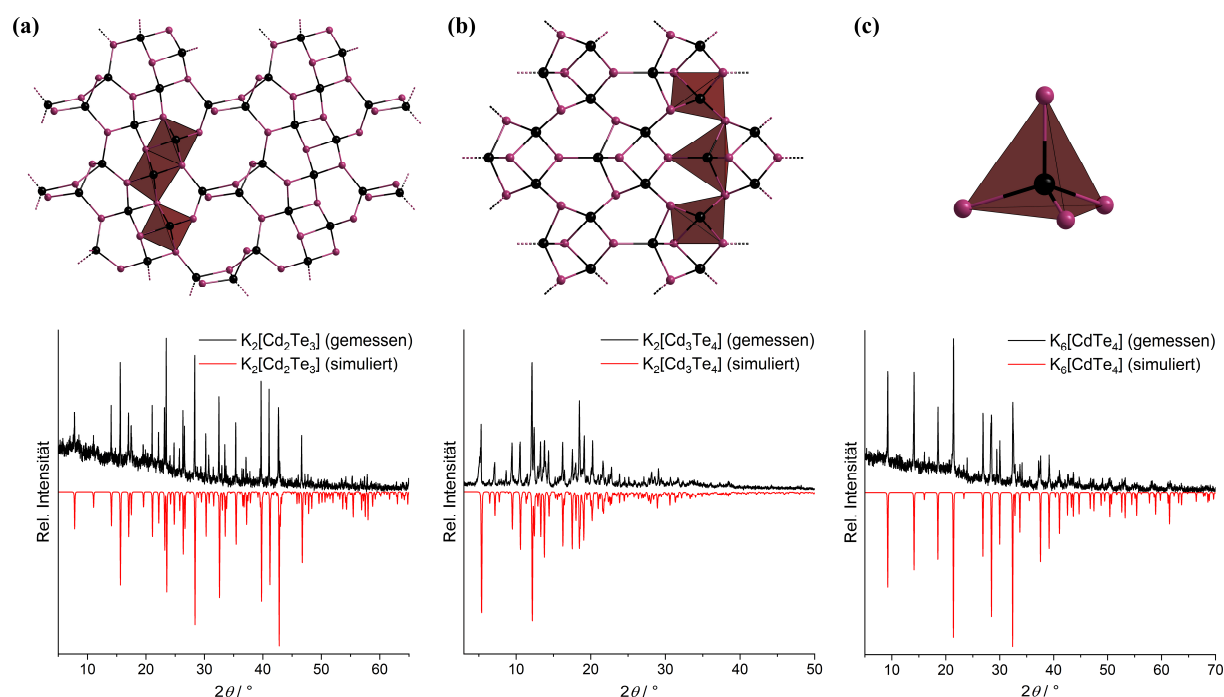


Abbildung 30: Oben: Ausschnitt aus den Anionstrukturen und unten: experimentelle Diffraktogramme von (a) **N**, (b) **O** und (c) **P** (schwarz), verglichen mit dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (rot, aus SC-XRD-Daten simuliert).

Die Anionenstrukturen der Verbindungen **1**, **2** und **N**···**P** unterscheiden sich in ihrer Dimensionalität. Dies sollte sich auf die optischen Bandlücken aller Verbindungen auswirken. Daher wurde UV-Vis-Spektroskopie am Festkörper aller Verbindungen durchgeführt (Abbildung 31). Eine Auflistung der optischen Bandlücken, optischen Erscheinungen der Verbindungen und bei den literaturbekannten Verbindungen ein Vergleich der bereits ermittelten optischen Bandlücken von **1**, **2** sowie **N**···**P** und CdTe befindet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Übersicht der optischen Bandlücken, optischen Erscheinungen der Verbindungen und Vergleich der bereits ermittelten optischen Bandlücken von **1**, **2** sowie **N**···**P** und CdTe.

Verbindung	Optische Bandlücken	Optische Erscheinung	Literaturangabe
1	2.77 eV	gelb	-
2	1.99 eV	dunkelrot	-
N	2.18 eV	dunkelrot	1.93 eV ^[277]
O	2.27 eV	dunkelrot	2.26 eV ^[165]
P	2.48 eV	dunkelgelb	2.51 eV ^[277]
CdTe	-	grau-schwarz	1.50 eV ^[279]

Die optische Bandlücken stimmen mit der Farberscheinung der erhaltenen Kristalle überein und alle untersuchten Verbindungen weisen größere optische Bandlücken auf als CdTe.^[279] Die Werte deuten darauf hin, dass die Verbindung mit geringerer struktureller Ausdehnung (**1D** in **1**) eine höhere Bandlücke aufweist als die Verbindung mit einer höheren strukturellen Dimensionalität (**3D** in **2**). Zum Vergleich zeigt die Zn-analoge Verbindung von **1**, K₂[ZnTe₂], eine hypsochrome Verschiebung von 3.00 eV und die Hg-analoge Verbindung zu **2**, K₂[Hg₂Te₃] (**L**), eine bathochrome Verschiebung von 1.29 eV auf.^[113,278] Diese Beobachtungen stehen im Einklang damit, dass leichtere Homologe zumeist größere Bandlücken und schwerere Homologe kleinere Bandlücken aufweisen. Für **N**...**P** konnten die literaturbekannten Bandlücken bestätigt werden — mit Ausnahme von **N**. Die Abweichung bei **N** könnte darin begründet liegen, dass **N** in der Literatur nicht als reines Produkt erhalten werden konnte, weshalb die Bandlücke potenziell als inkorrekt angesehen werden kann und sich somit von dem hierbei ermittelten Wert unterscheidet. Die hier bestimmte Bandlücke von 2.18 eV fügt sich konsistenter in den beobachteten Trend ein, wonach eine höhere strukturelle Dimensionalität mit einer geringeren Bandlücke einhergeht — wie auch im Vergleich zwischen **2** (**3D**, 1.99 eV) und **N** (**2D**, 2.18 eV) deutlich wird. Außerdem korreliert dieser Wert auch mit der anderen **2D**-Struktur (vgl. 2.27 eV in **O**).^[165,277] Durch das größere Cd:Te-Verhältnis in **O** verglichen zu **N** ist eine geringere Bandlücke von **N** auch erwartbar. Eine Ausnahme stellt **P** dar, deren Bandlücke mit 2.48 eV ungewöhnlicherweise geringer ist als die von **1** (2.77 eV), obwohl diese mit einer **0D**-Struktur eine größere besitzen sollte als **1** mit einer **1D**-Struktur. Dies liegt potenziell an dem verhältnismäßig hohen K₂Te-Anteil innerhalb von **P** verglichen mit **1**, das wiederum für eine bathochrome Verschiebung sorgt. Hypothetisch betrachtet würde demnach ein diskretes Anion der gleichen Zusammensetzung wie **1** eine größere optische Bandlücke aufweisen als **1**. Um eine verlässliche Aussage hierüber treffen zu können, müssen Berechnungen angeschlossen werden und beispielsweise die Bandstrukturen betrachtet und miteinander verglichen werden.

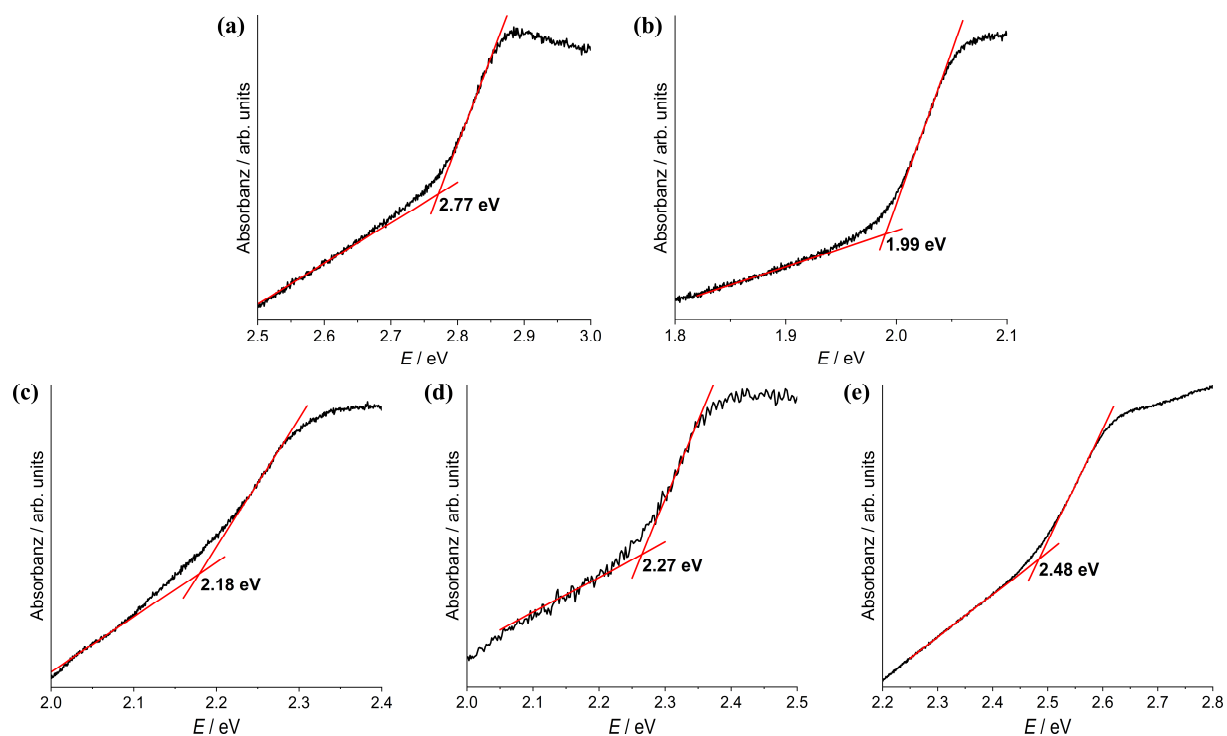


Abbildung 31: UV-Vis-Absorptionsspektren von (a) $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$ (**1**), (b) $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**2**), (c) $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**N**), (d) $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$ (**O**) und (e) $\text{K}_6[\text{CdTe}_4]$ (**P**).

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung wurden alle Verbindungen mittels μ -XRF untersucht. Die Ergebnisse der experimentellen Werte verglichen mit den erwarteten und daraus resultierenden Stöchiometrien sind in Tabelle 4 aufgelistet. Dabei weichen die experimentellen Werte nur marginal von den erwarteten Werten ab, was die Zusammensetzung der Verbindungen bestätigt.

Tabelle 4: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **1**, **2** und **N**···**P** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
1	K / K-Serie	39.4	40.0	1.97 / 2.00
	Cd / L-Serie	21.0	20.0	1.05 / 1.00
	Te / L-Serie	39.6	40.0	1.98 / 2.00
2	K / K-Serie	30.0	28.6	2.10 / 2.00
	Cd / L-Serie	28.4	28.6	1.99 / 2.00
	Te / L-Serie	41.7	42.8	2.92 / 3.00
N	K / K-Serie	30.6	28.6	2.14 / 2.00
	Cd / L-Serie	27.6	28.6	1.93 / 2.00
	Te / L-Serie	41.8	42.8	4.09 / 3.00
O	K / K-Serie	25.8	22.2	2.32 / 2.00
	Cd / L-Serie	31.7	33.3	2.85 / 3.00
	Te / L-Serie	42.5	44.4	3.83 / 4.00
P	K / K-Serie	52.7	54.5	5.80 / 6.00
	Cd / L-Serie	10.5	9.10	1.16 / 1.00
	Te / L-Serie	36.9	36.4	4.06 / 4.00

Fazit:

Die Serie $K_x[M_yCh_z]$ ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$; $Ch = \text{S, Se}$) wurde erfolgreich um Te-basierte Verbindungen erweitert. Die bislang fehlenden Verbindungen **1** und **2** konnten erstmals, gemäß P-XRD, in reiner Form synthetisiert und charakterisiert werden. Ebenso gelang es, durch gezielte Variation der Edukte die bereits aus der Literatur bekannten Verbindungen **N**···**P** mit ausreichend hoher Selektivität und Reinheit darzustellen. Für die strukturell unterschiedlichen, aber von der Zusammensetzung her gleichen Verbindungen **2** und **N**, konnte gezeigt werden, dass es sich bei **2** um das kinetische und bei **N** um das thermodynamische Produkt gemäß der OSTWALD'schen Stufenregel^[280] handelt. Diese Erkenntnis wurde durch gezielte Variation der Reaktionsbedingungen gewonnen. Die optischen Bandlücken aller Verbindungen wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmt und in Beziehung zu ihrer strukturellen Dimensionalität gesetzt. Dabei zeigte sich, dass das Cd:Te-Verhältnis einen maßgeblichen Einfluss auf die Größe und Dimensionalität des resultierenden Anions hat: Bei einem Verhältnis

von 1:1 (in CdTe) liegt eine dichte 3D-Struktur vor, bei 1:2 (in **1**) eine 1D-Struktur, bei 2:3 entweder eine 3D-Struktur im kinetischen Produkt (in **2**) oder eine 2D-Struktur im thermodynamischen Produkt (in **N**), bei 3:4 eine 2D-Struktur (in **O**) und schließlich bei 1:4 eine 0D-Struktur (in **P**) mit isolierten $[\text{CdTe}_4]^{6-}$ -Tetraedern. Mit steigendem K_2Te -Gehalt verändert sich die Dimensionalität der Strukturen systematisch von einer dichten 3D-Struktur (in CdTe) über 2D (von **O** hin zu **N**) und 1D (in **1**) bis hin zu 0D (in **P**). Eine Ausnahme stellt Verbindung **2** dar, die trotz niedrigerem CdTe-Gehalt eine offene 3D-Netzwerkstruktur ausbildet. Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass die optischen Bandlücken — mit Ausnahme von **P** (*vide supra*) — bei abnehmender struktureller Dimensionalität zunehmen, was sowohl für die hier beschriebenen Te-basierten Verbindungen als auch für die analogen $\text{K}_x[\text{Cd}_y\text{Ch}_z]$ -Systeme ($\text{Ch} = \text{S}$ oder Se) gilt. In Abbildung 32 wird dies exemplarisch anhand der Kristallstrukturen ausgewählter Verbindungen der $\text{K}_x[\text{Cd}_y\text{Te}_z]$ -Serie und ihrer experimentell bestimmten optischen Bandlücken sowie einem GIBBS'schen Dreiecksdiagramm illustriert. Darüber hinaus konnte die Zusammensetzung aller Verbindungen mithilfe von μ -XRF verifiziert werden.

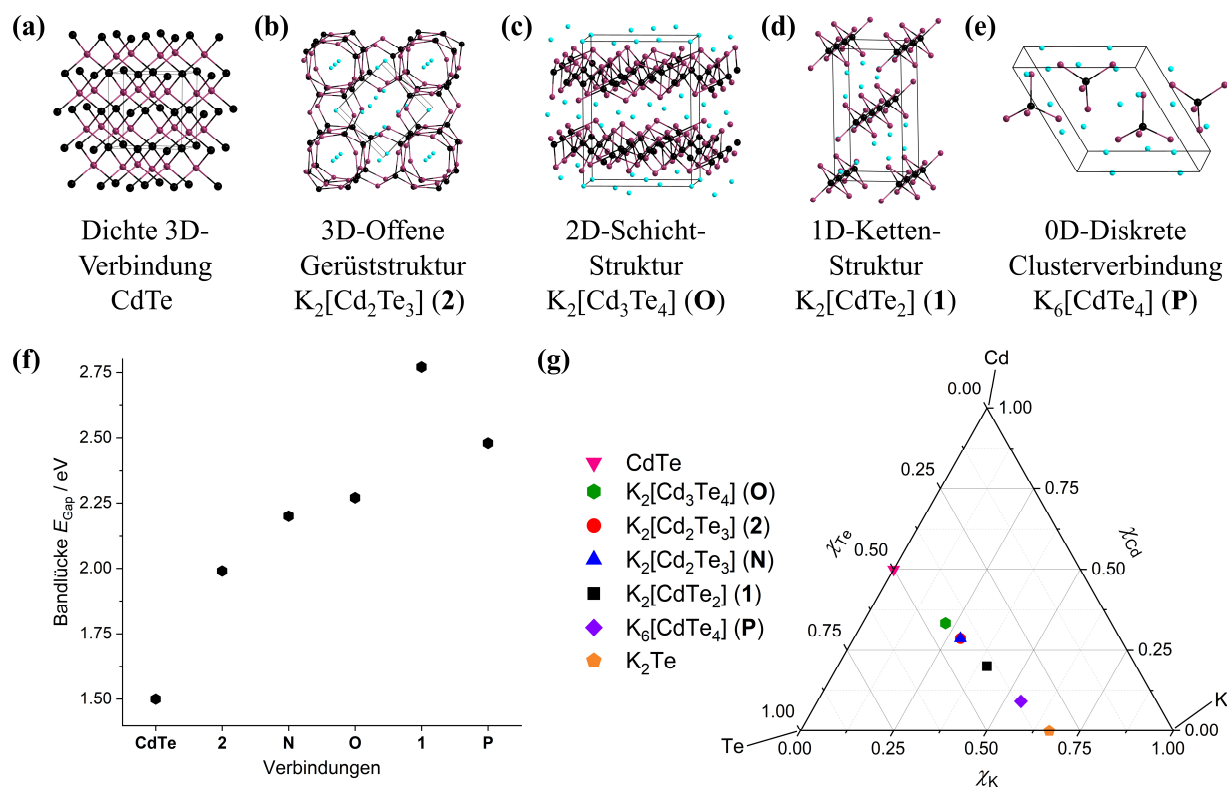


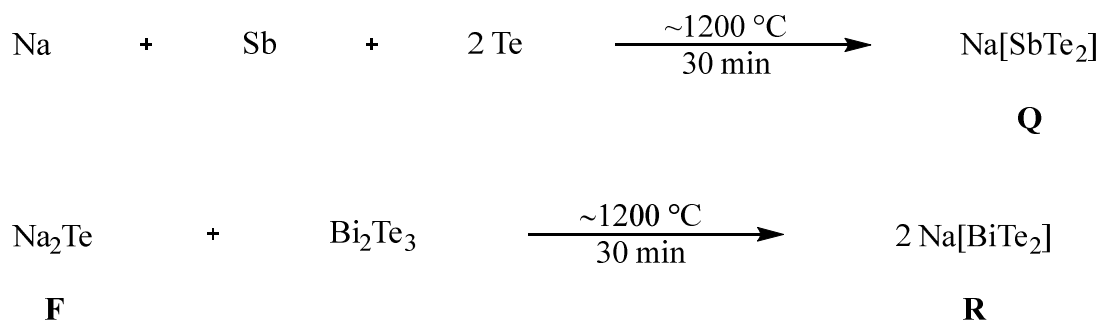
Abbildung 32: Oben: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von (a) CdTe, (b) $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$, (c) $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$, (d) $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$ und (e) $\text{K}_6[\text{CdTe}_4]$. Unten: (f) Korrelation zwischen synthetisierten Verbindungen und gemessenen Bandlücken. (g) GIBBS'sches Dreiecksdiagramm der dargestellten Telluridocadmat-Verbindungen.

3.3.4 Darstellung ternärer Telluridopentelat-Verbindungen

Neben den ternären Telluridocadmat- und Telluridomerkurat-Verbindungen wurden auch Verbindungen der Gruppe 15, basierend auf Antimon und Bismut ($\text{Na}[\text{MTe}_2]$ mit $\text{M} = \text{Sb, Bi}$), namentlich Telluridoantimonate und -bismutate, synthetisiert. Die entsprechenden Festkörpersynthesen dieser Verbindungen werden nachfolgend beschrieben.

Darstellung von $\text{Na}[\text{MTe}_2]$ ($\text{M} = \text{Sb, Q}$; $\text{M} = \text{Bi, R}$):

$\text{Na}[\text{SbTe}_2]$ (**Q**) wurde direkt aus den Elementen synthetisiert, während die Synthese von $\text{Na}[\text{BiTe}_2]$ (**R**) aus Na_2Te und Bi_2Te_3 erfolgte (Schema 7). Bei beiden Synthesen werden die jeweiligen Reaktandengemische durch Erhitzen mit einem O_2 -Propangasbrenners zur Reaktion gebracht (siehe festkörperchemische Methode). Bei **Q** wird allerdings ein abgewandelter Aufbau genutzt: Hierbei wurden Na-Kügelchen zusammen mit Sb-Pulver in eine Kieselglasampulle transferiert und mit einem N_2 -Schlenkrohr, in dem sich Te-Granalien befinden, verbunden. So wird zuerst das „NaSb“-Gemisch zusammengeschmolzen und anschließend werden während der Schmelze langsam die Te-Granalien hinzugegeben, um so **Q** darzustellen. Bei der Darstellung von **R** wird direkt Na_2Te mit Bi_2Te_3 gemischt und miteinander homogenisiert. In beiden Fällen entstand ein graues Pulver, welches mittels P-XRD charakterisiert wurde (Abbildung 33).



Schema 7: Festkörpersynthese zur Darstellung von $\text{Na}[\text{SbTe}_2]$ (**Q**) und $\text{Na}[\text{BiTe}_2]$ (**R**).

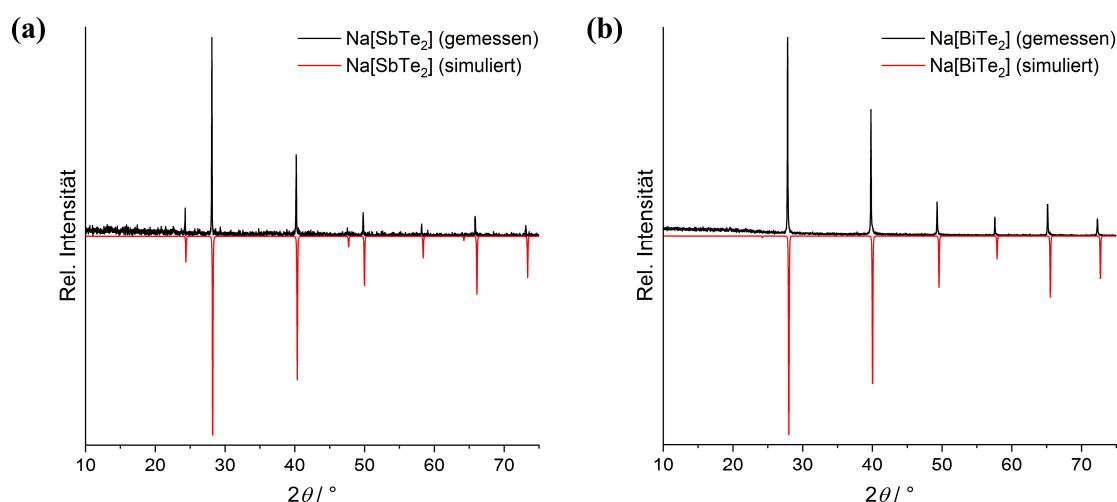


Abbildung 33: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **Q** und (b) **R** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (rot, aus SC-XRD-Daten simuliert).

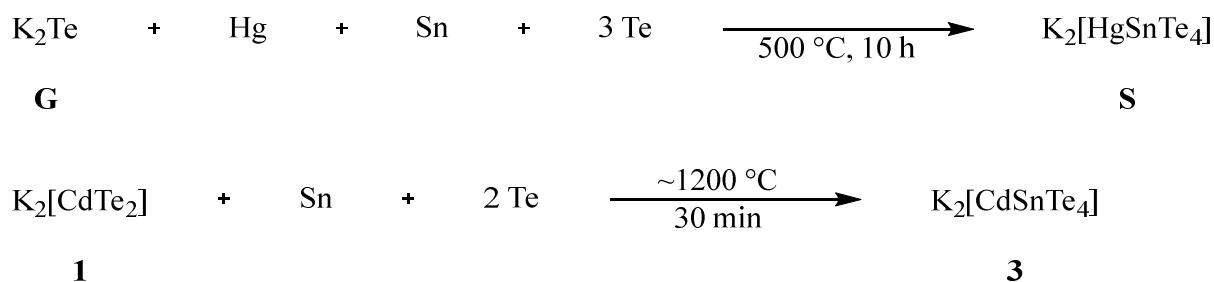
Der Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit den Referenzdiffraktogrammen bestätigt die erfolgreiche Synthese beider Verbindungen. Demnach sind beide Verbindungen laut P-XRD rein synthetisiert worden und können in Ionothermalsynthesen eingesetzt werden.

3.3.5 Darstellung quarternärer Telluridometallat-Verbindungen

Zusätzlich wurden quaternäre Zinn-basierte Verbindungen des Typs $K_2[MSnTe_4]$ ($M = Cd, Hg$) synthetisiert, um diese im Verlauf ein Ionothermalsynthesen einsetzen zu können.

Darstellung von $K_2[MSnTe_4]$ ($M = Cd, Hg$):

Die literaturbekannte Verbindung $K_2[HgSnTe_4]$ (**S**) wurde durch Vermengen von K_2Te , Sn und Te im stöchiometrischen Verhältnis in einer Kieselglasampulle bei einem definierten Temperaturprogramm im Ofen reproduziert.^[281] Das resultierende, graue Pulver wurde mittels P-XRD analysiert (Abbildung 34a). Bei $K_2[CdSnTe_4]$ (**3**) handelt es sich um eine neue Verbindung. Die analoge Verbindung $Tl_2[CdSnTe_4]$ ist bereits literaturbekannt.^[282] Die Synthese von **3** erfolgt über eine Festkörperreaktion, indem das Reaktandengemisch — $K_2[CdTe_2]$ (**1**), Sn und Te — im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:2 mit einem O_2 -Propangasbrenners zur Reaktion gebracht wird (Schema 8). Auch hier resultierte ein graues Pulver, dessen Phasenreinheit mittels P-XRD untersucht wurde (Abbildung 34b).



Schema 8: Festkörperreaktion zur Darstellung von **S** und **3**.

Wie in der Literatur beschrieben, lässt sich **S** nicht phasenrein synthetisieren,^[281] was sich auch in dieser Reproduktion bestätigte. Laut P-XRD weist der erhaltene Feststoff Verunreinigungen von den Ausgangsverbindungen auf, die Reflexe haben allerdings nur eine geringe Intensität. Die Reinheit wurde daher als ausreichend hoch angesehen und **S** für Folgereaktionen in Ionothermalsynthesen eingesetzt. Verbindung **3** ist nahezu phasenrein. Somit eignet sich die verwendete Synthesemethode zur Darstellung in reiner Form und ermöglicht die Verwendung von **3** als Startmaterial für ionothermale Behandlungen.

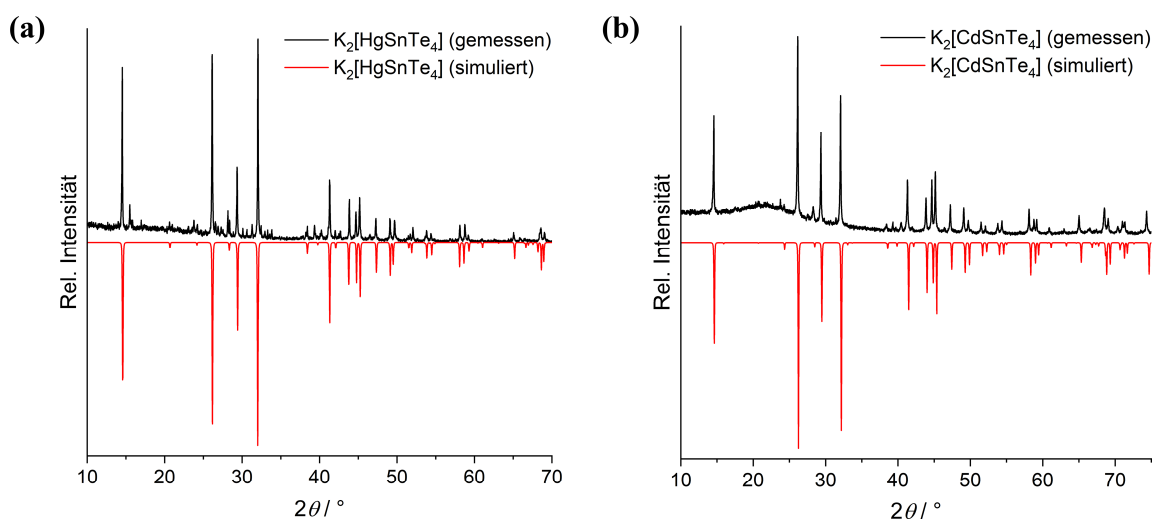


Abbildung 34: Vergleich zwischen den experimentellen Diffraktogrammen von (a) **S** und (b) **3** (schwarz) und dem Referenzdiffraktogramm der Verbindungen (aus SC-XRD-Daten simuliert; rot).

Durch eine Umkristallisation des Feststoffs von **3** über die Solvothermalmethode konnten zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle in Form von grau-schwarzen Blöcken (Abbildung 35) erhalten werden.

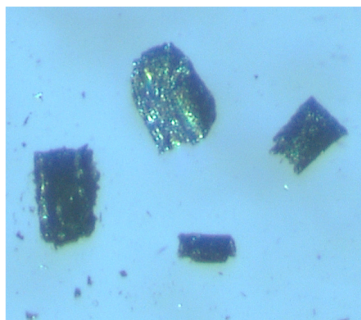


Abbildung 35: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung **3**.

Die Verbindung **3** kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem im Raumgruppentyp $\bar{I}4_2m$. Die Formeleinheit pro Elementarzelle beträgt $Z = 2$. Die Zellparameter belaufen sich auf $a = b = 8.564(6) \text{ \AA}$, $c = 7.307(5) \text{ \AA}$. Das Zellvolumen beträgt $V = 535.91(8) \text{ \AA}^3$. In Abbildung 36 ist die anionische Teilstruktur, die monomere Einheit und ein Ausschnitt aus der Elementarzelle dargestellt. Die anionische Teilstruktur, $[\text{CdSnTe}_4]^{2-}$, bildet eindimensionale Stränge, die aus alternierenden $\{\text{CdTe}_4\}$ - und $\{\text{SnTe}_4\}$ -Tetraedern bestehen, die miteinander kantenverknüpft vorliegen. Der anionische Strang verläuft dabei in Richtung der kristallographischen c -Achse und ist analog zur Struktur von SiS_2 . Zudem ist **3** isostrukturell zu $\text{K}_2[\text{HgSnTe}_4]$, $\text{Tl}_2[\text{CdSnTe}_4]$ und zur Ausgangsverbindung $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$ (**1**). Im Vergleich zu **1** lässt sich demnach der 1D-Strang von **3** als Sn-dotierter $[\text{CdTe}_2]^{2-}$ -Strang ansehen.

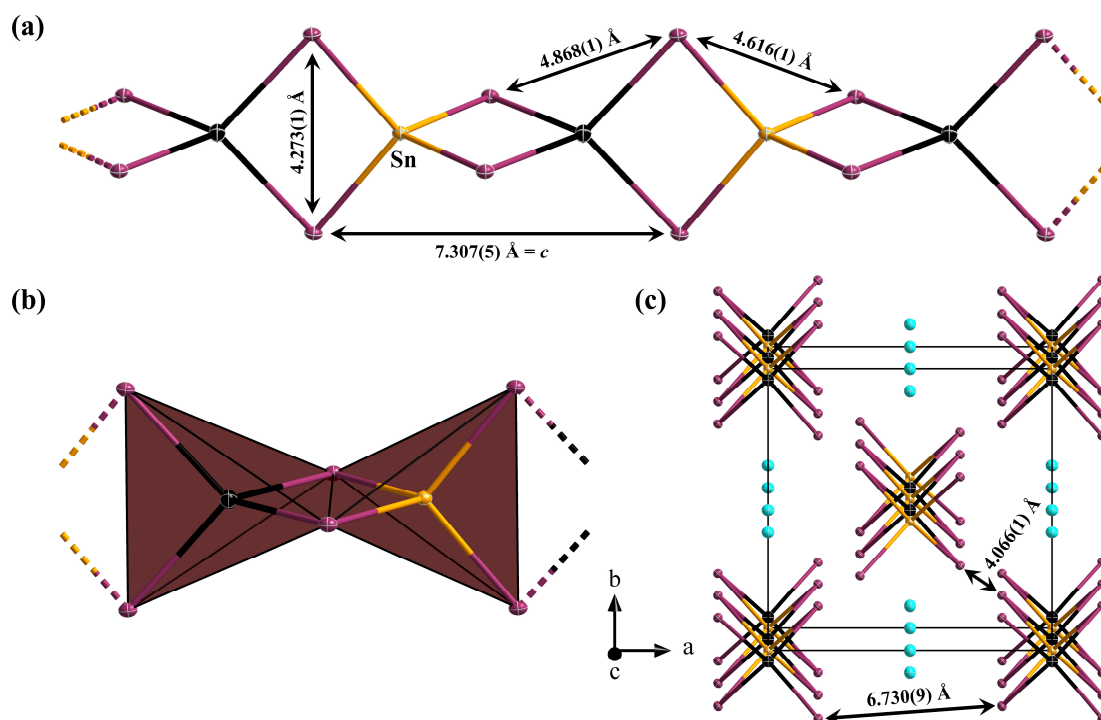


Abbildung 36: (a) Ausschnitt aus der anionischen Teilstruktur von **3**. (b) Darstellung der $\{\text{CdSnTe}_6\}$ -Einheit von **3** mit Polyederdarstellung der $\{\text{MTe}_4\}$ -Tetraeder. (c) Ausschnitt aus der Elementarzelle von **3**. Die Sn-Atome sind als orangefarbene Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche für Sn-Atome (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen).

Jeder dieser Stränge ist von vier weiteren Strängen umgeben, die gemäß der *I*-Zentrierung um eine halbe Einheitszellentranslation mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse versetzt sind. Die Te-Atome sind im Wesentlichen dicht gepackt mit $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Kontakten entlang der Kettenrichtung von $4.273(8) \text{ Å}$ – $4.868(1) \text{ Å}$ sowie $4.066(1) \text{ Å}$ – $6.730(9) \text{ Å}$ zwischen den Strängen, was dem VAN-DER-WAALS-Abstand von Te^{2-} entspricht.^[281] Die K^+ -Kationen sind zwischen den Ketten lokalisiert und weisen einen $\text{K}\cdots\text{Te}$ -Abstand von $3.607(5) \text{ Å}$ auf. Die Bindungslängen und -winkel von **3** und $\text{Ti}_2[\text{CdSnTe}_4]$ sind in Tabelle 5 aufgelistet. Im Vergleich zu $\text{Ti}_2[\text{CdSnTe}_4]$ zeigen sich lediglich geringfügige Unterschiede, die durch die unterschiedlichen Kationen und der Elektronegativitätsdifferenz zustande kommen. So ist der 1D-Strang in **3** durch leicht verlängerte $\text{Te}\cdots\text{Te}$ - und $\text{Cd}\cdots\text{Sn}$ -Kontakte etwas gestreckter und innerhalb der Elementarzelle sind diese weniger dicht gepackt als in $\text{Ti}_2[\text{CdSnTe}_4]$. Dies zeigt sich auch darin, dass das Zellvolumen in **3** leicht größer ist als von $\text{Ti}_2[\text{CdSnTe}_4]$.^[282]

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **3**, im Vergleich zu denen der literaturbekannten Verbindungen $\text{Tl}_2[\text{CdSnTe}_4]$.^[282]

Parameter	3	$\text{Tl}_2[\text{CdSnTe}_4]$ ^[282]
$d(\text{Cd}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.865(7)	2.871(6)
$d(\text{Sn}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.758(7)	2.774(6)
$d(\text{Te}\cdots\text{Te}) / \text{\AA}$	4.066(1)– 4.868(1)	3.955(1)– 4.623(9)
$d(\text{Cd}\cdots\text{Sn}) / \text{\AA}$	3.654(3)	3.609(3)
$\angle(\text{Te}-\text{Cd}-\text{Te}) / ^\circ$	96.44(2)– 116.35(2)	98.19(1)– 115.39(2)
$\angle(\text{Te}-\text{Sn}-\text{Te}) / ^\circ$	101.51(2)– 113.59(2)	102.90(1)– 112.86(2)
$\angle(\text{Cd}-\text{Te}-\text{Sn}) / ^\circ$	81.02(2)	79.46(2)

Auch die opto-elektronischen Eigenschaften von **S** und **3** wurden untersucht. Die UV-Vis-Absorptionsspektren beider Verbindungen sind in Abbildung 37 dargestellt. Während **S** eine Bandlücke von 0.82 eV aufweist, zeigt **3** eine leicht hypsochrome Verschiebung von 0.95 eV. Die bathochrome Verschiebung ist konsistent mit der Beteiligung schwererer Homologe in Verbindung **S**. Verglichen mit **1** (2.77 eV) verschiebt sich durch den Einbau von Sn-Atomen die Bandlücke von **3** stark bathochrom. Verglichen mit CdTe (1.50 eV^[279]) und SnTe₂ (0.60–0.70 eV^[283]) befindet sich die Bandlücke von **3** zwischen den beiden Metalltelluriden.

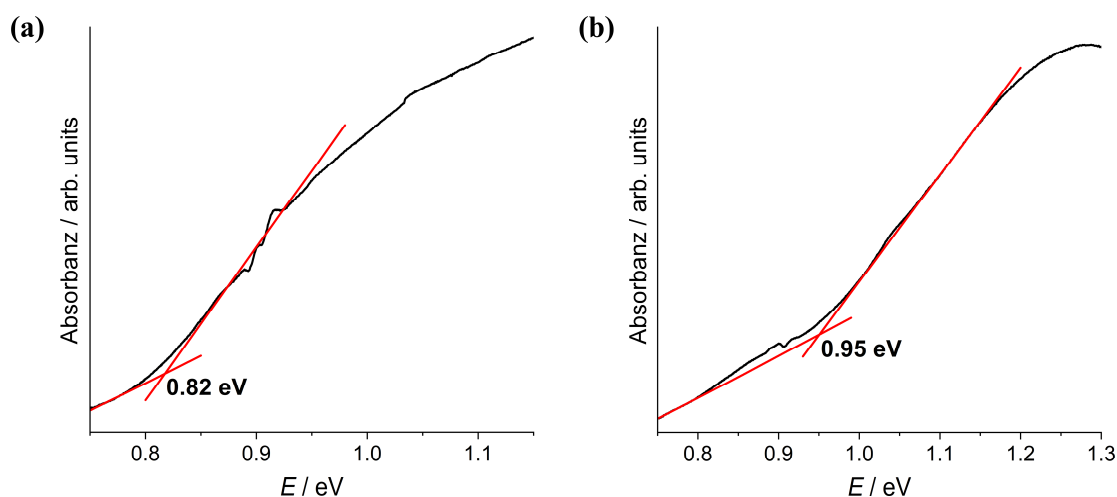


Abbildung 37: UV-Vis Absorptionsspektrum von (a) **S** und (b) **3**.

Zur Überprüfung der Zusammensetzung von **3** wurde μ -XRF an Kristallen durchgeführt. Die erhaltenen Werte verglichen mit den berechneten Werten sind in Tabelle 6 dargestellt. Die experimentellen Werte stimmen in guter Näherung mit den berechneten Werten überein.

Tabelle 6: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **3** mit den berechneten.

Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
K / K-Serie	23.52	25.00	1.89 / 2.00
Cd / L-Serie	11.75	12.50	0.94 / 1.00
Sn / L-Serie	13.58	12.50	1.09 / 1.00
Te / L-Serie	51.15	50.00	4.09 / 4.00

3.4 Ionothermalreaktionen

Im Folgenden werden die im Rahmen ionothermalen Umsetzungen erhaltenen Telluridometallat-Verbindungen näher diskutiert. Vorangegangene Arbeiten von DONSBACH zeigten, dass $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) sowohl für die Synthese von Verbindungen mit kleinen, diskreten Anionen — wie in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$ — als auch für den Aufbau von eindimensionalen, Fünfring-basierten Polymerstrukturen — wie in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ — geeignet ist.^[135] Die Länge der Alkylkette am Imidazoliumkation hat erheblichen Einfluss auf die Ausdehnung der Anionen, je länger, desto größer sind die anionischen Einheiten.^[266] Eine unerwartete Reaktivität wurde beim Einsatz von ILs mit mittellangen Alkylketten — $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 6, 8$) — beobachtet. Der neuartige Cluster in $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeMe})_2]$ ($m = 6, 8$) wurde vom Kation der ionischen Flüssigkeit (IL) an den terminalen Te-Atomen methyliert.^[141] Darüber hinaus ermöglichten langkettige ILs, wie $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 10, 12$), die Synthese von Verbindungen mit einem rein anorganischen strukturellen Analogon der organischen Porphyrinstruktur: $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ ($m = 10, 12$). Letztere Verbindungen zeichnen sich zusätzlich durch lamellare Kristallstrukturen aus (*vide infra*), bedingt durch die langen Alkylketten am Imidazoliumkation.^[136]

In meiner Masterarbeit sollten die Ausgangsverbindungen **K**, **M** und **L** in neuen ILs jenseits von $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})^+$ -basierten Imidazoliumkationen eingesetzt und resultierende Reaktionsprodukte umfassend charakterisiert werden. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden schließlich weiterführende Untersuchungen dieser Umsetzungen durchgeführt. Darüber hinaus kamen die

neuen Verbindungen $K_x[Cd_yTe_z]$, $Na[MTe_2]$ ($M = Sb, Bi$) und $K_2[MSnTe_4]$ ($M = Cd, Hg$) erstmalig als Präkursoren in Ionothermalsynthesen zum Einsatz. Ihre Reaktivität sollte mit der der etablierten Telluridomerkurat-Präkursoren $A_x[Hg_yTe_z]$ ($A = Na, K$) verglichen werden. Abschließend sollte durch die Kombination unterschiedlicher Präkursoren sowie durch Zusatz und Variation verschiedener Additive — Salze und Metallchalkogenide der Übergangsmetall- oder Hauptgruppenelemente — der Zugang zu Verbindungen mit neuartigen ternären Anionenstrukturen ermöglicht werden.

3.4.1 Umsetzungen mit langkettigen Ionischen Flüssigkeiten

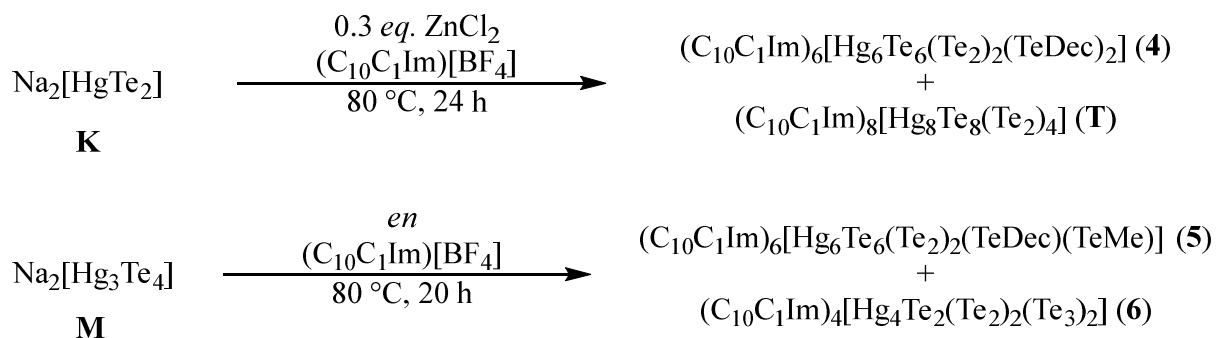
Zunächst werden die Verbindungen vorgestellt, die sich in ILs mit langen Alkylketten, $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16$), synthetisieren lassen. Die Anionen der resultierenden Verbindungen lassen sich in drei verschiedene Typen unterteilen: diskrete Cluster mit $[Hg_4Te_2(Te_2)_2]$ -Kerngerüst (**4–6**); porphyrinartige Cluster, $0D-[Hg_8Te_8(Te_2)_4]^{8-}$ (**T, W, 7, 8**); und eindimensionale, Sechsring-basierte Substrukturen, $1D-[Hg_3Te_4]^{2-}$ (in **9–12**). Im Folgenden werden die Synthesen und Strukturen der Verbindungen sowie deren spektroskopische Eigenschaften im Detail beschrieben.

Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_x[Hg_yTe_z]$ (**4–6**):

Synthesen:

Schema 9 veranschaulicht die Synthesen der Verbindungen $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)_2]$ (**4**), $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$ (**5**) und $(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (**6**). Diese Verbindungen entstehen durch Umsetzung von $Na_2[HgTe_2]$ (für **4**) bzw. $Na_2[Hg_3Te_4]$ (für **5** und **6**) mit der IL $(C_{10}C_1Im)[BF_4]$. Die Synthese von **4** erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie jene des porphyrinartigen Clusteranions, $(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**T**).^[136] In einer ersten Variation der Reaktionsbedingungen wurde $Na_2[HgTe_2]$ zusammen mit einer geringen Menge der LEWIS-Säure $ZnCl_2$ (0.3 *eq.*) als Additiv umgesetzt. Ohne Zusatz von $ZnCl_2$ entsteht lediglich **T** als Hauptprodukt, während **4** nur in geringer Ausbeute (< 5%) gebildet wird. Die Anwesenheit von $ZnCl_2$ hingegen führt zur Kristallisation von **4** mit deutlich besserer Kristallqualität und erhöhter Ausbeute (~60%). Vermutlich unterstützen die LEWIS-sauren Zn^{2+} -Ionen die Rekonstruktion des Hg–Te-Gerüsts, indem sie die 1D-Kette von $Na_2[HgTe_2]$ (**K**) brechen und die Entstehung des molekularen Anions in **4** begünstigen.

Wird alternativ $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**M**) mit geringen Mengen der Base *en* kombiniert, bilden sich simultan die Verbindungen **5** und **6** (Schema 9). Zusätzlich kristallisiert die Verbindung mit dem porphyrinartigen Cluster **T**. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist Verbindung **6**. Die Ausbeute der Verbindungen **5** und **T** ist so gering, dass sie sich mit P-XRD nicht nachweisen lassen (Abbildung 43). SC-XRD ist nach sorgfältiger Mikroskopie allerdings möglich.



Schema 9: Ionothermalreaktionen zur Darstellung von **4** und **T** ausgehend von **K**, sowie **5** und **6** ausgehend von **M**.

Kristallstrukturen:

Sowohl **4** als auch **5** kristallisieren in Form dünner, plättchenförmiger bräunlicher Kristalle im triklinen Kristallsystem; **4** (Abbildung 38a) im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ und **5** (Abbildung 38b) im Raumgruppentyp $P1$ mit $Z = 1$. Verbindung **6** wurde in Form schwarzer plättchenförmiger Kristalle (Abbildung 38c) erhalten und kristallisiert auch im triklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die entsprechenden Zellparameter dieser Verbindungen sind in Tabelle 7 aufgelistet.

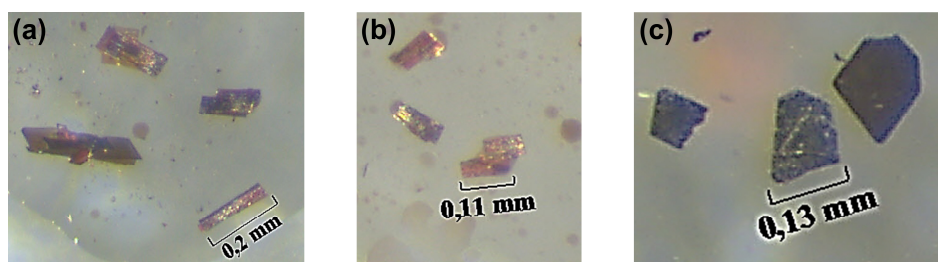


Abbildung 38: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) **4**, (b) **5** und (c) **6**.

Tabelle 7: Zellparameter der Verbindungen **4–6**.

Zellparameter	4	5	6
$a / \text{\AA}$	10.155(1)	10.089(2)	13.569(3)
$b / \text{\AA}$	11.626(1)	11.551(2)	17.115(3)
$c / \text{\AA}$	29.744(1)	28.490(6)	18.046(3)
$\alpha / ^\circ$	80.027(9)	92.527(2)	90.060(2)
$\beta / ^\circ$	89.183(1)	93.201(9)	93.282(1)
$\gamma / ^\circ$	82.447(8)	96.801(7)	100.555(1)
$V / \text{\AA}^3$	3428.22(7)	3287.31(1)	4112.93(1)
Z	1	1	2

Die anionische Teilstruktur von **4** und **5**, $[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeR})_2]^{6-}$ ($\text{R} = \text{Me}$ und/oder Dec), entspricht dem zuvor beschriebenen Cluster in $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeMe})_2]$ ($m = 6, 8$; **U**; vgl. Abschnitt 1.3.2). Letztere Verbindung wurde durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) in ILs mit kürzeren Alkylketten, $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 6, 8$), erhalten und stellt das erste durch ILs organisch-derivatisierte (hier: methylierte) Telluridomerkurat-Clusteranion dar.^[141] In **4** sind beide terminalen Te-Atome homoleptisch decyliert (Abbildung 39a), in **5** ist im Clusteranion heteroleptisch ein terminales Te-Atom methyliert und das andere decyliert (Abbildung 39b). Immer ist das Imidazoliumkation der IL das Alkylierungsreagenz. Besonders bemerkenswert ist der heteroleptisch derivatisierte Cluster in **5**, da er den ersten bekannten Fall einer simultanen Übertragung beider Alkylsubstituenten darstellt. Die geringe Ausbeute von **5** lässt erahnen, dass die Übertragung der Methylgruppe weniger begünstigt ist.

Die anionische Teilstruktur von **6** wurde erstmals in $[\text{nBu}_4\text{N}]_4[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ beschrieben.^[284] Das Anion in **6** kristallisiert jedoch mit $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})^+$, was zur Ausbildung einer lamellaren Kristallstruktur führt. $[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]^{4-}$ ist das rein anorganische Analogon zu den Clustern in **4** und **5**. Die strukturelle Analogie ergibt sich aus dem gleichen Kerngerüst $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$. In **6** sind die beiden endständigen $[\text{HgTe}_2(\text{TeR})]$ -Einheiten formal durch zwei Tritellurid-Einheiten (Te_3^{2-}) ersetzt. Somit stellt **6** einen inversionssymmetrischen Cluster mit hohem Polytellurid-Anteil dar, aufgebaut aus je zwei Te^{2-} -, Te_2^{2-} - und Te_3^{2-} -Einheiten, die insgesamt an vier Hg^{2+} -Ionen koordinieren (Abbildung 39c). Die Bildung von Polytellurid-Einheiten innerhalb der Anionenstrukturen von Verbindungen **4–6** — und auch nachfolgende Cluster — lassen sich auf Teiloxidationen durch die ILs (höchstwahrscheinlich aufgrund von Verunreinigungen oder $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Resten darin) begründen.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **U**, **V** und **4–6** sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Sowohl die Hg–Te-, als auch die Te–Te- und Te–C-Bindungslängen in **4**, **5** und **U** unterscheiden sich nur marginal; das Gleiche gilt für die Bindungswinkel.^[141] Die größere Variationsbreite der Bindungslängen in **5** ist teilweise auf die Fehlordnung innerhalb der Kristallstruktur zurückzuführen. Auch alle Bindungslängen und -winkel im Cluster **6** stimmen gut mit denen des Anions in **V** überein.^[142]

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionen im Festkörper von **4**, **5** und **6**, verglichen mit denen von **U** und **V**, die literaturbekannt sind.

Parameter	4	5	U ^[141]	6	V ^[142]
$d(\text{Hg–Te}) / \text{\AA}$	2.667(2)– 2.795(2)	2.665(3)– 2.800(2)	2.654(4)– 2.814(3)	2.700(7)– 2.729(7)	2.713(4)– 2.717(3)
$d(\text{Hg–}\{\text{Te}_2\}) / \text{\AA}$	2.936(2)– 2.960(2)	2.925(3)– 2.989(3)	2.940(1)– 2.949(1)	2.889(8)– 3.029(8)	2.931(3)– 2.984(4)
$d(\text{Te–Te}) / \text{\AA}$	2.740(2)	2.727(3)– 2.742(3)	2.734(1)	2.710(9)– 2.744(8)	2.719(4)– 2.739(4)
$d(\text{Te–C}) / \text{\AA}$	2.130(4)	2.130(2)– 2.230(3)	2.174(3)– 2.187(5)	-	-
$d(\text{Hg–}\{\text{Te}_3\}) / \text{\AA}$	-	-	-	2.744(8)– 2.801(7)	2.777(3)– 2.794(4)
$\angle(\text{Hg–Te–Te}) / ^\circ$	100.41(7)– 103.61(6)	99.70(8)– 104.26(1)	101.10(4)– 102.54(4)	95.37(2)– 104.02(2)	95.48(9)– 101.87(1)
$\angle(\text{Te–Hg–Te}) / ^\circ$	90.99(6)– 136.32(7)	91.51(7)– 137.01(1)	92.02(3)– 136.85(1)	93.15(2)– 134.12(2)	93.01(9)– 130.22(9)
$\angle(\text{Hg–Te–Hg}) / ^\circ$	83.57(5)– 101.37(5)	82.77(7)– 100.91(9)	83.18(3)– 100.79(2)	81.36(2)– 87.67(2)	83.21(9)– 86.63(9)
$\angle(\text{Hg–Te–C}) / ^\circ$	108.20(1)	95.58(8)– 106.69(6)	96.70(1)– 97.80(7)	-	-
$\angle(\text{Te–Te–Te}) / ^\circ$	-	-	-	106.30(3)– 108.66(3)	105.25(1)

In allen Clustern weisen die Hg-Atome des Kerngerüsts eine ähnlich verzerrte, tetraedrische Koordination — $\{\text{HgTe}_4\}$ — auf ($\tau_4 = 0.87$ – 0.89 in **4** und **5**, $\tau_4 = 0.84$ – 0.89 in **U**,^[141] $\tau_4 = 0.81$ – 0.88 in **6** und $\tau_4 = 0.83$ in $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ (**V**);^[142] τ_4 gibt die strukturelle Abweichung einer Anordnung einer idealen Tetraederckoordination, $\tau_4 = 1$; oder einer

quadratisch-planaren Koordination, $\tau_4 = 0$;[285] an). Die in **4** und **5** zusätzlich auftretenden zwei endständigen trigonal-planaren $[\text{HgTe}_2(\text{TeR})]^{3-}$ -Einheiten ($\text{R} = \text{Me}$ und/oder Dec) haben Winkelsummen von $\geq 359.99(5)^\circ$ in **4** und **5** bzw. $\geq 359.35(2)^\circ$ in **U**.^[141] Die Einführung organischer Substituenten an den Clustern in **4**, **5** und **U** führt zu einer Reduktion der Gesamtladung auf -6 eines hypothetischen, bislang nicht bekannten Clusters $[\text{Hg}_6\text{Te}_8(\text{Te}_2)_2]^{8-}$. In Verbindung **6** weist das Anion eine noch geringere Ladung von -4 auf. Dies ist auf den formalen Ersatz der organisch-substituierten $[\text{HgTe}_2(\text{TeR})]^{3-}$ -Einheiten ($\text{R} = \text{Me}$ und/oder Dec) durch die zwei Polytellurid-basierten Te_3^{2-} -Fragmente zurückzuführen. Verbindung **6** ist ein seltener Fall, in dem ein Cluster unter ionothermalen Bedingungen gebildet wird, der zuvor in lösungsbasierten Synthesen zugänglich war, wie etwa in $[\text{nBu}_4\text{N}]_4[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ und $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ (**V**).^[142,284]

Die $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen besetzen den freien Raum zwischen den anionischen Clustern in den Kristallstrukturen aller drei Verbindungen. Sie dienen dem Ladungsausgleich und führen zugleich zur Ausbildung der lamellaren Kristallstruktur: die Schicht aus Clusterkernen und Imidazoliumringen wechselt sich mit der Schicht bestehend aus den Alkylketten der Cluster und der Gegenionen ab. In **U** ist die lamellare Anordnung aufgrund der kleinen Methylsubstituenten nicht zu beobachten.

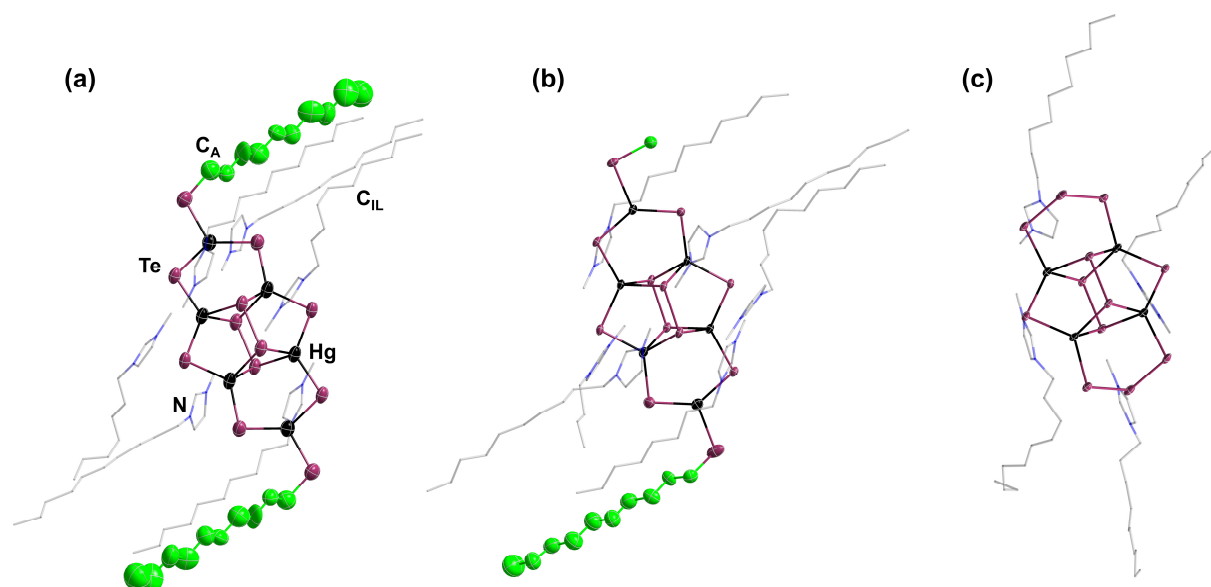


Abbildung 39: Molekülstrukturen der Anionen in (a) **4** und (b) **5** zusammen mit den jeweils sechs nächstgelegenen Gegenionen (in halbtransparent dargestellt). (c) Molekülstruktur des Anions in **6** zusammen mit den vier nächstgelegenen Gegenionen (in halbtransparent dargestellt). Die Metallatome (hier: Hg) sowie Te-Atome und C-Atome der organischen Substituenten am Cluster sind als Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % und die Kationen sind der Übersichtlichkeit halber in „Wires/Sticks“ Modus dargestellt. Farbcode: Metallatome (hier: Hg) = schwarz und Te = lila, C_A (C-Atome im Anion) = hellgrün, C_IL (C-Atome im Kation) = grau, N = blau. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen).

Das Clusteranion in **4** liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, wohingegen dies bei **5** aufgrund des asymmetrischen Substitutionsmusters nicht der Fall ist. Diese Asymmetrie geht zudem mit einer weniger symmetrischen Anordnung der Gegenionen einher. Trotz dieser Unterschiede weisen die Hg–Te-Substrukturen in beiden Clustern eine hohe, idealisierte D_{2h} -Symmetrie auf. Alle schweren Atome — mit Ausnahme derjenigen in den Te_2^{2-} -Einheiten — befinden sich in einer Ebene. Die Alkylgruppen der Clusteranionen in **4** und **5** liegen nicht in dieser Ebene — im Gegensatz zur relativen Ausrichtung der beiden Methylgruppen im Anion von Verbindung **U** (siehe Abbildung 40).

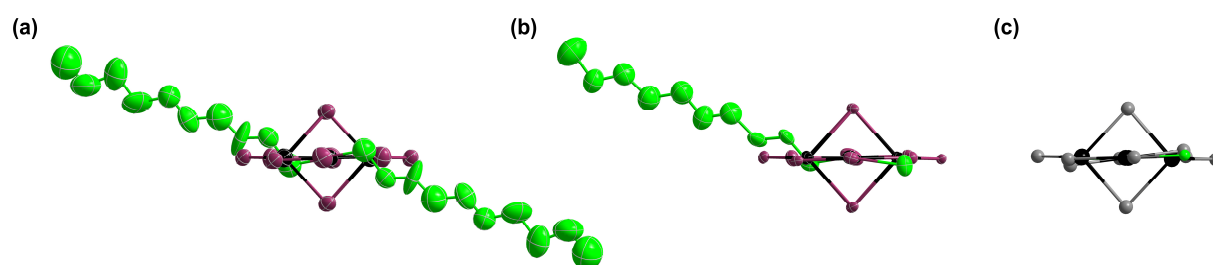


Abbildung 40: Molekülstrukturen der anionischen Substrukturen von (a) **4**, (b) **5** und (c) **U**, gesehen entlang der $\text{Te}_{\text{terminal}} \cdots \text{Te}_{\text{terminal}}$ -Achse.

Die $2 \times 2 \times 2$ -Superzellen (Abbildung 41 mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse) veranschaulichen die lamellaren Kristallstrukturen der Verbindungen **4** und **5**, in denen polare und unpolare Schichten alternierend angeordnet sind. Durch effiziente VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den langen Alkylketten bilden sich derartige lamellare Schichtstrukturen bevorzugt. Die Anionen sind hierbei von jeweils sechs Imidazoliumringen umgeben. In der verzahnten unpolaren Schicht wechselwirken die Alkylgruppen — hauptsächlich Decylsubstituenten — der Anionen $[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeR})_2]^{6-}$ ($\text{R} = \text{Me}$ und/oder Dec) mit den langkettigen Alkylsubstituenten der $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen über VAN-DER-WAALS-Interaktionen. Im Vergleich zu anderen Verbindungen, wie zum Beispiel **T**, in denen die unpolaren Schichten ausschließlich von den Kationen gebildet werden, sind die VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen in **4** und **5** aufgrund einer weniger regelmäßigen und nicht-äquidistanten Anordnung der Alkylketten schwächer.^[136]

Allgemein eignen sich lamellare Kristallstrukturen für die Exfoliation von Kristallen und zur Herstellung von Monolagen. Mechanische Exfoliationsversuche mittels Klebestreifen verliefen bislang erfolglos. Lösungsmittelbasierte Methoden werden derzeit untersucht, wobei die hohe anionische Ladung und Empfindlichkeit der Verbindungen eine Herausforderung für die Dispergierung darstellt. Diese Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Die anionische Teilstruktur des Anions in **6** entspricht weitgehend der des Anions in **V**. Verbindung **6** hat jedoch im Vergleich zu **V** durch die alternierenden polaren und unpolaren Schichten auch einen lamellaren Aufbau, wie die $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle (Abbildung 41) zeigt. Das $[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]^{4-}$ -Anion ist dabei von Imidazoliumringen umgeben (polare Schicht), während die unpolare Schicht ausschließlich aus den Alkylketten der Kationen gebildet wird. In **6** sind die Decylketten der Gegenionen jedoch deutlich unregelmäßiger angeordnet, was sich in einer Verkürzung der kristallographischen b -Achse äußert.

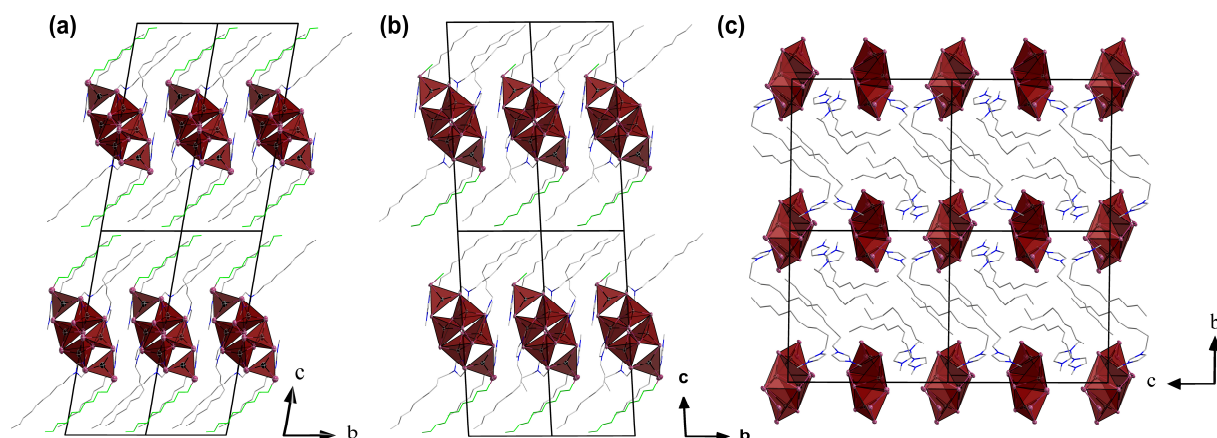


Abbildung 41: Darstellung von $2 \times 2 \times 2$ -Superzellen der Kristallstrukturen der Verbindungen (a) **4**, (b) **5** und (c) **6**, betrachtet mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse zur Veranschaulichung und zum Vergleich ihrer lamellaren Kristallstrukturen. Die primären Hg–Te-Strukturbausteine sind als rote, halbtransparente Polyeder dargestellt. Die Alkylketten an den Anionen sind in grün, die an den Kationen sind in grau dargestellt.

Die Zwischenschichtabstände^[286,287] — Abstände zweier benachbarter polarer Schichten — von **4–6** und **T** (Abbildung 42) sind unterschiedlich groß, obwohl alle vier Verbindungen Decylketten an den Imidazoliumkationen besitzen: 17.7 Å in **T**,^[136] 17.1 Å in **4**, 15.8 Å in **5** und 9.55 Å in **6**. Der erste Grund sind die Diederwinkel in den Decylgruppen. Betragen alle Diederwinkel 180° sind die Alkylketten maximal gestreckt. Je mehr die Diederwinkel davon abweichen, desto geringer ist die Streckung entlang der Kette und desto kürzer der Abstand zwischen den Schichten. Der zweite Grund ist der Winkel den die als Stab idealisierte Alkylkette zur Anionenschicht einnimmt. Bei 90° wäre der Abstand maximal. Je kleiner der Winkel, desto geringer der Schichtabstand. Der dritte Grund ist die gegenseitige Durchdringung der Alkylketten. Je mehr die Alkylketten gegenüberliegender Moleküle ineinander verzahnt sind, desto kleiner ist wiederum der Schichtabstand.

In **4** und **5** bilden die Alkylketten Doppelschichten ohne Verzahnung mit Abständen dieser Schichten 2.84 Å in **4** und 1.14 Å in **5**. Die Ketten sind in beiden Verbindungen gestreckt, sodass der verringerte Abstand hauptsächlich von der Abweichung von den 90° aus Grund zwei

herrührt. Die Schichten rücken näher zusammen. Die Abnahme des Zwischenschichtabstands von **4** zu **5** korreliert mit dem partiellen Austausch der Decylgruppen am Cluster durch Methylgruppen, wodurch eine dichtere Packung ermöglicht wird.

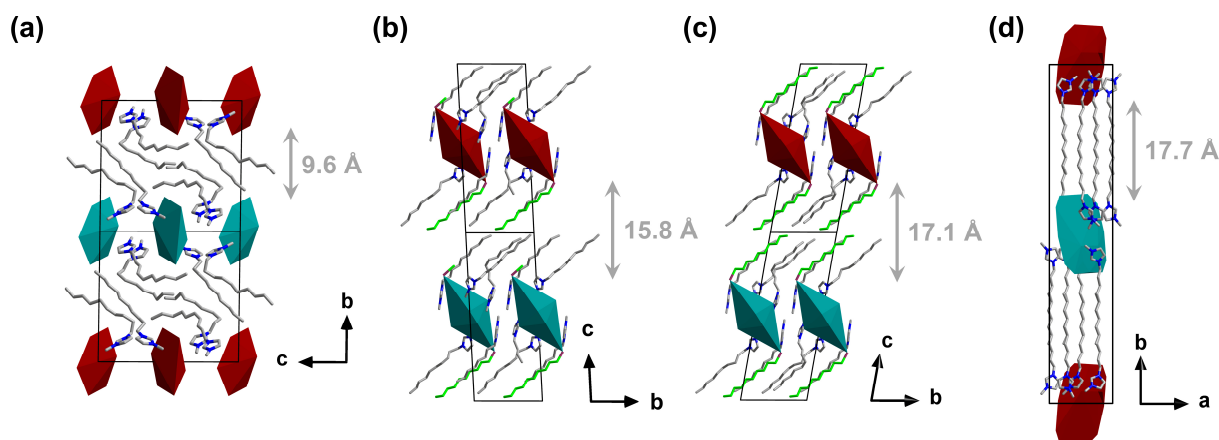


Abbildung 42: Vergleich der zunehmenden Zwischenschichtabstände in den lamellaren Strukturen der Verbindungen (a) **6**, (b) **5**, (c) **4** und (d) **T**. Die anionischen Substrukturen sind vereinfacht in Polygonarstellung wiedergegeben, wobei zwei verschiedene Farben unterschiedlicher Schichten kennzeichnen. Die organischen Substituenten sowie die Kationen sind in „Wires/Sticks“ Modus abgebildet.

Der geringste Zwischenschichtabstand wird in **6** beobachtet, was auf das Fehlen langer Alkylketten am Cluster und die damit einhergehende geringere Anzahl an Atomen in der Elementarzelle zurückzuführen ist. Zudem trägt die unregelmäßige Orientierung der Decylketten der Gegenionen auch zur Verringerung des Abstands bei. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die unterschiedlichen Clustertypen einen erheblichen Einfluss auf die Art der lamellaren Anordnung der Kationen haben und unterstreichen die strukturelle Variabilität und Flexibilität dieser Verbindungsklasse.

Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD):

P-XRD wurde an den Reaktionsprodukten aus den Ampullen zu den Verbindungen **4** (Abbildung 43a) sowie dem Gemisch aus **5** und **6** (Abbildung 43b) durchgeführt. Für **4** stimmen die experimentellen und simulierten Beugungsmuster weitgehend überein. Geringfügige Abweichungen lassen sich auf die unterschiedlichen Messtemperaturen (P-XRD bei Raumtemperatur, SC-XRD bei 100 K) sowie auf Textureffekte aufgrund der plättchenförmigen Kristallmorphologie zurückführen. Diese führen zu Vorzugsorientierungen, was sich in fehlenden Reflexen oder abweichenden Intensitäten äußern kann. Einige zusätzliche Reflexe bei 2θ von etwa 6° , 10° und 23° stammen von Spuren der co-kristallisierten Verbindung **T**, die nicht vollständig entfernt werden konnte. Der erhöhte Untergrund im Diffraktogramm ist auf

anhaftende IL am kristallinen Rückstand zurückzuführen und sorgt für einen leicht amorphen Anteil (Abbildung 43a).

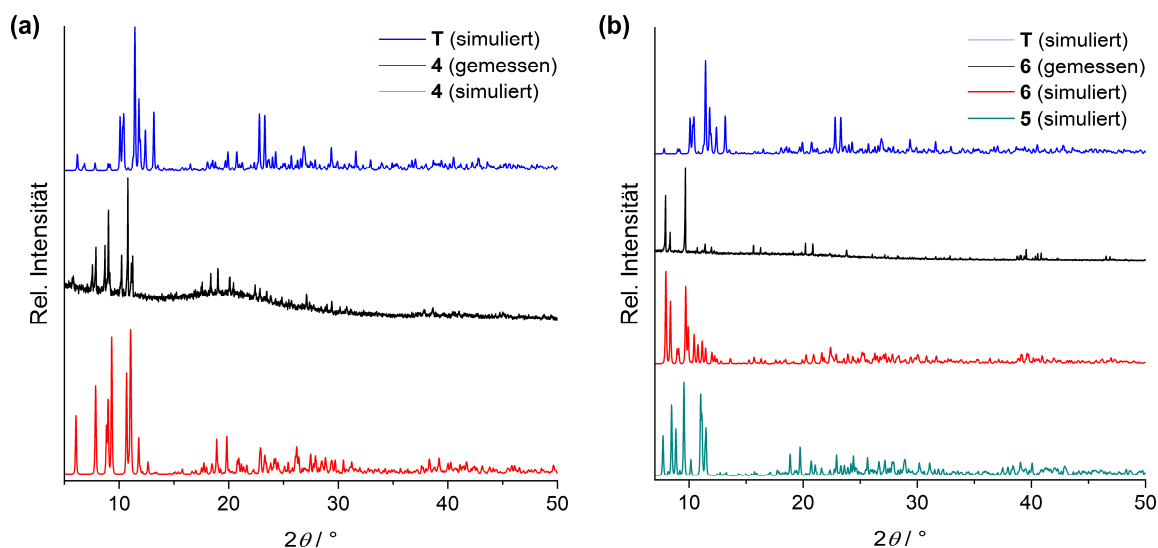


Abbildung 43: (a) Experimentelles Diffraktogramm von Verbindung **4** (schwarze Linie) im Vergleich zu dem aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm von **4** (rote Linie) und **T** (blaue Linie). (b) Experimentelles P-XRD-Diffraktogramm der Produktmischung, die die Verbindungen **5**, **6** und **T** enthält (schwarze Linie), im Vergleich zu den simulierten Referenzdiffraktogrammen von **6** (rote Linie), **5** (grüne Linie) und **T** (blaue Linie).

Das Diffraktogramm des Produktgemisches aus **5** und **6** wurde mit dem aus den SC-XRD Daten simulierten Referenzdiffraktogramm von **6** (gemessen bei Raumtemperatur) verglichen. Der Vergleich zeigt, dass **6** als einzige kristalline Phase eindeutig nachweisbar ist und somit das Hauptprodukt der Reaktion darstellt, während die simulierten Diffraktogramme von **T** und **5** (Abbildung 43b) keine Übereinstimmung mit den experimentellen Diffraktogrammen zeigen. Geringfügige Unterschiede, wie fehlende Reflexe oder veränderte Intensitäten, sind hierbei auf die plättchenförmige Kristallmorphologie (Textureffekt/Vorzugsorientierung) zurückzuführen.

Schwingungsspektren und optische Absorptionseigenschaften:

Zur weiteren Charakterisierung sowie zur genaueren Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Molekül- und Kristallstrukturen auf die opto-physikalischen Eigenschaften wurden Schwingungsspektroskopie (IR- und Raman-Spektroskopie) sowie UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt. Der Fokus dieser Analysen lag auf dem Vergleich zwischen Verbindung **4**, dessen Clusteranion organische Substituenten aufweist, und Verbindung **6** mit rein anorganischer Anionenstruktur. Aufgrund der geringen Ausbeute von Verbindung **5** und deren Co-Kristallisation mit **6** war eine Analyse dieser Verbindung in reiner Form nicht möglich.

Die IR-Spektren (Abbildung 44a), die an pulverisierten Kristallen der Verbindungen **4** (schwarze Linie) und **6** (rote Linie) aufgenommen wurden, zeigen insgesamt ähnliche Schwingungsmoden, unterscheiden sich jedoch in ihren relativen Intensitäten. Diese Unterschiede lassen sich auf geringe Variationen in den Bindungslängen, Unterschiede in der Symmetrie der Clusterkerne sowie auf die organische Substitution in **4** im Vergleich zu den reinen Tritellurid-Einheiten in **6** zurückführen. Die Banden im Bereich von $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ sowie bei etwa 1500 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} lassen sich den C–H-Valenzschwingungen und den Ringschwingungen der Imidazoliumkationen zuordnen. Unterhalb von 1000 cm^{-1} treten weitere Banden auf, die den C–H-Deformationsschwingungen entsprechen. Besonders hervorzuheben ist die im IR-Spektrum von **4** bei 551 cm^{-1} beobachtete Bande, die den Te–C-Streckschwingungen zugeordnet werden kann. Diese fehlt im Spektrum von **6** und bestätigt die organische Substitution an den Enden des $[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$ -Clusterkerns. Ein Vergleich mit den Literaturwerten für Me_2Te (504 cm^{-1}) und $t\text{Bu}_2\text{Te}$ (498 cm^{-1}) zeigt eine gute Übereinstimmung — die leichten Verschiebungen lassen sich auf unterschiedliche Koordinationsumgebungen und Te–C-Bindungslängen zurückzuführen.^[288] Eine charakteristische Bandengruppe bei etwa 420 cm^{-1} , die ausschließlich im Spektrum von **6** auftritt, weist auf Schwingungen der Tritellurid-Einheiten hin, welche an den Clusterkern gebunden sind. Insgesamt bieten die IR-Spektren somit ein zuverlässiges „fingerprint“-Kriterium zur Differenzierung zwischen rein anorganischen und organisch-derivatisierten Telluridomerkurat-Clustern.

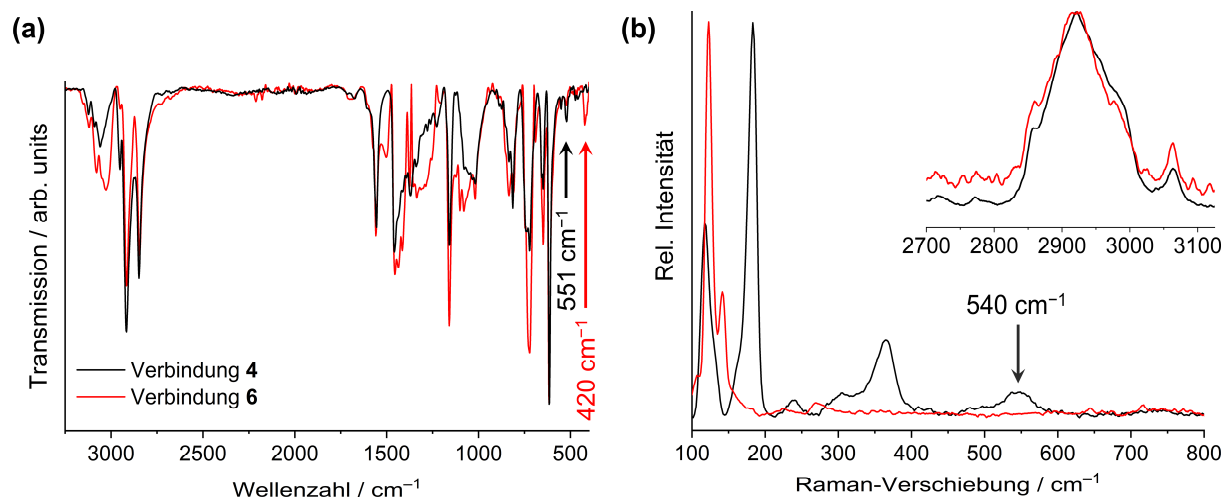


Abbildung 44: (a) IR-Spektrum von **4** (schwarz) und **6** (rot) sowie (b) Raman-Spektrum von **4** (schwarz) und **6** (rot).

Ergänzende Informationen zur organischen Derivatisierung liefert das Raman-Spektrum (Abbildung 44b, schwarze Linie) aufgenommen an Kristallen von **4**. Es zeigt die typischen

Signalgruppen des Clustergerüsts im Bereich von 100 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} . Ein vergleichbares Muster zeigt sich auch im Raman-Spektrum von **6** (Abbildung 44b, rote Linie), wobei kleine Unterschiede auf die unterschiedlichen Clustertypen und Koordinationsumgebungen zurückzuführen sind. So tritt in **4** eine Bande bei 183 cm^{-1} sowie eine weitere bei 364 cm^{-1} auf, die im Spektrum von **6** fehlen. Umgekehrt zeigt das Spektrum von **6** eine Bande bei 142 cm^{-1} , die in **4** nicht beobachtet wird und der Te_3^{2-} -Einheit zugeordnet werden kann. Die beiden Banden bei 118 cm^{-1} und 240 cm^{-1} in **4** treten im Spektrum von **6** leicht verschoben auf (bei 122 cm^{-1} und 269 cm^{-1}) und lassen sich dem $[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$ -Clusterkern zuweisen. Darüber hinaus tritt in **4** eine Bandengruppe bei 540 cm^{-1} auf, die den Te–C-Bindungen zugeordnet werden kann und in **6** nicht beobachtet wird. Diese Beobachtungen stimmen auch in guter Näherung mit Literaturdaten überein.^[288] Die Bandengruppe im Bereich um 2900 cm^{-1} tritt in beiden Verbindungen auf und lässt sich den Schwingungen der Imidazoliumkationen sowie den Decylgruppen des Clusters (nur in **4**) zuordnen.

Zur Untersuchung der optischen Bandlücken der Verbindungen und der elektronischen Übergänge in diesen lamellaren Strukturen wurde UV-Vis-Spektroskopie an pulverisierten Kristallen der Verbindungen **4** und **6** durchgeführt. Die Messungen erfolgten im Reflektanzmodus. Die Daten wurden mittels der KUBELKA-MUNK-Transformation ausgewertet und in TAUC-Plots überführt.^[289–291] Dabei wurde $(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma}$ als Funktion der Photonenenergie aufgetragen, wobei γ die Übergangsart beschreibt ($\gamma = 0.5$: direkt erlaubt; $\gamma = 2$: indirekt erlaubt). Zusätzlich wurden die im Reflektanzmodus gemessenen Spektren in Absorbanz umgerechnet und sind in Abbildung 45 dargestellt. Die optische Bandlücke wurde aus den jeweiligen UV-Vis-Spektren durch lineare Extrapolationen bestimmt. Hierzu wurden sowohl der flach verlaufende Bereich niedrigerer Energien als auch die darauffolgende ansteigende Flanke im Absorptionsspektrum berücksichtigt, jeweils in den annähernd geringsten bzw. höchsten Steigungsbereichen. Der Schnittpunkt der beiden linearen Regressionen definiert die optische Bandlücke. Abhängig von der gewählten Extrapolation können geringe Abweichungen auftreten, die in der Regel einen Ungenauigkeitsbereich von etwa $\pm 0.01\text{ eV}$ abdecken. Für alle nachfolgend bestimmten optischen Bandlücken wurde diese Auswertungsmethode zur besseren Vergleichbarkeit einheitlich angewandt.

Das UV-Vis-Spektrum von **4** zeigt zwei Absorptionsereignisse. Die Hauptabsorption liegt bei 1.79 eV (693 nm) und entspricht der optischen Bandlücke von Verbindung **4**, was mit der bräunlichen Farbe der Kristalle übereinstimmt. Außerdem lässt sich eine zusätzliche Schulter bei 2.19 eV (566 nm) erkennen, die möglicherweise auf die Bildung von Polytelluriden als

Zersetzungsprodukte infolge partieller Oxidation der Tellurid-Liganden während der Messung zurückzuführen ist. Alternativ könnte die Schulter auch durch eine geringe Beimischung der co-kristallisierten Verbindung **T** verursacht werden (vgl. optische Bandlücke bei 2.16 eV, 574 nm).^[136] Das UV-Vis-Spektrum der schwarzen Kristalle von **6** zeigt eine deutlich kleinere optische Bandlücke von etwa 1.26 eV (984 nm) auf. Der Austausch der terminalen Tellurolat-Liganden in **4** gegen Tritellurid-Einheiten in **6** sowie die dichtere Packung der Cluster im Festkörper führen zu einer signifikanten Verschiebung der optischen Bandlücke zu niedrigeren Energien, obwohl im Clusteranion von **6** weniger Hg-Atome als in **4** vorhanden sind. Ein direkter Vergleich der optischen Bandlücken mit verwandten Verbindungen, wie $(C_mC_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeMe)_2]$ ($m = 6, 8$)^[141] sowie $[nBu_4N]_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ ^[284] und $[Me_4N]_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$,^[142] ist nicht möglich, da entsprechende Daten in der Literatur nicht beschrieben wurden.

Die Bedeutung der Packungsdichte der anorganischen Chromophore wird beim Vergleich der Bandlücken von **4** und **6** mit derjenigen von **T** (2.16 eV) besonders deutlich. Trotz des größeren, rein anorganischen Clustermoleküls, $[Hg_8Te_8(Te_2)_4]^{8-}$ (in **T**), das mehrere Ditellurid-Einheiten enthält, sind die Absorptionskanten der Verbindungen **4** und **6** aufgrund des verringerten Zwischenschichtabstands im Kristallgitter deutlich bathochrom verschoben.

Aus den TAUC-Diagrammen geht hervor, dass der Übergang bei 1.79 eV für **4**, indirekt erlaubt ist, ebenso wie die zweite Absorptionskante bei 2.19 eV. Auch der Übergang bei 1.26 eV für **6** kann als indirekt erlaubt klassifiziert werden. Dies steht im Einklang derartiger Verbindungsklassen.

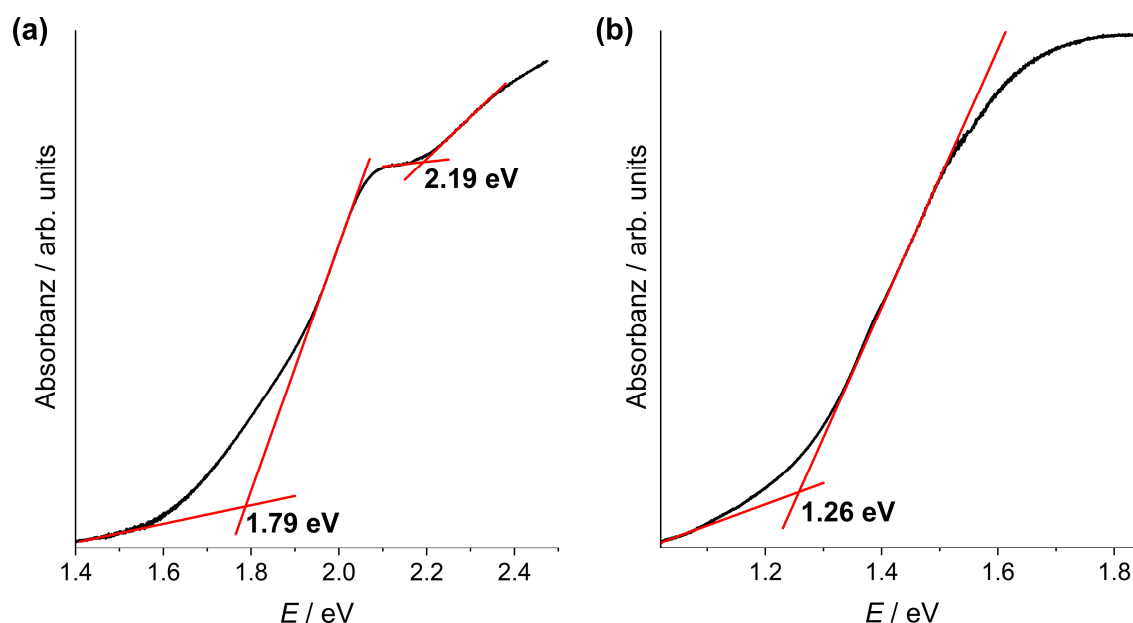


Abbildung 45: UV-Vis-Absorptionsspektren von (a) **4** und (b) **6**.

Zur Überprüfung der Zusammensetzung aller Verbindungen wurde μ -XRF-Spektroskopie durchgeführt. In Tabelle 9 sind die experimentell ermittelten Werte den berechneten Werten gegenübergestellt. Die gemessenen Werte stimmen in guter Näherung mit den berechneten Werten überein.

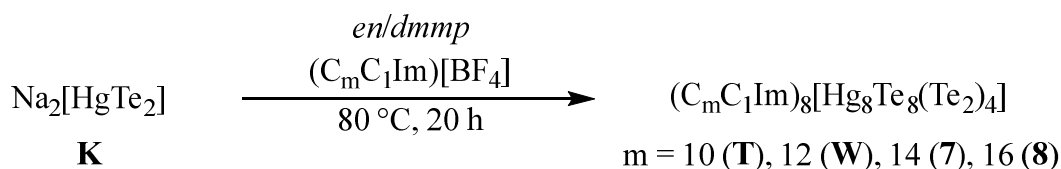
Tabelle 9: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindungen **4–6** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
4	Hg / L-Serie	33.70	33.33	6.07 / 6.00
	Te / L-Serie	66.30	66.67	11.93 / 12.00
5	Hg / L-Serie	33.57	33.33	6.04 / 6.00
	Te / L-Serie	66.43	66.67	11.96 / 12.00
6	Hg / L-Serie	26.48	25.00	4.24 / 4.00
	Te / L-Serie	73.52	75.00	11.76 / 12.00

Darstellung von $(C_mC_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ ($m = 10$, **T; $m = 12$, **W**; $m = 14$, **7**; $m = 16$, **8**):**Synthesen:

Die Umsetzung von $Na_2[HgTe_2]$ (**K**) in den ionischen Flüssigkeiten $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($x = 10, 12, 14, 16$) unter Zusatz weniger Tropfen der Basen *en* oder *dmmp* führt zur Bildung der Verbindungen $(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**T**), $(C_{12}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**W**), $(C_{14}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**7**) und $(C_{16}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**8**). Dabei handelt es sich um zwei bereits bekannte Verbindungen, die zuvor von DONSACH synthetisiert wurden,^[136] sowie um zwei neue Vertreter mit identischem Anion. Für **W** wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der geringen kristallographischen Qualität des in der Literatur beschriebenen Datensatzes eine optimierte Kristallisation durchgeführt und damit ein kristallographisch verbesserter Datensatz generiert.

Neben der Synthese (Schema 10) dieser Verbindungen in Borosilikatglas-Ampullen unter Verwendung geringer Ausgangsstoffmengen konnten die Reaktionen erstmals auch im größeren Maßstab in Zentrifugen-Schlenkrohren durchgeführt werden. Dabei wurde die Menge der Ausgangsstoffe in erster Linie verfünffacht. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei 80 °C wurde die IL durch Zusatz weniger Millilitern MeCN erfolgreich vom Reaktionsprodukt entfernt. Dazu wurden 5 mL MeCN in das Schlenkrohr gegeben, die Suspension kurz mit einem Spatel durchmischt und anschließend bei 2000 U/min für 10 Minuten zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde verworfen, während ein braunes Pulver zurückblieb. Diese Aufarbeitungsschritte (Abbildung 161a–c) wurden insgesamt dreimal wiederholt, um die IL quantitativ zu entfernen. Anschließend erfolgte das Trocknen des braunen Rückstands (Abbildung 161d–g) unter vermindertem Druck, wobei das Produkt laut P-XRD-Analyse in kristalliner und phasenreiner Form erhalten wurde (Abbildung 49). Die Ausbeuten betragen dabei 44% (**T**), 46% (**W**), 50% (**7**) bzw. 93% (**8**).



Schema 10: Ionothermalreaktionen zur Darstellung von **T**, **W**, **7** und **8** ausgehend von **K**.

Kristallstrukturen:

Alle Verbindungen kristallisieren in Form dünner, brauner plättchenförmiger Kristalle (Abbildung 46) im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter sind in Tabelle 10 aufgelistet. Mit zunehmender Länge der Alkylketten der Imidazoliumkationen ist eine Zunahme sowohl der kristallographischen b -Achse als auch des Zellvolumens zu beobachten.

Tabelle 10: Zellparameter von Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8**.

Zellparameter	T	W	7	8
$a / \text{\AA}$	9.857(2)	9.826(3)	9.876(3)	9.857(4)
$b / \text{\AA}$	52.581(6)	57.738(1)	62.906(2)	67.931(4)
$c / \text{\AA}$	14.901(2)	14.934(2)	14.914(4)	14.974(6)
$\beta / ^\circ$	95.891(1)	95.886(1)	96.171(2)	96.159(3)
$V / \text{\AA}^3$	7682.6(2)	8428.0(3)	9140.0(3)	9967.9(8)

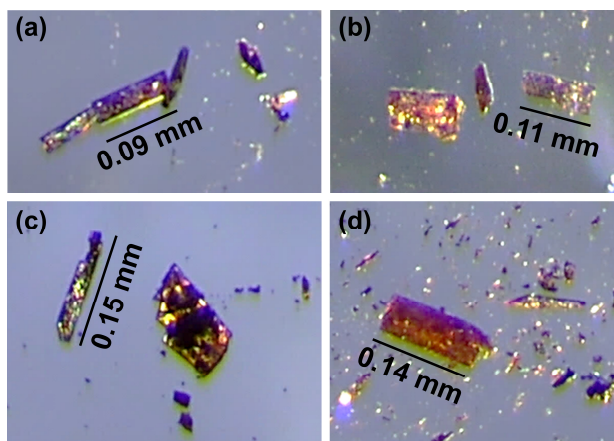


Abbildung 46: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) **T**, (b) **W**, (c) **7** und (d) **8**.

Das in allen vier Verbindungen gleiche Anionengerüst besteht aus einem makrozyklischen System, das als rein anorganisches Analogon organischer Porphyrine (z. B. $C_{20}N_4H_{14}$) betrachtet werden kann. Im Gegensatz zu klassischen Porphyrinen handelt es sich hierbei jedoch um eine hoch negativ geladene Spezies mit einer größeren Zahl an Valenzelektronen ($8 \cdot 2 + 16 \cdot 6 + 8 = 120$; vgl. $C_{20}N_4H_{14}$: 114). Infolgedessen weist das Anion kein delokalisiertes π -Elektronensystem und keine globale π -Aromatizität auf. Stattdessen wird eine schwache

lokale σ -Aromatizität beobachtet. Die relativ weichen Schwingungsmoden lassen zudem zu, dass das Molekül sich im Kristall an die Kationenumgebung anpasst und daher nicht planar vorliegt, obwohl die per Quantenchemie berechnete Struktur niedrigster Energie planar wäre.^[136] Der anionische Makrozyklus setzt sich aus vier Einheiten der monomeren Spezies $[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{2-}$ zusammen. Diese basieren auf pyrrolartigen fünfgliedrigen Ringen — $[\text{Hg}_2\text{Te}(\text{Te}_2)]$ — und einem weiteren verbrückenden Te-Atom, dass zur dreifachen Koordination eines der Hg-Atome führt. Das makrozyklische Tetramer resultiert aus der Verknüpfung der Hg-Atome über μ -Te-Atome, wodurch die ringförmige Struktur etabliert wird. Die anionische Struktur ist exemplarisch anhand von Verbindung 7 in Abbildung 47 aus unterschiedlichen Perspektiven dargestellt, wodurch auch die Verformung des Makrozyklus sichtbar wird.

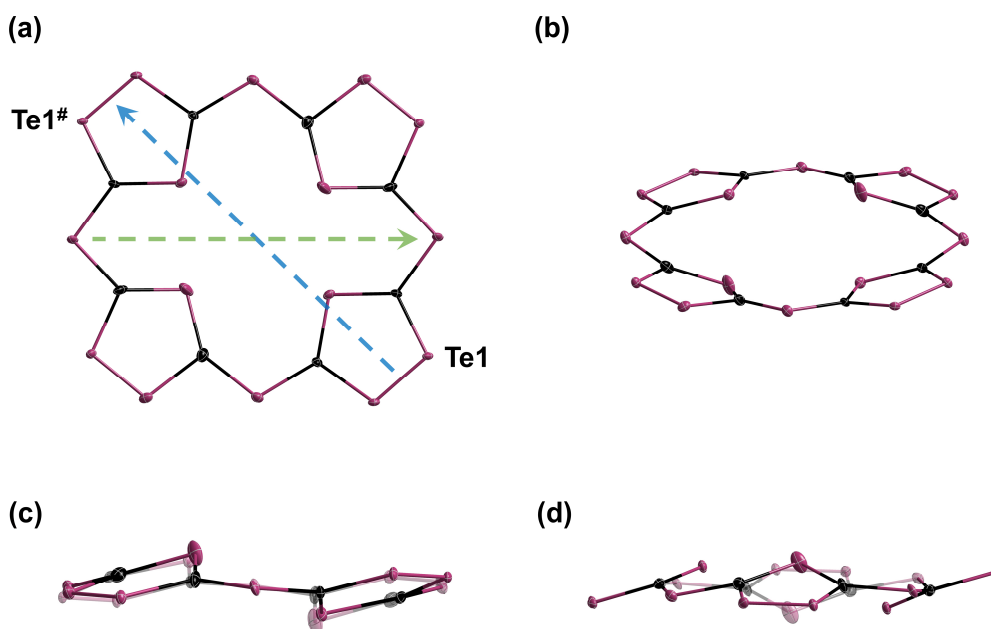


Abbildung 47: (a)–(d) Anionische Substruktur in den Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** aus unterschiedlichen Perspektiven. Grüner Pfeil in (a) gibt die Blickrichtung entlang des Anions in (c) wider; blauer Pfeil in (a) gibt die Blickrichtung entlang des Anions in (d) wider.

Die Hg-Atome sind in allen Verbindungen annähernd trigonal-planar durch drei Te-Atome koordiniert, mit Winkelsummen von $\geq 359.35(2)^\circ$. Die Bindungslängen und -winkel aller Verbindungen liegen im Bereich vergleichbarer, literaturbekannter Verbindungen, wie beispielsweise die in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (**X**), und zeigen auch untereinander nur geringe Abweichungen (Tabelle 11). Der Durchmesser des Anions — von Te1 nach Te1[#] vermessen — beträgt in allen Verbindungen ~ 16.2 Å. Die Te–Hg–Te-Bindungswinkel decken dabei im Vergleich zu **X** einen größeren Bereich ab. Innerhalb des Makrozyklus sind die Winkel etwas stumpfer, während sie im pyrrolartigen Fünfring geringfügig spitzer ausfallen.^[135] Dies deutet

auf eine hohe koordinative Flexibilität hin, die auf das jeweilige Arrangement mit den Gegenionen hin angepasst ist. Zudem unterscheiden sie sich insbesondere hinsichtlich ihrer Größe, Struktur, Ladung, Polarisierbarkeit und Wasserstoffbrückenbindungseigenschaften.^[136]

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **T**, **W**, **7** und **8**, verglichen mit der literaturbekannten Verbindung $(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**X**). Te^i = Telluratome innerhalb und Te^a = Telluratome außerhalb des $\{Hg_2Te(Te_2)\}$ -Fünfrings.

Parameter	T	W	7	8	X ^[135]
$d(Hg-Te) / \text{\AA}$	2.692(2)– 2.710(1)	2.684(2)– 2.710(2)	2.691(3)– 2.709(3)	2.688(4)– 2.707(3)	2.669(1)– 2.726(1)
$d(Hg-\{Te_2\}) / \text{\AA}$	2.762(1)– 2.803(1)	2.772(2)– 2.807(2)	2.671(3)– 2.807(3)	2.765(3)– 2.810(3)	2.750(2)– 2.772(1)
$d(Te-Te) / \text{\AA}$	2.728(2)– 2.750(1)	2.733(2)– 2.751(2)	2.724(3)– 2.745(3)	2.72.4(4)– 2.749(3)	2.736(2)
$d(Te^i \cdots Te^i) / \text{\AA}$	4.641(2)– 7.398(2)	4.655(2)– 7.385(3)	4.623(4)– 7.411(3)	4.629(5)– 7.394(4)	-
$d(Te^a \cdots Te^a) / \text{\AA}$	12.273(2)– 14.151(1)	12.306(3)– 14.131(3)	12.243(4)– 14.173(4)	12.284(5)– 14.124(5)	-
$\angle(Hg-Te-Te) / ^\circ$	102.75(4)– 104.69(4)	102.75(6)– 104.75(6)	103.09(8)– 104.68(1)	103.13(9)– 104.42(1)	101.23(5)– 104.71(5)
$\angle(Te-Hg-Te) / ^\circ$	102.73(4)– 142.39(5)	103.01(5)– 142.04(6)	102.64(8)– 142.56(9)	102.78(1)– 142.30(1)	110.00(4)– 132.80(4)
$\angle(Hg-Te-Hg) / ^\circ$	97.71(3)– 110.24(4)	97.81(5)– 110.16(6)	97.74(8)– 110.48(9)	97.76(9)– 110.11(1)	96.02(4)– 98.43(4)

Ausschnitte aus den Elementarzellen aller Verbindungen sind in Abbildung 48 dargestellt. Alle Verbindungen, **T**, **W**, **7** und **8**, kristallisieren in lamellaren Schichtstrukturen, bedingt durch effiziente VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den langen Alkylketten der Imidazoliumkationen. In den Verbindungen **4–6** variieren die Zwischenschichtabstände trotz identischer Kationen $(C_{10}C_1Im)^+$ signifikant, was auf unterschiedliche Ausrichtungen der Alkylketten der Kationen innerhalb der Kristallstruktur zurückzuführen ist. In den Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** nehmen die Zwischenschichtabstände linear in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge der eingesetzten IL bei gleichbleibendem Anion zu (von 17.7 Å in **T** bis 25.6 Å in **8**) — Orientierung und Abfolge der Kationen bleibt unverändert. Die lineare Abhängigkeit zwischen der Schichtdicke und der Anzahl der Kohlenstoffatome in der

Alkylkette lässt sich mit der linearen Funktion $f(x) = 1.32x + 4.44$ (mit x = Anzahl der Kohlenstoffatome) beschreiben. Daraus ergibt sich ein durchschnittlicher Zuwachs des Zwischenschichtabstands von etwa 2.64 Å zwischen den einzelnen Verbindungen von **T** zu **8** (vgl. Abbildung 48).

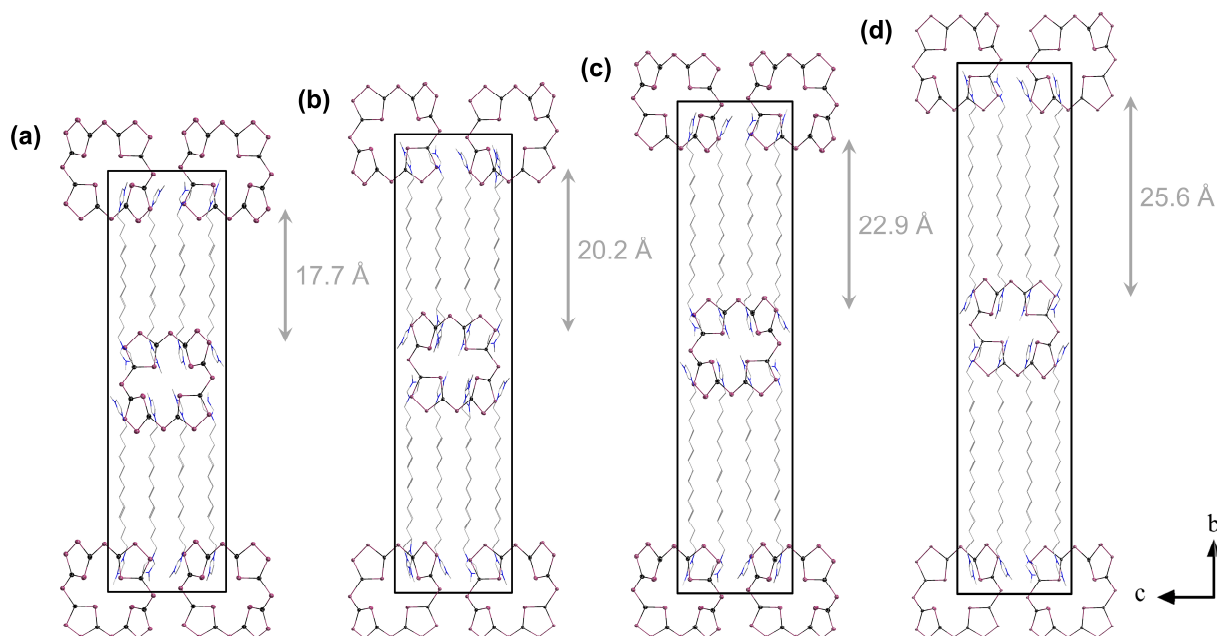


Abbildung 48: Ausschnitte aus den Elementarzellen der Verbindungen (a) **T**, (b) **W**, (c) **7** und (d) **8** mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse zur Illustration der Zunahme der kristallographischen b -Achse und der Zwischenschichtabstände.

Röntgenpulverdiffraktometrie:

Zur Überprüfung der Phasenreinheit nach der Hochskalierung und den anschließenden Aufarbeitungsschritten der Reaktionsprodukte wurde für alle Verbindungen P-XRD Analysen durchgeführt. In Abbildung 49 sind die experimentell erhaltenen Diffraktogramme denen aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der experimentellen mit den simulierten Daten bestätigt die erfolgreiche Darstellung phasenreiner kristalliner Pulver aller Verbindungen. Geringfügige Abweichungen lassen sich auf unterschiedliche Messtemperaturen (P-XRD bei Raumtemperatur, SC-XRD bei 100–150 K) sowie auf Textureffekte durch die plättchenartige Morphologie der Kristalle zurückführen. Diese Ergebnisse zeigen die Skalierbarkeit der Synthesen sowie die Zuverlässigkeit der angewandten Aufarbeitung, womit eine wesentliche Voraussetzung für weiterführende Untersuchungen geschaffen wurde.

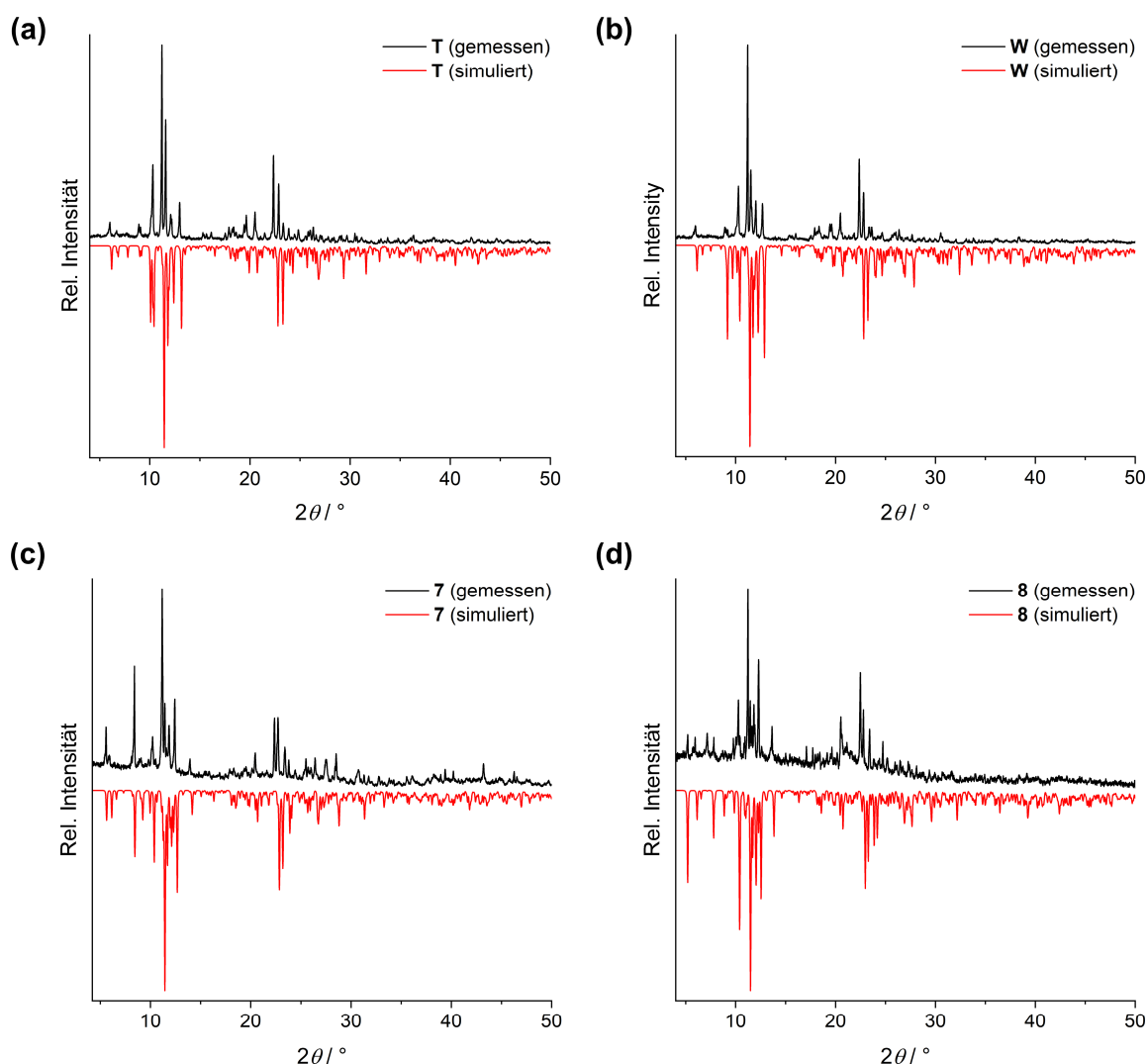


Abbildung 49: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) T, (b) W, (c) 7 und (d) 8 (schwarz) mit den aus den SC-XRD Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot).

UV-Vis-Spektroskopie:

Zur Bestimmung der optischen Bandlücken sowie zur Analyse der elektronischen Übergänge in den lamellaren Strukturen wurden UV-Vis-Spektren an fein pulverisierten Kristallen aufgenommen. Die erhaltenen Daten wurden mittels KUBELKA-MUNK-Funktion in TAUC-Plots (*vide supra*) umgerechnet.^[289–291] Die Absorptionsspektren sind in Abbildung 50 dargestellt und weisen zwei charakteristische Absorptionsevents auf: einen Hauptabsorptionsübergang im Bereich von ca. 1.70–1.78 eV, welcher die braune Farbe der Feststoffe erklärt, sowie eine zusätzliche, hypsochrom verschobene Schulter bei etwa 2.19–2.28 eV. Letztere deutet auf die Bildung von Polytelluriden hin (*vide supra*), was durch massenspektrometrische Untersuchungen (*vide infra*) bestätigt wird und auf Zersetzungsprozesse der empfindlichen

Verbindungen hindeutet. Der Einfluss der Alkylkettenlänge der Imidazoliumkationen auf die elektronische Struktur zeigt sich lediglich in einer geringen Verschiebung der optischen Bandlücke. Eine gezielte Feinabstimmung durch die Wahl des Imidazoliumkations ist demnach möglich. Ein klarer, linearer Trend zwischen Kettenlänge der Imidazoliumkationen und energetischer Lage der optischen Bandlücke konnte hier allerdings nicht beobachtet werden. So weist **W** trotz längerer Alkylkette eine unerwartet größere Bandlücke als **T** auf. In Anbetracht des beobachteten Trends wachsender Zwischenschichtabstände mit zunehmender Alkylkettenlänge des Imidazoliumkations wäre eine bathochrome Verschiebung zu erwarten gewesen. Verbindung **W** hingegen ist dabei ein Ausreißer und sollte erwartungsgemäß zwischen **T** und **7** liegen und nicht den niedrigsten Wert aufweisen. Die Auswertung der TAUC-Plots deutet für alle untersuchten Verbindungen auf indirekt erlaubte Übergänge hin, was mit den elektronischen Eigenschaften ähnlicher Verbindungen übereinstimmt. Für Verbindung **T** wurde eine optische Bandlücke von 1.74 eV ermittelt, ein Wert, der deutlich unter dem in der Literatur angegebenen liegt (vgl. 2.16 eV^[136]). Da allerdings in der Literatur keine P-XRD Messungen zur Verifizierung der Probenreinheit durchgeführt wurde, ist fraglich, ob die Literaturdaten tatsächlich der reinen Verbindung zugeordnet werden konnten. Der Literaturwert stimmt zudem in guter Näherung mit der hier beobachteten Schulter von 2.19 eV überein, was die Annahme stützt, dass in der früheren Arbeit möglicherweise bereits zersetzte Produkte (z. B. Polytelluride) untersucht wurden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die hier ermittelten Werte als verlässlicher eingestuft werden können. Verglichen mit dem eindimensionalen Anion in Verbindung **X** zeigen diese diskreten Verbindungen weiterhin eine leicht hypsochrome Verschiebung der optischen Bandlücken auf — auch wenn der Anteil an Ditellurideinheiten deutlich höher ist. Dies stimmt auch mit der energetischen Erhöhung der Bandlücke bei Dimensionsreduktion — von -0.3 eV in HgTe über 1.63 eV in 1D- $\{[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]\}^{[135]}$ hin zu 1.70 eV–1.78 eV in 0D- $\{[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]^{8-}\}$ — überein (vgl. Schema 1).

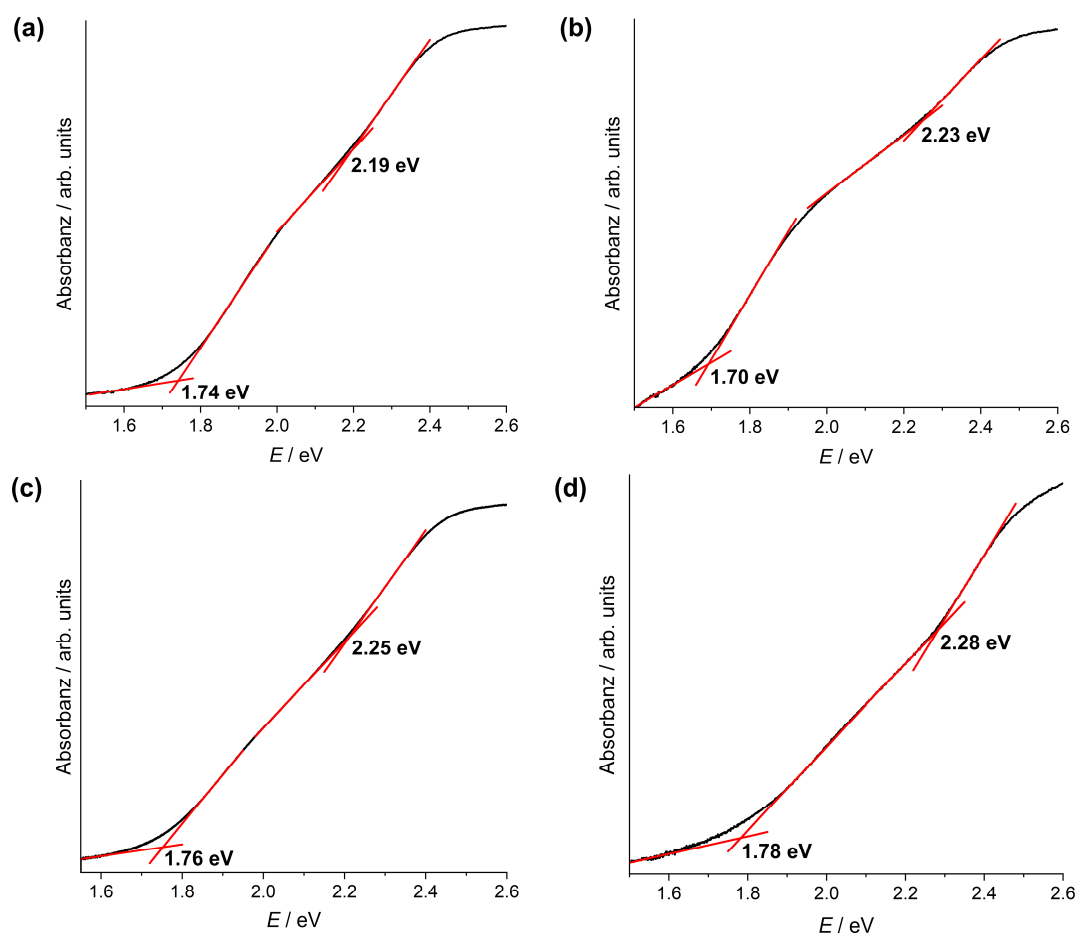


Abbildung 50: Festkörper-UV-Vis-Spektren der Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** im Vergleich.

Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie:

Zur Überprüfung der Zusammensetzung der Schweratome aller Verbindungen wurde μ -XRF-Spektroskopie durchgeführt. Ein Vergleich zwischen den experimentell ermittelten und berechneten Werten sowie die daraus resultierenden Stöchiometrien sind in Tabelle 12 dargestellt. Die experimentellen Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Zusammensetzungen, sodass keine signifikanten Abweichungen festgestellt wurden.

Tabelle 12: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
T	Hg / L-Serie	32.35	33.33	7.76 / 8.00
	Te / L-Serie	67.65	66.67	16.24 / 16.00
W	Hg / L-Serie	30.79	33.33	7.39 / 8.00
	Te / L-Serie	69.21	66.67	16.61 / 16.00
7	Hg / L-Serie	31.24	33.33	7.50 / 8.00
	Te / L-Serie	68.76	66.67	16.50 / 16.00
8	Hg / L-Serie	33.57	33.33	8.06 / 8.00
	Te / L-Serie	66.43	66.67	15.94 / 16.00

Impedanzspektroskopie:

Zur Untersuchung der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit bzw. Transportprozesse wurden in Kooperation mit Dr. VANESSA MIß impedanzspektroskopische Messungen an den Verbindungen **W**, **7** und **8** durchgeführt. Entsprechende Messungen von **T** konnten aufgrund der klebrigen/weichen Konsistenz des Pulvers nicht gelingen, da die hergestellten Presslinge nach Entnahme aus der Presse nicht intakt blieben. Das NYQUIST-Diagramm von **W** bei 30 °C im Frequenzbereich von 1 MHz–0.001 Hz ist in Abbildung 51a dargestellt. Dort ist auch der verwendete Ersatzschaltkreis abgebildet, der für die Anpassung der Messdaten verwendet wurde. Der Hochfrequenz- und der Mittelfrequenz-Halbkreis wurden jeweils durch zwei parallelgeschaltete R || CPE-Elemente beschrieben, wobei die Impedanz des konstantphasigen Elements (CPE) durch $Z_{CPE} = (i\omega)^{-\alpha} Q^{-1}$ mit $\alpha \leq 1$ gegeben ist. Die Kapazität des ersten Halbkreises wurde über die BRUG-Formel $C_1 = (Q_1 (R_1)^{1-\alpha_1})^{1/\alpha_1}$ und die Kapazität des zweiten Halbkreises über eine modifizierte BRUG-Formel $C_2 = (Q_2 (R_1^{-1} + R_2^{-1})^{\alpha_2-1})^{1/\alpha_2}$ berechnet.^[292] Für den Hochfrequenz-Halbkreis wurde eine Kapazität (C_1) von 10^{-11} Fcm⁻² ermittelt, was auf einen Prozess des Bulk-Transports hinweist, da Bulk-Prozesse impedanzspektroskopisch schneller ablaufen. Die Kapazität des angedeuteten Mittelfrequenz-Halbkreises (C_2) beträgt 10^{-5} – 10^{-6} Fcm⁻².

Unter der Annahme, dass die Verbindungen gemischte Ionen-/Elektronenleiter sind, kann der Widerstand R_1 mit dem Parallelwiderstand $R_{par} = (R_{ion}^{-1} + R_{eon}^{-1})^{-1}$ identifiziert werden, wobei R_{ion} und R_{eon} den Ionen- bzw. den Elektronenwiderstand bezeichnen.^[293] Dies beruht darauf, dass bei hohen Frequenzen die Ionenblockade an den Pt-Elektroden vernachlässigbar ist, sodass sowohl der Ionen- als auch der Elektronentransport zur Leitfähigkeit der Probe im Bulkmaterial beitragen. Der mittelfrequente Halbkreis mit einer Kapazität im Bereich von 10^{-5} – 10^{-6} Fcm⁻² hängt vermutlich mit der Probe|Pt-Grenzfläche zusammen, während die im niederfrequenten Bereich beobachtete WARBURG-ähnliche Impedanz auf die Konzentrationspolarisation im gemischten Leiter zurückzuführen ist. Diese führt zu Ionenblockierung und damit zu rein elektronischem Transport im Grenzbereich niedriger Frequenzen führt. Das NYQUIST-Diagramm in Abbildung 51a zeigt, dass der niederfrequente elektronische Widerstand viel größer ist als der Parallelwiderstand R_{par} , was bedeutet, dass $R_{ion} \ll R_{eon}$ gilt. Somit kann R_{par} näherungsweise mit R_{ion} gleichgesetzt werden und die Ionenleitfähigkeit entsprechend über $\sigma_{ion} = (R_{ion})^{-1} \cdot \frac{d}{A}$, wobei d und A für die Dicke bzw. die Fläche der Probe stehen. Die NYQUIST-Diagramme der Verbindungen **7** und **8** sind dem Anhang zu entnehmen (Abbildung 147) und zeigen einen ähnlichen Verlauf sowie vergleichbare Kapazitäten (Tabelle 117). In Abbildung 51b sind die ARRHENIUS-Diagramme der ionischen Leitfähigkeit der Verbindungen **W**, **7** und **8** dargestellt. Eine ARRHENIUS-Anpassung der Messdaten liefert Aktivierungsenergien von 0.95 eV für **W**, 1.65 eV für **7** und 1.95 eV für **8**. Die extrapolierten Ionenleitfähigkeiten bei 25 °C betragen $1 \cdot 10^{-7}$ Scm⁻¹ für **W**, $1 \cdot 10^{-8}$ Scm⁻¹ für **7** und $4 \cdot 10^{-10}$ Scm⁻¹ für **8**. Mit zunehmender Länge der aliphatischen C_m-Kette ($m = 12, 14, 16$) des Imidazoliumkations steigt die Aktivierungsenergie und die Ionenleitfähigkeit bei 25 °C sinkt. Der starke Einfluss der Kettenlänge auf die erhaltenen Werte für σ_{ion} bestätigt, dass die Annahme $R_{par} \approx R_{ion}$ gültig ist und es sich bei den Verbindungen um schlechte Kationenleiter handelt. Darüber hinaus scheint ein Transport der hochgeladenen Anionen aufgrund ihrer Struktur und Ladung unwahrscheinlich.

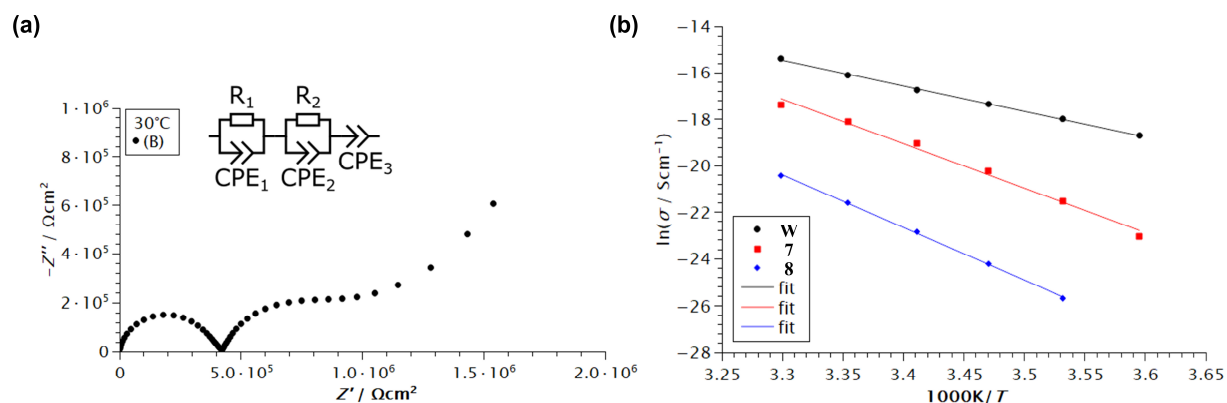


Abbildung 51: NYQUIST-Diagramm der impedanzspektroskopischen Untersuchung von Verbindung **W** und (b) resultierende ARRHENIUS-Diagramme mit Regressionsgeraden von **W**, **7** und **8**.

Thermogravimetrische Analyse und Dynamische Differenzkalorimetrie (TGA-DSC):

Die thermische Stabilität und die Masseveränderung von Pulverproben dieser Verbindungen wurde mittels TGA-DSC im Temperaturbereich von 30 °C bis 600 °C bestimmt (exemplarisch für Verbindung **7** in Abbildung 52). Vor der ersten Zersetzungsstufe findet ein endothermer Prozess, vermutlich ein Schmelzpunkt bei ca. 109 °C, statt. Somit kann diese Verbindung nahezu als ionische Flüssigkeit bezeichnet werden. Ab ca. 177 °C setzt die erste von drei Zersetzungsstufen ein, mit einem Masseverlust von 9.79% für die erste, 29.69% für die zweite und 27.27% für die dritte. Die Verhältnisse dieser Masseverluste deuten darauf hin, dass rein organische Bestandteile (Imidazol-basiert), oder kleinere Einheiten aus der Kombination von Imidazol(iumkationen) und Tellur(iden) entweichen. In den höheren Temperaturbereichen sind die Masseverluste größerer Einheiten zuzuordnen, wie beispielsweise $(C_mC_lIm)_xTe_z$ -Einheiten ($m = 10, 12, 14, 16$; $x = 1-8$; $z = 1-8$) oder größere rein Te-basierte Einheiten. Der thermische Zersetzungsprozess endet bei ca. 510 °C. Am Ende des Zersetzungsprozesses bleibt HgTe (über P-XRD und μ -XRF-Spektroskopie verifiziert) als binäre Verbindung bestehen. Eine Freisetzung elementaren Quecksilbers ist unwahrscheinlich, aufgrund der hohen thermischen Stabilität von HgTe.

Die TGA-DSC-Kurven von **T**, **W** und **8** sind dem Anhang (Abbildung 158–Abbildung 160) zu entnehmen und zeigen vergleichbare thermische Zersetzungsverläufe: Freisetzung von kleineren rein organischen Einheiten hin zu größeren Einheiten und elementarem Te in mehreren Zersetzungsstufen, sowie HgTe als Endprodukt. Eine eindeutige Bestimmung der Schmelztemperaturen gestaltet sich aufgrund der Komplexität des Kurvenverlaufs schwierig. Für eine präzisere Charakterisierung werden zukünftig weiterführende Untersuchungen

erfolgen. Dennoch zeigen sich für **T**, **W** und **8** endotherme Prozesse, vermutlich Schmelzvorgänge, unterhalb von 100 °C. Demnach könnten alle drei Verbindungen als ionische Flüssigkeiten angesehen werden. Im Vergleich zu den in den ionothermalen Umsetzungen verwendeten ILs zeigen die durch Anionenaustausch ($[\text{BF}_4]^-$ zu $[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]^{8-}$) modifizierten ILs eine signifikante Erhöhung der Schmelztemperatur.

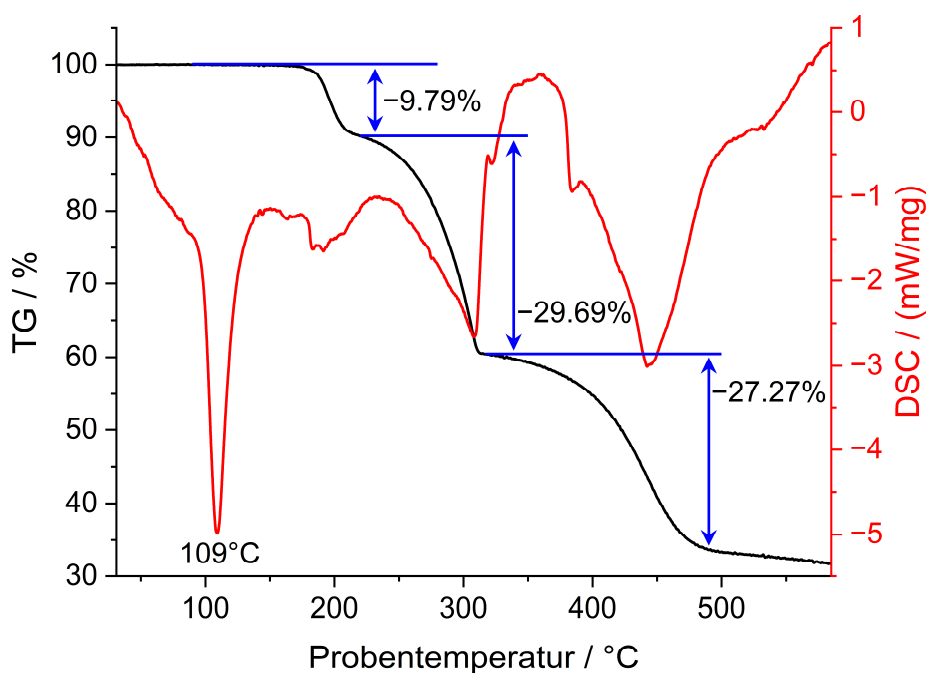


Abbildung 52: TGA-DSC-Diagramm von Verbindung 7.

Nach Löslichkeitsversuchen aller Pulver in DMF nimmt die Löslichkeit in der Reihe von **T** zu **8** ab, was dem zunehmenden amphiphilen Charakter der längeren Alkylketten entspricht. Nach Filtration der Suspensionen entstanden den Farben der Kristalle entsprechend dunkelbraune (**T**, **W**) bzw. hellbraune Lösungen (**7**, **8**), die unter Inertgasbedingungen über mehrere Monate stabil sind. An Luft verfärbten sich die Lösungen direkt grün. Schlussendlich bildet sich ein schwarzer Niederschlag und zurück bleibt eine farblose Lösung. Dieses Verhalten ist typisch für die Bildung von Polytelluriden (grüne Lösung) sowie elementarem Te und HgTe als Zersetzungsprodukte (schwarzer Feststoff).

Die Verbindung **W** rekristallisiert nach einiger Zeit aus der DMF-Lösung durch Überschichten mit Toluol im Verhältnis 1:2 und Lagern bei 0 °C. Die Zellparameter nach SC-XRD-Messung stimmen mit den zuvor ermittelten überein. Durch Verdampfen des Lösungsmittels *in-vacuo* konnte wieder ein polykristallines, braunes Pulver zurückerhalten werden. Dieses wurde mittels P-XRD analysiert (Abbildung 56a). Abgesehen des höheren amorphen Untergrunds zeigt das

Beugungsmuster nach dem Rekristallisieren keine signifikanten Veränderungen auf. Die Verbindung ist demnach hinlänglich stabil in Lösung und kann rekristallisiert werden.

Mit dem Laserpointer lässt sich in allen Proben ein ausgeprägter TYNDALL-Effekt und damit kolloidale Nanopartikeln nachweisen. Stärker polare, jedoch protische Lösungsmittel, wie *N*-Methylformamid (NMF), führen direkt zu einer Grünfärbung und Polytellurid-Bildung. Fotografische Aufnahmen zu diesen Untersuchungen befinden sich im Anhang (Abbildung 162). Langkettige Alkane, wie *n*-Heptan und *n*-Dodekan, wurden auch untersucht, aufgrund deren unpolaren Charakters, die eine mögliche Auflösung der Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** aufzeigen könnten. Allerdings zeigten diese Löslichkeitsversuche keine erfolgreichen Resultate.

Dynamische Lichtstreuung (DLS):

Die Größenverteilung der Anion-Kation-Lösungsmittel-Nanopartikel/Agglomerate in frisch filtrierten DMF-Lösungen getrockneter Pulver von **T**, **W**, **7** und **8** wurde mittels DLS-Messungen bestimmt (Abbildung 148). Der hydrodynamische Radius (R_H) der Verbindungen beträgt: 1.70 nm–3.09 nm (gemittelter R_H : 2.41 nm; Verbindung **T**), 2.59 nm–3.18 nm (gemittelter R_H : 2.80 nm; Verbindung **W**), 2.61 nm–3.76 nm (gemittelter R_H : 3.23 nm; Verbindung **7**) und 3.98 nm–6.13 nm (gemittelter R_H : 5.05 nm; Verbindung **8**). Der aus den SC-XRD-Analysen berechnete mittlere Durchmesser der Nanopartikel — definiert als der größte Te⋯Te-Abstand ($\text{Te1} \cdots \text{Te1}^\#$) zuzüglich $2 \times R_{\text{cov}}(\text{Te}) = 2 \times 1.38 \text{ \AA}$ — beträgt in allen Fällen etwa 1.89 nm.

Die länger werdenden Alkylketten der Kationen in der Reihe von **T** bis **8** gehen auch mit einer signifikanten Vergrößerung der Partikelgröße in Lösung einher. Zudem verringert sich die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge der Kationen, aufgrund der steigenden Gitterenergie durch größere VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen. Bei längerer Standzeit der Lösungen wird eine Selbstorganisation der Nanopartikel bzw. Agglomerate zu größeren Mikrostrukturen beobachtet. Im Fall von Verbindung **8** konnten vor deren Zersetzung, infolge von O₂- bzw. Feuchtigkeitseinschluss während der Messung, Kristallite mit einer Größe von bis zu 130 nm detektiert werden.

Zusammenfassend belegen die Untersuchungen der Lösungen von **T**, **W**, **7** und **8**, dass (a) die strukturelle Integrität der anionischen Cluster in Lösung erhalten bleibt und (b) die Wechselwirkungen zwischen den Clustern und den Kationen signifikant zunehmen. Dies führt

zu einer verstärkten Aggregationstendenz der Partikel sowie einer reduzierten Löslichkeit der Verbindungen.

Durch die erfolgreichen Löslichkeitsversuche konnten auch weiterführende spektroskopische Untersuchungen in Lösung durchgeführt werden: UV-Vis-Spektroskopie und Elektrosprayionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS).

UV-Vis-Spektroskopie in Lösung:

Die UV-Vis-Spektren der DMF-Lösungen von **T**, **W**, **7** und **8** enthalten jeweils zwei Absorptionsereignisse, die jedoch keine stark ausgeprägten Banden zeigen (Abbildung 143). Mit zunehmender Alkylkettenlänge der Kationen nimmt die Intensität beider Absorptionsereignisse geringfügig ab. Die Absorptionsereignisse sind gegenüber den entsprechenden Messungen am Festkörper leicht zu höheren Energien verschoben und treten bei 1.56 eV und 2.04 eV (**T**), 1.55 eV und 2.03 eV (**W**), 1.53 eV und 2.03 eV (**7**) sowie 1.50 eV und 2.02 eV (**8**) auf. Der Schnittpunkt der Krümmung liegt zwischen 1.80 eV und 1.79 eV (Festkörper: 1.70 eV–1.78 eV) für jede Verbindung (von **T** nach **8**) und entspricht damit dem Hauptabsorptionsereignis der Festkörper-UV-Vis-Spektren. Diese leichten Verschiebungen lassen sich auf Solvatisierungseffekte und Anordnungsänderungen zwischen Anionen und Kationen in Lösung zurückführen. Somit tritt in Lösung im Vergleich zum Festkörper ein deutlich abgeschwächter Einfluss der Alkylkettenlänge auf die optischen Absorptionsereignisse auf; generell ist das bei ionischen Verbindungen zu erwarten, aber wegen den zuvor nachgewiesenen Unterschiede im Aggregationsverhalten dennoch bemerkenswert.

Das UV-Vis-Spektrum von **8** in NMF (*vide infra*) zeigt hingegen zwei deutlich ausgeprägte Banden bei 1.76 eV und 2.09 eV (Abbildung 53). Die erste Bande stimmt mit dem Hauptabsorptionsereignis im Festkörper überein (vgl. 1.78 eV), während die zweite Bande auf die Bildung von Polytelluriden hindeutet. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, dass sich Verbindung **8** in NMF zwar besser löst, jedoch durch die grüne Verfärbung der Lösung Anzeichen einer beginnenden Zersetzung (Polytelluride) zeigt.

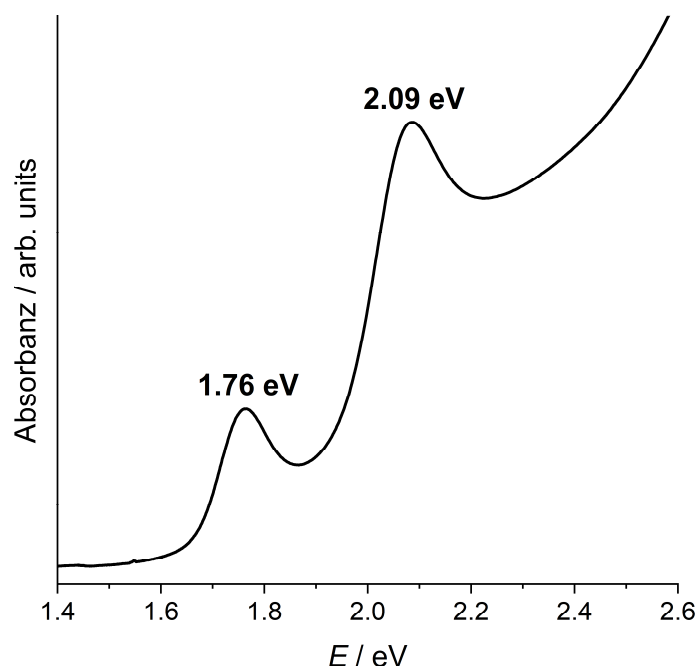


Abbildung 53: UV-Vis-Spektrum einer Lösung von **8** in NMF.

Elektrosprayionisation-Massenspektrometrie:

Nach im Negativionen-Modus aufgenommenen ESI-MS-Spektren der Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** fragmentieren deren Anionen unter den gewählten Messbedingungen und rekombinieren teilweise zu größeren Fragmenten. Zwei charakteristische Signalreihen gehen auf das fragmentierte $[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]^{8-}$ -Anion zurück: rein anorganische Fragmente mit zweifach negativer Ladung und Fragmente, die mit einem Imidazoliumkation kombiniert und der Gesamtladung -1 auftreten. Einzelne anionische Fragmente kommen in beiden Reihen vor. Beispielhaft werden zwei anionische Fragmente genannt: $\{(\text{Cat})[\text{Hg}_4\text{Te}_8]\}^-$ sowie $\{(\text{Cat})[\text{Hg}_5\text{Te}_7]\}^-$ (Abbildung 54 und Abbildung 55; Cat = $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$ für **T**, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$ für **W**, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2$ für **7**, und $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2$ für **8** nur für $\{(\text{Cat})[\text{Hg}_5\text{Te}_7]\}^-$).

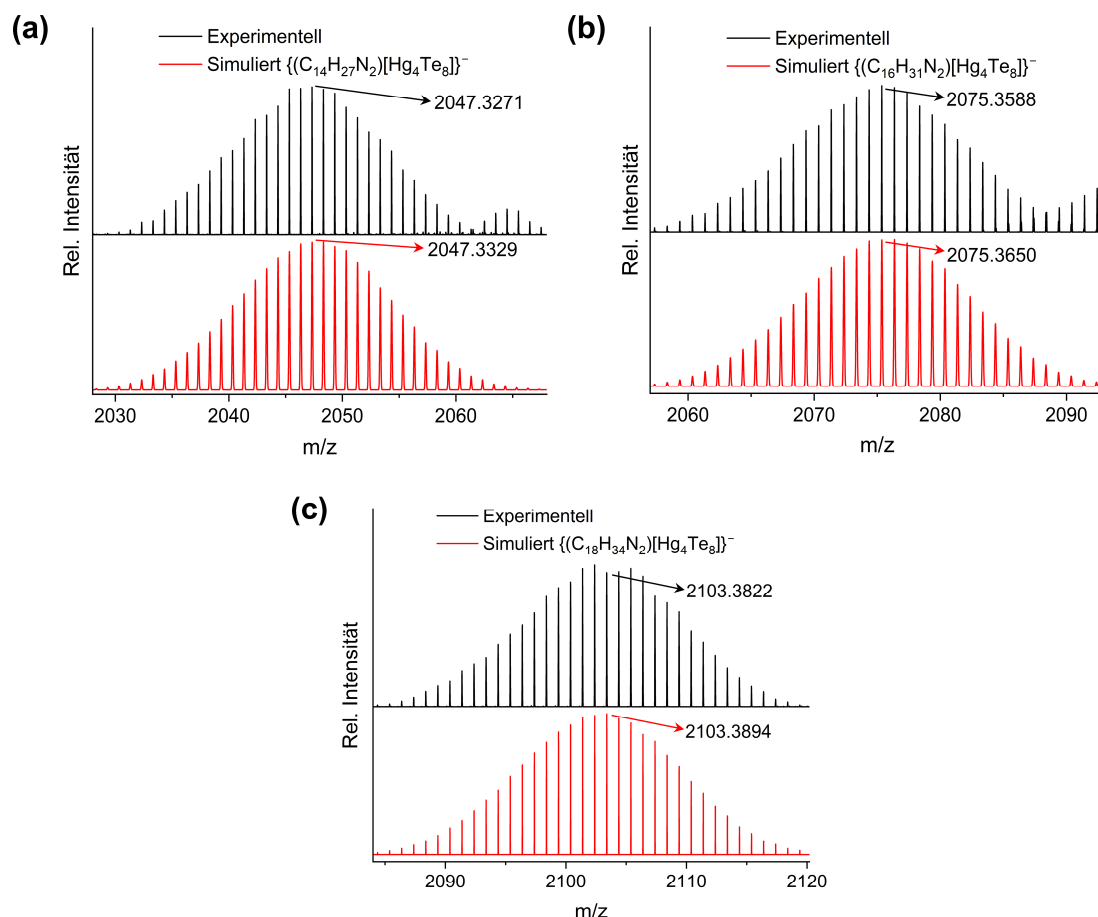


Abbildung 54: Hocho aufgelöste ESI(-)-MS-Spektren der experimentell beobachteten Fragmente $\{(\text{Cat})[\text{Hg}_4\text{Te}_8]\}^-$ von (a) **T** mit $\text{Cat} = \text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$, $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})^+$; (b) **W** mit $\text{Cat} = \text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$, $(\text{C}_{12}\text{C}_1\text{Im})^+$ und (c) **7** mit $\text{Cat} = \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2$, $(\text{C}_{14}\text{C}_1\text{Im}-1\text{H})^+$ (schwarze Linien), verglichen mit den jeweils simulierten Fragmenten (rote Linie).

Im Anhang (Abbildung 150–Abbildung 153) befinden sich die vollständigen ESI(-)-Massenspektren dieser Verbindungen. Eine Detektion des intakten Anions in der Gasphase ist aufgrund der hohen Ladung unwahrscheinlich. Vielmehr führt die mit dem Experiment einhergehende Oxidation des Anions zu einer sukzessiven Fragmentierung. Eine strukturelle Beschreibung der Fragmente ist nicht möglich, da die Fragmentierungsmechanismen für diese hochgeladenen Clusteranionen unbekannt und aufgrund der komplexen Strukturvielfalt schwer vorherzusagen sind.

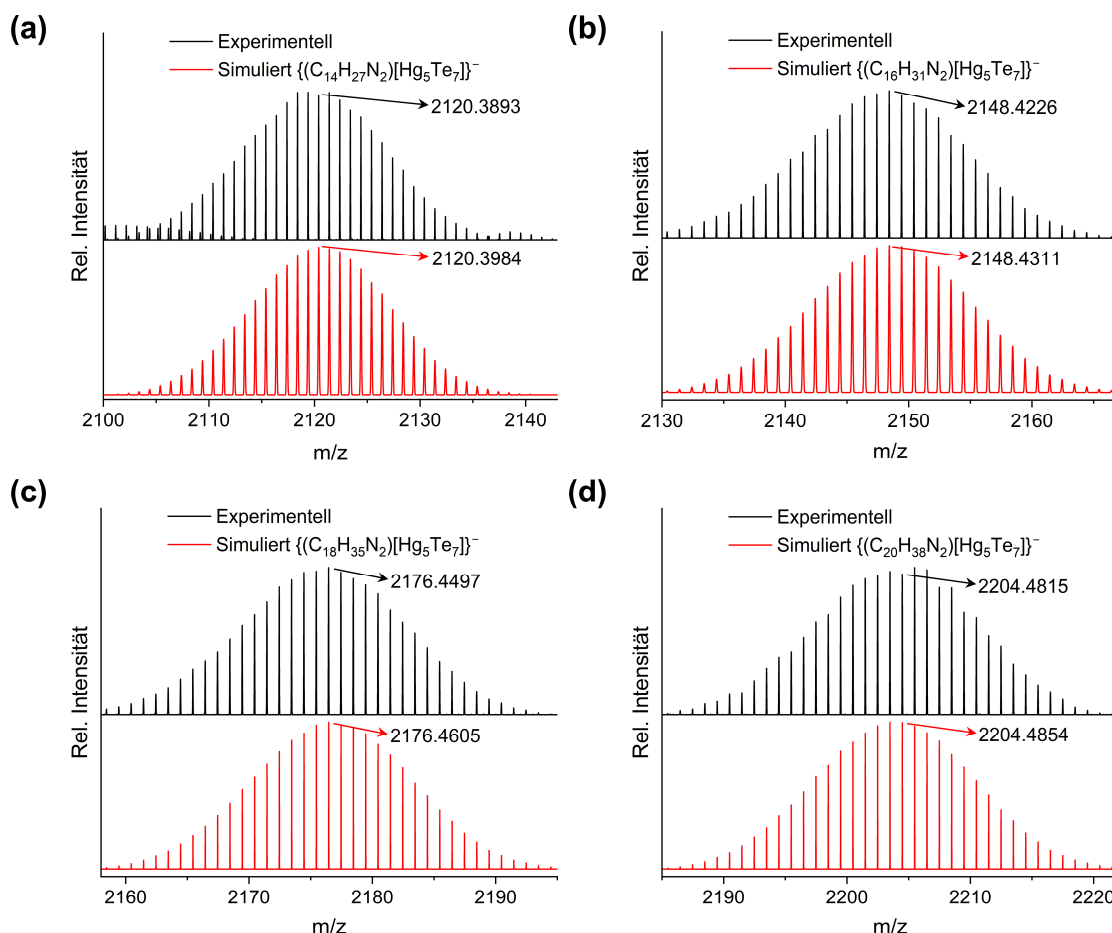


Abbildung 55: Hochauflöste ESI(-)-MS-Spektren des experimentellen beobachteten Fragments $\{[(\text{Cat})[\text{Hg}_5\text{Te}_7]]^-\}$ von (a) **T** mit Cat = $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$, $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})^+$; (b) **W** mit Cat = $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$, $(\text{C}_{12}\text{C}_1\text{Im})^+$; (c) **7** mit Cat = $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_2$, $(\text{C}_{14}\text{C}_1\text{Im})^+$ und (d) **8** mit Cat = $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{N}_2$, $(\text{C}_{16}\text{C}_1\text{Im}-1\text{H})^+$ (schwarze Linien), verglichen mit deren simulierten Fragmenten (rote Linien).

Folgereaktionen

Erste Testreaktionen sollten das mögliche Reaktionsverhalten dieser Verbindungen untersuchen. Hierzu wurde **W** im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1-Verhältnis mit verschiedenen Salzen der Übergangs-, Seltenerd- und Hauptgruppenelemente umgesetzt. Nach 16 h wurden die Ansätze filtriert und mit Toluol überschichtet, um eine Kristallisation zu erreichen. Bislang konnten allerdings keine für SC-XRD geeigneten Kristalle erhalten werden. Die Frage zur Eignung der Verbindung **W** für Folgereaktionen bleibt derzeit unbeantwortet und sollte mit weiteren Salzen sowie unterschiedlichen Kristallisationsmethoden untersucht werden.

Weiterhin stellte sich die Frage zur Möglichkeit eines Kationenaustauschs durch Umsetzung von **W** mit alternativen ILs. Die Reaktion von **W** mit einem Überschuss an $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in

DMF führt innerhalb weniger Sekunden zur Bildung eines braunen Niederschlags. Die Analyse des Feststoffs mittels P-XRD zeigt ein Diffraktogramm, dass sich deutlich von dem der Verbindung **W** unterscheidet (Abbildung 56b). Dies kann auf eine erfolgreiche Transformation hindeuten. Der große Unterschied im Beugungsmuster deutet die Entstehung einer neuen Verbindung an. Weder binäre noch ternäre Zwischen-, Neben- und Zersetzungsprodukte stimmen mit diesem Reflexmuster und der Farbe des Produkts überein. Allerdings konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt keine für SC-XRD geeigneten Kristalle erhalten werden, um strukturelle Eigenschaften zu analysieren.

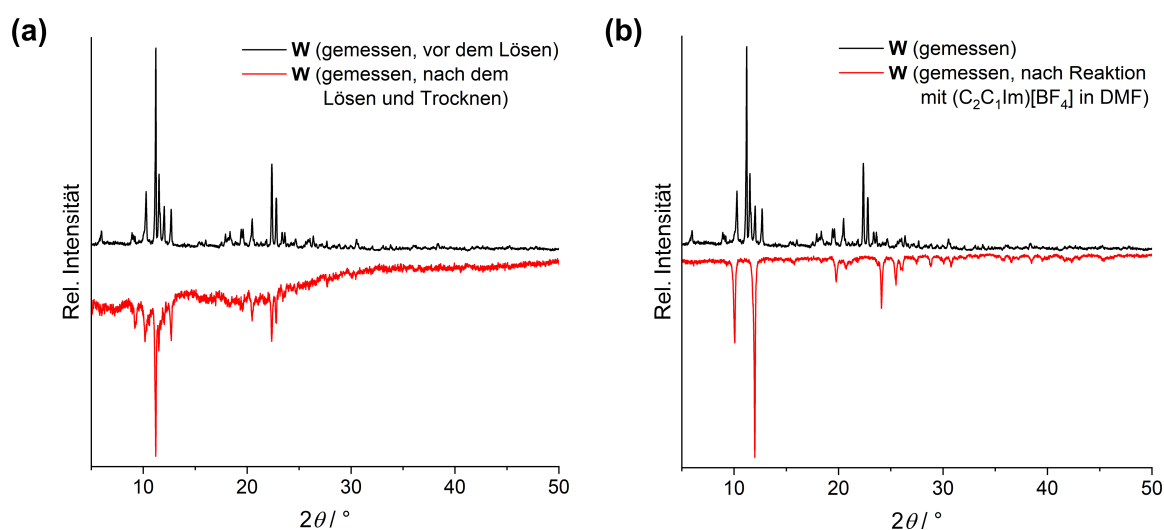


Abbildung 56: (a) Vergleich zwischen den gemessenen Diffraktogrammen vor dem Lösen in DMF (schwarz) und nach dem Lösen und vollständigem Trocknen (rot) von Verbindung **W**. (b) Vergleich der Diffraktogramme von **W** nach ionothermaler Umsetzung (schwarz) und nach dessen lösungsbasierter Behandlung mit $(C_2C_1Im)[BF_4]$ in DMF (rot).

Darstellung von $(C_mC_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ ($m = 10, 12, 14$ und 16):

Synthese:

Die Umsetzung von $K_2[Hg_2Te_3]$ (**L**) in den langkettigen ILs $(C_xC_1Im)[BF_4]$ ($x = 10, 12, 14, 16$) unter Zugabe weniger Tropfen des Auxiliars *en* führt zu den orangefarbenen plättchenförmigen Kristallen (Abbildung 57) der Verbindungen $(C_{10}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**9**), $(C_{12}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**10**), $(C_{14}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**11**) und $(C_{16}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**12**) — siehe Schema 11, oben. Die Synthesen der Verbindungen **10–12** konnten problemlos — analog zu **T**, **W**, **7** und **8** — von Ansätzen in Borosilikatglas-Ampullen hin zu Zentrifugen-Schlenkrohren auf das Fünffache der Ausgangsmenge hochskaliert werden. Nach einer Reaktionszeit von 20 h bei Raumtemperatur für die Bildung von **10** sowie bei 40 °C für die Bildung von **11** und **12** konnte auch das

Reaktionsmedium entfernt werden. Dreimal wurden die Rückstände gewaschen, homogenisiert und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert (Abbildung 163). Die so erhaltenen orangefarbenen Pulver wurden unter vermindertem Druck getrocknet. Laut P-XRD-Messungen werden phasenreine kristalline Produkte mit Ausbeuten von etwa 83% (**10**), 96% (**11**) und 98% (**12**) erhalten.

Für die Synthese von **9** gestaltete sich das Hochskalieren deutlich anspruchsvoller. Bereits bei Raumtemperatur erfolgte eine schnelle, nicht-selektive Zersetzung zu HgTe. Die Synthese wurde daher ausschließlich in der verringerten Ansatzgröße in Borosilikatglasampullen durchgeführt. Die dabei erhaltenen orangefarbenen, nadel- oder plättchenförmigen Kristalle wurden für die SC-XRD-Analyse mechanisch vom entstandenen HgTe abgetrennt.

Bei den Bulkanalysen (P-XRD und UV-Vis-Spektroskopie) wurden nach Entfernung der IL jeweils 3 mL MeCN hinzugefügt, durchmischt und das Lösungsmittel abdekantiert. Eine quantitative Entfernung des entstandenen Quecksilbertellurids war nicht möglich. Die Synthesen und erste Analysen mittels P-XRD sowie UV-Vis-Spektroskopie von **10–12** erfolgten bereits im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit.^[294] Tiefergehende Charakterisierungen sowie Verbesserungen der diffraktometrischen und spektroskopischen Analysen fanden im Rahmen dieser Arbeit statt.

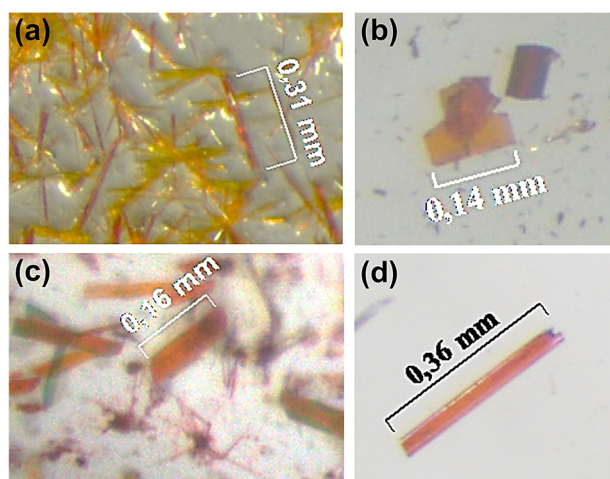
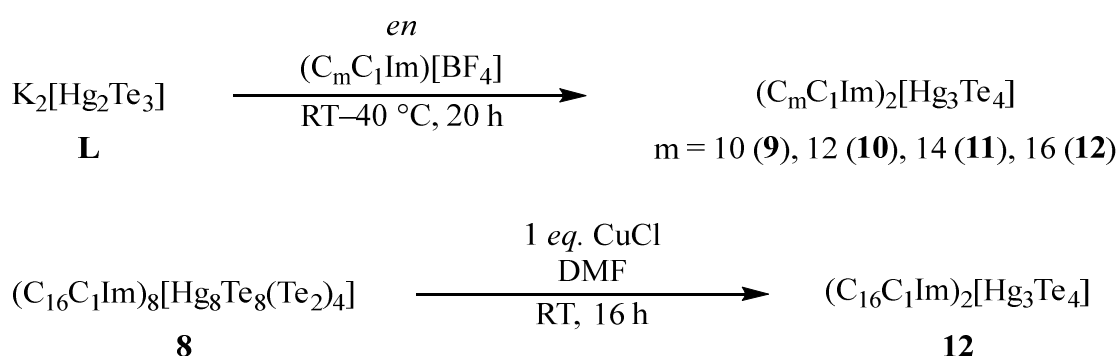


Abbildung 57: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) **9**, (b) **10**, (c) **11** und (d) **12**.

Alternative Syntheseroute für **12**

Die Umsetzung der zuvor dargestellten Verbindung **8** mit CuCl im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in DMF über 16 h bei RT führt auch zur Kristallisation von Verbindung **12** (Abbildung 58 und Schema 11, unten). Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das

verbleibende gelbe Filtrat mit Toluol im Verhältnis 1:2 überschichtet. Anstelle der gewünschten Koordination des Cu⁺-Ions durch das porphyrinartige Anion aus **8**^[136] kommt es zu einer Fragmentierung des ursprünglichen Anions und in Folge einer Reorganisation zu Verbindung **12**. Geringe Ausbeute und niedrige Kristallqualität ermöglichten lediglich den Vergleich der Zellparameter mittels SC-XRD. Dies ist die erste lösungsbasierte Reaktion mit einem bereits ionothermal synthetisierten Telluridomerkurat-Produkt — ein neuer Syntheseansatz mit Potenzial.



Schema 11: Ionothermale Umsetzungen von **L** zu **9–12** (oben) sowie lösungsbasierter Syntheseansatz von **12** ausgehend von **8** (unten).

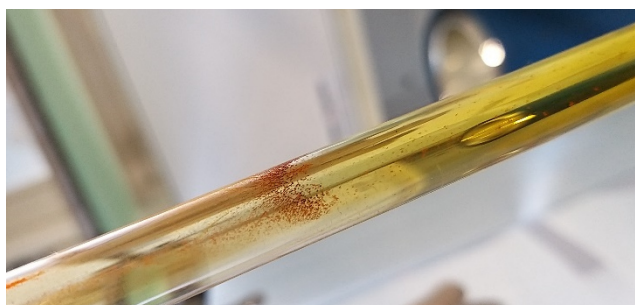


Abbildung 58: Fotografische Aufnahme des mit Toluol überschichteten und filtrierten Reaktionsansatzes (gelbe Lösung) der Reaktion von (C₁₆C₁Im)₈[Hg₈Te₈(Te₂)₄] (**8**) mit CuCl in DMF sowie der daraus resultierenden orangefarbenen Kristallite der Verbindung **12**.

Kristallstruktur:

Die Verbindungen **9–12** kristallisieren im triklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ mit jeweils zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter (Tabelle 13) zeigen eine Verlängerung der kristallographischen *b*-Achse sowie eine Vergrößerung des Zellvolumens mit steigender Alkylkettenlänge der Imidazoliumkationen.

Tabelle 13: Zellparameter der Verbindungen **9–12**.

Zellparameter	9	10	11	12
$a / \text{\AA}$	4.496(6)	4.502(3)	4.523(1)	4.523(8)
$b / \text{\AA}$	10.985(2)	10.974(7)	11.026(3)	10.967(2)
$c / \text{\AA}$	20.664(6)	22.329(2)	23.810(6)	25.481(7)
$\alpha / ^\circ$	76.745(2)	78.519(2)	83.470(2)	87.971(1)
$\beta / ^\circ$	84.610(9)	89.839(2)	89.820(1)	89.836(1)
$\gamma / ^\circ$	79.436(9)	79.358(2)	78.676(2)	79.313(1)
$V / \text{\AA}^3$	975.04(4)	1061.80(1)	1156.60(5)	1241.18(5)
Z	1	1	1	1

Diese Verbindungen bestehen aus einer neuartigen eindimensionalen Telluridomerkurat-Kette aus verzerrt sechsgliedrigen $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklen, die über μ -Te-Atome miteinander verknüpft sind. Die $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklen setzen sich aus trigonal-planar koordinierten Hg-Atomen und einer quasilinearen, dreiatomigen $[\text{HgTe}_2]$ -Einheit zusammen, wie sie bereits in der Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$ isoliert vorliegt.^[135] Die Verbindungen unterscheiden sich ausschließlich in der Kettenlänge der Alkylsubstituenten des jeweiligen Imidazolium-Gegenions. Innerhalb der Anionenstruktur aller Verbindungen liegt eine intrinsische Fehlordnung der $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklen vor. Dabei ist jeder Sechsring statistisch zu 50 % auf die Position des nächstgelegenen μ -Te-Atoms des benachbarten Strangs verschoben, sodass zwei voneinander unabhängige Stränge ausgebildet werden (Abbildung 59a–c). Diese anionischen Ketten verlaufen mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse, wobei die Orientierung der Stränge zueinander nahezu planar ist (Abbildung 59d). Verbindungen **9–12** sind die ersten Beispiele für Verbindungen mit binärem Telluridomerkurat-Anion mit mehr als drei Hg- und Te-Atomen, die unter ionothermalen Bedingungen und ohne Polytellurid-Einheiten synthetisiert wurden (vgl. $[\text{HgTe}_2]^{2-}$). Die Umsetzung von **K** und **M** führen meist zur Bildung Polytellurid-basierter Anionen, wohingegen die Verwendung von **L** Verbindungen mit Anionenstrukturen ohne Polytellurid-Einheiten zugänglich macht und niedrigere Reaktionstemperaturen (RT–40 °C) ermöglicht.

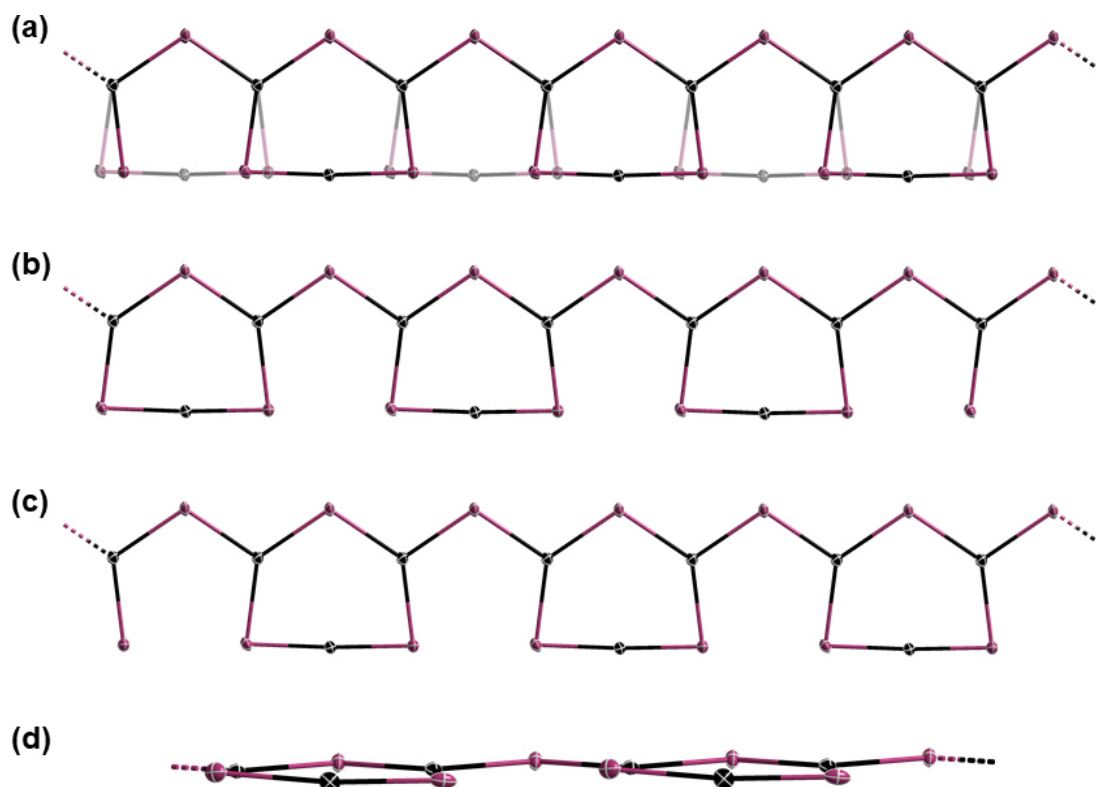


Abbildung 59: (a) Ausschnitt aus der anionischen Kettenstruktur unter ein Beziehung der Fehlordnung (in halbttransparent) des $[\text{Hg}_3\text{Te}_4]^{2-}$ -Anions in 9–12, (b) Ausschnitt des fehlgeordneten $[\text{Hg}_3\text{Te}_4]^{2-}$ -Stranges, (c) Ausschnitt des $[\text{Hg}_3\text{Te}_4]^{2-}$ -Stranges ohne Darstellung der Fehlordnung und (d) Seitenansicht der Anionen in 9–12 (ohne Darstellung der Fehlordnung).

Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel von 9–12 untereinander zeigt keine signifikanten Unterschiede (Tabelle 14). Die Hg–Te-Abstände liegen im Bereich vergleichbarer literaturbekannter Verbindungen. Auffällige Unterschiede zeigen sich hingegen bei den Bindungswinkeln, insbesondere im Vergleich zu X. Die quasilineare Te–Hg–Te-Einheit im Sechsring-Ausschnitt in 9–12 weicht um $\sim 7^\circ$ gegenüber einer idealen linearen Einheit von 180° , wie sie in $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$ vorliegt, ab.^[135]

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **9–12**, verglichen mit der literaturbekannten Verbindung $(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**X**). Hg^l = Quecksilberatome mit (quasi-)linearer Koordination und Hg^t = Quecksilberatome mit trigonal-planarer Koordination.

Parameter	9	10	11	12	X ^[135]
$d(Hg-Te) / \text{\AA}$	2.605(3)– 2.748(6)	2.604(1)– 2.746(1)	2.606(4)– 2.755(3)	2.601(1)– 2.758(9)	2.669(1)– 2.772(1)
$\angle(Te-Hg^l-Te) / ^\circ$	173.43(7)	173.44(4)	173.48(1)	173.38(5)	-
$\angle(Te-Hg^t-Te) / ^\circ$	110.68(6)– 132.32(1)	110.93(2)– 132.14(3)	111.47(5)– 131.47(9)	111.67(2)– 131.80(3)	110.00(4)– 132.80(4)
$\angle(Hg-Te-Hg) / ^\circ$	84.37(8)– 110.68(6)	84.42(3)– 110.93(2)	84.82(1)– 111.47(5)	84.30(3)– 111.67(2)	96.02(4)– 98.43(4)

Die langen Alkylketten der Imidazoliumkationen führen auch hier zur Ausbildung lamellarer Kristallstrukturen. Dies ermöglicht den Vergleich der Zwischenschichtabstände innerhalb der Kristallstrukturen von **9–12** mit denen von **T**, **W** und **4–8**. Analog zu den zuvor diskutierten Verbindungen gibt es eine lineare Zunahme des Zwischenschichtabstands bei länger werdenden Alkylketten: von 13.3 Å in **9** hin zu 18.5 Å in **12**, berechenbar mit der linearen Funktion $f(x) = 0.86x + 4.77$ (mit x = Anzahl der Kohlenstoffatome). Der Zwischenschichtabstand pro zusätzlichem C-Atom nimmt um ~1.72 Å zu.

Anders als bei den porphyrinartigen Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** gibt es in **9–12** eine diagonale Ausrichtung der Imidazoliumkationen innerhalb der Schichten. Dies verringert den Zwischenschichtabstand verglichen mit **T**, **W**, **7** und **8** erheblich. Die Anionenstränge sind mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse ausgerichtet. Die Ausrichtung der Kationen entlang dieser Achse ist für die Kationen energetisch ungünstiger. Die stabilste Packung wird erhalten, wenn, wie in **4** und **5**, die Alkylketten mittels VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen interagieren können. Das führt zu der bevorzugten diagonalen Ausrichtung der Kationen.

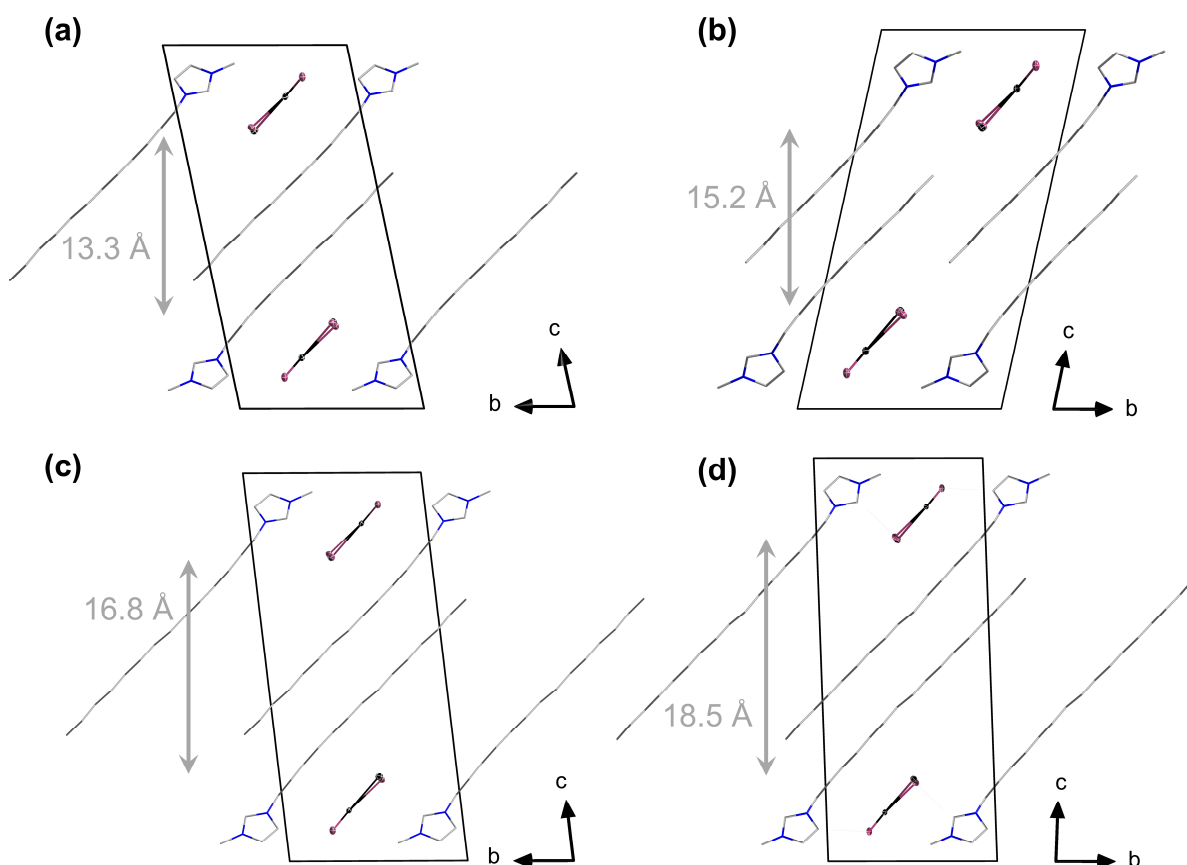


Abbildung 60: Ausschnitte aus den Elementarzellen der Verbindungen (a) **9**, (b) **10**, (c) **11** und (d) **12** mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse, die die Zunahme der kristallographischen c -Achse und ihrer Zwischenschichtabstände zeigen.

Röntgenpulverdiffraktometrie:

In Abbildung 61 sind die gemessenen Diffraktogramme der aufgearbeiteten Pulver von **9–12** im Vergleich zu den aus SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen dargestellt. Die Verbindungen sind weitestgehend phasenrein. Geringfügige Abweichungen erklären sich durch die unterschiedlichen Messtemperaturen (P-XRD: Raumtemperatur; SC-XRD: 100–150 K) sowie durch den Textureffekt aufgrund der dünnen, plättchenartigen Kristallmorphologie, welche zu Intensitätsabweichungen oder dem Fehlen einzelner Reflexe führt. Beim Diffraktogramm von **9** ist unter anderem zusätzlich ein signifikanter Anteil an bereits entstandenem HgTe und elementarem Te zu erkennen, was auf eine Zersetzung und unselektive Reaktion hindeutet. Die Diffraktogramme von **10–12** bestätigen hingegen die erfolgreiche Skalierbarkeit und Aufarbeitung der Reaktionen. Dies bildet eine wichtige Grundlage für weiterführende Untersuchungen.

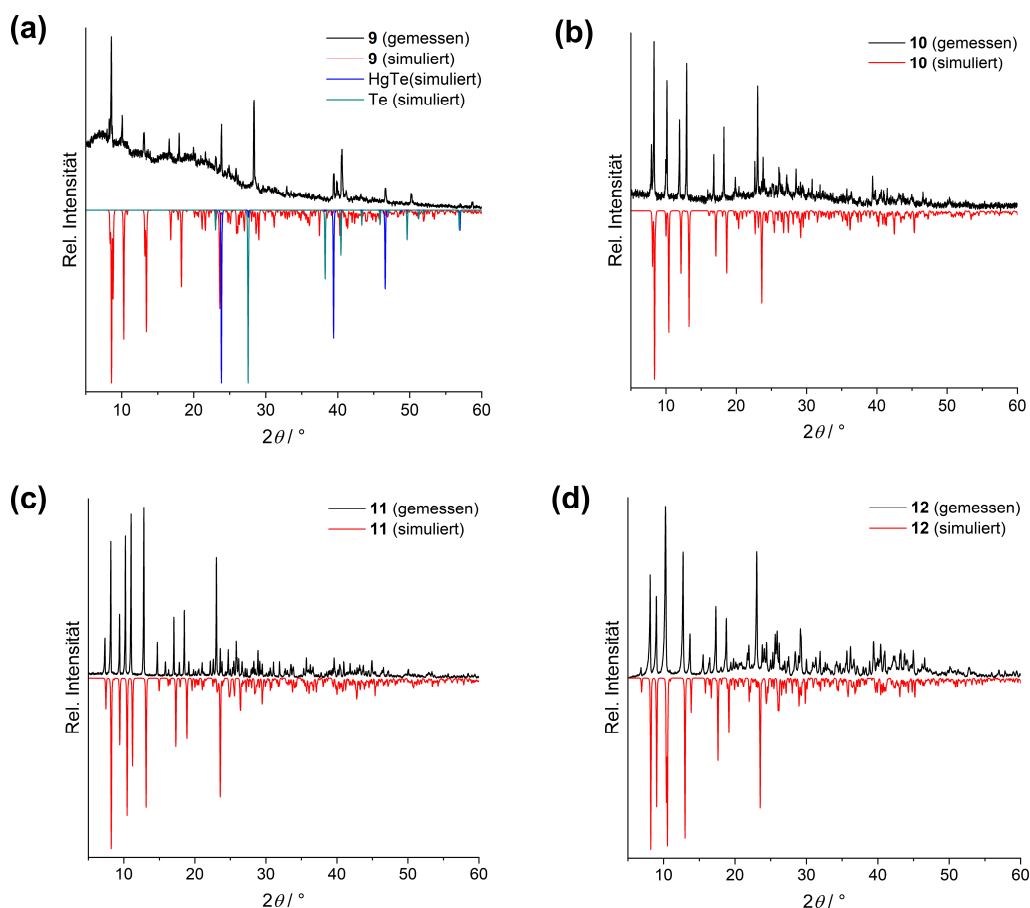


Abbildung 61: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **9**, (b) **10**, (c) **11** und (d) **12** (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot). In (a) sind die zusätzlichen Referenzdiffraktogramme der Zersetzungsprodukte in blau für HgTe und grün für Te dargestellt.

UV-Vis-Spektroskopie:

Erwartungsgemäß sollte die optische Bandlücke aufgrund der sinkenden Packungsdichte der Kristallstrukturen von **9** zu **12** steigen. Die UV-Vis-Spektroskopie liefert Einblicke in die resultierenden optischen Bandlücken, die sich jedoch mit Zunahme der Alkylkettenlänge des Imidazoliumkations verringern (von 2.22 eV in **9** zu 2.16 eV in **12** mit linearer Abhängigkeit in der bathochromen Verschiebung, Abbildung 62). Dies stellt eine gegensätzliche Beobachtung zu den zuvor beschriebenen porphyrinartigen Verbindungen dar. Aufgrund des Fehlens von Polytellurid-Einheiten sind die Bandlücken von **9–12** insgesamt größer als in **W**, **T**, **7** und **8**, trotz der Ausbildung einer eindimensionalen Anionenstruktur.

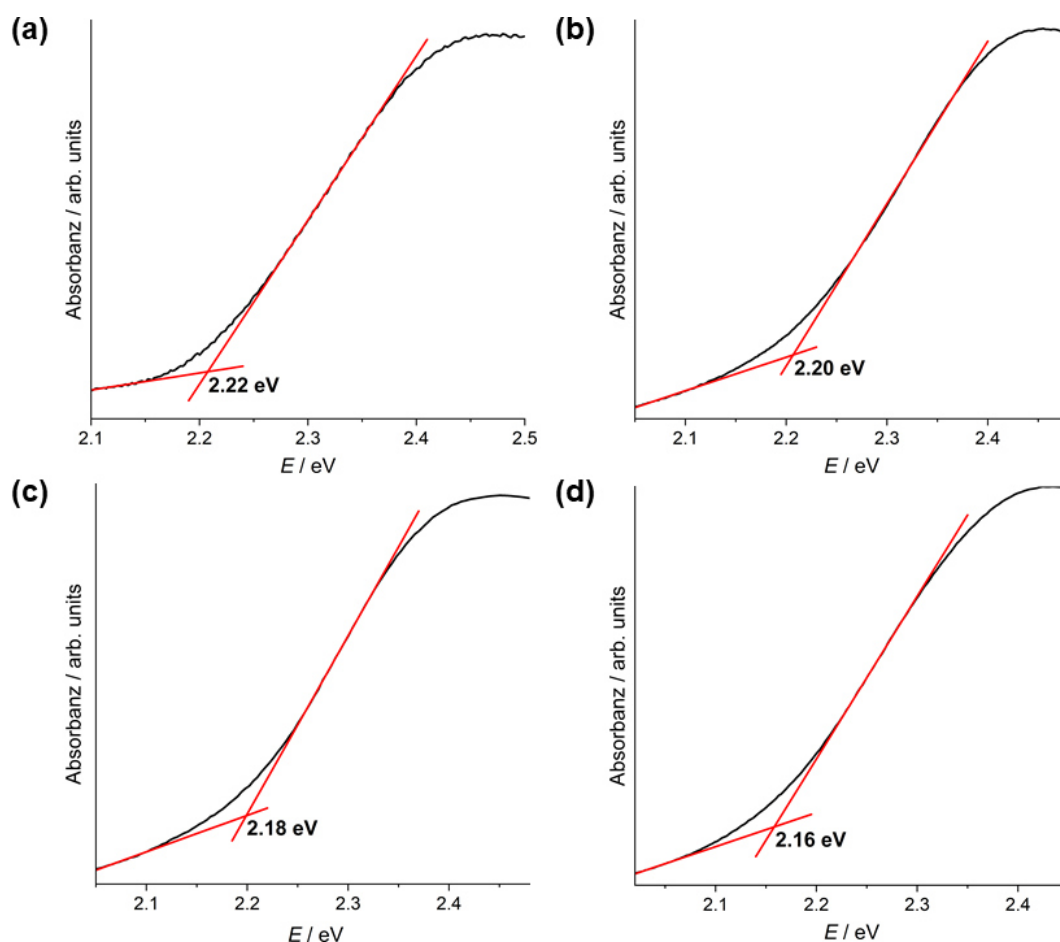


Abbildung 62: Festkörperbasierte UV-Vis-Spektren der Verbindungen 9–12.

Die Verbindungen 9–12 zeigen zusätzlich thermochromes Verhalten auf und verfärben sich beim Abkühlen auf -196 °C von orangefarben nach gelb (Abbildung 63). Dieses Thermochromie Verhalten wurde in Kooperation mit DOMINIK GRAF mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht.

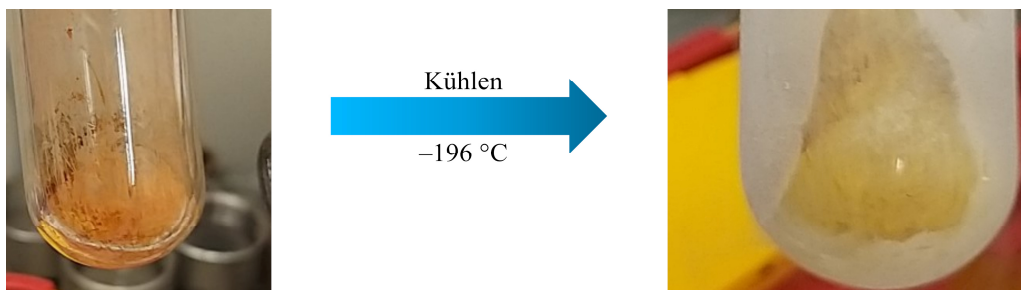


Abbildung 63: Fotografische Aufnahme des Thermochromieverhaltens von 9–12.

Die optischen Bandlücken der Feststoffe sind gegenüber Raumtemperatur hypsochrome verschoben. Bis zu einer Temperatur von 100 K lässt sich ein nahezu linearer Verlauf der temperaturabhängigen Bandlücke beobachten. Bei <100 K bildet sich ein Plateau aus. Bei weiterem Abkühlen ändert sich die optische Bandlücke nur noch geringfügig. Die gesamte Verringerung der optischen Bandlücke beträgt für jede der vier Verbindungen ~ 0.2 eV im Verlauf von Raumtemperaturmessungen zu Tieftemperaturmessungen. Diese temperaturabhängige Verschiebung steht im Einklang mit der Farbänderung der Verbindungen. Eine exemplarische Darstellung eines E_{Gap}/T -Diagramms von **12** ist in Abbildung 64 dargestellt. Im Anhang (Abbildung 144–Abbildung 146) sind die entsprechenden Diagramme für Verbindungen **9–11** dargestellt.

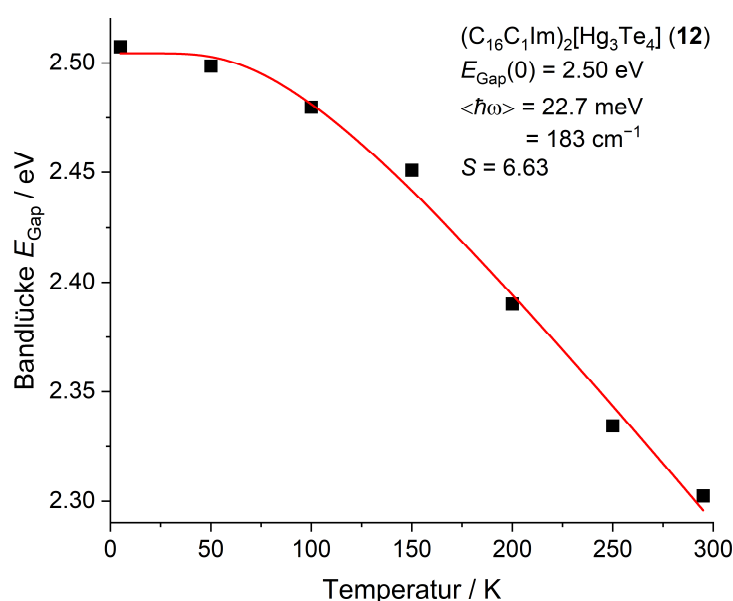


Abbildung 64: Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung **12**.

Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie:

Mittels μ -XRF-Spektroskopie wurde die Zusammensetzung des Schweratomgerüsts aller Verbindungen überprüft. Ein Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten und den daraus resultierenden Stöchiometrien ist in Tabelle 15 dargestellt. Die experimentellen Werte stimmen in guter Näherung mit den berechneten überein.

Tabelle 15: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **9–12** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
9	Hg / L-Serie	43.25	42.86	3.03 / 3.00
	Te / L-Serie	56.75	57.14	3.97 / 4.00
10	Hg / L-Serie	41.13	42.86	2.88 / 3.00
	Te / L-Serie	58.87	57.14	4.12 / 4.00
11	Hg / L-Serie	42.20	42.86	2.95 / 3.00
	Te / L-Serie	57.80	57.14	4.05 / 4.00
12	Hg / L-Serie	40.60	42.86	2.84 / 3.00
	Te / L-Serie	59.40	57.14	4.16 / 4.00

Fazit:

Langkettige ILs besitzen einerseits strukturdirigierende Eigenschaften, die zur Bildung von Verbindungen mit lamellaren Kristallstrukturen führen. Andererseits lassen sich durch Variation der Alkylkettenlänge die spektroskopischen Eigenschaften dieser Materialien gezielt einstellen. Die Ausbildung der lamellaren Kristallstrukturen, die Orientierung der Kationen und Anionen zueinander, der Zwischenschichtabstand und auch die spektroskopischen Eigenschaften werden aber nicht nur von der Kettenlänge der organischen Kationen, sondern auch vom jeweiligen Anion bestimmt.

Die Bildung unterschiedlicher Cluster-basierter Telluridomerkurat-Verbindungen hängt maßgeblich von der Wahl sowohl der eingesetzten ILs als auch der eingesetzten Ausgangsverbindung — $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**), $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**M**) oder $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (**L**) — ab. So führt der Einsatz von **K** bevorzugt zur Bildung von Fünfring- und Te_2 -basierten Anionenstrukturen (in **T**, **W**, **4** und **7–8**), während mit **M** bevorzugt Te_3 -basierte Cluster (in **6**) erhalten werden. Im Gegensatz dazu resultieren Umsetzungen mit **L** primär in Verbindungen ohne Einbau von Polytellurid-Einheiten (in **9–12**), wobei diese erstmals unter milderen Reaktionsbedingungen, teilweise sogar bei Raumtemperatur, zugänglich sind.

Mehrere der untersuchten Verbindungen (**T**, **W**, **7**, **8** und **10–12**) konnten erfolgreich im größeren Maßstab synthetisiert werden. Mithilfe einer geeigneten Aufarbeitungsmethode (*vide supra*) gelang es erstmals, diese Verbindungen in reiner Form zu isolieren, was weiterführende Charakterisierungen ermöglichte. UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die

optischen Bandlücken deutlich stärker auf den Austausch der Anionenstrukturen reagieren, während Veränderungen der Alkylkettenlängen bei gleichbleibenden Anionen nur geringe Effekte verursachen.

Insgesamt handelt es sich bei diesen Verbindungen um feinjustierbare Materialien mit potenziell vielseitigen opto-elektronischen Eigenschaften. Eine Übersicht der in diesem Kapitel resultierenden Ergebnisse ausgehend von **K**, **M** und **L** ist in Abbildung 65 dargestellt.

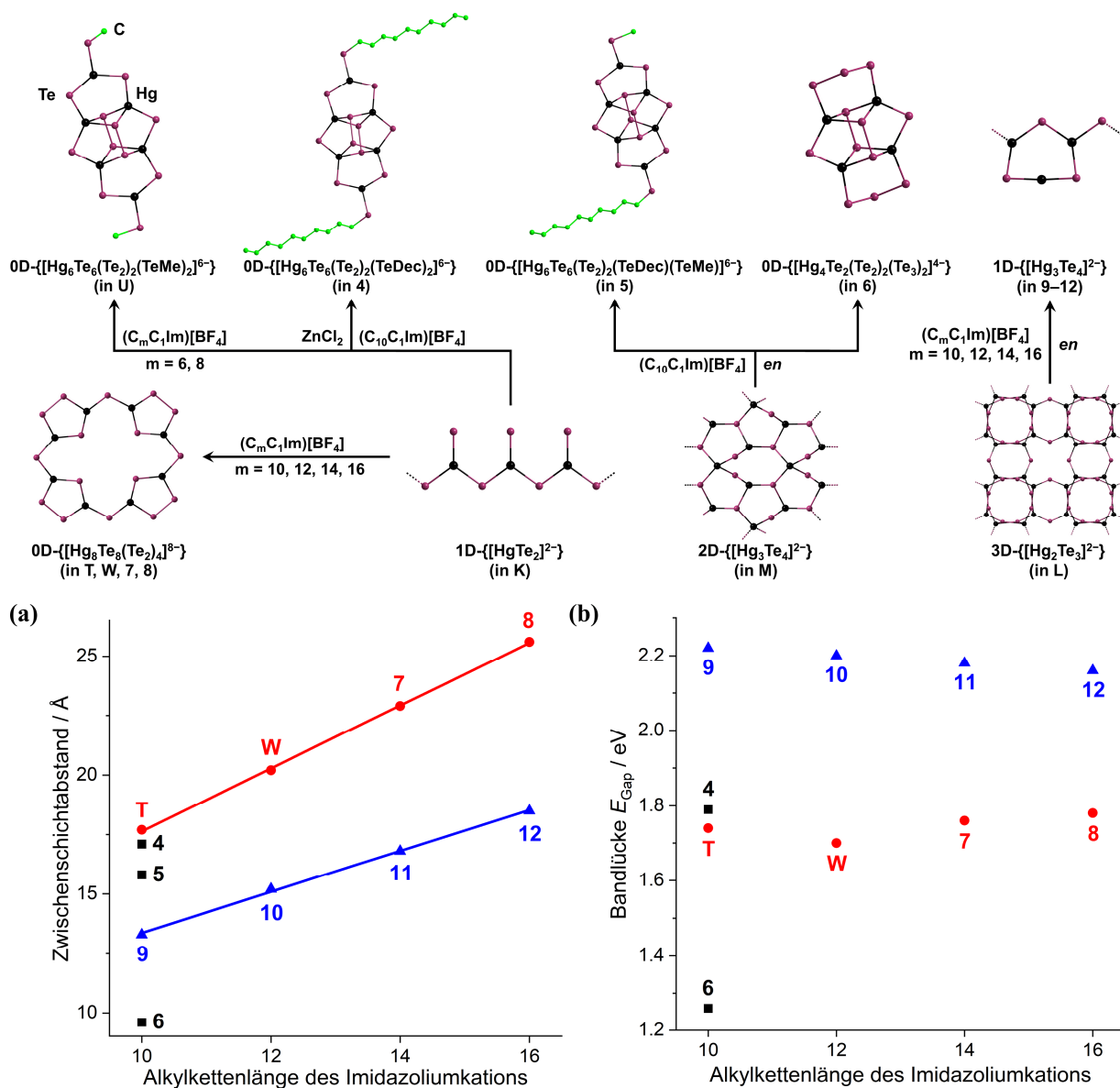


Abbildung 65: Oben: Übersicht über die Anionen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen mit Synthese ausgehend von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**), $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**M**) und $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (**L**). Unten: (a) Korrelation des Zwischenschichtabstands mit der Länge der Alkylkette im Imidazoliumkation ($\text{C}_m\text{C}_1\text{Im}$)⁺ mit $m = 10, 12, 14, 16$ der Verbindungen **T**, **W** und **7–12** sowie (b) die daraus resultierenden optischen Bandlücken.

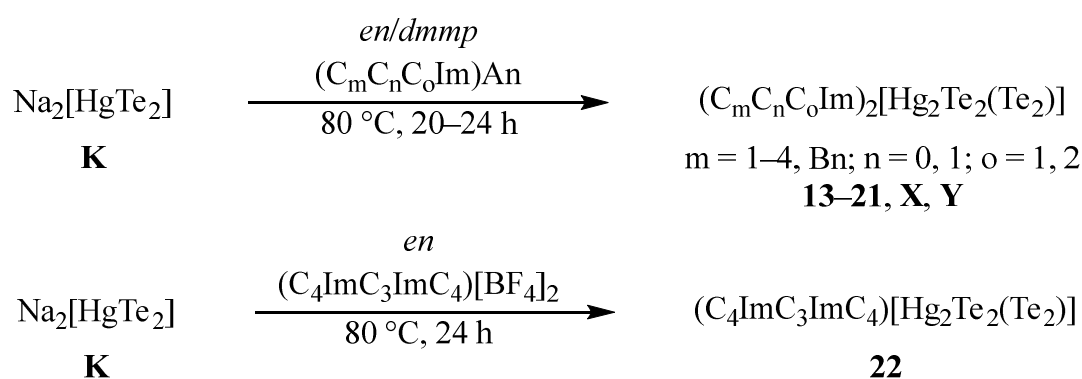
3.4.2 Templat-Effekt der Ionischen Flüssigkeiten auf die Bildung von Verbindungen mit polymeren $[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{2-}$ -Fünfringsträngen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Reaktionen von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) in unterschiedlichen ILs diskutiert. Diese Reaktionen führen häufig zu Verbindungen mit eindimensionaler, Fünfring-basierter Anionenstruktur — 1D- $\{[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{2-}\}$. Viele Imidazoliumkationen vermögen dieses Anion in unterschiedlichen Konformationen zu stabilisieren, sodass eine Vielzahl von ILs als Reaktionsmedium genutzt werden kann. Die Produkte werden näher diskutiert und hinsichtlich ihrer strukturellen und optischen Eigenschaften miteinander verglichen. Im Fokus steht der Einfluss des Imidazoliumkations auf die Orientierung der polymeren Fünfringstränge und dem damit einhergehenden Templat-Effekt der IL.

Darstellung von $(\text{C}_m\text{C}_n\text{C}_o\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (**13–22**, **X**, **Y**):

Synthese:

Die Synthesen der Verbindungen des Typs $(\text{C}_m\text{C}_n\text{C}_o\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (**13–22**) erfolgen in Anlehnung an die Synthese der literaturbekannten Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (**X**) unter Variation der eingesetzten IL.^[135] Dabei kamen sowohl (a)symmetrisch dialkylierte und trialkylierte als auch bikationische ILs zum Einsatz. Als Reaktionsbedingungen wurde eine Temperatur von 80 °C und eine Reaktionszeit von 20–24 h gewählt. In Schema 12 ist die allgemeine Syntheseroute zur Darstellung dieser Verbindungen abgebildet. In allen Reaktionen stellt zumeist $(\text{C}_m\text{C}_n\text{C}_o\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ ($m = 1–4$, Bn (Benzyl); $n = 0, 1$; $o = 1, 2$) das Hauptprodukt dar.



Schema 12: Ionothermale Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) zu den Verbindungen **13–22**. An = Cl, $[\text{MeOSO}_3]$, $[\text{BF}_4]$.

Die resultierenden Verbindungen kristallisieren bevorzugt in dunkelroten bis schwarzen nadel- und/oder blockartigen Kristallen (Abbildung 66).

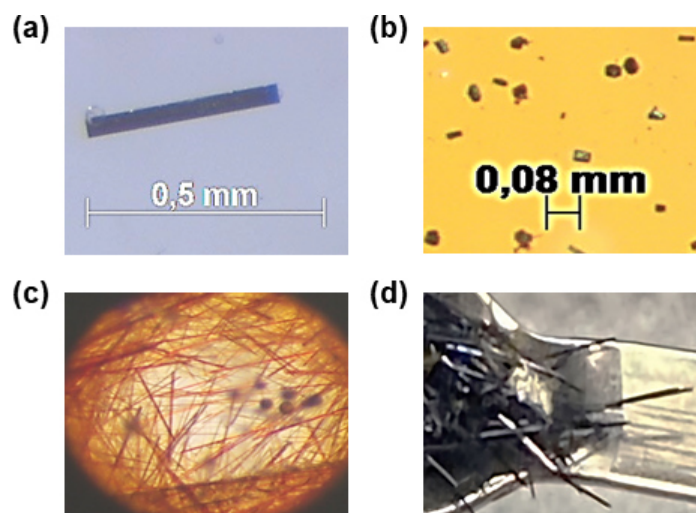


Abbildung 66: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen $(C_mC_nC_oIm)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**13–22**, **X** und **Y**).

Zumeist enthalten die Reaktionsampullen allerdings mehrere Typen von Kristallen mit unterschiedlichem Habitus und unterschiedlichen Farben. Nach SC-XRD-Analysen handelt es sich immer um das gleiche Anion, wobei die Orientierung der Fünfringe zueinander sowie die Ausrichtung der Stränge variieren können. Das Reaktionssystem ist daher recht flexibel. Weitere Verbindungen, die nicht das gleiche Anionenmotiv enthalten, werden zu einem späteren Zeitpunkt erläutert.

Im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit konnte zudem eine weitere Verbindung mit dem gleichen Anionenmotiv synthetisiert werden — $(C_2C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**Y**). Diese Verbindung ließ sich als einzige in ausreichend hoher Selektivität und Ausbeute synthetisieren, sodass eine Hochskalierung nach der oben beschriebenen Aufarbeitungsmethode (analog zu **T**) durchgeführt werden konnte.^[294]

Kristallstruktur:

In Tabelle 16 sind die Kristallsysteme, Raumgruppentypen und Zellparameter, in denen die Verbindungen $(C_mC_nC_oIm)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**13–22** und **Y**) kristallisieren, aufgelistet.

Tabelle 16: Kristallographische Kenndaten der Verbindungen **13–22** und **Y^[294]** als Vergleich.

	Verbindungen			
Zellparameter	13	Y^[294]	14a	14b
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>P2₁/n</i>	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>Pbn2₁</i>
<i>a</i> / Å	10.586(2)	14.324(8)	9.010(6)	11.171(3)
<i>b</i> / Å	14.085(5)	14.743(1)	20.734(9)	14.378(3)
<i>c</i> / Å	14.575(3)	10.883(8)	13.015(8)	15.760(5)
β / °	106.518(1)	90	96.974(5)	90
<i>V</i> / Å ³	2083.50(1)	2298.10(3)	2413.40(2)	2531.36(1)
<i>Z</i>	4	4	4	4
Zellparameter	14c	15a	15b	16
Kristallsystem	hexagonal	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P6₅22</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> / Å	11.671(6)	30.167(5)	14.811(4)	16.705(2)
<i>b</i> / Å	11.671(6)	20.405(3)	11.870(4)	11.910(2)
<i>c</i> / Å	32.382(1)	17.816(3)	15.323(3)	14.685(1)
β / °	90	94.464(1)	90	95.475(7)
<i>V</i> / Å ³	3820.00(3)	10933.60(3)	2693.83(1)	2908.39(5)
<i>Z</i>	6	16	4	4
Zellparameter	17	18a	18b	19
Kristallsystem	hexagonal	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P6₅</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> / Å	19.878(4)	12.078(3)	15.406(7)	10.416(7)
<i>b</i> / Å	19.878(4)	14.567(3)	18.797(1)	22.064(2)
<i>c</i> / Å	32.650(8)	16.619(5)	20.852(1)	10.474(8)
β / °	90	90	105.618(4)	91.767(6)
<i>V</i> / Å ³	11172.30(4)	2923.72(1)	5815.30(6)	2406.20(3)
<i>Z</i>	18	4	8	4

Tabelle 16: Fortsetzung.

Zellparameter	20	21a	21b	22
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppentyp	$P2_1/n$	$Pnma$	$P2_1/n$	$Pbca$
$a / \text{\AA}$	10.197(4)	14.782(1)	7.973(6)	23.659(8)
$b / \text{\AA}$	20.196(1)	7.610(6)	32.392(2)	15.727(5)
$c / \text{\AA}$	13.606(6)	22.460(2)	22.682(2)	29.116(1)
$\beta / ^\circ$	104.754(3)	90	93.173(7)	90
$V / \text{\AA}^3$	2709.30(2)	2526.40(4)	5848.83(8)	10833.50(3)
Z	4	4	8	16

In allen Verbindungen **13–22** liegen strangartige, Fünfring-basierte $\{\text{Hg}_2\text{Te}(\text{Te}_2)\}$ -Anionen vor. Die Hg-Atome sind in diesen Fünfringen jeweils von drei Te-Atomen trigonal-planar koordiniert. Die Fünfringe selbst sind über ein μ -Te-Atom miteinander verknüpft. Dieses Verknüpfungsmotiv entspricht dem in der literaturbekannten Verbindung **X** und der in der Masterarbeit beschriebenen Verbindung **Y**. Während das Anion in **X** eine zickzackartige Konformation des Stranges aufweist, ist der Strang in **Y** nahezu planar. In beiden Fällen sind auch die Fünfringe nahezu planar und um diese planare Ebene alternierend zueinander verdreht.^[135,294] Die Art des verwendeten Imdazoliumkations der IL hat dabei einen signifikanten Einfluss auf die Konformation der Anionenstränge sowie auf die Orientierung der Fünfringe zueinander. Die Konformation der Anionenstrukturen ist vier Kategorien untergegliedert: 1) Anionen mit (nahezu) planarem Strang, 2) Anionen mit zusätzlicher aber unterschiedlich stark ausgeprägter Verkipfung der Fünfringe zueinander (zickzackartige Struktur), 3) Anionen mit helixartiger Struktur und 4) Anionen, die aufgrund besonderer struktureller Merkmale keiner der zuvor genannten Kategorien zugeordnet werden können. Eine Übersicht über die Verbindungen mit den Fünfringsträngen, die jeweils eingesetzten ILs sowie deren Zuordnung zu den genannten Kategorien ist in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Übersicht der synthetisierten $(C_mC_nC_oIm)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ -Verbindungen (**13–22**, **X** und **Y**) unter Verwendung von ILs mit variierenden Imidazoliumkationen sowie deren Zuordnung zur Kategorie der Fünfringstränge der jeweiligen Verbindungen.

IL (Verbindung)	Kategorisierung
$(C_1C_1Im)[MeOSO_3]$ (in 13)	(Quasi)planar
$(C_2C_1Im)[BF_4]$ (in Y)	(Quasi)planar
$(C_3C_1Im)[BF_4]$ (in 14a)	(Quasi)planar
$(C_3C_1Im)[BF_4]$ (in 14b)	Zickzack
$(C_3C_1Im)[BF_4]$ (in 14c)	Helix
$(C_4C_1Im)[BF_4]$ (in 15a)	(Quasi)planar
$(C_4C_1Im)[BF_4]$ (in 15b)	Zickzack
$(C_4C_1Im)[BF_4]$ (in X)	Zickzack
$(C_{Bn}C_1Im)[BF_4]$ (in 16)	Zickzack
$(C_2C_2Im)[BF_4]$ (in 17)	Helix
$(C_4C_2Im)[EtOSO_3]$ (in 18a)	(Quasi)planar
$(C_4C_2Im)[EtOSO_3]$ (in 18b)	Besondere Polymorphie
$(C_2C_1C_1Im)[BF_4]$ (in 19)	(Quasi)planar
$(C_3C_1C_1Im)Cl$ (in 20)	Zickzack
$(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ (in 21a)	(Quasi)planar
$(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ (in 21b)	Besondere Polymorphie
$(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$ (in 22)	Besondere Polymorphie

Zunächst werden nachfolgend die Verbindungen diskutiert, die eine (quasi)planare Ausrichtung des anionischen Strangs aufweisen: **13**, **Y**,^[294] **14a**, **15a**, **18a**, **19** und **21a** (Abbildung 67 und Abbildung 68). In den Verbindungen **Y**, **19** sowie **21a** sind die Anionenstränge vollständig planar ausgerichtet. Dagegen besitzen **13** ($6.10(5)^\circ$), **14a** ($1.81(3)^\circ$), **15a** ($11.38(5)^\circ$) und **18a** ($3.64(3)^\circ$) geringfügige Verkippungen benachbarter Fünfringen zueinander, wodurch diese als quasiplanar angesehen werden können.

Diese Ausrichtungsart ist bereits im literaturbekannten Anion der Verbindung $\{[Mn(en)_3]Cl\}_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ bekannt, die mit einem Verkippungsgrad von $7.09(6)^\circ$ eine ähnliche Ausrichtung wie Verbindung **13** aufweist.^[295]

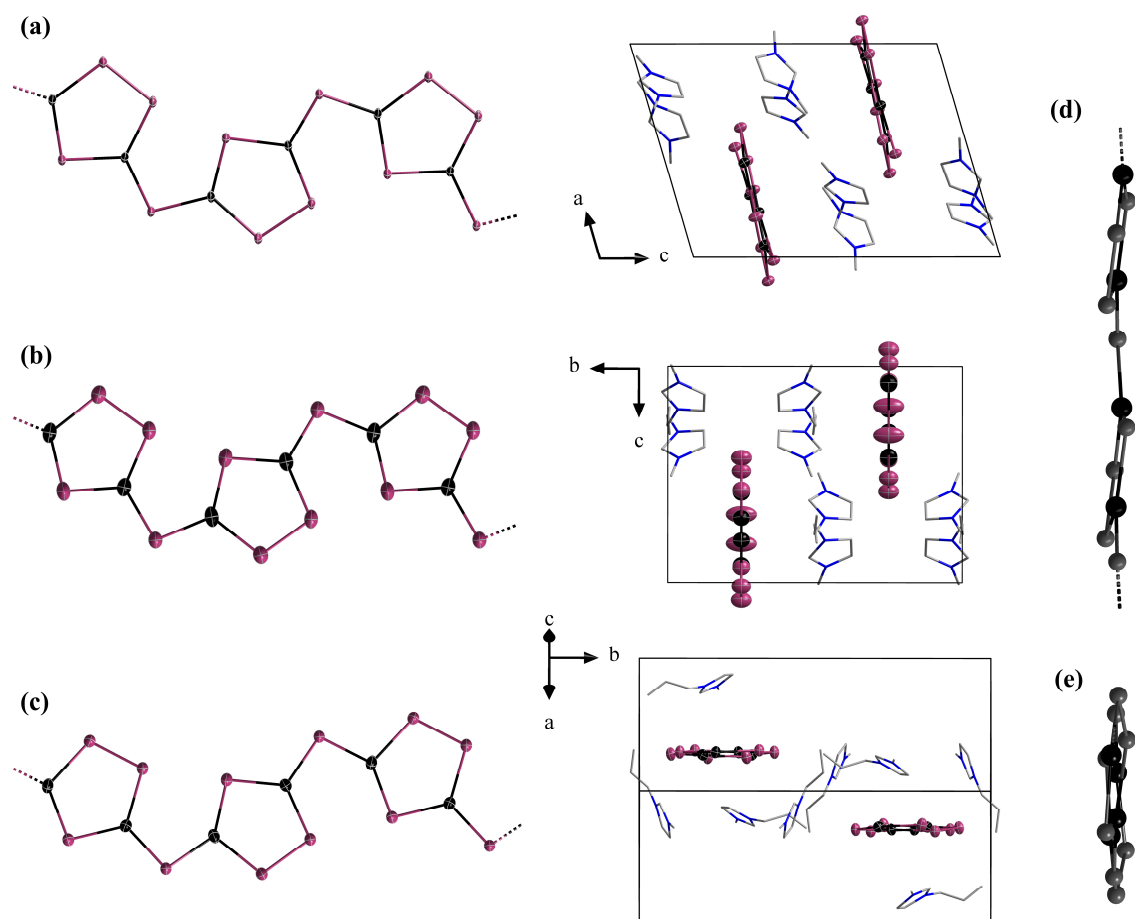


Abbildung 67: Ausschnitte aus den Anionenstrukturen (links) und Auszüge der Elementarzellen (rechts) von (a) **13**, (b) **Y** und (c) **14a**. (d) und (e) Auszug aus der Anionenstruktur der literaturbekannten Verbindung $\{[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Cl}\}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[295]}$ zum Vergleich in unterschiedlichen Blickrichtungen.

Neben dem Verkippungsgrad zur Bestimmung der Planarität dieser Anionenstrukturen lassen sich auch die Rotationsgrade — also die Verdrehung benachbarter Fünfringe zueinander — vergleichen. Hierbei zeigen sich allerdings nur geringe Abweichungen zwischen den untersuchten Verbindungen. Die alternierenden Verdrehungswinkel der Fünfringe liegen im Bereich von $285.01(4)$ – $295.66(1)^\circ$ bzw. $64.34(1)$ – $74.99(4)^\circ$. Dies zeigt, dass die relative Orientierung der Fünfringe innerhalb der Anionenstrukturen sehr ähnlich ist. Darüber hinaus zeigen die Hg–Te- und Te–Te-Bindungslängen sowie die Hg–Te–Hg-, Hg–Te–Te- und Te–Hg–Te-Bindungswinkel dieser Verbindungen lediglich geringe Unterschiede untereinander und sind ähnlich groß, wie die der literaturbekannten Verbindung (Tabelle 18). Die Variationen sind auf geringe Unterschiede in der Orientierung/Ausrichtung der Fünfringstränge zurückzuführen.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstrukturen von **13**, **14a**, **15a**, **18a**, **19** und **21a**, verglichen mit denen von $\mathbf{Y}^{[294]}$ und $\{[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Cl}\}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[295]}$.

Parameter	13	14a	15a	18a
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.692(2)– 2.747(2)	2.681(9)– 2.796(9)	2.652(8)– 2.797(7)	2.689(1)– 2.755(1)
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.770(2)	2.742(1)	2.741(8)– 2.749(8)	2.755(1)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	97.32(5)– 98.99(5)	96.93(3)– 98.52(3)	96.64(2)– 104.31(2)	98.08(3)– 100.25(4)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	102.22(5)– 105.05(6)	100.73(3)– 106.26(3)	102.00(2)– 105.25(2)	101.91(3)– 105.15(4)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	113.66(5)– 128.37(5)	107.04(3)– 137.16(3)	101.98(2)– 141.85(2)	115.48(3)– 127.38(3)
Parameter	19	21a	$\mathbf{Y}^{[294]}$	$\{[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Cl}\}_2$ $[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[295]}$
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.670(6)– 2.796(7)	2.665(5)– 2.783(5)	2.662(2)– 2.753(2)	2.655(2)– 2.807(2)
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.744(9)	2.756(6)	2.745(2)	2.751(2)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	99.76(2)– 100.30(2)	97.47(2)– 99.74(2)	98.06(5)– 99.42(6)	96.35(6)– 104.34(6)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	101.90(3)– 107.00(2)	100.90(2)– 106.10(2)	101.90(5)– 106.23(6)	100.91(6)– 104.48(6)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	111.60(2)– 135.10(2)	110.56(2)– 133.40(2)	114.98(5)– 125.81(5)	105.45(5)– 137.12(6)

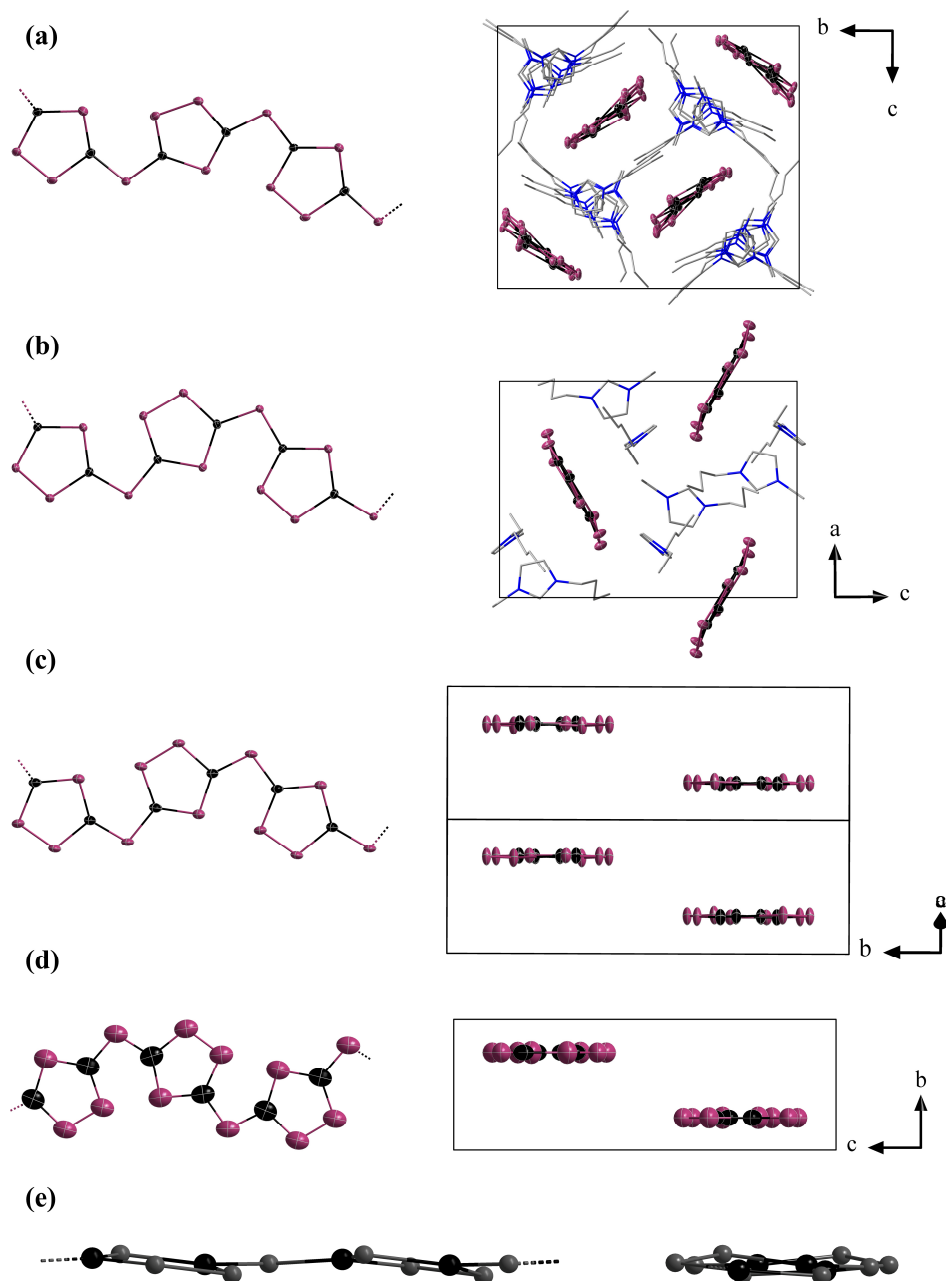


Abbildung 68: Ausschnitte aus den Anionenstrukturen (links) und Auszüge der Elementarzellen (rechts) von (a) **15a**, (b) **18a**, (c) **19** und (d) **21a**. (e) Auszug aus der Anionenstruktur der literaturbekannten Verbindung $\{[\text{Mn}(\text{en})_3\text{Cl}]_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[295]}\}$ zum Vergleich in unterschiedlichen Blickrichtungen.

Neben Verbindungen mit (quasi)planaren Anionenstrukturen konnten auch solche dargestellt werden, deren Anionenstränge aufgrund höherer Verkippungsgrade eine deutliche Abweichung von einer $[\text{HgTe}_2(\text{Te}_2)]$ -Ebene zeigen (zickzackartige Ausrichtung des Stranges, Abbildung 69). Hierzu zählen die Verbindungen **14b** ($46.95(3)^\circ$), **15b** ($29.98(9)^\circ$), **16** ($18.84(1)^\circ$) und **20** ($55.21(1)^\circ$). Vergleichbare Anionenstrukturen sind bereits für $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[296]}$ ($34.54(7)^\circ$) und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[135]}$ (**X**, $26.08(4)^\circ$) beschrieben worden. Während in **X** eine nahezu ideale zickzackartige Struktur ausgebildet wird, wird dies durch die stärker ausgeprägten Verkippungen in $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ verhindert. Die Anionenstrukturen der Verbindungen **14b**, **15b**, **16** und **20** haben eine größere Übereinstimmung mit der in $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ beschriebenen Struktur als mit der von **X**. Die ermittelten Rotationsgrade der Fünfringe liegen im Bereich von $276.65(5)^\circ$ – $297.64(2)^\circ$ bzw. von $71.909(5)^\circ$ – $83.347(5)^\circ$, wobei auch die literaturbekannten Verbindungen innerhalb dieses Bereichs liegen. Eine direkte Korrelation zwischen dem Verkippungsgrad und dem Rotationsgrad ist nicht zu erkennen. Die Hg–Te- und Te–Te-Bindungslängen sowie die Hg–Te–Hg-, Hg–Te–Te- und Te–Hg–Te-Bindungswinkel dieser Verbindungen sind untereinander und auch gegenüber den Literaturverbindungen recht ähnlich (Tabelle 19). Auch hier sind die Variationen auf geringe Unterschiede in der Orientierung/Ausrichtung der Fünfringstränge zurückzuführen.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **14b**, **15b**, **16**, und **20**, verglichen mit denen von $\mathbf{X}^{[135]}$ und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[296]}$.

Parameter	14b	15b	16
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.665(2)– 2.812(2)	2.691(1)– 2.794(1)	2.628(3)– 2.782(4)
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.740(2)	2.710(1)	2.746(5)– 2.782(4)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	94.93(4)– 98.50(5)	95.70(3)– 97.30(3)	95.91(2)– 97.58(1)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	102.15(5)– 104.27(5)	100.40(4)– 106.30(5)	102.67(2)– 104.03(1)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	104.22(5)– 140.06(6)	105.10(3)– 139.40(3)	106.41(2)– 137.89(2)
Parameter	20	$\mathbf{X}^{[135]}$	$[\text{Et}_4\text{N}]_2$ $[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[296]}$
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.692(6)– 2.792(6)	2.669(1)– 2.772(1)	2.683(6)– 2.792(5)
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.738(8)	2.736(2)	2.766(7)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	97.60(2)– 99.28(2)	96.02(4)– 98.43(4)	97.55(2)– 98.99(2)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	102.71(2)– 104.54(2)	101.23(5)– 104.71(5)	101.12(2)– 104.99(2)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	108.23(2)– 134.51(2)	110.00(4)– 132.80(4)	109.27(2)– 134.91(2)

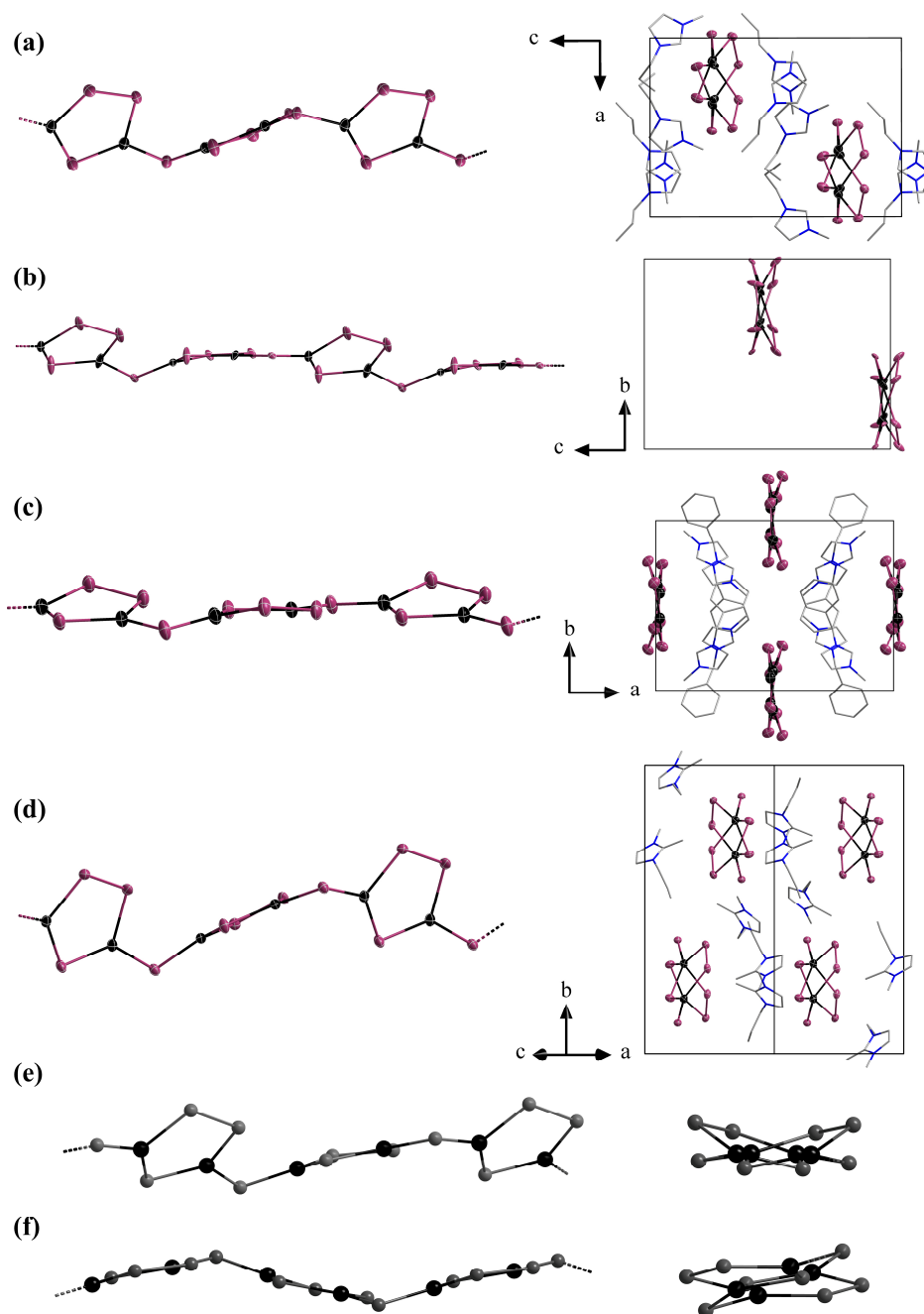


Abbildung 69: Ausschnitte aus den Anionenstrukturen (links) und Auszüge der Elementarzellen (rechts) von (a) **14b**, (b) **15b**, (c) **16** und (d) **20**. (e), (f) Auszug aus den Anionenstrukturen der literaturbekannten Verbindungen $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[296]}$ sowie $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (**X**)^[135] zum Vergleich in unterschiedlichen Blickrichtungen.

Eine weitere Variation der Anordnung der Fünfringstränge ist eine Helix, wie in **14c** und **17** (Abbildung 70). Verbindungen mit helixartigen Telluridomerkurat-Anionen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. Die jeweiligen Helixstrukturen ähneln sich hinsichtlich ihrer Parameter stark. Besonders charakteristisch sind die identische Anzahl von sieben Fünfringen pro Windung sowie sehr ähnliche Helixradien von 7.40 Å für **14c** und 7.32 Å für **17**. Auch die Windungslängen von 32.38 Å in **14c** und 32.67 Å in **17** sowie die Helixsteigungen von 34.86° für **14c** und 35.36° für **17** stimmen nahezu überein. Unterschiede zeigen sich hingegen beim Verkipprungs- und Rotationsgrad der Fünfringe: gleichmäßige Verkipprung (36.787(4)°) und Rotation (60.000(4)°) in **14c**, wohingegen in **17** unterschiedliche Verkipprungen (32.783(1)° und 43.313(1)°) und Rotationen (53.658(1)° und 67.022(2)°) zu beobachten sind. Im Mittel entspricht die Rotation dennoch ~60°. Dieser Winkel ist nötig, um eine helixartige Struktur aufzubauen. Die Hg–Te- und Te–Te-Bindungslängen sowie die Hg–Te–Hg-, Hg–Te–Te- und Te–Hg–Te-Bindungswinkel dieser Verbindungen liegen auch hier im ähnlichen Bereich und zeigen somit lediglich geringe Unterschiede untereinander und im Vergleich zu der literaturbekannten Verbindung **X** auf (Tabelle 20). Die geringe Variation liegt auch hier in den Unterschieden in der Orientierung/Ausrichtung der Fünfringstränge begründet.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **14b**, **15b**, **16** und **20**, verglichen mit Verbindung **X**^[135].

Parameter	14c	17	X ^[135]
$d(\text{Hg–Te}) / \text{Å}$	2.654(4)– 2.686(3)	2.658(9)– 2.735(1)	2.669(1)– 2.772(1)
$d(\text{Te–Te}) / \text{Å}$	2.739(6)	2.755(3)– 2.764(3)	2.736(2)
$\angle(\text{Hg–Te–Hg}) / ^\circ$	98.16(2)– 101.29(1)	96.40(3)– 106.30(2)	96.02(4)– 98.43(4)
$\angle(\text{Hg–Te–Te}) / ^\circ$	103.37(7)	103.30(2)– 104.49(2)	101.23(5)– 104.71(5)
$\angle(\text{Te–Hg–Te}) / ^\circ$	116.91(1)– 123.18(1)	113.51(7)– 131.84(7)	110.00(4)– 132.80(4)

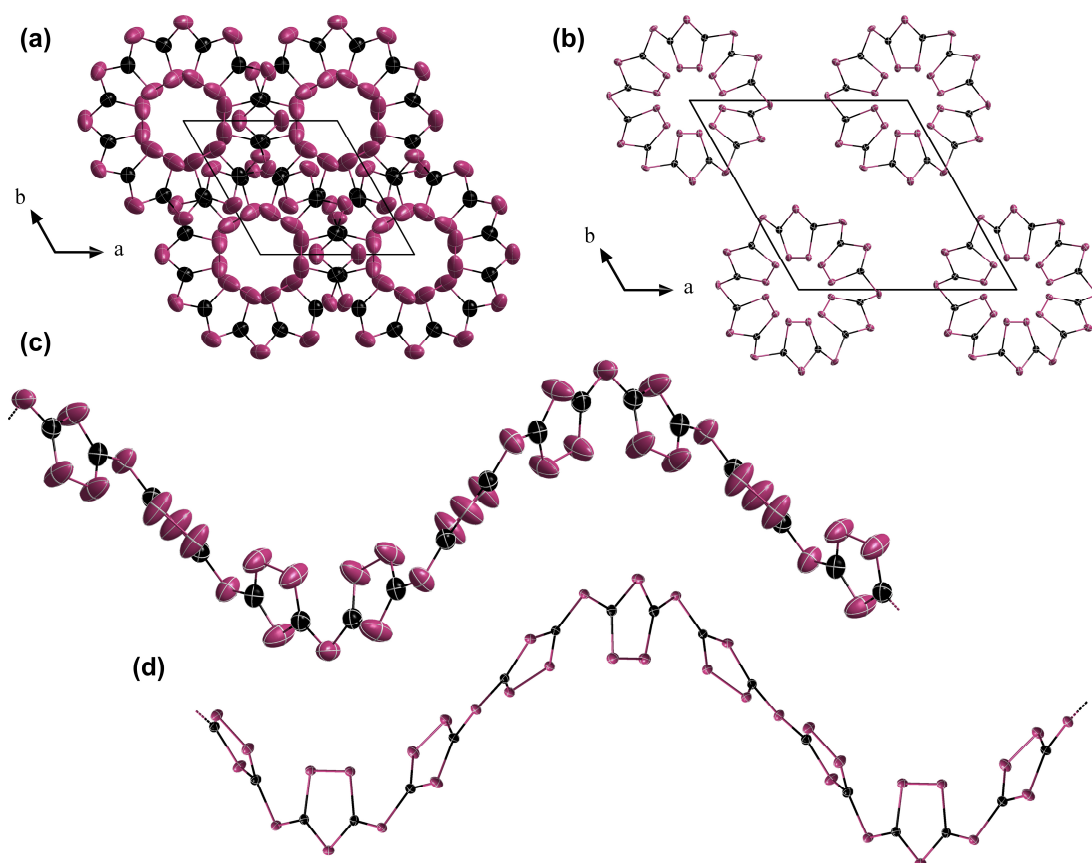


Abbildung 70: Erweiterte Elementarzellen von (a) **14c** und (b) **17** sowie Ausschnitte aus den Anionenstrukturen von (c) **14c** und (d) **17**.

Zuletzt konnten drei weitere Verbindungen erhalten werden, deren Anionenstrukturen weitere besondere Merkmale aufweisen und keiner der zuvor beschriebenen Kategorien zugeordnet werden können (Abbildung 71). Hierbei handelt es sich um die Verbindungen **18b**, **21b** und **22**. Die Anionenstruktur in **18b** zeigt einen wesentlich geringeren Rotationsgrad zwischen benachbarten Fünfringen auf, sodass sämtliche Zyklen in die gleiche Richtung orientiert sind. Die Verdrehung vom ersten zum zweiten Fünfring beträgt $50.789(4)^\circ$. Mit einem Verkippungsgrad von $47.598(2)^\circ$ zeigt auch diese Anionenstruktur eine ideale Zickzack-Struktur wie in **X**, allerdings ohne alternierende Verdrehung der Fünfringe zueinander. Die Anionenstruktur von **21b** zeigt einen S-förmigen Verlauf, der auch annähernd zickzackartig ist. Besondererweise stehen zwei benachbarte Fünfringe mit einem Verkippungsgrad von $7.126(5)^\circ$ quasiplanar zueinander, während das nachfolgende Fünfring-Paar hierzu um $53.830(5)^\circ$ verkippt vorliegt. Zusätzlich zeigen sich hierbei erstmals vier unterschiedliche Rotationsgrade der Fünfringe, bevor der Ursprungszustand erreicht wird ($81.762(8)^\circ \rightarrow 289.076(8)^\circ \rightarrow 70.924(8)^\circ \rightarrow 278.238(8)^\circ$). Die beiden stärker zueinander verkippen Fünfringe orientieren

sich in die gleiche Richtung, wie bereits in **18b** beobachtet. Die Anionenstruktur in **22** ähnelt der in **21b**, allerdings treten hier geringere Verkippsgrade von $35.068(2)^\circ$ und $4.511(1)^\circ$ auf. Zudem zeigen sich nur zwei unterschiedliche Ringdrehungen ($283.333(2)^\circ \rightarrow 73.196(2)^\circ$) und nicht vier, wodurch ein S-förmiger Verlauf des Stranges ausbleibt. Bei **22** handelt es sich zudem um die erste erfolgreich kristallisierte Telluridomerkurat-Verbindung mit einem bikationischen Gegenion.

Die Hg–Te- und Te–Te-Bindungslängen sowie die Hg–Te–Hg-, Hg–Te–Te- und Te–Hg–Te-Bindungswinkeln dieser Verbindungen liegen auch im Bereich der zuvor beschriebenen Verbindungen und weichen nur geringfügig voneinander sowie von der Verbindung **X** ab (Tabelle 21). Die geringen Unterschiede in den Bindungswinkeln lassen sich aufgrund geringer Unterschiede in der Orientierung/Ausrichtung der Fünfringstränge erklären.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **18b**, **21b** und **22**, verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindung **X**^[135].

Parameter	18b	21b	22	X ^[135]
$d(\text{Hg–Te}) / \text{\AA}$	2.653(2)– 2.791(2)	2.655(3)– 2.811(3)	2.674(7)– 2.782(8)	2.669(1)– 2.772(1)
$d(\text{Te–Te}) / \text{\AA}$	2.738(2)– 2.759(2)	2.737(4)– 2.744(3)	2.732(1)– 2.739(9)	2.736(2)
$\angle(\text{Hg–Te–Hg}) / ^\circ$	97.58(5)– 105.64(6)	97.24(8)– 100.56(8)	96.47(2)– 102.26(2)	96.02(4)– 98.43(4)
$\angle(\text{Hg–Te–Te}) / ^\circ$	101.93(5)– 104.94(6)	101.88(1)– 104.80(9)	101.54(3)– 105.38(3)	101.23(5)– 104.71(5)
$\angle(\text{Te–Hg–Te}) / ^\circ$	100.75(5)– 143.01(6)	102.66(9)– 140.26(1)	107.33(2)– 135.54(3)	110.00(4)– 132.80(4)

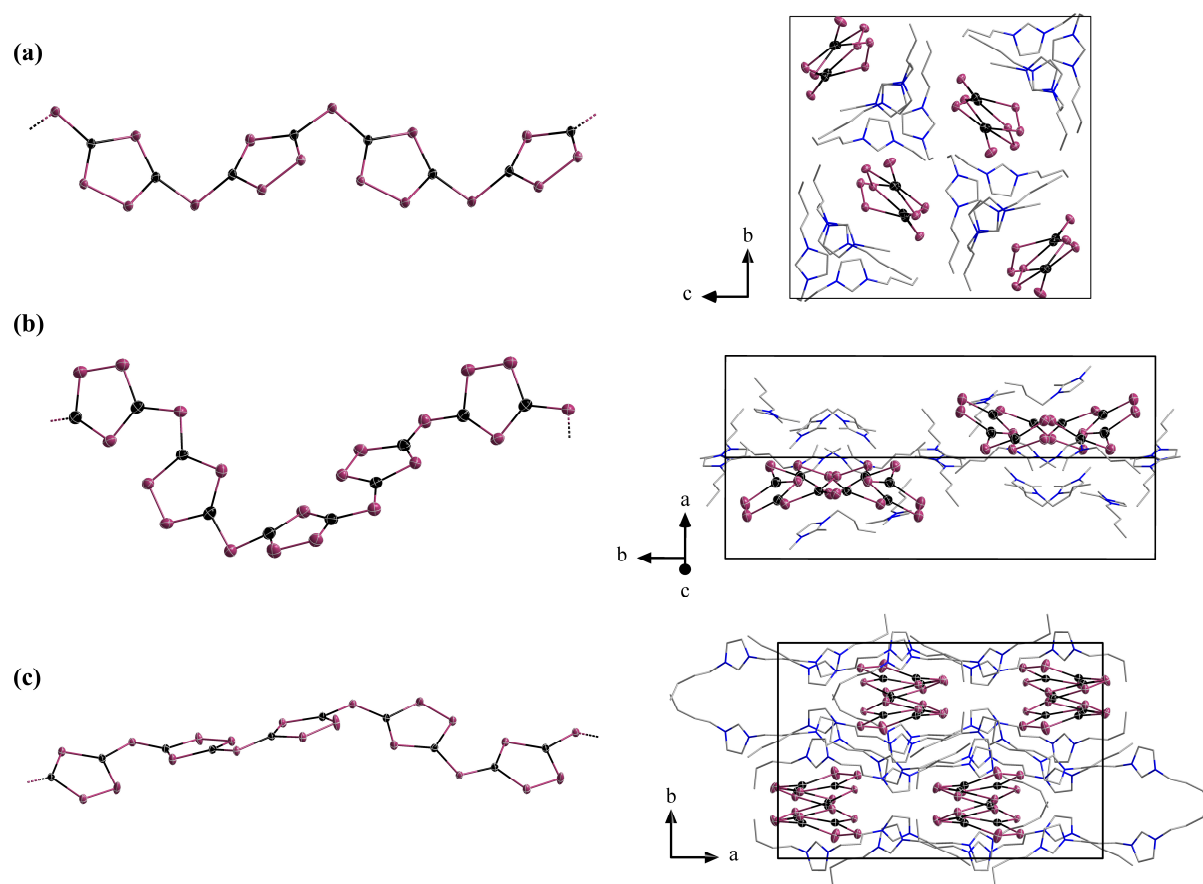


Abbildung 71: Ausschnitte aus den Anionenstrukturen (links) und Auszüge der Elementarzellen (rechts) von (a) **18b**, (b) **21b**, und (c) **22**.

Eine tabellarische Auflistung der Verkipplungs- und Rotationsgrade aller diskutierten Verbindungen und denen literaturbekannter Verbindungen sind Tabelle 22 zu finden.

Tabelle 22: Auflistung der Verkippungs- und Rotationsgrade innerhalb der Anionenstrukturen der neuen Verbindungen (**13–22**) sowie denen der literaturbekannten Verbindungen $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[294]}$ (**Y**), $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[135]}$ (**X**), $\{[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Cl}\}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[295]}$ und $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[296]}$.

Verbindungen	Verkippungsgrad / °	Rotationsgrad / °
13	6.10(5)	285.01(4)/74.99(4)
14a	1.81(3)	293.39(2)/66.62(2)
14b	46.95(3)	276.65(5)/83.35(5)
14c	~36.79	~60.00
15a	11.38(5)	295.66(1)/64.34(1)
15b	29.98(9)	285.73(9)/74.27(9)
16	18.84(1)	297.64(2)/71.91(5)
17	32.78(1)/43.31(1)	53.66(1)/67.02(2)
18a	3.64(3)	286.26(2)/73.75(2)
18b	47.60(2)	50.79(4)/309.21(4)
19	0.00(1)	292.28(3)/67.72(3)
20	55.21(1)	278.20(1)/81.80(1)
21a	0.00(7)	289.58(1)/70.42(1)
21b	53.83(5)/7.13(5)	81.76(8)/289.08(8)/ 70.92(8)/278.24(8)
22	35.07(2)/4.51(1)	283.33(2)/73.20(2)
Y ^[294]	0.00(2)	285.50(4)/74.50(4)
X ^[135]	26.08(4)	294.21(4)/65.79(4)
$\{[\text{Mn}(\text{en})_3]\text{Cl}\}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[295]}$	7.09(6)	293.82(5)/66.19(5)
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{[296]}$	34.54(7)	280.30(1)/79.70(1)

UV-Vis Spektroskopie:

Die optischen Bandlücken wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie an pulverisierten Kristallen der Verbindungen bestimmt. Die Frage des Einflusses der Strangausrichtung sowie der Orientierung der Fünfringe auf die Verschiebung im Absorptionsspektrum sollte dabei untersucht werden. Die Spektren werden entsprechend der zuvor etablierten Kategorisierung in (quasi)planar (**13**, **14a**, **15a**, **18a**, **19**, **21a** und **Y**), zickzackartig (**14b**, **15b**, **16**, **20** und **X**), helixartig (**14c** und **17**) und „besonders“ (**18b**, **21b** und **22**) eingeteilt und näher miteinander

verglichen. Ferner sollte untersucht werden, ob es eine Korrelation zwischen den Formeleinheiten pro Elementarzelle zum Zellvolumen (Z/V) auf die optische Bandlücke gibt.

Die quasilplanaren Verbindungen (**13**, **14a**, **15a**, **18a**, **19**, **21a** und **Y**) weisen vergleichbare optische Bandlücken im Bereich von 1.61 eV (**18a**) bis 1.75 eV (**21a**) auf, wobei experimentelle Werte nur für **13**, **14a**, **18a**, **19**, **21a** und **Y** detektiert werden konnten (Abbildung 72). Für **15a** konnte aufgrund des Vorhandenseins mehrerer Polymorphien des Fünfringstrangs in der Reaktionsampulle kein verwertbares Spektrum aufgenommen werden. Verbindungen mit perfekt planaren Anionensträngen haben demnach tendenziell größere optische Bandlücken als jene, deren Stränge von der idealen Ebene abweichen. So hat **18a** — abgesehen von **15a** — den größten Verkippsungsgrad.

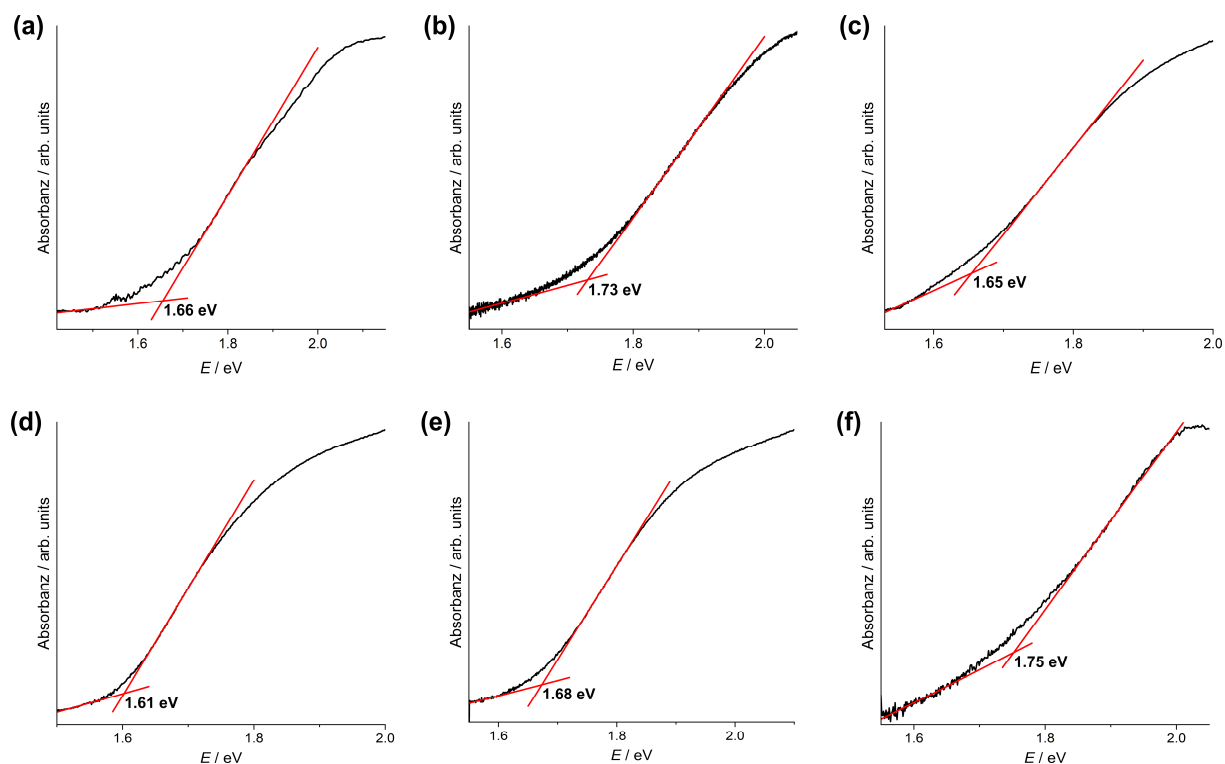


Abbildung 72: UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit (quasi)planarem Anionenstrang: (a) **13**, (b) **Y**, (c) **14a**, (d) **18a**, (e) **19** und (f) **21a**.

Bei den zickzackartig aufgebauten Anionenstrukturen (in **14b**, **15b**, **16**, **20** und **X**) konnten lediglich die optischen Bandlücken von **15b** (1.63 eV), **X** (1.63 eV),^[135] **16** (1.83 eV) und **20** (1.83 eV) bestimmt werden (Abbildung 73). **16** und **20** haben die gleiche und größte optische Bandlücke dieser Kategorie. Dies ist ungewöhnlich, da sie sich deutlich kristallographisch unterscheiden. Die Werte für **15b** bzw. **X** passen nicht recht zu denen von **16** und **20**. Da **15b** in Form schwarzer Kristalle erhalten wurde, während sowohl **X** als auch **15a** tiefrot

kristallisieren, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der hier gemessenen Probe um die (quasi)planare Anionenstruktur von **15a** handelt. Daraus ergibt sich, dass **15a** vermutlich in höheren Ausbeuten erhalten wird als **15b** bzw. **X**, wodurch die gemessene optische Bandlücke primär **15a** zuzuordnen ist. Wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt, erwies sich die Messung der optischen Bandlücken der Verbindungen **15** als schwierig. Berechnungen der elektronischen Bandstruktur könnten hier Klarheit schaffen, um eine exakte Zuordnung der ermittelten optischen Bandlücken zu gewährleisten. Für **14b** konnte aufgrund der Kristallisation mehrerer Polymorphe und der geringen Ausbeute keine optische Bandlücke bestimmt werden.

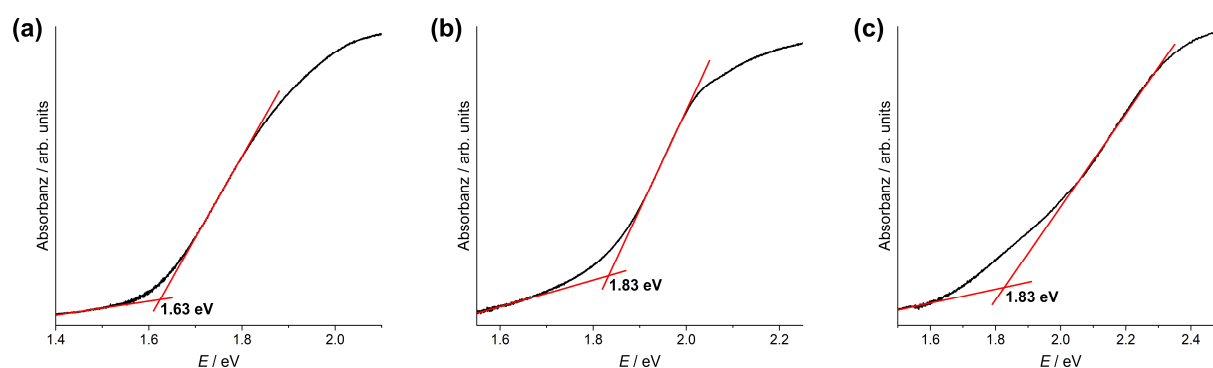


Abbildung 73: UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit zickzackartigem Anionenstrang: (a) **15b** bzw. **X**, (b) **16** und (c) **20**.

Die helixartig aufgebauten Verbindungen **14c** (1.41 eV) und **17** (1.45 eV) haben ähnliche optische Bandlücken (Abbildung 74). Die helixartige Konformation der Stränge führt demnach zu einer bathochromen Verschiebung und somit zu den bislang kleinsten optischen Bandlücken innerhalb dieser Verbindungsreihe. Die geringere optische Bandlücke von **14c** ($V = 3820.00(3) \text{ \AA}^3$) im Vergleich zu **17** ($V = 11172.30(5) \text{ \AA}^3$) lässt sich durch das kleinere Zellvolumen erklären und entspricht damit den Erwartungen. Beide Bandlücken stimmen auch mit der optischen Erscheinung der schwarzen Kristalle überein.

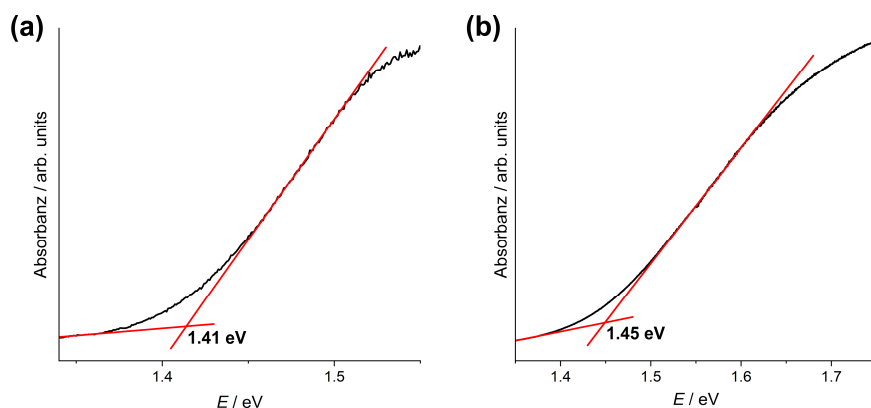


Abbildung 74: UV-Vis-Spektren der helixartig-basierten Verbindungen: (a) **14c** und (b) **17**.

Für die Verbindungen mit besonderen Polymorphismen des Fünfringstrangs **18b**, **21b** und **22** korrelieren die optischen Bandlücken mit der Kristallfarbe (**18b** bzw. **21b** = schwarz und **22** = tiefrot, Abbildung 75). Somit weist **21b** die geringere und **22** die höhere optische Bandlücke auf, was auch in der Größe des bikationischen Imidazoliumkations und das damit verbundene größere Zellvolumen begründet liegt.

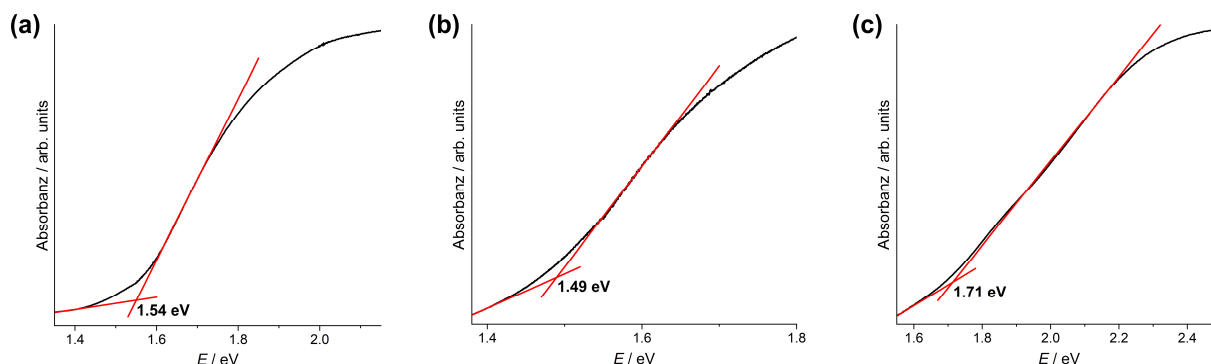


Abbildung 75: UV-Vis-Spektren der Verbindungen mit besonderer Struktur des Anionenstrangs: (a) **18b**, (b) **21b** und (c) **22**.

Nach Betrachtung der Korrelation zwischen Z/V und E_{Gap} (Tabelle 23) gibt es keinen eindeutigen Trend. Die Verbindungen mit kleinsten Z/V -Werten haben nicht zwingend die geringsten optischen Bandlücken. Somit lassen sich lediglich anhand der Strangausrichtung leichte Tendenzen in Bezug auf den Einfluss auf die optische Bandlücke erkennen.

Tabelle 23: Vergleich zwischen Formeleinheit pro Elementarzelle zum Zellvolumen (Z/V) und optischer Bandlücke der Verbindungen. Die *-Markierung gibt die Spektren an, bei denen eine Zuordnung der optischen Bandlücke zur beobachteten Ausrichtung/Orientierung der Anionenstruktur erschwert oder nicht möglich war.

Verbindungen	$Z/V / 1/\text{\AA}^3$	$E_{\text{Gap}} / \text{eV}$
13	$1.92 \cdot 10^{-3}$	1.68
Y	$1.74 \cdot 10^{-3}$	1.73
14a	$1.66 \cdot 10^{-3}$	1.68*
14b	$1.58 \cdot 10^{-3}$	1.68*
14c	$1.57 \cdot 10^{-3}$	1.41
15a	$1.46 \cdot 10^{-3}$	1.63*
15b	$1.48 \cdot 10^{-3}$	1.63*
X	$1.51 \cdot 10^{-3}$	1.63*
16	$1.38 \cdot 10^{-3}$	1.83
17	$1.61 \cdot 10^{-3}$	1.45
18a	$1.37 \cdot 10^{-3}$	1.61
18b	$1.38 \cdot 10^{-3}$	1.54
19	$1.66 \cdot 10^{-3}$	1.67
20	$1.48 \cdot 10^{-3}$	1.83
21a	$1.58 \cdot 10^{-3}$	1.75
21b	$1.37 \cdot 10^{-3}$	1.49
22	$1.48 \cdot 10^{-3}$	1.71

Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie:

Aufgrund der Ähnlichkeit der Schweratomzusammensetzung wurde lediglich von den Verbindungen **13**, **15b**, **17** und **22** eine exemplarische μ -XRF Messung durchgeführt. Dabei ist zu erkennen, dass die experimentell ermittelten Werte im Vergleich zu den berechneten in guter Näherung übereinstimmen und es zu keiner signifikant großen Abweichung in der Stöchiometrie kommt (Tabelle 24).

Tabelle 24: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **13**, **15b**, **17** und **22** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
13	Hg / L-Serie	37.67	33.33	2.26 / 2.00
	Te / L-Serie	62.33	66.67	3.74 / 4.00
15b	Hg / L-Serie	33.99	33.33	2.04 / 2.00
	Te / L-Serie	66.01	66.67	3.96 / 4.00
17	Hg / L-Serie	34.13	33.33	2.05 / 2.00
	Te / L-Serie	65.87	66.67	3.95 / 4.00
22	Hg / L-Serie	38.33	33.33	2.30 / 2.00
	Te / L-Serie	61.67	66.67	3.70 / 4.00

Fazit:

Die zuvor aufgestellte Annahme, dass sich $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) als geeignete Ausgangsverbindung für den Aufbau von Fünfring- und Te_2 -basierten Anionen eignet, konnte in diesem Abschnitt erneut bewiesen werden. Im Gegensatz zu Reaktionen in ILs mit langen Alkylketten führen solche in ILs kürzerer Alkylketten bevorzugt zu Verbindungen mit der anionischen Polymerstruktur $1\text{D}-\{[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{2-}\}$, bestehend aus Fünfring-basierten Strängen. Die Imidazoliumkationen haben einen erheblichen Einfluss auf die Ausrichtung und Orientierung der Fünfringstränge und üben somit einen Templat-Effekt auf die Anionenstruktur aus. Die Ableitung eines allgemeinen Trends bezüglich der Ausrichtung/Orientierung in Abhängigkeit vom Kation ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich. Die hier beschriebenen Verbindungen belegen die Flexibilität der Anionenstruktur, die sich an die jeweiligen sterischen Gegebenheiten der Imidazoliumkationen perfekt anpassen können. So konnten sowohl Verbindungen mit bekannten Konformationen des Anionenstrangs als auch solche mit neuen, bisher nicht in der Literatur beschriebenen Varianten, synthetisiert werden. Die Charakterisierung mittels UV-Vis-Spektroskopie beleuchtete den erheblichen Einfluss der Ausrichtung/Orientierung der Fünfringstränge auf die optische Bandlücke: Verbindungen mit einer helixartigen Anordnung der Anionen zeigen eine bathochrome Verschiebung und jene mit zickzackartiger Ausrichtung der Anionen zeigen eine hypsochrome Verschiebung der optischen Bandlücke. Ein Trend über die Stärke der Verschiebung optischer Bandlücken hinsichtlich

struktureller Merkmale lässt sich allerdings hierbei nicht eindeutig erkennen. In Abbildung 76 sind die Fünfring-basierten Verbindungen zusammenfassend dargestellt.

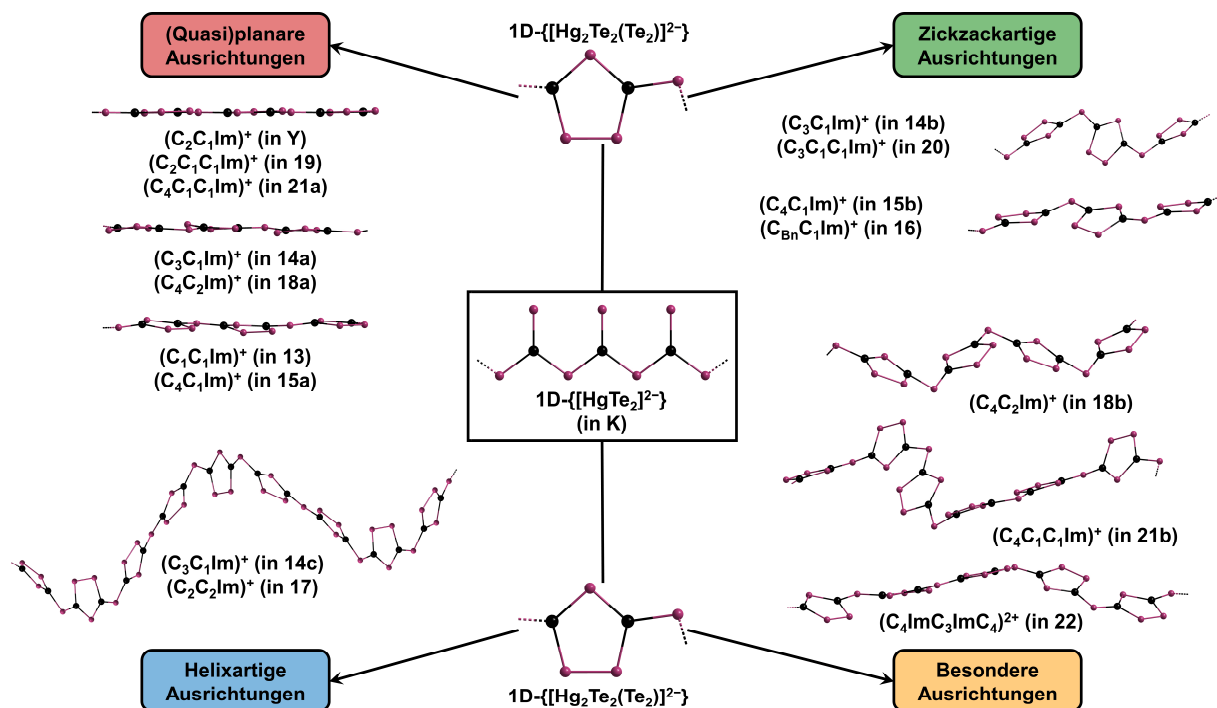


Abbildung 76: Übersicht über die Anionen der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen $(C_mC_nC_o)_2[HgTe_2(Te_2)]$ (**13–22**, **Y**) mit Synthese ausgehend von $Na_2[HgTe_2]$ (**K**) sowie deren Zuordnung in die vier Kategorien (quasi)planare, zickzackartige, helixartige und besondere Ausrichtung.

3.4.3 Einfluss der Ionischen Flüssigkeiten auf die Bildung isolierter und ausgedehnter Hg–Te-Anionengerüste

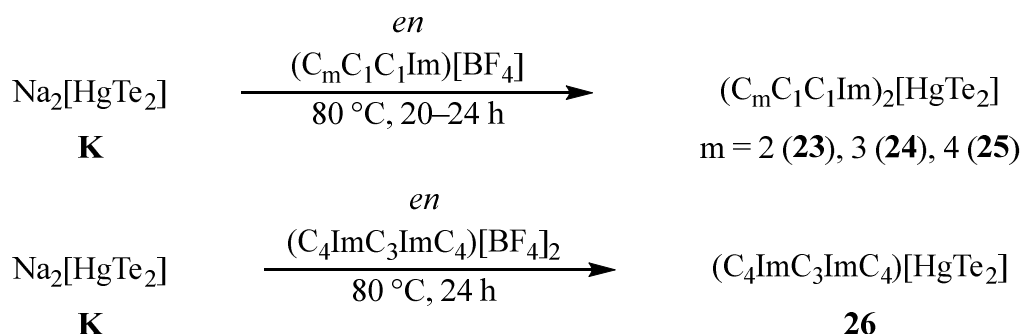
Dieser Abschnitt enthält die Diskussion der Produkte aus den ionothermalen Umsetzungen von $Na_2[HgTe_2]$ (**K**) und $Na_2[Hg_3Te_4]$ (**M**) in ILs mit kurz- und mittellangen Alkylketten sowie die Ergebnisse der Reaktionen von $K_2[Hg_2Te_3]$ (**L**) in ILs mit kurzen Alkylketten.

Umsetzungen von $Na_2[HgTe_2]$ (**K**)

Darstellung von $(C_mC_nC_oIm)_2[HgTe_2]$ (**23–26**):

Zusätzlich zu den Verbindungen mit Fünfring-basierten Polymerstrukturen aus dem vorherigen Abschnitt konnten in einigen Reaktionen weitere Produkte als gelbe blockartige Kristalle, $(C_mC_nC_oIm)_2[HgTe_2]$ (**23–26**), erhalten werden. Die Strukturen der Verbindungen **23**, **25** und **26** konnten mittels SC-XRD aufgeklärt werden. Die Kristallqualität von **24** war hingegen zu gering, weshalb die Verbindung lediglich über UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert wurde. In

Schema 13 sind die allgemeinen Synthesebedingungen zur Bildung dieser Verbindungen dargestellt.



Schema 13: Ionothermale Umsetzungen von **K** zu den Verbindungen **23–26**.

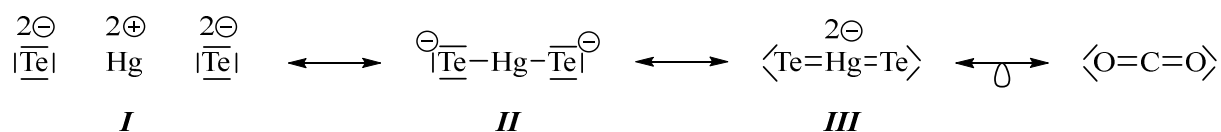
Eine Auflistung der kristallographischen Kenndaten zu den Verbindungen **23**, **25** und **26** befindet sich in Tabelle 25

Tabelle 25: Kristallographische Kenndaten der Verbindungen **23**, **25** und **26**.

	Verbindungen		
Zellparameter	23	25	26
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pnmm</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pccn</i>
<i>a</i> / Å	10.290(4)	7.471(1)	18.451(1)
<i>b</i> / Å	13.535(5)	8.573(2)	9.161(7)
<i>c</i> / Å	7.309(3)	10.256(3)	13.846(9)
α / °	90	73.540(3)	90
β / °	90	89.006(2)	90
γ / °	90	70.177(1)	90
<i>V</i> / Å ³	1017.89(7)	590.30(3)	2340.40(3)
<i>Z</i>	2	1	4

Das Anionenmotiv — eine (quasi-)lineare, dreiatomige Te–Hg–Te-Einheit ([HgTe₂]^{2−}) — der Verbindungen **23**, **25** und **26** ist in (C₄C₁Im)₂[HgTe₂]^[135] bereits literaturbekannt und konnte auf gleicher Weise über die ionothermale Syntheseroute mit der IL (C₄C₁Im)[BF₄] synthetisiert

werden. Als Gegenionen fungieren jeweils die Imidazoliumkationen der eingesetzten ILs: $(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ (in **23**), $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ (in **24**), $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ (in **25**) und $(\text{C}_4\text{ImC}_3\text{ImC}_4)^{2+}$ (in **26**). Die Verbindungen **23–26** unterscheiden sich demnach lediglich in ihrem Imidazoliumkation. Ein verwandtes, iso(valenz)elektronisches 0D-Anion ist das von XU erstmals beschriebene ZINTL-Analogon $\{[\text{ZnBi}_2]^{4-}\}$ in $\text{K}_4[\text{ZnBi}_2]$. Zudem lassen sich die Anionen als CO_2 -Analoge beschreiben, da sie iso(valenz)elektronisch zu Kohlenstoffdioxid sind.^[297,298] Zur Veranschaulichung sind die Resonanzstrukturen des Anions $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ in Schema 14 dargestellt.



Schema 14: Denkbare Resonanzstrukturen und Ladungsverteilungen (**I–III**) des Anions $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ der Verbindungen **23–26**.

Weder die rein ionische Struktur (**I**) noch die klassische Form mit Doppelbindungen (**III**) erscheinen besonders plausibel. Vielmehr liegt überwiegend eine Elektronenverteilung entsprechend Struktur **II** vor. Damit ist — wie auch für das zitierte ZINTL-Anion^[297] — die Analogie zu CO_2 nur eingeschränkt gültig. In Abbildung 77 sind die Ausschnitte aus den jeweiligen Kristallstrukturen dargestellt.

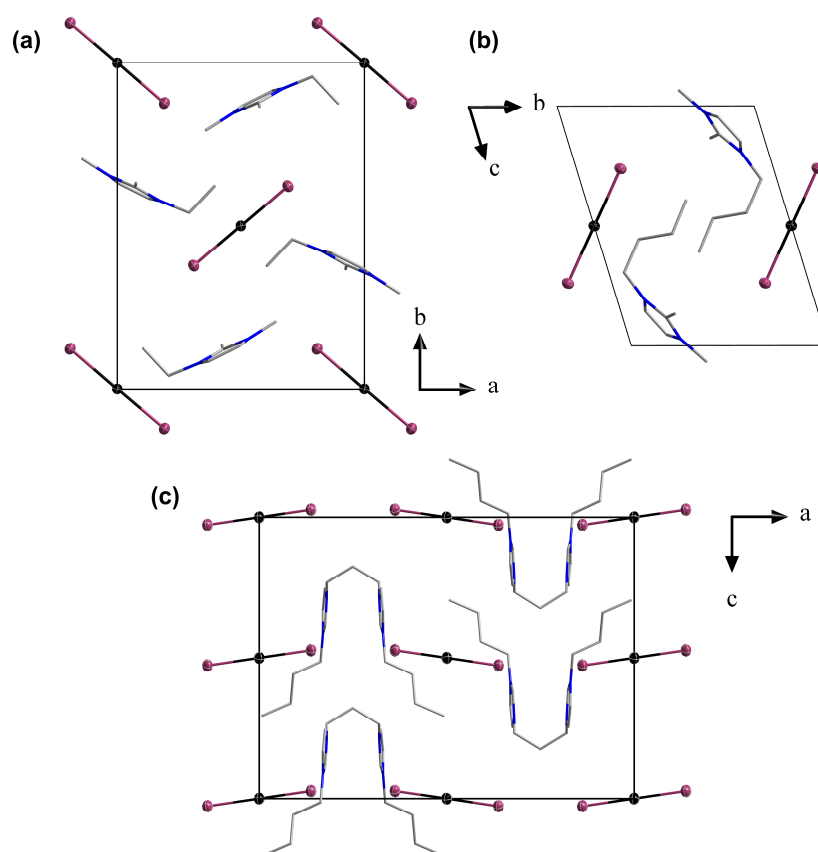


Abbildung 77: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (a) **23**, (b) **25** und (c) **26**.

Die strukturellen Parameter wie Bindungslängen und -winkel (Tabelle 26) sind in allen Verbindungen sehr ähnlich und vergleichbar mit der literaturbekannten Verbindung $(C_4C_1Im)_2[HgTe_2]$.^[135]

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **23**, **25** und **26**, verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindung $(C_4C_1Im)_2[HgTe_2]$.^[135]

Parameter	23	25	26	$(C_4C_1Im)_2[HgTe_2]$ ^[135]
$d(Hg-Te) / \text{\AA}$	2.573(4)	2.585(1)	2.582(5)	2.596(2)
$\angle(Te-Hg-Te) / ^\circ$	180.00(3)	180.00(1)	179.98(2)	179.99(1)

Die isolierten Kristalle von **23–26** wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie (Abbildung 78) untersucht. Die UV-Vis-Spektren liefern ein deutliches Indiz für die Struktur und Zusammensetzung von **24**. Aufgrund der ähnlichen optischen Bandlücke der Verbindung **24** handelt es sich wohl um eine analoge Verbindung, auch mit $[HgTe_2]^{2-}$ -Anion. Die Messungen ergeben optische Bandlücken mit Energien von 2.81 eV (**23**), 2.71 eV (**24**), 2.51 eV (**25**) und 2.74 eV (**26**). Die Analyse der Z/V -Verhältnisse dieser Verbindungen zeigt eine der Erwartung nach gegensätzlichen Korrelation zur Bandlücke. Somit besitzt die Verbindung **25** mit dem kleinsten Verhältnis von $1.69 \cdot 10^{-3} \text{ 1/\AA}^3$ die geringste und Verbindung **23** mit dem größten

Verhältnis ($1.96 \cdot 10^{-3} \text{ 1/\AA}^3$) die größte optische Bandlücke. Dies lässt sich anhand der unterschiedlichen Kristallsymmetrien und den Hg $\cdots$ Hg- sowie Te $\cdots$ Te-Abständen, die in **26** geringer sind als in **23**, erklären.

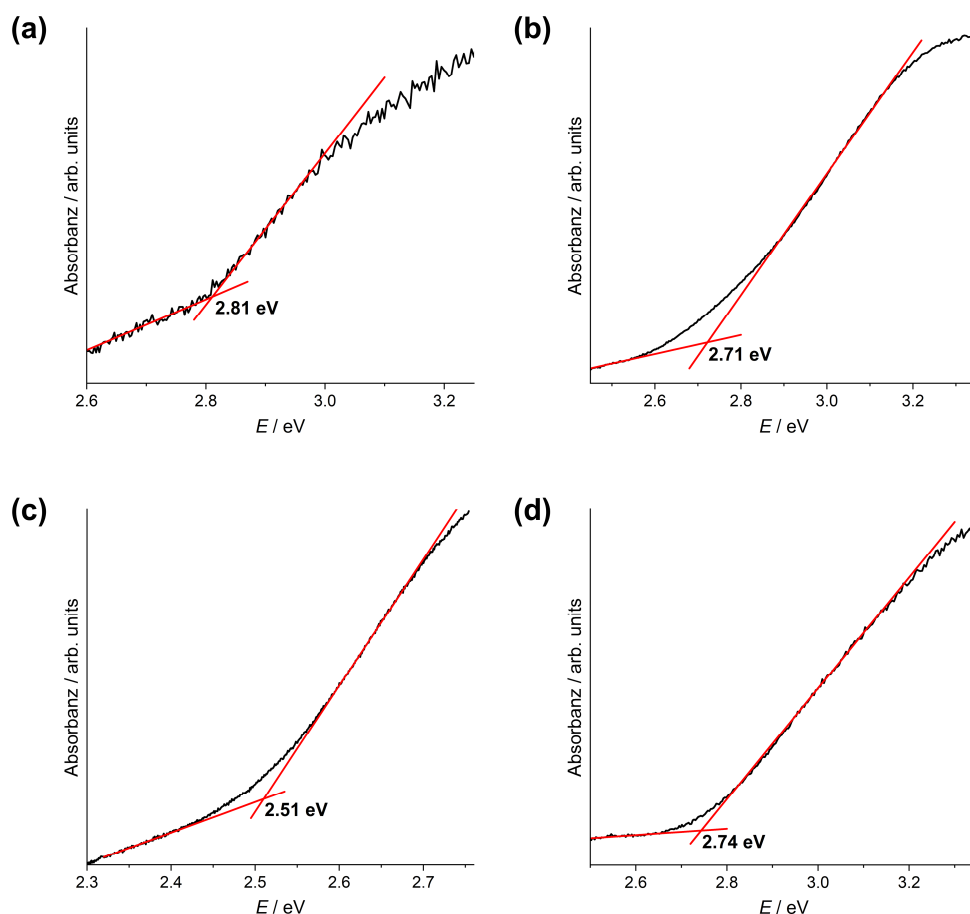
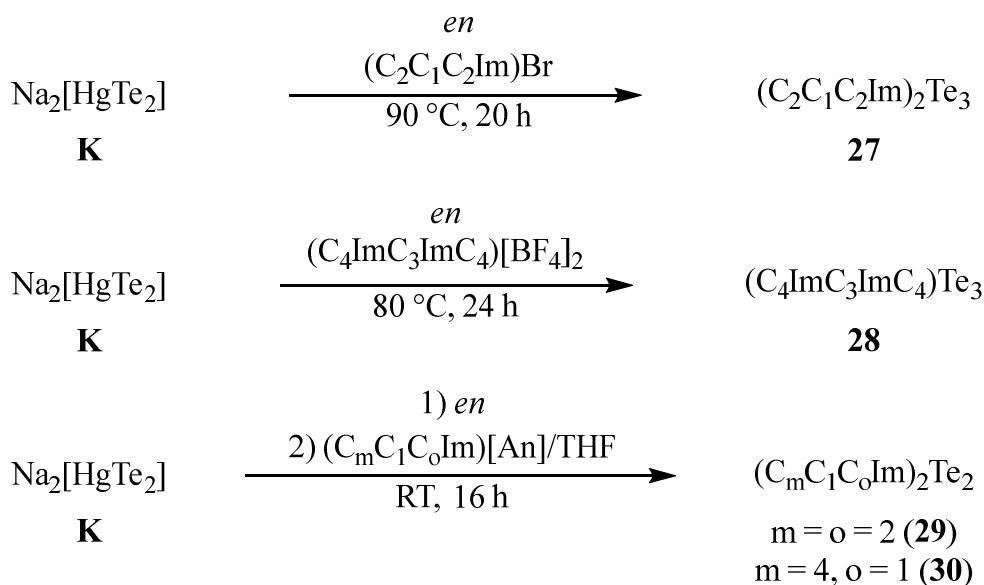


Abbildung 78: UV-Vis-Spektren von (a) **23**, (b) **24**, (c) **25** und (d) **26**.

Darstellung von $(C_mC_nC_oIm)_2Te_z$ ($z = 2, 3$; **27–30**):

Bei den Umsetzungen von **K** in $(C_2C_1C_2Im)Br$ und $(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$ konnten weiterhin wenige schwarze, blockartige Kristalle erhalten werden (Schema 15). Dabei handelt es sich um die Verbindungen $(C_2C_1C_2Im)_2Te_3$ (**27**) und $(C_4ImC_3ImC_4)Te_3$ (**28**), welche das Polytellurid Te_3^{2-} als isoliertes Anion aufweisen.

Durch mehrstündige Suspendierung von **K** in *en*, anschließender Filtration des Reaktionsgemisches sowie Übersichtung mit einer Lösung aus $(C_2C_1C_2Im)Br$ bzw. $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ in THF (Schema 15) wurden schwarze, blockartige Kristalle der Verbindungen $(C_2C_1C_2Im)_2Te_2$ (**29**) und $(C_4C_1C_1Im)_2Te_2$ (**30**) erhalten. Die SC-XRD Analyse weist das Ditellurid Te_2^{2-} in den Kristallen nach.

**Schema 15:** Ionothermale Umsetzungen von **K** zu den Verbindungen **27–30**.

In Tabelle 27 sind die durch SC-XRD bestimmten Zellparameter der Verbindungen **27–30** aufgelistet.

Tabelle 27: Kristallographische Kenndaten der Verbindungen **27–30**.

	Verbindungen			
Zellparameter	27	28	29	30
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	tetragonal
Raumgruppentyp	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P4₂/n</i>
<i>a</i> / Å	11.265(7)	15.235(3)	9.509(9)	20.403(7)
<i>b</i> / Å	17.498(2)	8.134(2)	10.939(8)	20.403(7)
<i>c</i> / Å	23.011(1)	18.444(4)	11.083(9)	10.776(3)
α / °	90	90	90	90
β / °	90	98.795(2)	113.98(6)	90
γ / °	90	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	4535.60(5)	2258.79(9)	1053.35(2)	4485.90(3)
<i>Z</i>	8	4	2	8

In Abbildung 79 sind Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **27–30** dargestellt. Die Bindungslängen- und -winkel der Verbindungen sind in Tabelle 28 zu finden und jeweils mit K_2Te_3 ^[299] und K_2Te_2 ^[300] verglichen. So zeigen sich in allen neu synthetisierten Verbindungen

untereinander keine signifikant großen und zu den bereits literaturbekannten Verbindungen nur geringe Abweichungen, hervorgehoben durch die unterschiedlichen Arten von Gegenionen.

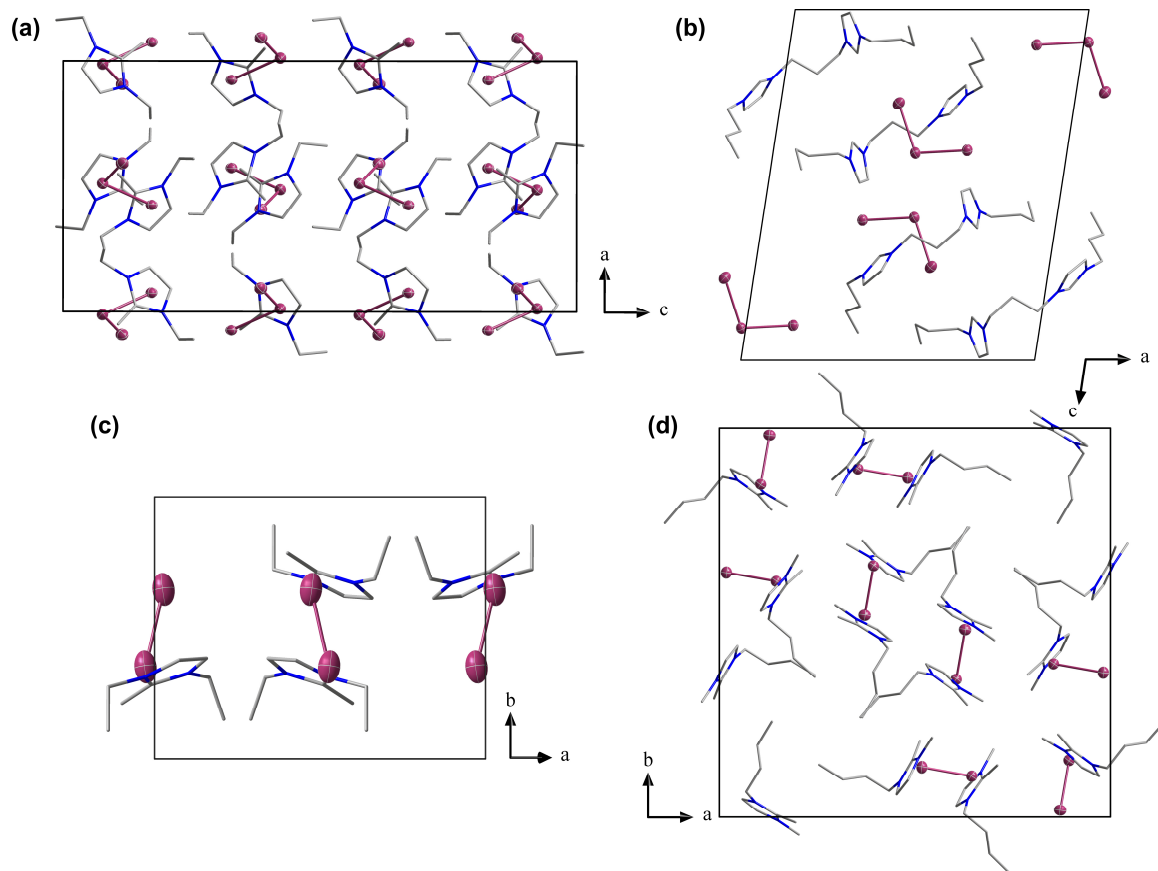


Abbildung 79: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (a) **27**, (b) **28**, (c) **29** und (d) **30**.

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **27–30**, verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindungen K_2Te_3 ^[299] und K_2Te_2 ^[300].

Parameter	27	28	K_2Te_3 ^[299]
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.735(7)– 2.741(8)	2.742(5)– 2.754(5)	2.802(5)– 2.805(5)
$\angle(\text{Te}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	106.61(2)	106.28(2)	104.38(5)
Parameter	29	30	K_2Te_2 ^[300]
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.757(1)	2.768(4)	2.789(2)

Von den Verbindungen **27** und **28** konnte zusätzlich anhand isolierter Kristalle ein UV-Vis-Absorptionsspektrum aufgenommen werden (Abbildung 80). Hierbei zeigt sich eine optische Bandlücke von 1.24 eV für **27** und 1.26 eV für **28**. Die Verbindung **28** mit dem größeren Kation besitzt trotz eines leicht größeren Z/V-Verhältnisses die größere optische Bandlücke.

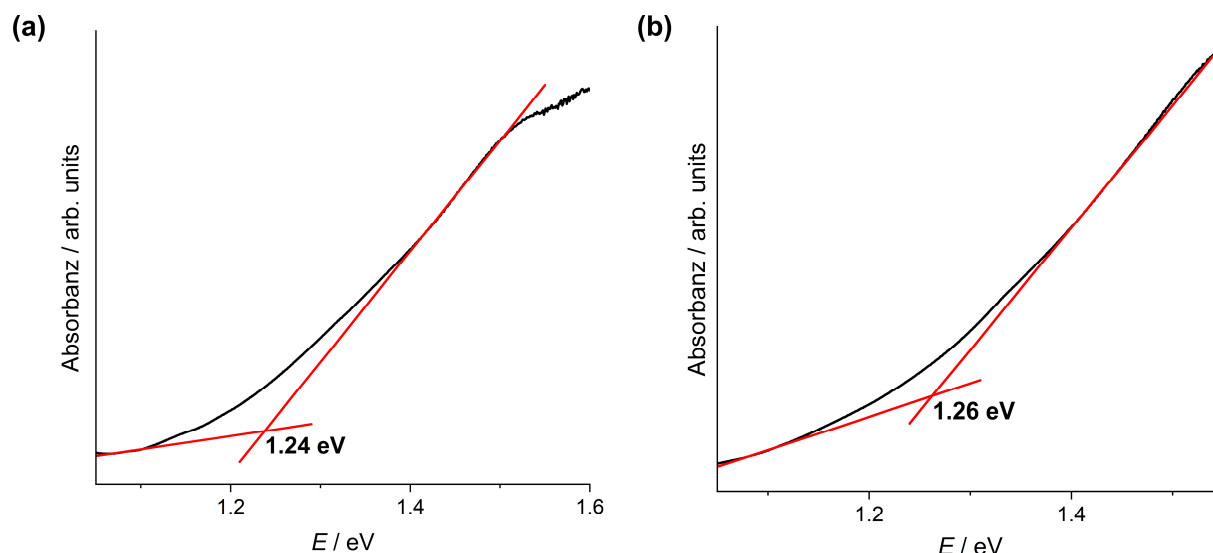
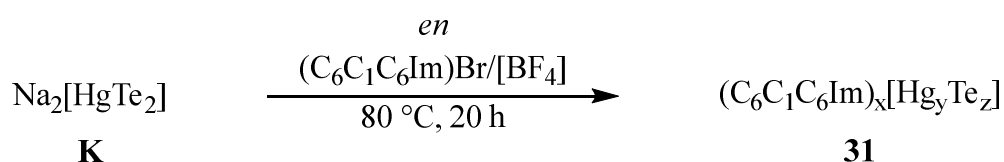


Abbildung 80: UV-Vis-Spektren von (a) **27** und (b) **28**. Aufgrund von Verunreinigungen weiterer Verbindungen im Reaktionsansatz von **27**, kommt es im Spektrum (a) zu zusätzlichen Absorptionsevents geringer Intensitäten.

Darstellung von $(C_6C_1C_6Im)_x[Hg_yTe_z]$ (**31**):

Zuletzt sollte in Analogie zum methylierten Anion in $(C_6C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeMe)_2]$ (**U**)^[141] der systematische Ansatz der organisch-derivatisierten Sulfidooxidostannat Cluster $(C_xC_1C_x)_4[Sn_{10}O_4S_{16}(SC_x)_4]$ ($x = 3, 4, 5, 6$, Abbildung 20d)^[113,264] auf die Telluridomerkurat-Verbindungen übertragen werden, indem die symmetrisch substituierte IL $(C_6C_1C_6Im)Br/[BF_4]$ ionothermal mit Ausgangsverbindung **K** umgesetzt werden sollte (Schema 16).



Schema 16: Ionothermale Umsetzungen von $Na_2[HgTe_2]$ (**K**) zu Verbindung **31**.

Nach Reaktion wurden hierbei rote, plättchenartige Kristalle erhalten (Abbildung 81), wie es auch für **U** der Fall ist. Allerdings konnte aufgrund der geringen Kristallqualität keine Strukturverfeinerung erfolgen, wodurch lediglich die Zellparameter bestimmt werden konnten.

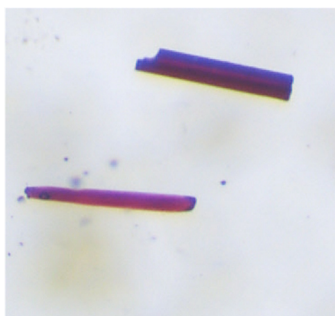


Abbildung 81: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Verbindung **31**.

In Tabelle 29 sind die ermittelten Zellparameter von **31** zu denen von **U** und $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)_2]$ (**4**) gegenübergestellt.

Tabelle 29: Kristallographische Kenndaten der Verbindungen **31**, verglichen mit denen von **U** und **4**.

	Verbindungen		
Zellparameter	31	U	4
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppentyp	$Pmmm$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	10.762(8)	10.065(1)	10.155(1)
$b / \text{\AA}$	14.659(1)	11.591(2)	11.626(1)
$c / \text{\AA}$	35.647(3)	21.309(3)	29.744(1)
$\alpha / ^\circ$	90	78.961(5)	80.027(9)
$\beta / ^\circ$	90	83.155(4)	89.183(1)
$\gamma / ^\circ$	90	83.555(5)	82.447(8)
$V / \text{\AA}^3$	5623.90(8)	2385.50(7)	3428.22(7)
Z	-	1	1

Anhand der Strukturdaten besteht zumindest die Möglichkeit, dass es sich bei den Kristallen um eine Verbindung mit entsprechendem hexylierten Cluster — „ $(C_6C_1C_6Im)_6[Hg_6(Te_2)_2(TeHex)_2]$ (**31**)“ — handelt. Eine Vergrößerung der Zellparameter ist aufgrund des größeren Imidazoliumkations erwartbar. Durch die symmetrische Substitution des Imidazoliumkations ist auch eine höhere Symmetrie im Kristall mit orthorhombischer Elementarzelle in **31** im Vergleich zu den triklin kristallisierenden Verbindungen mit asymmetrischer Substitution des Imidazoliumkations in **U** und **4** erwartbar. Um weiteren Aufschluss auf die Zusammensetzung dieser Verbindung zu erhalten, wurde μ -XRF-Spektroskopie von den isolierten Kristallen angeschlossen (Tabelle 30).

Tabelle 30: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung **31** mit den berechneten.

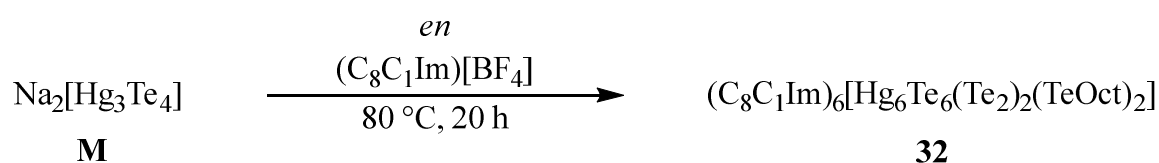
Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
Hg / L-Serie	35.20	33.33	6.34 / 6.00
Te / L-Serie	64.80	66.67	11.66 / 12.00

Hierdurch konnte die Zusammensetzung im Verhältnis 6:12 verifiziert werden. Mit solchen Reaktionen sollten sich potenziell auch andere Verbindungen mit methylierten Clustern — „(C₆C₁C₆Im)₆[Hg₆Te₆(Te₂)₂(TeAlkyl)₂]“ — darstellen lassen. Das Syntheseprotokoll sollte zur besseren Kristallisation und Strukturaufklärung der Verbindung entsprechend optimiert werden. Weitere Charakterisierungen und Untersuchung zu dieser Verbindung sowie Analoga werden derzeit noch durchgeführt.

Umsetzungen von Na₂[Hg₃Te₄] (**M**)

Darstellung von (C₈C₁Im)₆[Hg₆Te₆(Te₂)₂(TeOct)₂] (**32**):

Bei der Reaktion von Na₂[Hg₃Te₄] (**M**) mit (C₈C₁Im)[BF₄] wurde eine weitere Verbindung mit einem octylierten Anion erhalten: (C₈C₁Im)₆[Hg₆Te₆(Te₂)₂(TeOct)₂] (**32**, Schema 17). Verbindung **32** kristallisiert in Form orangefarbener, plättchenartiger Kristalle (Abbildung 82), die mittels SC-XRD, μ -XRF- und UV-Vis-Spektroskopie untersucht wurden.

**Schema 17:** Ionothermale Umsetzungen von **M** zu Verbindung **32**.

Verbindung **32** kristallisiert im triklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P\bar{1}$. Die Zellparameter belaufen sich auf $a = 10.110(5) \text{ \AA}$, $b = 11.672(5) \text{ \AA}$, $c = 26.061(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.459(4)^\circ$, $\beta = 94.314(4)^\circ$, $\gamma = 97.624(4)^\circ$ und $V = 3034.80(3) \text{ \AA}^3$. Die Formeleinheit pro Elementarzelle beträgt $Z = 1$. Verbindung **32** stellt das fehlende Glied in der Kette der Verbindungen mit einem Anion mit mittellangen Alkylsubstituenten dar und steht in Analogie zu dem methylierten (in **U**) und decylierten (in **4**) Cluster.

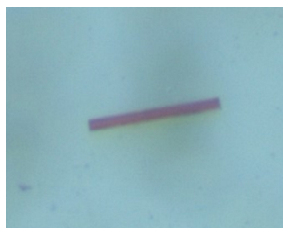


Abbildung 82: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Verbindung **32**.

Die Anionenstruktur im Festkörper sowie ein Ausschnitt aus der Elementarzelle ist in Abbildung 83 dargestellt. Die Bindungslängen- und -winkel werden im Folgenden mit den anderen beiden organisch-derivatisierten Analoga **U** und **4** verglichen (Tabelle 31).

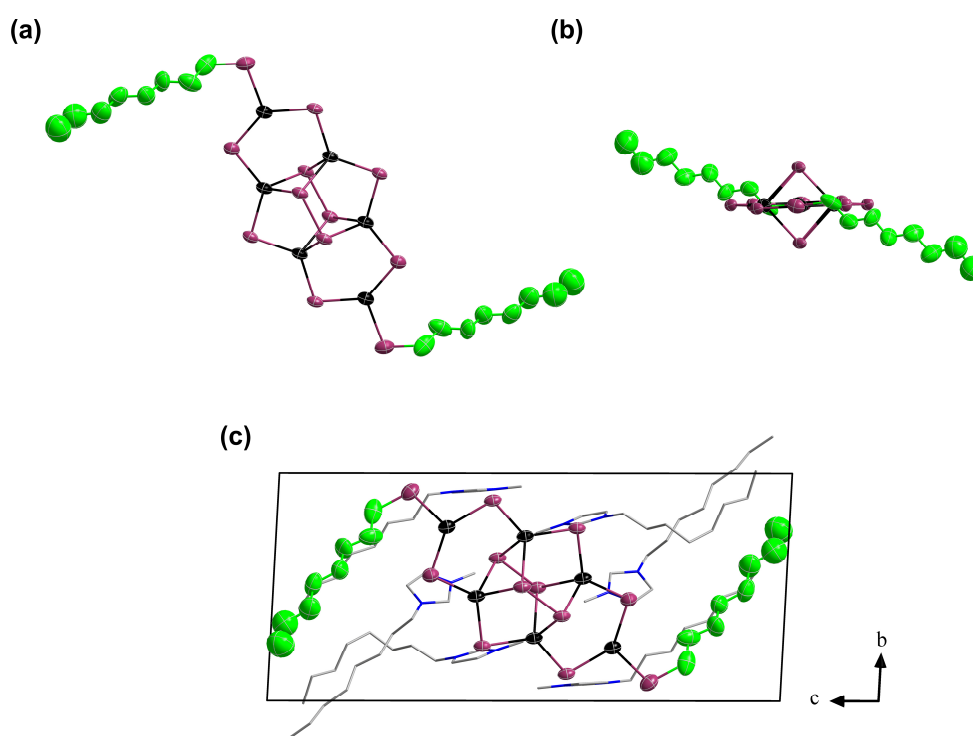


Abbildung 83: (a) und (b) Molekülstruktur des Anions von **32** entlang zwei unterschiedlicher kristallographischer Perspektiven sowie (c) Auszug aus der Elementarzelle von **32**.

Während die Bindungslängen und -winkel der Schweratome sowie die Te–C-Bindungslängen in den Anionen von **32**, **U** und **4** ähnlich groß sind, nehmen die Hg–Te–C-Bindungswinkel mit größer werdender Alkylkette zu.

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **32**, verglichen mit denen von **U**^[141] und **4**.

Parameter	32	U ^[141]	4
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.674(1)– 2.793(2)	2.654(4)– 2.814(3)	2.667(2)– 2.795(2)
$d(\text{Hg}-\{\text{Te}_2\}) / \text{\AA}$	2.943(1)– 2.972(1)	2.940(1)– 2.949(1)	2.936(2)– 2.960(2)
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.741(2)	2.734(1)	2.740(2)
$d(\text{Te}-\text{C}) / \text{\AA}$	2.133(2)	2.174(3)– 2.187(5)	2.130(4)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	100.04(4)– 103.99(4)	101.10(4)– 102.54(4)	100.41(7)– 103.61(6)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	91.55(3)– 135.53(5)	92.02(3)– 136.85(1)	90.99(6)– 136.32(7)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	82.92(3)– 101.56(4)	83.18(3)– 100.79(2)	83.57(5)– 101.37(5)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{C}) / ^\circ$	106.10(7)	96.70(1)– 97.80(7)	108.20(1)

Weiterhin wurde an Kristallen der Verbindungen **32** und auch erstmalig von **U** UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt um den Einfluss unterschiedlicher Derivatisierungen des „[Hg₆Te₈(Te₂)₂]⁸⁻“-Clustergerüsts zu betrachten. Alle Verbindungen haben ihrer optischen Erscheinung entsprechend optische Bandlücken — hier geordnet von groß nach klein: **32** (octyl) = orangefarben, 2.09 eV; **U** (methyl) = rot, 1.86 eV; **4** (decyl) = braun, 1.79 eV. Allerdings gibt es keine Korrelation zwischen der Länge des Substituenten am Cluster und der optischen Bandlücke. Demnach können Packungseffekte in der Kristallstruktur dafür verantwortlich sein, dass die Farben der Kristalle und optischen Bandlücken dieser Chromophore so stark variieren. Die Substituenten scheinen daher nur wenig Einfluss auf die optische Bandlücke zu haben, vielmehr ist es die Verbindung als Gesamtes.

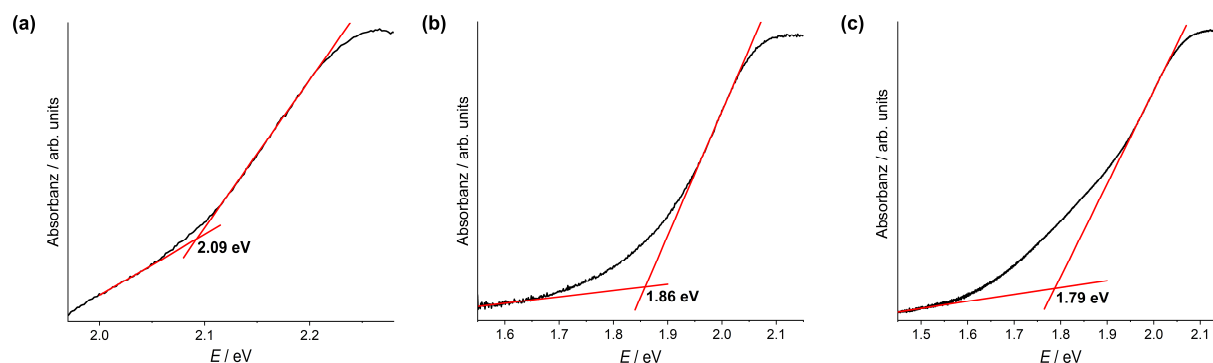


Abbildung 84: UV-Vis Spektren von (a) **32**, (b) **U** und (c) **4**. Aufgrund leichter Verunreinigungen durch weitere Verbindungen in den Reaktionsansätzen kommt es zu auffälligen Absorptionsfeatures vor dem Anstieg, wodurch ein idealer Verlauf des Absorptionsspektrums nicht gewährleistet ist.

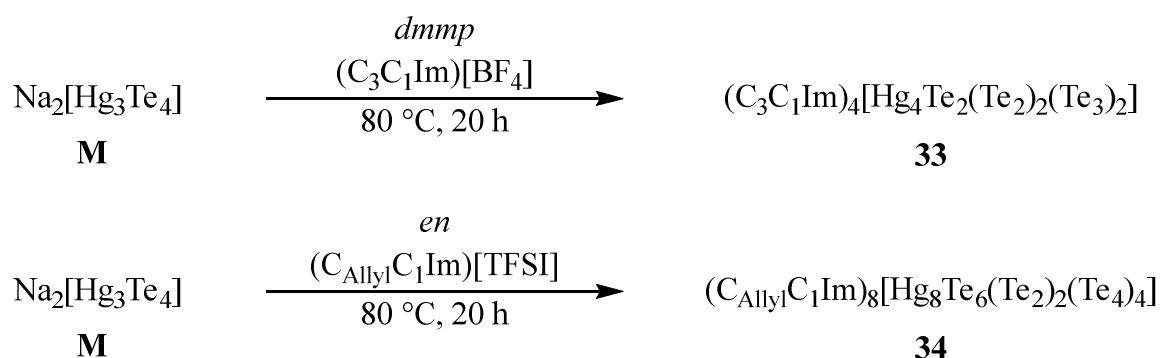
Die Zusammensetzung von **32** wurde auch mittels μ -XRF-Spektroskopie an Kristallen bestätigt (Tabelle 32).

Tabelle 32: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung **32** mit den berechneten.

Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
Hg / L-Serie	33.34	33.33	6.00 / 6.00
Te / L-Serie	66.66	66.67	12.00 / 12.00

Darstellung von $(C_3C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (**33**) und $(C_{Allyl}C_1Im)_8[Hg_8Te_6(Te_2)_2(Te_4)_4]$ (**34**):

Anschließend wurde **M** in zwei ähnlichen ILs zur Umsetzung gebracht. Der Einfluss auf die Produktbildung einer IL mit Propylrest — in $(C_3C_1Im)[BF_4]$ — und einer mit Allylrest — in $(C_{Allyl}C_1Im)[TFSI]$ — wurde dabei untersucht. In Schema 18 sind die Reaktionsbedingungen zu den daraus resultierenden Verbindungen, $(C_3C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (**33**) und $(C_{Allyl}C_1Im)_8[Hg_8Te_6(Te_2)_2(Te_4)_4]$ (**34**), dargestellt.



Schema 18: Ionothermale Umsetzungen von $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**M**) zu den Verbindungen **33** und **34**.

Beide Verbindungen kristallisieren in Form schwarzer, blockartiger Kristalle (Abbildung 85). Dabei kristallisiert **33** im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P2_1/c$ mit $a = 10.467(4) \text{ \AA}$, $b = 25.051(1) \text{ \AA}$, $c = 11.640(4) \text{ \AA}$, $\beta = 114.107(2)^\circ$, $V = 2785.88(2) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 2$. Verbindung **34** kristallisiert hingegen im triklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ mit $a = 12.339(5) \text{ \AA}$, $b = 12.365(2) \text{ \AA}$, $c = 20.745(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.650(2)^\circ$, $\beta = 105.790(2)^\circ$, $\gamma = 114.727(7)^\circ$, $V = 2737.88(2) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 1$.

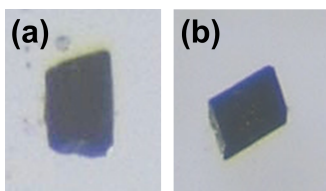


Abbildung 85: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines Kristalls der Verbindungen (a) **33** und (b) **34**.

Das Grundgerüst des rein anorganischen Anions dieser Verbindungen ist bereits aus Verbindung **6** (Abbildung 39c) bekannt — $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$. Der inversionssymmetrische Cluster besteht aus vier Quecksilberatomen, die über je zwei Mono- und Ditellurideinheiten verknüpft sind. Wie in **6** auch, koordinieren in Verbindung **33** zusätzlich zwei Tritellurideinheiten die Quecksilberatome, sodass sich **6** und **33** nur durch die Gegenionen voneinander unterscheiden. In **34** koordinieren zusätzlich die Telluridatome eines alternierend besetzten $\{\text{Hg}_2\text{Te}_2\}$ -Vierrings die Quecksilberatome des Clusterkerns. Die Hg-Atome dieses Vierrings sind zusätzlich von einer Tetratellurid-Einheit koordiniert, sodass sich ein $\{\text{HgTe}_4\}$ -Fünfring bildet. Dieses Strukturmotiv ist bisher gänzlich unbekannt. Zusätzlich stellt dieses Anion den bislang größten diskreten Telluridomerkurat-Cluster dar und hat auch neben dem porphyrinartigen Cluster — $[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]^{8-}$ (in **T**, **W**, **7** und **8**) — die höchste Ladung von 8−. Ein strukturell ähnliches Anion zu dem in **34** ist in einer von SUN vorgestellten Verbindung — $[\text{Zn}(\text{atep})]_2[\text{Hg}_5\text{Te}_4(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_4)]$ (**Z**) — enthalten. Allerdings handelt es sich hierbei um eine

1D-Struktur. Ein $\{\text{HgTe}_4\}$ -Fünfring fehlt jeweils an einer diagonal benachbarten Seite. Daher gibt es in **Z** auch keinen $\{\text{Hg}_2\text{Te}_2\}$ -Vierringe jenseits vom $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Clusterkern, sondern zwei Telluratome koordinieren direkt an zwei Quecksilberatome des nächsten $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kerns. Dies führt zur Bildung eines eindimensionalen Stranges.^[118] In Abbildung 86 sind die Anionenstrukturen sowie Ausschnitte aus den Elementarzellen von **33** sowie **34** und vergleichend dazu die verwandte, literaturbekannte Verbindung **Z** dargestellt.

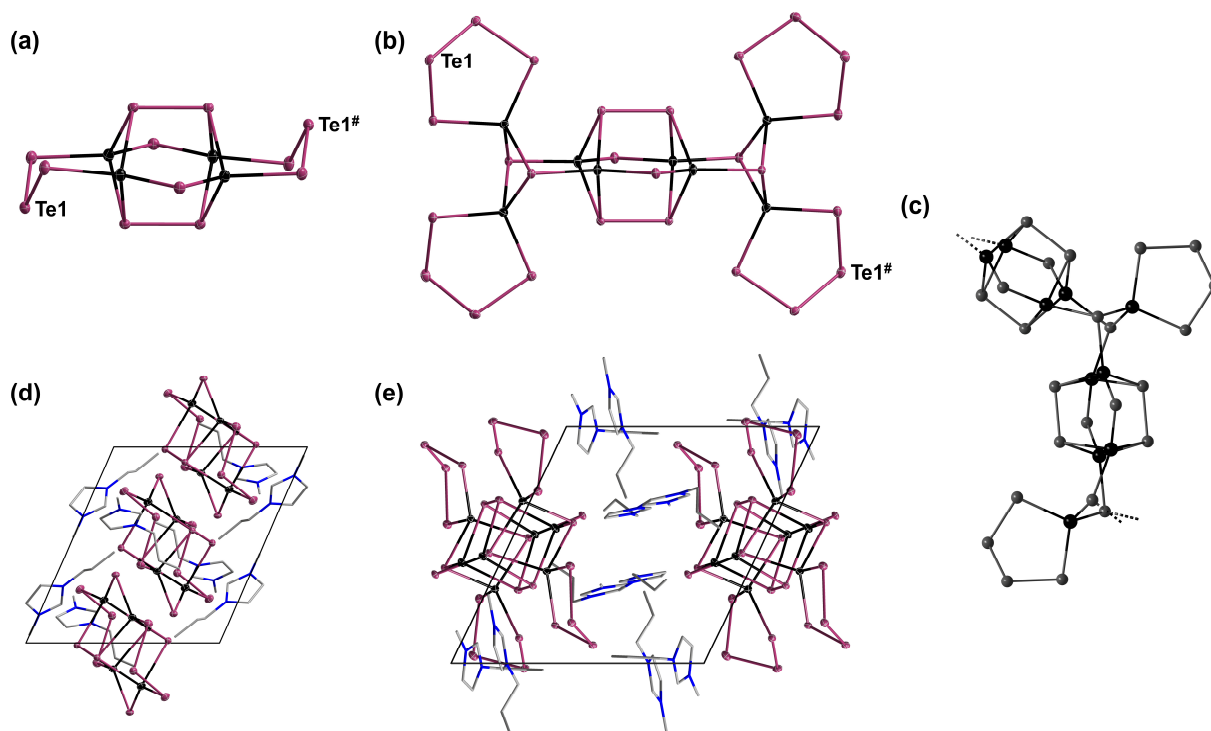


Abbildung 86: Anionenstruktur im Festkörper von (a) **33**, (b) **34** sowie ein Ausschnitt aus der polymeren Anionenstruktur von (c) **Z**^[118]. Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (d) **33** und (e) **34**.

Die Bindungslängen und -winkel von **33** werden mit denen von **6** und die von **34** mit denen von **Z** verglichen und sind in Tabelle 33 aufgelistet. Die Bindungslängen und -winkel in **33** und **6** sind sehr ähnlich. Dies gilt auch für die Bindungslängen in **34** und **Z**. Allerdings gibt es in den Bindungswinkel in **34** und **Z** größere Abweichungen, was unter Berücksichtigung der Unterschiede in den Strukturen (isolierter Cluster vs. eindimensionaler Strang) plausibel ist. So liegen in **Z** größere Hg–Te–Te- und Hg–Te–Hg- sowie spitzere Te–Hg–Te-Bindungswinkel vor als in **34**.

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **33** und **34**, verglichen mit denen von **6** und der literaturbekannten Verbindung **Z**^[118].

Parameter	33	6	34	Z ^[118]
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.697(4)– 2.726(3)	2.700(7)– 2.729(7)	2.726(1)– 2.885(5)	2.745(8)– 2.835(8)
$d(\text{Hg}-\{\text{Te}_2\}) / \text{\AA}$	2.933(3)– 2.970(3)	2.889(8)– 3.029(8)	2.926(7)– 2.945(1)	2.929(8)– 3.019(8)
$d(\text{Hg}-\{\text{Te}_3\}) / \text{\AA}$	2.781(4)– 2.787(4)	2.744(8)– 2.801(7)	-	-
$d(\text{Hg}-\{\text{Te}_4\}) / \text{\AA}$	-	-	2.788(6)– 2.828(1)	2.880(8)
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.747(4)	2.710(9)– 2.744(8)	2.723(1)– 2.772(1)	2.739(2)– 2.762(1)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	95.25(1)– 103.59(1)	95.37(2)– 104.02(2)	94.31(3)– 101.00(3)	94.84(3)– 105.65(3)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	92.87(9)– 135.19(1)	93.15(2)– 134.12(2)	95.30(2)– 130.60(2)	88.90(2)– 125.31(3)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	83.10(9)– 89.03(1)	81.36(2)– 87.67(2)	74.72(2)– 101.00(3)	79.73(2)– 106.79(3)
$\angle(\text{Te}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	104.30(1)	106.30(3)– 108.66(3)	99.22(3)– 102.67(4)	100.85(2)

Verbindungen **33** und **34** wurden anschließend mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Dabei hat **34** mit ~1.09 eV eine kleinere optische Bandlücke als **33** mit ~1.17 eV. Demnach verkleinert sich die optische Bandlücke mit zunehmender Anzahl und Größe des Clusters bzw. der Polytellurid-Einheiten. Im Vergleich zur analogen Verbindung **6** weist **33** eine kleinere optische Bandlücke auf, was angesichts des kleineren Zellvolumens und der dichteren Packung von Anionen und Kationen im Kristall in **33** den Erwartungen entspricht.

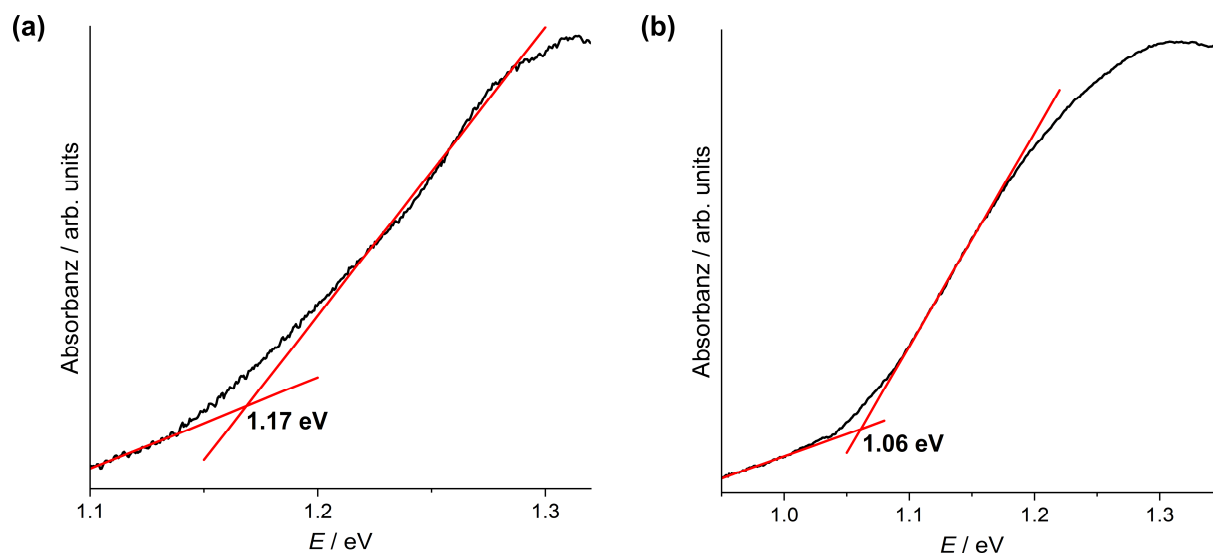


Abbildung 87: UV-Vis Spektren der Verbindungen (a) **33** und (b) **34**.

Neben UV-Vis-Spektroskopie wurden auch die Schweratomzusammensetzungen mittels μ -XRF-Spektroskopie bestimmt und mit den berechneten Zusammensetzungen verglichen (Tabelle 34).

Tabelle 34: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **33** und **34** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
33	Hg / L-Serie	28.33	25.00	4.53 / 4.00
	Te / L-Serie	71.67	75.00	11.47 / 12.00
34	Hg / L-Serie	25.09	23.53	8.53 / 8.00
	Te / L-Serie	74.91	76.47	25.47 / 26.00

Die Abweichung in der Stöchiometrie ist kleiner als ein Atom ist, was die Zusammensetzungen der Verbindungen auch mittels μ -XRF-Spektroskopie verifiziert.

Beide Verbindungen **33** und **34** sind in DMF löslich, wodurch lösungsbasierte Charakterisierungsmethoden, hier ESI(–)-Massenspektrometrie sowie DLS-Messungen durchgeführt werden können.

In Abbildung 87 sind je zwei ESI(-)-MS-Spektren von **33** und **34** von ausgewählten Anionenfragmenten vergleichend zum entsprechenden simulierten Fragment dargestellt. Die Cluster fragmentieren und rekombinieren teilweise wieder unter den gewählten Bedingungen, wodurch eine zersetzungsfreie Lösung der Verbindungen so nicht bestätigt werden kann.

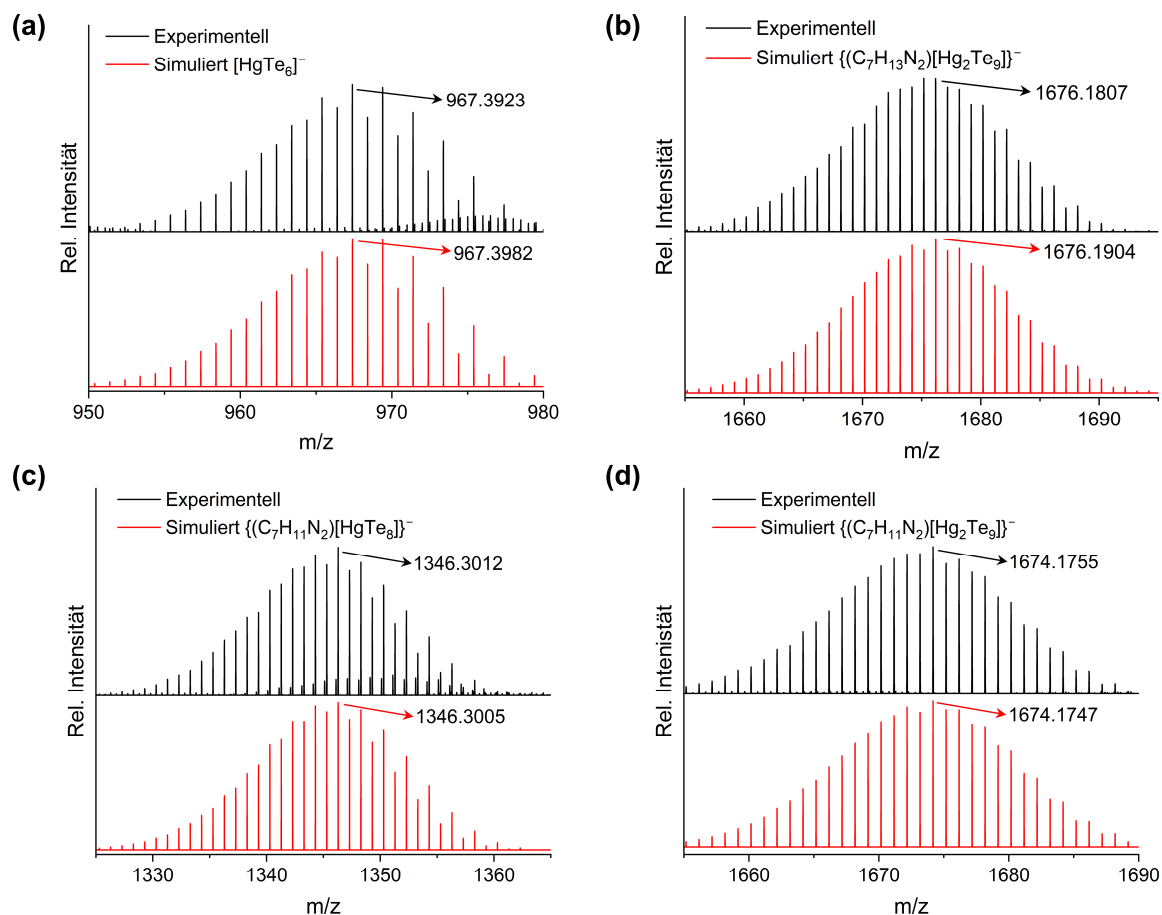


Abbildung 88: Hochaufgelöste ESI(-)-MS-Spektren der Fragmente (a) $[\text{HgTe}_6]^-$ und (b) $\{(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2)[\text{Hg}_2\text{Te}_9]\}^-$ in **33** sowie (c) $\{(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{HgTe}_8]\}^-$ und (d) $\{(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Hg}_2\text{Te}_9]\}^-$ in **34** (schwarze Linien), verglichen mit deren simulierten Fragmenten (rote Linien).

Insgesamt konnten hierdurch kleinere rein anionische Fragmente im vorderen Teil des Spektrums und im hinteren Teil des Spektrums größere Fragmente mit einem Imidazoliumkation detektiert werden. Viele der entstandenen Fragmente sind in beiden Spektren identisch. Die gesamten Massenspektren von **33** und **34** befinden sich im Anhang (Abbildung 154 und Abbildung 155).

Die DLS-Messungen (Abbildung 149) wurden an frisch gelösten und filtrierten DMF-Lösungen der zuvor aufgearbeiteten und getrockneten Ampullenrückstände durchgeführt: Resultierende Partikelgrößen waren 1.71–2.07 nm (gemittelter R_H : 1.89 nm) für Verbindung **33**

und 4.52–5.47 nm (gemittelter R_H : 5.00 nm) für Verbindung **34**. Der aus den SC-XRD-Analysen berechnete mittlere Durchmesser der Nanopartikel — definiert als der größte Te···Te-Abstand (von Te1 zu Te1[#] gemessen) zuzüglich $2 \times R_{cov}(\text{Te}) = 2 \times 1.38 \text{ \AA}$ — beträgt in **33** etwa 1.35 nm und in **34** etwa 2.13 nm. Der Cluster in **34** ist größer und hat die höhere Ladungsdichte, als der in **33**. Bei unersetzter Löslichkeit ist für den Cluster in **34** auch eine höhere elektrostatische Wechselwirkung zwischen anionischem Cluster und den Imidazoliumkationen zu erwarten, was den größeren R_H begründet.

Umsetzungen von $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (L)

Die Umsetzungen von $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (L) wurden in ILs mit verschiedenen (a)symmetrisch substituierten di- und trialkylierten, kurzkettigen Alkylresten bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 19). Nach wenigen Stunden wurden jeweils orangefarbene, zumeist plättchenförmige oder blockartige Kristalle in häufig hoher Ausbeute erhalten (Abbildung 89). Bereits während der Reaktion wurde die zusätzliche Bildung von Zersetzungsprodukten (z. B. HgTe) beobachtet. Demnach handelt es sich bei einigen dieser Reaktionen um unselektive Reaktionen.

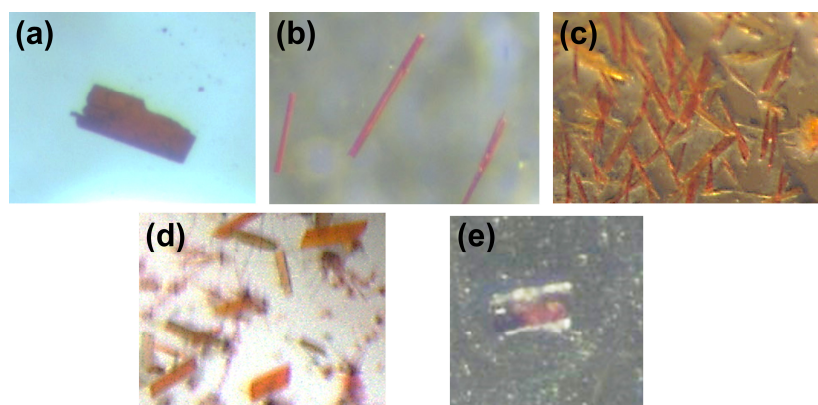
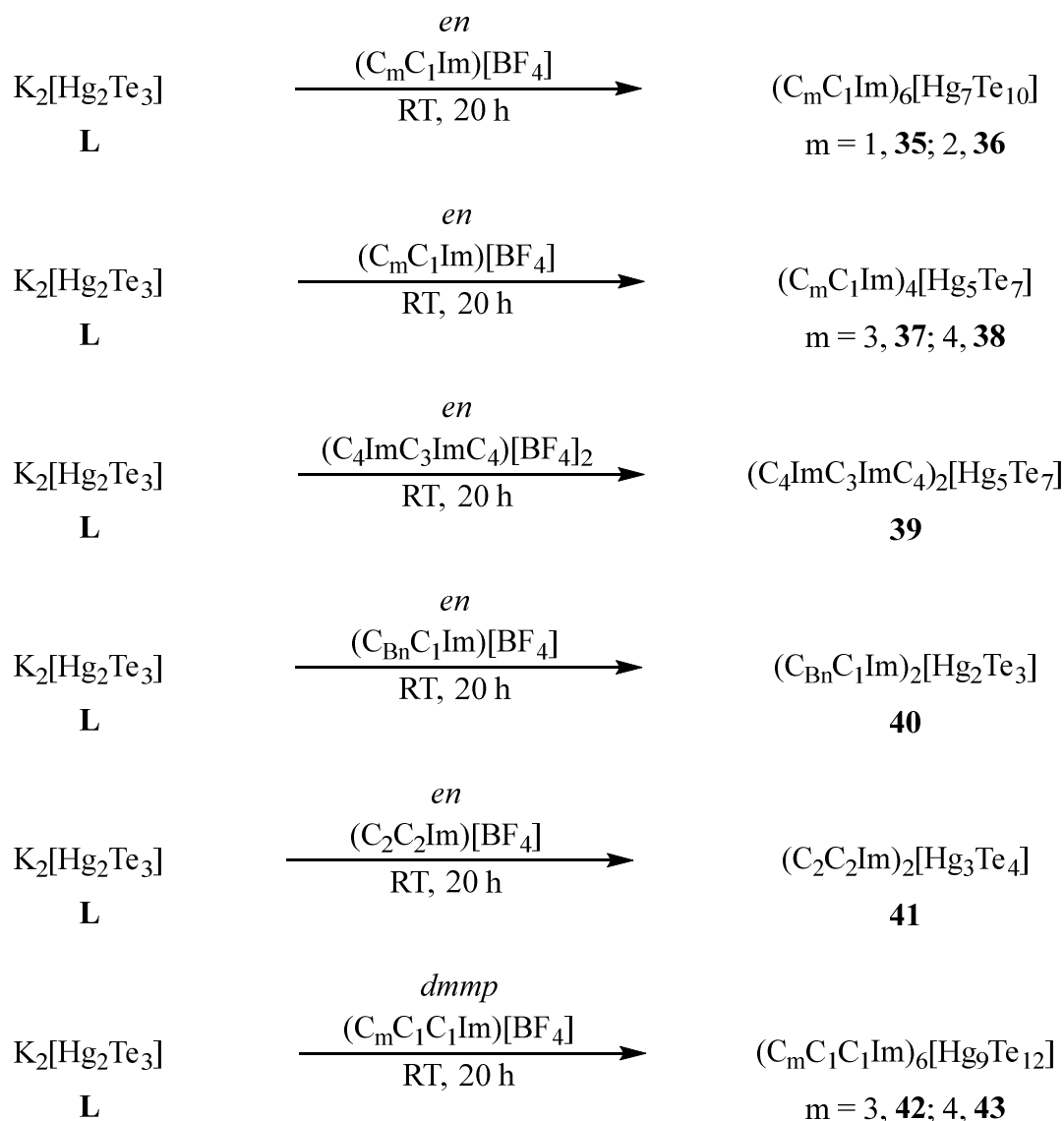


Abbildung 89: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Verbindungen (a) $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]$ (**35–36**) (b) $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_5\text{Te}_7]$ (**37–39**) (c) $(\text{C}_{\text{Bn}}\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (**40**) (d) $(\text{C}_2\text{C}_2\text{Im})_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**41**) und (e) $(\text{C}_m\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]$ (**42–43**).



Schema 19: Übersicht über die ionothermalen Umsetzungen von **L** zu den Verbindungen **35–43**.

Darstellung $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]$ ($m = 1, \mathbf{35}; m = 2, \mathbf{36}$)

Bei Reaktionen von $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$ (**L**) in $(\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{MeOSO}_3]$ und $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ wurden $(\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]$ (**35**) und $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]$ (**36**) dargestellt. Das neue Anionenmotiv taucht in beiden Verbindungen auf, wobei zu erwähnen sei, dass **36** bereits im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit synthetisiert werden konnte.^[294] Im Rahmen dieser Arbeit wurden schließlich weiterführende Untersuchungen an Verbindung **36** durchgeführt und die Kristallisation optimiert. Beide Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem: **35** im Raumgruppentyp $P2_1/n$ mit $a = 8.862(3) \text{ \AA}$, $b = 15.935(8) \text{ \AA}$, $c = 21.989(7) \text{ \AA}$,

$\beta = 94.591(3)^\circ$, $V = 3095.4(2) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 2$ und **36** in $P2_1/c$ mit $a = 9.004(3) \text{ \AA}$, $b = 31.782(1) \text{ \AA}$, $c = 11.995(4) \text{ \AA}$, $\beta = 98.883(2)^\circ$, $V = 3391.30(2) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 2$.

Die Anionenstruktur von **35** und **36** ist ein eindimensionalen Strang, bestehend aus zwei quasilplanaren, verzerrten $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Sechsringen, die über eine lineare $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit verknüpft sind. Diese $\{\text{Hg}_7\text{Te}_8\}$ -Einheiten sind wiederum über μ -Te Atome verknüpft, wodurch die strangartige Struktur entsteht. Die Hauptstrukturbausteine sind die trigonal-planare $\{\text{HgTe}_3\}$ - und die lineare $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit. Diese Anion stellt ein weiteres Beispiel ohne den Einbau von Polytellurid-Einheiten in die Anionenstruktur dar — wie es auch in den Sechsringsträngen der Verbindungen **9–12** der Fall ist. Zwei $\{\text{Hg}_7\text{Te}_9\}$ -Einheiten bilden zudem bei Fortsetzung des Stranges einen $\{\text{Hg}_{10}\text{Te}_{10}\}$ -Makrozyklus. Mit einer Winkelsumme von $\sim 713^\circ$ weisen die sechsgliedrigen $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklen eine Abweichung um $\sim 7^\circ$ vom idealen Sechseck auf. Die Teilstrukturen des Anions und ein Ausschnitt aus der Polymerstruktur von **35** und **36** sind in Abbildung 90 dargestellt.

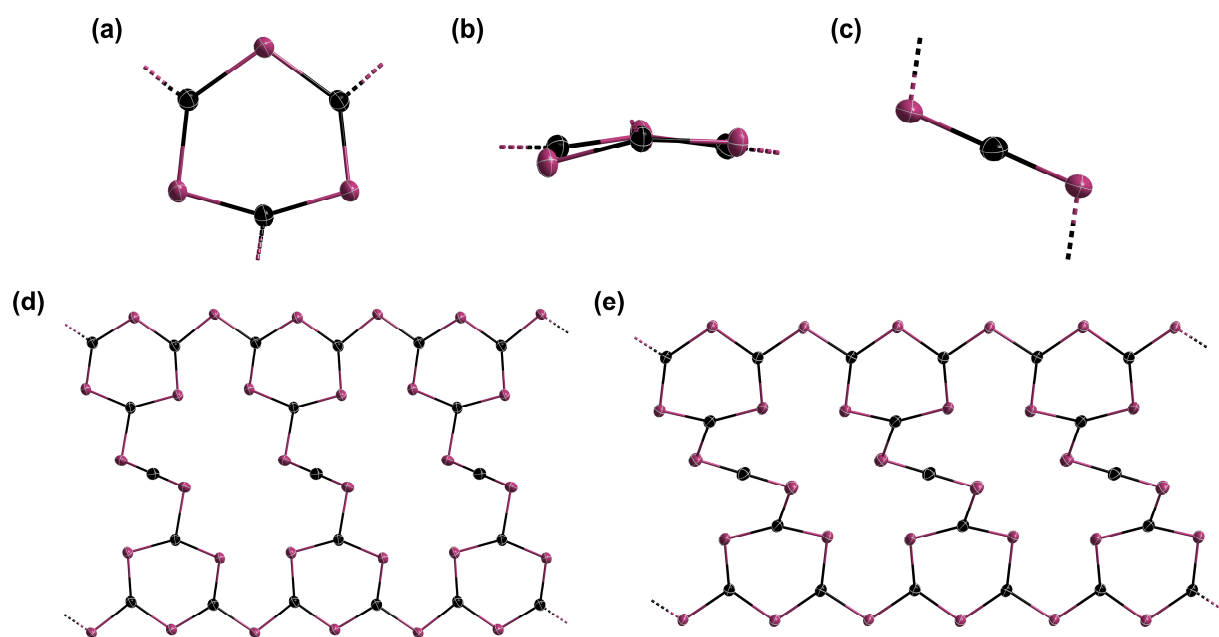


Abbildung 90: Teilstruktur des $[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]^{6-}$ -Anions von **35** (a–c) und Ausschnitt aus der anionischen Polymerstruktur von (d) **35** und (e) **36**.

Ein Auszug aus der Elementarzelle von **35** und **36** ist in Abbildung 91 dargestellt. Das $[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]^{6-}$ -Anion verläuft mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse und zeigt entlang dieser Blickrichtung eine S-Form — in **35** sogar noch ausgeprägter. Dies liegt an der unterschiedlichen Verdrillung der $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit zur Verknüpfung beider sechsgliedrigen $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklen, welcher in der Folge des Templat-Effekts der Imidazoliumkationen zustande

kommt. Die Imidazoliumkationen füllen die Kavitäten und umschließen das Anion bei Betrachtung in Richtung der kristallographischen *a*-Achse.

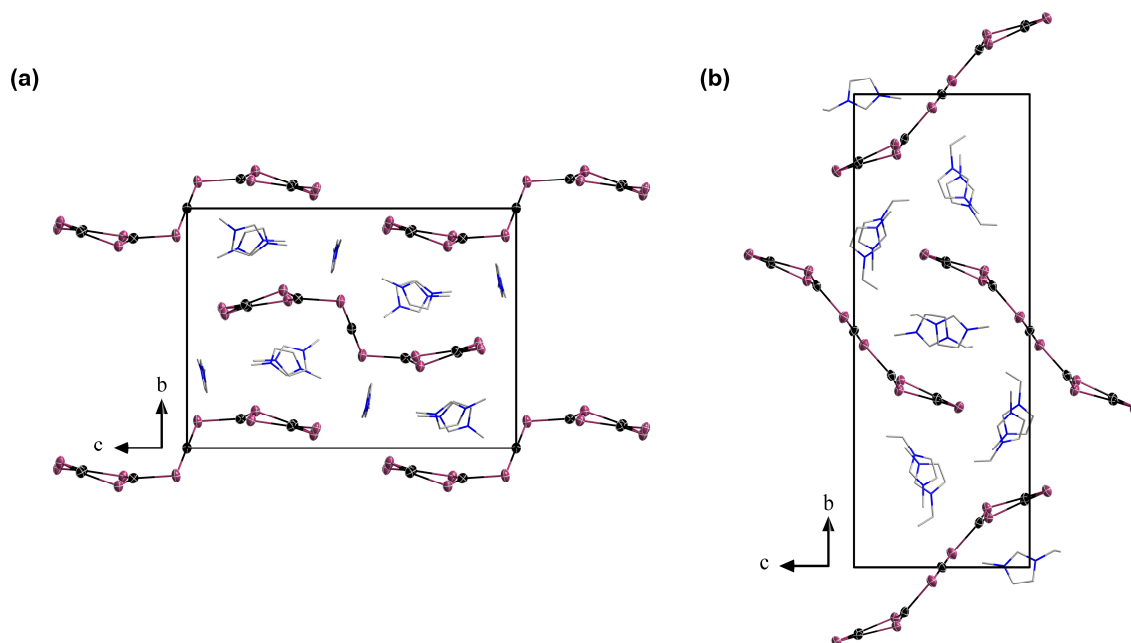


Abbildung 91: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von (a) **35** und (b) **36**.

Eine zum Sechsring verwandte Struktur ist die Organoquecksilbertellurid Verbindung $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{TePh})_3]$.^[301] Die Bindungslängen und -winkel können mit dieser, auch quasiplanaren, verzerrten Sechsringstruktur, und beispielsweise mit der Sechsringstruktur aus der Verbindung **12** verglichen werden. Zum Vergleich der $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit wird die literaturbekannte Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$ ^[135] herangezogen (Tabelle 35). Während **35** und **36** sich hinsichtlich der Anionenstruktur untereinander nur geringfügig in ihren strukturellen Parameter unterscheiden — zurückzuführen auf den Templat-Effekt der Imidazoliumkationen — zeigt der Vergleich der Sechsringe von **35** und **36** mit $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{TePh})_3]$ ^[301] und **12** bereits größere Unterschiede. Dies lässt sich anhand der unterschiedlichen Gegenionen (in **12**) bzw. Substituenten (in $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{TePh})_3]$ ^[301]) begründen, die dafür sorgen, dass die Sechsringe unterschiedlich stark deformiert vorliegen. So hat die Anionenstruktur in **35** und **36** meist größere Bindungswinkel als in **12** und $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{TePh})_3]$.^[301] Beim Vergleich der linearen $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit mit der literaturbekannten Verbindung — $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$ ^[135] — ist kein signifikant großer Unterschied der strukturellen Parameter zu finden.

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Anions im Festkörper von **35** und **36**, verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindung von VÁZQUEZ-LÒPEZ ($[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{TePh})_3]^{[301]}$), sowie mit denen von **12** und $[\text{HgTe}_2]^{2- [135]}$. Hierbei bezeichnen d_R und $\angle_R$: Bindungslängen und -winkel im $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklus, d_μ und $\angle_\mu$: Bindungslängen und -winkel der μ -Te-Verbrückung, d_L und $\angle_L$: Bindungslängen und -winkel der linear dreiatomigen $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit. d_{RL} und $\angle_{RL}$: Bindungslängen und -winkel zwischen den beiden Verknüpfungsstellen.

Parameter	35	36	$[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{TePh})_3]^{[301]}$
$d_R(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.666(1)– 2.719(2)	2.666(9)– 2.741(8)	2.683(1)–2.714(8)
$\angle_R(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	99.26(5)– 110.49(5)	100.47(3)– 109.69(3)	91.24(3)–95.26(3)
$\angle_R(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	129.11(5)– 142.09(5)	130.97(3)– 139.99(3)	125.82(3)–130.30(4)
$d_{RL}(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.901(2)	2.850(1)	-
$\angle_{RL}(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	101.60(5)	102.30(3)	-
$\angle_{RL}(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	102.67(5)– 114.70(5)	100.83(3)– 119.17(3)	-
Parameter	35	36	12
$d_R(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.666(1)– 2.719(2)	2.666(9)– 2.741(8)	2.601(1)–2.758(9)
$d_\mu(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.734(2)– 2.735(1)	2.756(8)– 2.759(8)	2.730(4)–2.736(4)
$\angle_R(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	99.26(5)– 110.49(5)	100.47(3)– 109.69(3)	84.30(3)–111.67(2)
$\angle_R(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	129.11(5)– 142.09(5)	130.97(3)– 139.99(3)	130.90(3)–131.80(3)
$\angle_L(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	179.98(5)	180.00(4)	173.38(5)
$\angle_\mu(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	107.40(5)	111.51(3)	111.67(2)
$\angle_\mu(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	106.51(5)– 112.57(5)	108.18(3)– 112.71(3)	111.67(2)
Parameter	35	36	$[\text{HgTe}_2]^{2- [135]}$
$d_L(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.585(1)	2.588(8)	2.596(2)
$\angle_L(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	179.98(5)	180.00(4)	179.99(1)

Neben SC-XRD wurde die Phasenreinheit der Produkte mittels P-XRD analysiert und die optische Bandlücke mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die Diffraktogramme (Abbildung 92a–b) zeigen, dass die Synthesen zu **35** und **36** selektiv verlaufen, da das simulierte Reflexmuster mit dem experimentellen in guter Näherung übereinstimmt. Die optische Bandlücke von **35** wurde zu 1.76 eV bestimmt (Abbildung 92c) und die von **36** zu 1.94 eV bestimmt (Abbildung 92d). So zeigt erwartungsgemäß die Verbindung mit dem größeren Kation und entsprechend größeren Zellparametern bzw. kleinerem Z/V -Verhältnis auch die größere optische Bandlücke. Die Ausrichtung der Stränge untereinander kann demnach einen starken Einfluss auf die Verschiebung haben, weshalb die ermittelten Werte einen verhältnismäßig großen Unterschied aufweisen. Des Weiteren stimmen die optischen Erscheinungen beider Verbindungen mit den ermittelten optischen Bandlücken überein. So hat auch die rötlich erscheinende Verbindung (**35**) eine geringere optische Bandlücke als die orangefarbene Verbindung (**36**).

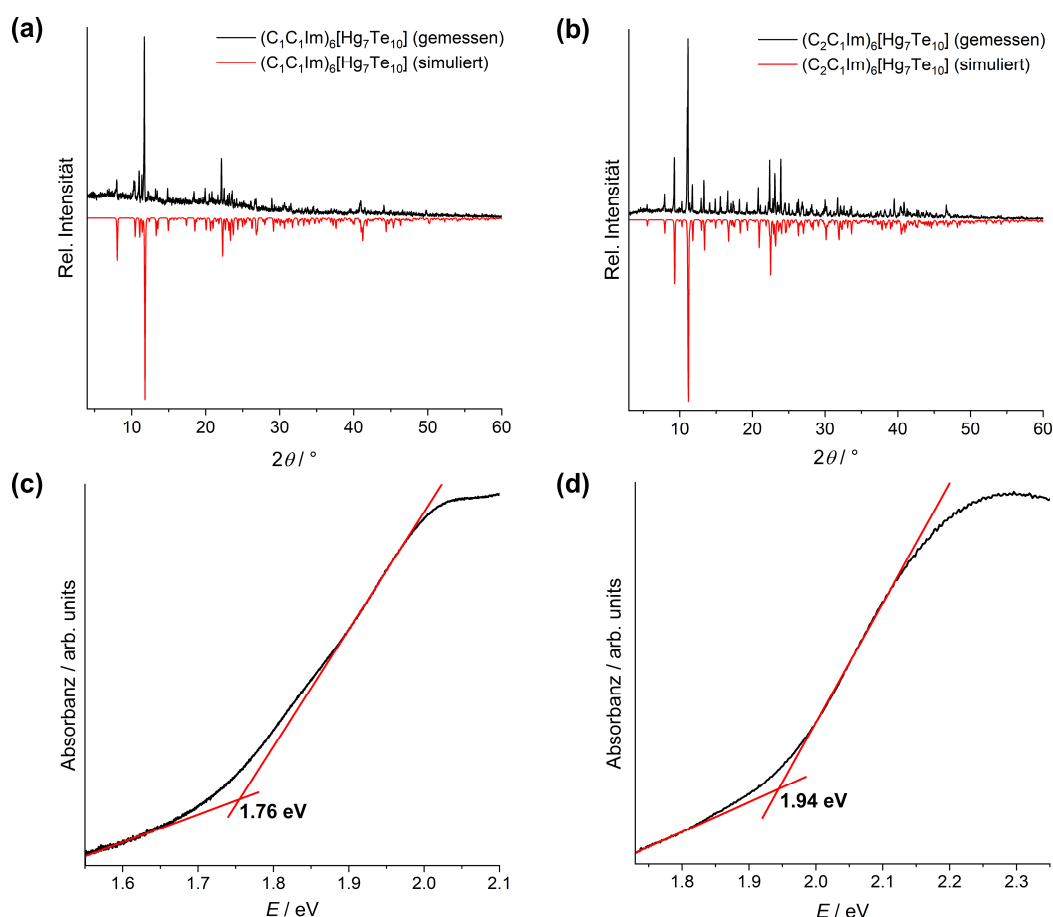


Abbildung 92: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **35** und (b) **36** (schwarz) mit denen aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot) sowie UV-Vis-Spektren von (c) **35** und (d) **36**.

Weiterhin ließ sich der Reaktionsansatz von Verbindung **36** hochskalieren und mittels bereits bekannter Aufarbeitungsmethode (siehe Verbindungen **9–12**) aufreinigen. Das resultierende orangerote Pulver zeigt reversibel beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff eine grün-gelbliche Farbe und somit (wie **9–12**) thermochromes Verhalten (Abbildung 93).^[294]

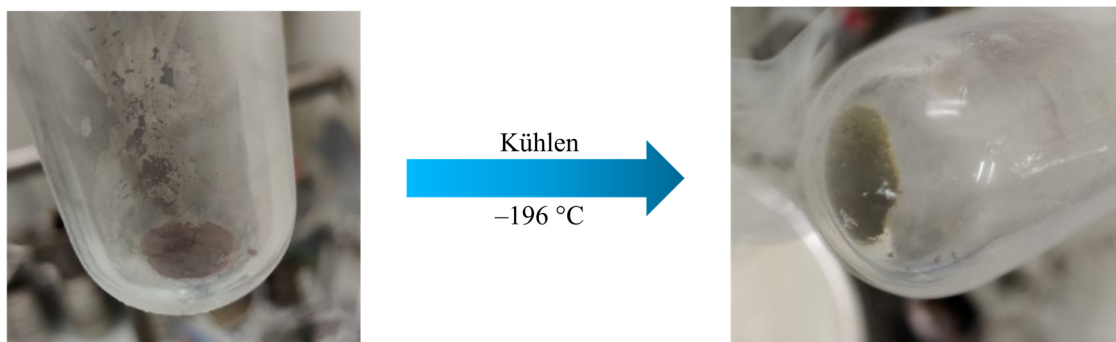


Abbildung 93: Fotografische Aufnahme des Thermochromieverhaltens von **36**.^[294]

Mittels temperaturabhängiger UV-Vis-Spektroskopie wurde in Kooperation mit DOMINIK GRAF die Verschiebung der optischen Bandlücke beim Abkühlen untersucht (Abbildung 94). Die optische Bandlücke nimmt beim Abkühlen linear bis zu einem Plateau bei 3 K zu: optische Bandlücke bei Raumtemperatur 2.17 eV und bei 0 K 2.44 eV. Dies entspricht einer Verschiebung von 0.27 eV und ist etwas größer als bei **9–12** (vgl. <0.2 eV). Die Differenz stimmt mit der beobachteten Farbänderung überein.

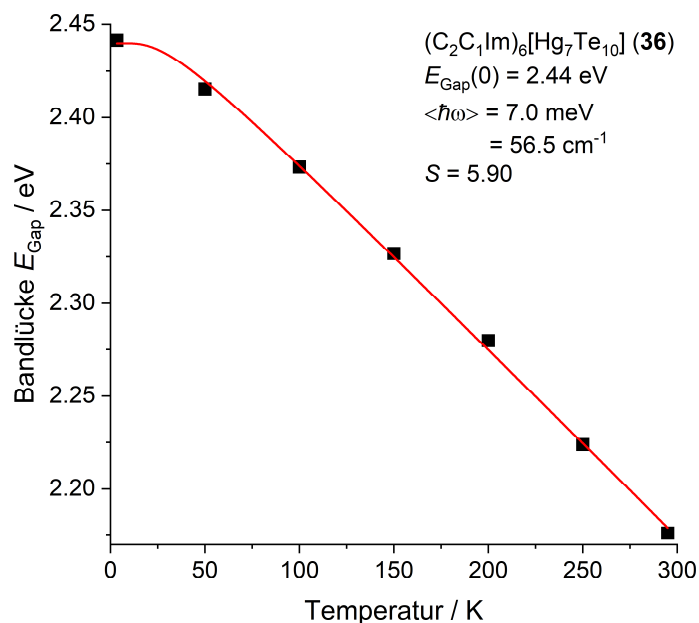


Abbildung 94: Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung **36**.

Zur Quantifizierung der Schweratomzusammensetzung wurde an Kristallen der Verbindungen **35** und **36** μ -XRF-Spektroskopie durchgeführt (Tabelle 36). Hierbei konnten die Zusammensetzungen von **35** und **36** erfolgreich quantifiziert werden, da eine Abweichung von kleiner 0.5 Atomen bestimmt werden konnte.

Tabelle 36: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **35** und **36** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
35	Hg / L-Serie	38.37	41.18	6.52 / 7.00
	Te / L-Serie	61.63	58.82	10.48 / 10.00
36	Hg / L-Serie	42.80	41.18	7.28 / 7.00
	Te / L-Serie	57.20	58.82	9.72 / 10.00

Darstellung von $(C_mC_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ ($m = 3$, **37**; $m = 4$, **38**) und $(C_4ImC_3ImC_4)_2[Hg_5Te_7]$ (**39**)

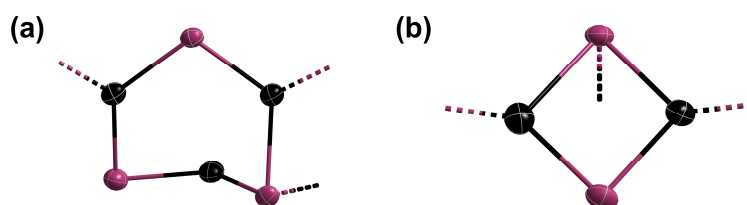
Des Weiteren wurden identische Anionenstrukturen bei der Umsetzung von **L** in $(C_3C_1Im)[BF_4]$, $(C_4C_1Im)[BF_4]$ und $(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$ in den Verbindungen $(C_3C_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ (**37**), $(C_4C_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ (**38**) und $(C_4ImC_3ImC_4)_2[Hg_5Te_7]$ (**39**) beobachtet. Die bisher unbekannten Anionenstrukturen ohne Polytellurid-Einheiten sind flexibel genug, als dass die Imidazoliumkationen wiederum einen Templat-Effekt ausüben. Bemerkenswerterweise führt die Reaktion in einer bikationischen IL (**E**) zur Verbindung **39** mit gleichen Anionen, wie in **37** und **38**, in denen monokationische ILs mit ähnlich langen Alkylketten verwendet wurden.

Die Verbindungen **37–39** kristallisieren in Form orangefarbener nadel- bis plättchenförmiger Kristalle. Alle Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem, wobei **37** im Raumgruppentyp $P2_1/n$ und **38** sowie **39** im Raumgruppentyp $P2_1/c$ kristallisieren. Die Zellparameter dieser Verbindungen sind in Tabelle 37 aufgelistet.

Tabelle 37: Zellparameter von Verbindungen **37–39**.

Zellparameter	37	38	39
$a / \text{\AA}$	13.103(7)	12.237(4)	13.038(4)
$b / \text{\AA}$	15.907(2)	33.158(8)	24.818(8)
$c / \text{\AA}$	23.838(1)	13.415(4)	16.692(5)
$\beta / ^\circ$	96.852(2)	99.317(3)	95.968(2)
$V / \text{\AA}^3$	4933.00(4)	5371.30(3)	5372.20(3)
Z	4	4	4

In Abbildung 95 und Abbildung 96 sind die Teilstrukturen der Anionen sowie Ausschnitte der Polymerstrukturen aus verschiedenen kristallographischen Perspektiven dargestellt. Die Anionenstruktur setzt sich aus zwei sechsgliedrigen $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Einheiten zusammen, die sich eine Kante teilen. Über ein weiteres gemeinsames Te-Atom wird ein zusätzlicher $\{\text{Hg}_2\text{Te}_2\}$ -Vierring gebildet, sodass ein $\{\text{Hg}_5\text{Te}_6\}$ -Trizyklus entsteht. Über weitere μ -Te-Atome sind diese Trizyklen zu einer strangartigen Struktur verknüpft. Eines der Te-Atome innerhalb des Sechsrings tritt aus der Ringebene hervor, was zu einem „Knick“ in der Struktur führt (vgl. Halbsesselkonformation von Cyclohexan^[302]). Dieses Telluratom wirkt zudem als einziges μ_3 -verbrückend und spannt mit den drei koordinierten Hg-Atomen eine trigonale Pyramide auf. Dementsprechend unterscheidet sich die Konformation dieses Rings von jener in den Verbindungen **8** (Abbildung 59) und **35** (Abbildung 90). Dies spiegelt sich auch in den Winkelsummen wider, welche in allen Fällen bei $\sim 643^\circ$ (720° in **8** und 713° in **35**) liegen und somit stark vom idealen Sechsring abweichen. Bei dem viergliedrigen $\{\text{Hg}_2\text{Te}_2\}$ -Zyklus entspricht die Winkelsumme mit $\sim 359^\circ$ nahezu dem eines idealen planaren Vierrings.

**Abbildung 95:** Teilstrukturen der Anionenstruktur in **37–39**: (a) sechsgliedrigen $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklus und (b) viergliedrigen $\{\text{Hg}_2\text{Te}_2\}$ -Zyklus.

Bei frontaler Betrachtung der Stränge (entlang des Sechsrings, Abbildung 96a) der drei Verbindungen zeigt sich kein Unterschied in der Ausrichtung/Orientierung des Strangs. Bei seitlicher Ansicht (entlang des Vierrings, Abbildung 96b–d) erscheint der Strang in **39** deutlich zickzackartiger im Vergleich zu **37** und **38**.

Beim Vergleich der strukturellen Parameter (Bindungslängen und -winkel) mit der literaturbekannten Verbindung **Z** zeigen sich vergleichsweise kürzere Bindungslängen in **37–39**, untereinander sind **37–39** sehr ähnlich (Tabelle 38). Dies lässt sich durch die unterschiedliche strukturelle Verdrillung der unterschiedlichen Anionenstrukturen begründen. Bei den Bindungswinkeln zeigen sich bereits größere Abweichungen: der Te–Hg–Te-Bindungswinkel hat in **38** deutlich kleinere Winkelbereiche als in **37** und **39**. Dies liegt hauptsächlich an der unterschiedlichen Ausrichtung des μ_3 -Te-Atoms welches in **38** weniger stark aus der Ebene heraus zeigt. Das resultiert auch aus den etwas kürzeren μ_3 -Te–Hg-Bindungslängen in **38**. Bei den Hg–Te–Hg-Bindungswinkeln hat hingegen **39** den kleinsten Winkelbereich. Dies lässt sich anhand der unterschiedlichen Ausrichtung der Stränge an der μ -Te-Verbrückung begründen: in **37** bzw. **38** ein eher komplanarer Strang und in **39** ein zickzackartiger Strang. Dadurch entsteht in **39** ein spitzerer Hg–Te–Hg-Bindungswinkel. Verglichen zu **Z** weisen **37–39** insgesamt größere Bindungswinkelbereiche auf.

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **37–39**, verglichen mit denen der literaturbekannten Verbindung **Z**^[118].

Parameter	37	38	39	Z ^[118]
$d_V(\text{Hg–Te}) / \text{\AA}$	2.725(1)– 2.925(1)	2.719(8)– 2.887(8)	2.715(1)– 2.929(1)	2.873(8)– 3.019(8)
$d_\mu(\text{Hg–Te}) / \text{\AA}$	2.680(2)– 2.809(2)	2.676(7)– 2.786(8)	2.651(1)– 2.812(1)	2.745(8)– 2.835(8)
$\angle(\text{Te–Hg–Te}) / ^\circ$	94.40(4)– 147.66(3)	96.11(2)– 138.08(3)	95.49(4)– 142.14(4)	88.90(2)– 125.31(3)
$\angle(\text{Hg–Te–Hg}) / ^\circ$	71.88(2)– 112.83(5)	75.38(2)– 114.23(2)	74.52(3)– 109.68(4)	79.73(2)– 106.79(3)

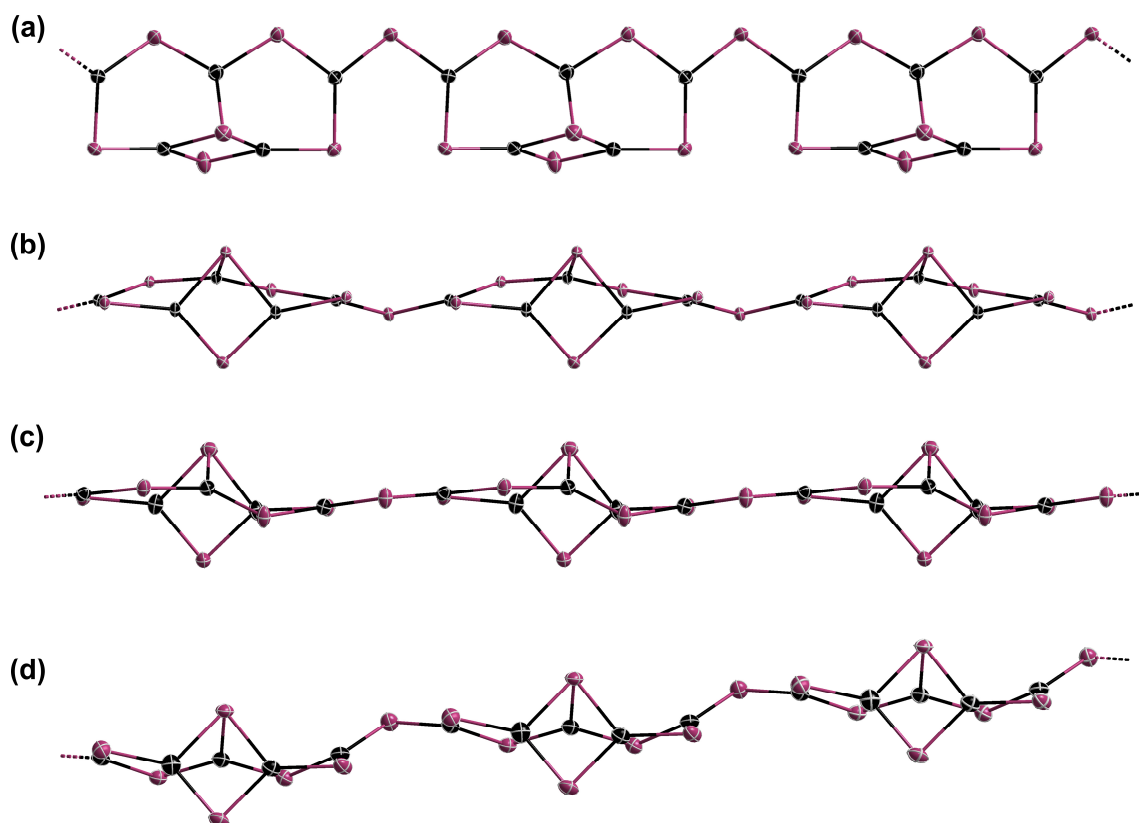


Abbildung 96: Ausschnitte aus den Polymerstrukturen des $[\text{Hg}_5\text{Te}_7]^{4-}$ -Anions (in **37–39**) aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen: (a) Blick auf den Sechsring (in **38**) und Blick auf den Vierring von (b) **37**, (c) **38** und (d) **39**.

Ein Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von **37–39** entlang der Strangfortsetzung (in **37** und **39** mit Blick entlang der kristallographische a -, in **38** der c -Achse) ist in Abbildung 97 dargestellt. In allen drei Fällen sind die Anionen von den Imidazoliumkationen komplett umschlossen. In **37** und **38** werden je vier Imidazoliumkationen in **39** nur zwei bikationische Imidazoliumionen zur Ladungskompensation benötigt.

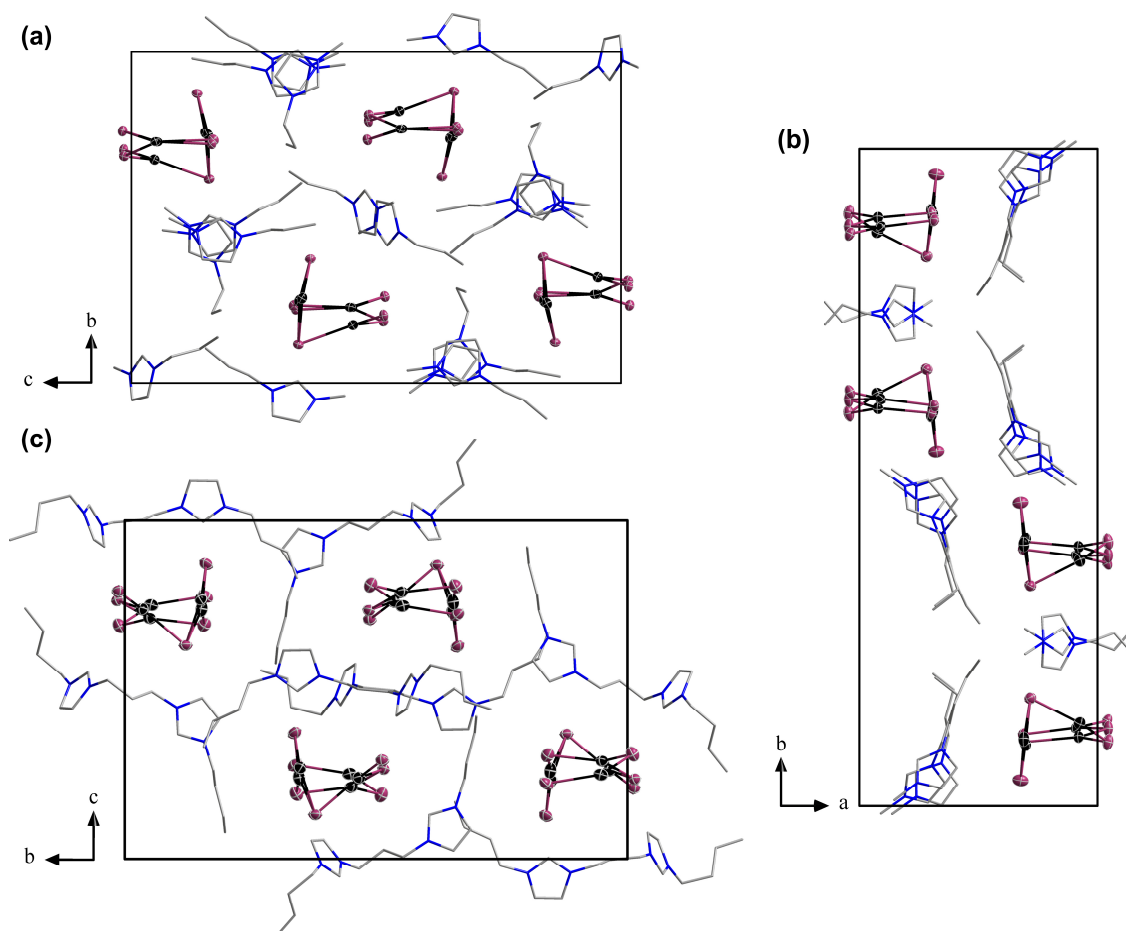


Abbildung 97: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von (a) **37**, (b) **38** und (c) **39** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse (a, c) und *c*-Achse (b).

Weiterhin wurden mittels P-XRD (Abbildung 98a–c) die Reinheit der Produkte untersucht und mittels UV-Vis-Spektroskopie (Abbildung 98d–f) die optischen Bandlücken aller Verbindungen bestimmt sowie untereinander und mit den vorherigen Verbindungen verglichen. Nur bei **39** handelt es sich um eine selektive Reaktion. Bei den Diffraktogrammen von **37** und **38** ist zusätzlich HgTe als Nebenprodukt im Diffraktogramm zu finden. Im Falle von **37** sind die Reflexe von HgTe sogar intensiver. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei **37** eher um das Nebenprodukt der Reaktion handelt.

Die optischen Bandlücken konnten für **37** bei 1.93 eV, für **38** bei 1.89 eV und für **39** bei 2.04 eV bestimmt werden. Damit hat die Verbindung mit dem größten Imidazoliumkation auch die größte optische Bandlücke, auch wenn die Zellparameter von **38** größer sind. Allerdings ist entgegen der Erwartung die Bandlücke von **38** geringer als die von **37**, obwohl sowohl das Kation als auch die Zellparameter größer sind und **37** insgesamt dichter gepackt ist. Dies lässt

sich anhand der kürzeren Bindungslängen in **38** begründen. Die optischen Erscheinungen der Kristalle der Verbindungen sind im Einklang mit den ermittelten optischen Bandlücken.

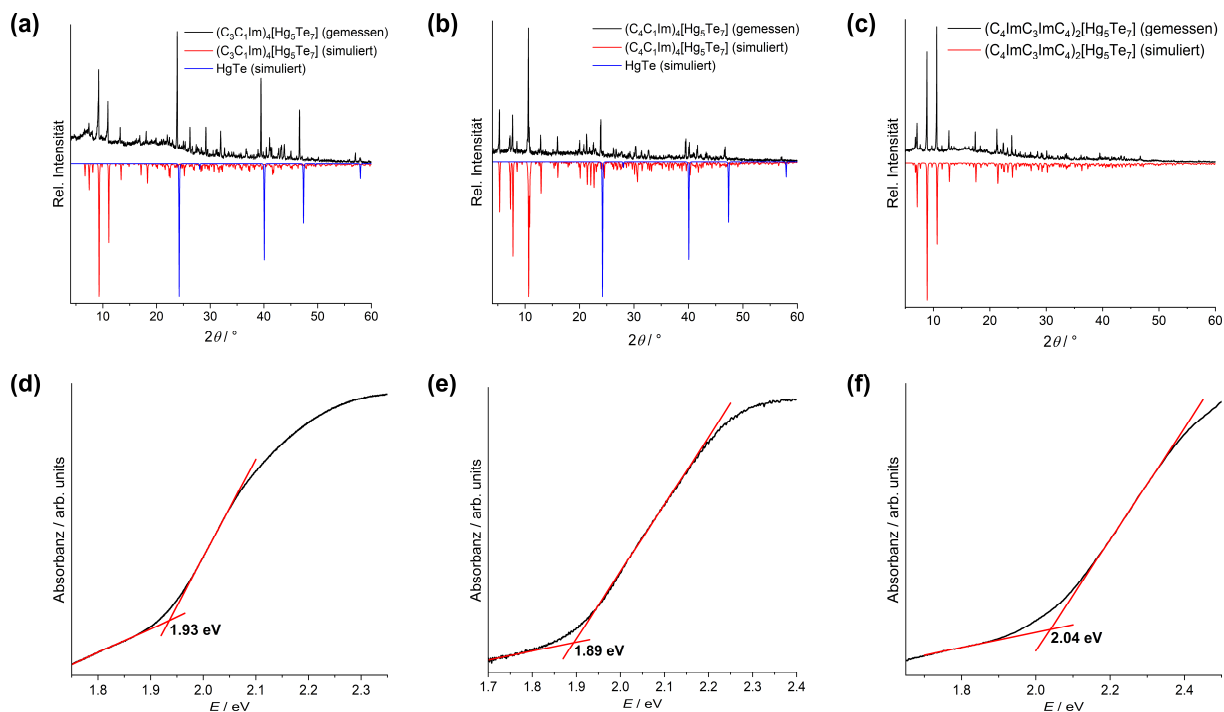


Abbildung 98: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **37**, (b) **38** und (c) **39** (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot) und des Nebenprodukts $HgTe$ (blau) sowie UV-Vis-Spektren von (d) **37**, (e) **38** und (f) **39**.

Im Vergleich zu **35** (1.76 eV) und **36** (1.94 eV) haben die Verbindungen **37–39** den geringeren Telluranteil. Dies führt für letztere in der Tendenz zur Vergrößerung der optischen Bandlücke. Leichte Abweichungen von diesem Trend lassen sich anhand der Packung von Anionen und Kationen im Kristall und deren unterschiedlichen strukturellen Parameter innerhalb dieser verschiedenen Chromophore begründen.

Um die Zusammensetzung des Schweratomgerüsts von **37–39** zu verifizieren wurde auch μ -XRF-Spektroskopie von den Kristallen durchgeführt und die Ergebnisse der Messungen wurden mit den berechneten Zusammensetzungen verglichen (Tabelle 39). Auch hier sind die Abweichungen so klein, dass die Analyse die Berechnungen bestätigt.

Tabelle 39: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **37–39** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
37	Hg / L-Serie	45.31	41.67	5.43 / 5.00
	Te / L-Serie	54.69	58.33	6.57 / 7.00
38	Hg / L-Serie	44.01	41.67	5.28 / 5.00
	Te / L-Serie	55.99	58.33	6.72 / 7.00
39	Hg / L-Serie	44.33	41.67	5.32 / 5.00
	Te / L-Serie	55.67	58.33	6.68 / 7.00

Darstellung $(C_{Bn}C_1Im)_2[Hg_2Te_3]$ (**40**)

Eine weitere neue Verbindung, $(C_{Bn}C_1Im)_2[Hg_2Te_3]$ (**40**), konnte bei der Umsetzung von **L** in $(C_{Bn}C_1Im)[BF_4]$ beobachtet werden. Auch hier gibt es wiederum ein neues Anionenmotiv. Abbildung 99 zeigt einen Ausschnitt aus der Anionenstruktur sowie einen Auszug aus der Kristallstruktur von **40**. Verbindung **40** kristallisiert dabei in Form orangefarbener blockartiger Kristalle im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $C2/c$. Die Zellparameter belaufen sich auf $a = 16.818(8) \text{ \AA}$, $b = 12.314(6) \text{ \AA}$, $c = 13.527(6) \text{ \AA}$, $\beta = 107.443(4)^\circ$, $V = 2672.60(2) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 4$.

Bei der Anionenstruktur handelt es sich um einen eindimensionalen Strang frei von Polytellurid-Einheiten, der aus viergliedrigen Ringen, welche über ein μ -Te-Atom verknüpft sind, besteht. Zudem ist sowohl der Strang als auch der $\{Hg_2Te_2\}$ -Vierring planar ausgerichtet, welches sich in der Winkelsumme von 360° widerspiegelt. Der Strang setzt sich hierbei mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse fort. Als primäre Strukturbaueinheit liegen auch hier wieder trigonal-planar koordinierte Hg-Atome vor. Die Kristallstruktur von **40** zeigt außerdem einen schichtartigen Aufbau mit abwechselnd geschichteten Anionen und Kationen. Mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse umschlingen die Kationen das Anion wellenartig.

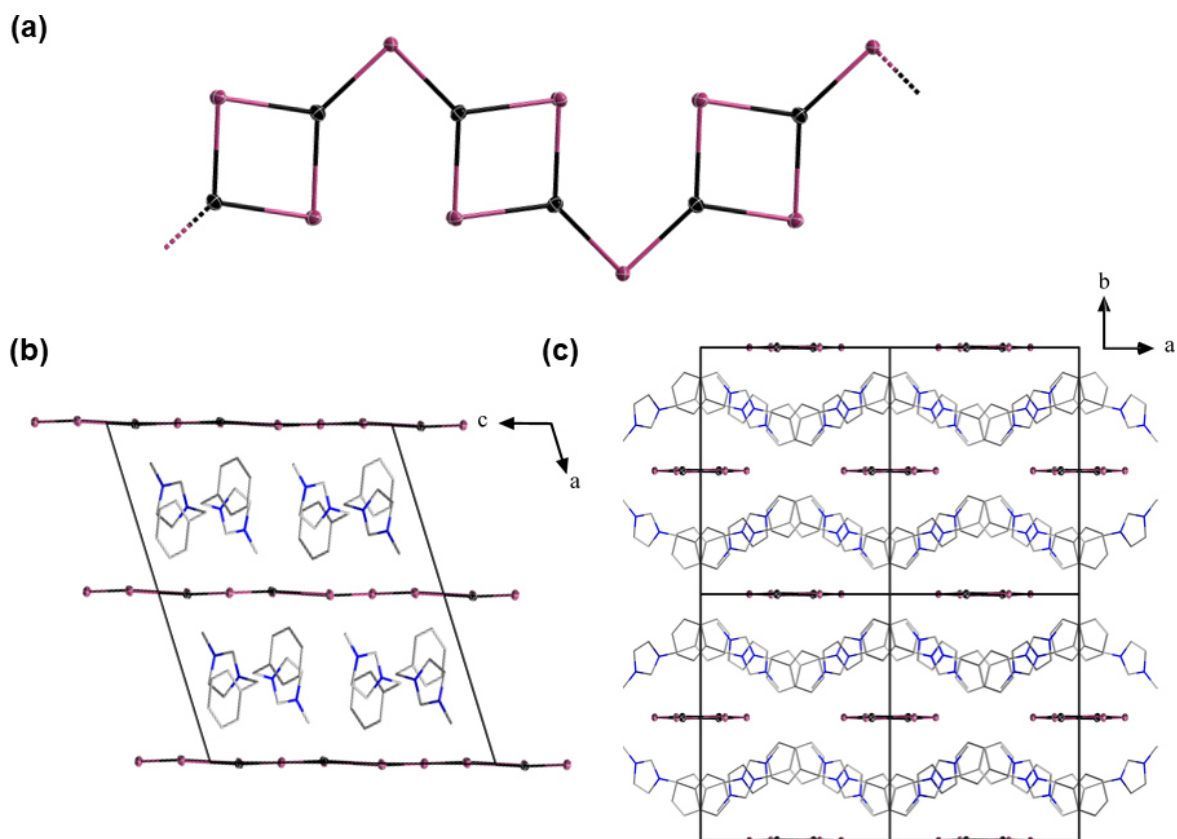


Abbildung 99: (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **40** und Auszüge aus den Kristallstrukturen von **40** mit Blick entlang der kristallographischen (b) *b*-Achse und (c) *c*-Achse.

Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel von **40** mit **38** und **Z** (Tabelle 40) — jeweils unter Betrachtung der Vierringe innerhalb der Anionenstruktur — zeigt eine Zunahme der Bindungslängen von **40** über **38** hin zu **Z**. Auch die Varianz in den Bindungslängen steigt in der gleichen Reihenfolge. Dies lässt sich anhand der größeren Anionenstruktur und Komplexität des Anions erklären, welche auch in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Die Bindungswinkel zeigen diverse Abweichungen voneinander auf, was in den verschiedenen Strukturen innerhalb der unterschiedlichen Anionenarten begründet liegt. So befindet sich der Bereich der Te–Hg–Te-Bindungswinkel in **40** zwischen denen von **38** und **Z**, wobei **Z** die kleinsten Werte und geringsten Bereich aufweist und **38** jeweils den größten.^[118] Bei den Hg–Te–Hg-Bindungswinkeln weist **40** den größten Bereich und auch den weitesten Bindungswinkel auf.

Tabelle 40: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **40**, verglichen mit denen aus **38** und der literaturbekannten Verbindung **Z**^[118]. Hierbei bezeichnen d_V : Bindungslängen innerhalb des Vierrings und d_μ : Bindungslängen des verbrückenden μ -Te-Atoms.

Parameter	40	38	Z ^[118]
$d_V(\text{Hg-Te}) / \text{\AA}$	2.753(6)– 2.779(5)	2.719(8)– 2.887(8)	2.873(8)– 3.019(8)
$d_\mu(\text{Hg-Te}) / \text{\AA}$	2.709(6)	2.676(7)– 2.692(7)	2.745(8)– 2.835(8)
$\angle(\text{Te-Hg-Te}) / ^\circ$	98.30(2)– 131.36(2)	96.11(2)– 138.08(3)	94.98(2)– 117.44(2)
$\angle(\text{Hg-Te-Hg}) / ^\circ$	81.70(2)– 96.38(3)	81.00(2)– 90.74(2)	79.73(2)– 87.83(2)

Auch hier wurde die Reinheit der Verbindung mittels P-XRD überprüft und die optische Bandlücke durch UV-Vis-Spektroskopie bestimmt. Laut Diffraktogramm (Abbildung 100a) ist **40** das Hauptprodukt dieses Reaktionsansatzes. Lediglich geringe Mengen an HgTe sind als Nebenprodukt entstanden. Die optische Bandlücke wurde zu 2.47 eV ermittelt (Abbildung 100b) und ist im Vergleich zu den zuvor untersuchten polymeren Verbindungen (**9–12** und **35–39**) die bislang größte. Dies könnte zum einen an der Packung von Anionen und Kationen im Kristall liegen und zum anderen daran, dass in dem Anion das geringste Hg:Te-Verhältnis vorliegt, das zur bislang kleinsten Hg–Te-Einheit (Vierring) im Chromophor führt. Zudem weist diese Verbindung das höchste Z/V -Verhältnis auf, wodurch **40** die am wenigsten dicht gepackte Kristallstruktur hat, was in der größeren optischen Bandlücke resultiert.

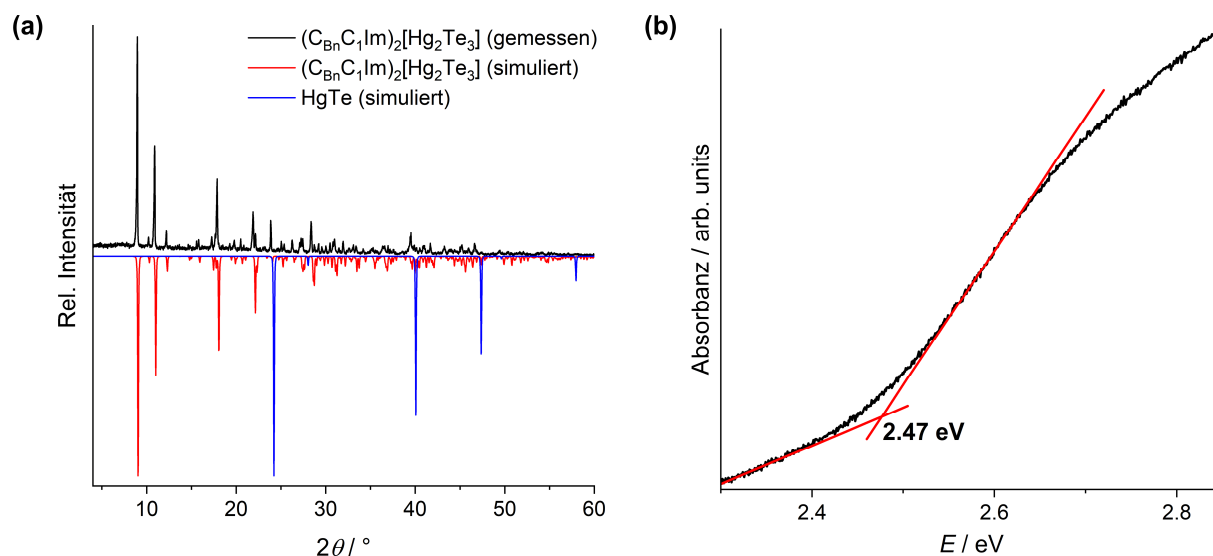


Abbildung 100: (a) Vergleich des experimentellen Diffraktogramms von **40** (schwarz) mit dem aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm der Verbindung (rot) und des Nebenprodukts HgTe (blau). (b) UV-Vis-Spektrum von **40**.

Zur Quantifizierung der Schweratomzusammensetzung wurde an Kristallen von Verbindung **40** μ -XRF-Spektroskopie durchgeführt. Tabelle 41 zeigt die dadurch ermittelten Werte verglichen mit den berechneten Werten und daraus resultierende Stöchiometrien. Hierbei konnte die Zusammensetzung von **40** erfolgreich quantifiziert werden.

Tabelle 41: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung **40** mit den berechneten.

Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
Hg / L-Serie	40.42	40.00	1.95 / 2.00
Te / L-Serie	59.58	60.00	3.05 / 3.00

Darstellung (C₂C₂Im)₂[Hg₃Te₄] (**41**)

In letzter Variation wurde die symmetrisch substituierte IL (C₂C₂Im)[BF₄] in einer Reaktion mit **L** genutzt. Dabei entstand die Verbindung (C₂C₂Im)₂[Hg₃Te₄] (**41**). Verbindung **41** kristallisiert dabei in Form orangefarbener Plättchen im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp *C2/m*. Die Zellparameter belaufen sich auf $a = 18.648(4)$ Å, $b = 15.142(2)$ Å, $c = 4.489(7)$ Å, $\beta = 93.120(2)^\circ$, $V = 1265.80(4)$ Å³ sowie $Z = 2$. Die Anionenstruktur entspricht derjenigen der Verbindungen **9–12**: ein komplanarer Strang bestehend aus planaren sechsgliedrigen {Hg₃Te₃}-Zyklen, welche über μ -Te-Atome verknüpft sind. Im Gegensatz zu

den Verbindungen **9–12** weist diese Verbindung aufgrund der kürzeren Alkylsubstituenten des Imidazoliumkations eine andere Schichtungsart von Anionen und Kationen innerhalb der Kristallstruktur auf.

Zudem kristallisiert **41** im Vergleich zu **9–12** in einem höher symmetrischen Kristallsystem, was in dem symmetrischen Substitutionsmuster des Imidazoliumkations begründet liegt. Des Weiteren weist diese Verbindung mit $1.58 \cdot 10^{-3} \text{ 1/\AA}^3$ das größte *Z/V*-Verhältnis (vgl. $8.06 \cdot 10^{-4} \text{ 1/\AA}^3$ in **12**) auf und besitzt somit die dichtestete gepackte Elementarzelle. Die Imidazoliumkationen liegen separiert zum Anion vor, wodurch eine alternierende Schichtung zwischen Anion und Kationen entsteht. Der Strang setzt sich hierbei mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse fort.

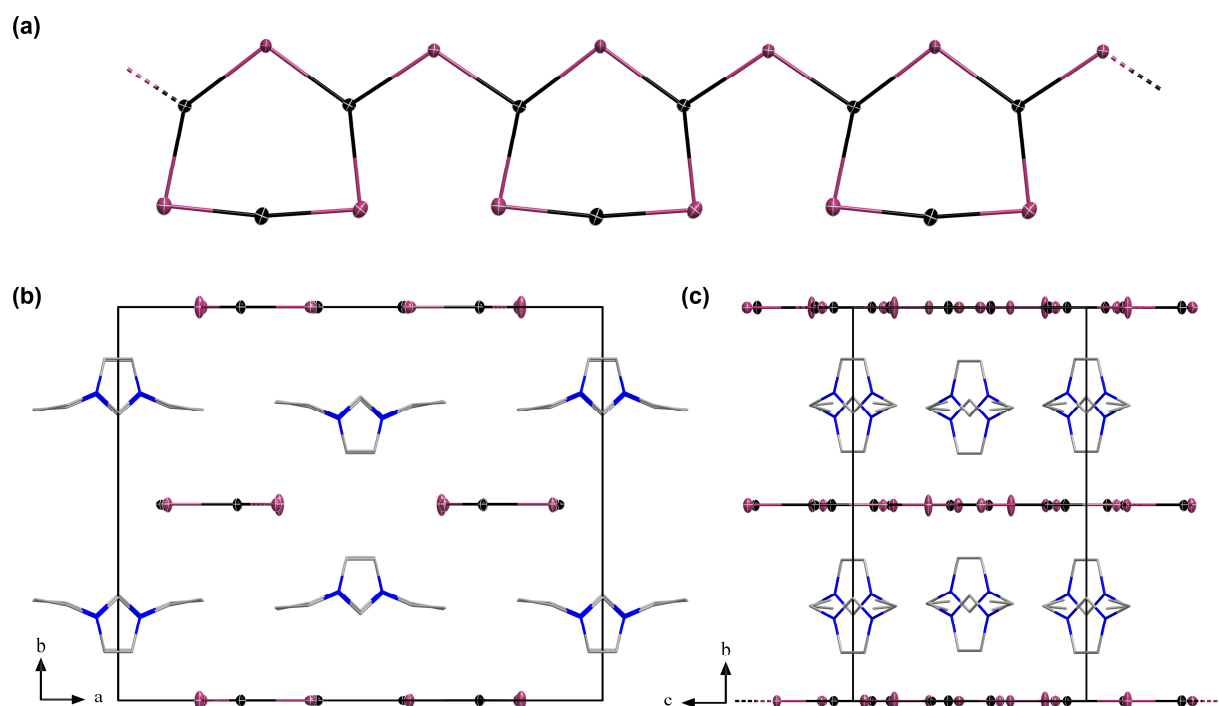


Abbildung 101: (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **41** und Auszüge aus der Kristallstruktur von **41** mit Blick entlang der kristallographischen (b) *c*-Achse und (c) *a*-Achse.

Beim Vergleich der Bindungslängen und -winkel von **41** mit **12** (Tabelle 42) zeigt sich eine marginale Verlängerung der Bindungslängen in **41**, bei den Bindungswinkeln sind die Abweichungen größer. So ist die lineare {HgTe₂}-Einheit in **41** stärker gewinkelt und weicht somit um $\sim 3^\circ$ von **12** ab. Dadurch ist der sechsgliedrige {Hg₃Te₃}-Zyklus insgesamt weniger verzerrt und kommt dem in **36** näher. Die Te–Hg–Te-Bindungswinkel der trigonal-planaren {HgTe₃}-Einheiten sind in **41** stumpfer und umfassen einen größeren Bereich als in **12**. Das Gleiche zeigt sich auch beim Vergleich der Hg–Te–Hg-Bindungswinkel von **41** mit **12**.

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **41**, verglichen mit denen von **12**. Hg^l = Quecksilberatome mit linearer Koordination und Hg^t = Quecksilberatome mit trigonal-planarer Koordination.

Parameter	41	12
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.633(6)–2.804(4)	2.601(1)–2.758(9)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}^{\text{l}}-\text{Te}) / ^\circ$	170.52(2)	173.38(5)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}^{\text{t}}-\text{Te}) / ^\circ$	110.52(3)–138.10(1)	111.67(2)–131.80(3)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	84.03(2)–114.29(3)	84.30(3)–111.67(2)

Zusätzlich konnte an Verbindung **41** UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt werden, um die optische Bandlücke (1.80 eV) zu bestimmen und mit den verwandten Verbindungen **9–12** zu vergleichen. So hat die Verbindung verglichen mit **9–12** (vgl. 2.16–2.22 eV) die kleinste optische Bandlücke, was im Einklang mit dem größten *Z/V*-Verhältnis steht.

Während **41** als orangefarbene Kristalle erhalten wird, zeigt sich im Bulk ein rot gefärbtes Pulver in dem die Kristalle eingebettet sind. Die optische Bandlücke ist demnach im Einklang mit der roten Erscheinung des Bulks zu sehen. Eine pulverdiffraktometrische Charakterisierung sollte hier noch angeschlossen werden, um die Reinheit der Verbindung und potenzielle Nebenprodukte dieses Reaktionsansatzes zu ermitteln. Mittels Zellbestimmung über SC-XRD konnte nach der Charakterisierung über UV-Vis-Spektroskopie von geeigneten Kristallen in dieser Probe die gleichen Zellparameter erneut bestimmt werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die ermittelte optische Bandlücke von 1.80 eV auch der Verbindung entspricht, da keine weiteren kristallinen Verunreinigungen der Probe sichtbar waren.

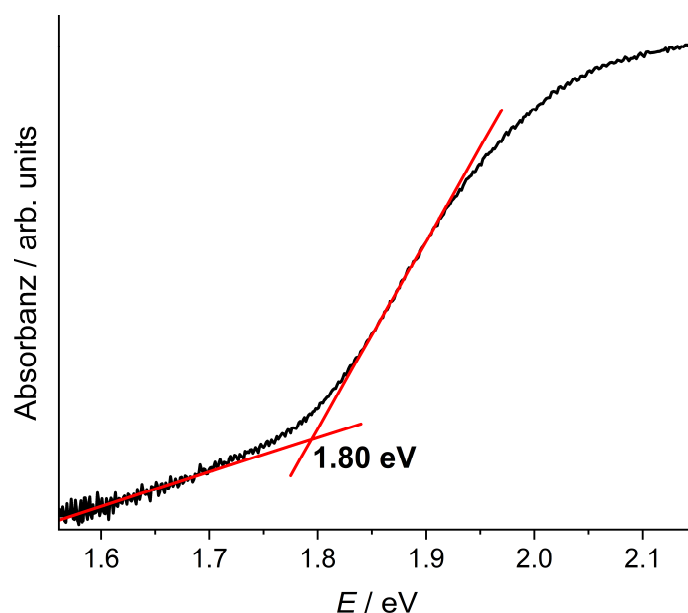


Abbildung 102: UV-Vis-Spektrum von Verbindung **41**.

Neben UV-Vis-Spektroskopie wurde auch die Schweratomzusammensetzung mittels μ -XRF-Spektroskopie bestimmt und mit der berechneten Zusammensetzung verglichen (Tabelle 43). Da die Abweichung in der Stöchiometrie keine signifikante Abweichung zeigt, konnten die Zusammensetzungen dieser Verbindung mittels μ -XRF-Spektroskopie verifiziert werden.

Tabelle 43: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung **41** mit den berechneten.

Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
Hg / L-Serie	42.15	42.86	2.95 / 3.00
Te / L-Serie	57.85	57.14	4.05 / 4.00

Darstellung $(C_mC_1C_1Im)_6[Hg_9Te_{12}]$ ($m = 3$, **42**; $m = 4$, **43**)

Im Rahmen der Masterarbeit wurde bereits die Umsetzung von **L** in $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ durchgeführt. Die dabei dargestellte Verbindung $(C_4C_1C_1Im)_6[Hg_9Te_{12}]$ (**43**) lieferte allerdings nur wenige Kristalle von geringer Qualität, wodurch nach SC-XRD-Analyse nur eine Strukturverfeinerung der Anionenstruktur von **43** gelang. Im Rahmen dieser Arbeit sollten bessere Kristalle gezüchtet werden. Nebenher wurde die Synthese auch in $(C_3C_1C_1Im)[BF_4]$ durchgeführt. In beiden Reaktionen wurden nur wenige orangefarbene Blöcke mit geringer bis mäßiger Qualität kristallisiert: „ $(C_3C_1C_1Im)_6[Hg_9Te_{12}]$ “ (**42**) und **43**. Für beide Verbindungen

ist die Charakterisierung mittels SC-XRD unvollständig, sodass bis heute keine vollständige Strukturaufklärung gelingt. Beide Reaktionsansätze sind außerdem sehr unselektive. Zum Großteil entsteht unerwünschtes graues Pulver — vermutlich Zersetzungsprodukte wie unter anderem HgTe. Lediglich mittels μ -XRF konnte die Schweratomzusammensetzung bestimmt werden: 3:4-Verhältnis von Hg:Te. Diese Zusammensetzung deutet auf ein zu **43** analoges Anion hin (Tabelle 44).

Tabelle 44: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **42** und **43** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
42	Hg / L-Serie	41.69	42.86	8.75 / 9.00
	Te / L-Serie	58.31	57.14	12.25 / 12.00
43	Hg / L-Serie	43.51	42.86	9.14 / 9.00
	Te / L-Serie	56.49	57.14	11.86 / 12.00

Während im Rahmen der Masterarbeit mittels SC-XRD lediglich die Anionenstruktur von **43** verfeinert werden konnte, gelang mit den neuen Datensätzen die Lokalisierung der Imidazoliumkationen, auch wenn nicht alle Alkylsubstituenten vollständig verfeinert werden konnten. Verbindung **43** kristallisiert dabei in Form orangefarbener blockartiger Kristalle im trigonalen Kristallsystem im Raumgruppentyp $R\bar{3}$. Die Zellparameter belaufen sich auf $a = b = 34.591(2)$ Å, $c = 21.206(7)$ Å, $V = 21974.30(2)$ Å³ sowie $Z = 9$.

Die Anionenstruktur sowie dessen Teilstrukturen sind in Abbildung 103 dargestellt. Verbindung **43** ist die erste über Ionothermalbedingungen synthetisierte Verbindung mit einer zweidimensionalen anionischen Hg–Te-Schichtstruktur. Dabei besteht diese aus leicht verzerrten {Hg₃Te₃}-Zyklen, welche quasiplanar (Winkelsumme = 717.16°) und vergleichbar mit denen in **36** sind. Diese Zyklen sind an den Hg-Atomen über eine lineare {HgTe₂}-Einheit miteinander verknüpft, wodurch die planare Schichtstruktur entsteht.

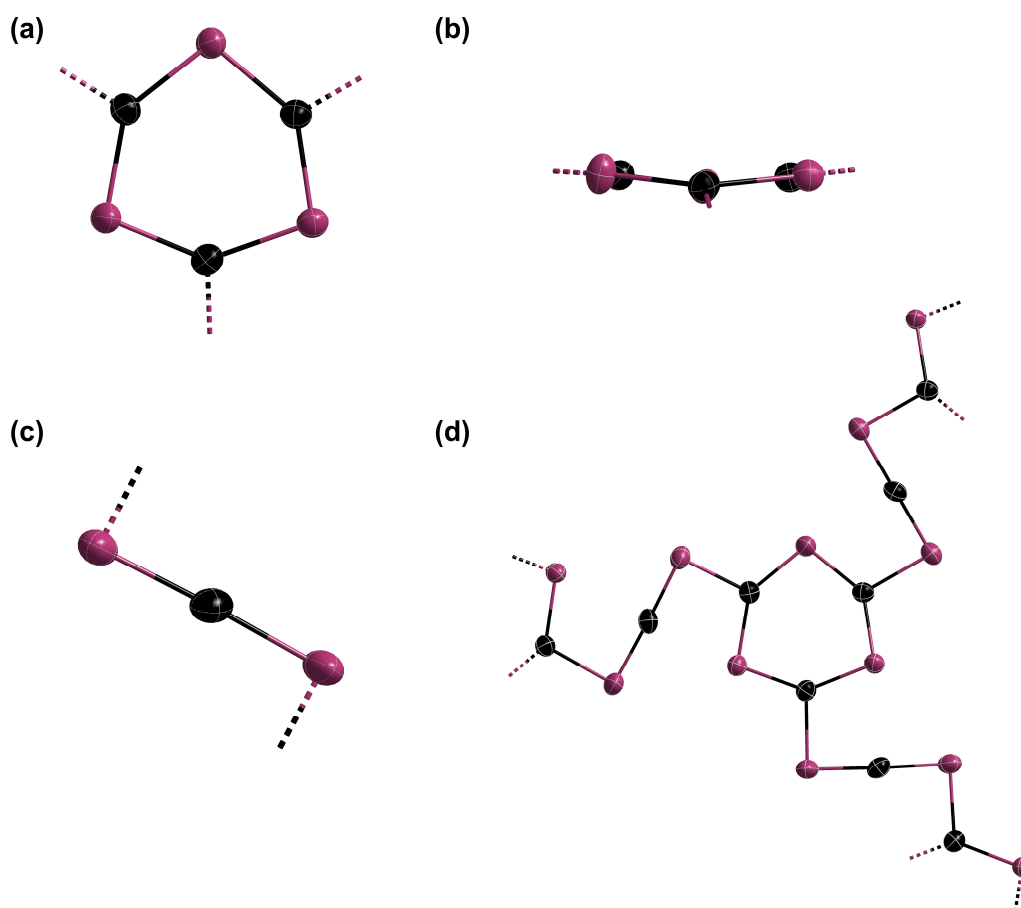


Abbildung 103: Teilstrukturen des $[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]^{6-}$ Anions aus **43**: (a) und (b) sechsgliedrige $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Einheit in zwei unterschiedlichen kristallographischen Perspektive, (c) lineare, dreiatomige $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit und (d) Ausschnitt aus der Schichtstruktur.

Beim Betrachten eines größeren Ausschnitts des Anions lässt sich ein Makrozyklus identifizieren, der aus sechs $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklen und sechs $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheiten aufgebaut ist und somit als $\{\text{Hg}_{24}\text{Te}_{30}\}$ -Hexamer beschrieben werden kann. Beim Verbinden der Schwerpunkte der $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklen ergibt sich ein sechsgliedriger, planarer Sechsring mit einer Winkelsumme von 719.97° . Die Mittelpunkte dieses Makrozyklus entsprechen zugleich den Eckpunkten der Elementarzelle. In der Gesamtstruktur ergibt sich ein bienenwabenartiges Anionenmuster, das an die für zweidimensionale Chalkogenidometallat-Verbindungen leichter Homologe typischen Motive erinnert, jedoch auf anderen anionischen Teilstrukturen basiert.^[97,101] Die Imidazoliumkationen liegen zwischen den 2D- $[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]^{6-}$ -Schichten, wobei die Alkylsubstituenten teilweise in Richtung des Makrozyklus‘ ausgerichtet sind. Demnach bildet sich mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse eine alternierende Schichtung der Anionen und Kationen. Die Anionenstruktur liegt innerhalb der *a-b*-Ebene.

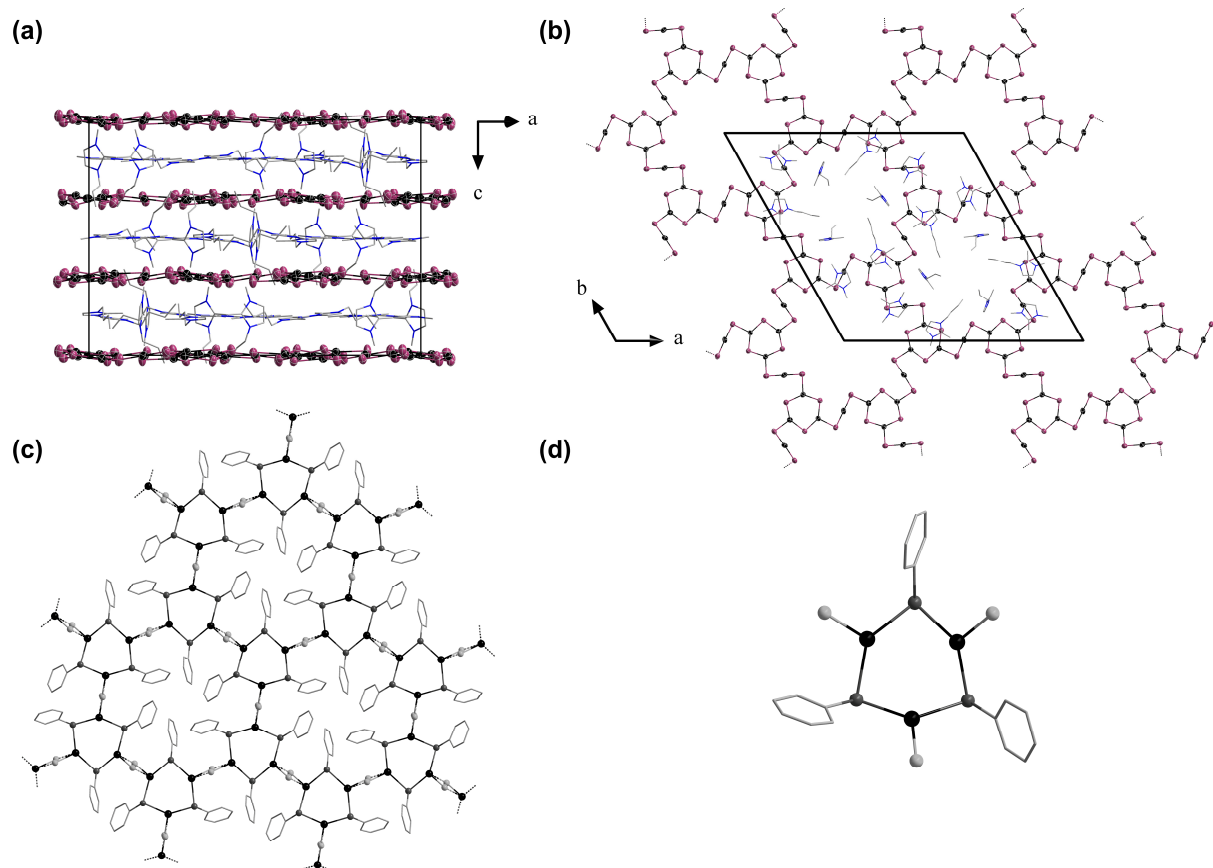


Abbildung 104: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **43** mit Blick auf die erweiterten Elementarzellen entlang (a) kristallographischer *b*-Achse und (b) kristallographischer *c*-Achse sowie Darstellung der literaturbekannten Verbindung $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$ mit Ansicht der (c) *pseudo*-2D-Struktur und (d) monomeren Einheit.^[301]

Eine strukturell vergleichbare Verbindung zu **43** ist $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$. In $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$ sind die Quecksilberatome über μ -Br-Liganden koordinativ miteinander verknüpft, was im Vergleich zu **43** lediglich zur Ausbildung einer *pseudo*-2D-Struktur führt. Die Telluratome in $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$ sind zudem durch Phenylgruppen abgesättigt, sodass die Verbindung als neutral geladenes Molekül vorliegt. Auch $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$ bildet einen Makrozyklus aus sechs $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Einheiten, dessen Schwerpunkte — analog zu Verbindung **43** — die Ecken der Elementarzelle definieren.^[301] Auf dieser Grundlage lassen sich die strukturellen Parameter von **43** gut mit $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$ und auch **36** vergleichen. Darüber hinaus weist diese Anionenstruktur Parallelen zur sechsgliedrigen Ringstruktur von Verbindung **12** auf, während die $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit mit jener der literaturbekannten Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$ ^[135] vergleichbar ist (siehe Tabelle 45).

Die Bindungslängen von **43** zeigen verglichen mit denen von $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$, **36**, **12** und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$ lediglich marginale Abweichungen (max. $\sim 0.05 \text{ \AA}$). Deutlichere Unterschiede ergeben sich hingegen bei den Bindungswinkeln. So sind die Hg–Te–Hg-Bindungswinkel innerhalb des $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklus‘ in **43** größer als in $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$, jedoch kleiner als in **36**. Zudem hat **43** in diesem Zusammenhang einen geringeren Winkelbereich. Im Vergleich zu **12** liegt der Hg–Te–Hg-Bindungswinkel von **43** innerhalb des dort beobachteten größeren Winkelbereichs. Die Te–Hg–Te-Bindungswinkel des $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklus‘ sind in **43** insgesamt größer als die in **36**, **12** und $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{PhTe})_3]$, wobei der stumpfste Te–Hg–Te-Bindungswinkel in **36** auftritt. Diese Abweichungen lassen sich auf unterschiedliche Deformationen, die räumliche Anordnung der $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklen zueinander sowie Unterschiede in der Planarität der jeweiligen Sechsringe zurückführen.^[135,301] Nach direktem Vergleich der Hg–Te–Hg-Bindungswinkel zwischen dem $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklus und der $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit sind die Bindungswinkel in **43** kleiner als in **36**. Die Te–Hg–Te-Bindungswinkel in **36** hingegen erstrecken sich über einen größeren Winkelbereich als in **43**, was dazu führt, dass einzelne Winkel sowohl größer als auch kleiner ausfallen können als die entsprechenden in Verbindung **43**. Diese Unterschiede sind insbesondere auf die unterschiedliche strukturelle Ausdehnung der Verbindungen zurückzuführen — zweidimensional in **43** gegenüber eindimensional in **36** — sowie auf die verschieden aufgebauten Makrozyklen ($\{\text{Hg}_{24}\text{Te}_{30}\}$ in **43** vs. $\{\text{Hg}_{10}\text{Te}_{10}\}$ in **36**) und die bessere Planarität des $\{\text{Hg}_3\text{Te}_3\}$ -Zyklus in **43**. Laut Te–Hg–Te-Bindungswinkel liegt die $\{\text{HgTe}_2\}$ -Einheit in **43** (nahezu) linear vor. Diese Beobachtung wurde beispielsweise bereits bei den Verbindungen **12**, **36**, **41** und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$ gemacht, wobei **43** durch den stumpferen Bindungswinkel eine Struktur aufweist, die der idealen Linearität näherkommt als beispielsweise bei Verbindung **12** und **41**, wodurch eine größere Ähnlichkeit zu **36** und dem isolierten Anion in besteht $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgTe}_2]$.^[135]

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Anions im Festkörper von **43**, verglichen mit denen von der literaturbekannten Verbindung von VÁZQUEZ-LÓPEZ ([Hg₃Br₃(TePh)₃]^[301]), sowie mit denen von **12** und [HgTe₂]²⁻.^[135] Hierbei bezeichnen d_R und $\angle_R$: Bindungslängen und -winkel im {Hg₃Te₃}-Zyklus, d_μ und $\angle_\mu$: Bindungslängen und -winkel der μ -Te-Verbrückung, d_L und $\angle_L$: Bindungslängen und -winkel der linear dreiatomigen {HgTe₂}-Einheit. d_{RL} und $\angle_{RL}$: Bindungslängen und -winkel zwischen den beiden Verknüpfungsstellen.

Parameter	43	36	[Hg ₃ Br ₃ (TePh) ₃] ^[301]
$d_R(\text{Hg-Te}) / \text{\AA}$	2.662(2)– 2.690(2)	2.666(9)– 2.741(8)	2.683(1)–2.714(8)
$\angle_R(\text{Hg-Te-Hg}) / ^\circ$	100.61(6)– 100.77(5)	100.47(3)– 109.69(3)	91.24(3)–95.26(3)
$\angle_R(\text{Te-Hg-Te}) / ^\circ$	138.05(6)– 138.71(5)	130.97(3)– 139.99(3)	125.82(3)–130.30(4)
$d_{RL}(\text{Hg-Te}) / \text{\AA}$	2.826(2)– 2.845(2)	2.850(1)	-
$\angle_{RL}(\text{Hg-Te-Hg}) / ^\circ$	88.91(5)– 89.46(5)	102.30(3)	-
$\angle_{RL}(\text{Te-Hg-Te}) / ^\circ$	106.70(5)– 115.24(6)	100.83(3)– 119.17(3)	-
Parameter	43	36	12
$d_R(\text{Hg-Te}) / \text{\AA}$	2.662(2)– 2.690(2)	2.666(9)– 2.741(8)	2.601(1)–2.758(9)
$\angle_R(\text{Hg-Te-Hg}) / ^\circ$	100.61(6)– 100.77(5)	100.47(3)– 109.69(3)	84.30(3)–111.67(2)
$\angle_R(\text{Te-Hg-Te}) / ^\circ$	138.05(6)– 138.71(5)	130.97(3)– 139.99(3)	130.90(3)–131.80(3)
$\angle_L(\text{Te-Hg-Te}) / ^\circ$	178.10(6)– 179.99(5)	180.00(4)	173.38(5)
Parameter	43	36	[HgTe ₂] ²⁻ . ^[135]
$d_L(\text{Hg-Te}) / \text{\AA}$	2.602(2)– 2.612(2)	2.588(8)	2.596(2)
$\angle_L(\text{Te-Hg-Te}) / ^\circ$	178.10(6)– 179.99(5)	180.00(4)	179.99(1)

Fazit:

Mit dem Präkursor $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) lassen sich neben den Verbindungen mit Fünfring-basierten Polymerstrukturen — $(\text{C}_m\text{C}_n\text{CoIm})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (in **13–22**, **Y**, **X**) — auch Verbindungen mit kleinerem, diskretem Cluster darstellen: die lineare $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ -Einheit (in **23–26**) sowie Polytelluride wie Te_2^{2-} (in **27–28**) und Te_3^{2-} (in **29–30**). Im Vergleich zu den polymerbasierten Verbindungen (in **13–22**, **Y**, **X**) haben letztere Reaktionsprodukte eine geringere Selektivität und Ausbeute. Sie konnten dennoch mittels UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert und miteinander verglichen werden. Darüber hinaus gelang erstmals ein Hinweis auf den Transfer einer Hexylgruppe hin zu einem hypothetischen, hexylierten Cluster in „ $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_6[\text{Hg}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeHex})_2]$ “ (**31**) durch den Einsatz der symmetrisch substituierten IL $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})\text{Br}$. Diese Beobachtung steht in Analogie zum bereits bekannten Methylgruppen-Transfer in $(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeMe})_2]$ (**U**) mittels $(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$. Somit eignet sich $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) zur Darstellung von Clustern mit und ohne Polytellurid-Einheiten, deren Strukturvielfalt von molekularen 0D-Clustern bis hin zu 1D-Kettenstrukturen reicht. Dennoch entstehen bevorzugt die Fünfring- und Te_2 -basierten 1D-Polymerstrukturen (**13–22**, **Y**, **X**).

Der Präkursor $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (**M**) hingegen fördert bevorzugt die Bildung von Verbindungen mit diskreten Clustern mit größeren Te_2 - bis hin zu Te_4 -Polytellurid-Einheiten. So konnte unter Verwendung von **M** unter anderem Verbindung **32** mit dem neuen organisch-derivatisierten (hier: Octylierung) Cluster $[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeOct})_2]^{6-}$ dargestellt werden. Zudem ließ sich ein deutlicher Einfluss des Kations der IL erkennen: Bei Verwendung einer IL mit Alkan basierten (z. B. Propyl) Resten am Imidazoliumring *versus* einer Alkenyl basierten (z. B. Allyl) IL entstanden zwei Verbindungen mit unterschiedlichen Clustern: einerseits der bereits bekannte Te_3 -basierte $[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]^{4-}$ -Cluster (in **33**) sowie der neuartige, bislang größte diskrete Te_4 -basierte Cluster $[\text{Hg}_8\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_4)_4]^{8-}$ (in **34**). Beide Verbindungen besitzen denselben $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Clusterkern, unterscheiden sich jedoch in der Art der angehängten Polytellurid-Einheiten. Spektroskopisch konnten sie als die Verbindungen mit den bisher geringsten optischen Bandlücken identifiziert werden. Eine schematische Darstellung der in diesem Kapitel resultierenden Ergebnisse ausgehend von **K** und **M** ist in Abbildung 105 dargestellt.

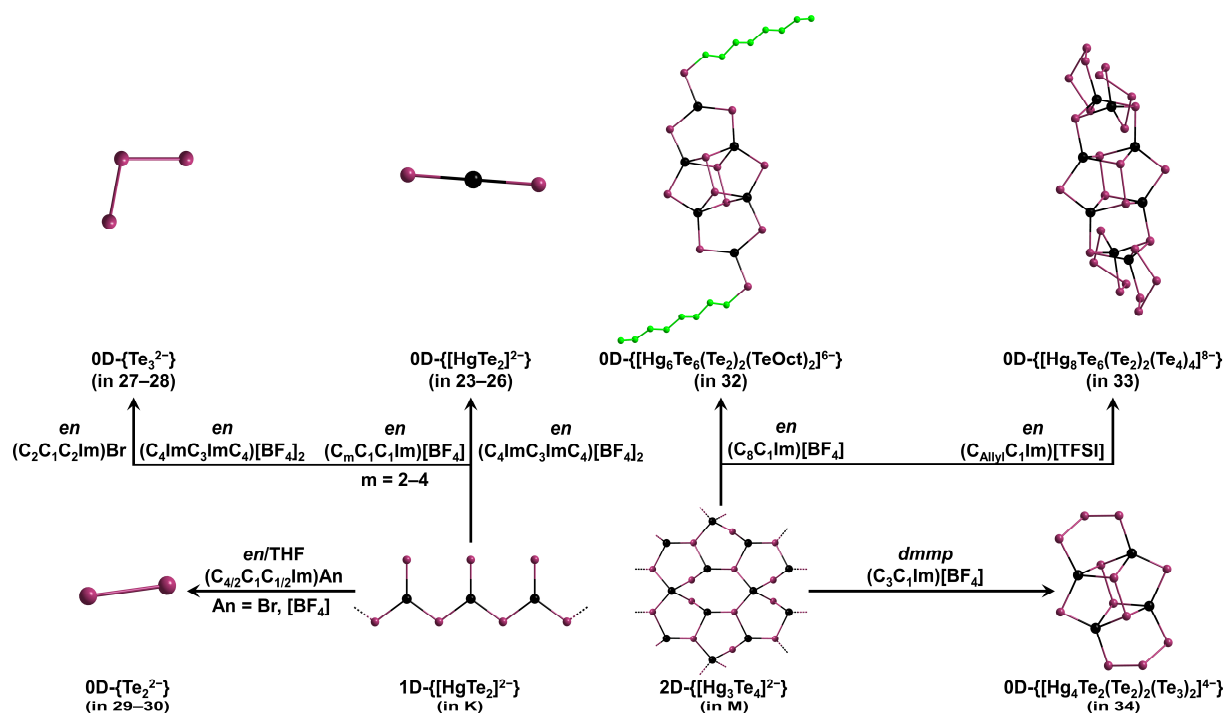


Abbildung 105: Übersicht über die Anionen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen (23–34) mit Synthese ausgehend von Na₂[HgTe₂] (**K**) und Na₂[Hg₃Te₄] (**M**). Verbindung **31** — „(C₆C₁C₆Im)₆[Hg₆Te₆(Te₂)₂(TeHex)₂]“ — ist aufgrund fehlender Strukturaufklärung hier nicht dargestellt.

Der Präkursor K₂[Hg₂Te₃] (**L**) wiederum ermöglichte die Synthese von neuartigen Verbindungen mit Vier- bzw. Sechsring-basierten Anionenstrukturen bereits bei Raumtemperatur und ohne Einbau von Polytellurid-Einheiten — insbesondere bei Verwendung von ILs mit kurzkettingen Alkylsubstituenten am Imidazoliumkation. In Abhängigkeit des Substitutionsmusters der IL konnten so primär Verbindungen mit eindimensionalen anionischen Polymerstrukturen (**35–41**) mit unterschiedlichen Ringkonformeren, aber auch die ersten zweidimensionalen anionischen Schichtstrukturen (**42–43**), erhalten werden. Die meisten dieser Verbindungen konnten sowohl diffraktometrisch als auch spektroskopisch charakterisiert werden. Auffällig ist, dass viele dieser Produkte eine stärker hypsochrome Verschiebung der optischen Bandlücke besitzen als jene Produkte, die mit den Präkursoren **K** und **M** dargestellt wurden. Eine Übersicht der in diesem Abschnitt erzielten Ergebnisse ausgehend von **L** ist in Abbildung 106 dargestellt.

Die Bildung der Verbindung beziehungsweise der darin enthaltenen Anionen wird somit maßgeblich sowohl vom eingesetzten Präkursor als auch von der Wahl der IL beeinflusst. Besonders mit **L** konnte eine beachtliche strukturelle Diversität neuartiger Anionenstrukturen erzielt werden.

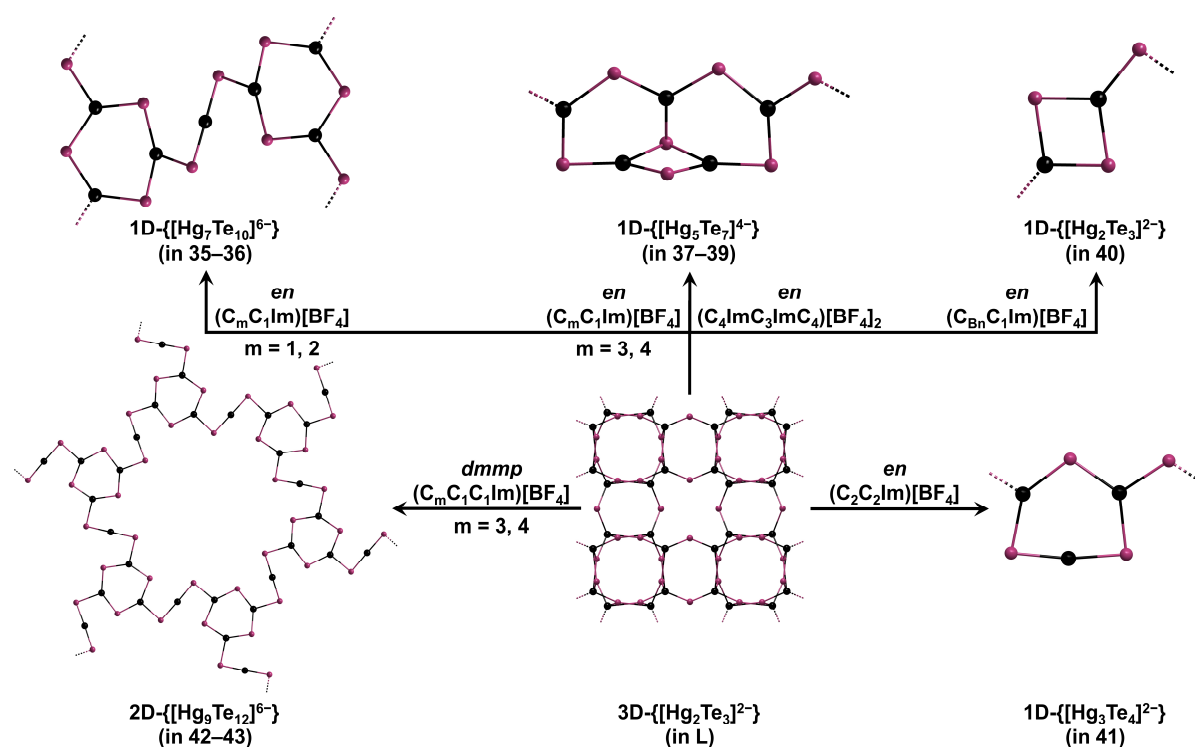


Abbildung 106: Übersicht über die Anionen der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen (35–43) mit Synthese ausgehend von $K_2[Hg_2Te_3]$ (L).

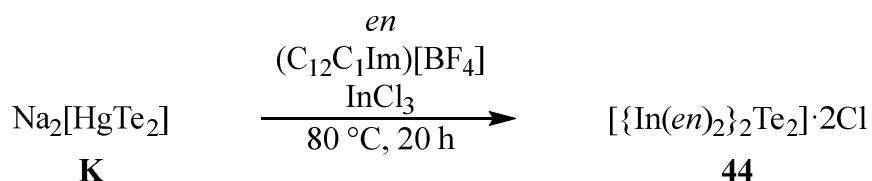
3.4.4 Synthese und Charakterisierung ternärer Telluridomerkurat- und binärer sowie ternärer Telluridocadmat-Verbindungen

Abschließend wurden erstmals systematische Untersuchungen zur Synthese von Verbindungen mit ternären Anionenstrukturen unter gezielter Zugabe verschiedener Additive aus Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen durchgeführt. Hierzu kamen zunächst einfache Metallsalze im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 (Präkursor:Additiv) in bewährten, bereits erfolgreich eingesetzten Reaktionssystemen zum Einsatz. Der Zweck bestand darin zu untersuchen, ob die Zugabe dieser Additive zur Bildung neuer Reaktionsprodukte führt und ob sich diese durch SC-XRD als bislang nicht beschriebene Anionenmotive identifizieren lassen. Darauffolgend wurden komplexere Additive wie Metallchalkogenide und weitere Festphasenverbindungen eingesetzt, um deren Einfluss auf die Produktbildung zu untersuchen. Ein weiterer Fokus lag auf den in den Abschnitten 3.3.3 und 3.3.5 beschriebenen Cd-basierten ternären und quaternären Festphasenverbindungen. Diese sollten zu Beginn erstmals rein unter ionothermalen Bedingungen untersucht werden. Nachfolgend war auch hier ein Ziel durch gezielte Variation der Additive — analog zu den

zuvor beschriebenen Hg-basierten Systemen — neue Verbindungen mit ternären Anionenstrukturen darzustellen.

Darstellung ternärer Telluridomerkurat-Verbindungen

In ersten Versuchen wurde der gezielte Einbau von Metallkationen in die porphyrinartige Anionenstruktur (in **T**, **W**, **7** und **8**) untersucht. Hierbei wurde $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ (**K**) jeweils im Verhältnis 1:1 mit CuCl , ZnCl_2 , PbCl_2 und $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ sowie wenigen Tropfen der Auxiliare *en* und *dmmp* in den langkettigen ILs $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16$) umgesetzt. Diese Reaktionen zeigten keine Erfolge. Zumeist wurden sehr unselektive Reaktionen beobachtet. So entstanden häufig polykristalline Pulver — vermutlich als Anzeichen von Zersetzungsprodukten — oder die Verbindungen mit porphyrinartiger Struktur (**T**, **W**, **7** und **8**). Bei der Umsetzung von **K** mit InCl_3 und $(\text{C}_{12}\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ wurden wenige farblose, plättchenartige Kristalle einer neuen Verbindung — $[\{\text{In}(\text{en})_2\}_2\text{Te}_2] \cdot 2\text{Cl}$ (**44**) — erhalten (Schema 20).



Schema 20: Ionothermale Umsetzung von **K** mit InCl_3 zu Verbindung **44**.

Dabei kristallisiert **44** im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P2/c$ mit den Zellparametern $a = 13.045(6) \text{ \AA}$, $b = 8.963(5) \text{ \AA}$, $c = 13.407(5) \text{ \AA}$, $\beta = 113.00(3)^\circ$, $V = 1442.86(1) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 2$. Verbindung **44** ist isostrukturell zur literaturbekannten Verbindung $[\{\text{In}(\text{en})_2\}_2\text{Te}_2] \cdot 2\text{I}$.^[303] Bei **44** handelt es sich um eine kationische organische Hybrid-Indiumtellurid-Verbindung ohne Hg-Atome, wobei diese ein dimeres Kation mit einem Rhombus-ähnlichen, inversionssymmetrischen $\{\text{In}_2\text{Te}_2\}$ -Kern aufweist. Das In-Zentrum ist sechsfach koordiniert durch vier N-Atome der zwei *en*-Liganden und zwei verbrückenden Te^{2-} -Ionen (Abbildung 107). Aufgrund von Fehlordnungen innerhalb der Kristallstruktur konnte lediglich eines der beiden Cl^- -Ionen lokalisiert werden.

Die In–Te-Bindungslängen betragen $2.807(5)$ – $2.818(4) \text{ \AA}$ und sind denen aus der Literatur ähnlich. Das Gleiche gilt für die In–Te–In- ($83.02(1)^\circ$) und Te–In–Te-Bindungswinkel ($96.91(1)^\circ$).^[303]

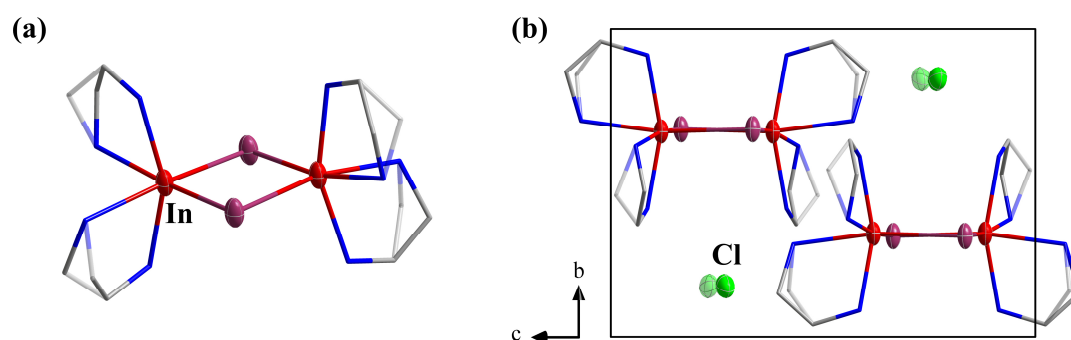


Abbildung 107: (a) Struktur des $[\{In(en)_2\}_2Te_2]^{2+}$ -Kations und (b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **44** mit Blick entlang der kristallografischen a -Achse. Die Fehlordnungen der en -Liganden und Cl^- -Ionen sind in halbtransparent dargestellt. Die In-Atome sind als rote Ellipsoide und die Cl-Atome als hellgrüne Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

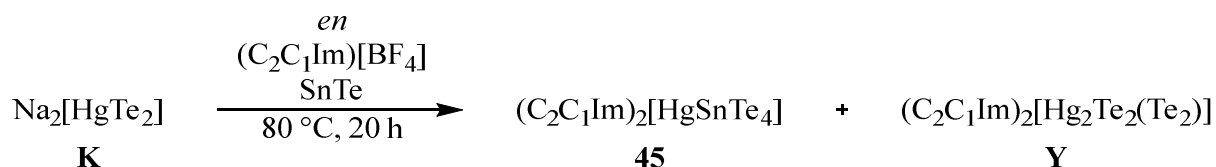
Zusätzlich wurde die Schweratomzusammensetzung von **44** mittels μ -XRF bestimmt (Tabelle 46). Bis auf einer leichten Unterquantifizierung von Cl und Überquantifizierung von Te, konnte die Zusammensetzung von **44** erfolgreich quantifiziert werden.

Tabelle 46: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung **44** mit den berechneten.

Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
In / L-Serie	32.49	33.33	1.95 / 2.00
Te / L-Serie	39.27	33.33	2.36 / 2.00
Cl / K-Serie	28.25	33.33	1.70 / 2.00

Anschließend wurde die Reaktivität von $K_2[HgSnTe_4]$ (**S**) in $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($m = 2-4$) untersucht. All diese Reaktionen führten allerdings nicht zu neuen Verbindungen und es entstanden häufig die bereits bekannten Fünfringstrang-Verbindungen **Y**, **14** und **15**. Laut μ -XRF enthalten die Kristalle auch keine Sn-Atome.

Die erste Verbindung mit ternärer Zinn-Quecksilber-Tellur Anionenstruktur und Imidazolium-Gegenion konnte durch Kombination von **K** mit SnTe im 1:1-Verhältnis in $(C_2C_1Im)[BF_4]$ als Nebenprodukt erhalten werden: $(C_2C_1Im)_2[HgSnTe_4]$ (**45**). Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist auch **Y** (Schema 21). Verbindung **45** kristallisiert dabei im orthorhombischen Kristallsystem im Raumgruppentyp $Pmmn$ mit den Zellparametern $a = 9.402(4) \text{ \AA}$, $b = 17.837(9) \text{ \AA}$, $c = 7.249(4) \text{ \AA}$, $V = 1215.59(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$.



Schema 21: Ionothermale Umsetzung von **K** mit SnTe zu den Verbindungen **45** und **Y**.

In Abbildung 108 ist die anionische Teilstruktur, die monomere Einheit und ein Ausschnitt aus der Elementarzelle von **45** abgebildet. Die Anionenstruktur von **45** ist isostrukturell zu der in $\text{K}_2[\text{HgSnTe}_4]$ (**S**), wobei die Imidazoliumkationen $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})^+$ als Gegenionen fungieren. Allerdings konnten aufgrund der geringen Kristallqualität und Fehlordnungen der Kationen innerhalb der Kristallstruktur weder alle Kationen noch die Alkylsubstituenten verfeinert werden. So bildet auch diese Anionenstruktur eindimensionale Stränge aus alternierenden $\{\text{CdTe}_4\}$ - und $\{\text{SnTe}_4\}$ -Tetraedern, die zueinander kantenverknüpft sind. Der Strang verläuft dabei in Richtung der kristallographischen *c*-Achse.

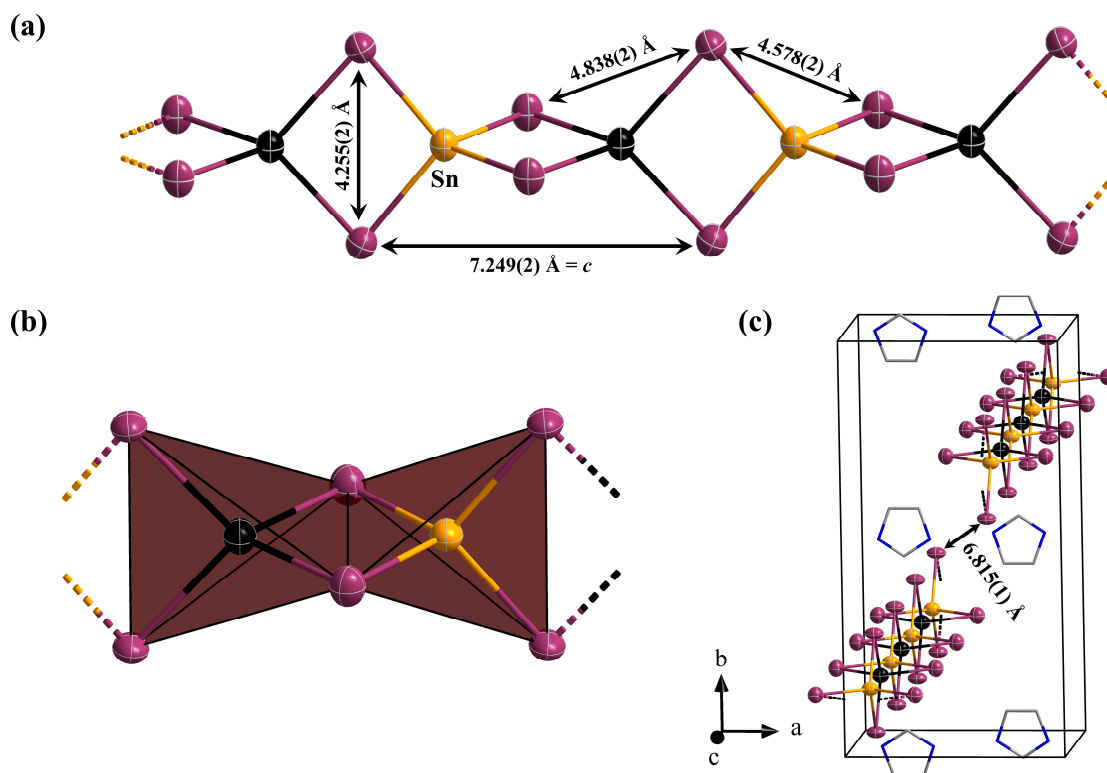


Abbildung 108: (a) Ausschnitt aus der anionischen Teilstruktur von **45**. (b) Darstellung der $[\text{HgSnTe}_6]^{6-}$ -Einheit von **45** mit Polyederdarstellung der $[\text{MTe}_4]^{9-}$ -Tetraeder. (c) Ausschnitt aus der Elementarzelle von **45**. Die Sn-Atome sind als orangefarbene Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche für Sn-Atome (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen).

Die Te-Atome sind hierbei annähernd dicht gepackt mit $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Kontakten entlang der Kettenrichtung von $4.255(2)$ – $4.838(2) \text{ \AA}$ sowie $6.815(1) \text{ \AA}$ zwischen den Strängen. Die

Imidazoliumkationen sind zwischen den Ketten lokalisiert. Die Bindungslängen und -winkel von **45** und **S** sind in Tabelle 47 aufgelistet. Im Vergleich zu **S** zeigen sich lediglich geringfügige Unterschiede, die durch die unterschiedlichen Kationen und der partiellen Besetzung von Hg und Sn auf den gleichen Atompositionen in **S** zustande kommen.

Tabelle 47: Auflistung der Bindungslängen und -winkel der Anionenstrukturen in **45** und Vergleich mit denen der literaturbekannten Verbindung **S**^[281].

Parameter	45	S ^[281]
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.838(2)–2.857(2)	2.820(1)
$d(\text{Sn}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.734(2)–2.741(2)	2.820(1)
$d(\text{Te}\cdots\text{Te}) / \text{\AA}$	4.255(2)–4.838(2)	4.276(1)–4.762(1)
$d(\text{Hg}\cdots\text{Sn}) / \text{\AA}$	3.597(2)–3.652(2)	3.679(1)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	95.81(6)–116.34(2)	98.58(1)–115.17(1)
$\angle(\text{Te}-\text{Sn}-\text{Te}) / ^\circ$	101.33(8)–113.47(2)	98.58(1)–115.17(1)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Sn}) / ^\circ$	80.37(5)–81.43(5)	81.42(1)

Mittels μ -XRF-Spektroskopie konnte schließlich die Schweratomzusammensetzung erfolgreich verifiziert werden (Tabelle 48).

Tabelle 48: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung **45** mit den berechneten.

Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
Sn / L-Serie	20.25	16.67	1.21 / 1.00
Hg / L-Serie	16.72	16.67	1.00 / 1.00
Te / L-Serie	63.03	66.66	3.79 / 4.00

Daraufhin wurde die Reaktivität der zuvor festkörperchemisch synthetisierten Telluridoantimonate und -bismutate ($\text{Na}[\text{MTe}_2]$, M = Sb, **Q**; M = Bi, **R**) in ILs analysiert. Bei 80 °C findet keine Reaktion statt, auch nicht nach Erhöhung der Reaktionszeit auf 72 h. Ab 100 °C konnte bereits die Zersetzung der Ausgangsstoffe festgestellt werden, wodurch elementares Tellur kristallisierte. Dies konnte jeweils mittels P-XRD und μ -XRF bestätigt werden. Somit zeigen diese Untersuchungen, dass sich reine Umsetzungen von **Q** und **R** in ILs nicht zur Synthese neuer Verbindungen eignen.

Darauffolgend wurde schließlich eine Mischreihe aus **K** mit **Q** und **R** untersucht. Die Kombination aus **K** und **Q** im 1:1 bzw. 1:2-Verhältnis mit $(C_mC_1Im)An$ ($m = 2-4$, $An = Cl^-$, $[BF_4]^-$) zeigte erstmals Erfolge und es konnten zwei neue Verbindungen, $(C_4C_1Im)_4(C_2C_1Im)_2[\{SbTe_3\}_2Hg_4Te_2(Te_2)_2] \cdot en$ (**46**) bzw. $(C_3C_1Im)_6[\{SbTe_3\}_2Hg_4Te_2(Te_2)_2]$ (**47**), synthetisiert werden (Schema 22). Dabei handelt es sich um Verbindungen mit Antimon-basiertem, ternärem Anion. Zusätzlich handelt es sich bei **46** um eine Verbindung mit zwei unterschiedlichem Imidazoliumkationen als Gegenionen sowie co-kristallisiertem *en*-Molekül. Der Einbau unterschiedlicher Kationen in **46** ist auf eine Verunreinigung der verwendeten $(C_4C_1Im)[BF_4]$ -Charge zurückzuführen. Durch gezielte Variation von $(C_2C_1Im)Cl$ und $(C_4C_1Im)[BF_4]$ konnte schließlich **46** erfolgreich reproduziert werden. Hierzu wurde — wie auch die Verbindung vermuten lässt — ein 1:2-Verhältnis von $(C_2C_1Im)Cl$ zu $(C_4C_1Im)[BF_4]$ eingesetzt. Eine Kristallisation der gleichen Verbindung mit nur einer der beiden Kationensorte, wie in **47** mit $(C_3C_1Im)^+$, steht noch aus. Im Falle der Reaktion von Verbindung **47** wurde zusätzlich die Kristallisation von $(C_3C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**14**) beobachtet. Analoge Reaktionen mit **R** zeigten keine erfolgreichen Umsetzungen zu neuen, homologen Reaktionsprodukten, da hierbei häufig neben der Ausgangsverbindung **R** jeweils die Fünfringstrang-basierten Verbindungen kristallisierten und somit kein Einbau von Bi-Atomen erfolgte.

Beide Verbindungen werden als schwarze, blockartige Kristalle erhalten (Abbildung 109).

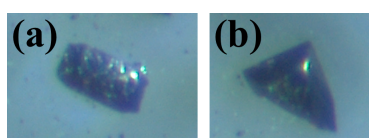
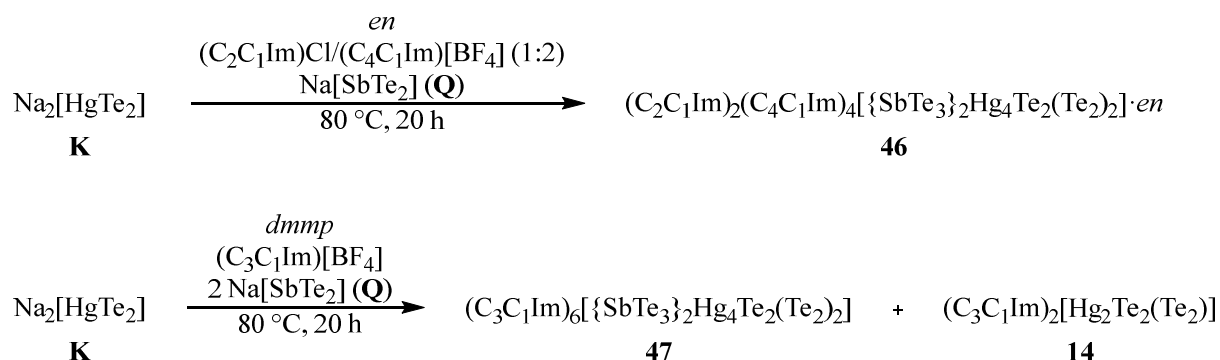


Abbildung 109: Mikroskopische Aufnahmen der Kristalle von (a) **46** und (b) **47**.

Während Verbindung **46** im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P2_1/c$ mit den Parametern $a = 11.987(3) \text{ \AA}$, $b = 15.786(5) \text{ \AA}$, $c = 20.767(5) \text{ \AA}$, $\beta = 96.590(2)^\circ$, $V = 3903.61(2) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 2$ kristallisiert, liegt **47** im orthorhombischen Kristallsystem im Raumgruppentyp $Pbca$ vor: $a = 16.490(7) \text{ \AA}$, $b = 17.079(8) \text{ \AA}$, $c = 27.043(2) \text{ \AA}$, $V = 7616.30(7) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 4$.



Schema 22: Ionothermale Umsetzungen von **K** mit **Q** zu den Verbindungen **46** und **47** sowie **14**.

Bei den Anionenstrukturen von **46** und **47** handelt es sich um neuartige und diskrete Cluster, welche aus bekannten Unterbaueinheiten bestehen. So baut sich das inversionssymmetrische $[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]^{6-}$ -Anion (Abbildung 110) wie folgt auf: zwei trigonal-pyramidale $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten binden an den $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Clusterkern (vgl. **33**). Die Hg-Atome des Kerns sind tetraedrisch von den Te-Atomen koordiniert. Im Vergleich zu **33** sind jeweils die $\{\text{Te}_3\}$ - durch die $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten ersetzt. Beide Anionen in **46** und **47** sind ähnlich zueinander, weisen allerdings kleine strukturelle Unterschiede auf. Während in **46** die zwei Te-Atome der trigonal-pyramidalen $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten nahezu auf der gleichen Ebene liegen wie die $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2\}$ -Einheit des $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kerns, ist in **47** eine leichte Verdrillung der $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten zur $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2\}$ -Ebene zu erkennen.

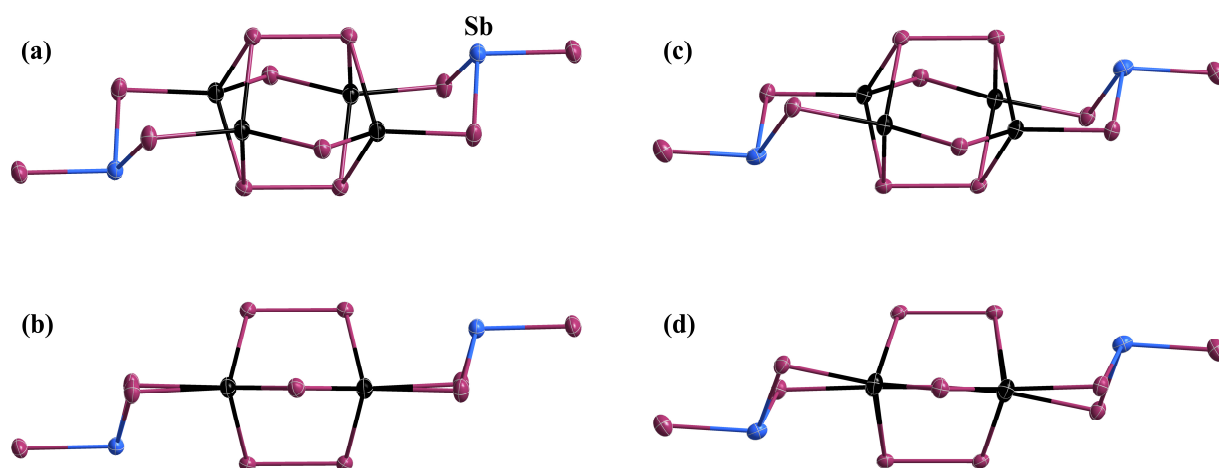


Abbildung 110: Anionenstrukturen von (a) und (b) **46** sowie (c) und (d) **47** in unterschiedlichen Ansichten. Die Sb-Atome sind als hellblaue Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche für Sb-Atome (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen).

Im Folgenden werden die Bindungslängen und -winkel von **46** und **47** miteinander, mit **33** und dem $[\text{Sb}_2\text{Te}_5]^{4-}$ -Cluster (in $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Sb}_2\text{Te}_5]$), welcher aus zwei kondensierten $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten besteht, verglichen (Tabelle 49).^[304] Die Bindungslängen zwischen **46**, **47** und **33** sowie **46**, **47** und $[\text{Sb}_2\text{Te}_5]^{4-}$ stimmen insgesamt gut überein. Im Vergleich dazu besitzen die Bindungswinkel innerhalb des $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Gerüsts größere Unterschiede. So zeigt sich in **46** ein größerer Hg–Te–Hg-Winkelbereich als in **47** und **33**. In **33** hingegen liegt ein größerer Te–Hg–Te-Winkelbereich vor, während diese in **46** und **47** ähnlich kleinere Bereiche aufweisen. Bei dem Hg–Te–Te-Winkel zeigt sich in **46** der kleinste Winkelbereich und **47** sowie **33** weisen hierbei ähnliche Bereiche mit größeren Variationen auf. Die Te–Sb–Te-Bindungswinkel sind in **46** am kleinsten und im $[\text{Sb}_2\text{Te}_5]^{4-}$ -Anion zeigt sich der größte Winkelbereich, was in den unterschiedlichen Konnektivitäten der verschiedenen Cluster begründet liegt.^[304] Die Sb–Te–Hg-Bindungswinkel zwischen **46** und **47** haben keine signifikanten Abweichungen. Insgesamt lassen sich diese Unterschiede anhand der verschieden starken Verdrillung der Unterbaueinheiten erklären, wobei die Betrachtung des Torsionswinkels inner- und außerhalb des $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kerns die unterschiedliche Verdrillung am besten veranschaulicht. So zeigt sich in **46** ein geringerer Te–Hg–Hg–Te-Torsionswinkel sowohl inner- als auch außerhalb des $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kerns, was zu einem weniger verzerrten Cluster führt. Der Cluster in **33** ist dabei stärker verzerrt und hat demnach größere Ähnlichkeiten zu **47**, welcher aufgrund des größten Te–Hg–Hg–Te-Torsionswinkels am stärksten verzerrt ist.

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **46** und **47**, verglichen mit denen von **33** und $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Sb}_2\text{Te}_5]$.^[304]

Parameter	46	47	33
$d(\text{Hg}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.715(2)– 2.989(6)	2.715(6)– 3.000(5)	2.697(4)– 2.970(3)
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.743(7)	2.734(7)	2.747(4)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	80.85(1)– 90.06(2)	82.73(1)– 86.75(2)	83.10(9)– 89.03(1)
$\angle(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	94.29(2)– 132.10(2)	92.76(1)– 132.22(2)	92.87(9)– 135.19(1)
$\angle(\text{Hg}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	100.27(2)– 101.20(2)	96.22(2)– 104.07(2)	95.25(1)– 103.59(1)
$\angle_{\text{Tors}}^A(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	4.05(2)	12.74(2)	8.68(2)
$\angle_{\text{Tors}}^I(\text{Te}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Te}) / ^\circ$	0.05(4)	2.38(1)	1.90(3)
Parameter	46	47	$[\text{Sb}_2\text{Te}_5]^{4-}$ ^[304]
$d(\text{Sb}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.725(2)– 2.791(2)	2.701(7)– 2.857(6)	2.695(6)– 2.816(6)
$\angle(\text{Te}-\text{Sb}-\text{Te}) / ^\circ$	99.59(2)– 104.40(2)	101.76(2)– 105.62(2)	101.97(2)– 107.77(2)
$\angle(\text{Sb}-\text{Te}-\text{Hg}) / ^\circ$	94.48(2)– 95.68(2)	94.30(2)– 96.21(2)	-

Die Ausschnitte aus den Elementarzellen in unterschiedlichen kristallographischen Blickrichtungen von **46** und **47** sind in Abbildung 111 dargestellt. Die Imidazoliumkationen sind willkürlich in den freien Hohlräumen zwischen den Anionen angeordnet. Die co-kristallisierten *en*-Moleküle in **46** sind hingegen zwischen den Clustern jeweils auf Hälfte der Zellachsen. Insgesamt ist die Packung von Anionen und Kationen im Kristall in **47** dichter als die von **46**, was sich auch im leicht größeren Z/V -Wert widerspiegelt ($5.12 \cdot 10^{-4} \text{ 1/\AA}^3$ in **46** vs. $5.25 \cdot 10^{-4} \text{ 1/\AA}^3$ in **47**).

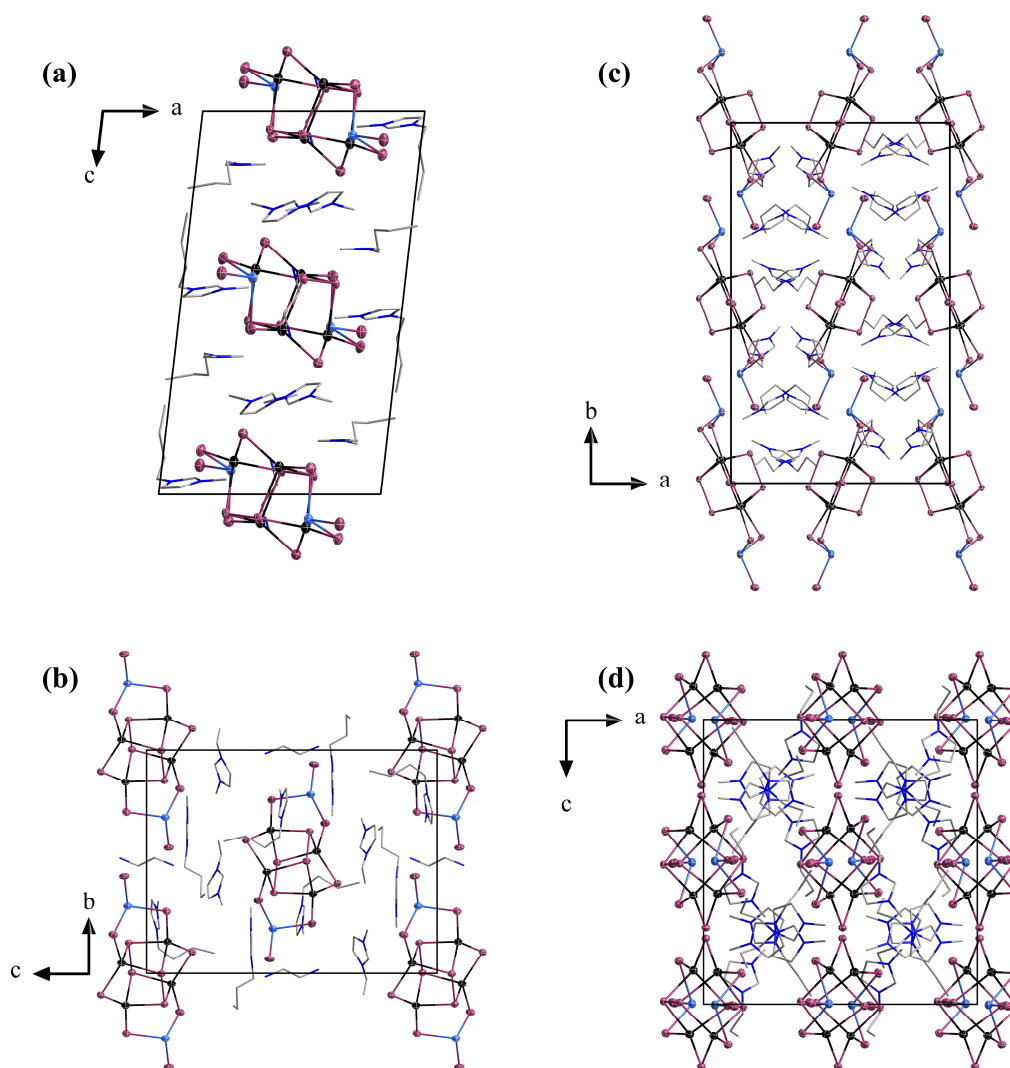


Abbildung 111: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von **46**, mit Blick auf die erweiterten Elementarzellen entlang der kristallographischen (a) *b*-Achse und (b) *a*-Achse, sowie Verbindung **47**, mit Blick auf die erweiterten Elementarzellen entlang der kristallographischen (c) *c*-Achse und (d) *b*-Achse.

Die Reinheit der Produkte wurde mittels P-XRD analysiert. Die gemessenen Diffraktogramme von **46** und **47** verglichen mit deren Referenzmustern (aus SC-XRD-Daten simuliert), sowie Ausgangsverbindungen und mögliche Nebenprodukte sind in Abbildung 112 dargestellt. Die Verbindungen stellen jeweils das Hauptprodukt dar. Allerdings sind auch Reflexe der Ausgangsverbindung — $\text{Na}[\text{SbTe}_2]$ — und weiterer Nebenprodukte als Verunreinigungen zu beobachten. Bei der Reaktion zu Verbindung **46** entstand zusätzlich NaCl , während sich bei der Umsetzung zu **47** neben HgTe auch Verbindung **14** bildete. Eine Synthesioptimierung steht hierbei noch aus. Ein Ansatz könnte die Verringerung des Additivs **Q** sein, indem ein 2:1-Verhältnis (**K**:**Q**) untersucht wird. So könnte überschüssiges **Q** aus vorherigen Reaktionen potenziell vermieden werden.

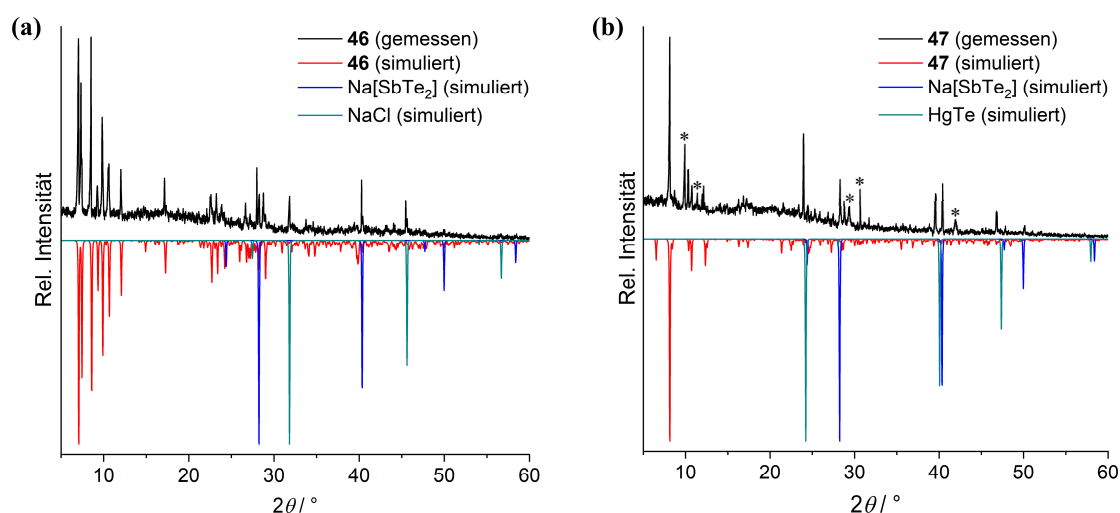


Abbildung 112: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **46** und (b) **47** (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot), der Ausgangsverbindung Na[SbTe₂] (blau) sowie der entstandenen Nebenprodukte (grün). Zusätzliche Fremdreflexe in (b) von (C₃C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (**14**) sind mit *-Markierung gekennzeichnet.

Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurde von den Kristallen der Verbindung **46** und **47** UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt. Dabei sollten die ermittelten optischen Bandlücken untereinander sowie mit **33** verglichen werden, um den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten am {Hg₄Te₂(Te₂)₂}-Clusterkern ([SbTe₃]³⁻ vs. Te₃²⁻) und der Imidazoliumkationen zu untersuchen. Obwohl die Kristallstruktur von **47** dichter gepackt ist, weist diese Verbindung mit 1.57 eV eine leicht höhere, aber ähnlich große optische Bandlücke im Vergleich zu **46** mit 1.55 eV auf. Dieser Unterschied liegt in den unterschiedlichen strukturellen Parametern, Clusterverdrillungen und Zellparametern zwischen **46** und **47** begründet. Im Vergleich zu **33** (1.19 eV), welches entsprechend mehr und größere Polytellurid-Einheiten aufweist, haben **46** und **47** deutlich größere optische Bandlücken. Der Ersatz der {Te₃}- durch die {SbTe₃}-Einheiten resultiert in einer hypsochrome Verschiebung der optischen Bandlücke.

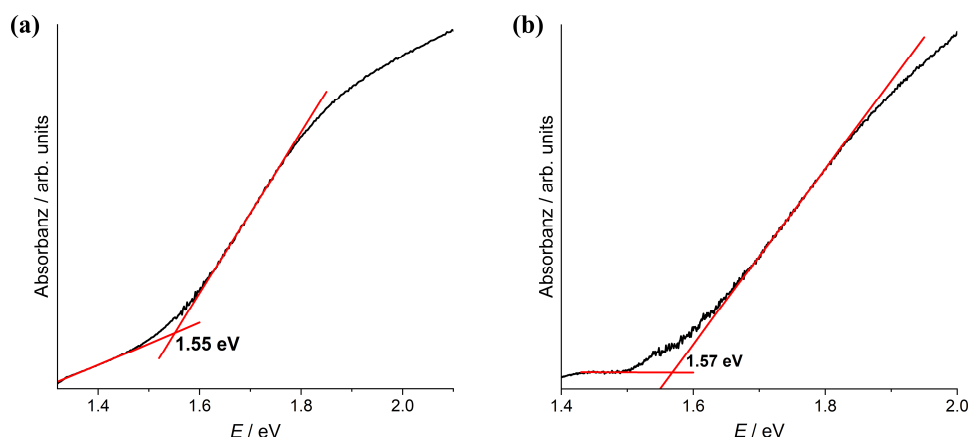


Abbildung 113: UV-Vis-Spektren der Verbindungen (a) **46** und (b) **47**.

Da sich **46** und **47** in DMF lösen, konnte Massenspektrometrie (vgl. Abbildung 156 und Abbildung 157) durchgeführt werden. In Abbildung 114 sind jeweils die Spektren gleicher Fragmente dargestellt, welche das Vorhandensein von ternären Hg–Sb–Te-Fragmenten ($[\text{Hg}_2\text{SbTe}_6]^-$ und $[\text{Hg}_3\text{SbTe}_6]^-$) in Lösung verifizieren. Die hohen Ladungen der Anionen verhindern deren unfragmentierte massenspektrometrische Detektion.

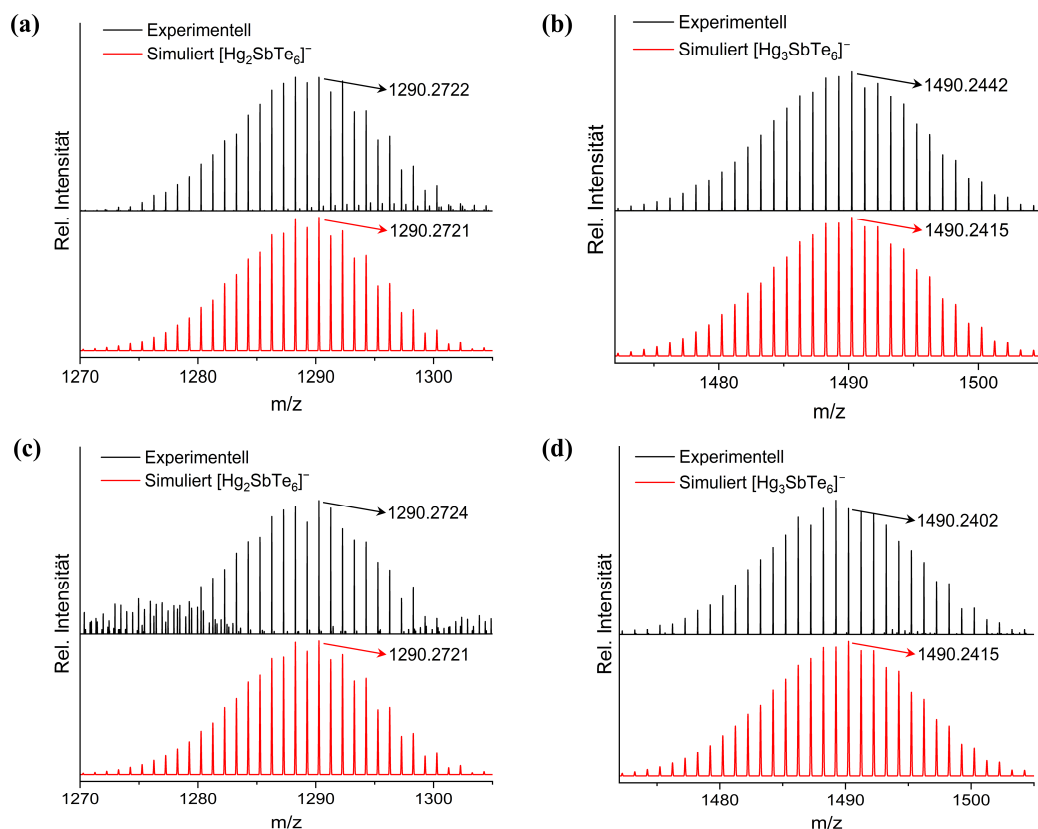


Abbildung 114: Hochauflöste ESI(-)-MS-Spektren der experimentell beobachteten Fragmente (a) $[\text{Hg}_2\text{SbTe}_6]^-$ und (b) $[\text{Hg}_3\text{SbTe}_6]^-$ in **46** sowie (c) $[\text{Hg}_2\text{SbTe}_6]^-$ und (d) $[\text{Hg}_3\text{SbTe}_6]^-$ in **47** (schwarze Linien), verglichen mit deren Simulation (rote Linien).

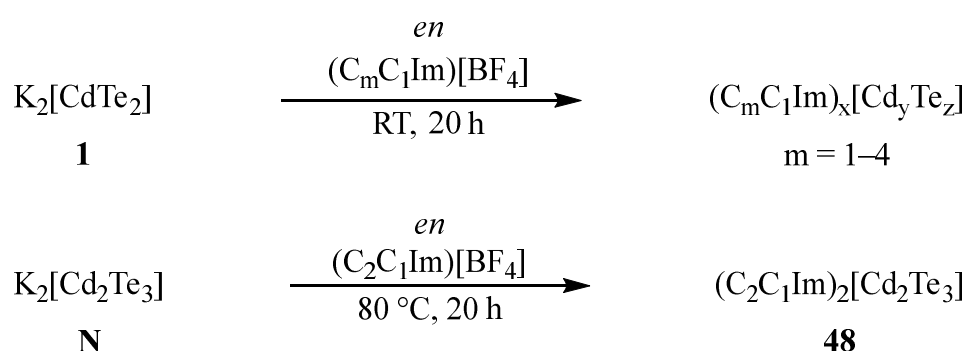
Die Schweratomzusammensetzung von **46** und **47** wurde mittels μ -XRF-Spektroskopie bestimmt und mit den berechneten Stöchiometrien verglichen (Tabelle 50).

Tabelle 50: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung **46** und **47** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
46	Sb / L-Serie	11.90	11.11	2.14 / 2.00
	Hg / L-Serie	23.24	22.22	4.18 / 4.00
	Te / L-Serie	64.87	66.67	11.68 / 12.00
47	Sb / L-Serie	12.56	11.11	2.26 / 2.00
	Hg / L-Serie	18.60	22.22	3.34 / 4.00
	Te / L-Serie	68.84	66.67	12.39 / 12.00

Darstellung binärer Telluridocadmat-Verbindungen

Die Hg-basierten Ausgangsverbindungen führten in den vorgestellten Reaktionen zu einer Vielzahl neuer Verbindungen. Daher lag die Idee nahe analoge Cd-basierte Präkursoren einzusetzen, um erstmals Telluridocadmat-Verbindungen mit Imidazolium-Gegenionen darzustellen. Zunächst wurde $K_2[CdTe_2]$ (**1**) mit diversen ILs (z. B. $(C_mC_1Im)[BF_4]$, $m = 1-4$) umgesetzt (Schema 23).



Schema 23: Ionothermalreaktionen von **1** mit $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($m = 1-4$) zu $(C_mC_1Im)_x[Cd_yTe_z]$ sowie **N** mit $(C_2C_1Im)[BF_4]$ zu Verbindung **48**.

Die Farbe der Ampullenrückstände nach Reaktion unterschied sich vom Edukt. Jedoch war die Kristallqualität aufgrund der zumeist sehr dünnen sowie fragilen und kleinen, nadelförmigen Kristallen häufig unzureichend, um eine Strukturanalyse mittels SC-XRD durchführen zu

können. Die Umsetzung von **1** in $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ bei 80 °C für 20 h zeigte als einzige Umsetzung vielversprechende Kristallisationsergebnisse, wobei erst der Einsatz von **N** bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen letztlich zu messbareren Kristallen führte: $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**48**). In dieser unselektiven Reaktion treten allerdings weitere polykristalline Nebenprodukte unterschiedlicher Farberscheinungen auf. Interessanterweise konnte **48** auch durch eine Raumtemperaturreaktion von **1** mit $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ als polykristallines Pulver erhalten werden. Polykristalline Pulver wurden auch für die anderen Umsetzungen — **1** mit $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 1, 3$ und 4) — erhalten. Die Kristallisation für SC-XRD letzterer steht allerdings noch aus, weshalb diese lediglich über P-XRD und/oder UV-Vis-Spektroskopie untersucht wurden. Ein Ansatz hier könnte der Wechsel von **1** zu **N** sein, um eine potenzielle bessere Kristallisation zu induzieren.

Verbindung **48** wird hierbei in Form gelber nadelförmiger Kristalle erhalten (Abbildung 115) und kristallisiert im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P2_1/c$. Die Zellparameter von **48** betragen $a = 7.057(5) \text{ \AA}$, $b = 27.559(1) \text{ \AA}$, $c = 28.197(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.973(6)^\circ$, $V = 5483.20(6) \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$.

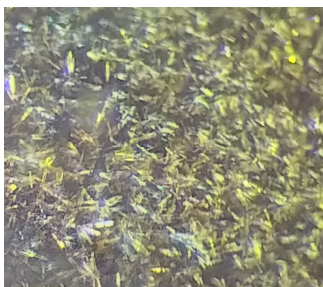


Abbildung 115: Mikroskopische Aufnahme der Kristalle von Verbindung **48**.

Bei dem Anion von **48** handelt es sich um ein bislang unbekanntes Strukturmotiv. In Abbildung 116 sind Ausschnitte aus der Anionenstruktur sowie ein Auszug aus der Elementarzelle von **48** dargestellt. Aufgrund der geringen Kristallqualität konnten allerdings nicht alle Imidazoliumkationen und zugehörige Alkylsubstituenten verfeinert werden. Die Anionenstruktur ist ein eindimensionaler Strang aus kantenverknüpften $\{\text{CdTe}_4\}$ -Tetraedern. Der $[\text{Cd}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Strang lässt sich als Kondensationsprodukt zweier parallel liegender $[\text{CdTe}_2]^{2-}$ -Stränge aus Verbindung **1** verstehen. Weiterhin beinhaltet die Anionenstruktur $\{\text{Cd}_2\text{Te}_2\}$ -Vierringe, wobei vier dieser über ein verbrückendes μ_4 -Te-Atom, welches vier Cd-Atomen koordiniert, verknüpft sind. Die μ_4 -Te-Atome sind dabei alternierend ober- und unterhalb einer Ebene, aufgespannt aus den vier Cd-Atomen, ausgerichtet. Das Vorliegen solcher μ_4 -verbrückenden Te-Atome in Verbindungen mit Telluridocadmaten konnte im Rahmen dieser

Arbeit erstmals beschrieben werden. Bei den weiteren Te-Atomen handelt es sich um μ_2 -verbrückende Te-Atome.

Mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse setzt sich der $[\text{Cd}_2\text{Te}_3]^{2-}$ -Strang fort. Zudem ist eine alternierende Schichtung der Anionen und Imidazoliumkationen mit S-förmigem Verlauf mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse zu finden. Der Abstand zwischen den anionischen Schichten beträgt 7.641(5) Å und die Stränge weisen untereinander einen Abstand von 7.593(5) Å mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse, 12.816(4) Å mit Blick entlang der kristallographischen $[01\bar{1}]$ -Richtung und 20.369(4) Å mit Blick entlang der kristallographischen $[011]$ -Richtung auf (siehe Abbildung 116c).

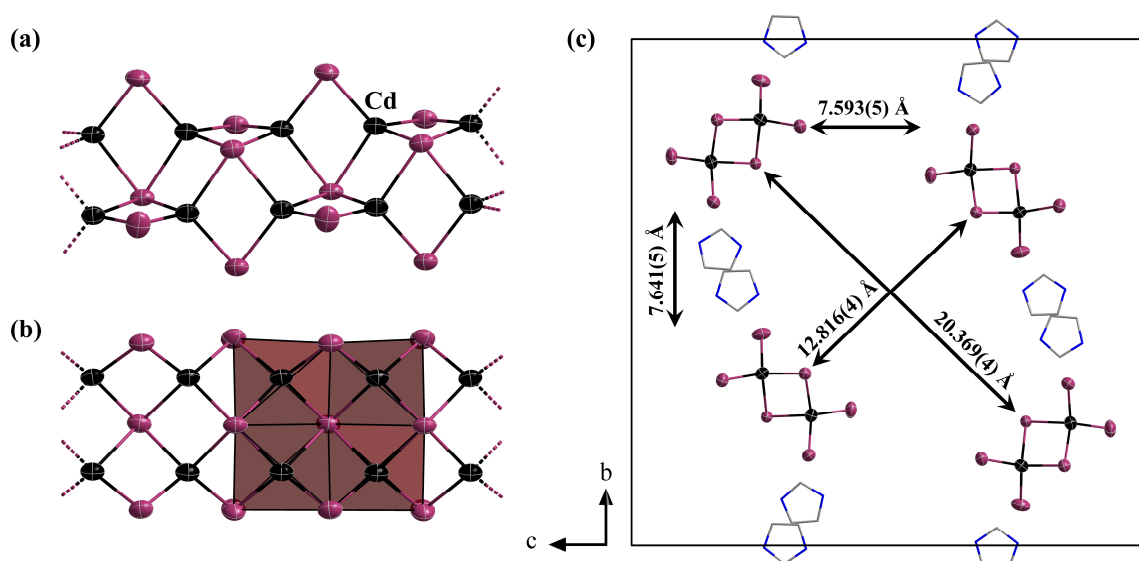


Abbildung 116: (a) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **48** aus zwei unterschiedlichen Perspektiven und in (b) unter Hervorhebung der kantenverknüpften $\{\text{CdTe}_4\}$ -Tetraeder (in Rot). (c) Auszug aus der Kristallstruktur von **48** mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse. Die Cd-Atome sind als schwarze Ellipsoide mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Für nachfolgende kristallographische Abbildungen gilt das Gleiche für Cd-Atome (vgl. Vorwort zu kristallographischen Abbildungen).

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **48** und **1** werden die Bindungslängen und -winkel dieser nachfolgend miteinander verglichen (Tabelle 51). Dabei zeigen sich insgesamt größere Bindungslängen- und Bindungswinkelbereiche in **48** verglichen zu **1**, was auf die Aufweitung durch die μ_4 -Te-Verbrückung zurückzuführen ist. Die Betrachtung der Cd–(μ_2 -Te)-basierten Bindungslängen und -winkel sind in guter Übereinstimmung.

Tabelle 51: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **48**, verglichen mit denen von **1**.

Parameter	48	1
$d(\text{Cd}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.760(5)– 2.991(5)	2.843(7)
$\angle(\text{Cd}-\text{Te}-\text{Cd}) / ^\circ$	71.34(1)– 117.54(1)	77.36(2)
$\angle(\text{Te}-\text{Cd}-\text{Te}) / ^\circ$	101.88(2)– 113.49(2)	102.64(3)– 114.01(3)

Mittels μ -XRF-Spektroskopie konnte die Schweratomzusammensetzung von **48** bestimmt werden und zur berechneten Stöchiometrie übereinstimmend verifiziert werden (Tabelle 52).

Tabelle 52: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Probe von Verbindung **48** mit den berechneten.

Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
Cd / L-Serie	40.03	40.00	2.00 / 2.00
Te / L-Serie	59.97	60.00	3.00 / 3.00

Die Reinheit der Produkte der Reaktionen von **1** und $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 2, 3$) bei Raumtemperatur wurde über P-XRD untersucht (Abbildung 117). Während sich das Diffraktogramm der Umsetzung von **1** mit $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$, die zu Verbindung **48** führte, gut mit dem aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm abgleichen lässt, kann das Diffraktogramm der Reaktion von **1** mit $(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ lediglich mit denen von **1** und **48** verglichen werden. Beim Diffraktogramm von **48** ist eine näherungsweise gute Übereinstimmung des experimentellen Diffraktogramms mit dem Referenzdiffraktogramm — simuliert aus SC-XRD-Daten — zu beobachten. Die leichten Intensitätsunterschiede lassen sich vermutlich auf die fehlenden organischen Kationen/Substituenten der SC-XRD-Analyse zurückführen. Verbindung **48** lässt sich somit rein und selektiv durch die Umsetzung von **1** mit $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ bei Raumtemperatur darstellen. Das Diffraktogramm der Umsetzung von **1** mit $(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ zeigt eine erfolgreiche Transformation. So sind Reflexe größter Intensität nicht dem Edukt, sondern einer neuen Verbindung zuzuordnen. Dennoch treten weniger intensive Reflexe des Edukts auf. Eine längere Reaktionszeit oder Erhöhung der Reaktionstemperatur könnte den Reaktionsumsatz vergrößern. Der Vergleich dieses Diffraktogramms mit dem

Referenzdiffraktogramm von **48** zeigt ein vergleichbares Reflexmuster, was den Rückschluss zulässt, dass es sich bei diesem Produkt um ein zu **48** analoges Strukturmotiv, wie z. B. „(C₃C₁Im)[Cd₂Te₃]“, handeln könne.

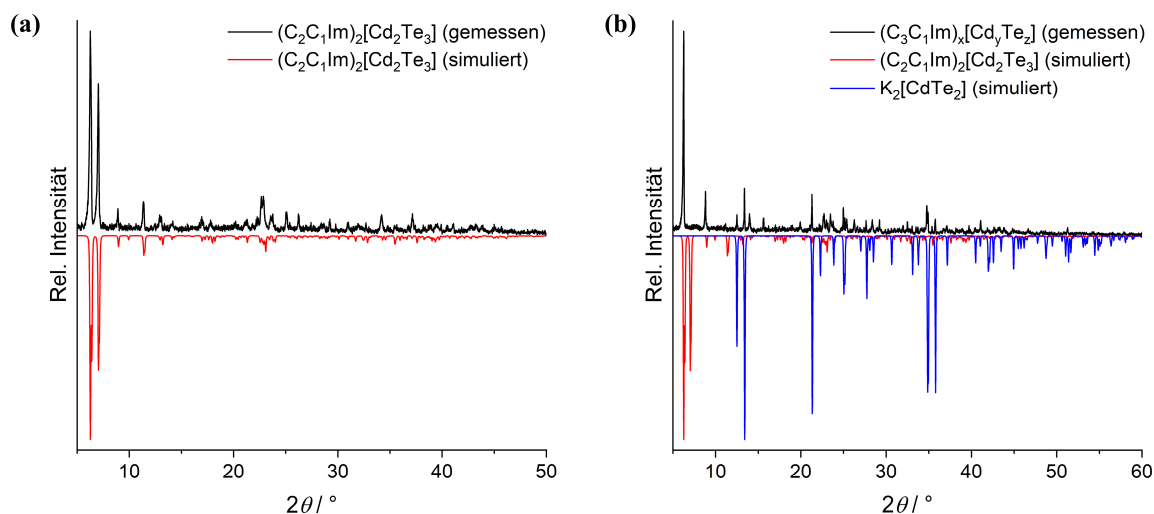


Abbildung 117: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **48** und (b) der Umsetzung von **1** mit (C₃C₁Im)[BF₄] (schwarz) mit dem aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogramm von **48** (rot) und dem Diffraktogramm der Ausgangsverbindung **1** (blau).

Mittels UV-Vis-Spektroskopie konnten die Veränderungen der optischen Bandlücken nach Ionothermalsynthese aller durchgeführten Umsetzungen untersucht werden und mit der von **1** (2.77 eV) verglichen werden (Abbildung 118). Die Umsetzungen von **1** mit (C_mC₁Im)[BF₄] (m = 1–4) führen zu einer bathochromen Verschiebung. So hat das Produkt der Umsetzung von **1** mit (C₁C₁Im)[BF₄] eine optische Bandlücke von 2.51 eV, die Verbindung **48** noch eine etwas kleinere von 2.50 eV. Das verstärkt die Annahme, dass das Produkt der Umsetzung von **1** mit (C₁C₁Im)[BF₄] eine analoge Verbindung von **48** ist — z. B. „(C₁C₁Im)₂[Cd₂Te₃]“. Die Umsetzungen von **1** mit (C_mC₁Im)[BF₄] (m = 3, 4) haben größere optische Bandlücken von 2.60 eV und 2.69 eV. Sollten auch dies analoge Verbindungen sein, so lässt sich die größere Bandlücke mit größer werdenden Substituenten am Imidazoliumkation sowie dadurch vergrößerte Zellvolumina und verringerte Packungsdichte (Z/V) begründen.

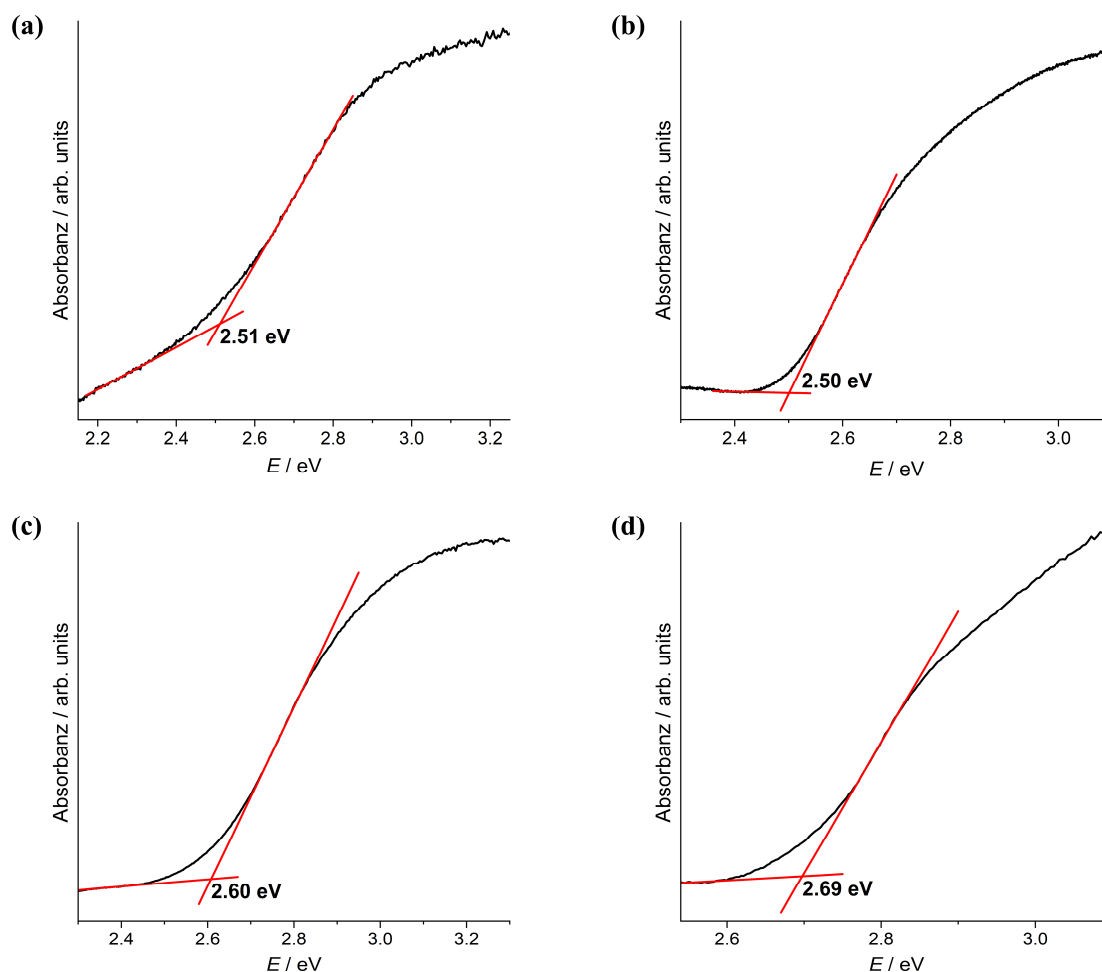
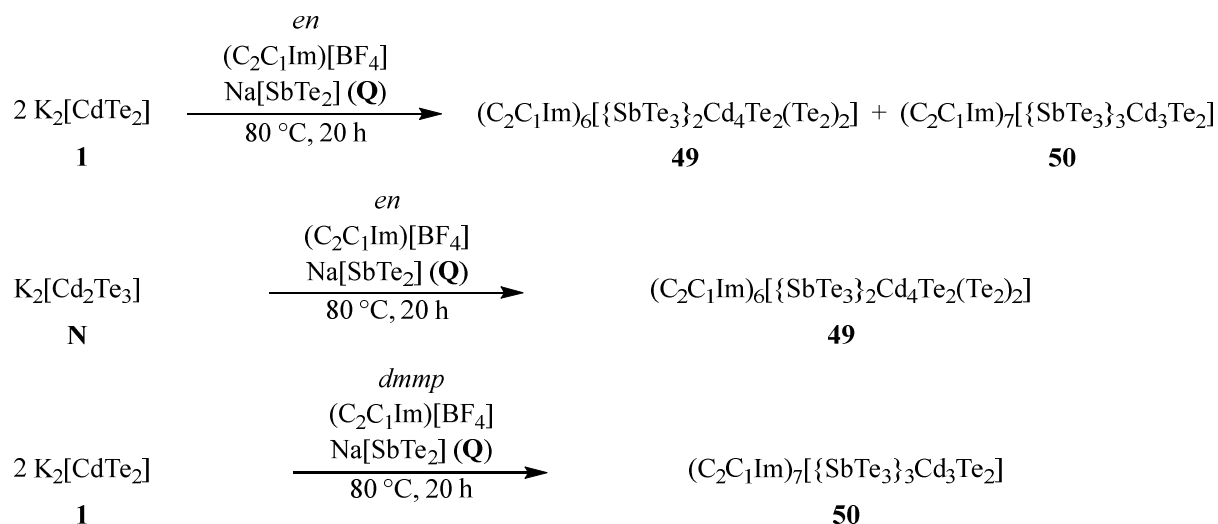


Abbildung 118: UV-Vis-Spektren der Reaktionsprodukte nach ionothermaler Umsetzung von (a) **1** mit $(C_1C_1Im)[BF_4]$, (b) **1** mit $(C_2C_1Im)[BF_4]$ (Verbindung **48**), (c) **1** mit $(C_3C_1Im)[BF_4]$ und (d) **1** mit $(C_4C_1Im)[BF_4]$.

Darstellung ternärer Telluridocadmat-Verbindungen

Anschließend wurden auch erste Untersuchungen einer Mischung von **1** mit **Q** (2:1-Verhältnis) in $(C_2C_1Im)[BF_4]$ in Analogie zu Reaktionen der Verbindungen **46** und **47** durchgeführt. So resultierten aus dieser Umsetzung zwei neue Verbindungen, die innerhalb dieses Reaktionsansatzes nebeneinander auskristallisieren: $(C_2C_1Im)_6[\{SbTe_3\}_2Cd_4Te_2(Te_2)_2]$ (**49**) und $(C_2C_1Im)_7[\{SbTe_3\}_3Cd_3Te_2]$ (**50**). Durch Variation des Auxiliars und des Präkursors (*vide infra*) konnte die Synthese zu je einer der beiden Verbindungen hin optimiert werden (Schema 24). Beide Verbindungen stellen die ersten mittels Ionothermalsynthese dargestellten Telluridocadmat-basierten Verbindungen mit einem ternären und diskreten Anion dar.



Schema 24: Ionothermalreaktionen von **1** und **N** mit **Q** in $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ zu den Verbindungen **49** und/oder **50**.

Verbindung **49** kristallisiert dabei in Form schwarzer blockartiger Kristalle (Abbildung 119a) im triklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ mit den Zellparametern $a = 11.854(2) \text{ \AA}$, $b = 15.140(3) \text{ \AA}$, $c = 20.543(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.007(2)^\circ$, $\beta = 102.855(1)^\circ$, $\gamma = 88.941(2)^\circ$, $V = 3589.42(1) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 2$. Verbindung **50** hingegen kristallisiert in Form orangefarbener nadelförmiger Kristalle (Abbildung 119b) im monoklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P2_1/c$ mit $a = 9.854(8) \text{ \AA}$, $b = 26.308(1) \text{ \AA}$, $c = 29.683(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92.511(7)^\circ$, $V = 7687.40(1) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 4$. Die Zellparameter von **49** sind zudem sehr ähnlich zu denen von **46**, was auf eine homologe Verbindung hindeutet.

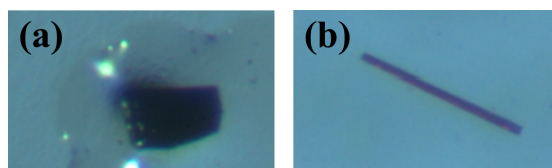


Abbildung 119: Mikroskopische Aufnahmen der Kristalle von (a) **49** und (b) **50**.

Bemerkenswert an der Kristallstruktur von **49** ist, dass diese zwei unterschiedliche Konformere des $[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]^{6-}$ -Clusters beinhaltet. Während das eine Ähnlichkeiten zum Anion aus Verbindung **46** aufweist, stellt das andere eine Analogie zum Anion von **47** dar. Der $\{\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Clusterkern ist in beiden Fällen ähnlich (tetraedrische $\{\text{CdTe}_4\}$ - und trigonalpyramidale $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten). Die zwei benachbarten Te-Atome der $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheit liegen bei einem der Anionen nahezu in der gleichen Ebene wie die vier Cd-Atome des $\{\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kerns. Das andere Anion in **49** hingegen weist, wie in **47**, eine Verdrillung zweier Te-Atome der $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheit auf, sodass diese von der Ebene der vier Cd-Atomen des

$\{\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Clusterkerns abweichen. Diese Verdrillung lässt sich auch durch den Te–Cd–Cd–Te-Torsionswinkel inner- und außerhalb des $\{\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kerns beschreiben und mit den Te–Hg–Hg–Te-Torsionswinkel von **46** und **47** vergleichen. So hat das unverzerrte Anion einen Te–Cd–Cd–Te-Torsionswinkel von $0.96(2)^\circ$ innerhalb und $0.87(3)^\circ$ außerhalb des $\{\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kerns (vgl. $0.02(3)^\circ$ und $4.05(2)^\circ$ in **46**). Die Bindungswinkel des verdrillten Anions hingegen sind mit $3.72(2)^\circ$ innerhalb und $10.667(3)^\circ$ außerhalb des $\{\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kerns (vgl. $2.38(1)^\circ$ und $12.74(2)^\circ$ in **47**) deutlich größer. Das unverzerrte Anion in **49** zeigt insgesamt die geringste und das Anion in **47** die größte Verdrillung. Die strukturelle Ähnlichkeit führt zu einer Pärchenbildung des unverzerrten Anions in **49** mit **46** sowie des leicht verzerrten Anions in **49** mit **47**. In Abbildung 120 sind die beiden unterschiedlichen Anionen und ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **49** dargestellt.

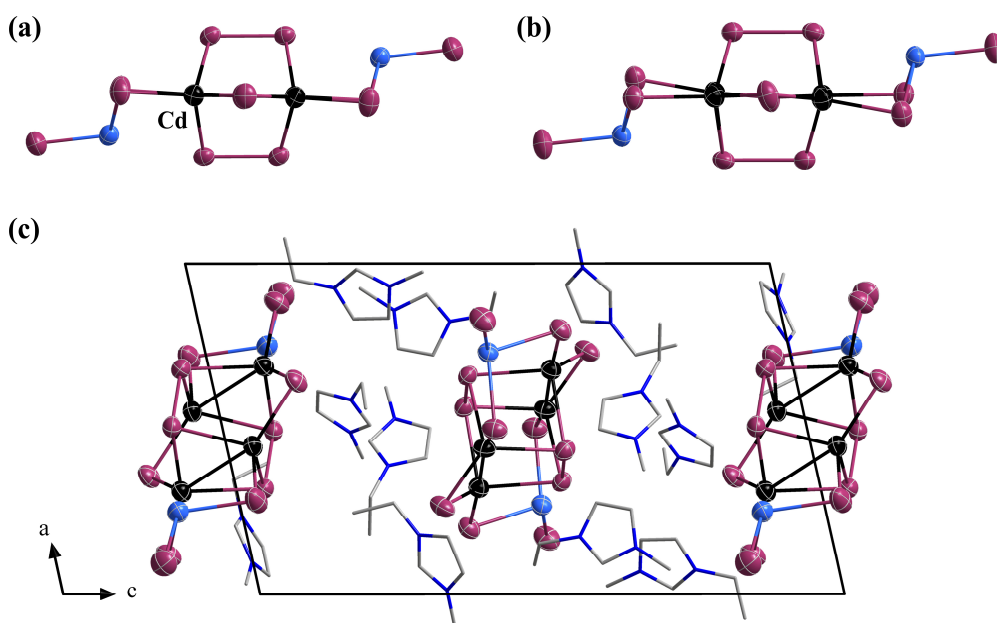


Abbildung 120: Anionenstruktur im Festkörper des unverzerrten (a) und des verzerrten (b) Anions in **49** sowie (c) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **49** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Die Bindungslängen und -winkel der Anionen in **49** werden nachfolgend untereinander und mit denen von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ verglichen (Tabelle 53).^[142] In **49** sind, wie auch bei den Hg-basierten homologen Verbindungen aus dem vorherigen Abschnitt, in Vergleich zu dem Anion in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ (*vide supra*) zwei $\{\text{Te}_3\}$ - durch zwei $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten substituiert. Die Bindungslängen der Anionen in **49** und $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ liegen alle im gleichen Bereich. Bei den Bindungswinkeln zeigen sich hingegen größere Unterschiede, was auf die unterschiedlichen strukturellen Verzerrungen der Anionenstruktur zurückzuführen ist. So variieren die Cd–Te–Cd-Bindungswinkel im unverzerrten Anion in **49** in einen größeren

Bereich als die im verzerrten Anion in **49** und in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$. Bei den Te–Cd–Te- und Cd–Te–Te-Bindungswinkeln decken diese im unverzerrten Anion jedoch einen geringeren Winkelbereich ab — wie auch in $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ — als im verzerrten Anion. Die Bindungswinkel von $[\text{Et}_4\text{N}][\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$ überspannen immer den geringsten Bereich. Dies zeigt, dass die $\{\text{Te}_3\}$ -Einheiten den $\{\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2\}$ -Kern weniger stark verzerren als die $\{\text{SbTe}_3\}$ -Substituenten in **49**.

Im Vergleich zu **46** und **47** haben die Anionen in **49** insgesamt leicht verkürzte Bindungen, begründet in der Substitution der Hg- durch die kleineren Cd-Atome. Die Bindungswinkel der Anionen in **49** zeigen je nach Konformer ähnlich variierende Winkelbereiche wie das Anion in **46** oder das in **47** auf, was in deren strukturellen Übereinstimmungen begründet liegt.

Tabelle 53: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstrukturen im Festkörper von **49**, verglichen mit denen von $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$.^[142]

Parameter	49 (unverzerrt)	49 (verzerrt)	$[\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]^{4-}$ ^[142]
$d(\text{Cd}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.731(8)– 2.948(9)	2.7393(8)– 2.9526(9)	2.726(2)–2.934(2)
$d(\text{Te}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.774(8)	2.761(7)	2.764(3)
$d(\text{Sb}-\text{Te}) / \text{\AA}$	2.717(9)– 2.797(9)	2.703(9)– 2.813(9)	-
$\angle(\text{Cd}-\text{Te}-\text{Cd}) / ^\circ$	77.02(2)– 86.69(3)	80.76(2)– 84.15(3)	81.74(5)–84.06(5)
$\angle(\text{Te}-\text{Cd}-\text{Te}) / ^\circ$	98.89(2)– 126.64(3)	95.77(2)– 128.10(3)	95.37(5)–125.34(7)
$\angle(\text{Cd}-\text{Te}-\text{Te}) / ^\circ$	97.10(2)– 102.30(2)	95.73(2)– 102.19(2)	96.20(4)–101.23(4)
$\angle(\text{Te}-\text{Sb}-\text{Te}) / ^\circ$	101.82(3)– 105.82(3)	102.08(3)– 105.88(3)	-
$\angle(\text{Sb}-\text{Te}-\text{Cd}) / ^\circ$	89.25(2)– 91.04(3)	89.49(3)– 91.15(3)	-

Die Anionenstruktur von **50** besitzt keine Polytellurid-Einheiten. Sie besteht aus einem trigonal-bipyramidal aufgebauten $\{\text{Cd}_3\text{Te}_2\}$ -Kern, der mit drei trigonal-pyramidalen $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten verknüpft ist. Die Cd-Atome sind tetraedrisch von Te-Atomen koordiniert. Zwei $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten liegen oberhalb und eine $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheit unterhalb der von den drei Cd-

Atomen aufgespannten Ebene. Die $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten sind unterschiedlich verzerrt, wodurch die Te–Cd–Cd–Te-Torsionswinkel von $0.69(2)^\circ$ bis $8.34(2)^\circ$ variieren. Die beiden oberhalb der Cd_3 -Ebene liegenden $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheiten haben jeweils die geringste ($0.69(2)^\circ$) und größte ($8.34(2)^\circ$) Verzerrung, die Verzerrung der anderen $\{\text{SbTe}_3\}$ -Einheit liegt dazwischen ($4.56(2)^\circ$). Die Anionenstruktur und die erweiterte Elementarzelle von **50** ist in Abbildung 121 dargestellt. Aufgrund der geringen Kristallqualität konnten allerdings nicht alle Imidazoliumkationen verfeinert werden. Es konnte lediglich eines der sieben Kationen lokalisiert werden, weshalb die Einheitszelle von **50** Kavitäten aufweist, die vermutlich mit weiteren Kationen gefüllt sind. Eine zum $[\{\text{SbTe}_3\}_3\text{Cd}_3\text{Te}_2]^{7-}$ -Cluster analoge Struktur ist in der Literatur nicht beschrieben, weshalb die Bindungslängen und -winkel von **50** mit den Abmessungen des unverzerrten Anions in **49** verglichen werden (Tabelle 54).

Die Bindungslängen von **50** stimmen gut mit denen des unverzerrten Anions in **49** überein. Bei den Bindungswinkeln sind größere Unterschiede aufgrund der verschiedenen Koordinationsumgebungen beider Anionenstrukturen zu verzeichnen. In **50** sind insgesamt spitzere Cd–Te–Cd-Bindungswinkel und stumpfere Sb–Te–Cd-Bindungswinkel als im unverzerrten Anion in **49** vorhanden. Bei den Te–Cd–Te-Bindungswinkeln liegen die von **50** innerhalb des stark variierenden Bereichs vom unverzerrten Anion in **49**. Der kleinere Winkelbereich von **50** liegt darin begründet, dass **50** einen kleineren Clusterkern aufweist. Die Te–Sb–Te-Bindungswinkel weisen einen leicht größeren Winkelbereich in **50** auf, sind aber dennoch denen des unverzerrten Anions in **49** ähnlich. Dies liegt an der gleichen Koordination dieser Untereinheit.

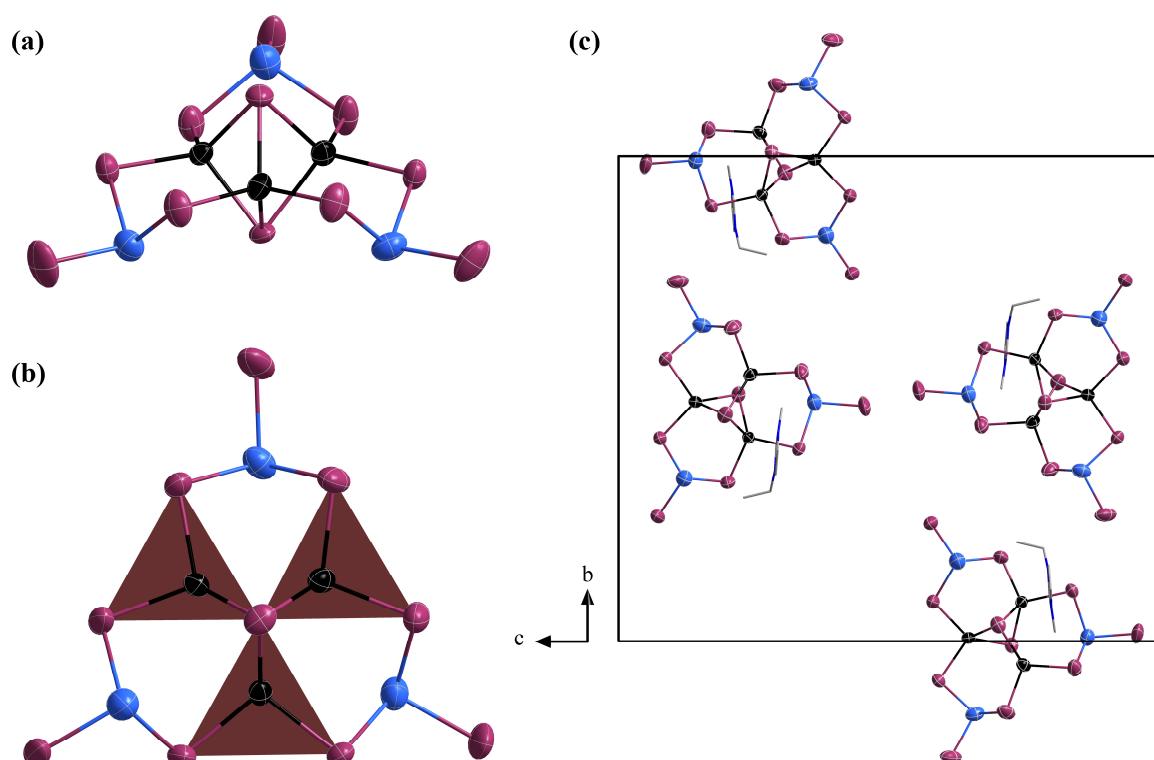


Abbildung 121: (a) Anionenstruktur im Festkörper von **50** aus zwei unterschiedlichen Perspektiven und in (b) unter zusätzlicher Hervorhebung der eckenverknüpften $\{CdTe_4\}$ -Tetraeder (in Rot). (c) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **50** mit Blick entlang der kristallographischen a -Achse.

Tabelle 54: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **50**, verglichen mit denen im unverzerrten Anion von **49**.

Parameter	50	49 (unverzerrt)
$d(Cd-Te) / \text{\AA}$	2.800(6)–2.890(5)	2.731(8)–2.948(9)
$d(Sb-Te) / \text{\AA}$	2.720(7)–2.780(7)	2.717(9)–2.797(9)
$\angle(Cd-Te-Cd) / ^\circ$	73.83(2)–75.75(2)	77.02(2)–86.69(3)
$\angle(Te-Cd-Te) / ^\circ$	110.51(2)–121.41(2)	98.89(2)–126.64(3)
$\angle(Te-Sb-Te) / ^\circ$	100.98(2)–106.57(2)	101.82(3)–105.82(3)
$\angle(Sb-Te-Cd) / ^\circ$	93.44(2)–97.60(2)	89.25(2)–91.04(3)

Die Reinheit der Produkte wurde mittels P-XRD untersucht. Dabei wird im Folgenden diskutiert, welchen Einfluss der Einsatz eines unterschiedlichen Auxiliars sowie die Verwendung von **N** statt **1** auf die Bildung von Verbindung **49** und **50** haben. In Abbildung 122a ist das Diffraktogramm des Syntheseprodukts der Ionothermalsynthese unter Verwendung von *en* als Auxiliar dargestellt. Dabei treten sowohl die Reflexe von **49** als auch die von **50** auf. Des Weiteren sind auch deutlich die Reflexe des nicht vollständig abreagierten Edukts **Q** zu erkennen sowie Reflexe, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden

können. Somit handelt es sich dabei weder um eine selektive noch um eine vollständige Reaktion. Zur Überprüfung der Auswirkung des Auxiliars auf die Reaktion, wurde das Syntheseprodukt bei Verwendung von *dmmp* mittels P-XRD untersucht (Abbildung 122c). In dieser Reaktion wurde hauptsächlich Verbindung **50** und kaum Verbindung **49** gebildet. Somit ist anzunehmen, dass das Auxiliar in diesem Fall deutlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf nimmt und mit *dmmp* demnach Verbindung **50** bevorzugt gebildet wird. Bei Verwendung von **N** im 2:1-Verhältnis ist Verbindung **49** das Hauptprodukt (Abbildung 122c). Dies ist auch im Einklang mit dem Cd:Sb-Verhältnis von eingesetztem Präkursor und Additiv: Hierdurch wird der Cd-Anteil erhöht, wodurch Verbindung **49** — mit höherem Cd-Anteil — bevorzugt gebildet wird. Zudem zeigt das Diffraktogramm keine Fremdreflexe vom Edukt **Q**, was darauf hindeutet, dass es sich dabei um eine vollständige Umsetzung handelt.

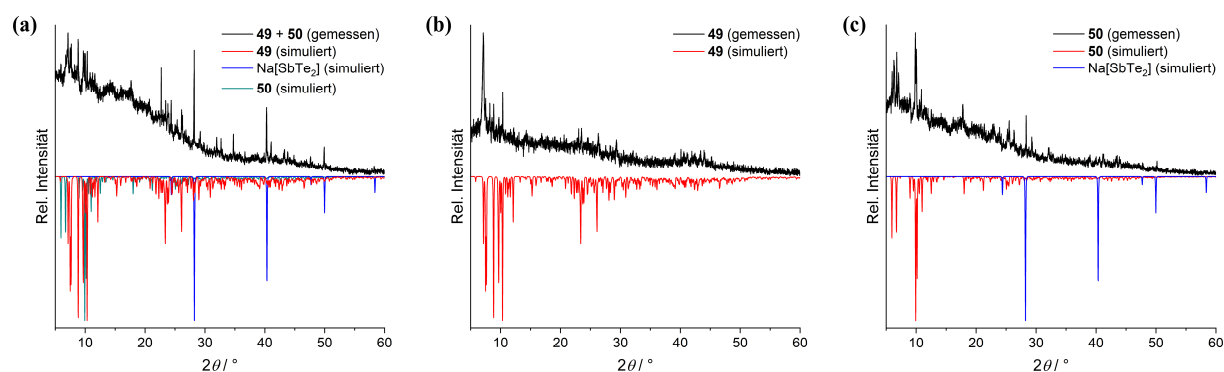


Abbildung 122: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) dem Reaktionsgemisch aus **49** sowie **50** (b) **49** und (c) **50** (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot oder grün) und dem Diffraktogramm der Ausgangsverbindung Na[SbTe₂] (blau).

Die optischen Bandlücken der Verbindungen **49** und **50** wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmt. Aufgrund der Analogie zwischen **46** (1.55 eV), **47** (1.57 eV) und **49** (1.65 eV) können die optischen Bandlücken gut miteinander verglichen werden. Durch die Substitution von Hg durch Cd ist die optische Bandlücke von **49** größer, was im Einklang mit den Erwartungen ist. Verbindung **50** (2.65 eV) hat durch das Fehlen von Polytellurid-Einheiten eine nochmals um 1.00 eV größere optische Bandlücke. Die optischen Bandlücken sind im Einklang mit den farblichen Erscheinungen der Verbindungen.

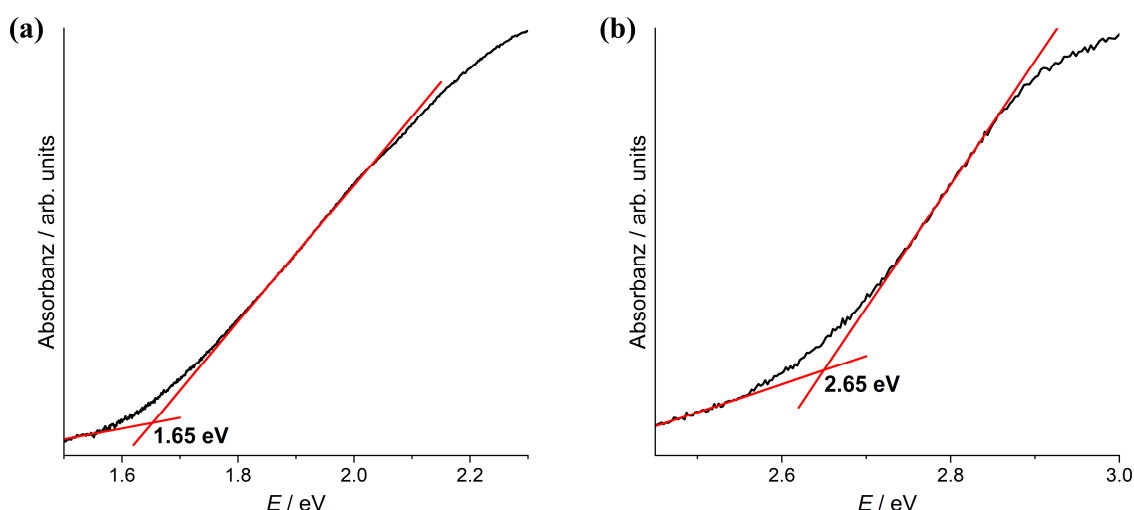


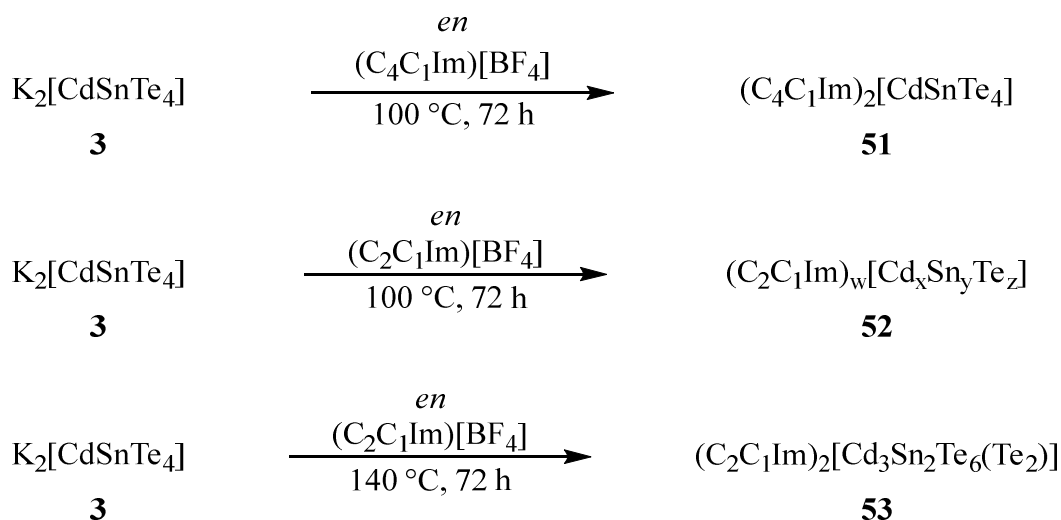
Abbildung 123: UV-Vis-Spektren von (a) **49** und (b) **50**.

Zudem wurde die Schweratomzusammensetzungen über μ -XRF-Spektroskopie bestimmt und mit den berechneten Zusammensetzungen verglichen (Tabelle 55). Auffällig hierbei ist, dass die Werte für Sb und Te in Verbindung **50** etwas größere Abweichungen aufweisen. Dies liegt zum einen daran, dass die gemessenen Kristalle sehr dünn und klein waren sowie an der Überlappung der energetischen Lage der Röntgenlinien von Cd, Sb und Te. Im Gegensatz dazu stimmen die μ -XRF-Daten für Verbindung **49**, die größere Kristalle bildete, gut mit der erwarteten Zusammensetzung überein. Beide Zusammensetzungen wurden jedoch im Rahmen der Genauigkeit der Methode bestätigt.

Tabelle 55: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindung **49** und **50** mit den berechneten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
49	Cd / L-Serie	22.09	22.22	3.98 / 4.00
	Sb / L-Serie	9.00	11.11	1.62 / 2.00
	Te / L-Serie	68.91	66.67	12.40 / 12.00
50	Cd / L-Serie	16.45	17.65	2.80 / 3.00
	Sb / L-Serie	13.89	17.65	2.36 / 3.00
	Te / L-Serie	69.65	64.70	11.84 / 11.00

Abschließend wurde erstmals die quaternäre Verbindung $\text{K}_2[\text{CdSnTe}_4]$ (**3**) ionothermal umgesetzt, um zu studieren, ob sich auf diesem Wege neue ternäre Telluridometallat-Substrukturen erzeugen ließen. Die Untersuchungen beschränkten sich auf Umsetzungen in den ILs $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$, wobei Reaktionstemperatur und -zeit variiert wurden (Schema 25).



Schema 25: Ionothermalreaktionen von **3** mit $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 2, 4$) zu den Verbindungen **51–53**.

Bei der Umsetzung von **3** mit $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ bei 100 °C und 72 h konnten schließlich rote nadelförmige Kristalle der Verbindung $(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{CdSnTe}_4]$ (**51**) erhalten werden (Abbildung 124a). Bei gleicher Umsetzung mit $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ wurde lediglich rot-orangefarbiges, polykristallines Pulver (**52**) gebildet (Abbildung 124b). Geeignete Kristalle für eine SC-XRD-Analyse ließen sich bislang nicht isolieren. Nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140 °C und 72 h kristallisierten schwarze nadelförmige Kristalle der Verbindung $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Cd}_3\text{Sn}_2\text{Te}_6(\text{Te}_2)]$ (**53**, Abbildung 124c).

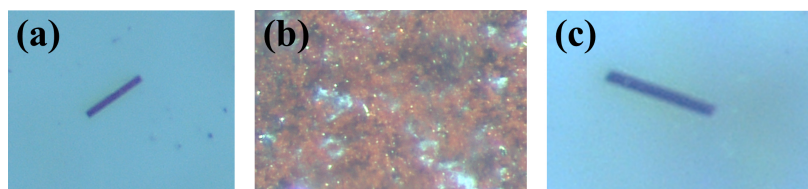


Abbildung 124: Mikroskopische Aufnahmen der Kristalle von (a) **51** und (c) **53** sowie des polykristallinen Pulvers von **52** (b).

Verbindung **51** kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P\bar{4}2_1c$ und den Zellparametern $a = b = 19.529(6) \text{ \AA}$, $c = 7.172(2) \text{ \AA}$, $V = 2735.28(1) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 4$.

Verbindung **53** hingegen formt Kristalle im triklinen Kristallsystem im Raumgruppentyp $P\bar{1}$ mit $a = 12.303(1) \text{ \AA}$, $b = 11.948(1) \text{ \AA}$, $c = 13.380(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.710(8)^\circ$, $\beta = 68.786(7)^\circ$, $\gamma = 63.882(7)^\circ$, $V = 1643.40(3) \text{ \AA}^3$ sowie $Z = 2$.

Die Anionenstruktur von Verbindung **51** ist die gleiche wie in **3**. Die Imidazoliumkationen aus der verwendeten IL fungieren nun als neue Gegenionen. Der Kationenaustausch hat zur Folge, dass sich der Raumgruppentyp vom azentrischen Raumgruppentyp $I\bar{4}2m$ zum zentrosymmetrischen Raumgruppentyp $P\bar{4}2_1c$ ändert. Dadurch müssen die kristallographisch nicht unterscheidbaren Cd- und Sn-Atome auf den gleichen Atompositionen verfeinert werden, um der Zusammensetzung der Verbindung zu entsprechen. In Abbildung 36 ist die anionische Teilstruktur, die monomere Einheit und die Elementarzelle von **51** dargestellt. Die anionische Teilstruktur — $[\text{CdSnTe}_4]^{2-}$ — bildet hierbei eindimensionale Stränge aus kantenverknüpften $\{\text{MTe}_4\}$ -Tetraedern ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sn}$) aus. Der Strang verläuft dabei in Richtung der kristallographischen c -Achse.

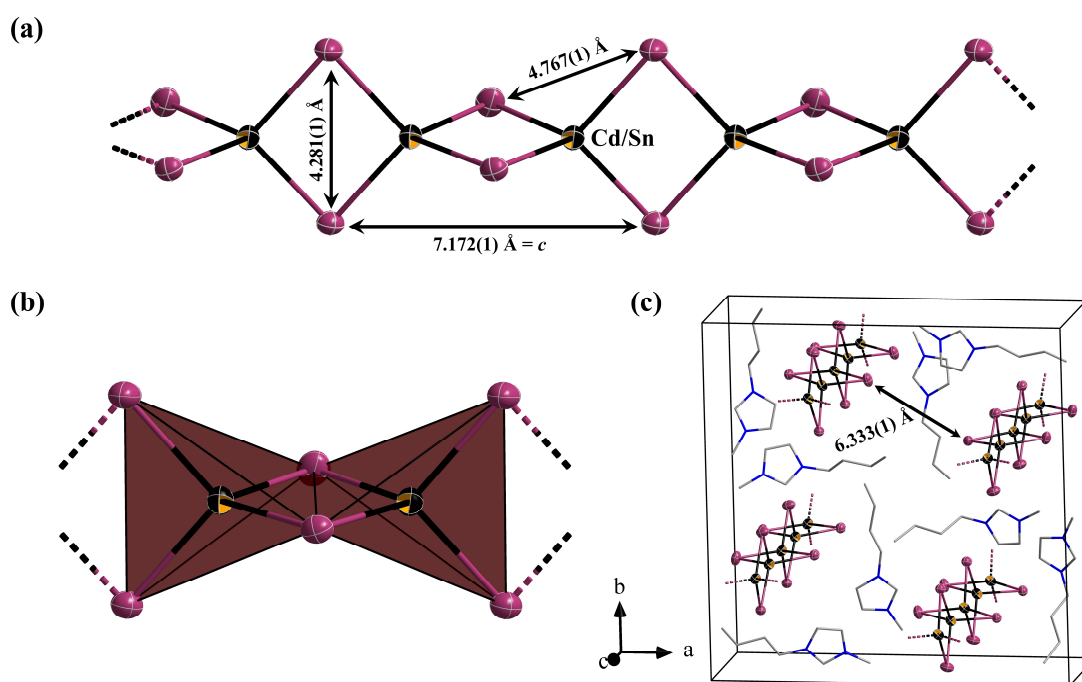


Abbildung 125: (a) Ausschnitt aus der anionischen Teilstruktur von **51**. (b) Darstellung der $\{\text{CdSnTe}_6\}$ -Einheit von **51** mit Polyederdarstellung der kantenverknüpften $\{\text{MTe}_4\}$ -Tetraeder ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sn}$; in Rot). (c) Elementarzelle von **3**.

Die $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Abstände betragen $4.281(1)$ – $4.767(1) \text{ \AA}$ innerhalb der Ketten sowie $6.333(1) \text{ \AA}$ zwischen den Strängen. Die $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Kontakte innerhalb der Kettenstruktur gleichen denen in **3**, allerdings sind die benachbarten Stränge aufgrund der unterschiedlichen Kristallsymmetrien und Kationen in **51** weiter voneinander entfernt ($4.066(1) \text{ \AA}$ in **3**). In Verbindung **51** ordnen sich die Imidazoliumkationen nahezu sphärisch um die $\{\text{CdSnTe}_4\}$ -Ketten an. Dadurch sind

die Strangabstände auch etwas größer als in **3**, welche lediglich durch kleinere K^+ -Ionen separiert werden. Die Bindungslängen und -winkel von **51** und **3** sind in Tabelle 56 aufgelistet. Im Vergleich zu **3** zeigen sich nur marginale Unterschiede, die durch die unterschiedlichen Kationen und der Teilbesetzungen von Cd- und Sn-Atome auf den gleichen Atompositionen hervorgerufen werden. Lediglich die Te–M–Te-Bindungswinkel (M = Cd, Sn) sind in **51** etwas größer als in **3**. Beim Vergleich mit **45** zeigen sich übereinstimmende Te⋯Te-Abstände innerhalb der Kettenstrukturen, lediglich die Strangabstände sind in **51** kleiner als in **45**.

Tabelle 56: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **51**, verglichen mit denen von **3**.

Parameter	51	3
$d(\text{Cd/Sn-Te}) / \text{\AA}$	2.780(1)– 2.800(1)	2.758(7)–2.865(7)
$d(\text{Te} \cdots \text{Te}) / \text{\AA}$	4.281(1)– 4.767(1)	4.066(1)–4.868(1)
$d(\text{Cd/Sn} \cdots \text{Sn/Cd}) / \text{\AA}$	3.587(1)	3.654(3)
$\angle(\text{Cd/Sn-Te-Cd/Sn}) / ^\circ$	79.69(2)– 80.12(2)	81.02(2)
$\angle(\text{Te-Cd/Sn-Te}) / ^\circ$	99.89(3)– 119.98(4)	96.44(2)–116.35(2)

Bei der Anionenstruktur der gemischtvalenten Verbindung **53** handelt es sich um eine neuartige $[\text{Cd}_3\text{Sn}_2\text{Te}_6(\text{Te}_2)]_n^{2n-}$ -Schichtstruktur (Abbildung 126). Die Grundbausteine sind $\{\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cd}_2\text{Te}_2\}$ -Einheiten und $\{\text{MTe}_4\}$ -Tetraeder (M = Cd, Sn^{IV}). Die $\{\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cd}_2\text{Te}_2\}$ -Einheiten und $\{\text{MTe}_4\}$ -Tetraeder sind miteinander eckenverknüpft. Das Sn^{II} -Atom des $\{\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cd}_2\text{Te}_2\}$ -Bausteins hat eine wippenartige Koordinationsumgebung, was durch das stereochemisch aktive freie Elektronenpaar am Sn^{II} -Atom begründet ist. Bemerkenswert hierbei ist, dass bei dieser ionothermalen Umsetzung eine Redoxreaktion stattfindet. So werden einige der Sn^{IV} -Ionen des $[\text{CdSnTe}_4]^{2-}$ -Anions (in **3**) zu Sn^{II} -Ionen reduziert, während Tellurid-Ionen zu Ditellurid (Te_2^{2-}) oxidiert werden. Ein solcher Reaktionsverlauf wurde in solchen Systemen bisher noch nicht beobachtet und stellt ein Novum dar. In vielen Fällen wurde lediglich die Oxidation zweier oder mehrerer Te^{2-} -Ionen zu größeren Polytellurid-Einheiten (Te_2^{2-} – Te_4^{2-}) beobachtet. Der Reduktionspartner war in den beschriebenen Fällen allerdings nicht Bestandteil der

Anionenstruktur sondern eine unbekannten Spezies — wie beispielsweise in den porphyrinartigen Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8**.

Aufgrund der geringen Kristallqualität konnten die eingesetzten Imidazoliumkationen — $(C_2C_1Im)^+$ — nicht lokalisiert werden, weshalb die Kristallstruktur Kavitäten aufweist, welche vermutlich mit den Kationen gefüllt sind. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit von Cd und Sn mittels SC-XRD ist auch eine Verbindung mit der Anionenformel „ $[Cd_4SnTe_6(Te_2)]^{4-}$ “ oder eine neutrale Verbindung „ $[Cd_2Sn_3Te_6(Te_2)]$ “ denkbar. Die neutrale Verbindung kann aufgrund der Kavitäten zwischen den $[Cd_3Sn_2Te_6(Te_2)]_n^{2n-}$ -Schichten ausgeschlossen werden (Abbildung 126d). Mittels μ -XRF-Spektroskopie konnte schließlich ein Cd:Sn-Verhältnis von 3:2 ermittelt werden (*vide infra*), was die für **53** angegebene Zusammensetzung bestätigte.

Die $[Cd_3Sn_2Te_6(Te_2)]_n^{2n-}$ -Schicht in **53** setzt sich mit Blick entlang der kristallographischen *bc*-Ebene fort. Mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse findet die Fortsetzung über die Te_2^{2-} -Einheiten und entlang der kristallographischen *c*-Achse über Vierring-basierte $\{Cd_2Te_2\}$ -Einheiten statt. Die $[Cd_3Sn_2Te_6(Te_2)]_n^{2n-}$ -Schichten weisen einen Abstand von ~ 4.70 Å auf. So ist der Schichtabstand in **53** geringer als beispielsweise in der Schichtstruktur von Verbindung **43** (~ 6.52 Å), welche längere Alkylketten an den Imidazoliumkationen besitzt — $(C_2C_1Im)^+$ in **53** versus $(C_4C_1C_1Im)^+$ in **43**.

Nachfolgend werden die Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur von **53** mit denen von **51** und **3** verglichen. Während die M–Te-Bindungslängen (M = Cd, Sn) in guter Näherung mit denen von **51** und **3** übereinstimmen, sind bei den Bindungswinkel größere Abweichungen zu beobachten. Diese Unterschiede liegen in den unterschiedlichen strukturellen Ausdehnungen und auch den verschiedenen (verknüpften) Koordinationsumgebungen in den unterschiedlichen Anionenstrukturen von **53**, **51** und **3** begründet. So sind die M–Te–M-Bindungswinkel (M = Cd, Sn) in **53** größer als in **51** und decken auch einen größeren Winkelbereich ab. Bei den Te–M–Te-Bindungswinkeln hingegen ist ein kleinerer Winkelbereich vorhanden, wodurch diese weniger stark variieren als jene in **51** und **3**.

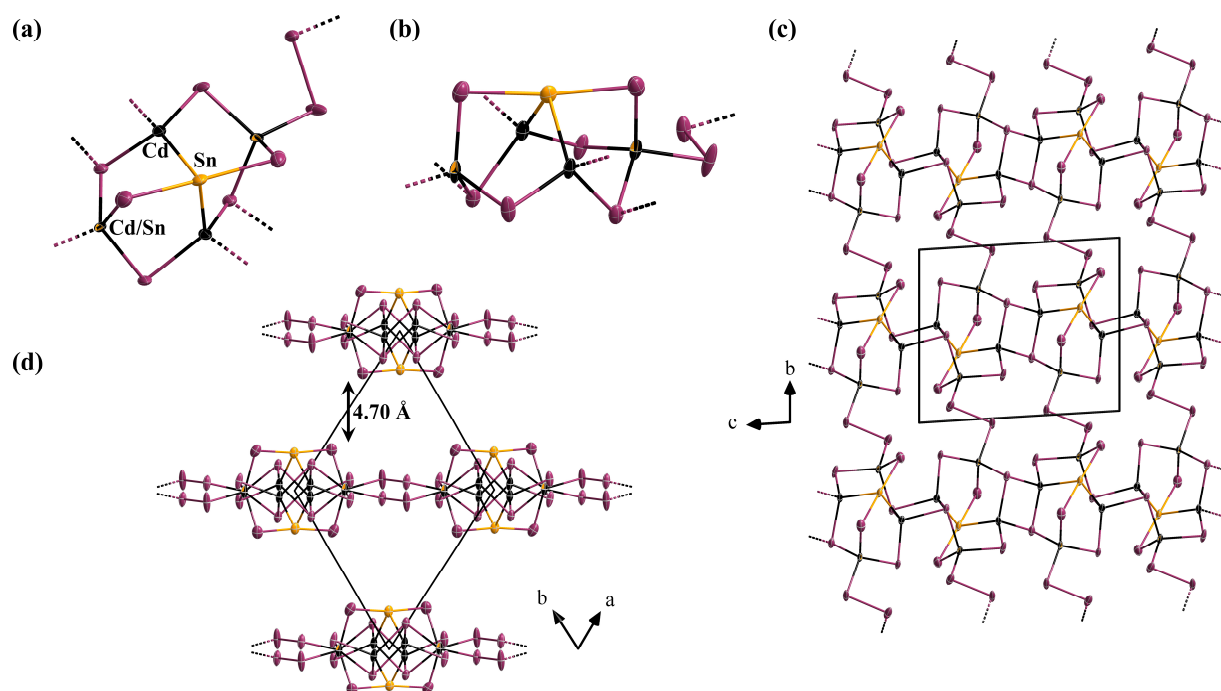


Abbildung 126: (a) und (b) Ausschnitt aus der Anionenstruktur von **53** aus zwei unterschiedlichen Perspektiven sowie Ansicht der erweiterten Elementarzelle von **53** mit Blick entlang der kristallographischen (c) *a*-Achse und (d) *c*-Achse zur Darstellung der Schichtstruktur.

Die Sn–Te-Bindungslängen (3.036(5)–3.046(5) Å) des wippenartig koordinierten Sn-Atoms von **53** lassen sich mit denen von $[\{(Me_3Si)_3SiTe_4\}_4Te_2Sn_4]$ (3.136(9)–3.304(9) Å) gut vergleichen (Tabelle 57). So sind die Sn–Te-Bindungslängen in $[\{(Me_3Si)_3SiTe_4\}_4Te_2Sn_4]$ etwas größer als in **53**. Bei dem Te–Sn–Te-Bindungswinkel ist zu beobachten, dass dieser in **53** mit 173.46(2)° größer ist als in $[\{(Me_3Si)_3SiTe_4\}_4Te_2Sn_4]$ (168.60(9)°).^[305] Zum Vergleich der Cd–Sn-Abstände in **53** lässt sich das ZINTL-Anion $[Sn_9CdPh]^{3-}$ (in $[K(2,2,2-crypt)_3][Sn_9CdPh]$) heranziehen. Diese sind mit 2.843(6)–2.864(6) Å in **53** kleiner als im ZINTL-Anion mit 2.919(2)–2.957(5) Å.^[306] Es kann von einer kovalenten Cd–Sn-Bindung in **53** ausgegangen werden, was mit quantenchemischen Studien zu überprüfen wäre.

Tabelle 57: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Anionenstruktur im Festkörper von **53**, verglichen mit denen von **51** und **3**. Hierbei bezeichnen d_B und $\angle_B$: Bindungslängen und -winkel innerhalb der wippenartigen Koordinationsumgebung, d_T und $\angle_T$: Bindungslängen innerhalb der tetraedrischen Koordinationsumgebung

Parameter	53	51	3
$d(\text{Cd-Te}) / \text{\AA}$	2.715(7)– 2.879(6)	2.780(1)– 2.800(1)	2.865(7)
$d_B(\text{Sn-Te}) / \text{\AA}$	3.036(5)– 3.046(5)	-	-
$d_T(\text{Sn-Te}) / \text{\AA}$	2.715(7)– 2.784(5)	2.780(1)– 2.800(1)	2.758(7)
$d(\text{Cd-Sn}) / \text{\AA}$	2.843(6)– 2.864(6)	3.587(1)	3.654(3)
$d(\text{Te-Te}) / \text{\AA}$	2.810(4)	4.281(1)– 4.767(1)	4.066(1)– 4.868(1)
$\angle(\text{Cd-Te-Cd}) / ^\circ$	79.49(2)– 92.88(2)	79.69(2)– 80.12(2)	-
$\angle(\text{Te-Cd-Te}) / ^\circ$	99.71(1)– 115.61(2)	99.89(3)– 119.98(4)	96.44(2)– 116.35(2)
$\angle(\text{Cd-Te-Te}) / ^\circ$	92.03(1)– 92.86(1)	-	-
$\angle(\text{Sn-Te-Sn}) / ^\circ$	92.63(2)– 92.69(2)	79.69(2)– 80.12(2)	-
$\angle_B(\text{Te-Sn-Te}) / ^\circ$	173.46(2)	-	-
$\angle_T(\text{Te-Sn-Te}) / ^\circ$	105.03(2)– 115.33(2)	99.89(3)– 119.98(4)	101.51(2)– 113.59(2)
$\angle(\text{Sn-Te-Te}) / ^\circ$	92.03(1)– 92.86(1)	-	-
$\angle(\text{Cd-Te-Sn}) / ^\circ$	90.43(2)– 94.17(2)	79.69(2)– 80.12(2)	81.02(2)
$\angle(\text{Cd-Sn-Te}) / ^\circ$	93.90(1)– 100.38(1)	-	-
$\angle(\text{Cd-Sn-Cd}) / ^\circ$	91.92(2)	-	-

Die Reinheit der Reaktionsprodukte von **51**–**53** wurde mittels P-XRD untersucht. Verbindung **51** kann über die gewählte Syntheseroute pulverdiffraktometrisch rein dargestellt werden. Bei der Reaktion zu Verbindung **52** zeigt sich nahezu ein vollständiger Umsatz des Edukts **3**. Das Diffraktogramm von **52** zeigt teilweise ein zum Diffraktogramm von **51** ähnliches Reflexmuster, was auf das Vorliegen einer zu **51** analogen Verbindung hindeuten könnte. Das Diffraktogramm von **53** hingegen zeigt auch geringe Verunreinigungen durch das Edukt infolge einer unvollständigen Reaktion. Zudem gibt es hier auch Reflexe des Zersetzungs-/Nebenprodukts SnTe. Das kann darauf hindeuten, dass die Reaktionstemperatur bereits zu hoch war. Das Hauptprodukt dieser Reaktion stellt dennoch die Verbindung **53** dar, so dass das gemessene Diffraktogramm in guter Näherung mit dem Referenzdiffraktogramm — simuliert aus den SC-XRD-Daten — übereinstimmt. Zusammenfassend stellt nur die Synthese von **51** eine vollständige und selektive Reaktion dar, während die Umsetzung zu **52** unvollständig ist und die von **53** sowohl unvollständig als auch unselektiv verläuft. Eine Erhöhung der Reaktionszeit auf beispielsweise 96 h könnte eventuell zu einem vollständigen Umsatz auch bei der Bildung von **52** und **53** führen. Die Bildung von SnTe bei der Reaktion zu **53** könnte durch eine Verringerung der Reaktionstemperatur auf beispielsweise 130 °C unterdrückt werden.

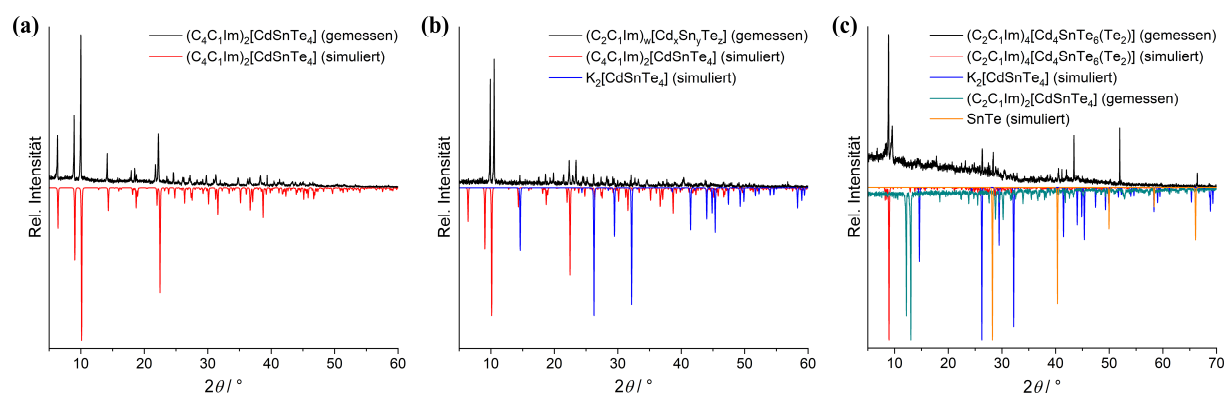


Abbildung 127: Vergleich der experimentellen Diffraktogramme von (a) **51**, (b) **52** und (c) **53** (schwarz) mit den aus den SC-XRD-Daten simulierten Referenzdiffraktogrammen der Verbindungen (rot), sowie den Diffraktogrammen der Ausgangsverbindung $\text{K}_2[\text{CdSnTe}_4]$ (blau), der unbekannten Spezies (**52**, grün) und des Nebenprodukts (SnTe, gelb).

Um den Einfluss der unterschiedlichen Strukturen auf die optische Bandlücke zu ermitteln, wurde UV-Vis-Spektroskopie von Verbindungen **51**–**53** durchgeführt und mit dem Spektrum des Edukts **3** verglichen. Alle optischen Bandlücken der Verbindungen **51**–**53** sind im Vergleich zu **3** (0.95 eV) zu größeren Energien verschoben. Die ermittelten optischen Bandlücken von **51**–**53** sind jeweils im Einklang mit der Kristallfarbe.

Verbindung **51** hat eine optische Bandlücke von 1.66 eV. Der Kationenaustausch führt zu einer weniger dicht gepackten Kristallstruktur, wodurch sich die optische Bandlücke offenbar vergrößert. Dies lässt sich auch anhand der kristallographischen Zellparameter erklären, welche in **51** insgesamt größer sind als in **3**. Die optische Bandlücke der Verbindung **52** beträgt 1.94 eV. Somit ist sie noch stärker hypsochrom verschoben als die der Verbindung **51**. Dies legt nahe, dass **51** und **52** keinen analogen Strukturen besitzen, es sei denn die Packungen von Anionen und Kationen im Kristall zeigten deutliche Unterschiede auf (vgl. **35** und **36**). Da bisher von Verbindung **52** keine Strukturaufklärung gelang, kann hierzu allerdings nur spekuliert werden. Bei Verbindung **53** handelt es sich unter den drei beschriebenen Verbindungen um jene mit der kleinsten optische Bandlücke, welche hier 1.41 eV beträgt. Der Einbau zusätzlicher Cd- und Sn-Atome — mit Sn-Atomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen — sowie die Erhöhung der strukturellen Dimensionalität hat demnach einen großen Einfluss auf die optischen Bandlücken von **3** und **51–53**.

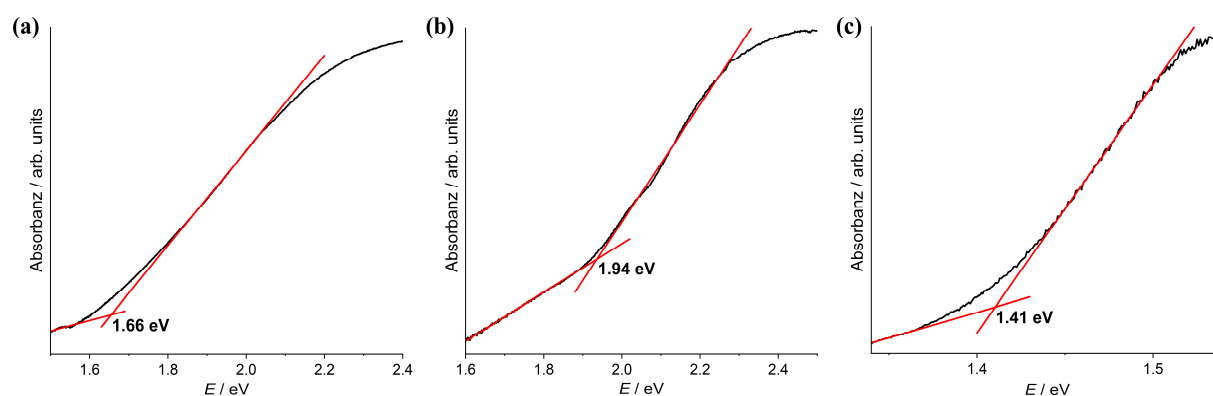


Abbildung 128: UV-Vis-Spektren von (a) **51**, (b) **52** und (c) **53**.

Zur Bestimmung der Schweratomzusammensetzung von **51–53** wurde μ -XRF-Spektroskopie durchgeführt und zu den berechneten Stöchiometrien in Bezug gesetzt (Tabelle 58). Die Ergebnisse der μ -XRF-Analyse von **51** und **53** stimmen dem entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis der Verbindungen in guter Näherung überein. Die Bestimmung der Zusammensetzung von **52** ist dabei schwieriger, da keine Referenz bereitsteht. Dennoch konnte durch Normierung auf den Cd-Wert ein ungefähres Verhältnis von 1:1:4 erhalten werden. Somit machen die μ -XRF-Ergebnisse deutlich, dass es sich bei **52** potenziell um eine zu **51** analoge Verbindung — „ $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{CdSnTe}_4]$ “ — handeln könnte, es ist aber auch auszuschließen, dass es sich um ein Substanzgemisch handelt. Weitere Untersuchungen sollten daher durchgeführt werden, um die Identität der Verbindung zu ermitteln.

Tabelle 58: Vergleich des Atomgehalts (in At.%) und Stöchiometrien der gemessenen μ -XRF-Proben von Verbindungen **51**, **52** und **53** mit den berechneten. *Die angegebene Stöchiometrie von **52** wurde durch Normierung des Cd-Wertes erhalten.

Verbindung	Elemente / Röntgenserie	Atom. C. / At% (exp.)	Atom. C. / At% (ber.)	Stöchiometrie (exp. / ber.)
51	Cd / L-Serie	14.82	16.67	0.89 / 1.00
	Sn / L-Serie	16.44	16.67	0.99 / 1.00
	Te / L-Serie	68.74	66.67	4.12 / 4.00
52*	Cd / L-Serie	16.25	-	1.00 / -
	Sn / L-Serie	14.72	-	0.91 / -
	Te / L-Serie	69.03	-	4.25 / -
53	Cd / L-Serie	23.27	23.08	3.03 / 3.00
	Sn / L-Serie	16.25	15.38	2.11 / 2.00
	Te / L-Serie	60.48	61.54	7.86 / 8.00

Fazit:

In diesem abschließenden Abschnitt konnte — mit Ausnahme der Umsetzung von **K** mit InCl_3 , die lediglich zur Bildung von $[\{\text{In}(\text{en})_2\}_2\text{Te}_2] \cdot 2\text{Cl}$ (**44**) führte — der erfolgreiche ionothermale Zugang zu Verbindungen mit ternären Anionenstrukturen demonstriert werden. Während ionothermale Umsetzungen der rein Sb-basierten Ausgangsverbindung (**Q**) keine neuen Produkte ergaben, gelang erstmals die gezielte Synthese von Telluridometallat-Verbindungen mit ternären Anionenstrukturen durch Kombination zweier Präkursoren. Diese Verbindungen waren bisher unbekannt und bisher nicht zugänglich über andere Synthesewege.

Durch systematische Mischreihen der Hg-basierten Ausgangsverbindung **K** bzw. der Cd-basierten Ausgangsverbindungen **1** und **N** mit der Sb-basierten Ausgangsverbindung **Q** als Additiv konnten erstmals Verbindungen mit neuartigen ternären Cluster-Einheiten erhalten werden. So wurden miteinander verwandte Verbindungen des Typs $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{M}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Hg}$: **46**, **47**; $\text{M} = \text{Cd}$: **49**) synthetisiert und charakterisiert. Diese basieren auf einem bereits strukturell bekannten binären Clusterkern (vgl. **33**), weisen jedoch nun ternäre Zusammensetzungen auf. Darüber hinaus konnte mit $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_7[\{\text{SbTe}_3\}_3\text{Cd}_3\text{Te}_2]$ (**50**) eine weitere neue Verbindung mit bislang unbekanntem

Clusterkern dargestellt werden — ohne Polytellurid-Einheiten, was sich in einer deutlich kleineren optischen Bandlücke im Vergleich zu **46**, **47** und **49** äußert.

Erste Untersuchungen mit der Cd-basierten Ausgangsverbindung **1** und verschiedenen ILs ohne Zusatz weiterer Additive führten zur erfolgreichen Bildung neuartiger, binärer Telluridocadmat-Anionen. Von diesen konnte die Verbindung $(C_2C_1Im)_2[Cd_2Te_3]$ (**48**), vermutlich ein Kondensationsprodukt von **1**, mittels SC-XRD strukturell charakterisiert werden. Weitere neue analoge Verbindungen ließen sich lediglich über P-XRD und UV-Vis-Spektroskopie nachweisen, wobei eine Strukturaufklärung ausblieb. In Abbildung 129 sind die oben beschriebenen Verbindungen zusammengefasst.

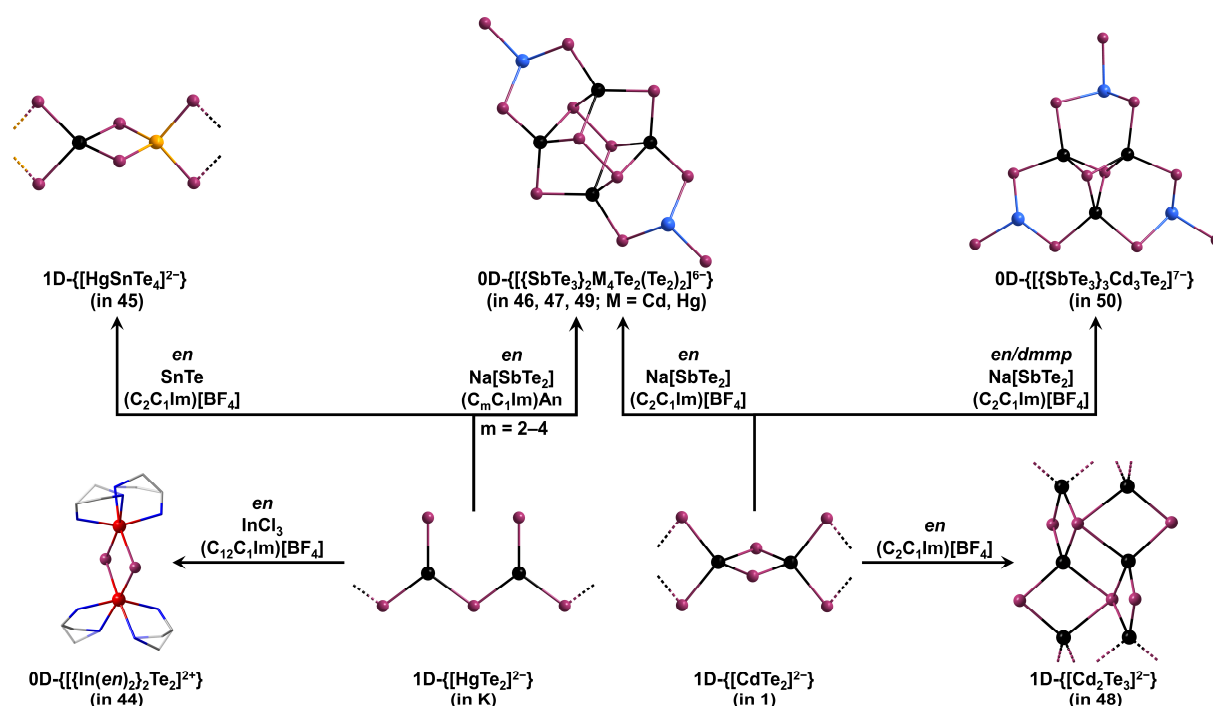


Abbildung 129: Übersicht über die Anionen der in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen (**44–50**) mit Synthese ausgehend von $Na_2[HgTe_2]$ (**K**) und $K_2[CdTe_2]$ (**1**).

Neben den Sb-basierten Verbindungen gelang es erstmals auch Verbindungen mit Sn-basierten, ternären Telluridometallat-Anionen ionothermal zu synthetisieren (Abbildung 130). Durch Umsetzung von **K** mit $SnTe$ wurde die ternäre Verbindung $(C_2C_1Im)_2[HgSnTe_4]$ (**45**) erhalten. Der Einsatz der Hg-basierten quaternären Ausgangsverbindung **S** führte bislang nicht zu neuen Reaktionsprodukten. Im Gegensatz dazu zeigte sich die Cd-basierte quaternäre Ausgangsverbindung **3** als deutlich reaktiver: Durch Kationenaustausch entstanden die isostrukturelle Verbindung $(C_4C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ (**51**) sowie die bisher strukturell nicht aufgeklärte Verbindung **52** mit einer möglicherweise analogen Zusammensetzung

— „ $(C_2C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ “. Eine weitere Temperaturerhöhung ermöglichte zudem die Darstellung einer Verbindung mit neuartiger zweidimensionaler Anionensubstruktur — $(C_2C_1Im)_2[Cd_3Sn_2Te_6(Te_2)]$ (**53**), bei dem es sich um ein gemischtvalentes, Sn-basiertes Telluridocadmat handelt, das über eine *in-situ*-Redoxreaktion gebildet wurde.

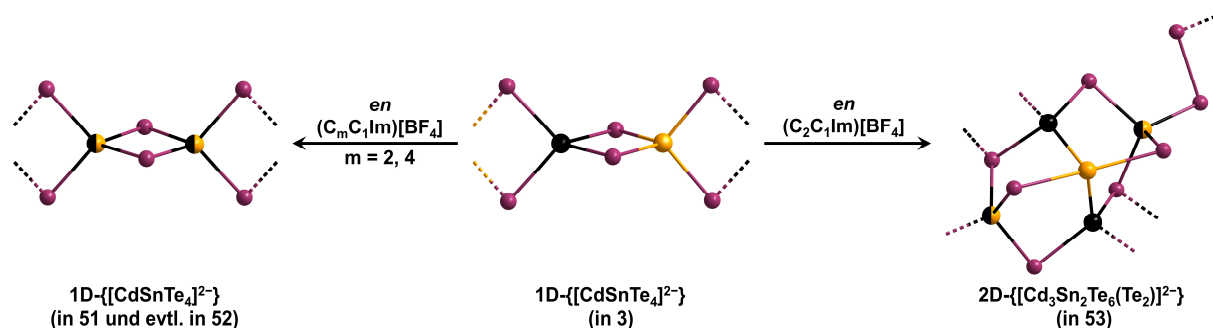


Abbildung 130: Übersicht über die Anionen der in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen (**51**–**53**) mit Synthese ausgehend von $K_2[CdSnTe_4]$ (**3**).

4. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit ist im Themenfeld der Synthese neuartiger kristalliner Verbindungen in Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten (engl.: *ionic liquids*, ILs) angesiedelt. Eine Vielzahl neuer Verbindungen mit binären und ternären Telluridometallat-Anionen wurde mithilfe von festkörperchemischen oder ionothermalen Synthesetechniken erfolgreich dargestellt und umfassend charakterisiert.

Zunächst konnte die etablierte $K_x[Cd_yCh_z]$ -Serie ($Ch = S, Se$) erfolgreich um Te-basierte Analoga — $K_x[Cd_yTe_z]$ (**1**, **2**, **N**...**P**) — erweitert werden. Die bislang unbekannten Verbindungen **1** und **2** wurden erstmals phasenrein dargestellt. Bei den Verbindungen **2** und **N**, die dieselbe Zusammensetzung, jedoch andere Strukturen aufweisen, konnte durch gezielte Variation der Reaktionsbedingungen gezeigt werden, dass es sich bei **2** um das kinetische und bei der literaturbekannten Verbindung **N** um das thermodynamische Produkt handelt. Es gibt einen klaren Zusammenhang zwischen dem Cd:Te-Verhältnis und der resultierenden Struktur: von dichten 3D-Netzwerken (z. B. CdTe; 1:1) über 2D- (z. B. **O** bzw. **N**; 3:4 bzw. 2:3) und 1D- (z. B. **1**; 1:2) bis hin zu 0D-Strukturen (z. B. **P**, 1:4). Eine Ausnahme bildete Verbindung **2**, die trotz niedrigem Cd:Te-Verhältnis (2:3) eine offene 3D-Struktur aufweist.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten optischen Bandlücken der Verbindungen **1**, **2** sowie **N**...**P** wurden in Beziehung zur strukturellen Dimensionalität der Anionen gesetzt. Generell vergrößert sich die optische Bandlücke mit abnehmender Dimensionalität — ein Trend, der auch für analoge S- und Se-Systeme beobachtet wurde. Ergänzend konnte durch den Einbau von Sn-Atomen in Verbindung **1** eine analoge, quaternäre Ausgangsverbindung (**3**) dargestellt und umfassend charakterisiert werden. Somit konnte das Eduktspektrum für weitere ionothermale Umsetzungen vergrößert werden.

Anschließend wurden die Ausgangsverbindungen $A_x[Hg_yTe_z]$, $K_x[Cd_yTe_z]$ und $K_2[CdSnTe_4]$ als Präkursoren für Ionothermalbehandlungen und -reaktionen unter Variation der ILs, Auxiliare und Additive weitgehend untersucht und resultierende Reaktionsprodukte umfassend charakterisiert.

In der ionothermalen Behandlung der Hg-basierten Präkursoren **K**, **M** und **L** mit den ILs $(C_mC_lIm)[BF_4]$ ($m = 10-16$), deren Kationen lange Alkylketten tragen, übernahmen letztere zunächst eine strukturdirigierende Funktion. Zudem wurden mit Änderung der Alkylkettenlänge auch die optischen Eigenschaften der Produkte beeinflusst.

In Abhängigkeit von der eingesetzten Ausgangsverbindung entstanden bevorzugt Verbindungen mit Te_2 -basierten (**T**, **W**, **4**, **5**, **7**, **8**), Te_3 -basierten (**6**) oder Anionenstrukturen ohne Polytellurid-Einheiten (**9–12**). Die ILs bestimmten maßgeblich die Orientierung der Schichten aus Anionen in den resultierenden lamellaren Kristallstrukturen und die Schichtabstände. Durch Entwicklung einer geeigneten Aufarbeitungsmethode konnten mehrere dieser Verbindungen (**T**, **W**, **7**, **8**, **10–12**) erstmals in phasenreiner Form isoliert und umfassender charakterisiert werden.

Bei Verwendung von ILs mittlerer und kurzer Alkylketten — $(\text{C}_m\text{C}_n\text{C}_o\text{Im})\text{An}$ ($m = 1–8$, $o = 1–2$, 6 ; $\text{An} = \text{Cl}$, Br , $[\text{MeOSO}_3]$, $[\text{BF}_4]$) — mit **K** entstanden Verbindungen mit vorrangig Fünfring-basierten 1D-Polymerstrukturen (**Y**, **X**, **13–22**). Hierbei wurde eine hohe strukturelle Flexibilität der 1D- $\{[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{2-}\}$ -Anionenstruktur nachgewiesen, die stark auf die Größe und das Substitutionsmuster der Imidazoliumkationen reagiert. Die Anionenstruktur — insbesondere die Orientierung der Fünfringstränge zueinander — hat dabei einen klaren Einfluss auf die optische Bandlücke: helixartige Anordnungen führen zu kleineren und zickzackartige zu größeren optischen Bandlücken. Neben diesen Polymeren wurden auch diskrete Anionen wie $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ (**23–26**) sowie isolierte Polytelluride wie Te_2^{2-} (**27**, **28**) und Te_3^{2-} (**29**, **30**) in entsprechende Salze überführt — wenngleich mit geringerer Selektivität in den Reaktionen.

Der Nachweis eines Hexylgruppen-Transfers im Cluster von Verbindung **31** unter Einsatz des symmetrisch substituierten Imidazoliumkations $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})^+$ bestätigte eine organische Derivatisierbarkeit — die in Analogie zu bekannten alkylierten Clustern (z. B. in **U**, **4** und **5**). Mit **M** und $(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ konnte zudem erstmals eine Verbindung mit octyliertem Cluster (**32**) dargestellt werden.

Eine erstmalige Erweiterung der ionothermalen Behandlungen in einer bikationischen IL (**E**) wurde auch anhand **K** und **L** untersucht. Dabei resultierten die neuen Verbindungen **22**, **26** und **28** mit bereits verwandten Anionenstrukturen, wobei insbesondere die Anionenausrichtung in **22** und **28** von den bislang bekannten abwichen. Damit gelang erstmals die erfolgreiche Transformation einer bikationischen IL in entsprechende Telluridomerkurat-basierten Salze.

Weiterhin ergaben Behandlungen von **M** Verbindungen mit diskreten Clustern mit komplexen Polytellurid-Einheiten wie in **33** und **34** — letztere stellt den bislang größten Te_4 -basierten Cluster dar. Besonders deutlich wurde dabei der Einfluss der funktionellen Gruppe innerhalb der IL-Alkylsubstituenten auf die Clusterstruktur: Der Einsatz einer alkenyl-substituierten IL ermöglichte die gezielte Darstellung von **34**, während die analoge alkyl-substituierte IL zur Bildung von **33** mit einem Te_3 -basiertem Cluster führte. Durch die ionothermale Behandlung

von **L** mit kurzkettingen di- und trialkylierten Substitutionsmustern des Imidazoliumkations konnten bereits bei Raumtemperatur bevorzugt Verbindungen mit eindimensionalen (in **35–41**) sowie erstmals auch zweidimensionalen (in **42** und **43**) anionische Polymerstrukturen erhalten werden, ohne den Einbau von Polytellurid-Einheiten in den Anionenstrukturen.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation gelang erstmals die Darstellung von Verbindungen mit ternären Telluridometallat-Clustern mittels ionothermalen Synthese. Während Reaktionen mit der Sb-basierten Ausgangsverbindung **Q** allein keine neuen Produkte lieferten, konnten in Kombination mit der Hg-basierten Ausgangsverbindung **K** und den Cd-basierten Ausgangsverbindungen **1** und **N** Verbindungen mit neuartigen Clustern in bislang unbekannten Elementkombinationen erhalten werden. Hierzu zählen die Verbindungen mit dem Anionentyp $[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{M}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]^{6-}$ (M = Hg: **46**, **47**; M = Cd: **49**) sowie eine Verbindung mit dem $[\{\text{SbTe}_3\}_3\text{Cd}_3\text{Te}_2]^{7-}$ -Cluster (**50**), die aufgrund des Fehlens von Polytellurid-Einheiten eine deutlich größere optische Bandlücke aufweist.

Erste Untersuchungen mit der Cd-basierten Ausgangsverbindung **1** in verschiedenen ILs und ohne Zusatz weiterer Additive haben das Potenzial zur Darstellung neuartiger Telluridocadmat-Verbindungen mit binären Anionenmotiven. Hierbei wurde **48** als Kondensationsprodukt von **1** identifiziert. Weitere Produkte wurden bislang nur spektroskopisch untersucht, jedoch nicht strukturell aufgeklärt.

Erstmals gelang auch die Synthese von Sn-basierten Verbindungen mit ternären Anionenstrukturen wie $[\text{MSnTe}_4]^{2-}$ (M = Hg: **45**; M = Cd: **51**, **52**). Eine Temperaturerhöhung in der Synthese von **52** führte zur Darstellung einer neuartigen Verbindung mit zweidimensionaler Anionenstruktur — $[\text{Cd}_3\text{Sn}_2\text{Te}_6(\text{Te}_2)]^{2-}$ (in **53**), einem gemischtvalenten, Sn-basierten Telluridocadmat, das über eine *in-situ*-Redoxreaktion gebildet wurde.

Insgesamt zeigen die vorgestellten Ergebnisse, dass sowohl die Wahl der in den Ionothermalbehandlungen eingesetzten Ausgangsverbindungen als auch die gezielte Variation der Imidazoliumkationen der ILs und die systematische Variation von Additiven entscheidende Parameter zur Synthese strukturell unterschiedlicher, derivatisierbarer Telluridometallat-Verbindungen mit binären und ternären Anionenstrukturen darstellen. Die resultierenden Reaktionsprodukte bieten durch ihre fein abstimmbaren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ein vielversprechendes Potenzial für zukünftige Anwendungen im Bereich optoelektronischer Materialien.

Ausblick:

Zukünftige Arbeiten könnten sich verstärkt auf die Synthese und Reaktivität weiterer bikationischer ILs konzentrieren. Während bisher lediglich Umsetzungen der IL **E** mit den Ausgangsverbindungen **K** und **L** untersucht wurden, erscheint die Erweiterung auf weitere Substanzen vielversprechend. Darüber hinaus könnte die Einführung trikationischer ILs des Typs $(C_mImC_nImC_oImC_p)[BF_4]_3$ einen neuen, bislang unerforschten Reaktionsraum eröffnen und das zugängliche Produktspektrum deutlich erweitern.

Auch Cd-basierten Ausgangsverbindungen (**1**, **2**, **N**...**P**) bieten weiteres Potenzial für systematische Untersuchungen in unterschiedlichen ILs. Insbesondere die Optimierung der Synthesebedingungen in Reaktionen von **1** mit $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($m = 1-4$) sollte weiterverfolgt werden, um eine gezielte Steuerung der Produktbildung zu ermöglichen.

Ein besonderes Augenmerk verdient zudem die quaternäre Ausgangsverbindung **3**, deren Reaktivität bislang nur in wenigen Reaktionen untersucht wurde. Erweiterte Studien mit unterschiedlichen ILs, Reaktionstemperaturen und -zeiten könnten hier zur Bildung von Verbindungen mit weiteren ternären Anionenstrukturen führen.

Weiterhin wäre eine detaillierte Untersuchung der Reaktivität von Mischreihen von Hg- bzw. Cd-basierten Ausgangsverbindungen mit der Sb-basierten Ausgangsverbindung **Q** als Additiv von Interesse. Die gezielte Variation des Mischungsverhältnisses sowie der IL — insbesondere variierende Alkylkettenlängen — könnte zur Bildung neuartiger Anionenmotive beitragen, da ein signifikanter Einfluss dieser Parameter festgestellt wurde.

Nicht zuletzt könnte die gezielte Synthese neuer ternärer und quaternärer Ausgangsverbindungen das Eduktspektrum für Ionothermalsynthesen deutlich erweitern. Deren Reaktivität sollte sowohl in Umsetzungen ohne Additive als auch in Kombination mit weiteren Substanzen eingehend untersucht werden, um neue, bislang nicht zugängliche Verbindungsklassen zu erschließen.

In Abbildung 131 sind die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse — in Anlehnung an die in Schema 4 illustrierten Aufgabenstellungen und Zielsetzungen — zusammenfassend dargestellt.

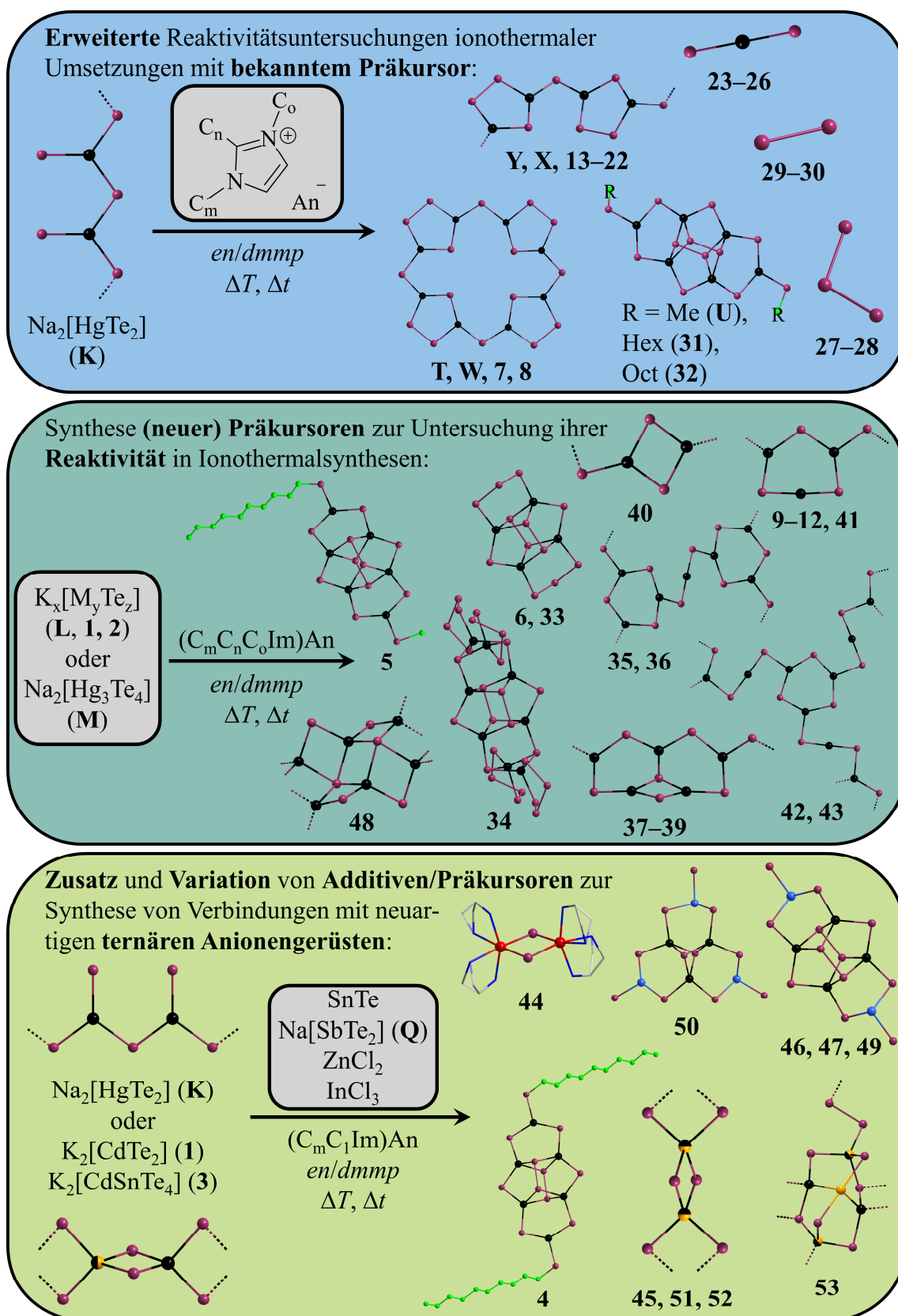


Abbildung 131: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und Kategorisierung dieser.

5. Summary and Outlook

This work is in the field of synthesizing novel crystalline compounds in imidazolium-based ionic liquids (ILs). A variety of novel compounds containing binary and ternary tellurido metalate anions were successfully synthesized using solid-state chemical or ionothermal synthesis techniques and comprehensively characterized.

First, the established $K_x[Cd_yCh_z]$ series ($Ch = S, Se$) was successfully expanded to include Te-based analogues — $K_x[Cd_yTe_z]$ (**1**, **2**, **N**⋯**P**). The previously unknown compounds **1** and **2** were presented in phase-pure form for the first time. For compounds **2** and **N**, which have the same composition but different structures, it was shown by specifically varying the reaction conditions that **2** is the kinetic product and **N**, which is known from the literature, is the thermodynamic product. There is a clear correlation between the Cd:Te ratio and the resulting structure: from dense 3D networks (e.g., CdTe; 1:1) to 2D (e.g., **O** or **N**; 3:4 or 2:3) and 1D (e.g., **1**; 1:2) to 0D structures (e.g., **P**, 1:4). Compound **2** was an exception, exhibiting an open 3D structure despite its low Cd:Te ratio (2:3).

The optical band gaps of compounds **1**, **2**, and **N**⋯**P** determined in this study were correlated with the structural dimensionality of the anions. In general, the optical band gap increases with decreasing dimensionality — a trend that has also been observed for analogous S and Se systems. In addition, the incorporation of Sn atoms into compound **1** allowed an analogous quaternary starting compound (**3**) to be synthesized and comprehensively characterized. This expanded the range of starting materials available for further ionothermal treatments.

Subsequently, the starting compounds $A_x[Hg_yTe_z]$, $K_x[Cd_yTe_z]$, and $K_2[CdSnTe_4]$ were extensively investigated as precursors for ionothermal treatments and reactions, varying the ILs, auxiliaries, and additives, and the resulting reaction products were comprehensively characterized.

In the ionothermal treatment of the Hg-based precursors **K**, **M**, and **L** with the ILs $(C_mC_lIm)[BF_4]$ ($m = 10–16$), whose cations carry long alkyl chains, the latter initially assumed a structure-directing function. In addition, changing the alkyl chain length also influenced the optical properties of the products.

Depending on the starting compound used, compounds with Te_2 -based (**T**, **W**, **4**, **5**, **7**, **8**), Te_3 -based (**6**) or anion structures without polytelluride units (**9–12**) were preferentially formed. The ILs significantly determined the orientation of the layers of anions in the resulting lamellar crystal structures and the interlayer spacing. By developing a suitable processing method,

several of these compounds (**T**, **W**, **7**, **8**, **10–12**) could be isolated in phase-pure form for the first time and characterized more comprehensively.

When using ILs with medium and short alkyl chains — $(C_mC_nC_o\text{Im})\text{An}$ ($m = 1\text{--}8$, $o = 1\text{--}2$, 6 ; $\text{An} = \text{Cl}, \text{Br}, [\text{MeOSO}_3], [\text{BF}_4]$) — with **K**, compounds with predominantly five-ring-based 1D polymer structures (**Y**, **X**, **13–22**) were formed. This demonstrated a high structural flexibility of the 1D $\{[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]^{2-}\}$ anion structure, which reacts strongly to the size and substitution pattern of the imidazolium cations. The anion structure — in particular the orientation of the five-membered ring chains relative to each other — has a clear influence on the optical band gap: helical arrangements lead to smaller optical band gaps, while zigzag arrangements lead to larger ones. In addition to these polymers, discrete anions such as $[\text{HgTe}_2]^{2-}$ (**23–26**) and isolated polytellurides such as Te_2^{2-} (**27**, **28**) and Te_3^{2-} (**29**, **30**) were also converted into corresponding salts — albeit with lower selectivity in the reactions.

Evidence of a hexyl group transfer in the cluster of compound **31** using the symmetrically substituted imidazolium cation $(C_6C_1C_6\text{Im})^+$ confirmed organic derivatizability — analogous to known alkylated clusters (e.g., in **U**, **4**, and **5**). Using **M** and $(C_8C_1\text{Im})[\text{BF}_4]$, it was also possible to produce a compound with an octylated cluster (**32**) for the first time.

An initial extension of ionothermal treatments in a bicationic IL (**E**) was also investigated using **K** and **L**. This resulted in the new compounds **22**, **26**, and **28** with already related anion structures, whereby the anion orientation in **22** and **28** in particular differed from those known to date. This marked the first successful transformation of a bicationic IL into corresponding tellurido mercurate-based salts.

Furthermore, treatments of **M** compounds with discrete clusters with complex polytelluride units, such as in **33** and **34**, resulted in the latter representing the largest Te_4 -based cluster to date. The influence of the functional group within the IL alkyl substituents on the cluster structure became particularly clear: the use of an alkenyl-substituted IL enabled the targeted preparation of **34**, while the analogous alkyl-substituted IL led to the formation of **33** with a Te_3 -based cluster. Through the ionothermal treatment of **L** with short-chain di- and trialkylated substitution patterns of the imidazolium cation, compounds with one-dimensional (in **35–41**) and, for the first time, two-dimensional (in **42** and **43**) anionic polymer structures were obtained at room temperature without the incorporation of polytelluride units into the anion structures.

As part of this thesis, compounds with ternary tellurido metalate clusters were synthesized for the first time using ionothermal synthesis. While reactions with the Sb-based starting compound **Q** alone did not yield any new products, combinations with the Hg-based starting compound **K**

and the Cd-based starting compounds **1** or **N** resulted in compounds with novel clusters in previously unknown element combinations. These include compounds with the anion type $[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{M}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]^{6-}$ (M = Hg: **46**, **47**; M = Cd: **49**) and a compound with the $[\{\text{SbTe}_3\}_3\text{Cd}_3\text{Te}_2]^{7-}$ cluster (**50**), which has a significantly larger optical band gap due to the absence of polytelluride units.

Initial investigations with the Cd-based starting compound **1** in various ILs and without the addition of further additives have demonstrated the potential for the formation of novel tellurido cadmate compounds with binary anion motifs. In this context, **48** was identified as a condensation product of **1**. Other products have so far only been investigated spectroscopically, but their structures have not yet been elucidated.

For the first time, Sn-based compounds with ternary anion structures such as $[\text{MSnTe}_4]^{2-}$ (M = Hg: **45**; M = Cd: **51**, **52**) were also successfully synthesized. An increase in temperature during the synthesis of **52** led to the formation of a novel compound with a two-dimensional anion structure — $[\text{Cd}_3\text{Sn}_2\text{Te}_6(\text{Te}_2)]^{2-}$ (in **53**), a mixed-valent, Sn-based tellurido cadmate formed via an *in situ* redox reaction.

Overall, the results presented show that the choice of starting compounds used in ionothermal treatments, the targeted variation of imidazolium cations in ILs, and the systematic variation of additives are decisive parameters for the synthesis of structurally different, derivatizable tellurido metalate compounds with binary and ternary anion structures. Due to their finely tunable structure-property relationships, the resulting reaction products offer promising potential for future applications in the field of optoelectronic materials

Outlook:

Future work could focus more on the synthesis and reactivity of other bicationic ILs. While only reactions of the IL **E** with the starting compounds **K** and **L** have been investigated so far, extending this to other substances appears promising. Furthermore, the introduction of tricationic ILs of the type $(\text{C}_m\text{ImC}_n\text{ImC}_o\text{ImC}_p)[\text{BF}_4]_3$ could open up a new, previously unexplored reaction space and significantly expand the accessible product spectrum.

Cd-based starting compounds (**1**, **2**, **N**...**P**) also offer further potential for systematic investigations in different ILs. In particular, the optimization of the synthesis conditions in reactions of **1** with $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ ($m = 1-4$) should be pursued further to enable targeted control of product formation.

Special attention should also be paid to the quaternary starting compound **3**, whose reactivity has so far only been investigated in a few reactions. Further studies with different ILs, reaction temperatures, and reaction times could lead to the formation of compounds with additional ternary anion structures.

Furthermore, a detailed investigation of the reactivity of mixed series of Hg- or Cd-based starting compounds with the Sb-based starting compound **Q** as an additive would be of interest. The targeted variation of the mixing ratio and the IL — in particular varying alkyl chain lengths — could contribute to the formation of novel anion motifs, as a significant influence of these parameters has been observed.

Last but not least, the targeted synthesis of new ternary and quaternary starting compounds could significantly expand the range of starting materials for ionothermal synthesis. Their reactivity should be thoroughly investigated both in reactions without additives and in combination with other substances in order to open up new, previously inaccessible classes of compounds.

Abbildung 132 summarizes the results achieved in this work, based on the tasks and objectives illustrated in Schema 4.

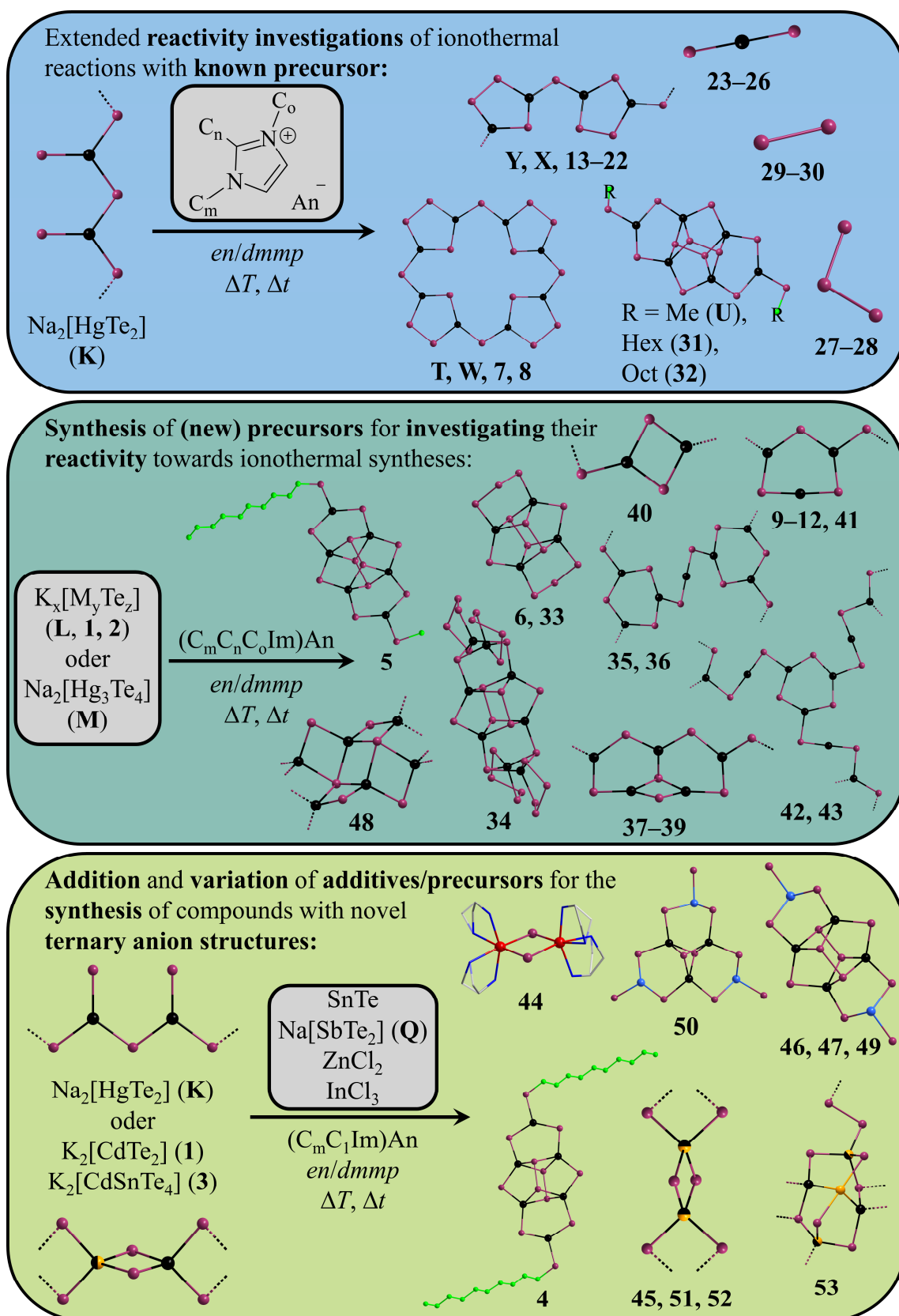


Abbildung 132: Overview of the results achieved in this work and their categorization.

6. Experimenteller Teil

6.1 Methoden

6.1.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Sofern nicht anders vermerkt, wurden sämtliche Reaktionen aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Oxidation unter trockener Ar-Atmosphäre durchgeführt. Dabei kamen die etablierten SCHLENK-Schutzgastechniken^[307] sowie *Glovebox*-Techniken (Typ: *UNIlab Plus MB-10 compact*, Firma: MBRAUN) zum Einsatz. Das erforderliche Vakuum (max. $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde mit einer Drehschieberölpumpe des Typs *DUO 5M* (Firma: PFEIFFER) erzeugt.

Die für die Reaktionen verwendeten Chemikalien stammen von den Firmen *Sigma-Aldrich*, *Fischer Scientific*, *Alfa Aesar*, *TCI*, *J&K Scientific GmbH*, *Merck KGaA*, *BLDpharm* oder *aber GmbH*. Ausgangsverbindungen für die Ionothermalsynthesen waren entweder bereits in der AG DEHNEN vorhanden oder wurden eigens synthetisiert. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle eingesetzten Chemikalien ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Jegliche ILs, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, wurde vor der Verwendung mindestens 16 h lang bei 140 °C *in vacuo* getrocknet und anschließend in die *Glovebox* überführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorgaben absolutiert^[308] und unter Ar-Atmosphäre über Molekularsiebe (Porengröße 3 Å oder 4 Å) gelagert.

6.1.2 Allgemeine Vorgehensweise der Festkörperreaktionen

Die Festkörperreaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, nach einem einheitlichen Verfahren durchgeführt. Die Reaktanden wurden unter Schutzgasatmosphäre in einer *Glovebox* innig miteinander vermengt, in eine Kieselglasampulle überführt und luftdicht verschlossen. Anschließend wurde die Ampulle nach dem Ausschleusen erneut unter Schutzgas an die SCHLENK-line angeschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst mit einem Heißluftföhn schrittweise auf ca. 600 °C erhitzt (4 min auf Stufe 5, anschließend 3 min auf Stufe 10 und weitere 3 min auf Stufe 15) und anschließend mit einem O₂-Propangasbrenners bis zur homogenen Schmelze gebracht (5–10 min), wobei abwechselnd von beiden Seiten erhitzt wurde, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erreichen. Danach erfolgte ein kontrolliertes, stufenweises Abkühlen auf Raumtemperatur mit dem Heißluftföhn. Das

erhaltene Produkt wurde in der *Glovebox* durch Zerschneiden der Ampulle gewonnen, von Glassplittern befreit und zu einem feinen Pulver vermahlen.

6.1.3 Allgemeine Vorgehensweise der solvothermalen Umkristallisation

Für die Solvothermalreaktionen wurden die Reaktanden zunächst in einem Rollrandgläschen sorgfältig vermischt und mit 2 mL des entsprechenden Lösungsmittels versetzt – in der Regel *en*. Das Gläschen wurde anschließend in eine teflonbeschichtete Hülle eingesetzt, in einen Stahlautoklaven überführt und luftdicht verschlossen. Die Reaktionsmischung wurde für 4 Tage bei 140 °C erhitzt und danach über mehrere Stunden kontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das verwendete Lösungsmittel der erhaltenen Suspension dekantiert, der verbleibende Rückstand zunächst mit 2 mL MeCN und danach mit 2 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach dem Dekantieren der Waschlösungen wurde der erhaltene Feststoff getrocknet und die darin befindlichen Kristalle mechanisch für Folgeanalysen sortiert.

6.1.4 Allgemeine Vorgehensweise der Ionothermalreaktionen

Die Ionothermalsynthesen wurden in selbstgefertigten Borosilikatglasampullen (*DIN ISO 3585*, *DURAN*[®]; Außendurchmesser: 1 cm, Innendurchmesser: 0.7 cm, Länge: 25 cm, Wandstärke: 1.50 mm, Fassungsvermögen ~7 mL) durchgeführt. In einer *Glovebox* wurden die Reaktanden unter Schutzgasatmosphäre in folgender Reihenfolge vorgelegt: Ausgangsverbindungen bzw. Präkursoren, ggf. Additiv, IL oder IL-Gemische und schließlich das Auxiliar. Anschließend wurde die Ampulle mit einem *Quickfit*-Schutzgasaufsatz verschlossen, ausgeschleust, mit flüssigem Stickstoff (–196 °C) gekühlt und an der *SCHLENK-line* auf mindestens $5.00 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Danach erfolgte das Abschmelzen mittels eines Kartuschengasbrenners (Butan:Propan-Gasgemisch, 70:30). Die anschließenden Ionothermalreaktionen erfolgten in einem programmierbaren Ofen über 20 h bei Temperaturen zwischen 40 °C und 140 °C. Je nach Ansatz wurden spezifische Heiz- und Abkühlprogramme angewendet. In Einzelfällen wurden die dicht verschlossenen Ampullen lediglich bei Raumtemperatur gelagert.

6.1.5 Analytikmethoden

Lichtmikroskopie:

Zum Mikroskopieren der Kristalle stand ein Mikroskop des Typs *SteREO Discovery.V8* (Firma: ZEISS) mit 50.4-facher Vergrößerung und Polfilter sowie ein weiteres des Typs *SZX2-ZB10*

(Firma: OLYMPUS) zur Verfügung. Bei beiden Mikroskopen konnten Proben mit Auf- und Durchlicht untersucht werden. Die Bildaufnahme von den Kristallen erfolgte an dem Mikroskop des Typs *SteREO Discovery.V8* (Firma: ZEISS) durch eine *AxioCam MRc 5* mit Kameraadapter *60N-C 2/3* “0.63x.

Einkristall-Röntgendiffraktometrie (SC-XRD):

Die Messungen von Einkristallen erfolgte an folgenden Geräten: *IPDS 2/2T* (Firma: STOE), *D8 Quest* (Firma: BRUKER), *StadiVari* (Firma: STOE) und *StadVari Metal Jet* mit einer Ga-reichen Legierung (Firma: STOE) gemessen. Die Messungen wurden eigenständig, teilweise in Kooperation mit arbeitskreisinternen Mitarbeitern (ZHOU WU, JULIA RIENMÜLLER, BERTRAM PETERS) oder durch Servicemessungen von SERGEI IVLEV, RADOSTAN RIEDEL und DIETER FENSKE durchgeführt. Für die Messungen und Zellbestimmungen wurde als Strahlungsquelle Mo- K_{α} (*Xenocs Microfocus Source*, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; *IPDS 2/2T* oder *Incoatec Microfocus Source*, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; *D8 Quest*) mit einem Detektor des Typs *Photon 100* (CMOS), Cu- K_{α} (*Xenocs Microfocus Source*, $\lambda = 1.5186 \text{ \AA}$; *StadiVari*) mit einem Detektor des Typs *Pilatus 300K* (Firma: DECTRIS) und Ga- K_{α} (*Xenocs Microfocus Source*, $\lambda = 1,34143 \text{ \AA}$; *StadiVari Ga-Jet*) mit einem Detektor des Typs *Pilatus 300K* (Firma: DECTRIS) verwendet. Bei den Messungen wurden die Kristalle durch ein Kühlsystem (Firma: OXFORD-CRYOSYSTEMS) auf 100–180 K abgekühlt oder durch Deaktivierung des Kühlsystems Raumtemperaturmessungen durchgeführt. Zur Verfeinerung der Kristallstrukturen im Festkörper wurden die Programme *X-Area* v2.1 (Firma: STOE), *APEX4* v2021.10-0 (Firma: BRUKER), *ShelX97*, *ShelXT15*, *ShelXL15*, *XPREP*, *Olex2* v1.5 (Firma: OLEXSYS), and *PLATON* v90522 verwendet.^[309–311] Die Verfeinerungen der Kristallstrukturen im Festkörper wurden eigenständig oder in Zusammenarbeit mit arbeitskreisinternen Mitarbeitern (ZHOU WU, JULIA RIENMÜLLER) vorgenommen. Das Programm *Diamond* v4.5.3 (Firma: CRYSTAL IMPACT) wurde zur Darstellung von Kristallstrukturen im Festkörper der gemessenen Einkristalle genutzt.^[1]

Röntgenpulverdiffraktometrie (P-XRD):

Die Präparation der Pulverproben erfolgte in der *Glovebox*, indem eine kleine Menge an Kristallen/Pulvern der jeweiligen Verbindungen auf einem Haftklebestreifen *Scotch-TapeTM* (Firma: 3M) dicht verschlossen und auf einem Transmissions-Träger eingespannt oder in ein Markröhrchen (Außendurchmesser: 3, 5 oder 7 mm) mit Wachs verdichtet wurde. Der Transmissions-Träger wurde anschließend in einem dicht verschlossenen Behälter (*Shuttle*)

zum Messgerät gebracht, um die Verweildauer an Luft zu minimieren. Somit beschränkt sich die Verweildauer der Proben an Luft auf 5–10 s bis zur Messung. Die max. Messdauer betrug 20–25 min für Transmissions-Proben und 90 min für Markröhrchen-Messungen. Die gemessenen Pulverproben wurden bei Raumtemperatur in Transmission (*Scotch-Tape*TM-Messung) oder in der DEBYE-SCHERRER-Geometrie (Markröhrchen-Messung) auf einem Diffraktometer des Typs *StadiMP* oder *StadiP* (Firma: STOE) mit hochempfindlichem Mythen-Detektor und gebogenen fokussierenden Monochromator gemessen. Als Strahlenquelle wurde Cu- K_{α} ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) oder Mo- K_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet. Zur Auswertung der Diffraktogramme diente das Programm *WinXPOW* v3.11 (Firma: STOE). Die Messungen wurden eigenständig durchgeführt. Die Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte mithilfe von *OriginPro2023* v10.0.0.154 (Firma: ORIGINLAB CORPORATION).

Mikro-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (μ -XRF-Spektroskopie):

Die μ -XRF-Messungen wurden zumeist an Kristallen, welche mit geringen Mengen NVH-Immersionsöl auf einem μ -XRF inaktiven Probehalter fixiert wurden, an einem *M4 Tornado* (Firma: BRUKER) oder *XGT9000* (Firma: HORIBA) durchgeführt. Beide sind mit einer Rh-Target-Röntgenröhre, einer Kapillaroptik und einem Si-Driftdetektoren ausgestattet. Die Messungen wurden, sofern nicht anders angegeben, bei verringertem Druck durchgeführt. Die emittierten Fluoreszenzphotonen wurden mit einer Erfassungszeit von 180–240 s detektiert. Die Quantifizierung der Elemente erfolgt durch Dekonvolution der Spektren, basierend auf deren elementspezifischen K_{α} - und K_{β} - oder L_{α} - und L_{β} -Röntgenlinien. Die Messungen und Auswertungen erfolgten eigenständig.

Ultraviolett-Visible-Spektroskopie (UV-Vis-Spektroskopie):

Die UV-Vis-Spektren wurden entweder an einem *Cary 5000* UV-Vis-NIR-Spektrometer (Firma: VARIAN) im Bereich von 1000–300 nm im Messmodus der diffusen Reflexion unter Verwendung eines *Praying Mantis Accessory* (Firma: HARRICK) durchgeführt oder mit einem *Cary 5000* UV-Vis-NIR-Spektralphotometer (Firma: AGILENT) mit Integrationskugel im Bereich 1800–300 nm im Messmodus der Absorbanz aufgezeichnet. Dabei wurden die gemessenen Proben in Immersionsöl entweder auf einen Teflonstempel (*Praying Mantis Accessory*) gesetzt oder in NVH-Immersionsöl suspendiert und zwischen zwei Kieselglasplatten verrieben. Die Messungen und Auswertungen erfolgten eigenständig. Die optische Bandlücke wurde aus den jeweiligen UV-Vis-Spektren durch lineare Extrapolationen bestimmt. Hierzu wurden sowohl der flach verlaufende Bereich niedrigerer Energien als auch

die darauffolgende ansteigende Flanke im Absorptionsspektrum berücksichtigt, jeweils in den annähernd geringsten bzw. höchsten Steigungsbereichen. Der Schnittpunkt der beiden linearen Regressionen definiert die optische Bandlücke. Abhängig von der gewählten Extrapolation können geringe Abweichungen auftreten, die in der Regel einen Ungenauigkeitsbereich von etwa ± 0.01 eV abdecken. Die Rohdaten wurden mit *OriginPro2023 v10.0.0.154* (Firma: ORIGINLAB CORPORATION) verarbeitet. TAUC-Plots wurden unter Verwendung der KUBELKA-MUNK-Funktion $(F(R_\infty)h\nu)^{1/\gamma}$ erstellt, wobei γ die Übergangsart beschreibt ($\gamma = 0.5$: direkt erlaubter Übergang; $\gamma = 2$: indirekt erlaubter Übergang).^[289–291]

Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS):

Alle Massenspektren wurden mit einem *Orbitrap Exploris 240* (Firma: THERMOFISHER SCIENTIFIC) Massenspektrometer mit Biopharma-Option im negativen (ESI(–)) und positiven Ionenmodus (ESI(+)) aufgezeichnet. Kleine Mengen an Kristallen oder Pulver jeder Verbindung wurden in absolutiertem DMF gelöst und über einen Spritzenfilter filtriert, um eine klare Lösung zu erhalten. Alle Kapillaren innerhalb des Systems wurden 1 h vor und mindestens 5 min zwischen den Messungen mit trockenem DMF gewaschen, um Zersetzungsreaktionen und daraus resultierende Verstopfungen zu vermeiden. Die Lösungen wurden mit einer gasdichten 250 μ L Hamilton-Spritze mittels Spritzenpumpeninfusion in das Spektrometer injiziert. Die Messungen wurden optimiert, um die besten und höchsten Ergebnisse in Bezug auf die Intensität zu erzielen, weshalb die Gesamtspektren der einzelnen Verbindungen manchmal ein unterschiedliches Erscheinungsbild der Signale und Fragmentierungen aufweisen. Die folgenden ESI-Parameter wurden verwendet: Sprühspannung: 3.6 kV, Kapillartemperatur: 290 °C, Hüllgas: 45, Spülgas: 0, Hilfsgas: 40. Die Messungen der Massespektren wurden von FRANZISKA GANSLMAIER durchgeführt. Die Darstellung der Massespektren erfolgte mithilfe von *OriginPro2023 v10.0.0.154* (Firma: ORIGINLAB CORPORATION).

Raman-Spektroskopie:

Die Raman-Spektren wurden mit einem *inVia* (Firma: RENISHAW) Raman-Mikroskop aufgenommen. Zur Ausrichtung/Zentrierung der Probe wurde ein 20-faches Objektiv verwendet. Die Anregungswellenlänge betrug 532 nm, und die Messungen wurden mit einer Laserleistung von 1% durchgeführt. Die Probe wurde dreimal für 60 s bestrahlt und die einzelnen gemessenen Spektren wurden zu einem Gesamtspektrum zusammengefasst. Die Messungen und Auswertungen erfolgten eigenständig. Die Rohdaten wurden mit

OriginPro2023 v10.0.0.154 (Firma: ORIGINLAB CORPORATION) verarbeitet. Die Intensitäten der durchgelassenen Banden werden wie folgt angegeben: vw (sehr schwach), w (schwach), m (mittel), s (stark), vs (sehr stark) und br (breit).

Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie):

Die IR-Spektren wurden mit einem *ALPHA II* (Firma: BRUKER) FT-IR-Spektrometer mit einer ATR-Platin-Messeinheit aufgezeichnet. Die Messungen und Auswertungen erfolgten eigenständig. Die Rohdaten wurden mit *OriginPro2023 v10.0.0.154* (Firma: ORIGINLAB CORPORATION) verarbeitet. Die Intensitäten der durchgelassenen Banden werden wie folgt angegeben: vw (sehr schwach), w (schwach), m (mittel), s (stark), vs (sehr stark) und br (breit).

Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie):

Die Messungen der Kernresonanzspektren wurden alle auf Geräten der Firma BRUKER aufgenommen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -Breitband-entkoppelt aufgenommen. Für die Messung der ^1H - und ^{13}C -Kerne wurde das Gerät *AV II 300 MHz* (Automation) verwendet. Das *AV II 300 MHz* (Automation) ist mit einem *Dual $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$* Probenkopf und einem Probenwechsler *SampleXpress* versehen. Die Messungen erfolgten bei 300 K unter Verwendung eines SiMe_4 -Standards. Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei einer elektromagnetischen Resonanzfrequenz von 300 MHz aufgenommen und die ^{13}C -NMR-Spektren bei 75 MHz. Auftretende Multiplizitäten sind nach den folgenden Abkürzungen angegeben und sind gegebenenfalls kombiniert: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), qa (Quartett), qi (Quintett), m (Multiplett) und br (breites Signal). Kopplungen zwischen zwei Kernen *A* und *B* über *n* Bindungen sind wie folgt angegeben: $^nJ_{AB} = X \text{ Hz}$. Zur Auswertung, sowie zur Darstellung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde das Programm *MestReNova v9.0.1-13254* (Firma: MESTRELAB RESEARCH S.L.) verwendet.^[312] Dabei wurde jedes Spektrum auf das jeweils verwendete deuterierte Lösungsmittel (CD_3CN , D_2O , CDCl_3) kalibriert, um vergleichend die Resonanzsignale zuordnen zu können.

Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie (EIS):

Die Probenvorbereitung wurde in einer mit Argon gefüllten *Glovebox* (Firma: MBRAUN, $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$) durchgeführt. Die Proben wurden unter Anwendung eines Drucks von 389 MPa für 5 min in einer Hydraulikpresse (Firma: P/O/WEBER) mit polierten Edelstahlmatrizen zu Pellets mit einem Durchmesser von 6 mm gepresst. Die Dicke der Pellets wurde mit einem Mikrometer-Messschieber (Firma: MITUTOYO) bestimmt. Anschließend wurden die Pellets mit einem Sputter-Coater (Firma: 108AUTO) auf beiden Seiten mit

Platinelektroden beschichtet, um einen besseren elektrischen Kontakt zu erzielen. Die Pellets wurden in eine selbstgebaute Zwei-Elektroden-Messvorrichtung gelegt und luftdicht verschlossen. Die Wechselstromimpedanzmessungen wurden mit einem *Alpha-AK-Impedanzanalysator* (Firma: NOVOCONTROL) in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 0.1 Hz mit einer Wechselspannung von 10 mV_{rms} aufgezeichnet. Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 30 °C und 5 °C durchgeführt, wobei die Temperatur durch das *Novocontrol Quatro Cryosystem* geregelt wurde. Die maximale Abweichung der Temperatur vom Nennwert betrug ± 0.1 °C. Zusätzlich wurde ein Impedanzspektrum in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 0.001 Hz mit einer Wechselspannung von 10 mV_{rms} bei 30 °C für die Verbindungen **W** und **7** und bei 40 °C für die Verbindung **8** aufgenommen. Die erhaltenen Impedanzspektren wurden mit der Impedanzanalyse-Software *RelaxIS* (Firma: RHD INSTRUMENTS) angepasst. Die Messungen und Auswertungen der Impedanzspektren erfolgten durch VANESSA MIB. Die graphische Auftragung der resultierenden Spektren wurde mithilfe von *OriginPro2023 v10.0.0.154* (Firma: ORIGINLAB CORPORATION) angefertigt.

Dynamic Light Scattering (DLS):

Für die DLS-Messung wurde ein DynaPro NanoStar-Gerät (Firma: WYATT TECHNOLOGY) verwendet. Zur Probenvorbereitung wurden einige Kristalle oder wenige Milligramm an Pulver, der zu vermessenen Proben, unter inerten Bedingungen in absolutiertem DMF in hoher Konzentration gelöst und über einen Spritzenfilter filtriert, um ungelöste Partikel zu entfernen. Für die Untersuchung wurden drei bis vier Tropfen der filtrierten Lösungen verwendet, nachdem diese vor den Messungen 1 min lang bei 25 °C im Gerät equilibriert worden waren. Der Dynals-Algorithmus wurde verwendet, um die Größenverteilungen aus den gemessenen Autokorrelationsfunktionen zu berechnen;^[313] die Ergebnisse werden als Zahlenplots dargestellt. Die graphische Auftragung der resultierenden Autokorrelationsdiagramme wurde mithilfe von *OriginPro2023 v10.0.0.154* (Firma: ORIGINLAB CORPORATION) angefertigt.

Thermogravimetrische Analyse und Dynamische Differenzkalometrie (TGA-DSC):

Die TGA-DSC-Diagramme wurden mit Gerät des Typs *Setaram* (Firma: SENSYS EVO), welches in einer mit Argon gefüllten *Glovebox* (Firma: MBRAUN, O₂ < 1 ppm, H₂O < 1 ppm) stand, aufgezeichnet. Zur Probenvorbereitung wurden wenige Milligramm (10–20 mg) der Verbindungen in einem vorher austarierten und leergemessenen Korundtiegel befüllt sowie an der Geräteaufhängung angebracht. Die Messungen wurden im Bereich von 30–700 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt. Anschließend wurde die Probe mit einer Abkühlrate

von 20 K/min wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Messungen der TGA-DSC Diagramme erfolgte entweder in Zusammenarbeit mit SIBYLLE RIEDEL und CHRISTIAN BÄUCKER oder erfolgten eigenständig unter deren Anleitung und die Auswertung der Diagramme erfolgte eigenständig. Die graphische Auftragung der resultierenden TGA-DSC-Diagramme wurde mithilfe von *OriginPro2023* v10.0.0.154 (Firma: ORIGINLAB CORPORATION) angefertigt.

Temperaturabhängige UV-Vis-Spektroskopie:

Zur Untersuchung der temperaturabhängigen Absorptionskanten der Verbindungen wurden die Proben jeweils als Polyethylenpellets präpariert. Hierzu wurde in einer *Glovebox* (Firma: MBRAUN, $O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) eine geringe Menge der jeweiligen Probe mit 20 mg Polyethylenpulver in einem Mörser homogen verrieben und anschließend in einer selbstgebauten Pelletpresse zu Pellets gepresst (6 mm Durchmesser, 1 mm Dicke). Diese Pellets wurden in einer eigens gefertigten Probenhalterung platziert und anschließend an eine Kupferhalterung montiert. Die Kupferhalterung besitzt ein Loch, dessen Größe dem Pelletdurchmesser entspricht. Hinter diesem Loch befindet sich eine Photodiode (Firma: HAMAMATSU), mit einem spektralen Bereich von 250–1100 nm. Diese Kupferhalterung wurde an den Kühlkörper eines *closed-cycle* Kryostats (*PT-403*, Firma: CRYOMECH) montiert mit welchem in einem Temperaturbereich von 3–295 K gearbeitet werden kann. Nach Anbringen einer Abdeckkappe mit Quarzfenstern wurde das System unter Vakuum (10^{-6} mbar) gesetzt und auf 3 K abgekühlt. Für eine typische Messung der temperaturabhängigen Absorptionskanten wurde das Kryostat in der Probenkammer eines modular aufgebaute Fluoreszenzspektrometers (*Fluorolog FL3-22*, Firma: HORIBA JOBIN YVON IBH LTD) platziert. Als Lichtquelle wurde eine 250 W Wolfram-Halogenlampe (*LSH-A270*, Firma: HORIBA, 24 V Spannung) verwendet, wobei der spektrale Bereich von 350–1150 nm der Emission mit diesem Aufbau verwendbar ist. Das Anregungslicht durchläuft in diesem Versuchsaufbau zuerst das Probenpellet und das transmittierende Licht gelangt anschließend an die Photodiode. Die Intensität des transmittierten Lichts wird durch die Intensität des Lichts ohne Probe geteilt und in Abhängigkeit der Wellenlänge angegeben, woraus sich das Transmissionsspektrum ergibt. Die Messungen der Spektren erfolgten schrittweise, ausgehend von 3 K, in 50 K-Intervallen bis zur Endtemperatur von 295 K. Die Absorptionskanten wurde durch lineare Extrapolation der ansteigenden Flanke im Transmissionsspektrum bestimmt. Dazu wurde im nahezu linearen Bereich des Flankenanstiegs eine Gerade angepasst und der Schnittpunkt dieser Geraden mit

der x -Achse als Absorptionskante definiert. Zuletzt wurden die Energien der Absorptionskanten (in eV) nach der Funktion von O'DONNELL und CHEN angepasst:

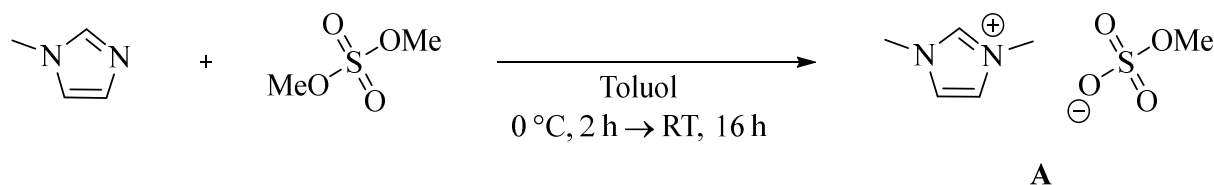
$$E_{\text{Gap}}(T) = E_{\text{Gap}}(0) - S \cdot \langle \hbar\omega \rangle \cdot [\coth(\langle \hbar\omega \rangle / 2kT) - 1].^{[314]}$$

$E_{\text{Gap}}(0)$ entspricht der Energie der optischen Bandlücke bei 0 K, S ist eine dimensionslose Kopplungskonstante die die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung charakterisiert und $\langle \hbar\omega \rangle$ entspricht der mittleren Phononenergie. Ursprünglich wurde diese Anpassungsfunktion verwendet, um die Temperaturabhängigkeit von optischen Halbleiterbandlücken zu beschreiben. Eine Anwendung für die hier vermessenen Verbindungen könnte ebenfalls sinnvoll sein. Die durchschnittliche Phononenenergie wurde in cm^{-1} umgerechnet. Die Werte von 107 cm^{-1} bis 180 cm^{-1} könnten im Bereich von Streckungsvibrationen der Strukturen mit schweren Atomen und relativ schwachen Bindungsenergien liegen.

Die Messungen und Auswertungen der Spektren erfolgten durch DOMINIK GRAF. Die graphische Auftragung der resultierenden Spektren wurde mithilfe von *OriginPro2023* v10.0.0.154 (Firma: ORIGINLAB CORPORATION) angefertigt.

6.2 Synthesen der Ionischen Flüssigkeiten (A–E)

6.2.1 Synthese von $(\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{MeOSO}_3]$ (A)



Schema 26: Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{MeOSO}_3]$ (A).

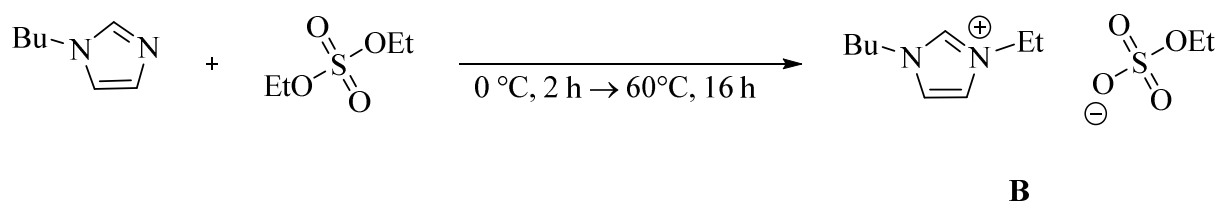
Zu einer auf 0 °C vorgekühlten Lösung aus 8.30 mL (0.11 mol, 1.10 eq.) 1-Methylimidazol in 40 mL Toluol wurde unter ständigem Rühren eine Lösung von 9.50 mL (0.10 mol, 1.00 eq.) Dimethylsulfat in 20 mL Toluol langsam tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zunächst für zwei Stunden bei 0 °C temperiert und anschließend für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion bildete sich ein Zweiphasensystem, bestehend aus einer oberen Toluol-Phase und einer unteren Phase, die das Produkt (IL) enthielt. Die Toluol-haltige Phase wurde vorsichtig dekantiert. Die verbleibende IL-Phase wurde viermal mit jeweils 20 mL Ethylacetat (EtOAc) gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen. Die resultierende farblose bis gelbliche, viskose Flüssigkeit wurde anschließend für

48 h bei 100 °C *in vacuo* getrocknet. Nach dem Abkühlen kristallisierte die Verbindung **A** langsam aus und konnte als farbloser Feststoff isoliert werden. Verbindung **A** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN , 300 K, SiMe_4 -Standard): δ = 3.51 (s, 3H, CH_3), 3.83 (s, 3H, CH_3), 3.84 (s, 3H, CH_3), 7.39 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.70 Hz, 2H, CH_{Ar}), 8.76 (s, 1H, CH_{Ar}) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN , 300 K, SiMe_4 -Standard): δ = 36.7 (s, 1C, CH_3), 54.1 (s, 2C, CH_3), 124.5 (s, 2C, CH_{Ar}), 138.3 (s, 1C, CH_{Ar}) ppm.

6.2.2 Synthese von $(\text{C}_4\text{C}_2\text{Im})[\text{EtOSO}_3]$ (**B**)

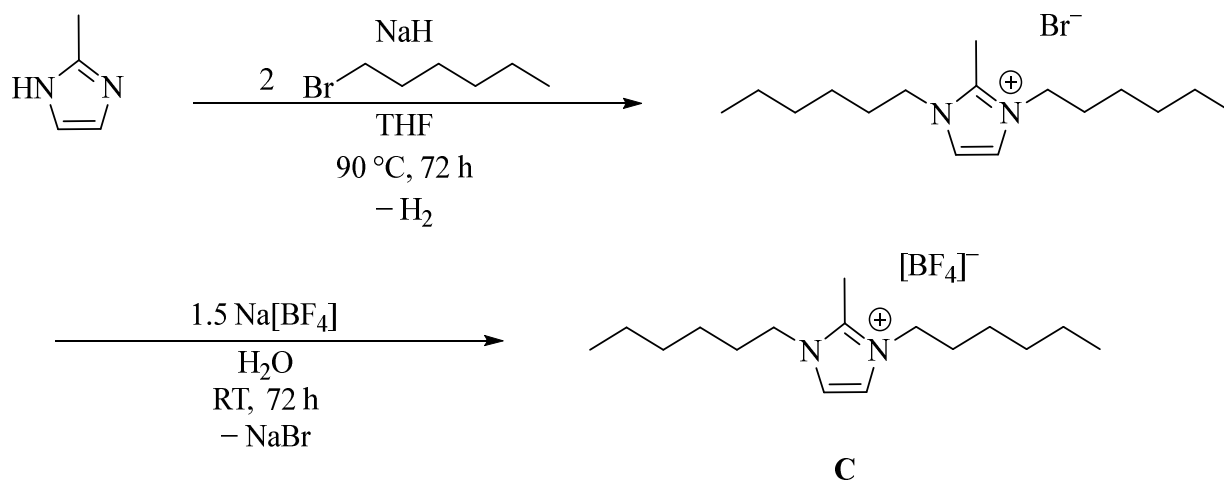


Schema 27: Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_2\text{Im})[\text{EtOSO}_3]$ (**B**).

6.90 mL (52.5 mmol, 1.05 *eq.*) 1-Butylimidazol wurden auf 0 °C vorgekühlt, anschließend wurde unter ständigem Rühren 6.50 mL (50.0 mmol, 1.00 *eq.*) Diethylsulfat langsam tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst zwei Stunden bei 0 °C temperiert und im Anschluss für 16 h bei 60 °C erhitzt. Die entstandene viskose Flüssigkeit wurde anschließend zweimal mit jeweils 50 mL EtOAc gewaschen. Nach Entfernung der organischen Verunreinigungen wurde das farblose, viskose Produkt für 16 h bei 100 °C *in vacuo* getrocknet. Die erhaltene Verbindung **B** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K, SiMe_4 -Standard): δ = 0.83 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.40 Hz, 3H, CH_3), 1.13–1.21 (m, 3H, CH_3), 1.27 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 15.2, 7.50 Hz, 2H, CH_2), 1.46 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.70, 6.90 Hz, 3H, CH_3), 1.74–1.83 (m, 2H, CH_2), 3.98 (qa, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.16 Hz, 2H, CH_2), 4.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.40 Hz, 2H, CH_2), 4.24 (qa, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.40 Hz, 2H, CH_2), 7.42 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.80 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.52 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.80 Hz, 1H, CH_{Ar}), 9.47 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.50 Hz, 1H, CH_{Ar}) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K, SiMe_4 -Standard): δ = 13.3 (s, 1C, CH_3), 15.1 (s, 1C, CH_3), 15.5 (s, 1C, CH_2), 19.3 (s, 1C, CH_2), 32.0 (s, 1C, CH_2), 45.0 (s, 1C, CH_3), 49.6 (s, 1C, CH_2), 63.0 (s, 1C, CH_2), 122.2 (s, 1C, CH_{Ar}), 122.4 (s, 1C, CH_{Ar}), 136.4 (s, 1C, CH_{Ar}) ppm.

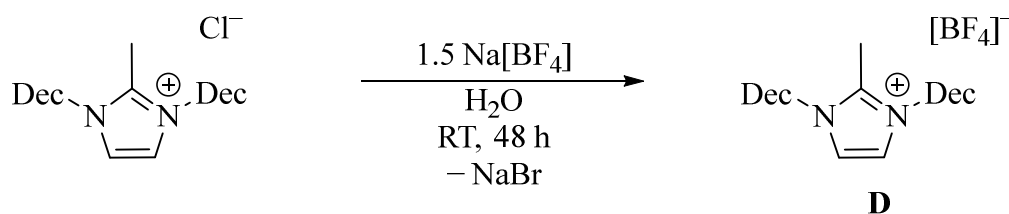
6.2.3 Synthese von $(C_6C_1C_6Im)[BF_4]$ (C)**Schema 28:** Syntheseweg zur Darstellung von $(C_6C_1C_6Im)[BF_4]$ (C).

Zu einer auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ vorgekühlten Lösung von 2.92 g (35.56 mmol, 1.00 eq.) 2-Methylimidazol in 110 mL absolutiertem THF wurden portionsweise 0.88 g (36.68 mmol, 1.03 eq.) NaH unter Eisbadkühlung zugegeben. Die entstandene Suspension wurde unter Kühlung weitere 30 min gerührt und anschließend für 16 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Die gelblich-trübe Suspension wurde dann tropfenweise mit 5.30 mL (37.86 mmol, 1.06 eq.) 1-Bromhexan versetzt und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert, um das ausgefallene NaBr zu entfernen. Zum Filtrat wurden erneut 5.30 mL (37.86 mmol, 1.06 eq.) 1-Bromhexan tropfenweise zugegeben, und die Reaktionslösung wurde für 72 h unter Rückfluss bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die entstandene trüb-gelbe Lösung fünfmal mit jeweils 50 mL *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck eingedampft. Es resultierten 3.10 g (9.36 mmol, 26% Ausbeute) einer gelblich-viskosen Flüssigkeit der Zwischenverbindung $(C_6C_1C_6Im)Br$. Für die Salzmetathese wurden 3.10 g (9.36 mmol, 1.00 eq.) $(C_6C_1C_6Im)Br$ in 10 mL H_2O gelöst und portionsweise mit einer warmen Lösung aus 2.03 g (18.50 mmol, 1.50 eq.) $Na[BF_4]$ in 10 mL H_2O versetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein Zweiphasensystem ausbildete (obere Phase = farblose, wässrige Phase; untere Phase = rötliche IL-Phase). Die IL wurde fünfmal mit jeweils 50 mL DCM extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand weiter getrocknet. Es resultierten 2.91 g (8.61 mmol, 92% Ausbeute) einer rötlich-viskosen Flüssigkeit. Die erhaltene Verbindung C wurde mittels 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 300 K, SiMe₄-Standard): δ = 0.89 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.05 Hz, CH₃), 1.09–1.55 (m, 12H, CH₂), 1.75 (qi, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.36 Hz, 14.82 Hz, 4H, CH₂), 2.52 (s, 3H, CH₃), 4.03 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.50 Hz, 4H, CH₂), 7.31 (s, 2H, CH_{Ar}) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN, 300 K, SiMe₄-Standard): δ = 10.1 (s, 1C, CH₃), 14.3 (s, 2C, CH₃), 23.2 (s, 2C, CH₂), 26.5 (s, 2C, CH₂), 30.2 (s, 2C, CH₂), 31.9 (s, 2C, CH₂), 49.1 (s, 2C, CH₂), 122.1 (s, 2C, CH_{Ar}), 144.8 (s, 1C, CH_{Ar}) ppm.

6.2.4 Synthese von (C₁₀C₁C₁₀Im)[BF₄] (**D**)

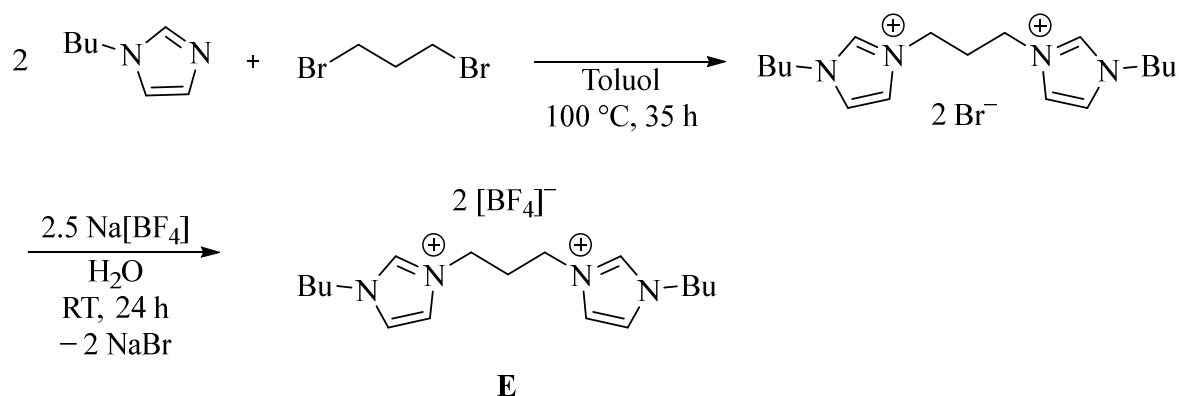


Schema 29: Syntheseweg zur Darstellung von (C₁₀C₁C₁₀Im)[BF₄] (**D**).

10.00 g (25.10 mmol, 1.00 *eq.*) 1,3-Didecylimidazoliumchlorid wurden in 100 mL H₂O gelöst und portionsweise mit einer warmen Lösung von 4.50 g (40.00 mmol, 1.50 *eq.*) Na[BF₄] in 50 mL H₂O versetzt. Während der Zugabe trat eine Trübung der Lösung auf. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Lösung viermal mit jeweils 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingedampft und der zurückbleibende farblose Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Die erhaltene Verbindung **D** wurde mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

¹H-NMR (300 MHz, CD₃CN, 300 K, SiMe₄-Standard): δ = 0.84–0.92 (m, 6H, CH₃), 1.26–1.34 (m, 32H, CH₂), 2.50 (s, 3H, CH₃), 4.00 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.40 Hz, 4H, CH₂), 7.27 (s, 2H, CH_{Ar}) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN, 300 K, SiMe₄-Standard): δ = 10.1 (s, 1C, CH₃), 14.3 (s, 2C, CH₃), 23.3 (s, 2C, CH₂), 26.8 (s, 2C, CH₂), 29.7 (s, 2C, CH₂), 30.0 (s, 2C, CH₂), 30.1 (s, 2C, CH₂), 30.1 (s, 4C, CH₂), 32.6 (s, 2C, CH₂), 49.1 (s, 2C, CH₂), 122.0 (s, 2C, CH_{Ar}) ppm.

6.2.5 Synthese von $(\text{C}_4\text{ImC}_3\text{ImC}_4)[\text{BF}_4]_2$ (**E**)**Schema 30:** Syntheseweg zur Darstellung von $(\text{C}_4\text{ImC}_3\text{ImC}_4)[\text{BF}_4]_2$ (**E**).

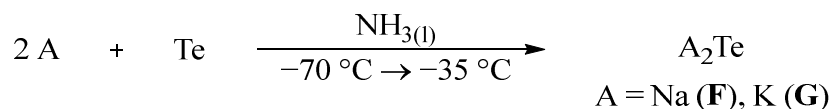
7.10 mL (54.03 mmol, 2.00 *eq.*) 1-Butylimidazol wurden in 110 mL Toluol gelöst und unter ständigem Rühren tropfenweise mit 2.81 mL (27.56 mmol, 1.00 *eq.*) 1,3-Dibrompropan versetzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend für 35 h bei 100 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion bildete sich ein Zweiphasensystem mit einer farblosen organischen Toluol-Phase (oben) und einer gelblichen IL-Phase (unten). Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 12.10 g (26.87 mmol, 98% Ausbeute) eines beigefarbenen Feststoffs der Zwischenverbindung $(\text{C}_4\text{ImC}_3\text{ImC}_4) \cdot 2\text{Br}$ erhalten. Im nächsten Schritt wurden 7.00 g (15.55 mmol, 1.00 *eq.*) der Zwischenverbindung $(\text{C}_4\text{ImC}_3\text{ImC}_4) \cdot 2\text{Br}$ in 15 mL H_2O gelöst und portionsweise mit einer warmen Lösung aus 4.27 g (38.89 mmol, 2.50 *eq.*) $\text{Na}[\text{BF}_4]$ in 50 mL H_2O versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entstand ein Zweiphasensystem (obere Phase = farblose, wässrige Phase; untere Phase = gelbliche IL-Phase), welches fünfmal mit jeweils 50 mL DCM extrahiert wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus den vereinigten organischen Phasen unter vermindertem Druck wurden 7.00 g (15.08 mmol, 97% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs — Verbindung **E** — erhalten. Verbindung **E** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN , 300 K, SiMe_4 -Standard): δ = 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.39 Hz, 6H, CH_3), 1.34 (dqa, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 14.7 Hz, 4H, CH_2), 1.78–1.87 (m, 4H, CH_2), 2.38–2.46 (m, 2H, CH_2), 4.18 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 27.6 Hz, 8H, CH_2), 7.43 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 1.9 Hz, 10.5 Hz, 4H, CH_{Ar}), 8.60 (s, 2H, CH_{Ar}) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3CN , 300 K, SiMe_4 -Standard): $\delta = 13.7$ (s, 2C, CH_3), 20.0 (s, 2C, CH_2), 30.9 (s, 1C, CH_2), 32.5 (s, 2C, CH_2), 47.3 (s, 2C, CH_2), 50.6 (s, 2C, CH_2), 123.5 (s, 2C, CH_{Ar}), 123.7 (s, 2C, CH_{Ar}), 136.7 (s, 2C, CH_{Ar}) ppm.

6.3 Synthesen der Ausgangsverbindungen (F–X)

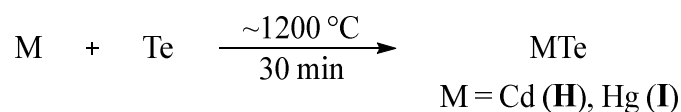
6.3.1 Synthese von A_2Te (A = Na, F; A = K, G)



Schema 31: Darstellung von Na_2Te (**F**) und K_2Te (**G**).

Es wurden 5.50 g (0.24 mmol, 2.00 *eq.*) Natrium bzw. 3.86 g Kalium (0.10 mmol, 2.00 *eq.*) unter Schutzgasatmosphäre in einem Dreihalskolben vorgelegt. Anschließend wurde dieser in einem Isopropanol-Trockeneis-Kältebad auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter ständigem Rühren wurde vorsichtig Ammoniak in den evakuierten Dreihalskolben kondensiert. Die so entstandene tiefblaue Elektrid-Lösung wurde bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und der Dreihalskolben so weit mit flüssigem Ammoniak befüllt, bis dieser zu etwa zwei Dritteln gefüllt war. Daraufhin wurde die Reaktionslösung auf $-35\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und portionsweise wurde im Abstand von 5–10 min Tellurpulver zugegeben — im Fall von Natrium 16.79 g (0.13 mol, 1.10 *eq.*), im Fall von Kalium 6.94 g (0.05 mol, 1.10 *eq.*). Die Zugabe erfolgte über ein Schlenkrohr mit Übergangsstück. Bereits während der Tellurzugabe traten an der Eintrittsstelle charakteristische hellfarbige Schlieren auf. Mit fortschreitender Reaktion verfärbte sich die Lösung allmählich: Bei der Umsetzung zu Na_2Te über tiefblau und hellblau zu einem hellgrünen Farbton, bei K_2Te hingegen von tiefblau über hellblau zu einem helllila Farbton. Je weiter die Entfärbung voranschritt, desto geringer wurden die Mengen und Zugabeintervalle des Tellurs gewählt. Sobald die Lösung vollständig entfärbt war, wurde die Zugabe beendet und der Kolben langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach vollständigem Verdampfen des Ammoniaks blieben 18.50 g (**F**, 0.11 mol, 92% Ausbeute) eines gräulichen Feststoffs (Na_2Te) bzw. 8.80 g (**G**, 0.04 mol, 86% Ausbeute) eines beigefarbenen Feststoffs (K_2Te) zurück. Die Identität der erhaltenen Verbindungen wurde mittels P-XRD bestätigt.

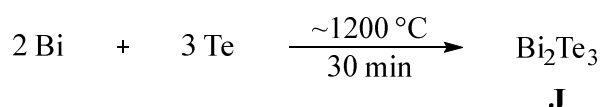
6.3.2 Synthese von MTe (M = Cd, H; M = Hg, I)



Schema 32: Festkörperchemische Darstellung von CdTe (**H**) und HgTe (**I**).

Es wurden 7.04 g Cadmium (62.63 mmol, 1.00 *eq.*) bzw. 9.14 g Quecksilber (45.57 mmol, 1.00 *eq.*) zusammen mit 7.96 g Tellur (62.38 mmol, 1.00 *eq.*) für CdTe bzw. 5.81 g Tellur (45.53 mmol, 1.00 *eq.*) für HgTe in eine Kieselglasampulle überführt. Die eingesetzten Edukte wurden entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert. Im Fall der Synthese von HgTe wurde die Ampulle lediglich vorsichtig und nur kurzzeitig punktuell mit dem O₂-Propangasbrenner erhitzt. Dabei wurde das entstehende, refluxierende Quecksilber durch leichtes Erschüttern zurück an den Boden der Ampulle geführt. Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der entstandene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Es konnten 13.91 g (57.96 mmol, 93% Ausbeute) CdTe (**H**) sowie 14.50 g (44.05 mmol, 97% Ausbeute) HgTe (**I**) als grau-schwarze Feststoffe isoliert werden. Die erhaltenen Produkte wurden mittels P-XRD identifiziert.

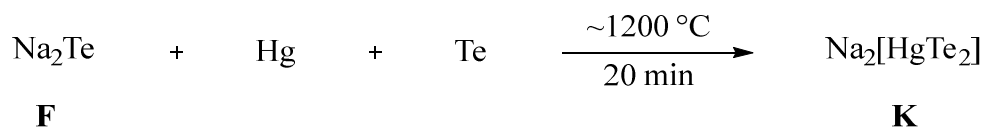
6.3.3 Synthese von Bi₂Te₃ (**J**)



Schema 33: Festkörperchemische Darstellung von Bi₂Te₃ (**J**).

Es wurden 5.22 g Bismut (24.98 mol, 1.00 *eq.*) und 4.78 g (37.46 mol, 1.50 *eq.*) Tellur zusammen vermengt, einer Kieselglasampulle überführt und entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert. Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Es konnten 9.40 g (11.74 mmol, 94%) Bi₂Te₃ (**J**) als grau-silbriger Feststoff erhalten und mittels P-XRD identifiziert werden.

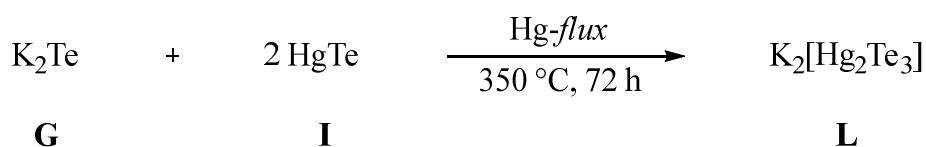
6.3.4 Synthese von Na₂[HgTe₂] (K)



Schema 34: Festkörperchemische Darstellung von Na₂[HgTe₂] (K).

Es wurden 6.03 g Quecksilber (30.06 mmol, 1.00 *eq.*) in eine Kieselglasampulle vorgelegt. Anschließend wurden 5.22 g Natriumtellurid (30.07 mmol, 1.00 *eq.*) und 3.83 g Tellur (30.02 mmol, 1.00 *eq.*) innig miteinander vermengt und dem Quecksilber in der Ampulle zugegeben. Die Ampulle wurde unter Argonatmosphäre zunächst mit einem Heißluftföhn schrittweise erwärmt (4 min auf Stufe 5, anschließend 3 min auf Stufe 10 und weitere 3 min auf Stufe 15). Während dieses Prozesses konnte eine gelblich-bräunliche Verfärbung beobachtet werden, die anschließend in eine tiefschwarze Färbung überging, begleitet von einem deutlichen Volumenverlust des Feststoffes. Zur weiteren Umsetzung wurde die Ampulle für etwa 5–10 min vorsichtig und punktuell mit einem Kartuschengasbrenner (Butan:Propan-Gasgemisch, 70:30) erhitzt. Das währenddessen refluxierende Quecksilber wurde durch wiederholtes Erschüttern der Ampulle zurück an den Boden geführt. Im Anschluss wurde die Ampulle wieder mit dem Heißluftföhn langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Schmelzkuchen wurde zu einem feinen Pulver vermahlen. Sofern Polytellurid-Verbindungen als Nebenprodukte entstanden waren, wurde das Pulver zusätzlich mehrfach mit absolutiertem Pyridin gewaschen. Nach der Aufarbeitung konnten 12.7 g (25.35 mmol 84% Ausbeute) Na₂[HgTe₂] (K) als schwarzes Pulver isoliert werden. Die Identität der Verbindung wurde mittels P-XRD bestätigt.

6.3.5 Synthese von K₂[Hg₂Te₃] (L)

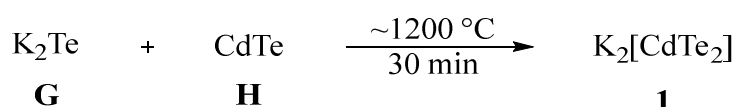


Schema 35: Festkörperchemische Darstellung von K₂[Hg₂Te₃] (L).

Es wurden 2 mL Quecksilber als Flussmittel in eine Kieselglasampulle vorgelegt. Anschließend wurden 4.77 g Kaliumtellurid (23.2 mmol, 1.00 *eq.*) und 15.27 g Quecksilbertellurid (46.4 mmol, 2.00 *eq.*) gründlich miteinander vermengt und dem Quecksilber zugegeben. Die evakuierte Ampulle wurde danach luftdicht verschlossen und in einem Kammerofen für 72 h

bei 350 °C erhitzt (Aufheizrate: 10 °C/h, Abkühlrate: 4 °C/h). Nach dem vollständigen Abkühlen der Ampulle wurde das überschüssige Quecksilber durch Dekantieren/Filtration entfernt. Der zurückbleibende schwarze Feststoff wurde anschließend zu einem feinen Pulver vermahlen. Um das restliche Quecksilber quantitativ zu entfernen, wurde der Feststoff in einen N₂-Kolben überführt und darin für weitere 72 h bei 180 °C *in vacuo* getrocknet. Die Verbindung K₂[Hg₂Te₃] (**H**) konnte auf diese Weise in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Identität der Verbindung wurde durch P-XRD bestätigt.

6.3.6 Synthese von K₂[CdTe₂] (**1**)

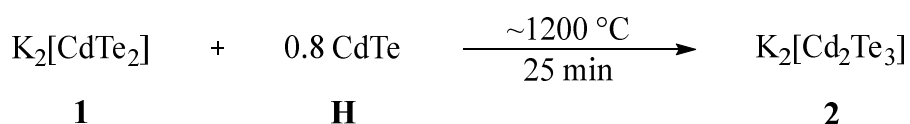


Schema 36: Festkörperchemische Darstellung von K₂[CdTe₂] (**1**).

Es wurden 6.00 g Kaliumtellurid (29.2 mmol, 1.00 *eq.*) und 7.00 g (29.2 mmol, 1.00 *eq.*) Cadmiumtellurid zusammen vermengt, einer Kieselglasampulle überführt und entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert (10 min mit dem O₂-Propangasbrenner). Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Es konnten 11.44 g (25.66 mmol, 88% Ausbeute) K₂[CdTe₂] (**1**) als ockerfarbener Feststoff erhalten und mittels P-XRD identifiziert werden.

0.50 g (1.12 mmol) von K₂[CdTe₂] (**1**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Solvothermalreaktionen (Abschnitt 5.1.3) behandelt, um für SC-XRD geeignete Kristalle (hier: gelbe, blockartige Kristalle) zu isolieren. Neben Verbindung **1** wurde auf gleicher Weise Kristalle von Verbindung **2** (rote, blockartige Kristalle) isoliert (*vide infra*).

6.3.7 Synthese von K₂[Cd₂Te₃] (**2**)



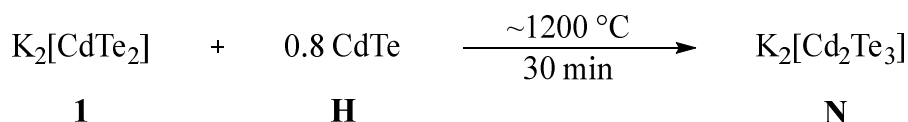
Schema 37: Festkörperchemische Darstellung von K₂[Cd₂Te₃] (**2**).

Es wurden 1.00 g K₂[CdTe₂] (2.24 mmol, 1.00 *eq.*) und 0.43 g (1.79 mmol, 0.80 *eq.*) Cadmiumtellurid zusammen vermengt, einer Kieselglasampulle überführt und entsprechend der

allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert (<5 min mit dem O₂-Propangasbrenner). Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Es konnten 1.24 g (1.81 mmol, 81% Ausbeute) K₂[Cd₂Te₃] (**2**) als tiefroter Feststoff erhalten und mittels P-XRD identifiziert werden.

0.50 g (1.12 mmol) von K₂[CdTe₂] (**1**) wurden entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Solvothermalreaktionen (Abschnitt 5.1.3) behandelt, um für SC-XRD geeignete Kristalle (hier: rote, blockartige Kristalle) zu isolieren. Neben Verbindung **2** wurde auf gleicher Weise Kristalle von Verbindung **1** (gelbe, blockartige Kristalle) isoliert (*vide supra*).

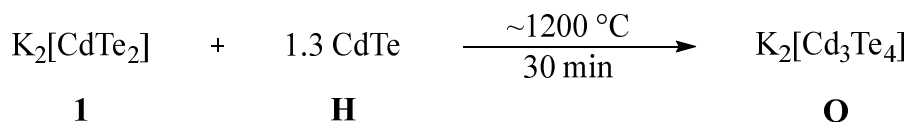
6.3.8 Synthese von K₂[Cd₂Te₃] (**N**)



Schema 38: Festkörperchemische Darstellung von K₂[Cd₂Te₃] (**N**).

Es wurden 1.00 g K₂[CdTe₂] (2.24 mmol, 1.00 *eq.*) und 0.43 g (1.79 mmol, 0.80 *eq.*) Cadmiumtellurid zusammen vermengt, einer Kieselglasampulle überführt und entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert (>10 min mit dem O₂-Propangasbrenner). Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Es konnten 1.17 g (1.71 mmol, 76% Ausbeute) K₂[Cd₂Te₃] (**N**) als tiefroter Feststoff erhalten und mittels P-XRD identifiziert werden.

6.3.9 Synthese von K₂[Cd₃Te₄] (**O**)

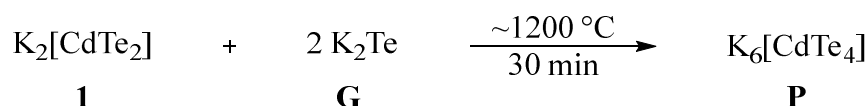


Schema 39: Festkörperchemische Darstellung von K₂[Cd₃Te₄] (**O**).

Es wurden 1.00 g K₂[CdTe₂] (2.24 mmol, 1.00 *eq.*) und 0.86 g (3.58 mmol, 1.30 *eq.*) Cadmiumtellurid zusammen vermengt, einer Kieselglasampulle überführt und entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert (10 min mit dem O₂-Propangasbrenner). Nach dem Abkühlen der Ampulle

wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Es konnten 1.31 g (1.42 mmol, 64% Ausbeute) $\text{K}_2[\text{Cd}_3\text{Te}_4]$ (**O**) als tiefroter Feststoff erhalten und mittels P-XRD identifiziert werden.

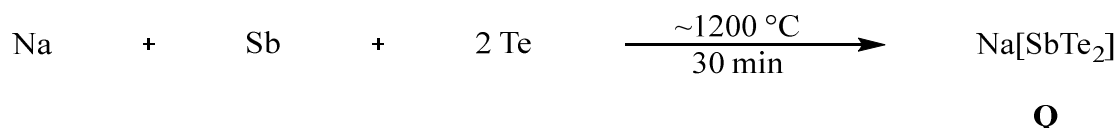
6.3.10 Synthese von $\text{K}_6[\text{CdTe}_4]$ (**P**)



Schema 40: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_6[\text{CdTe}_4]$ (**P**).

Es wurden 1.00 g Kaliumtellurid (2.24 mmol, 1.00 *eq.*) und 0.92 g (4.47 mmol, 2.00 *eq.*) Kaliumtellurid zusammen vermengt, einer Kieselglasampulle überführt und entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert (10 min mit dem O_2 -Propangasbrenner). Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Es konnten 1.53 g (1.79 mmol, 80% Ausbeute) $\text{K}_6[\text{CdTe}_4]$ (**P**) als brauner Feststoff erhalten und mittels P-XRD identifiziert werden.

6.3.11 Synthese von $\text{Na}[\text{SbTe}_2]$ (**Q**)

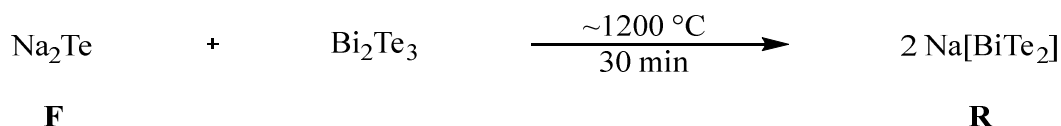


Schema 41: Festkörperchemische Darstellung von $\text{Na}[\text{SbTe}_2]$ (**Q**).

In einer Kieselglasampulle wurden 0.29 g (12.61 mmol, 1.00 *eq.*) Natrium-Kügelchen und 1.52 g (12.48 mmol, 1.00 *eq.*) Antimon-Pulver vorgelegt. In einem N_2 -Schlenkrohr wurden 3.19 g (25.00 mmol, 2.00 *eq.*) Tellur-Granalien vorgelegt. Dieser wurde über ein Übergangsstück mit der Kieselglasampulle verbunden. Die Ampulle wurde schließlich entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) erhitzt, bis eine homogene Schmelze der „NaSb“-Legierung vorlag. Zur homogenen Schmelze wurden schließlich die Tellur-Granalien vorsichtig portionsweise innerhalb von 10–15 Minuten aus dem Schlenkrohr in die Ampulle überführt. Nach vollständiger Zugabe der Tellur-Granalien wurde die erhaltene homogene Schmelze für weitere 5 min homogenisiert. Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Die

Verbindung Na[SbTe₂] (**Q**) konnte auf diese Weise in quantitativer Ausbeute als grauer Feststoff erhalten werden. Die Identität der Verbindung wurde durch P-XRD bestätigt.

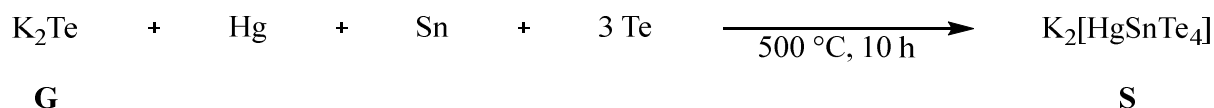
6.3.12 Synthese von Na[BiTe₂] (**R**)



Schema 42: Festkörperchemische Darstellung von Na[BiTe₂] (**R**).

Es wurden 2.14 g Natriumtellurid (12.32 mmol, 1.00 *eq.*) und 9.86 g (12.32 mmol, 1.00 *eq.*) Bismuttellurid zusammen vermengt, einer Kieselglasampulle überführt und entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert. Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Die Verbindung Na[BiTe₂] (**R**) konnte auf diese Weise in quantitativer Ausbeute als grauer Feststoff erhalten werden. Die Identität der Verbindung wurde durch P-XRD bestätigt.

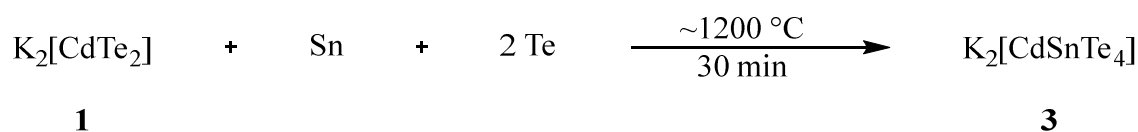
6.3.13 Synthese von K₂[HgSnTe₄] (**S**)



Schema 43: Festkörperchemische Darstellung von K₂[HgSnTe₄] (**S**).

In einer Kieselglasampulle wurden 1.20 g (5.98 mmol, 1.10 *eq.*) Quecksilber vorgelegt. Dann wurden 1.13 g Kaliumtellurid (5.50 mmol, 1.00 *eq.*), 0.65 g Zinn (5.48 mmol, 1.00 *eq.*) und 2.11 g (16.54 mmol, 3.00 *eq.*) Tellur innig vermengt der Kieselglasampulle beigelegt. Die evakuierte Ampulle wurde danach luftdicht verschlossen und in einem Kammerofen für 10 h bei 500 °C erhitzt (Aufheizrate: 10 °C/h, Abkühlrate: 4 °C/h). Nach dem vollständigen Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Die Verbindung K₂[HgSnTe₄] (**S**) konnte auf diese Weise in quantitativer Ausbeute als grauer Feststoff erhalten werden. Die Identität der Verbindung wurde durch P-XRD bestätigt.

6.3.14 Synthese von $\text{K}_2[\text{CdSnTe}_4]$ (3)



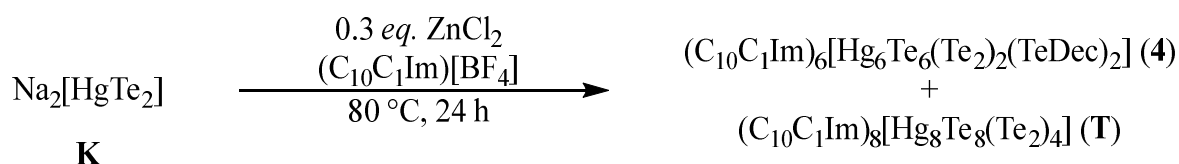
Schema 44: Festkörperchemische Darstellung von $\text{K}_2[\text{CdSnTe}_4]$ (3).

Es wurden 1.00 g (2.24 mmol, 1.00 *eq.*) $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$, 0.27 g (2.24 mmol, 1.00 *eq.*) Zinn und 0.57 g (4.48 mmol, 2.00 *eq.*) Tellur zusammen vermengt, einer Kieselglasampulle überführt und entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Festkörperreaktionen (Abschnitt 5.1.2) gründlich miteinander homogenisiert. Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der erhaltene Schmelzkuchen zu einem feinen Pulver vermahlen. Es konnten 1.68 g (2.05 mmol, 92% Ausbeute) $\text{K}_2[\text{CdSnTe}_4]$ (3) als grauer Feststoff erhalten und mittels P-XRD identifiziert werden.

0.50 g (0.61 mmol) von $\text{K}_2[\text{CdSnTe}_4]$ (3) wurden entsprechend der allgemeinen Vorgehensweise für Solvothermalreaktionen (Abschnitt 5.1.3) behandelt, um für SC-XRD geeignete Kristalle (hier: schwarz-graue, blockartige Kristalle) zu isolieren.

6.4 Verbindungen der Ionothermalreaktionen

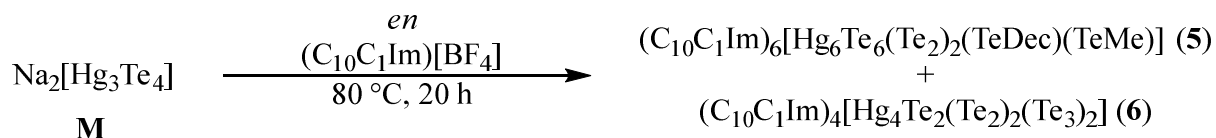
6.4.1 Synthese von $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeDec})_2]$ (4)



Schema 45: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeDec})_2]$ (4) und $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ (T).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$, 4 mg (0.03 mmol, 0.3 *eq.*) ZnCl_2 und 500 mg $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 24 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde Verbindung 4 in Form brauner, plattenförmiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch braune, plättchenförmige Kristalle der Verbindung T erhalten.

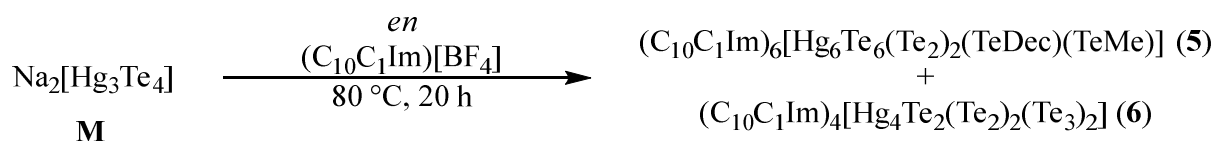
6.4.2 Synthese von $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$ (**5**)



Schema 46: Ionothermale Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$ (**5**) und $(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (**6**).

Es wurden 50 mg (0.04 mmol) $Na_2[Hg_3Te_4]$, 500 mg $(C_{10}C_1Im)[BF_4]$ und 50 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **5** in Form brauner, plattenförmiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch schwarze, blockartige Kristalle der Verbindung **6** erhalten.

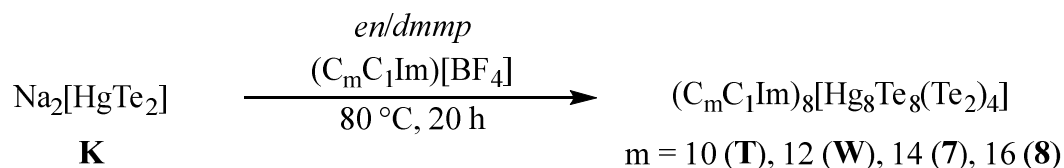
6.4.3 Synthese von $(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (**6**)



Schema 47: Ionothermale Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$ (**5**) und $(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (**6**).

Es wurden 50 mg (0.04 mmol) $Na_2[Hg_3Te_4]$, 500 mg $(C_{10}C_1Im)[BF_4]$ und 50 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **6** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch braune, plattenförmige Kristalle der Verbindung **5** erhalten.

6.4.4 Synthese von $(C_mC_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16$; **T**, **W**, **7**, **8**)



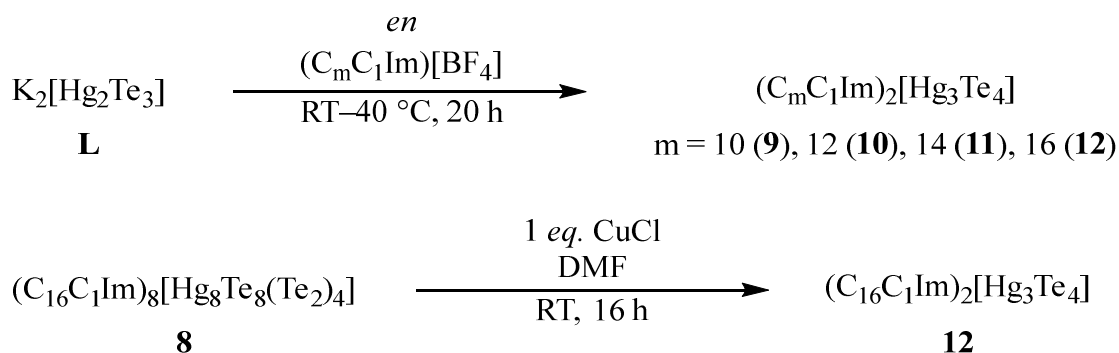
Schema 48: Ionothermale Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**T**), $(C_{12}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**W**), $(C_{14}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**7**) und $(C_{16}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (**8**).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $Na_2[HgTe_2]$, 500 mg $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16$) und 100 μL *en* bzw. *dmmp* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurden die Verbindungen **T**, **W**, **7** und **8** in Form brauner, plattenförmiger Kristallen erhalten.

Hochskalierung von $(C_mC_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ ($m = 10$, **T**; $m = 12$, **W**; $m = 14$, **7**; $m = 16$, **8**):

Es wurden 250 mg $Na_2[HgTe_2]$ (0.50 mmol), 2.50 g der ILs $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16$) und 0.50 mL *en* in Zentrifugen-Schlenkrohre gegeben, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und evakuiert. Nach dem Evakuieren der Schlenkrohre wurden diese in einem programmierbaren Ofen auf 80 $^\circ\text{C}$ (Aufheizrate: 30 $^\circ\text{C/h}$) erhitzt, 20 h lang bei dieser Reaktionstemperatur reagieren lassen und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt (Abkühlrate: 10 $^\circ\text{C/h}$). Die Schlenkrohre wurden dann unter inerter Atmosphäre mit 5 mL absolutem MeCN behandelt, kurz mit einem Spatel durchmischt und zentrifugiert (2000 U/min, 10 min). Das Lösungsmittel, welches nun MeCN und die verwendeten ILs enthielt, wurde vorsichtig durch Dekantieren entfernt und der gleiche Aufarbeitungsvorgang wurde zwei weitere Male wiederholt. Nach dem letzten Aufarbeitungsschritt wurde der resultierende Rückstand *in vacuo* getrocknet, wodurch bräunliche Pulver der gewünschten Verbindungen in Ausbeuten von 44% (**T**), 46% (**W**), 50% (**7**) und 93% (**8**) erhalten wurden.

6.4.5 Synthese von $(C_mC_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16$; 9–12)



Schema 49: Ionothermale Darstellung von $(C_{10}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**9**), $(C_{12}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**10**), $(C_{14}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**11**) und $(C_{16}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**12**) ausgehend von $K_2[Hg_2Te_3]$ (**L**) (oben) sowie lösungsbasierter Syntheseansatz zur Darstellung von **12** ausgehend von **8** (unten).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $K_2[Hg_2Te_3]$, 500 mg $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16$) und 100 μ L *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde entweder bei Raumtemperatur für 16 h stehen gelassen (für Verbindungen **9** und **10**) oder mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ$ C/h auf 40 $^\circ$ C erhitzt, 20 h lang bei 40 $^\circ$ C gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ$ C/h auf Raumtemperatur abgekühlt (für Verbindungen **11** und **12**). Auf dieser Weise konnten die Verbindungen **9–12** in Form orangefarbener, nadelartiger (**9**) bzw. plattenförmiger (**10–12**) Kristallen erhalten werden.

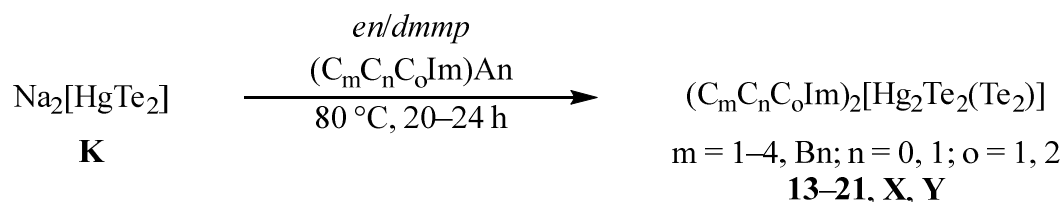
Hochskalierung von $(C_mC_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ ($m = 12$, **10**; $m = 14$, **11**; $m = 16$, **12**):

Es wurden 250 mg $K_2[Hg_2Te_3]$ (0.30 mmol), 2.50 g der ILs $(C_mC_1Im)[BF_4]$ ($m = 10, 12, 14, 16$) und 0.50 mL *en* in Zentrifugen-Schlenkrohre gegeben, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und evakuiert. Nach dem Evakuieren der Schlenkrohre wurden diese in einem programmierbaren Ofen auf 40 $^\circ$ C (Aufheizrate: 30 $^\circ$ C/h) erhitzt, 20 h lang bei dieser Reaktionstemperatur reagieren lassen und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt (Abkühlrate: 5 $^\circ$ C/h). Die Schlenkrohre wurden dann unter inerter Atmosphäre mit 5 mL absolutem MeCN behandelt, kurz mit einem Spatel durchmischt und zentrifugiert (2000 U/min, 10 min). Das Lösungsmittel, welches nun MeCN und die verwendeten ILs enthielt, wurde vorsichtig durch Dekantieren entfernt und der gleiche Aufarbeitungsvorgang wurde zwei weitere Male wiederholt. Nach dem letzten Aufarbeitungsschritt wurde der resultierende Rückstand *in vacuo* getrocknet, wodurch orangefarbene Pulver der gewünschten Verbindungen in Ausbeuten von 83% (**10**), 96% (**11**) und 98% (**12**) erhalten wurden.

Lösungsbasierter Syntheseansatz zur Darstellung von Verbindung 12:

Es wurden 20 mg (3.34 μmol , 1.00 *eq.*) $(\text{C}_{16}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ (**8**) und 0.33 mg (3.34 μmol , 1.00 *eq.*) CuCl zusammen in 2 mL DMF suspendiert und für 16 h bei RT rühren lassen. Anschließend konnte die Bildung eines fein suspendierten, schwarzen Feststoffs beobachtet werden, welcher mittels eines Spritzenvorsatzfilters von der Reaktionslösung abgetrennt wurde. Die dabei entstandene gelbe Lösung wurde schließlich mit 2 mL Toluol überschichtet. Nach ca. 48 h konnte die Bildung von orangefarbenen, plättchenförmigen Kristallen an der Überschichtungsgrenze beobachtet werden. Diese wurden mittels SC-XRD als Verbindung **12** identifiziert.

6.4.6 Synthese von $(\text{C}_m\text{C}_n\text{C}_o\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ ($m = 1-4$, Bn; $n = 0, 1$; $o = 1, 2$; **13–21**, X, Y)



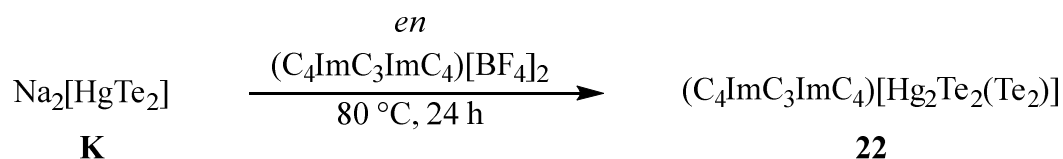
Schema 50: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_m\text{C}_n\text{C}_o\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ ($m = 1-4$; $n = 0, 1$; $o = 1, 2$; **13–21**, X und Y). An = Cl, $[\text{MeOSO}_3]$, $[\text{BF}_4]$.

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$, 500 mg $(\text{C}_m\text{C}_n\text{C}_o\text{Im})\text{An}$ (siehe Tabelle 59) und 50–100 μL *en* bzw. *dmmp* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20–24 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5–10 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurden die Verbindungen **13–21** in Form schwarzer oder roter, block-, nadel- bzw. plättchenförmigen Kristallen erhalten. Die Reaktionen zu **19–21** wiesen auch gelbe, blockartige Kristalle der Verbindungen **23–25** auf (*vide infra*).

Tabelle 59: Übersicht der verwendeten ILs in der ionothermalen Darstellung von $(C_mC_nC_oIm)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**13–21**, **X** und **Y**).

IL (Verbindung)
$(C_1C_1Im)[MeOSO_3]$ (für 13)
$(C_2C_1Im)[BF_4]$ (für Y)
$(C_3C_1Im)[BF_4]$ (für 14)
$(C_4C_1Im)[BF_4]$ (für 15 und X)
$(C_{Bn}C_1Im)[BF_4]$ (für 16)
$(C_2C_2Im)[BF_4]$ (für 17)
$(C_4C_2Im)[EtOSO_3]$ (für 18)
$(C_2C_1C_1Im)[BF_4]$ (für 19)
$(C_3C_1C_1Im)Cl$ (für 20)
$(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ (für 21)

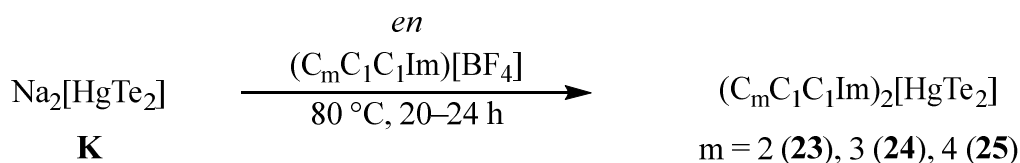
6.4.7 Synthese von $(C_4ImC_3ImC_4)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**22**)



Schema 51: Ionothermale Darstellung von $(C_4ImC_3ImC_4)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**22**).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $Na_2[HgTe_2]$, 500 mg $(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 24 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **22** in Form roter, nadelförmiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch gelbe, blockartige Kristalle der Verbindung **26** sowie schwarze, blockartige Kristalle der Verbindung **28** erhalten (*vide infra*).

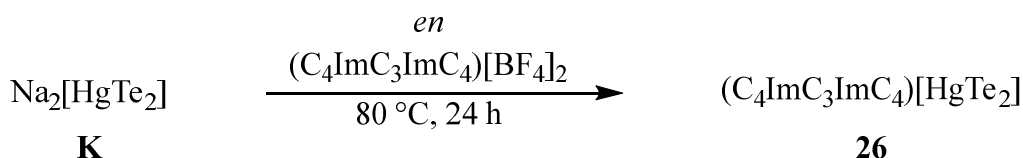
6.4.8 Synthese von $(C_mC_1C_1Im)[HgTe_2]$ ($m = 2-4$; **23–24**)



Schema 52: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1C_1Im)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**23**) $(C_3C_1C_1Im)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**24**) und $(C_4C_1C_1Im)[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**25**).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $Na_2[HgTe_2]$, 500 mg $(C_mC_1C_1Im)[BF_4]$ ($m = 2-4$) und 50–100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20–24 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5–10 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurden die Verbindungen **23–25** in Form gelber, blockartiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch jeweils schwarze bzw. rote, block- oder nadelförmige Kristalle der Verbindungen **19–22** erhalten (*vide supra*).

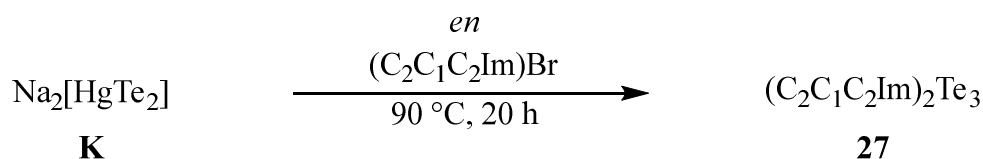
6.4.9 Synthese von $(C_4ImC_3ImC_4)[HgTe_2]$ (**26**)



Schema 53: Ionothermale Darstellung von $(C_4ImC_3ImC_4)[HgTe_2]$ (**26**).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $Na_2[HgTe_2]$, 500 mg $(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 24 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **26** in Form gelber, blockartiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch rote, nadelförmige Kristalle der Verbindung **22** (*vide supra*) sowie schwarze, blockartige Kristalle der Verbindung **28** erhalten (*vide infra*).

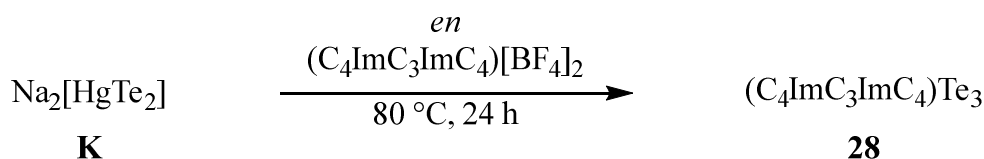
6.4.10 Synthese von $(C_2C_1C_2Im)Te_3$ (**27**)



Schema 54: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1C_2Im)_2Te_3$ (**27**).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $Na_2[HgTe_2]$, 500 mg $(C_2C_1C_2Im)Br$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 90 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **22** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten.

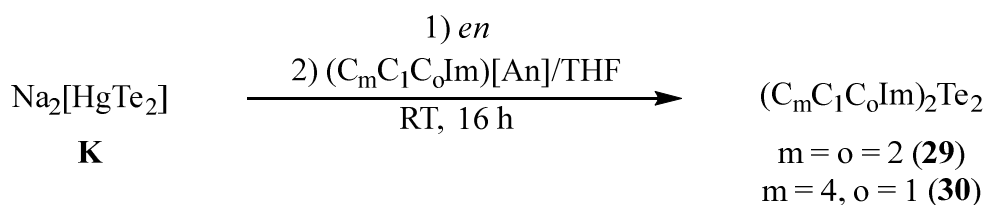
6.4.11 Synthese von $(C_4ImC_3ImC_4)Te_3$ (**28**)



Schema 55: Ionothermale Darstellung von $(C_4ImC_3ImC_4)Te_3$ (**28**).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $Na_2[HgTe_2]$, 500 mg $(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 24 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **28** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch rote, nadelförmige Kristalle der Verbindung **22** sowie gelbe, blockartige Kristalle der Verbindung **26** erhalten (*vide supra*).

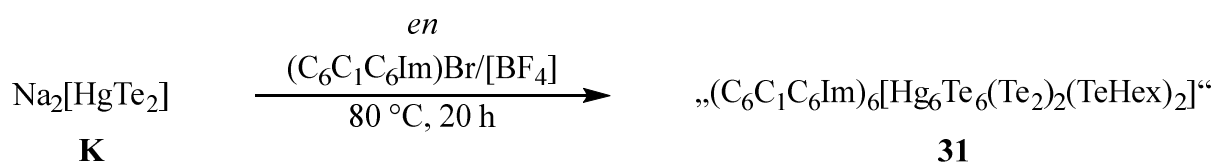
6.4.12 Synthese von $(C_mC_1C_oIm)Te_2$ ($m = o = 2$, **29**; $m = 4$, $o = 1$, **30**)



Schema 56: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1C_2Im)_2Te_2$ (**29**) und $(C_4C_1C_1Im)Te_2$ (**30**).

Es wurden 200 mg (0.40 mmol) $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$ in 2 mL *en* suspendiert und bei Raumtemperatur für 48 h unter kontinuierlichem Rühren stehen gelassen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über einen Spritzenvorsatzfilter filtriert. Dabei entstand eine weinrote Lösung, die in zwei gleiche Teile à jeweils etwa 1 mL auf separate Gefäße verteilt wurde. In einem separaten Schritt wurden jeweils 250 mg von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_2\text{Im})\text{Br}$ bzw. $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ in 2 mL THF gelöst. Diese Lösungen wurden anschließend vorsichtig auf die zuvor erhaltene weinrote Lösung überschichtet. Nach 72 h Kristallisationszeit konnten an der Überschichtungsgrenze schwarze, blockartige Kristalle der Verbindungen **29** bzw. **30** isoliert werden.

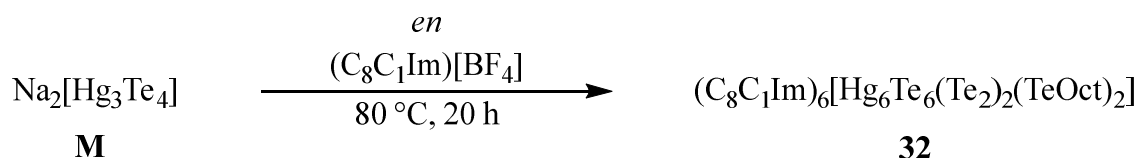
6.4.13 Synthese von „ $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeHex})_2]$ “ (**31**)



Schema 57: Ionothermale Darstellung von „ $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeHex})_2]$ “ (**31**).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol) $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$, 500 mg $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})\text{Br}$ bzw. $(\text{C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **31** in Form roter, plättchenförmiger Kristallen erhalten.

6.4.14 Synthese von $(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeOct})_2]$ (**32**)

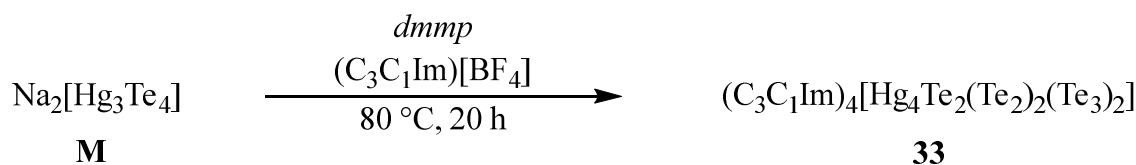


Schema 58: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeOct})_2]$ (**32**).

Es wurden 50 mg (0.04 mmol) $\text{Na}_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$, 500 mg $(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem

Abkühlen wurde die Verbindung **32** in Form orangefarbener, plättchenförmiger Kristallen erhalten.

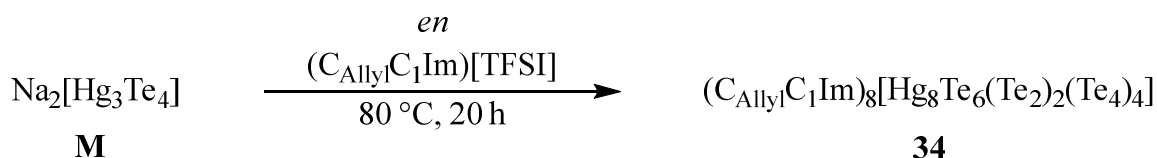
6.4.15 Synthese von $(C_3C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (**33**)



Schema 59: Ionothermale Darstellung von $(C_3C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (**33**).

Es wurden 50 mg (0.04 mmol) $Na_2[Hg_3Te_4]$, 500 mg $(C_3C_1Im)[BF_4]$ und 100 μL *dmmp* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **33** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten.

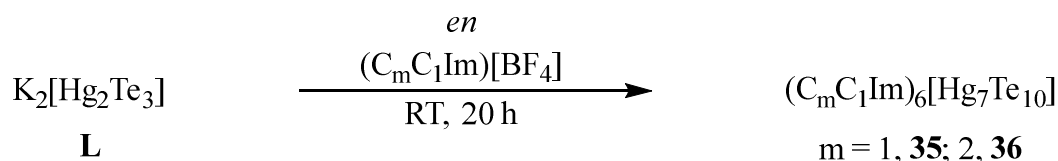
6.4.16 Synthese von $(C_{Allyl}C_1Im)_8[Hg_8Te_6(Te_2)_2(Te_4)_4]$ (**34**)



Schema 60: Ionothermale Darstellung von $(C_{Allyl}C_1Im)_8[Hg_8Te_6(Te_2)_2(Te_4)_4]$ (**34**).

Es wurden 50 mg (0.04 mmol) $Na_2[Hg_3Te_4]$, 500 mg $(C_{Allyl}C_1Im)[TFSI]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **34** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten.

6.4.17 Synthese von $(C_mC_1Im)_6[Hg_7Te_{10}]$ ($m = 1, 35$; $m = 2, 36$)



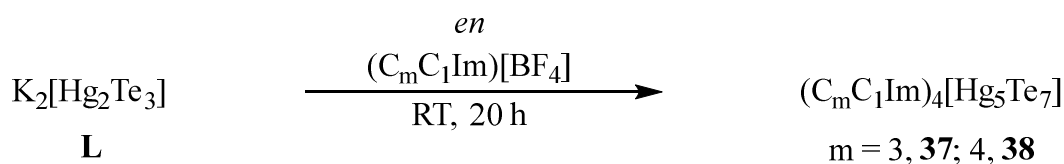
Schema 61: Ionothermale Darstellung von $(C_1C_1Im)_6[Hg_7Te_{10}]$ (**35**) und $(C_2C_1Im)_6[Hg_7Te_{10}]$ (**36**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $K_2[Hg_2Te_3]$, 500 mg $(C_1C_1Im)[MeOSO_3]$ bzw. $(C_2C_1Im)[BF_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde bei Raumtemperatur für 20 h stehen gelassen. Auf dieser Weise konnten die Verbindungen **35** bzw. **36** in Form orangefarbener, plattenförmiger Kristallen erhalten werden.

Hochskalierung von $(C_2C_1Im)_6[Hg_7Te_{10}]$ (**36**):

Es wurden 250 mg $K_2[Hg_2Te_3]$ (0.30 mmol), 2.50 g der IL $(C_2C_1Im)[BF_4]$ und 0.50 mL *en* in ein Zentrifugen-Schlenkrohr gegeben, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und evakuiert. Nach dem Evakuieren des Schlenkrohrs wurde dieser bei Raumtemperatur für 20 h stehen gelassen. Das Schlenkrohr wurde dann unter inerter Atmosphäre mit 5 mL absolutem MeCN behandelt, kurz mit einem Spatel durchmischt und zentrifugiert (2000 U/min, 10 min). Das Lösungsmittel, welches nun MeCN und die verwendeten ILs enthielt, wurde vorsichtig durch Dekantieren entfernt und der gleiche Aufarbeitungsvorgang wurde zwei weitere Male wiederholt. Nach dem letzten Aufarbeitungsschritt wurde der resultierende Rückstand *in vacuo* getrocknet, wodurch ein rot-orangefarbener Feststoff von Verbindung **36** erhalten wurden.

6.4.18 Synthese von $(C_mC_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ ($m = 3, 37$; $m = 4, 38$)

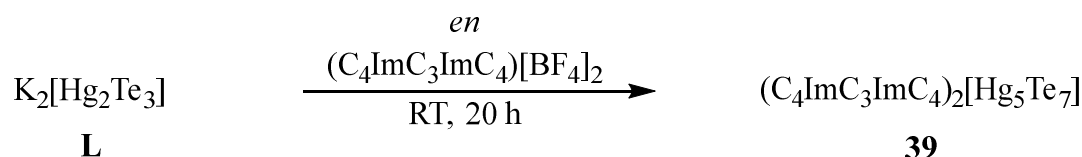


Schema 62: Ionothermale Darstellung von $(C_3C_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ (**37**) und $(C_4C_1Im)_4[Hg_5Te_7]$ (**38**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $K_2[Hg_2Te_3]$, 500 mg $(C_3C_1Im)[BF_4]$ bzw. $(C_4C_1Im)[BF_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde bei Raumtemperatur für 20 h stehen gelassen. Auf dieser Weise

konnten die Verbindungen **37** bzw. **38** in Form orangefarbener, nadelartiger (**37**) bzw. plattenförmiger (**38**) Kristallen erhalten werden.

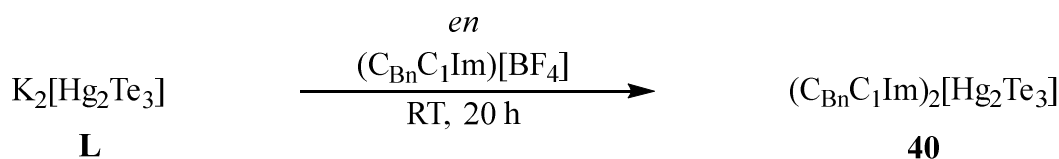
6.4.19 Synthese von $(C_4ImC_3ImC_4)_2[Hg_5Te_7]$ (**39**)



Schema 63: Ionothermale Darstellung von $(C_4ImC_3ImC_4)_2[Hg_5Te_7]$ (**39**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $K_2[Hg_2Te_3]$, 500 mg $(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$ und 100 μ L *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde bei Raumtemperatur für 20 h stehen gelassen. Auf dieser Weise konnte die Verbindung **39** in Form orangefarbener, plattenförmiger Kristallen erhalten werden.

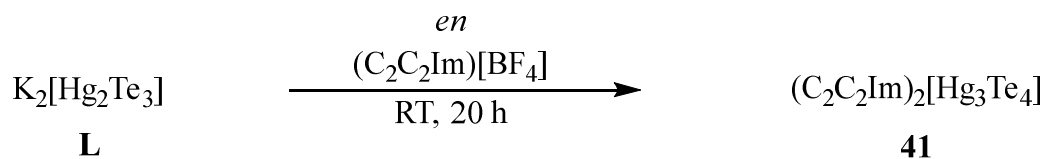
6.4.20 Synthese von $(C_{Bn}C_1Im)_2[Hg_2Te_3]$ (**40**)



Schema 64: Ionothermale Darstellung von $(C_{Bn}C_1Im)_2[Hg_2Te_3]$ (**40**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $K_2[Hg_2Te_3]$, 500 mg $(C_{Bn}C_1Im)[BF_4]$ und 100 μ L *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde bei Raumtemperatur für 20 h stehen gelassen. Auf dieser Weise konnte die Verbindung **40** in Form orangefarbener, blockartiger Kristallen erhalten werden.

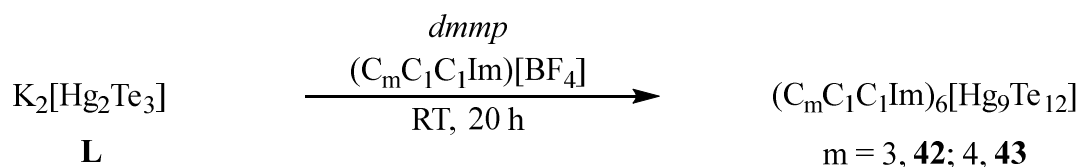
6.4.21 Synthese von $(C_2C_2Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**41**)



Schema 65: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_2Im)_2[Hg_3Te_4]$ (**41**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$, 500 mg $(\text{C}_2\text{C}_2\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde bei Raumtemperatur für 20 h stehen gelassen. Auf dieser Weise konnte die Verbindung **41** in Form orangefarbener, plattenförmiger Kristallen erhalten werden.

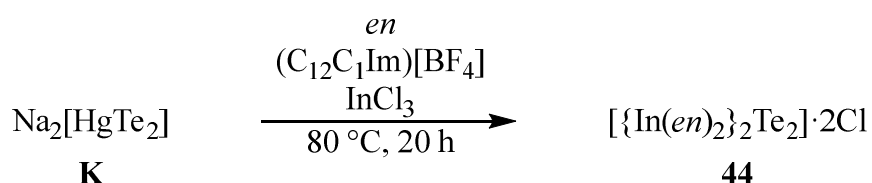
6.4.22 Synthese von $(\text{C}_m\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]$ ($m = 3$, **42**; $m = 4$, **43**)



Schema 66: Ionothermale Darstellung von „ $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]$ “ (**42**) und $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]$ (**43**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $\text{K}_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$, 500 mg $(\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ bzw. $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *dmmp* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde bei Raumtemperatur für 20 h stehen gelassen. Auf dieser Weise konnten die Verbindungen **42** bzw. **43** in Form orangefarbener, blockartiger Kristallen erhalten werden.

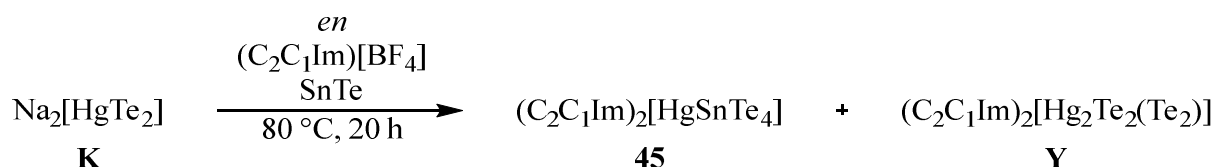
6.4.23 Synthese von $[\{\text{In}(\text{en})_2\}_2\text{Te}_2] \cdot 2\text{Cl}$ (**44**)



Schema 67: Ionothermale Darstellung von $[\{\text{In}(\text{en})_2\}_2\text{Te}_2]$ (**44**).

Es wurden 50 mg (0.10 mmol, 1.00 *eq.*) $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$, 22 mg (0.10 mmol, 1.00 *eq.*) InCl_3 , 500 mg $(\text{C}_{12}\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 50 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **44** in Form farbloser, plättchenförmiger Kristallen erhalten.

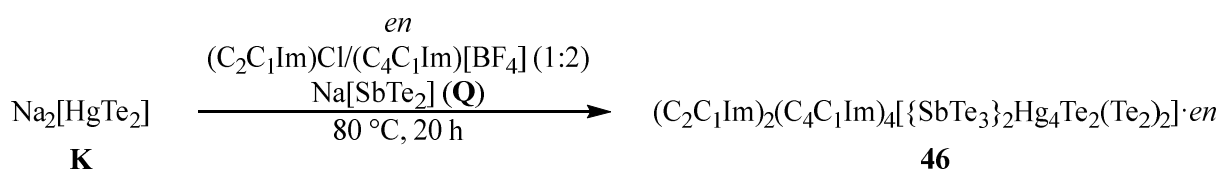
6.4.24 Synthese von $(C_2C_1Im)_2[HgSnTe_4]$ (**45**)



Schema 68: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_2[HgSnTe_4]$ (**45**) und $(C_2C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$ (**Y**).

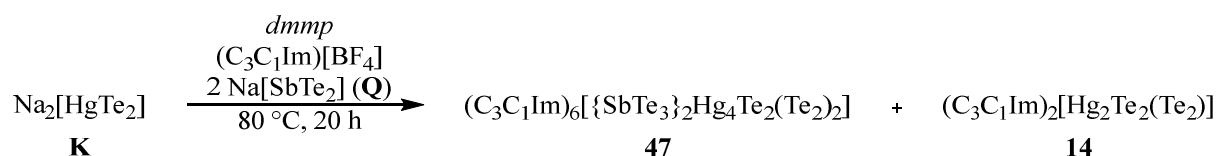
Es wurden 50 mg (0.10 mmol, 1.00 *eq.*) $Na_2[HgTe_2]$, 25 mg (0.10 mmol, 1.00 *eq.*) $SnTe$, 500 mg $(C_2C_1Im)[BF_4]$ und 50 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **45** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch rote bzw. schwarze, blockartige Kristalle der Verbindung **Y** erhalten.

6.4.25 Synthese von $(C_2C_1Im)_2(C_4C_1Im)_4[\{SbTe_3\}_2Hg_4Te_2(Te_2)_2] \cdot en$ (**46**)



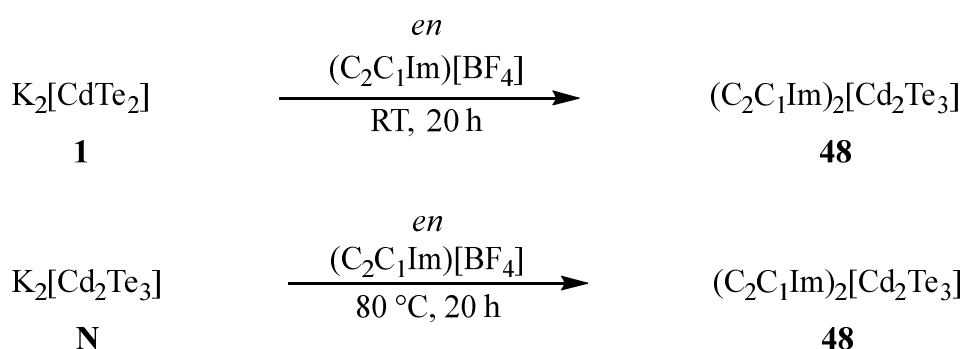
Schema 69: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_2(C_4C_1Im)_4[\{SbTe_3\}_2Hg_4Te_2(Te_2)_2] \cdot en$ (**46**).

Es wurden 25 mg (0.10 mmol, 1.00 *eq.*) $Na_2[HgTe_2]$, 20 mg (0.10 mmol, 1.00 *eq.*) $Na[SbTe_2]$, ein IL-Gemisch aus 150 mg $(C_2C_1Im)Cl$ und 350 mg $(C_4C_1Im)[BF_4]$ sowie 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **46** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten.

6.4.26 Synthese von $(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$ (**47**)

Schema 70: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_3\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$ (**47**) und $(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (**14**).

Es wurden 20 mg (0.04 mmol, 1.00 *eq.*) $\text{Na}_2[\text{HgTe}_2]$, 31 mg (0.08 mmol, 2.00 *eq.*) $\text{Na}[\text{SbTe}_2]$, 500 mg $(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *dmmp* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 $^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **47** in Form schwarzer bzw. orangefarbener, blockartiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch schwarze bzw. rote, blockartige Kristalle der Verbindung **14** erhalten.

6.4.27 Synthese von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**48**)

Schema 71: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**48**) aus **1** (oben) und **N** (unten).

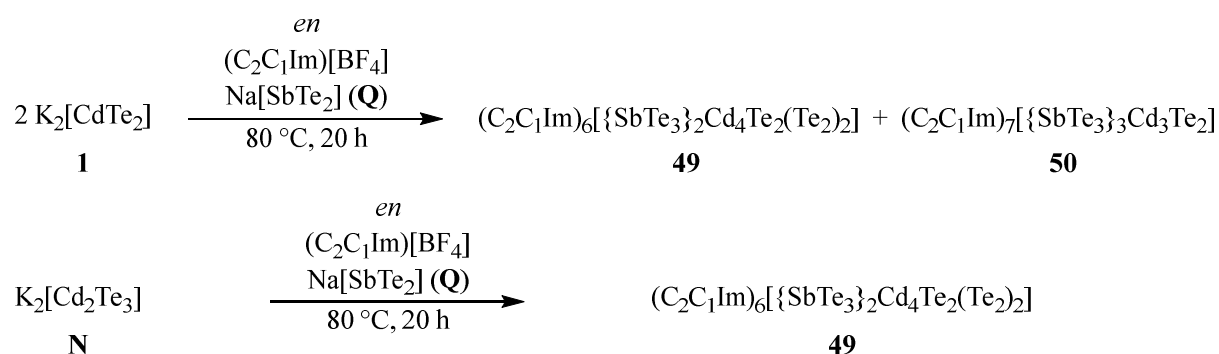
Es wurden 50 mg (0.11 mmol) $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$, 500 mg $(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde bei Raumtemperatur für 20 h stehen gelassen. Auf dieser Weise konnte die Verbindung **48** in Form eines gelblichen polykristallinen Pulvers mit sehr dünnen und kleinen, gelblichen, nadelartigen Kristallen erhalten werden.

Alternativroute:

Es wurden 50 mg (0.07 mmol) $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**N**), 500 mg $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle

wurde mit einer Aufheizrate von 30 °C/h auf 80 °C erhitzt, 20 h lang bei 80 °C gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **48** in Form gelber, nadel- bzw. blockartiger Kristallen erhalten.

6.4.28 Synthese von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$ (**49**)

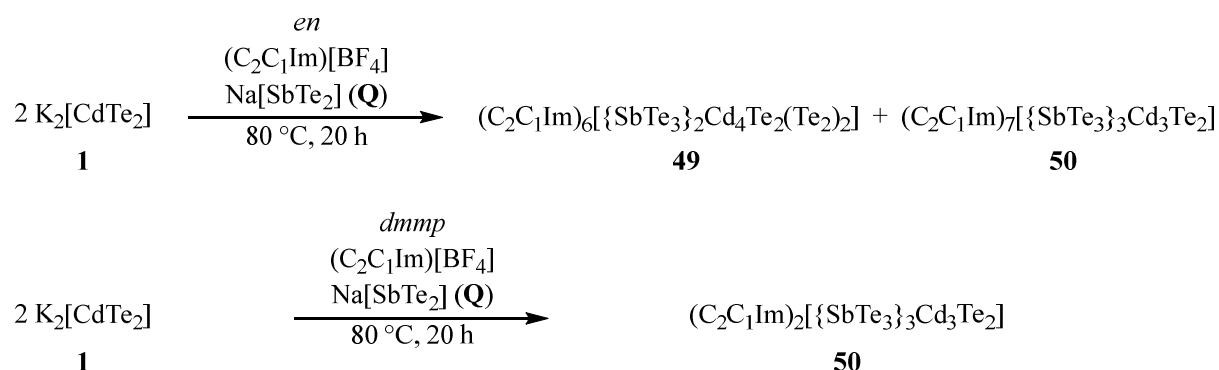


Schema 72: Ionothermale Darstellung von $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$ (**49**) sowie $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_7[\{\text{SbTe}_3\}_3\text{Cd}_3\text{Te}_2]$ (**50**) aus **1** (oben) und Alternativroute zur ionothermalen Darstellung von nur $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$ (**49**) aus **N** (unten).

Es wurden 35 mg (0.08 mmol, 2.00 *eq.*) $\text{K}_2[\text{CdTe}_2]$, 16 mg (0.04 mmol, 1.00 *eq.*) $\text{Na}[\text{SbTe}_2]$, 500 mg $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 °C/h auf 80 °C erhitzt, 20 h lang bei 80 °C gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **49** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch orangefarbene, nadelartige Kristalle der Verbindung **50** erhalten (*vide infra*).

Alternativroute:

Es wurden 50 mg (0.07 mmol) $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$ (**N**), 500 mg $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 °C/h auf 80 °C erhitzt, 20 h lang bei 80 °C gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **49** in Form schwarzer, blockartiger Kristallen erhalten.

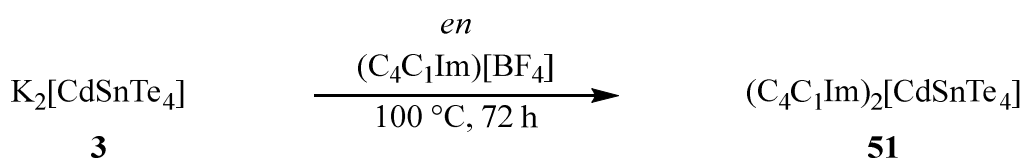
6.4.29 Synthese von $(C_2C_1Im)_7[\{SbTe_3\}_3Cd_3Te_2]$ (**50**)

Schema 73: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_6[\{SbTe_3\}_2Cd_4Te_2(Te_2)_2]$ (**49**) sowie $(C_2C_1Im)_7[\{SbTe_3\}_3Cd_3Te_2]$ (**50**) aus **1** (oben) und Alternativroute zur ionothermalen Darstellung von nur $(C_2C_1Im)_7[\{SbTe_3\}_3Cd_3Te_2]$ (**50**) aus **1** (unten).

Es wurden 35 mg (0.08 mmol, 2.00 *eq.*) $K_2[CdTe_2]$, 16 mg (0.04 mmol, 1.00 *eq.*) $Na[SbTe_2]$, 500 mg $(C_2C_1Im)[BF_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **50** in Form orangefarbener, nadelartiger Kristallen erhalten. Auf gleicher Weise wurden hierbei auch schwarze, blockartige Kristalle der Verbindung **49** erhalten (*vide supra*).

Alternativroute:

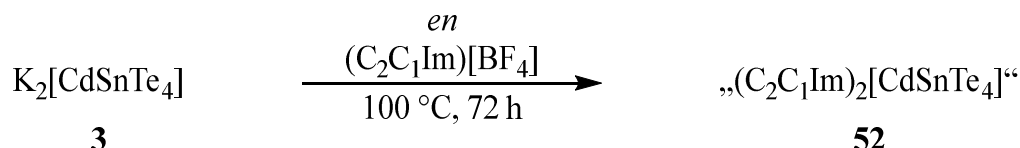
Es wurden 35 mg (0.08 mmol, 2.00 *eq.*) $K_2[CdTe_2]$, 16 mg (0.04 mmol, 1.00 *eq.*) $Na[SbTe_2]$, 500 mg $(C_2C_1Im)[BF_4]$ und 100 μL *dmmp* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 $^\circ\text{C/h}$ auf 80 $^\circ\text{C}$ erhitzt, 20 h lang bei 80 $^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 $^\circ\text{C/h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **50** in Form orangefarbener, nadelartiger Kristallen erhalten.

6.4.30 Synthese von $(C_4C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ (**51**)

Schema 74: Ionothermale Darstellung von $(C_4C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ (**51**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $K_2[CdSnTe_4]$, 500 mg $(C_4C_1Im)[BF_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 °C/h auf 100 °C erhitzt, 72 h lang bei 100 °C gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **51** in Form roter, nadelartiger Kristallen erhalten.

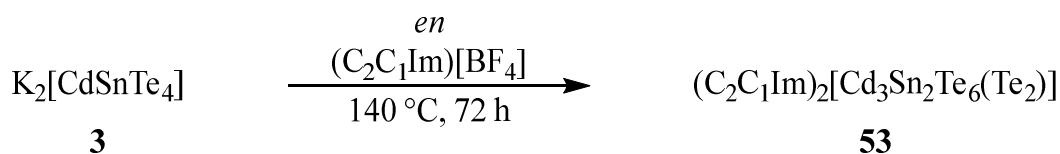
6.4.31 Synthese von „ $(C_2C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ “ (**52**)



Schema 75: Ionothermale Darstellung von „ $(C_2C_1Im)_2[CdSnTe_4]$ “ (**52**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $K_2[CdSnTe_4]$, 500 mg $(C_2C_1Im)[BF_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 °C/h auf 100 °C erhitzt, 72 h lang bei 100 °C gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **52** in Form eines orange-roten, polykristallinen Pulvers erhalten. Isolierung von SC-XRD geeigneten Kristallen konnte bislang nicht beobachtet werden.

6.4.32 Synthese von $(C_2C_1Im)_2[Cd_3Sn_2Te_6(Te_2)]$ (**53**)



Schema 76: Ionothermale Darstellung von $(C_2C_1Im)_2[Cd_3Sn_2Te_6(Te_2)]$ (**53**).

Es wurden 50 mg (0.06 mmol) $K_2[CdSnTe_4]$, 500 mg $(C_4C_1Im)[BF_4]$ und 100 μL *en* in eine Borosilikatglasampulle gegeben, die anschließend luftdicht verschlossen wurde. Die Ampulle wurde mit einer Aufheizrate von 30 °C/h auf 140 °C erhitzt, 72 h lang bei 140 °C gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Verbindung **53** in Form schwarzer, nadelartiger Kristallen erhalten.

7. Anhang

7.1 Verbindungen

Tabelle 60: Auflistung im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen/Summenformeln und dazugehörigen Bezeichnungen. Die mit Anführungszeichen gekennzeichneten Verbindungen sind jene, dessen exakte Summenformel bislang nicht über SC-XRD verifiziert werden konnten.

Verbindungen/Summenformel	Bezeichnungen
$(C_1C_1Im)[MeOSO_3]$	A
$(C_4C_2Im)[EtOSO_3]$	B
$(C_6C_1C_6Im)[BF_4]$	C
$(C_{10}C_1C_{10}Im)[BF_4]$	D
$(C_4ImC_3ImC_4)[BF_4]_2$	E
Na_2Te	F
K_2Te	G
$CdTe$	H
$HgTe$	I
Bi_2Te_3	J
$Na_2[HgTe_2]$	K
$K_2[Hg_2Te_3]$	L
$K_2[Cd_2Te_3]$	N
$K_2[Cd_3Te_4]$	O
$K_6[CdTe_4]$	P
$Na[SbTe_2]$	Q
$Na[BiTe_2]$	R
$K_2[HgSnTe_4]$	S
$(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$	T
$(C_{12}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$	W
$(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	X
$(C_2C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	Y
$K_2[CdTe_2]$	1
$K_2[Cd_2Te_3]$	2

Tabelle 60: Fortsetzung.

Verbindungen/Summenformel	Bezeichnungen
$K_2[CdSnTe_4]$	3
$(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)_2]$	4
$(C_{10}C_1Im)_6[Hg_6Te_6(Te_2)_2(TeDec)(TeMe)]$	5
$(C_{10}C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$	6
$(C_{14}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$	7
$(C_{16}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$	8
$(C_{10}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$	9
$(C_{12}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$	10
$(C_{14}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$	11
$(C_{16}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$	12
$(C_1C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	13
$(C_3C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	14
$(C_4C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	15
$(C_{Bn}C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	16
$(C_2C_2Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	17
$(C_4C_2Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	18
$(C_2C_1C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	19
$(C_3C_1C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	20
$(C_4C_1C_1Im)_2[Hg_2Te_2(Te_2)]$	21
$(C_4ImC_3ImC_4)[Hg_2Te_2(Te_2)]$	22
$(C_2C_1C_1Im)_2[HgTe_2]$	23
$(C_3C_1C_1Im)_2[HgTe_2]$	24
$(C_4C_1C_1Im)_2[HgTe_2]$	25
$(C_4ImC_3ImC_4)[HgTe_2]$	26
$(C_2C_1C_2Im)_2Te_3$	27
$(C_4ImC_3ImC_4)Te_3$	28
$(C_2C_1C_2Im)_2Te_2$	29
$(C_4C_1C_1Im)_2Te_2$	30

Tabelle 60: Fortsetzung.

Verbindungen/Summenformel	Bezeichnungen
$\text{„(C}_6\text{C}_1\text{C}_6\text{Im)}_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeHex})_2]\text{“}$	31
$(\text{C}_8\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_6\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{TeOct})_2]$	32
$(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_3)_2]$	33
$(\text{C}_{\text{Allyl}}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_6(\text{Te}_2)_2(\text{Te}_4)_4]$	34
$(\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]$	35
$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_7\text{Te}_{10}]$	36
$(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Hg}_5\text{Te}_7]$	37
$(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Hg}_5\text{Te}_7]$	38
$(\text{C}_4\text{ImC}_3\text{ImC}_4)_2[\text{Hg}_5\text{Te}_7]$	39
$(\text{C}_{\text{Bn}}\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Hg}_2\text{Te}_3]$	40
$(\text{C}_2\text{C}_2\text{Im})_2[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$	41
$\text{„(C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{Im)}_6[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]\text{“}$	42
$(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_6[\text{Hg}_9\text{Te}_{12}]$	43
$[\{\text{In}(\text{en})_2\}_2\text{Te}_2] \cdot 2\text{Cl}$	44
$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{HgSnTe}_4]$	45
$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_4[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2] \cdot \text{en}$	46
$(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$	47
$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Cd}_2\text{Te}_3]$	48
$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Cd}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)_2]$	49
$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_7[\{\text{SbTe}_3\}_3\text{Cd}_3\text{Te}_2]$	50
$(\text{C}_4\text{C}_1\text{Im})_2[\text{CdSnTe}_4]$	51
$\text{„(C}_2\text{C}_1\text{Im)}_2[\text{CdSnTe}_4]\text{“}$	52
$(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})_2[\text{Cd}_3\text{Sn}_2\text{Te}_6(\text{Te}_2)]$	53

7.2 NMR-Spektroskopie

7.2.1 (C₁C₁Im)[MeOSO₃] (A)

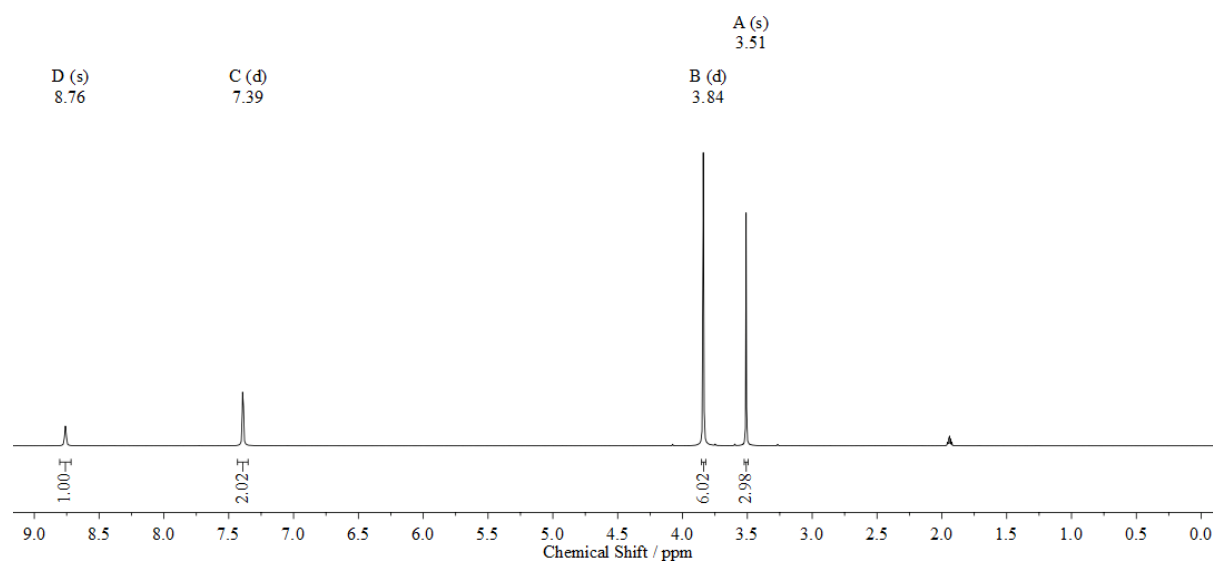


Abbildung 133: ¹H-NMR-Spektrum von A.

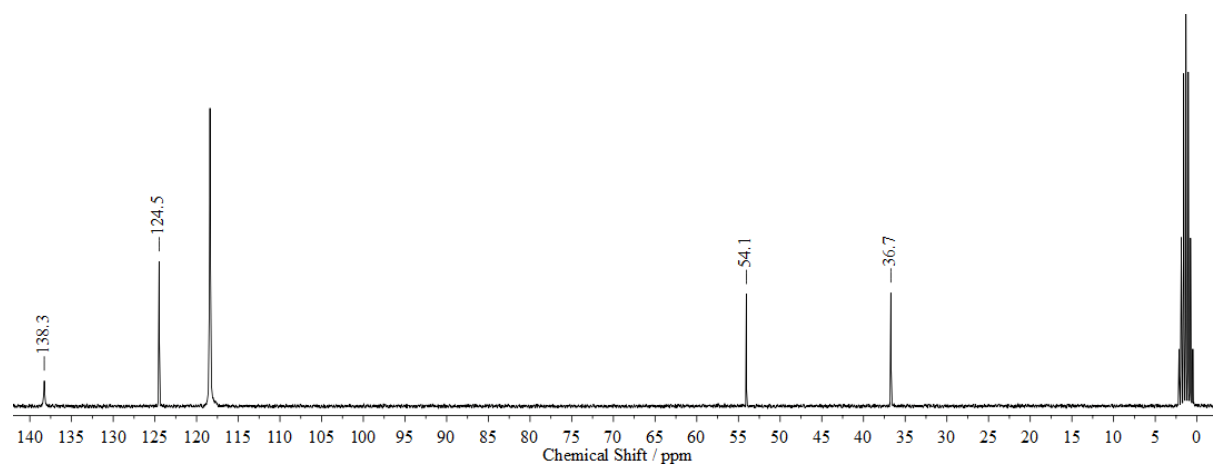
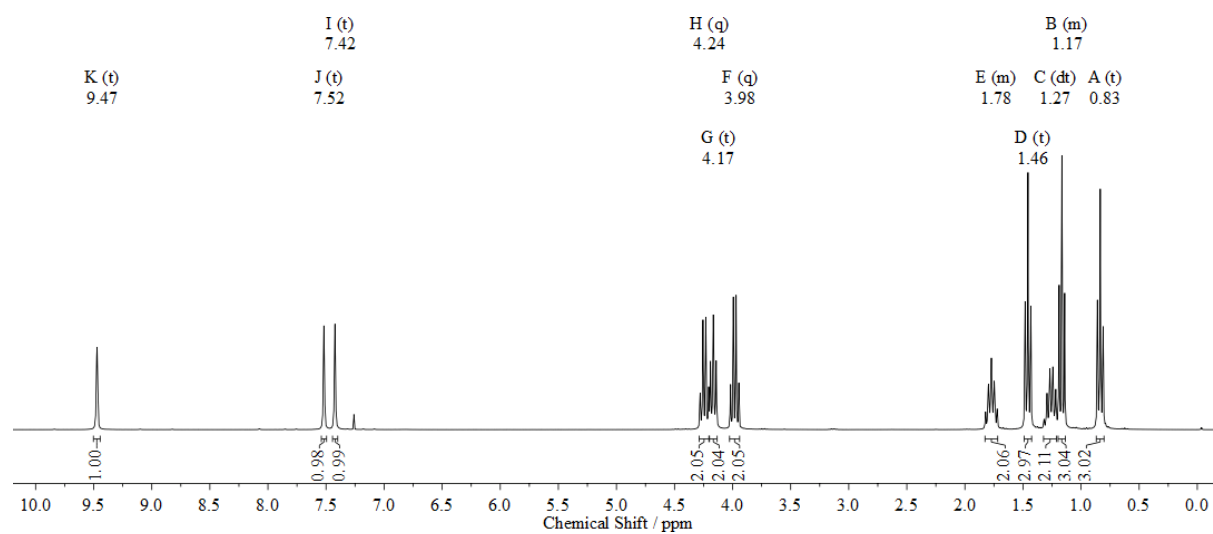
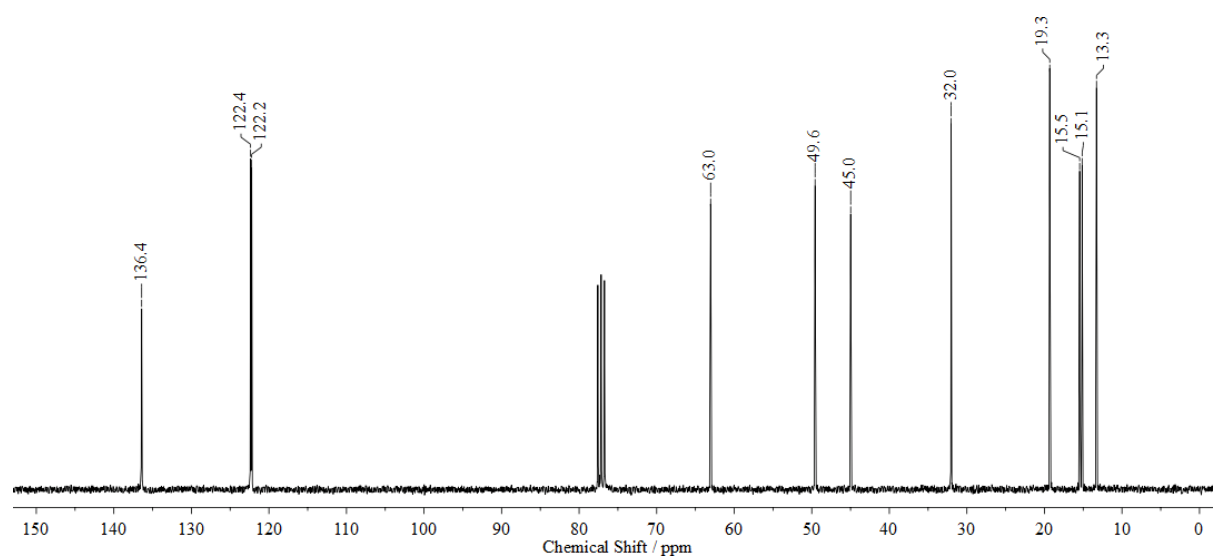
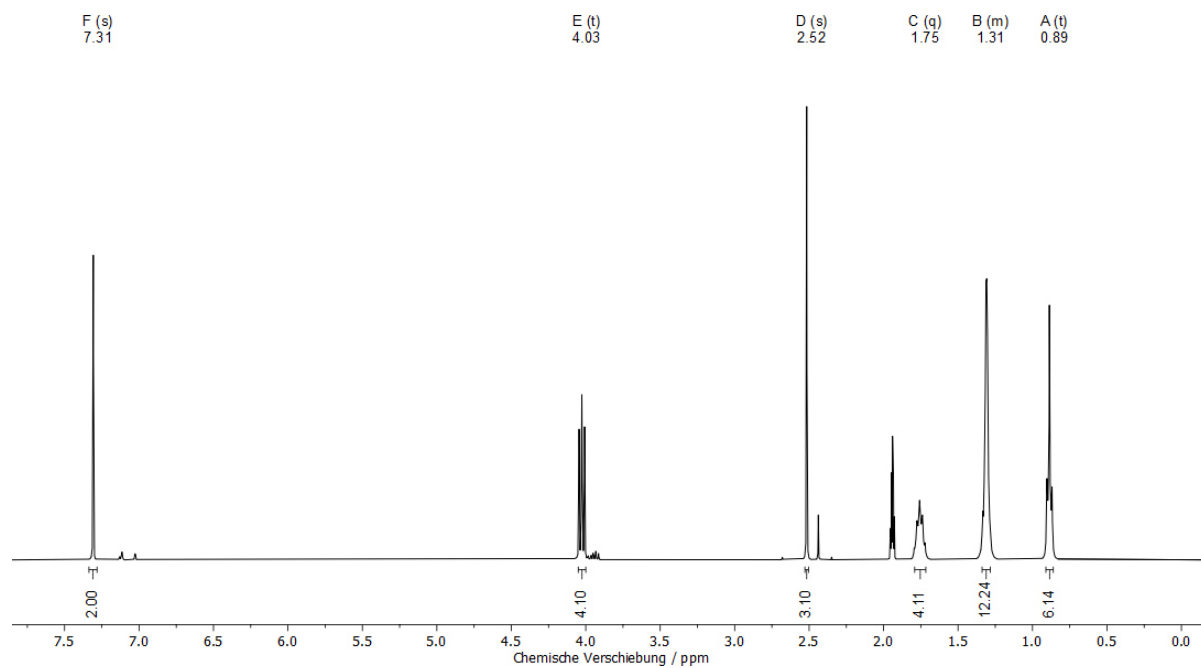
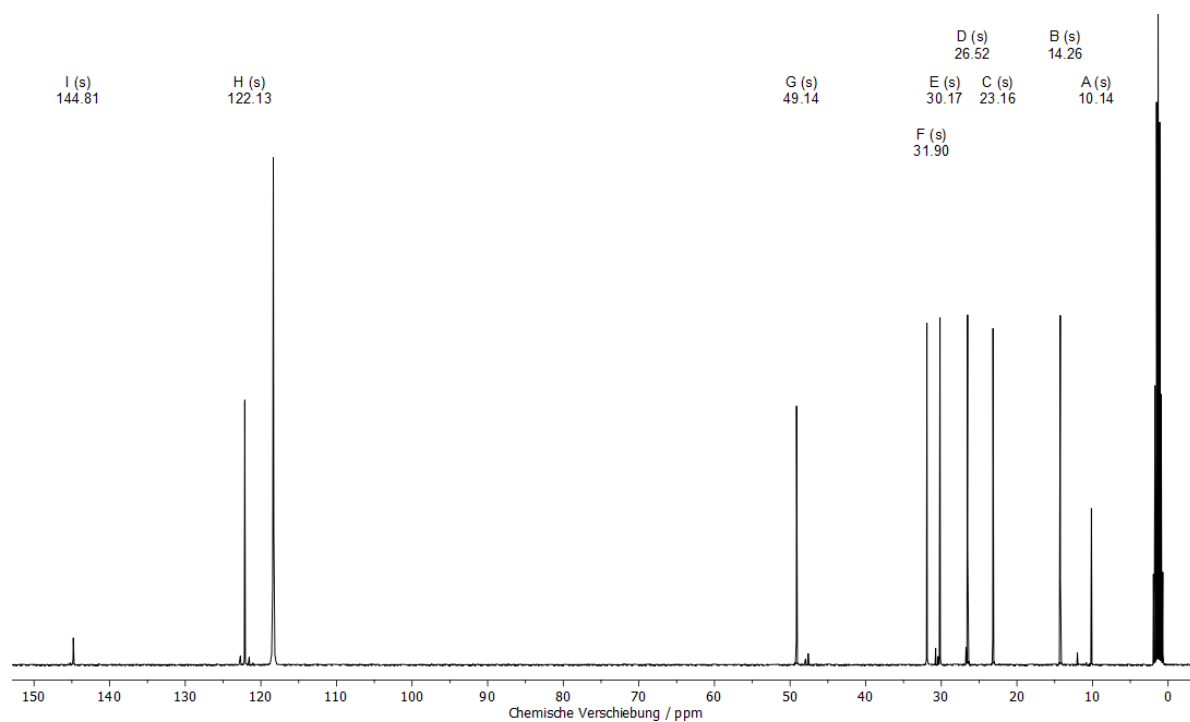
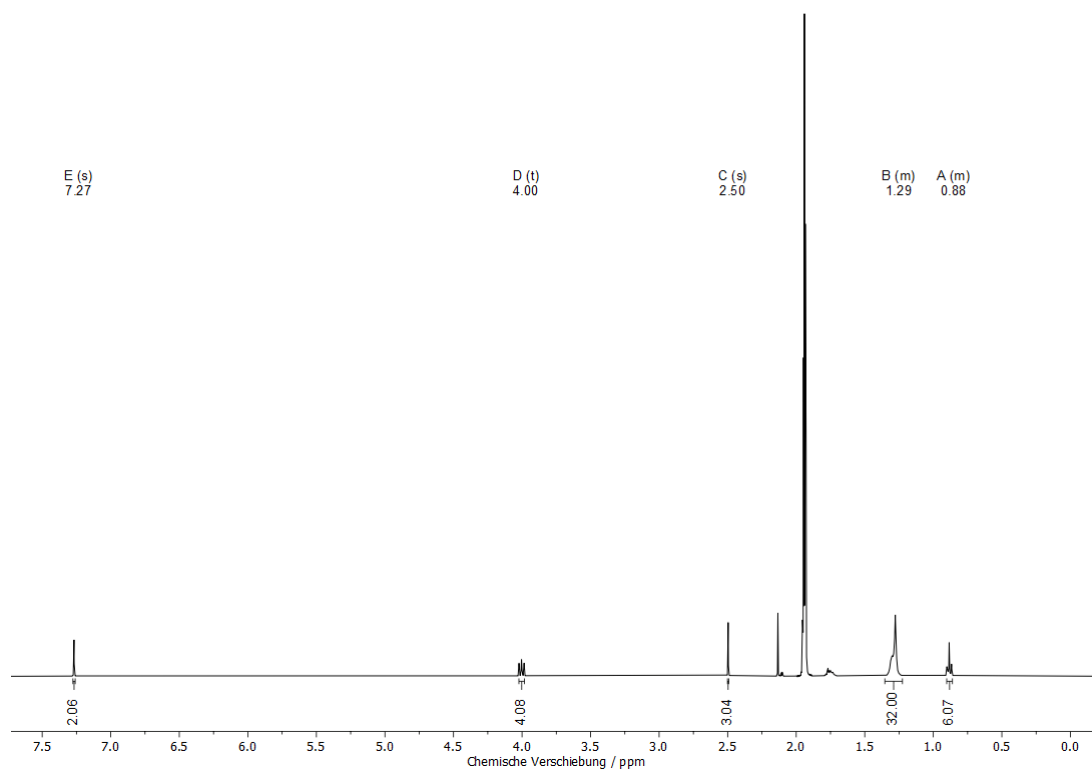
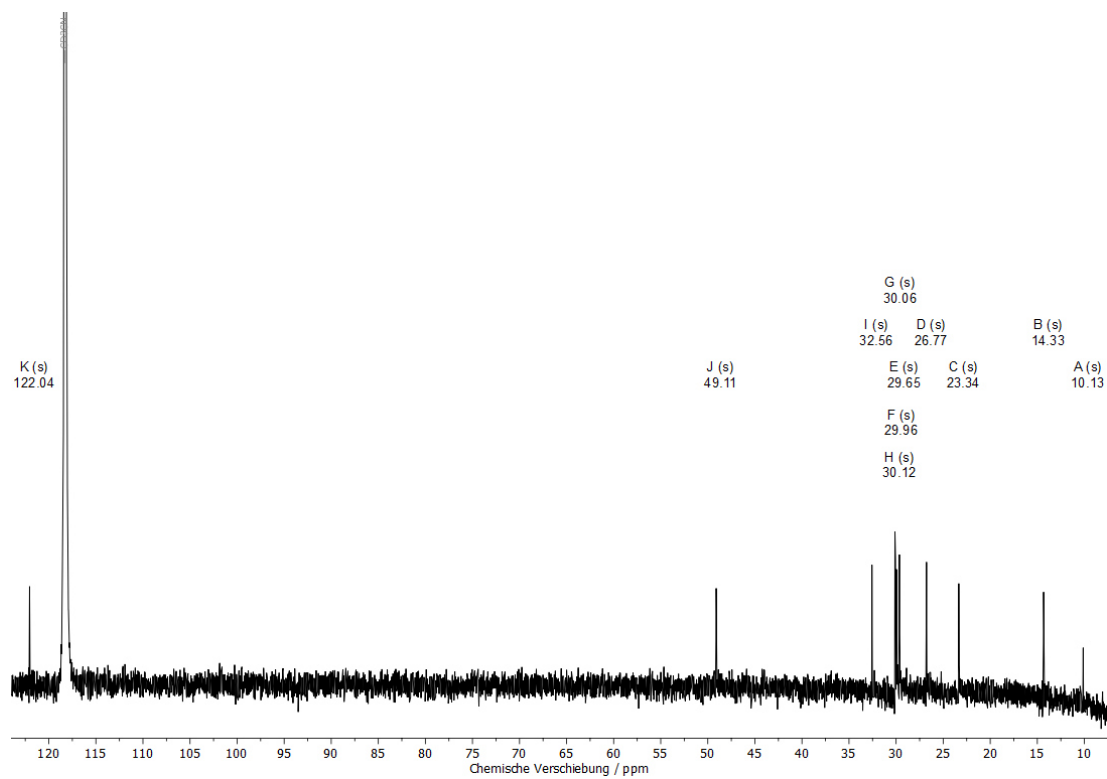
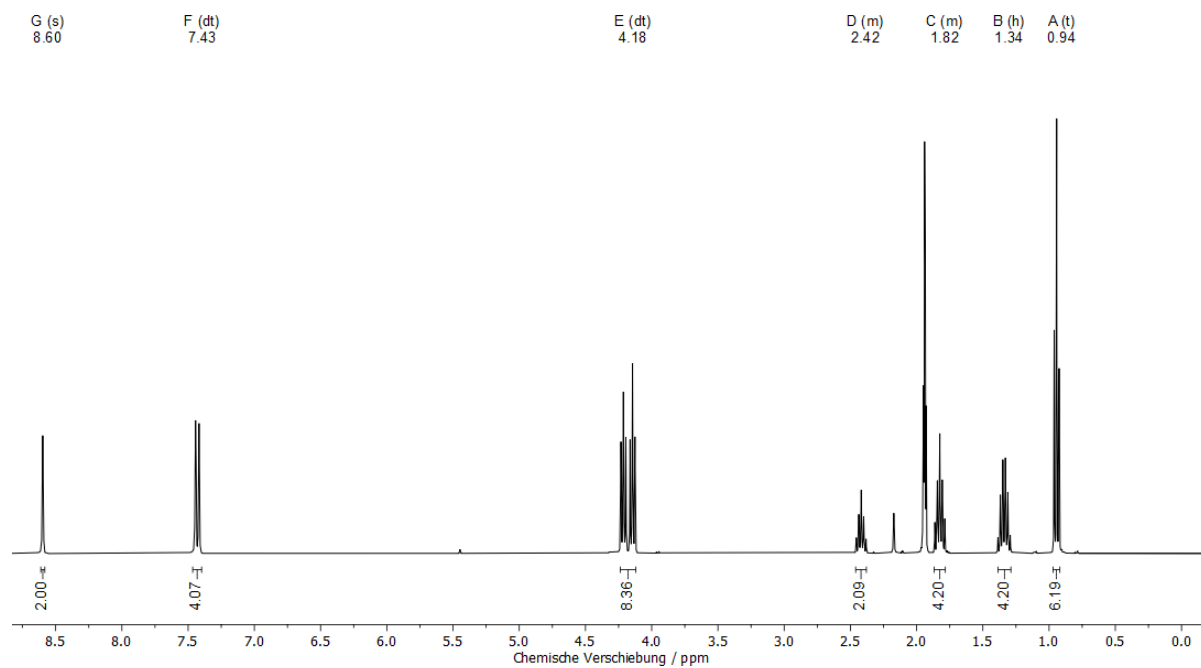
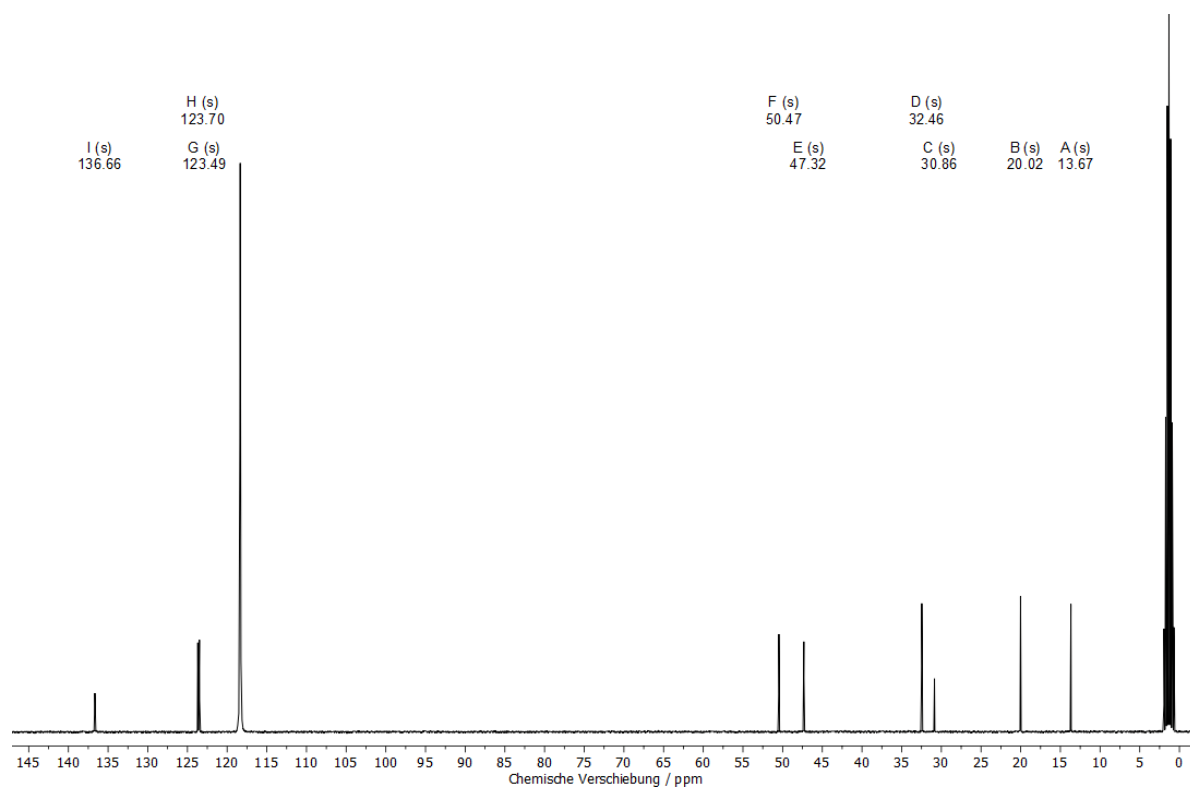


Abbildung 134: ¹³C-NMR-Spektrum von A.

7.2.2 (C₄C₂Im)[EtOSO₃] (B)Abbildung 135: ¹H-NMR-Spektrum von B.Abbildung 136: ¹³C-NMR-Spektrum von B.

7.2.3 (C₆C₁C₆Im)[BF₄] (C)Abbildung 137: ¹H-NMR-Spektrum von C.Abbildung 138: ¹³C-NMR-Spektrum von C.

7.2.4 (C₁₀C₁C₁₀Im)[BF₄] (D)Abbildung 139: ¹H-NMR-Spektrum von D.Abbildung 140: ¹³C-NMR-Spektrum von D.

7.2.5 (C₄ImC₃ImC₄)[BF₄]₂ (E)**Abbildung 141:** ¹H-NMR-Spektrum von E.**Abbildung 142:** ¹³C-NMR-Spektrum von E.

7.3 Kristallographische Kenndaten

7.3.1 $(\text{C}_{12}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ (**W**)

Tabelle 61: Kristallographische Kenndaten von Verbindung **W**.

Theoretische/empirische Summenformel	$\text{C}_{128}\text{H}_{248}\text{Hg}_8\text{N}_{16}\text{Te}_{16}/\text{C}_{128}\text{H}_{248}\text{Hg}_8\text{N}_{16}\text{Te}_{16}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	5657.73/5657.73
Kristallfarbe und -form	bräunliches Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	9.826(3)
$b / \text{\AA}$	57.738(1)
$c / \text{\AA}$	14.9342(2)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	95.886(1)
$\gamma / ^\circ$	90
Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$	8428(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.229
Strahlungsquelle (Wellenlänge $\lambda / \text{\AA}$)	Mo- K_α (0.71073)
Messtemperatur T / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	10.017
$F(000)$	5200.0
Messbereich, $2\theta / ^\circ$	3.934–49.998
Min./max. Transmission	0.0568/0.0937
Gemessene Reflexe	134169
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	14946 (0.0984; 0.0597)
Parameter/Restraints	801/132
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0896
wR_2 (alle Daten)	0.1796
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	1.233
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}^- \text{\AA}^{-3}$	3.77/–2.13

7.3.2 (C₂C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (Y)

Tabelle 62: Kristallographische Kenndaten von Verbindung Y.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₂ H ₂₂ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1133.92/1133.92
Kristallfarbe und -form	roter Stab
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	14.3265(8)
<i>b</i> / Å	14.7469(1)
<i>c</i> / Å	10.8862(9)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2299.9(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.275
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	293
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	18.308
F(000)	1960.0
Messbereich, 2θ / °	4.7–51.988
Min./max. Transmission	0.0077/0.8255
Gemessene Reflexe	5534
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	2301 (0.0323; 0.0447)
Parameter/Restraints	84/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0594
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1869
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.061
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.23/–3.49

7.3.3 K₂[CdTe₂] (1)**Tabelle 63:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung 1.

Theoretische/empirische Summenformel	CdK ₂ Te ₂ /CdK ₂ Te ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	445.81/445.81
Kristallfarbe und -form	gelber Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Ibam</i>
<i>a</i> / Å	7.452(1)
<i>b</i> / Å	14.1435(1)
<i>c</i> / Å	7.1061(7)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	748.96(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.954
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga-K α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	63.354
F(000)	760
Messbereich, 2θ / °	10.884–120.834
Min./max. Transmission	0.364/0.450
Gemessene Reflexe	1561
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	461 (0.0567; 0.0307)
Parameter/Restraints	16/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0545
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1463
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.140
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.38/–2.37

7.3.4 K₂[Cd₂Te₃] (2)

Tabelle 64: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 2.

Theoretische/empirische Summenformel	Cd ₂ K ₂ Te ₃ /Cd ₂ K ₂ Te ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	685.80/685.80
Kristallfarbe und -form	rote Planke
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	<i>P4₂/ncm</i>
<i>a</i> / Å	16.0101(4)
<i>b</i> / Å	16.0101(4)
<i>c</i> / Å	7.5456(2)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	90
<i>γ</i> / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	1934.11(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	8
Röntgenographische Dichte <i>ρ_{calc}</i> / g·cm ⁻³	4.710
Strahlungsquelle (Wellenlänge <i>λ</i> / Å)	Ga- <i>K_α</i> (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	76.839
F(000)	2320.0
Messbereich, 2 <i>θ</i> / °	6.794–114.962
Min./max. Transmission	0.264/0.578
Gemessene Reflexe	9587
Unabhängige Reflexe (<i>R_{int}</i> ; <i>R_{sigma}</i>)	1165 (0.0252; 0.0102)
Parameter/Restraints	39/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0211
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0566
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	1.225
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.07/–1.06

7.3.5 K₂[CdSnTe₄] (3)

Tabelle 65: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 3.

Theoretische/empirische Summenformel	CdK ₂ SnTe ₄ /CdK ₂ SnTe ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	819.69/819.69
Kristallfarbe und -form	grau-schwarzer Block
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	$\bar{I}42m$
a / Å	8.564(6)
b / Å	8.564(6)
c / Å	7.307(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	535.91(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	5.080
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga-K α (1.34143)
Messtemperatur T / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	85.644
F(000)	688.0
Messbereich, 2θ / °	12.718–121.622
Min./max. Transmission	0.215/0.476
Gemessene Reflexe	1348
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	339 (0.0407; 0.0243)
Parameter/Restraints	15/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0289
wR_2 (alle Daten)	0.0758
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	1.180
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.59/–1.75
Flack-Parameter/Hooft	0.31(1)/–0.12

7.3.6 (C₁₀C₁Im)₆[Hg₆Te₆(Te₂)₂(TeDec)₂] (4)

Tabelle 66: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 4.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₀₄ H ₂₀₄ Hg ₆ N ₁₂ Te ₁₂ /C ₁₀₄ H ₂₀₄ Hg ₆ N ₁₂ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	4357.52/4357.52
Kristallfarbe und -form	bräunliches Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
a / Å	10.1547(1)
b / Å	11.6256(1)
c / Å	29.744(1)
α / °	80.027(9)
β / °	89.183(1)
γ / °	82.447(8)
Zellvolumen V / Å ³	3428.22(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.111
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- K_{α} (1.34143)
Messtemperatur T / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	22.236
F(000)	2016.0
Messbereich, 2θ / °	6.774–109.998
Min./max. Transmission	0.136/0.978
Gemessene Reflexe	36817
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	12356 (0.1766; 0.1955)
Parameter/Restraints	598/232
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0988
wR_2 (alle Daten)	0.2674
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	0.863
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	3.98/–2.23

7.3.7 (C₁₀C₁Im)₆[Hg₆Te₆(Te₂)₂(TeDec)(TeMe)] (5)**Tabelle 67:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung 5.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₉₅ H ₁₈₂ Hg ₆ N ₁₂ Te ₁₂ /C _{80.65} H _{156.30} Hg ₆ N ₁₂ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	4227.27/4029.02
Kristallfarbe und -form	bräunliches Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 1
<i>a</i> / Å	10.0886(2)
<i>b</i> / Å	11.5513(2)
<i>c</i> / Å	28.490(6)
α / °	92.527(2)
β / °	93.201(9)
γ / °	96.801(7)
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	3287.31(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.035
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	9.624
F(000)	1828.0
Messbereich, 2θ / °	4.234–52.000
Min./max. Transmission	0.567/0.981
Gemessene Reflexe	108758
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	25538 (0.0534; 0.0447)
Parameter/Restraints	946/507
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0393
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0855
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.060
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.54/–1.59
Flack-Parameter/Hoofit	0.49(1)/0.01

7.3.8 (C₁₀C₁Im)₄[Hg₄Te₂(Te₂)₂(Te₃)₂] (6)

Tabelle 68: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 6.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₅₆ H ₁₀₈ Hg ₄ N ₈ Te ₁₂ /C ₅₆ H ₁₀₈ Hg ₄ N ₈ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	3227.06/3227.06
Kristallfarbe und -form	schwarze Platte
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	13.569(3)
$b / \text{\AA}$	17.115(3)
$c / \text{\AA}$	18.046(3)
$\alpha / ^\circ$	90.060(18)
$\beta / ^\circ$	93.282(13)
$\gamma / ^\circ$	100.555(14)
Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$	4112.93(14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.606
Strahlungsquelle (Wellenlänge $\lambda / \text{\AA}$)	Mo-K α (0.71073)
Messtemperatur T / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	11.651
F(000)	2888.0
Messbereich, $2\theta / ^\circ$	4.114–54.986
Min./max. Transmission	0.234/0.792
Gemessene Reflexe	145703
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	18881 (0.0364; 0.0216)
Parameter/Restraints	912/171
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0348
wR_2 (alle Daten)	0.0672
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	1.253
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ $\text{\AA}^{-3}$	2.43/–2.04

7.3.9 (C₁₄C₁Im)₈[Hg₈Te₈(Te₂)₄] (7)**Tabelle 69:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung 7.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₄₄ H ₂₈₀ Hg ₈ N ₁₆ Te ₁₆ /C ₁₄₄ H ₂₈₀ Hg ₈ N ₁₆ Te ₁₆
Molare Masse / g·mol ⁻¹	5882.14/5882.14
Kristallfarbe und -form	bräunliches Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.876(3)
<i>b</i> / Å	62.906(2)
<i>c</i> / Å	14.914(4)
α / °	90
β / °	96.171(2)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	9140.0(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.120
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	22.115
F(000)	5456.0
Messbereich, 2θ / °	5.328–105.996
Min./max. Transmission	0.085/0.23
Gemessene Reflexe	51719
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	14739 (0.470; 0.441)
Parameter/Restraints	838/6
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0798
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.2210
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.095
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.69/–2.82

7.3.10 (C₁₆C₁Im)₈[Hg₈Te₈(Te₂)₄] (8)

Tabelle 70: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 8.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₆₀ H ₃₁₂ Hg ₈ N ₁₆ Te ₁₆ /C ₁₆₀ H ₃₁₂ Hg ₈ N ₁₆ Te ₁₆
Molare Masse / g·mol ⁻¹	6106.56/6106.56
Kristallfarbe und -form	bräunliches Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.857(4)
<i>b</i> / Å	67.931(4)
<i>c</i> / Å	14.974(6)
α / °	90
β / °	96.159(3)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	9967.9(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.035
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	20.452
F(000)	5712.0
Messbereich, 2θ / °	4.526–105.998
Min./max. Transmission	0.063/0.664
Gemessene Reflexe	53280
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	16426 (0.1384; 0.1489)
Parameter/Restraints	909/54
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0771
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.2117
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.910
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.32/–1.75

7.3.11 (C₁₀C₁Im)₂[Hg₃Te₄] (9)**Tabelle 71:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **9**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₂₈ H ₅₄ Hg ₃ N ₄ Te ₄ /C ₂₈ H ₅₄ Hg ₃ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1558.92/1558.92
Kristallfarbe und -form	orangefarbene Nadel
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
a / Å	4.496(6)
b / Å	10.985(2)
c / Å	20.664(6)
α / °	76.745(2)
β / °	84.610(9)
γ / °	79.436(9)
Zellvolumen V / Å ³	975.04(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.655
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- K_{α} (0.71073)
Messtemperatur T / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	14.735
F(000)	698.0
Messbereich, 2θ / °	3.864–49.998
Min./max. Transmission	0.5570/0.7466
Gemessene Reflexe	16734
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	3433 (0.0508; 0.0405)
Parameter/Restraints	192/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0376
wR_2 (alle Daten)	0.0710
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	1.133
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.18/–1.99

7.3.12 (C₁₂C₁Im)₂[Hg₃Te₄] (10)**Tabelle 72:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **10**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₃₂ H ₆₂ Hg ₃ N ₄ Te ₄ /C ₃₂ H ₆₂ Hg ₃ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1615.02/1615.02
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
a / Å	4.502(3)
b / Å	10.974(7)
c / Å	22.329(2)
α / °	78.519(2)
β / °	89.839(2)
γ / °	79.358(2)
Zellvolumen V / Å ³	1061.80(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.526
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- K_{α} (0.71073)
Messtemperatur T / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	13.536
F(000)	730.0
Messbereich, 2θ / °	3.856–52.214
Min./max. Transmission	0.0951/0.3215
Gemessene Reflexe	28600
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	4234 (0.0749; 0.0439)
Parameter/Restraints	210/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0346
wR_2 (alle Daten)	0.0800
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	1.053
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.68/–1.32

7.3.13 (C₁₄C₁Im)₂[Hg₃Te₄] (11)**Tabelle 73:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung 11.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₃₆ H ₇₀ Hg ₃ N ₄ Te ₄ /C ₃₆ H ₇₀ Hg ₃ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1671.13/1671.13
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
$a / \text{\AA}$	4.523(1)
$b / \text{\AA}$	11.026(3)
$c / \text{\AA}$	23.810(6)
$\alpha / ^\circ$	83.470(2)
$\beta / ^\circ$	89.820(1)
$\gamma / ^\circ$	78.676(2)
Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$	1156.60(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.399
Strahlungsquelle (Wellenlänge $\lambda / \text{\AA}$)	Mo- K_α (0.71073)
Messtemperatur T / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	12.431
F(000)	762.0
Messbereich, $2\theta / ^\circ$	4.342–52.998
Min./max. Transmission	0.5454/0.7460
Gemessene Reflexe	28808
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	4692 (0.0581; 0.0435)
Parameter/Restraints	229/30
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0656
wR_2 (alle Daten)	0.1381
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	0.202
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ $\text{\AA}^{-3}$	3.54/–4.70

7.3.14 (C₁₆C₁Im)₂[Hg₃Te₄] (12)**Tabelle 74:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **12**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₄₀ H ₇₈ Hg ₃ N ₄ Te ₄ /C ₄₀ H ₇₈ Hg ₃ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1727.23/1727.23
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
a / Å	4.523(8)
b / Å	10.967(2)
c / Å	25.481(7)
α / °	87.971(1)
β / °	89.836(1)
γ / °	79.313(1)
Zellvolumen V / Å ³	1241.18(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.311
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- K_{α} (0.71073)
Messtemperatur T / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	11.588
F(000)	794.0
Messbereich, 2θ / °	4.158–50.986
Min./max. Transmission	0.2491/0.5713
Gemessene Reflexe	18835
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	4614 (0.0469; 0.0413)
Parameter/Restraints	129/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1692
wR_2 (alle Daten)	0.4029
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	1.090
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	10.10/–6.19

7.3.15 (C₁C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (13)**Tabelle 75:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **13**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₀ H ₁₈ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₀ H ₁₈ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1105.86
Kristallfarbe und -form	schwarz-roter Stab
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	10.586(2)
<i>b</i> / Å	14.085(5)
<i>c</i> / Å	14.575(3)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	106.518(1)
<i>γ</i> / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2083.50(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte <i>ρ_{calc}</i> / g·cm ⁻³	3.526
Strahlungsquelle (Wellenlänge <i>λ</i> / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	20.206
F(000)	1896.0
Messbereich, 2 <i>θ</i> / °	4.014–51.990
Min./max. Transmission	0.5153/0.7456
Gemessene Reflexe	23364
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	4106 (0.0838; 0.0622)
Parameter/Restraints	186/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0527
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1510
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	1.078
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	3.56/–2.66

7.3.16 (C₃C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (14a)

Tabelle 76: Kristallographische Kenndaten von Verbindung **14a**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₄ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1161.97/1161.97
Kristallfarbe und -form	rote Planke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	9.010(6)
<i>b</i> / Å	20.734(9)
<i>c</i> / Å	13.015(8)
α / °	90
β / °	96.974(5)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2413.40(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.192
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	41.986
F(000)	2016.0
Messbereich, 2θ / °	7.014–127.060
Min./max. Transmission	0.09536/0.3159
Gemessene Reflexe	18122
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	5818 (0.0518; 0.0531)
Parameter/Restraints	221/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0532
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1501
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.962
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.26/–3.23

7.3.17 (C₃C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (14b)**Tabelle 77:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **14b**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₄ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1161.97/1161.97
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pbn</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	11.171(3)
<i>b</i> / Å	14.378(3)
<i>c</i> / Å	15.760(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2531.36(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.049
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	40.029
F(000)	2024.0
Messbereich, 2θ / °	8.440–124.984
Min./max. Transmission	0.0460/0.1420
Gemessene Reflexe	10669
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	4698 (0.0419; 0.0333)
Parameter/Restraints	222/1
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0478
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1494
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.061
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.67/–2.20
Flack-Parameter/Hooft	0.05(4)

7.3.18 (C₃C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (14c)**Tabelle 78:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **14c**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /Hg ₂ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1159.95/911.58
Kristallfarbe und -form	schwarzes Stäbchen
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppentyp	<i>P</i> 6 ₅ 22
<i>a</i> / Å	11.671(6)
<i>b</i> / Å	11.671(6)
<i>c</i> / Å	32.382(1)
α / °	90
β / °	90
γ / °	120
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	3820.00(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	6
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.378
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	39.592
F(000)	2208.0
Messbereich, 2θ / °	7.610–105.970
Min./max. Transmission	0.0615/0.2448
Gemessene Reflexe	43835
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	2248 (0.1548; 0.0661)
Parameter/Restraints	30/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0620
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1820
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.724
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	0.77/−0.92
Flack-Parameter/Hooft	0.06(2)

7.3.19 (C₄C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (15a)**Tabelle 79:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **15a**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₆ H ₃₀ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1190.02/1190.02
Kristallfarbe und -form	rote Nadel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	30.167(5)
<i>b</i> / Å	20.405(3)
<i>c</i> / Å	17.816(3)
α / °	90
β / °	94.464(1)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	10933.60(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	16
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.892
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	37.087
F(000)	8352.0
Messbereich, 2θ / °	4.552–127.158
Min./max. Transmission	0.2486/0.5349
Gemessene Reflexe	94435
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	26202 (0.0905; 0.0606)
Parameter/Restraints	954/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0569
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1602
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.055
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	4.47/–4.28

7.3.20 (C₄C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (15b)**Tabelle 80:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **15b**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /Hg ₂ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1190.02/911.58
Kristallfarbe und -form	schwarz-roter Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	14.811(4)
<i>b</i> / Å	11.870(4)
<i>c</i> / Å	15.323(3)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2693.83(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.248
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	15.597
F(000)	1472.0
Messbereich, 2θ / °	2.658–53.424
Min./max. Transmission	0.0681/0.1423
Gemessene Reflexe	14928
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	6015 (0.0557; 0.0640)
Parameter/Restraints	50/1
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.1992
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.4612
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.299
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	12.18/–11.76
Flack-Parameter/Hooft	0.08(2)

7.3.21 (C_{Bn}C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (16)**Tabelle 81:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **16**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₂₂ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₂₂ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1258.05/1258.05
Kristallfarbe und -form	schwarz-rotes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	C2/c
<i>a</i> / Å	16.705(2)
<i>b</i> / Å	11.910(2)
<i>c</i> / Å	14.685(1)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	95.475(7)
<i>γ</i> / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2908.39(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte <i>ρ_{calc}</i> / g·cm ⁻³	2.873
Strahlungsquelle (Wellenlänge <i>λ</i> / Å)	Ga-K _α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	34.903
F(000)	2216.0
Messbereich, 2 <i>θ</i> / °	7.944–114.996
Min./max. Transmission	0.3861/0.7159
Gemessene Reflexe	11857
Unabhängige Reflexe (<i>R_{int}</i> ; <i>R_{sigma}</i>)	2925 (0.1293; 0.1551)
Parameter/Restraints	173/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0724
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1792
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.910
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.13/–1.56

7.3.22 (C₂C₂Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (17)**Tabelle 82:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung 17.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C _{10.67} Hg ₂ N _{2.67} Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1161.97/1077.05
Kristallfarbe und -form	schwarzer Stab
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppentyp	<i>P</i> 6 ₅
<i>a</i> / Å	19.878(4)
<i>b</i> / Å	19.878(4)
<i>c</i> / Å	32.650(8)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	11172.30(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	18
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.881
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	16.951
F(000)	8112.0
Messbereich, 2θ / °	2.366–53.636
Min./max. Transmission	0.1148/0.3294
Gemessene Reflexe	93969
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	15762 (0.1291; 0.1292)
Parameter/Restraints	359/1
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0518
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1299
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.956
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.32/–1.01
Flack-Parameter/Hooft	–0.01(4)

7.3.23 (C₄C₂Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (18a)**Tabelle 83:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **18a**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₈ H ₃₄ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1218.07/1218.07
Kristallfarbe und -form	schwarz-rotes Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> / Å	12.078(3)
<i>b</i> / Å	14.567(3)
<i>c</i> / Å	16.619(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2923.72(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.767
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	180
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	34.689
F(000)	2152
Messbereich, 2θ / °	7.020–119.974
Min./max. Transmission	0.3494/0.9118
Gemessene Reflexe	19922
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	6348 (0.0836; 0.0664)
Parameter/Restraints	257/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0390
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0866
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.948
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.88/–1.40
Flack-Parameter/Hoofit	0.04(2)

7.3.24 (C₄C₂Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (18b)

Tabelle 84: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 18b.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₈ H ₃₄ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1218.07/1218.07
Kristallfarbe und -form	schwarz-roter Stab
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	15.406(7)
<i>b</i> / Å	18.797(1)
<i>c</i> / Å	20.852(1)
α / °	90
β / °	105.618(4)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	5815.30(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	8
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.783
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	14.492
F(000)	4304.0
Messbereich, 2θ / °	2.942–53.522
Min./max. Transmission	0.3781/0.6173
Gemessene Reflexe	21931
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	10111 (0.1382; 0.1680)
Parameter/Restraints	523/150
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0524
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1294
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	0.901
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.64/–2.50

7.3.25 (C₂C₁C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (19)**Tabelle 85:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **19**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /Hg ₂ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1161.97/911.58
Kristallfarbe und -form	rotes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	10.416(7)
<i>b</i> / Å	22.064(2)
<i>c</i> / Å	10.474(8)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	91.767(6)
<i>γ</i> / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2406.20(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte <i>ρ</i> _{calc} / g·cm ⁻³	2.516
Strahlungsquelle (Wellenlänge <i>λ</i> / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	17.462
F(000)	1472.0
Messbereich, 2 <i>θ</i> / °	3.692–51.348
Min./max. Transmission	0.0659/0.2461
Gemessene Reflexe	14922
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	4553 (0.1263; 0.1212)
Parameter/Restraints	55/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.2461
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.6522
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	2.476
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	11.67/–10.35

7.3.26 (C₃C₁C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (20)**Tabelle 86:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **20**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₆ H ₃₀ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1190.02/1190.02
Kristallfarbe und -form	schwarz-rote Nadel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	10.197(4)
<i>b</i> / Å	20.196(1)
<i>c</i> / Å	13.606(6)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	104.754(3)
<i>γ</i> / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2709.30(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte <i>ρ_{calc}</i> / g·cm ⁻³	2.917
Strahlungsquelle (Wellenlänge <i>λ</i> / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	15.549
F(000)	2088.0
Messbereich, 2 <i>θ</i> / °	3.694–59.998
Min./max. Transmission	0.1514/0.4519
Gemessene Reflexe	38779
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	7880 (0.0635; 0.0815)
Parameter/Restraints	241/18
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0368
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0895
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	0.941
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.24/–1.01

7.3.27 (C₄C₁C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (21a)**Tabelle 87:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **21a**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /Hg ₂ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1218.07/911.58
Kristallfarbe und -form	rotes Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	14.782(1)
<i>b</i> / Å	7.610(6)
<i>c</i> / Å	22.460(2)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2526.40(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.397
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K_α</i> (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	39.908
F(000)	1472.0
Messbereich, 2θ / °	6.228–126.474
Min./max. Transmission	0.0681/0.1349
Gemessene Reflexe	20759
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	3284 (0.2322; 0.1253)
Parameter/Restraints	37/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.1239
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.4361
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	0.899
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.69/–1.85

7.3.28 (C₄C₁C₁Im)₂[Hg₂Te₂(Te₂)] (21b)**Tabelle 88:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **21b**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ Hg ₂ N ₄ Te ₄ / C ₁₈ H ₃₄ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1218.07/1218.07
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	7.973(6)
<i>b</i> / Å	32.392(2)
<i>c</i> / Å	22.682(2)
α / °	90
β / °	93.173(7)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	5848.83(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	8
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.767
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	34.681
F(000)	4304.0
Messbereich, 2θ / °	4.142–114.998
Min./max. Transmission	0.2244/0.9113
Gemessene Reflexe	48460
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	12068 (0.4922; 0.5075)
Parameter/Restraints	295/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0925
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.2287
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.764
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.16/–1.75

7.3.29 (C₄ImC₃ImC₄)[Hg₂Te₂(Te₂)] (22)**Tabelle 89:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **22**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₇ H ₃₀ Hg ₂ N ₄ Te ₄ /C ₁₇ H ₃₀ Hg ₂ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1202.03/1202.03
Kristallfarbe und -form	schwarzer Stab
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	23.659(8)
<i>b</i> / Å	15.727(5)
<i>c</i> / Å	29.116(1)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	10833.50(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	16
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.948
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	37.439
F(000)	8448.0
Messbereich, 2θ / °	5.282–115.000
Min./max. Transmission	0.2643/0.5581
Gemessene Reflexe	75895
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	11247 (0.0966; 0.1022)
Parameter/Restraints	491/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0350
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0664
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.773
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.42/−1.89

7.3.30 (C₂C₁C₁Im)₂[HgTe₂] (23)**Tabelle 90:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **23**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ HgN ₄ Te ₂ /C ₁₄ H ₂₆ HgN ₄ Te ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	706.18/706.18
Kristallfarbe und -form	gelber Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pnnm</i>
<i>a</i> / Å	10.290(4)
<i>b</i> / Å	13.535(5)
<i>c</i> / Å	7.309(3)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	1017.89(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.304
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	10.370
F(000)	644.0
Messbereich, 2θ / °	6.020–55.870
Min./max. Transmission	0.2495/0.3869
Gemessene Reflexe	8346
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	1321 (0.0348; 0.0220)
Parameter/Restraints	77/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0249
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0589
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.050
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.08/–0.84

7.3.31 (C₄C₁C₁Im)₂[HgTe₂] (25)**Tabelle 91:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **25**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ HgN ₄ Te ₂ /C ₁₈ H ₃₄ HgN ₄ Te ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	762.28/762.28
Kristallfarbe und -form	gelber Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
a / Å	7.471(1)
b / Å	8.573(2)
c / Å	10.256(3)
α / °	73.540(3)
β / °	89.006(2)
γ / °	70.177(1)
Zellvolumen V / Å ³	590.30(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.144
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- K_{α} (0.71073)
Messtemperatur T / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	8.948
F(000)	354.0
Messbereich, 2θ / °	5.286–51.998
Min./max. Transmission	0.0621/0.0949
Gemessene Reflexe	15193
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	2321 (0.0833; 0.0555)
Parameter/Restraints	118/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0501
wR_2 (alle Daten)	0.1212
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	1.050
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.35/–1.82

7.3.32 (C₄ImC₃ImC₄)[HgTe₂] (26)

Tabelle 92: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 26.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₇ H ₃₀ HgN ₄ Te ₂ /C ₁₇ H ₃₀ HgN ₄ Te ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	746.24/746.24
Kristallfarbe und -form	gelber Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pccn</i>
<i>a</i> / Å	18.451(1)
<i>b</i> / Å	9.161(7)
<i>c</i> / Å	13.846(9)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2340.40(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.118
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	21.784
F(000)	1376.0
Messbereich, 2θ / °	8.338–109.996
Min./max. Transmission	0.0943/0.4298
Gemessene Reflexe	14447
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	2227 (0.1184; 0.0870)
Parameter/Restraints	112/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0366
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0802
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.806
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.22/–1.11

7.3.33 (C₂C₁C₂Im)₂Te₃ (27)**Tabelle 93:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **27**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ N ₄ Te ₃ /C ₁₆ H ₃₀ N ₄ Te ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	661.24/661.24
Kristallfarbe und -form	schwarze Nadel
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	11.265(7)
<i>b</i> / Å	17.498(2)
<i>c</i> / Å	23.011(1)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	4535.60(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	8
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.937
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Cu- <i>K_α</i> (1.54186)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	30.276
F(000)	2480.0
Messbereich, 2θ / °	7.684–134.966
Min./max. Transmission	0.0271/0.3086
Gemessene Reflexe	44828
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	4086 (0.1490; 0.0798)
Parameter/Restraints	214/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0367
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0787
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.831
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	0.79/–1.21

7.3.34 (C₄ImC₃ImC₄)₂Te₃ (28)**Tabelle 94:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **28**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₇ H ₃₀ N ₄ Te ₃ /C ₁₇ H ₃₀ N ₄ Te ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	673.25/673.25
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	15.235(3)
<i>b</i> / Å	8.134(2)
<i>c</i> / Å	18.444(4)
α / °	90
β / °	98.795(2)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2258.79(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.980
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	20.857
F(000)	1264.0
Messbereich, 2θ / °	6.106–124.996
Min./max. Transmission	0.03168/0.5191
Gemessene Reflexe	25876
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	5406 (0.0400; 0.0268)
Parameter/Restraints	219/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0433
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1343
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.142
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.96/–1.71

7.3.35 (C₂C₁C₂Im)₂Te₂ (29)**Tabelle 95:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **29**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ N ₄ Te ₂ /C ₁₆ H ₃₀ N ₄ Te ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	533.64/533.64
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
a / Å	9.509(9)
b / Å	10.939(8)
c / Å	11.083(9)
α / °	90
β / °	113.98(6)
γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	1053.35(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.682
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- K_{α} (0.71073)
Messtemperatur T / K	293
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	2.772
F(000)	516.0
Messbereich, 2θ / °	4.688–52.394
Min./max. Transmission	0.0519/0.3294
Gemessene Reflexe	6144
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	2095 (0.0713; 0.0767)
Parameter/Restraints	103/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0566
wR_2 (alle Daten)	0.1592
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	0.862
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.01/–0.60

7.3.36 (C₄C₁C₁Im)₂Te₂ (30)**Tabelle 96:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **30**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₈ H ₃₄ N ₄ Te ₂ /C ₁₈ H ₃₄ N ₄ Te ₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	561.69/561.69
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	20.403(7)
<i>b</i> / Å	20.403(7)
<i>c</i> / Å	10.776(3)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	4485.90(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	8
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.663
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	14.098
F(000)	2192.0
Messbereich, 2θ / °	5.330–124.392
Min./max. Transmission	0.2858/0.6919
Gemessene Reflexe	40693
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	5484 (0.0741; 0.0492)
Parameter/Restraints	223/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0373
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0912
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.887
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	0.59/–1.11

7.3.37 (C₈C₁Im)₆[Hg₆Te₆(Te₂)₂(TeOct)₂] (32)**Tabelle 97:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **32**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₈₈ H ₁₇₀ Hg ₆ N ₁₂ Te ₁₂ /C ₈₈ H ₁₇₀ Hg ₆ N ₁₂ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	4131.09/4131.09
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
a / Å	10.110(5)
b / Å	11.672(5)
c / Å	26.061(1)
α / °	92.459(4)
β / °	94.314(4)
γ / °	97.624(4)
Zellvolumen V / Å ³	3034.80(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.260
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga-K α (1.34143)
Messtemperatur T / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	25.129
F(000)	1886.0
Messbereich, 2θ / °	5.926–109.984
Min./max. Transmission	0.0424/0.3623
Gemessene Reflexe	42861
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	11471 (0.1116; 0.1011)
Parameter/Restraints	302/24
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0796
wR_2 (alle Daten)	0.2054
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	0.913
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.20/–3.46

7.3.38 (C₃C₁Im)₄[Hg₄Te₂(Te₂)₂(Te₃)₂] (33)**Tabelle 98:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **33**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₂₈ H ₅₂ Hg ₄ N ₈ Te ₁₂ /C ₂₈ H ₅₂ Hg ₄ N ₈ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	2834.33/2834.33
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.467(4)
<i>b</i> / Å	25.051(1)
<i>c</i> / Å	11.640(4)
α / °	90
β / °	114.107(2)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2785.88(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.379
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	17.175
F(000)	2440.0
Messbereich, 2θ / °	4.164–62.000
Min./max. Transmission	0.3514/0.5162
Gemessene Reflexe	34374
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	8845 (0.0350; 0.0443)
Parameter/Restraints	239/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0259
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0489
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.936
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.20/–1.78

7.3.39 (C_{Allyl}C₁Im)₈[Hg₈Te₆(Te₂)₂(Te₄)₄] (34)**Tabelle 99:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **34**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₅₆ H ₈₈ Hg ₈ N ₁₆ Te ₂₆ /C ₅₆ H ₈₈ Hg ₈ N ₁₆ Te ₂₆
Molare Masse / g·mol ⁻¹	5907.74/5907.74
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	$P\bar{1}$
a / Å	12.339(5)
b / Å	12.365(2)
c / Å	20.745(8)
α / °	90.650(2)
β / °	105.790(2)
γ / °	114.727(7)
Zellvolumen V / Å ³	2737.88(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	1
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.583
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- K_{α} (0.71073)
Messtemperatur T / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	17.999
F(000)	2528
Messbereich, 2θ / °	3.816–52.998
Min./max. Transmission	0.0295/0.0949
Gemessene Reflexe	20176
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	11238 (0.0270; 0.0376)
Parameter/Restraints	482/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0256
wR_2 (alle Daten)	0.0589
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	1.156
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.78/–1.81

7.3.40 (C₁C₁Im)₆[Hg₇Te₁₀] (35)

Tabelle 100: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 35.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₃₀ H ₅₄ Hg ₇ N ₁₂ Te ₁₀ /C ₃₀ H ₅₄ Hg ₇ N ₁₂ Te ₁₀
Molare Masse / g·mol ⁻¹	3262.98/3262.98
Kristallfarbe und -form	rot-orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	8.862(3)
<i>b</i> / Å	15.935(8)
<i>c</i> / Å	21.989(7)
α / °	90
β / °	94.591(3)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	3095.4(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.501
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	47.177
F(000)	2796.0
Messbereich, 2θ / °	5.966–106.976
Min./max. Transmission	0.615/0.912
Gemessene Reflexe	22733
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	5543 (0.0831; 0.0743)
Parameter/Restraints	274/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0500
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1264
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.910
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.41/–2.35

7.3.41 (C₂C₁Im)₆[Hg₇Te₁₀] (36)**Tabelle 101:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **36**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₃₆ H ₆₆ Hg ₇ N ₁₂ Te ₁₀ /C ₃₆ H ₆₆ Hg ₇ N ₁₂ Te ₁₀
Molare Masse / g·mol ⁻¹	3347.13/3347.13
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.004(3)
<i>b</i> / Å	31.782(1)
<i>c</i> / Å	11.995(4)
α / °	90
β / °	98.883(2)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	3391.30(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.278
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	43.081
F(000)	2892.0
Messbereich, 2θ / °	4.838–107.984
Min./max. Transmission	0.021/0.480
Gemessene Reflexe	32996
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	6208 (0.0577; 0.0429)
Parameter/Restraints	301/12
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0388
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0993
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.934
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.63/–2.25

7.3.42 (C₃C₁Im)₄[Hg₅Te₇] (37)

Tabelle 102: Kristallographische Kenndaten von Verbindung 37.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₂₈ H ₅₂ Hg ₅ N ₈ Te ₇ /C ₂₈ H ₅₂ Hg ₅ N ₈ Te ₇
Molare Masse / g·mol ⁻¹	2396.92/2396.92
Kristallfarbe und -form	rot-orangefarbene Nadel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	13.103(7)
<i>b</i> / Å	15.907(2)
<i>c</i> / Å	23.838(1)
α / °	90
β / °	96.852(2)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	4933.00(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.227
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	19.593
F(000)	4160.0
Messbereich, 2θ / °	4.044–53.000
Min./max. Transmission	0.321/0.375
Gemessene Reflexe	28930
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	10167 (0.0394; 0.0464)
Parameter/Restraints	441/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0361
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0676
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	1.059
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.18/–1.22

7.3.43 (C₄C₁Im)₄[Hg₅Te₇] (38)**Tabelle 103:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **38**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₃₂ H ₆₀ Hg ₅ N ₈ Te ₇ /C ₃₂ H ₆₀ Hg ₅ N ₈ Te ₇
Molare Masse / g·mol ⁻¹	2453.03/2453.03
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	12.237(4)
<i>b</i> / Å	33.158(8)
<i>c</i> / Å	13.415(4)
α / °	90
β / °	99.317(3)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	5371.30(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.034
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	38.472
F(000)	4288.0
Messbereich, 2θ / °	4.638–107.998
Min./max. Transmission	0.276/0.831
Gemessene Reflexe	51079
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	9798 (0.0452; 0.0280)
Parameter/Restraints	477/107
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0367
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0964
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.048
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	4.07/–1.50

7.3.44 (C₄ImC₃ImC₄)₂[Hg₅Te₇] (39)

Tabelle 104: Kristallographische Kenndaten von Verbindung **39**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₃₄ H ₆₀ Hg ₅ N ₈ Te ₇ /C ₃₄ H ₆₀ Hg ₅ N ₈ Te ₇
Molare Masse / g·mol ⁻¹	2477.05/2477.05
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	13.038(4)
<i>b</i> / Å	24.818(8)
<i>c</i> / Å	16.692(5)
α / °	90
β / °	95.968(2)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	5372.20(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.063
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	38.470
F(000)	4336.0
Messbereich, 2θ / °	5.572–105.990
Min./max. Transmission	0.025/0.146
Gemessene Reflexe	91425
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	9487 (0.1414; 0.0943)
Parameter/Restraints	491/36
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0421
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0833
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.877
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.48/–1.37

7.3.45 (C_{Bn}C₁Im)₂[Hg₂Te₃] (40)**Tabelle 105:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **40**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₂₂ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₃ /C ₂₂ H ₂₆ Hg ₂ N ₄ Te ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1130.45/1130.45
Kristallfarbe und -form	orangefarbener Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	C2/c
<i>a</i> / Å	16.818(8)
<i>b</i> / Å	12.314(6)
<i>c</i> / Å	13.527(6)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	107.443(4)
<i>γ</i> / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2672.60(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte <i>ρ_{calc}</i> / g·cm ⁻³	2.809
Strahlungsquelle (Wellenlänge <i>λ</i> / Å)	Mo- <i>K_α</i> (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	14.701
F(000)	2008.0
Messbereich, 2 <i>θ</i> / °	4.170–53.514
Min./max. Transmission	0.017/0.053
Gemessene Reflexe	7164
Unabhängige Reflexe (<i>R_{int}</i> ; <i>R_{sigma}</i>)	2815 (0.0522; 0.0552)
Parameter/Restraints	142/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0316
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0636
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	0.969
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.04/–1.71

7.3.46 (C₂C₂Im)₂[Hg₃Te₄] (41)**Tabelle 106:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **41**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₄ H ₂₆ Hg ₃ N ₄ Te ₄ /C ₁₄ H ₂₆ Hg ₃ N ₄ Te ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1362.56/1362.56
Kristallfarbe und -form	orangefarbenes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>C2/m</i>
<i>a</i> / Å	18.648(4)
<i>b</i> / Å	15.142(2)
<i>c</i> / Å	4.489(7)
α / °	90
β / °	93.120(2)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	1265.80(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.575
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073)
Messtemperatur <i>T</i> / K	100.15
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	22.674
F(000)	2344.0
Messbereich, 2θ / °	4.374–53.998
Min./max. Transmission	0.1529/0.2616
Gemessene Reflexe	35243
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	2879 (0.0463; 0.0231)
Parameter/Restraints	114/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0268
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0627
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	1.081
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.63/–1.54

7.3.47 (C₄C₁C₁Im)₆[Hg₉Te₁₂] (43)**Tabelle 107:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **43**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₅₄ H ₁₀₂ Hg ₉ N ₁₂ Te ₁₂ /C ₄₆ H ₈₆ Hg ₉ N ₁₂ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	4255.99/4143.77
Kristallfarbe und -form	orangefarbener Block
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppentyp	$R\bar{3}$
a / Å	34.591(2)
b / Å	34.591(2)
c / Å	21.206(7)
α / °	90
β / °	90
γ / °	120
Zellvolumen V / Å ³	21974.30(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	9
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.818
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga-K α (1.34143)
Messtemperatur T / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	37.090
F(000)	16110.0
Messbereich, 2θ / °	4.442–109.992
Min./max. Transmission	0.0339/0.2422
Gemessene Reflexe	98015
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	9287 (0.1721; 0.0748)
Parameter/Restraints	193/6
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0721
wR_2 (alle Daten)	0.2193
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	0.943
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	3.36/–1.47

7.3.48 [$\text{In}(\text{en})_2$] Te_2 ·2Cl (44)**Tabelle 108:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung 44.

Theoretische/empirische Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{In}_2\text{N}_8\text{Te}_2$ / $\text{C}_8\text{H}_{32}\text{ClIn}_2\text{N}_8\text{Te}_2$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	796.14/760.70
Kristallfarbe und -form	farbloses Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	$P2/c$
a / Å	13.045(6)
b / Å	8.963(5)
c / Å	13.407(5)
α / °	90
β / °	113.00(3)
γ / °	90
Zellvolumen V / Å ³	1442.86(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.751
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- K_α (1.34143)
Messtemperatur T / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	20.043
F(000)	710.0
Messbereich, 2θ / °	8.584–109.984
Min./max. Transmission	0.0291/0.0951
Gemessene Reflexe	11274
Unabhängige Reflexe (R_{int} ; R_{sigma})	2728 (0.0335; 0.0590)
Parameter/Restraints	118/0
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0253
wR_2 (alle Daten)	0.0593
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F^2	0.802
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}^- \text{Å}^{-3}$	0.51/−0.50

7.3.49 (C₂C₁Im)₂[HgSnTe₄] (45)**Tabelle 109:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **45**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ HgN ₄ SnTe ₄ /C ₈ HgN ₄ SnTe ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1052.03/981.80
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pmmn</i>
<i>a</i> / Å	9.402(4)
<i>b</i> / Å	17.837(9)
<i>c</i> / Å	7.249(4)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	1215.59(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.682
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K_α</i> (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	39.123
F(000)	828.0
Messbereich, 2θ / °	8.626–112.158
Min./max. Transmission	0.2624/0.5512
Gemessene Reflexe	9664
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	1310 (0.0396; 0.0243)
Parameter/Restraints	46/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0529
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1433
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.228
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.49/–1.28

7.3.50 (C₄C₁Im)₄(C₂C₁Im)₂[{SbTe₃}₂Hg₄Te₂(Te₂)₂]·*en* (46)**Tabelle 110:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **46**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₄₆ H ₉₀ Hg ₄ N ₁₄ Sb ₂ Te ₁₂ /C ₄₆ H ₉₀ Hg ₄ N ₁₄ Sb ₂ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	3416.37/3416.37
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	11.987(3)
<i>b</i> / Å	15.786(5)
<i>c</i> / Å	20.767(5)
α / °	90
β / °	96.590(2)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	3903.61(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.907
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	37.679
F(000)	3020.0
Messbereich, 2θ / °	6.134–114.996
Min./max. Transmission	0.0368/0.2454
Gemessene Reflexe	28042
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	8033 (0.0395; 0.0632)
Parameter/Restraints	357/68
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0322
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0666
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.902
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.28/−0.90

7.3.51 (C₃C₁Im)₆[{SbTe₃}₂Hg₄Te₂(Te₂)₂] (47)**Tabelle 111:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **47**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₄₂ H ₇₈ Hg ₄ N ₁₂ Sb ₂ Te ₁₂ /C ₄₂ H ₇₈ Hg ₄ N ₁₂ Sb ₂ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	3328.22/3328.22
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppentyp	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	16.490(7)
<i>b</i> / Å	17.079(8)
<i>c</i> / Å	27.043(2)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	7616.30(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.903
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K_α</i> (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	38.599
F(000)	5840.0
Messbereich, 2θ / °	7.080–125.000
Min./max. Transmission	0.4912/0.7185
Gemessene Reflexe	48151
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	9004 (0.0571; 0.0814)
Parameter/Restraints	331/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0324
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0657
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.838
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.13/−1.59

7.3.52 (C₂C₁Im)₂[Cd₂Te₃] (48)**Tabelle 112:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **48**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ Cd ₂ N ₄ Te ₃ /C ₃ Cd ₂ N ₂ Te ₃
Molare Masse / g·mol ⁻¹	829.93/671.65
Kristallfarbe und -form	gelbe Nadel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	7.057(5)
<i>b</i> / Å	27.559(1)
<i>c</i> / Å	28.197(2)
α / °	90
β / °	90.973(6)
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	5483.20(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	8
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	1.627
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _{α} (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	25.151
F(000)	2272.0
Messbereich, 2θ / °	3.900–127.172
Min./max. Transmission	0.4921/0.6359
Gemessene Reflexe	77724
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	13485 (0.2963; 0.2560)
Parameter/Restraints	113/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.1977
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.5528
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	1.271
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	9.21/–2.80

7.3.53 (C₂C₁Im)₆[{SbTe₃}₂Cd₄Te₂(Te₂)₂] (49)**Tabelle 113:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **49**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₃₆ H ₆₆ Cd ₄ N ₁₂ Sb ₂ Te ₁₂ /C ₃₆ H ₆₆ Cd ₄ N ₁₂ Sb ₂ Te ₁₂
Molare Masse / g·mol ⁻¹	2891.31/2891.31
Kristallfarbe und -form	schwarzer Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	11.854(2)
<i>b</i> / Å	15.140(3)
<i>c</i> / Å	20.543(4)
α / °	93.007(2)
β / °	102.855(1)
γ / °	88.941(2)
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	3589.42(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.675
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga- <i>K</i> _α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	36.451
F(000)	2568.0
Messbereich, 2θ / °	6.526–126.862
Min./max. Transmission	0.0383/0.2252
Gemessene Reflexe	72824
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	17232 (0.0529; 0.0509)
Parameter/Restraints	597/62
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0452
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1235
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	0.883
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	1.88/−1.57

7.3.54 (C₂C₁Im)₇[{SbTe₃}₃Cd₃Te₂] (50)

Tabelle 114: Kristallographische Kenndaten von Verbindung **50**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₄₂ H ₇₇ Cd ₃ N ₁₄ Sb ₃ Te ₁₁ /C ₆ H ₁₁ Cd ₃ N ₂ Sb ₃ Te ₁₁
Molare Masse / g·mol ⁻¹	2884.22/2217.22
Kristallfarbe und -form	orangefarbene Nadel
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	9.854(8)
<i>b</i> / Å	26.308(1)
<i>c</i> / Å	29.683(3)
<i>α</i> / °	90
<i>β</i> / °	92.511(7)
<i>γ</i> / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	7687.40(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte <i>ρ_{calc}</i> / g·cm ⁻³	1.916
Strahlungsquelle (Wellenlänge <i>λ</i> / Å)	Ga- <i>K_α</i> (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> / mm ⁻¹	32.270
F(000)	3720
Messbereich, 2 <i>θ</i> / °	3.906–65.000
Min./max. Transmission	0.0596/0.1219
Gemessene Reflexe	40174
Unabhängige Reflexe (<i>R_{int}</i> ; <i>R_{sigma}</i>)	4112 (0.4193; 0.2171)
Parameter/Restraints	178/1
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0782
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1945
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	0.872
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	2.02/–1.32

7.3.55 (C₄C₁Im)₂[CdSnTe₄] (51)**Tabelle 115:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **51**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₆ H ₃₀ CdN ₄ SnTe ₄ /C ₁₆ H ₃₀ CdN ₄ SnTe ₄
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1019.93/1019.93
Kristallfarbe und -form	rote Nadel
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppentyp	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 ₁ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	19.529(6)
<i>b</i> / Å	19.529(6)
<i>c</i> / Å	7.172(2)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	2735.28(1)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	2.477
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga-K α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	31.825
F(000)	1840.0
Messbereich, 2θ / °	7.878–126.436
Min./max. Transmission	0.2945/0.4128
Gemessene Reflexe	16458
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	3243 (0.0790; 0.0710)
Parameter/Restraints	121/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.0373
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0755
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / F ²	0.856
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	0.72/−0.96
Flack-Parameter/Hooft	0.52(4)

7.3.56 (C₂C₁Im)₂[Cd₃Sn₂Te₆(Te₂)] (53)**Tabelle 116:** Kristallographische Kenndaten von Verbindung **53**.

Theoretische/empirische Summenformel	C ₁₂ H ₂₂ Cd ₃ N ₄ Sn ₂ Te ₈ /Cd ₃ Sn ₂ Te ₈
Molare Masse / g·mol ⁻¹	1817.75/1595.38
Kristallfarbe und -form	schwarze Nadel
Kristallsystem	triklin
Raumgruppentyp	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	12.303(1)
<i>b</i> / Å	11.948(1)
<i>c</i> / Å	13.380(1)
α / °	83.710(8)
β / °	68.786(7)
γ / °	63.882(7)
Zellvolumen <i>V</i> / Å ³	1643.40(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.224
Strahlungsquelle (Wellenlänge λ / Å)	Ga-K α (1.34143)
Messtemperatur <i>T</i> / K	150
Absorptionskoeffizient μ / mm ⁻¹	56.216
F(000)	1320.0
Messbereich, 2θ / °	6.176–108.99
Min./max. Transmission	0.4761/0.6683
Gemessene Reflexe	22360
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int} ; <i>R</i> _{sigma})	6118 (0.2196; 0.2433)
Parameter/Restraints	118/0
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	0.1532
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.4003
GooF (engl.: <i>Goodness-of-fit</i>) / <i>F</i> ²	1.098
Max./min. Restelektronendichte / e ⁻ Å ⁻³	9.74/–5.09

7.4 UV-Vis-Spektroskopie

7.4.1 $(C_mC_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ ($m = 10, T$; $m = 12, W$; $m = 14, 7$; $m = 16, 8$)

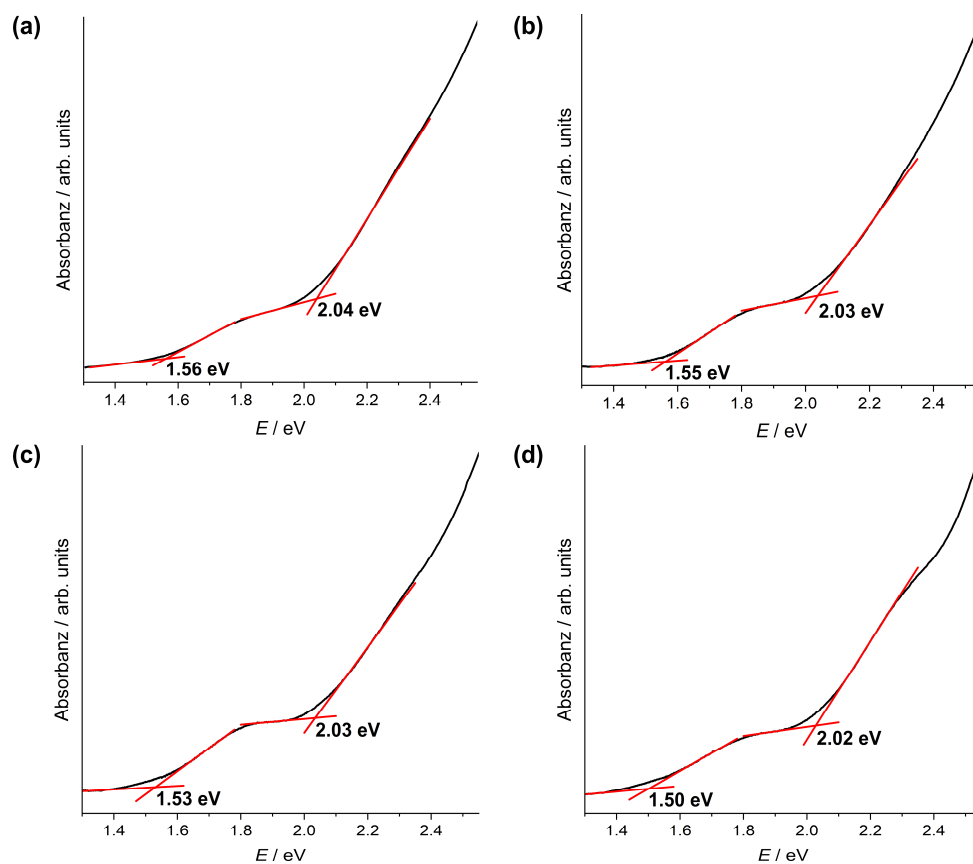


Abbildung 143: Lösungs-basierte UV-Vis-Spektren von (a) **T**, (b) **W**, (c) **7** und (d) **8** in DMF.

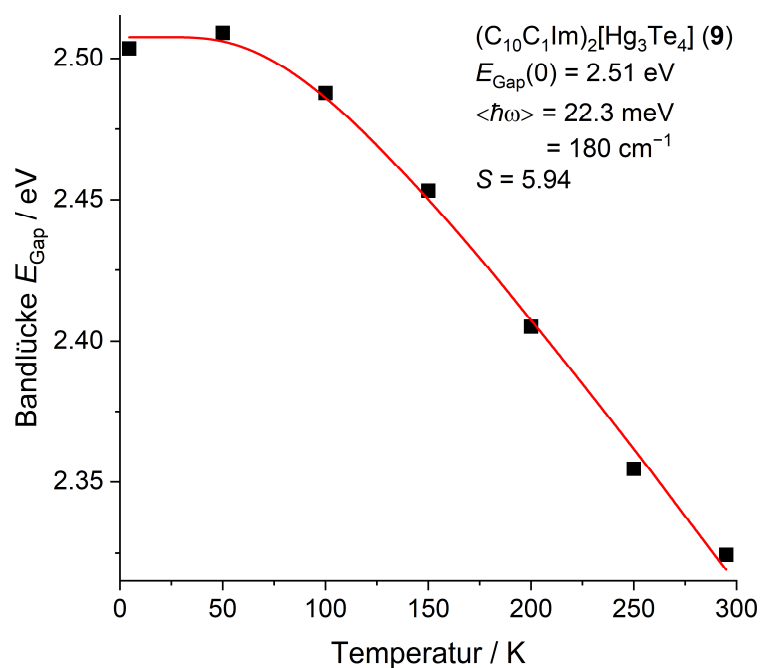
7.4.2 $(C_{10}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (9)

Abbildung 144: Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung 9.

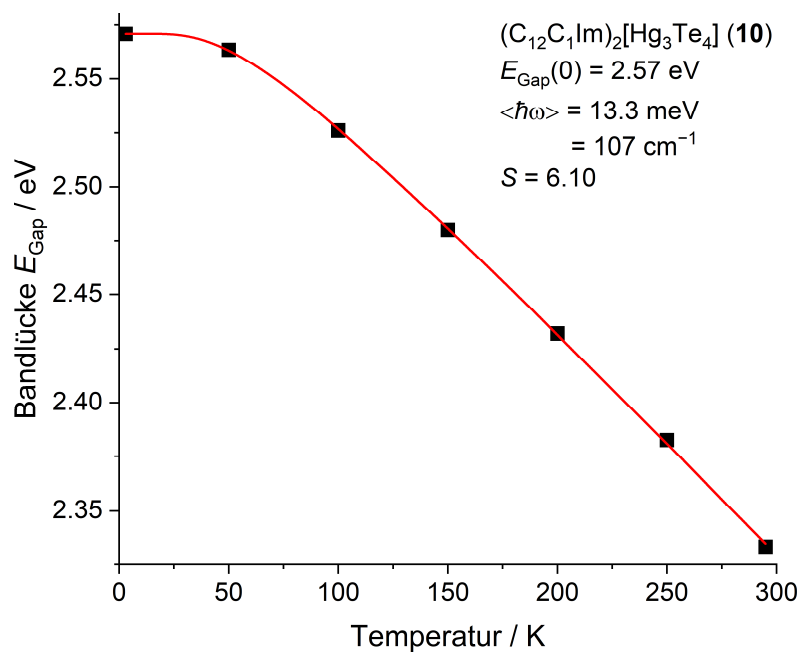
7.4.3 $(C_{12}C_1Im)_2[Hg_3Te_4]$ (10)

Abbildung 145: Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung 10.

7.4.4 $(\text{C}_{14}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_3\text{Te}_4]$ (11)

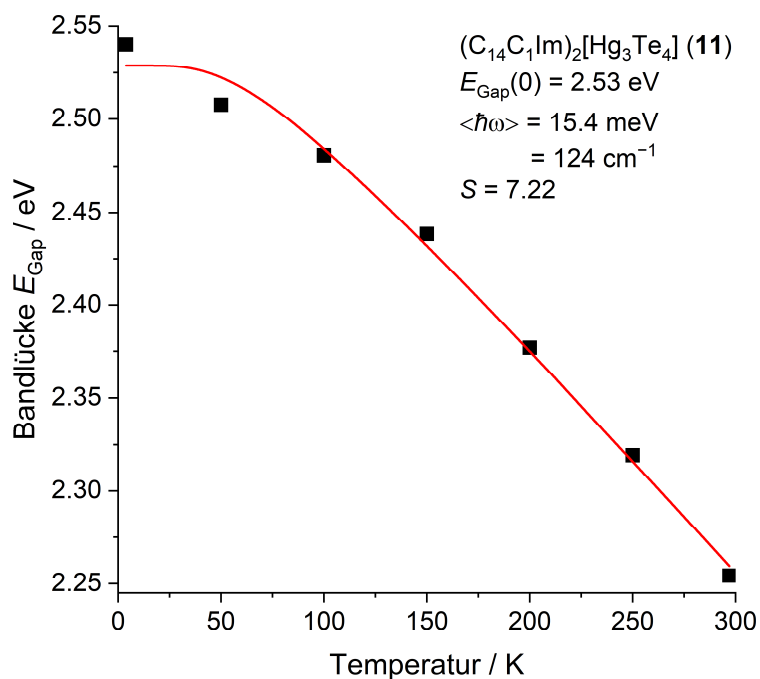


Abbildung 146: Temperaturabhängiges Diagramm der optischen Bandlückenbestimmung von Verbindung 11.

7.5 Impedanzspektroskopie

7.5.1 $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ ($m = 14, 7$; $m = 16, 8$)

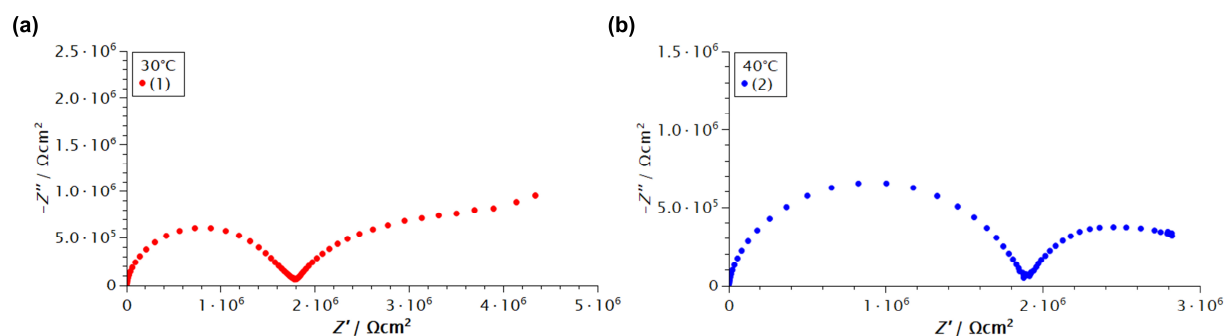


Abbildung 147: Resultierende NYQUIST-Diagramme der impedanzspektroskopischen Untersuchungen von (a) 7 bei 30 °C bzw. (b) 8 bei 40 °C in einem Frequenzbereich von 1 MHz to 0.001 Hz.

Tabelle 117: Kapazitätswerte des ersten und zweiten Halbkreises des Impedanzspektrums von Verbindung 7 und 8.

Verbindungen	C_1 / Fcm^{-2}	C_2 / Fcm^{-2}
7	$4 \cdot 10^{-11}$	$7 \cdot 10^{-6}$
8	$3 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-6}$

7.6 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

7.6.1 $(\text{C}_m\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ ($m = 10, \text{T}$; $m = 12, \text{W}$; $m = 14, 7$; $m = 16, 8$)

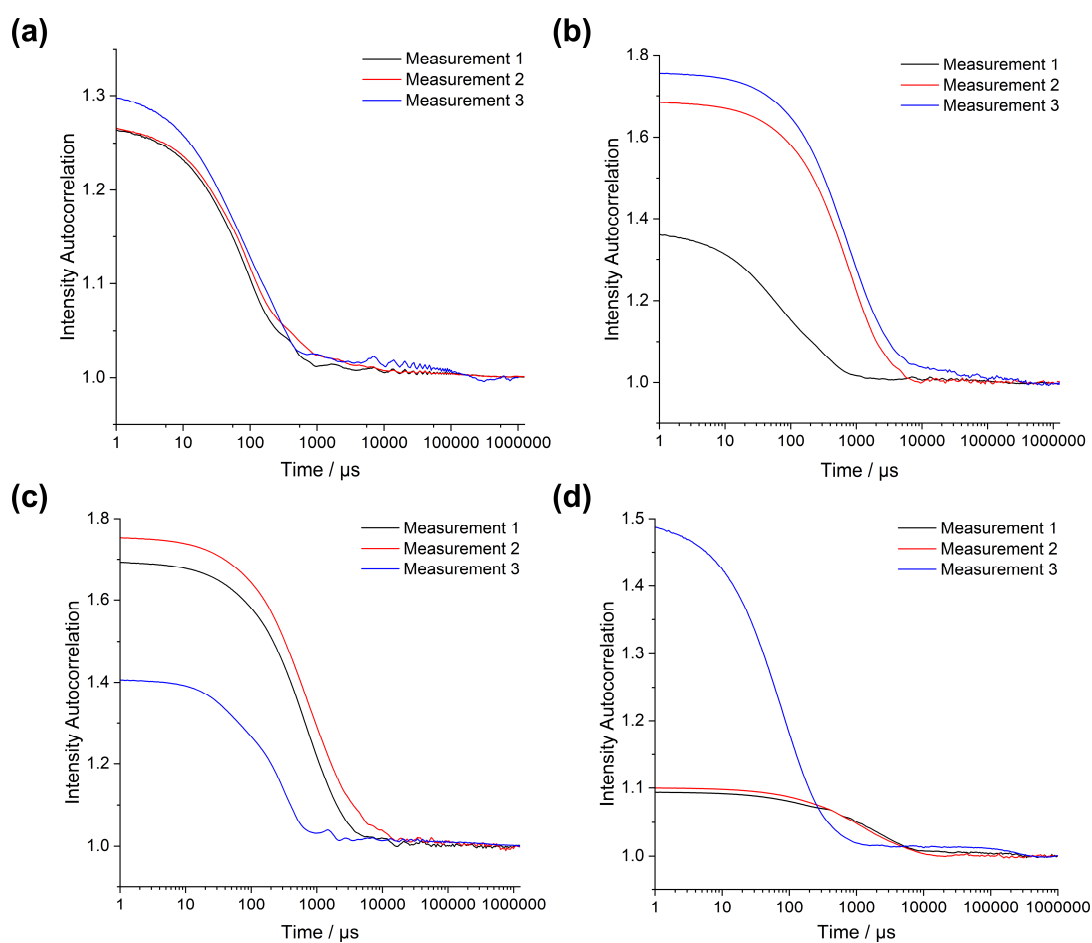


Abbildung 148: Resultierende Autokorrelationsdiagramme der DLS-Messungen von (a) T, (b) W, (c) 7 und (d) 8 in DMF.

7.6.2 $(C_3C_1Im)_4[Hg_4Te_2(Te_2)_2(Te_3)_2]$ (33) und $(C_{Allyl}C_1Im)_8[Hg_8Te_6(Te_2)_2(Te_4)_4]$ (34)

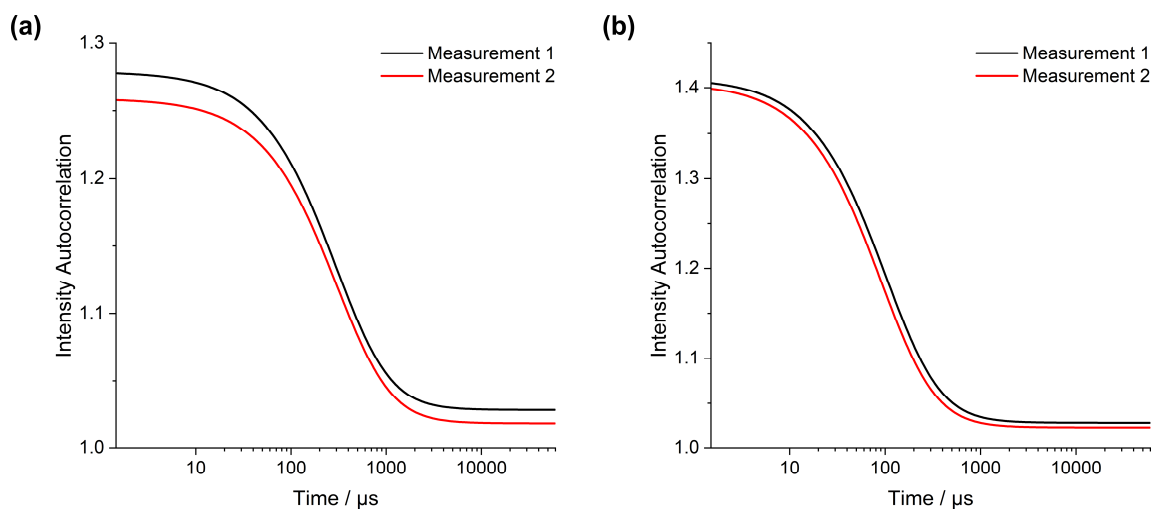


Abbildung 149: Resultierende Autokorrelationsdiagramme der DLS-Messungen von (a) **33** und (b) **34** in DMF.

7.7 Massenspektrometrie

7.7.1 $(C_{10}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (T)

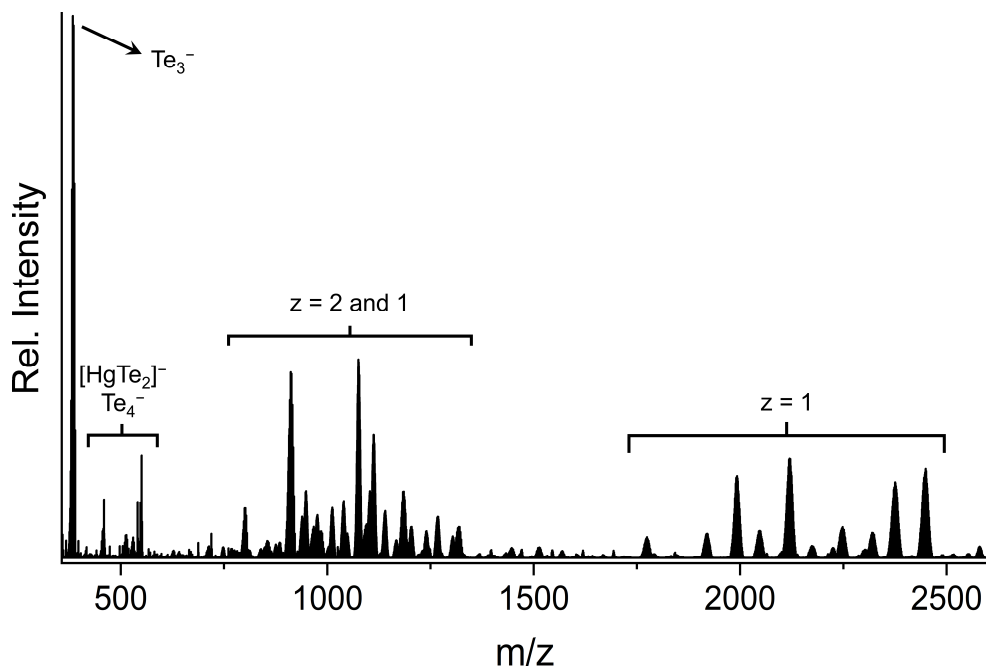


Abbildung 150: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung **T** in DMF.

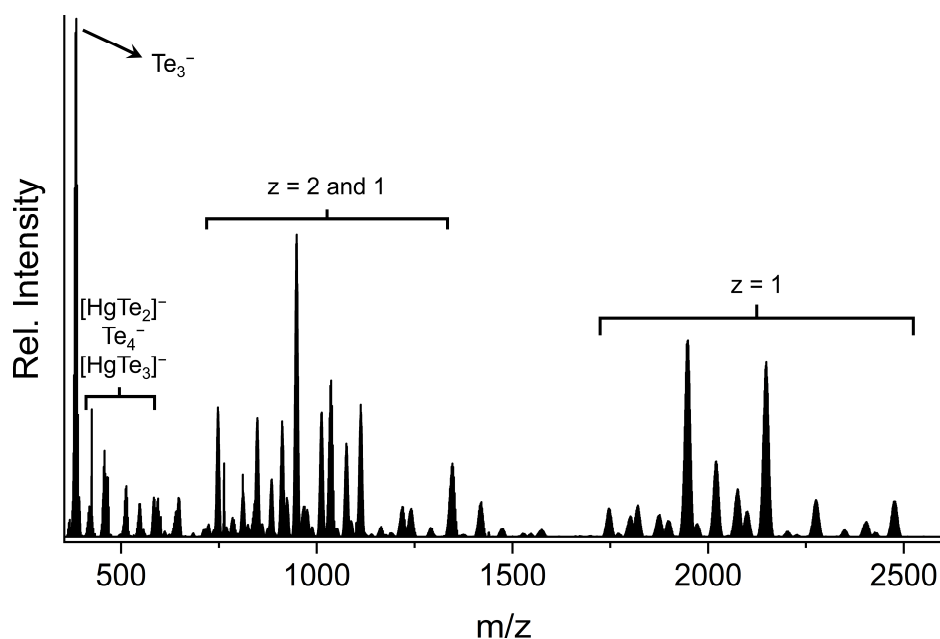
7.7.2 $(\text{C}_{12}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ (**W**)

Abbildung 151: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung **W** in DMF.

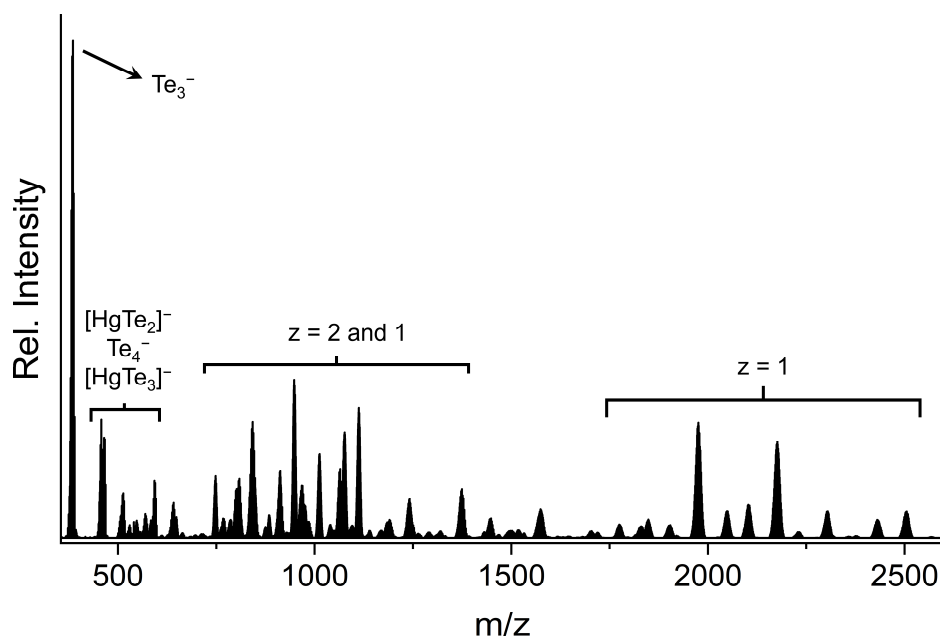
7.7.3 $(\text{C}_{14}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ (**7**)

Abbildung 152: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung **7** in DMF.

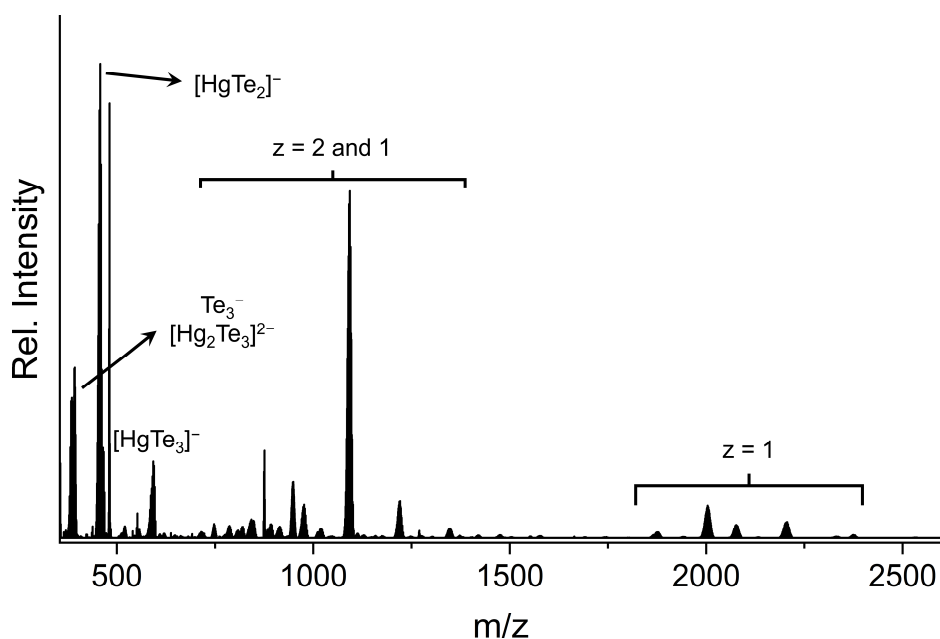
7.7.4 (C₁₆C₁Im)₈[Hg₈Te₈(Te₂)₄] (8)

Abbildung 153: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung **8** in DMF.

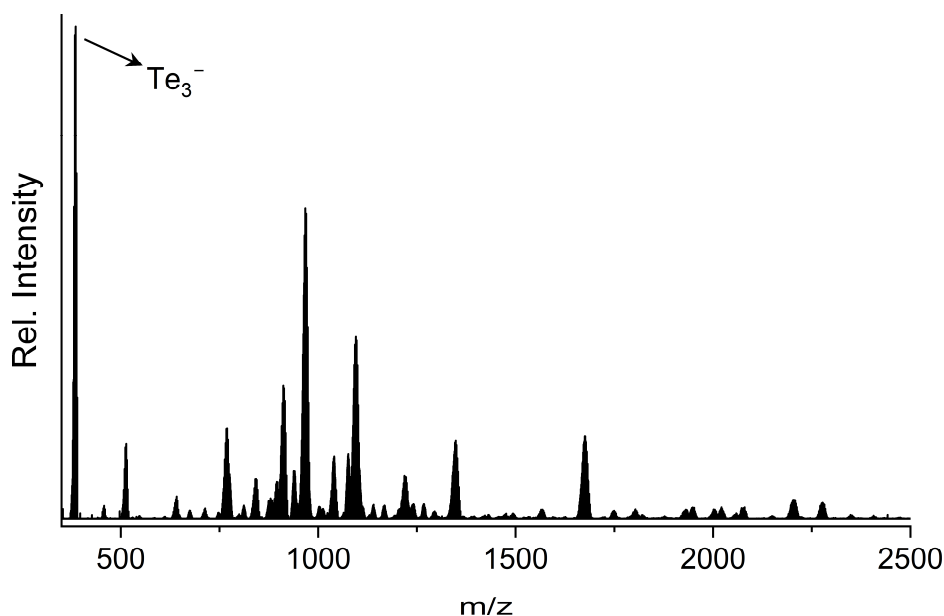
7.7.5 (C₃C₁Im)₄[Hg₄Te₂(Te₂)₂(Te₃)₂] (33)

Abbildung 154: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung **33** in DMF.

7.7.6 (C_{Allyl}C₁Im)₈[Hg₈Te₆(Te₂)₂(Te₄)₄] (34)

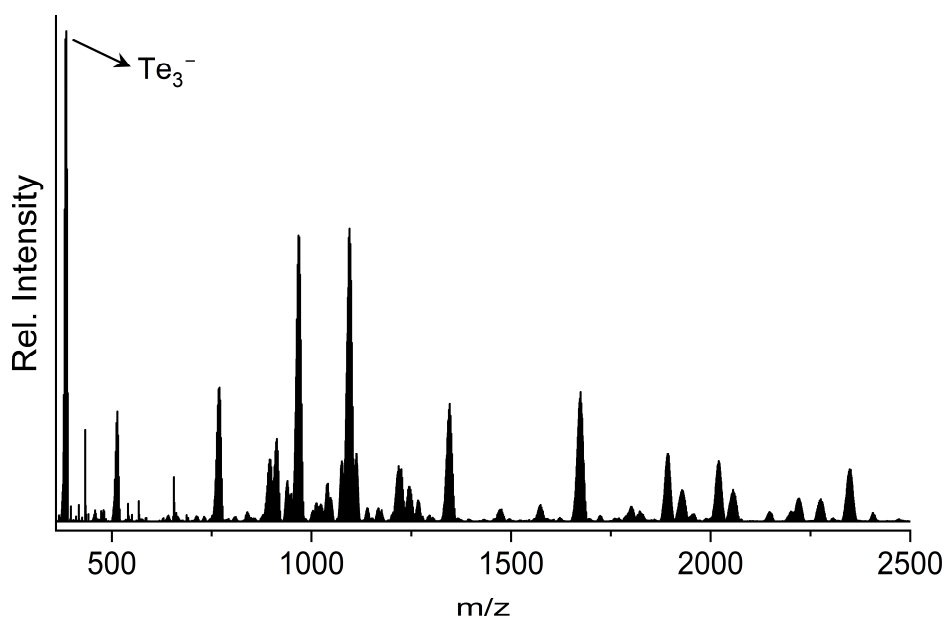


Abbildung 155: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung **34** in DMF.

7.7.7 (C₂C₁Im)₂(C₄C₁Im)₄[{SbTe₃}₂Hg₄Te₂(Te₂)]·*en* (46)

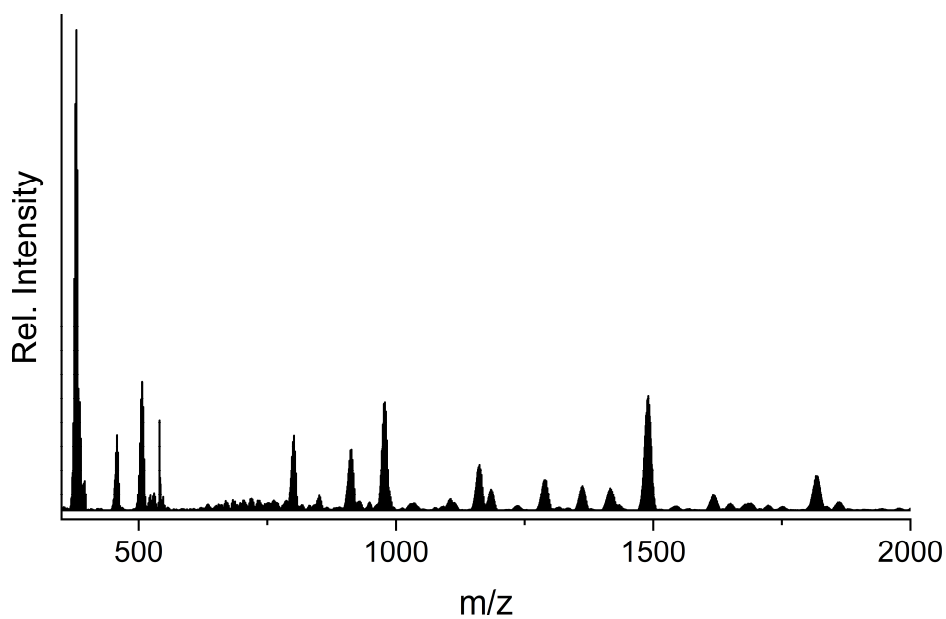


Abbildung 156: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung **46** in DMF.

7.7.8 $(\text{C}_3\text{C}_1\text{Im})_6[\{\text{SbTe}_3\}_2\text{Hg}_4\text{Te}_2(\text{Te}_2)]$ (47)

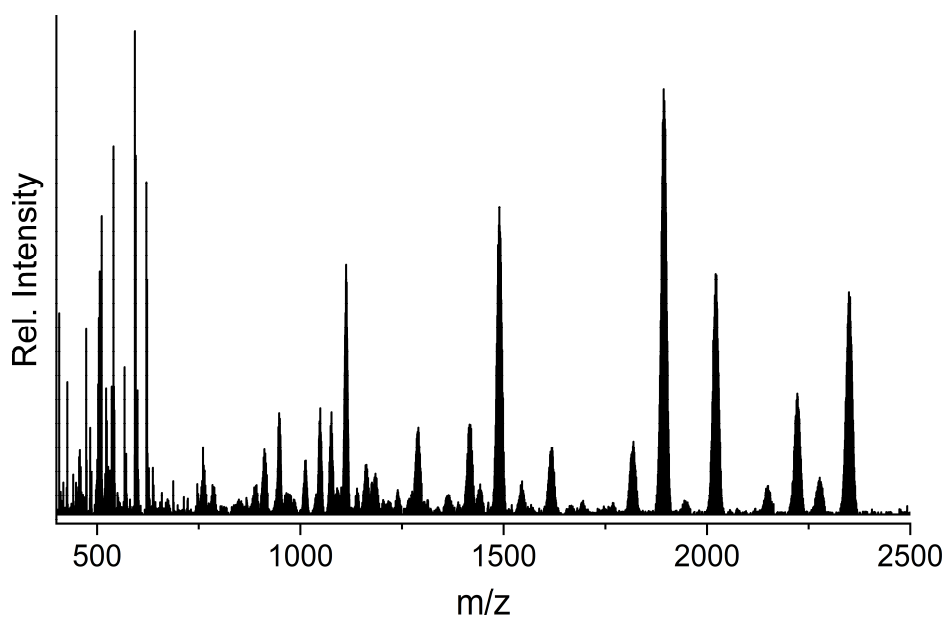


Abbildung 157: Überblick über das ESI(-)-Massenspektrum einer frischen Lösung von Kristallen der Verbindung 47 in DMF.

7.8 TGA-DSC

7.8.1 $(\text{C}_{10}\text{C}_1\text{Im})_8[\text{Hg}_8\text{Te}_8(\text{Te}_2)_4]$ (T)

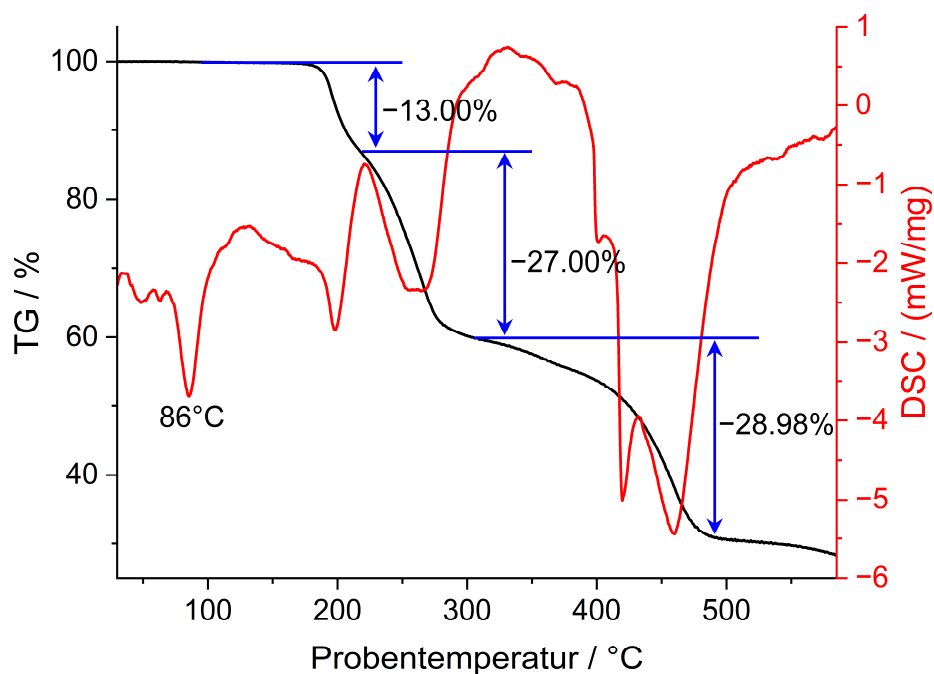


Abbildung 158: TGA-DSC-Diagramm von Verbindung T.

7.8.2 $(C_{12}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (W)

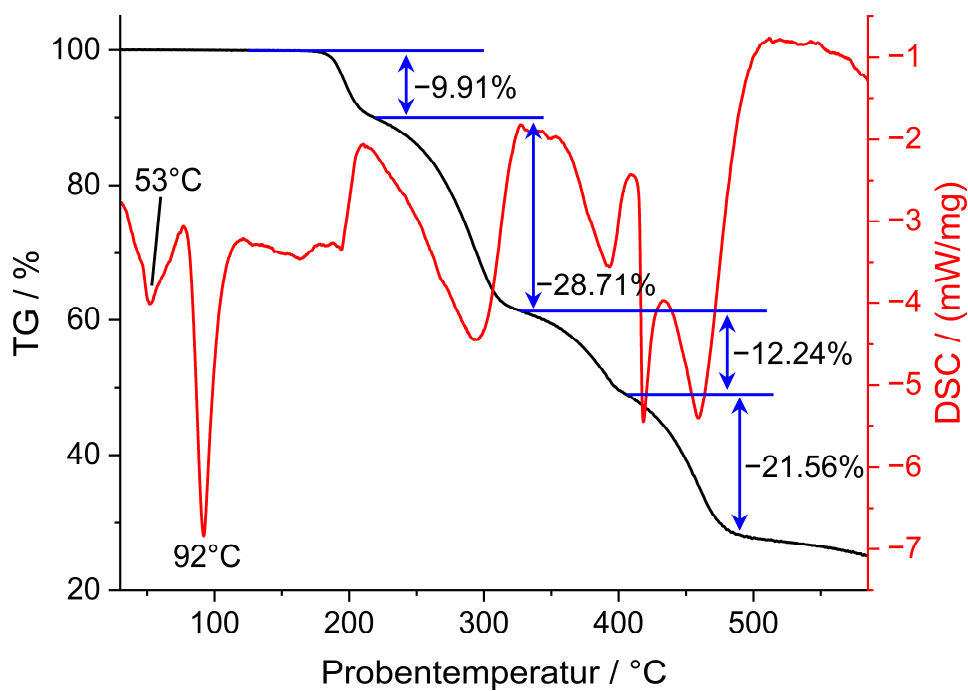


Abbildung 159: TGA-DSC-Diagramm von Verbindung **W**.

7.8.3 $(C_{16}C_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ (8)

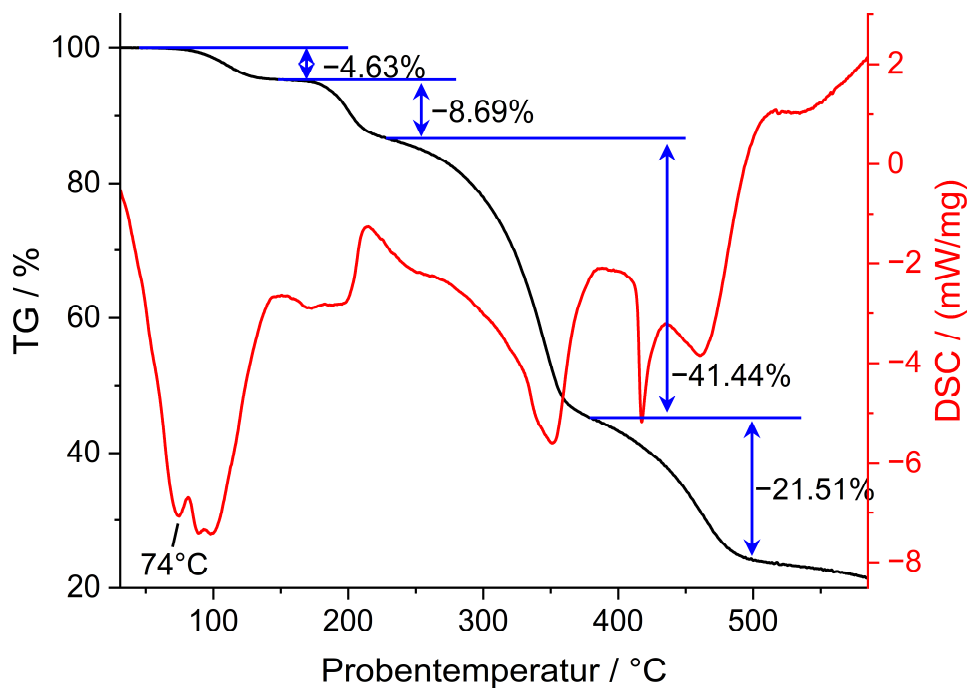
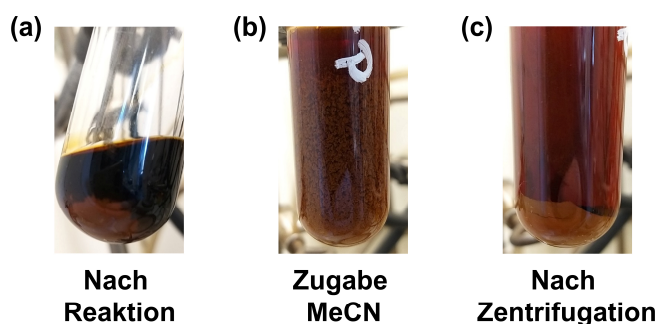


Abbildung 160: TGA-DSC-Diagramm von Verbindung **8**.

7.9 Fotografische Aufnahmen

7.9.1 $(C_mC_1Im)_8[Hg_8Te_8(Te_2)_4]$ ($m = 10, T$; $m = 12, W$; $m = 14, 7$; $m = 16, 8$)



Nach Trocknung:

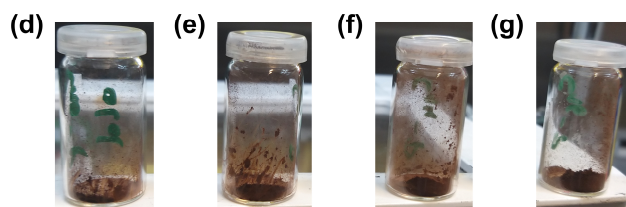


Abbildung 161: (a–c) Ablauf der Aufarbeitungsschritte von Verbindung **W**. Fotografien der getrockneten Pulver von (d) Verbindung **T**, (e) Verbindung **W**, (f) Verbindung **7** und (g) Verbindung **8**.

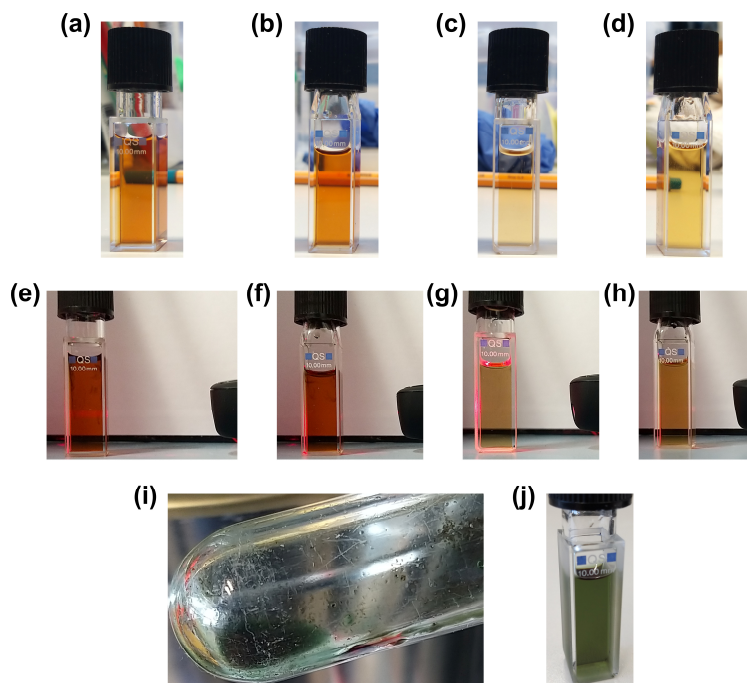


Abbildung 162: Fotografien der gelösten Pulver in DMF und Test auf TYNDALL-Effekt von (a, e) Verbindung **T**, (b, f) Verbindung **W**, (c, g) Verbindung **7** und (d, h) Verbindung **8**. (i) Fotografie der Lösung von Verbindung **W** nach Einwirkung von Luft und (j) Auflösungsprüfung von **7** in NMF.

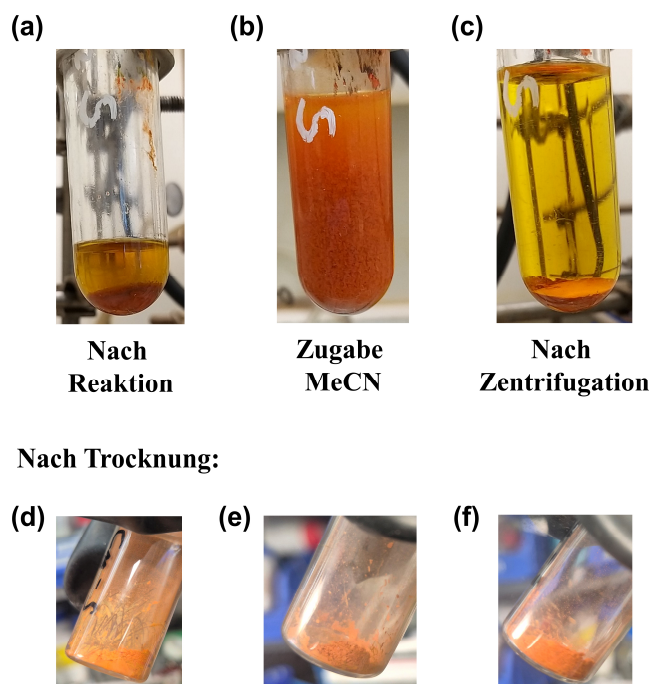
7.9.2 $(C_mC_1Im)_8[Hg_3Te_4]$ ($m = 10, 9$; $m = 12, 10$; $m = 14, 11$; $m = 16, 12$)

Abbildung 163: (a–c) Ablauf der Aufarbeitungsschritte von Verbindung **10**. Fotografien der getrockneten Pulver von (d) Verbindung **10**, (e) Verbindung **11** und (f) Verbindung **12**.

7.10 Publikationsliste

1. M. Duchardt, M. Diels, B. Roling, S. Dehnen, Flow-Oriented Synthesis of Li_2S and $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$: Opening Up a Completely Solvent-Based Solid Electrolyte Value Chain, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 6937–6945.
2. M. Tallu, B. Peters, A. Friedrich, S. Dehnen, Ionothermal Approach to Homo- and Heteroleptic Alkylation of Tellurido Mercurate Clusters for Assembly in Lamellar Crystal Structures, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 13943–13952.
3. M. R. Ghazanfari, K. Siemensmeyer, A. Santhosh, J. C. Vrijmoed, M. Tallu, S. Dehnen, P. Jerabek, G. Thiele, Low-Cost, Multifunctional, and Sustainable Sodium Sulfido Ferrate(II), *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 15358–15366.
4. 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, 215424 ([‡] equal authorship).
5. J. Pfeiffer, M. Möbs, S. Reith, M. Tallu, F. Tambornino, Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonding in N,N'-Carbonyl bis(carbamates), -(S-thiocarbamates) and N,N'-biscarbamoyl ureas, *J. Mol. Struct.* **2024**, 1309, 138198.
6. M. R. Ghazanfari, S. Steinberg, K. Siemensmeyer, J. C. Vrijmoed, M. Tallu, S. Dehnen, G. Thiele, Insights into a Defective Potassium Sulfido Cobaltate: Giant Magnetic Exchange Bias, Ionic Conductivity, and Electrical Permittivity, *Adv. Eletron. Mater.* **2024**, 10, 2400038.
7. M. R. Ghazanfari, S. Steinberg, G. Schuck, K. Siemensmeyer, M. Tallu, J. C. Vrijmoed, S. Dehnen, G. Thiele, Structural, Electronic, and Magnetic Curiosities of an Unprecedented Chromate(II), *Chem. Mater.* **2024**, 36, 9658–9665.
8. M. R. Ghazanfari, L. Janus, I. Ramadan, M. Tallu, S. Dehnen, G. Thiele, Semiconducting Mixed Valence Sulfido (Selenido) Ferrates: Optical, Dielectric, and Electrochemical Impedance Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, 27, e202400522.
9. M. Tallu, B. Weinert, D. Graf, S. Lebedkin, S. Dehnen, Synthesis of Novel Polytelluride-Free Tellurido Mercurate Compounds in Ionic Liquids and their Optical Properties, *Chem. Mater.* **2025**, in preparation.

10. M. Tallu, V. Miß, J. Quesada, S. Nier, S. Riedel, C. Bäucker, B. Weinert, Z. Zhao-Karger, K. Fink, B. Roling, S. Dehnen, Purely Inorganic Porphyrin Analogue Embedded in Lamellar Pattern with Tunable Properties upon Ionothermal Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *in preparation*.

7.11 Erklärung zu den Publikationen

Nachfolgend aufgelistete Publikationen sind im Rahmen dieser Dissertation entstanden. In diesem Kapitel wird der jeweilige Beitrag der Autor*innen zu den einzelnen Veröffentlichungen dargestellt.

1. M. Tallu, B. Peters, A. Friedrich, S. Dehnen, Ionothermal Approach to Homo- and Heteroleptic Alkylation of Tellurido Mercurate Clusters for Assembly in Lamellar Crystal Structures, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 13943–13952.

- M. Tallu: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung der Zielverbindungen. Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Analytik.
- B. Peters: Vorbereitende Studien und erste SC-XRD-Analysen zu Zielverbindung **4**.
- A. Friedrich: Darstellung der Zielverbindung **4**.
- 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 M. Tallu lag.

2. 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, 215424 ([‡] 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.

3. M. Tallu, B. Weinert, D. Graf, S. Lebedkin, S. Dehnen, Synthesis of Novel Polytelluride-Free Tellurido Mercurate Compounds in Ionic Liquids and their Optical Properties, *Chem. Mater.* **2025**, *in preparation*.

- M. Tallu: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung der Zielverbindungen. Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Analytik.
- B. Weinert: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien
- D. Graf und S. Lebedkin: Durchführung und Auswertung der temperaturabhängigen UV-Vis-spektroskopischen Analyse von Zielverbindung **36**.
- 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 M. Tallu lag.

4. M. Tallu, V. Miß, J. Quesada, S. Nier, S. Riedel, C. Bäucker, B. Weinert, Z. Zhao-Karger, K. Fink, B. Roling, S. Dehnen, Purely Inorganic Porphyrin Analogue Embedded in Lamellar Pattern with Tunable Properties upon Ionothermal Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *in preparation*.

- M. Tallu: Konzeption und Durchführung des Projekts, Darstellung der Zielverbindungen. Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der Analytik.
- V. Miß und B. Roling: Durchführung und Interpretation der elektrochemischen impedanspektroskopischen Analysen von Zielverbindungen **W**, **7** und **8**
- J. Quesada und K. Fink: Durchführung und Interpretation der quantenchemischen Rechnungen von Zielverbindungen **T**, **W** und **7**, **8**
- S. Nier: Durchführung und Auswertung der dynamischen Lichtstreuungsexperimenten
- S. Riedel, C. Bäucker und Z. Zhao-Karger: Durchführung der thermogravimetrischen Analysen und dynamische Differenzkalometrie von Zielverbindungen **T**, **W** und **7**, **8**
- B. Weinert: Konzeption des Projekts, fachliche Diskussion und Supervision der Studien
- 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 M. Tallu lag.

8. Literaturverzeichnis

- [1] K. Brandenburg, *Crystal Impact GbR*, Diamond Version 4.5.3, Bonn, **2016**.
- [2] S. Santner, J. Heine, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 876–893.
- [3] Z. Wu, M. Tallu, G. Stuhmann, S. Dehnen, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, 497, 215424.
- [4] Z. Wu, G. Stuhmann, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 11609–11624.
- [5] T. Wu, C. Xue, X. Bu, P. Feng, *Compr. Inorg. Chem.*, Elsevier, Oxford, **2023**, 216–245.
- [6] G. Thiele, S. Santner, S. Dehnen, *Z. Krist. - Cryst. Mater.* **2017**, 232, 47–54.
- [7] T. S. Munonde, P. N. Nomngongo, *Chem. Afr.* **2023**, 6, 1127–1143.
- [8] B. Seidlhofer, N. Pienack, W. Bensch, *Z. Naturforsch. B* **2010**, 65, 937–975.
- [9] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 261–285.
- [10] Metal Chalcogenides – an overview, ScienceDirect Topics, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/metal-chalcogenides>, **2025**.
- [11] M. Ates, E. Yilmaz, M. K. Tanaydin, *Chalcogenide-Based Nanomaterials as Photocatalyst*, Elsevier, **2021**, 307–337.
- [12] J. Tan, X. Zhang, J. Suh, N. Ha, J. Lee, S. D. Tilley, W. Yang, *Mater. Today Energy* **2023**, 34, 101288.
- [13] D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin-Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Döring, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2019**, 138, 100501.
- [14] Chalcogenides, ScienceDirect Topics, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/chalcogenides>, **2025**.
- [15] C. Senthamil, J. Hemalatha, S. Nandhabala, A. Nivetha, C. Sakthivel, I. Prabha, *ChemistrySelect* **2022**, 7, e202203394.
- [16] A. Giri, G. Park, U. Jeong, *Chem. Rev.* **2023**, 123, 3329–3442.
- [17] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, DeGruyter, Berlin, **2007**.
- [18] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, DeGruyter, Berlin, **2015**.
- [19] M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*, Springer, Berlin, **2010**, 1–56.
- [20] M. G. Kanatzidis, *Encyclopedia. Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., **2011**.
- [21] Metal Chalcogenides, ScienceDirect Topics <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/metal-chalcogenides>, **2025**.
- [22] Chalcogenides, ScienceDirect Topics, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/chalcogenides>, **2025**.
- [23] K. Rajeshwar, R. Macaluso, *Encyclopedia. Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **2020**.
- [24] 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.
- [25] M. A. Buckingham, B. Ward-O'Brien, W. Xiao, Y. Li, J. Qu, D. J. Lewis, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 8025–8037.
- [26] D. Aldakov, A. Lefrançois, P. Reiss, *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 3756–3776.
- [27] F.-J. Fan, B. Yu, Y.-X. Wang, Y.-L. Zhu, X.-J. Liu, S.-H. Yu, Z. Ren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15910–15913.
- [28] G. Tan, F. Shi, H. Sun, L.-D. Zhao, C. Uher, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 20849–20854.
- [29] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 40–53.
- [30] H. F. Franzen, T. A. Beineke, B. R. Conard, *Acta Crystallogr. B* **1968**, 24, 412–416.

- [31] D. M. Saysell, V. P. Fedin, G. J. Lamprecht, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2982–2987.
- [32] D. E. Schwarz, A. I. Frenkel, R. G. Nuzzo, T. B. Rauchfuss, A. Vairavamurthy, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 151–158.
- [33] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 1270–1272.
- [34] K. Taketoshi, F. Andoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 3192.
- [35] M. Samanta, T. Ghosh, R. Arora, U. V. Waghmare, K. Biswas, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19505–19512.
- [36] Y. Wang, K. Wang, Y. Ma, M. Zhou, H. Wang, G. Liu, *J. Phys. Condens. Matter* **2021**, *33*, 355403.
- [37] P. Bauer Pereira, I. Sergueev, S. Gorsse, J. Dadda, E. Müller, R. P. Hermann, *Phys. Status Solidi B* **2013**, *250*, 1300–1307.
- [38] D. K. Freeman, S. L. Mair, Z. Barnea, *Acta Crystallogr. A* **1977**, *33*, 355–359.
- [39] A. Werner, H. D. Hochheimer, K. Strössner, A. Jayaraman, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 3330–3334.
- [40] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 281–304.
- [41] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, V. Agafonov, *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 591–596.
- [42] A. Giri, G. Park, H. Yang, M. Pal, J. Kwak, U. Jeong, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707577.
- [43] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, *331*, 568–571.
- [44] G. Cunningham, M. Lotya, C. S. Cucinotta, S. Sanvito, S. D. Bergin, R. Menzel, M. S. P. Shaffer, J. N. Coleman, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3468–3480.
- [45] M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2986–3017.
- [46] S. Abbaspour, B. Mahmoudian, J. Islamian, *World J. Nucl. Med.* **2022**, *16*, 101–107.
- [47] B. E. McCandless, J. R. Sites, in *Handb. Photovolt. Sci. Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, pp. 600–641.
- [48] X. Xiang, L. Wang, J. Zhang, B. Cheng, J. Yu, W. Macyk, *Adv. Photonics Res.* **2022**, *3*, 2200065.
- [49] S. Zhang, Y. Hu, Q. Hao, *Coatings* **2020**, *10*, 760.
- [50] K. A. Sergeeva, H. Zhang, A. S. Portniagin, E. Bossavit, G. Mu, S. V. Kershaw, S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, S. Keuleyan, C. Delerue, X. Tang, A. L. Rogach, E. Lhuillier, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2405307.
- [51] B. E. McCandless, J. R. Sites, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, 600–641.
- [52] B. M. Başol, B. McCandless, *J. Photonics Energy* **2014**, *4*, 040996.
- [53] R. S. Kapadnis, S. B. Bansode, A. T. Supekar, P. K. Bhujbal, S. S. Kale, S. R. Jadkar, H. M. Pathan, *ES Energy Environ.* **2020**, *10*, 3–12.
- [54] I. M. E. Sachinthanie, M. M. I. H. K. Madigasekara, H. C. S. Perera, *Ceylon J. Sci.* **2023**, *52*.
- [55] S. F. Wuister, I. Swart, F. van Driel, S. G. Hickey, C. de Mello Donegá, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 503–507.
- [56] X. Xiang, L. Wang, J. Zhang, B. Cheng, J. Yu, W. Macyk, *Adv. Photonics Res.* **2022**, *3*, 2200065.
- [57] C. Gréboval, A. Chu, N. Goubet, C. Livache, S. Ithurria, E. Lhuillier, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3627–3700.
- [58] N. N. Berchenko, M. V. Pashkovskii, *Sov. Phys. Uspekhi* **1976**, *19*, 462.
- [59] J. Blair, A. C. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 124–125.
- [60] P. W. Kruse, M. D. Blue, J. H. Garfunkel, W. D. Saur, *Infrared Phys.* **1962**, *2*, 53–60.

- [61] T. Alper, G. A. Saunders, *J. Phys. Chem. Solids* **1967**, *28*, 1637–1642.
- [62] R. O. Carlson, *Phys. Rev.* **1958**, *111*, 476–478.
- [63] J. F. Corrigan, O. Fuhr, D. Fenske, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1867–1871.
- [64] R. Langer, B. Breitung, L. Wünsche, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 995–1006.
- [65] O. Fuhr, S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1871–1906.
- [66] B. Li, L. Kang, Y. Lun, J. Yu, S. Song, Y. Wang, *Carbon Energy* **2024**, *6*, e547.
- [67] G.-E. Wang, S. Luo, T. Di, Z. Fu, G. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203151.
- [68] 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.
- [69] P. F. G. M. da Costa, L. G. Merizio, N. Wolff, H. Terraschke, A. S. S. de Camargo, *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 7884.
- [70] K. A. Sergeeva, H. Zhang, A. S. Portniagin, E. Bossavit, G. Mu, S. V. Kershaw, S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, S. Keuleyan, C. Delerue, X. Tang, A. L. Rogach, E. Lhuillier, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2405307.
- [71] Z. Liu, P. Wang, R. Dong, W. Gong, J. Li, D. Dai, H. Yan, Y. Zhang, *Coatings* **2022**, *12*, 1033.
- [72] M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1165–1181.
- [73] E. Ruzin, A. Fuchs, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2006**, 4796–4798.
- [74] G. Thiele, S. Peter, M. Schwarzer, E. Ruzin, R. Clérac, H. Staesche, C. Röber, B. Roling, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3349–3351.
- [75] G. Thiele, L. Vondung, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 247–252.
- [76] X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3356–3362.
- [77] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 389–401.
- [78] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [79] Z. A. Alothman, *Materials* **2012**, *5*, 2874–2902.
- [80] E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 29–35.
- [81] F. Molster, C. Kemper, *Space Sci. Rev.* **2005**, *119*, 3–28.
- [82] C. J. Rhodes, *Sci. Prog.* **2010**, *93*, 223–284.
- [83] M. E. Davis, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 239–245.
- [84] E. Pérez-Botella, S. Valencia, F. Rey, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 17647–17695.
- [85] J. Weitkamp, *Solid State Ion.* **2000**, *131*, 175–188.
- [86] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58–82.
- [87] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3186–3212.
- [88] J.-X. Liu, X.-B. Zhang, Y.-L. Li, S.-L. Huang, G.-Y. Yang, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *414*, 213260.
- [89] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 34–48.
- [90] D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803.
- [91] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893–4962.
- [92] S. Roy, *Cryst. Eng. Commun.* **2014**, *16*, 4667–4676.
- [93] N. Pienack, W. Bensch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2014–2034.
- [94] C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6552–6591.
- [95] H. N. Miras, L. Vilà-Nadal, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5679–5699.
- [96] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [97] Z. Wu, B. Peerless, P. Wang, W. Schuhmann, S. Dehnen, *JACS Au* **2024**, *4*, 3788–3799.
- [98] M. J. Manos, K. Chrissafis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8875–8883.
- [99] M. J. Manos, M. G. Kanatzidis, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4804–4824.
- [100] H.-W. Liu, K.-Y. Wang, D. Ding, M. Sun, L. Cheng, C. Wang, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 13884–13887.
- [101] B. Peters, M. Möbs, N. Michel, F. Tambornino, S. Dehnen, *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 227–232.

- [102] Z. Wu, F. Weigend, D. Fenske, T. Naumann, J. M. Gottfried, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3802–3811.
- [103] 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.
- [104] T. Kaib, S. Haddadpour, M. Kapitein, P. Bron, C. Schröder, H. Eckert, B. Roling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2211–2219.
- [105] 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.
- [106] M. Duchardt, U. Ruschewitz, S. Adams, S. Dehnen, B. Roling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1351–1355.
- [107] M. R. Ghazanfari, S. Steinberg, K. Siemensmeyer, J. C. Vrijmoed, M. Tallu, S. Dehnen, G. Thiele, *Adv. Electron. Mater.* **2024**, *10*, 2400038.
- [108] A. Benkada, H. Reinsch, M. Poschmann, J. Krahmer, N. Pienack, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2354–2362.
- [109] M. Hao, Q. Hu, Y. Zhang, M. Luo, Y. Wang, B. Hu, J. Li, X. Huang, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5126–5133.
- [110] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5299–5303.
- [111] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, *298*, 2366–2369.
- [112] H. Wang, J. M. Yu, N. Wang, L. L. Xiao, J. P. Yu, Q. Xu, B. Zheng, F. F. Cheng, W. W. Xiong, *J. Solid State Chem.* **2021**, *300*, 122276–122276.
- [113] G. Stuhmann, J. Schneider, K. Schmidt, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 13171–13174.
- [114] G. Thiele, P. Bron, S. Lippert, F. Nietschke, O. Oeckler, M. Koch, B. Roling, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2018**, *58*, 4052–4054.
- [115] Y. Fu, J. Zhou, H.-H. Zou, F. A. A. Paz, X. Liu, L. Fu, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 5818–5822.
- [116] Y. Chen, X. Liu, J. Zhou, H. Zou, B. Xiang, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 2127–2132.
- [117] L. L. Xiao, N. Wang, B. Zheng, J. M. Yu, J. P. Yu, H. Wang, Q. Xu, F. F. Cheng, W. W. Xiong, *J. Solid State Chem.* **2021**, *298*, 122109–122109.
- [118] P. Sun, S. Liu, S. Li, L. Zhang, H. Sun, D. Jia, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6152–6162.
- [119] K. Sasan, Q. Lin, C. Mao, P. Feng, *Nanoscale* **2016**, *8*, 10913–10916.
- [120] F. Hu, J. Zhou, X. Liu, R. Chen, W. Fu, Y. Wei, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1194–1198.
- [121] S.-L. Huang, L. He, E.-X. Chen, H.-D. Lai, J. Zhang, Q. Lin, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11083–11086.
- [122] Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9896–9897.
- [123] Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2008**, *21*, 12–14.
- [124] J. He, Y. Guo, W. Huang, X. Zhang, J. Yao, T. Zhai, F. Huang, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9918–9924.
- [125] R. Ye, B.-W. Liu, X.-M. Jiang, J. Lu, H.-Y. Zeng, G.-C. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 53950–53956.
- [126] B. Peters, N. Lichtenberger, E. Dornsiepen, S. Dehnen, *Chem. Sci.* **2019**, *11*, 16–26.
- [127] B. Peters, S. Santner, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1466–1469.
- [128] B. Peters, C. Krampe, J. Klärner, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16683–16689.
- [129] A. Mroczek, M. G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 111–119.
- [130] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5299–5303.
- [131] M.-L. Feng, D.-N. Kong, Z.-L. Xie, X.-Y. Huang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8751–8754.
- [132] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 34–48.
- [133] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893–4962.
- [134] S. Roy, *Cryst. Eng. Commun.* **2014**, *16*, 4667–4676.

- [135] C. Donsbach, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 14–19.
- [136] C. Donsbach, K. Reiter, D. Sundholm, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8770–8774.
- [137] H. Katagiri, *Thin Solid Films* **2005**, 480–481, 426–432.
- [138] N. Ding, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3867–3869.
- [139] G. Thiele, S. Lippert, F. Fahrnbauer, P. Bron, O. Oeckler, A. Rahimi-Iman, M. Koch, B. Roling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 4114–4118.
- [140] G. Thiele, C. Donsbach, R. Riedel, M. Marsch, K. Harms, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5958–5967.
- [141] B. Peters, S. Santner, C. Donsbach, P. Vöpel, B. Smarsly, S. Dehnen, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 5211–5217.
- [142] K. W. Kim, M. G. Kanatzidis, *Inorganica Chim. Acta* **1994**, 224, 163–169.
- [143] T. Wu, X. Bu, P. Liao, L. Wang, S.-T. Zheng, R. Ma, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3619–3622.
- [144] C. Xu, M.-M. Sheng, H.-T. Shi, M. Strømme, Q.-F. Zhang, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 5505–5510.
- [145] F. Bonhomme, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1153–1159.
- [146] K. K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *Inorganica Chim. Acta* **2004**, 357, 4036–4044.
- [147] M. J. Suh, V. Vien, S. Huh, Y. Kim, S. J. Kim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 686–692.
- [148] E. Gorter, F. Grendel, *J. Exp. Med.* **1925**, 41, 439–439.
- [149] S. Methfessel, *Proc. Int. Conf.* **1971**, 2, 619.
- [150] K. G. Nikiforov, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **1999**, 39, 1–104.
- [151] W. Bronger, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1363–1372.
- [152] C. Zimmermann, C. Anson, F. Weigend, R. Clérac, S. Dehen, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5686–5695.
- [153] E. Ruzin, C. Zimmermann, P. Hillebrecht, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 820–829.
- [154] E. Ruzin, S. Jakobi, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 995–1001.
- [155] S. Dehnen, M. K. Brandmayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6618–6619.
- [156] M. K. Brandmayer, R. Clérac, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2004**, 10, 5147–5157.
- [157] M. Melullis, C. Zimmermann, C. E. Anson, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2325–2329.
- [158] P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 293–303.
- [159] H. Li, A. Laine, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, 283, 1145–1147.
- [160] J. C. Woolley, B. Ray, *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, 13, 151–153.
- [161] M.-J. Li, C.-L. Hu, X.-W. Lei, Y. Zhou, J.-G. Mao, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 1245–1251.
- [162] E. A. Axtell, J. H. Liao, Z. Pikramenou, Y. Park, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12191–12192.
- [163] I. Nußbruch, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1897–1901.
- [164] M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 3158–3173.
- [165] E. A. Axtell, J.-H. Liao, Z. Pikramenou, M. G. Kanatzidis, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 656–666.
- [166] 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.
- [167] I. Rossetti, A. Villa, C. Pirola, L. Prati, G. Ramis, *RSC Adv.* **2014**, 4, 28883–28885.
- [168] R. K. de Richter, T. Ming, S. Caillol, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 19, 82–106.
- [169] D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, L. Ma, P. Guo, *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, 7087–7097.

- [170] 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.
- [171] M. T. Leng Lai, C. W. Lai, J. C. Juan, *Chalcogenide-Based Nanomaterials as Photocatalysts*, Elsevier, **2021**, 295–306.
- [172] Y. Wang, Z. Zhu, Z. Sun, Q. Hu, J. Li, J. Jiang, X. Huang, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1624–1632.
- [173] M. R. Goyal, S. Kulkarni, *Advances in Green and Sustainable Nanomaterials: Applications in Energy, Biomedicine, Agriculture, and Environmental Science*, Apple Academic Press, New York, **2023**.
- [174] S. Gomey, E. Guliani, K. Choudhary, S. Sengupta, B. Chakraborty, M. Raula, *Colloid Polym. Sci.* **2024**, *302*, 1149–1167.
- [175] S. Hussain, X. Yang, J. Yang, Q. Li, *Mater. Today Sustain.* **2024**, *25*, 100686.
- [176] H. Lv, W. Guo, K. Wu, Z. Chen, J. Bacsá, D. G. Musaev, Y. V. Geletii, S. M. Lauinger, T. Lian, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14015–14018.
- [177] X. Wang, S. Goeb, Z. Ji, N. A. Pogulaichenko, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 705–707.
- [178] B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3404–3412.
- [179] F. Lakadamyali, E. Reisner, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1695–1697.
- [180] B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6453–6460.
- [181] X. Yang, T. Ren, H. Zhu, D. Jia, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 6638–6648.
- [182] S.-Q. Li, C. He, H. Liu, L. Zhao, X. Xu, M. Chen, L. Wang, J. Zhao, J. Gao, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2200076.
- [183] 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.
- [184] M. Zhu, S. Abdollahramezani, C. Li, T. Fan, H. Harutyunyan, A. Adibi, *Nanophotonics* **2022**, *11*, 2727–2735.
- [185] S. Dinakaran, S. Verma, S. Jerome Das, S. Kar, K. S. Bartwal, P. K. Gupta, *Phys. B Condens. Matter* **2010**, *405*, 1809–1812.
- [186] M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *397*, 681–684.
- [187] 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.
- [188] I. V. Chernoukhov, A. V. Bogach, K. A. Cherednichenko, R. A. Gashigullin, A. V. Shevelkov, V. Y. Verchenko, *Molecules* **2024**, *29*, 2026.
- [189] D. Raj Adhikari, *Int. J. Adv. Sci. Res. Eng.* **2018**, *4*, 1–6.
- [190] I. G. Austin, N. F. Mott, *Adv. Phys.* **2001**, *50*, 757–812.
- [191] N. F. Mott, *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* **1969**, *19*, 835–852.
- [192] B. Roling, K. Funke, *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *212*, 1–10.
- [193] 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.
- [194] 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.
- [195] 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.
- [196] Z. Wu, I. Nußbruch, S. Nier, S. Dehnen, *JACS Au* **2022**, *2*, 204–213.
- [197] E. A. Axtell, Y. Park, K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 124–136.
- [198] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 197–200.
- [199] A. A. Narducci, J. A. Ibers, *J. Alloys Compd.* **2000**, *306*, 170–174.
- [200] K. O. Klepp, K. Prager, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 491–496.

- [201] S. S. Dhingra, C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2382–2385.
- [202] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 293–297.
- [203] M. J. Manos, R. G. Iyer, E. Quarez, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3552–3555.
- [204] G. A. Marking, M. Evain, V. Petricek, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 17–28.
- [205] D. Voßwinkel, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2013**, *68*, 301–305.
- [206] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2002**, *2*, 353–363.
- [207] M. Shele, X. Tian, M. Baiyin, *J. Solid State Chem.* **2021**, *302*, 122401–122401.
- [208] A. Rabenau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1026–1040.
- [209] W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 249–252.
- [210] J. Hilbert, C. Näther, R. Weihrich, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7859–7865.
- [211] W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3041–3052.
- [212] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 2805–2807.
- [213] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 211–322.
- [214] J. Zhou, J. Dai, G.-Q. Bian, C.-Y. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1221–1247.
- [215] Z. Chen, R.-J. Wang, J. Li, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 762–766.
- [216] M. Melullis, R. Clérac, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2005**, 6008–6010.
- [217] 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.
- [218] S. K. Singh, A. W. Savoy, *J. Mol. Liq.* **2020**, 297, 112038.
- [219] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, *8*, 405–422.
- [220] J. A. Cody, K. B. Finch, I. Gilbert J. Reynders, G. C. B. Alexander, H. G. Lim, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13357–13362.
- [221] S. Wolf, S. Seidel, J. Treptow, R. Köppe, P. W. Roesky, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 4018–4023.
- [222] T. Zhang, T. Doert, H. Wang, S. Zhang, M. Ruck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22148–22165.
- [223] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.
- [224] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **2002**, *21*, 1263–1264.
- [225] H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, T. Welton, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780–7802.
- [226] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, in *Methods Reag. Green Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, pp. 103–130.
- [227] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–1016.
- [228] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules* **2009**, *14*, 3780–3813.
- [229] M. A. Grasser, T. Pietsch, E. Brunner, T. Doert, M. Ruck, *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 117–124.
- [230] X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1521–1543.
- [231] K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351–356.
- [232] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.
- [233] P. T. Anastas, P. Wasserscheid, A. Stark, *Green Solvents, Volume 6: Ionic Liquids*, Wiley-VCH, **2014**.
- [234] W.-W. Xiong, J.-R. Li, B. Hu, B. Tan, R.-F. Li, X.-Y. Huang, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1200–1204.
- [235] Y. Peng, Q. Hu, Y. Liu, J. Li, X. Huang, *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 2487–2498.

- [236] D.-D. Yang, W. Li, W.-W. Xiong, J.-R. Li, X.-Y. Huang, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 5977–5984.
- [237] J.-R. Li, Z.-L. Xie, X.-W. He, L.-H. Li, X.-Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11395–11399.
- [238] Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7913–7915.
- [239] C. Donsbach, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 4429–4433.
- [240] W. Faisal Elmobarak, F. Almomani, M. Tawalbeh, A. Al-Othman, R. Martis, K. Rasool, *Fuel* **2023**, 344, 128102.
- [241] S. K. Shukla, S. G. Khokarale, T. Q. Bui, J.-P. T. Mikkola, *Front. Mater.* **2019**, 6.
- [242] Y. Zhao, X. Wang, Z. Li, H. Wang, Y. Zhao, J. Qiu, *J. Phys. Chem. B* **2024**, 128, 1079–1090.
- [243] A. Ray, B. Saruhan, *Materials* **2021**, 14, 2942.
- [244] K. Liu, Z. Wang, L. Shi, S. Jungsuttiwong, S. Yuan, *J. Energy Chem.* **2021**, 59, 320–333.
- [245] K. Karuppasamy, J. Theerthagiri, D. Vikraman, C.-J. Yim, S. Hussain, R. Sharma, T. Maiyalagan, J. Qin, H.-S. Kim, *Polymers* **2020**, 12, 918.
- [246] P. McNeice, P. C. Marr, A. C. Marr, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11, 726–741.
- [247] H. Maciejewski, *Ionic Liquids in Catalysis*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, **2021**.
- [248] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2615–2665.
- [249] K. Sood, Y. Saini, K. K. Thakur, *Mater. Today Proc.* **2023**, 81, 739–744.
- [250] 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.
- [251] W. W. Xiong, G. Zhang, Q. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 292–301.
- [252] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4497–4500.
- [253] C. F. Du, N. N. Shen, J. R. Li, M. T. Hao, Z. Wang, X. Y. Huang, *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 1555–1564.
- [254] K.-Y. Wang, M.-L. Feng, X.-Y. Huang, J. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 322, 41–68.
- [255] R. Langer, B. Breitung, L. Wünsche, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 995–1006.
- [256] 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.
- [257] C. Wang, X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10268–10269.
- [258] 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.
- [259] F. Marini, L. Bagnoli, M. Palomba, *Organochalcogen Compounds*, Elsevier, **2022**, 147–192.
- [260] V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2354–2364.
- [261] A. Aharoni, A. Eichhöfer, D. Fenske, U. Banin, *Opt. Mater.* **2003**, 24, 43–49.
- [262] Y. Chen, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 3405–3439.
- [263] D. Aynetdinova, M. C. Callens, H. B. Hicks, C. Y. X. Poh, B. D. A. Shennan, A. M. Boyd, Z. Hui Lim, J. A. Leitch, D. J. Dixon, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 5517–5563.
- [264] B. Peters, G. Stuhmann, F. Mack, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 17622–17628.
- [265] B. Peters, S. Reith, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 964–967.
- [266] C. Donsbach, *Untersuchungen Zur Synthese Und Reaktivität von Chalkogenidomerkuraten in Ionischen Flüssigkeiten*, Philipps-Universität Marburg, Dissertation, **2018**.

- [267] B. Peters, *Synthese Und Funktionalisierung von Verbindungen Mit Binären, Ternären Und Quaternären Chalkogenidometallat-Anionen in Ionischen Flüssigkeiten*, Philipps-Universität Marburg, *Dissertation*, **2020**.
- [268] M. Tallu, B. Peters, A. Friedrich, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 13943–13952.
- [269] C. Corporation, *Chemical Structure Drawing Standard*, "ChemDraw Professional Version 16.0", Cambridge, **2017**.
- [270] C. Sanfilippo, N. D'Antona, G. Nicolosi, *Biotechnol. Lett.* **2004**, 26, 1815–1819.
- [271] S. Himmler, S. Hörmann, R. van Hal, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2006**, 8, 887–894.
- [272] A. M. Pinto, H. Rodríguez, Y. J. Colón, Jr. Alberto Arce, A. Arce, A. Soto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 5975–5984.
- [273] K. Boruah, R. Borah, *ChemistrySelect* **2019**, 4, 3479–3485.
- [274] N. Ketsomboon, R. Saeeng, K. Srisook, U. Sirion, *Tetrahedron Lett.* **2021**, 80, 153325.
- [275] J. A. Mata, M. Poyatos, E. Mas-Marzá, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 822–824.
- [276] J. Li, Z. Chen, K. C. Lam, S. Mulley, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 684–687.
- [277] M.-J. Li, C.-L. Hu, X.-W. Lei, Y. Zhou, J.-G. Mao, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 1245–1251.
- [278] D. S. Dolzhenkov, H. Zhang, J. Jang, J. S. Son, M. G. Panthani, T. Shibata, S. Chattopadhyay, D. V. Talapin, *Science* **2015**, 347, 425–428.
- [279] G. Fonthal, L. Tirado-Mejía, J. I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón, J. G. Mendoza-Alvarez, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, 61, 579–583.
- [280] T. Threlfall, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, 7, 1017–1027.
- [281] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2376–2381.
- [282] M. A. McGuire, T. J. Scheidemantel, J. V. Badding, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6186–6191.
- [283] L.-H. Qu, J. Yu, Y.-L. Mu, X.-L. Fu, C.-G. Zhong, Y. Min, P.-X. Zhou, J.-M. Zhang, Y.-Q. Zou, T.-S. Lu, *Mater. Res. Bull.* **2019**, 119, 110533.
- [284] R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 414–415.
- [285] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.* **2007**, 955–964.
- [286] M. J. Suh, V. Vien, S. Huh, Y. Kim, S. J. Kim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 686–692.
- [287] K. K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *Inorganica Chim. Acta* **2004**, 357, 4036–4044.
- [288] M. J. Almond, C. A. Yates, D. A. Rice, P. J. Hendra, P. T. Brain, *J. Mol. Struct.* **1990**, 239, 69–82.
- [289] S. I. Boldish, W. B. White, *Am. Mineral.* **1998**, 83, 865–871.
- [290] A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López, M. de L. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú, J. E. Moreno-Orea, *Heliyon* **2019**, 5, e01505.
- [291] K. A. Michalow, D. Logvinovich, A. Weidenkaff, M. Amberg, G. Fortunato, A. Heel, T. Graule, M. Rekas, *Catal. Today* **2009**, 144, 7–12.
- [292] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, 176, 275–295.
- [293] J. Jamnik, J. Maier, S. Pejovnik, *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 4139–4145.
- [294] M. Diels, *Zum Einfluss Unterschiedlicher Imidazolium- Kationen Auf Die Ionothermale Synthese von Telluridomercurat-Verbindungen*, Philipps-Universität Marburg, *Masterarbeit*, **2021**.
- [295] J. Li, Z. Chen, J. L. Kelley, D. M. Proserpio, *MRS Online Proc. Libr.* **1996**, 453, 29–34.
- [296] S. S. Dhingra, C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2382–2385.
- [297] Q. Qin, L. Zhou, Y. Wang, R. Sang, L. Xu, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 5990–5993.
- [298] C. B. Benda, T. Köchner, R. Schäper, S. Schulz, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9090–9094.

- [299] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 684–684.
- [300] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 476–488.
- [301] E. Lang Schulz, R. A. Zan, C. C. Gatto, R. A. Burrow, E. M. Vázquez-López, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 331–333–331–333.
- [302] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organische Chemie*, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, **2013**.
- [303] C.-Y. Li, X.-X. Chen, J. Zhou, Q.-Y. Zhu, Z.-X. Lei, Y. Zhang, J. Dai, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8586–8588.
- [304] C. J. Warren, S. S. Dhingra, D. M. Ho, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2709–2710.
- [305] S. Traut, C. von Hänisch, A. P. Hähnel, S. Stahl, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6984–6986.
- [306] B. Zhou, M. S. Denning, T. A. D. Chapman, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2899–2907.
- [307] A. M. Borys, *Organometallics* **2023**, *42*, 182–196.
- [308] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th Edition, Butterworth-Heinemann Ltd., Burlington, **2009**.
- [309] G. M. Sheldrick, *IUCr*, **2015**, *71*, 3–8.
- [310] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [311] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3–8.
- [312] C. Cobas, S. Dominuez, N. Larin, *MestreLab Research S.L.*, "MestReNova Version 9.0.1", Santiago de Compostela, **2014**.
- [313] P. A. Hassan, S. Rana, G. Verma, *Langmuir* **2015**, *31*, 3–12.
- [314] K. P. O'Donnell, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2924–2926.