

## Darstellung, Kristallstruktur und Schwingungsspektrum von $[BMP]_2[P_2S_6]$

### Einleitung

Ionische Flüssigkeiten sind nach einer allgemeinen Definition Salze mit einem niedrigen Schmelzpunkt ( $<100^\circ\text{C}$ ). Weiterhin verfügen sie über einen kaum messbaren Dampfdruck, außergewöhnliche Lösungseigenschaften und Hydrolysestabilität [1-2]. Diese neue Klasse von Verbindungen erfährt derzeit steigendes Interesse in vielen Bereichen der Wissenschaft und Technologie. Besonders interessant ist ihr Einsatz als Katalysator in organischer [3] und organometallischer [4-5] Synthese, Polymerisation [6-7] und als Medium für physikalische und analytische Chemie [8-9]. Einkristalle von  $[BMP]_2[P_2S_6]$  sind ein Beispiel dafür, inwieweit die Verbindungsbildung in Ionischen Flüssigkeiten durch das Kation gesteuert werden kann.

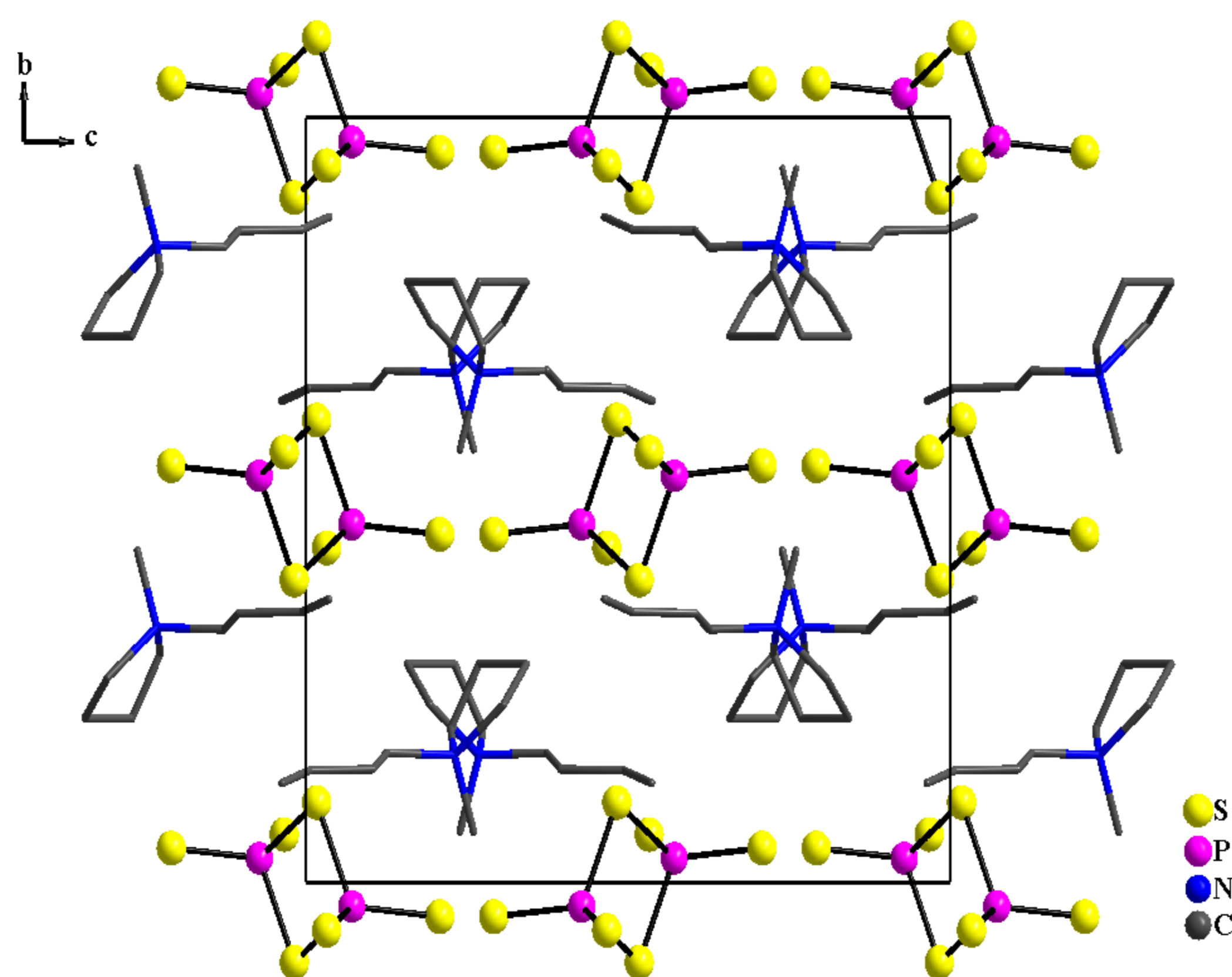


Abb. 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[BMP]_2[P_2S_6]$  entlang [100].

Tab. 1: Kristallographische Daten für  $[BMP]_2[P_2S_6]$ .

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Z	8
a [Å]	14,23(2)
b [Å]	13,96(1)
c [Å]	13,68(2)
$V_{EZ}$ [Å <sup>3</sup> ]	2771,3(2)
unabhängige Reflexe	5622
$R_{int}$	0,1032
Daten / Parameter	2444 / 277
Goodness-of-fit on $F^2$	1,110
R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0837$ $wR2 = 0,1373$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,1214$ $wR2 = 0,1608$

### Experimentelles

Natriumhexathiodiphosphat(V),  $Na_2[P_2S_6]$ , wurde unter inerten Bedingungen zunächst fein zermahlen und dann in eine Schlenkapparatur gegeben. Anschließend wurde 1-Butyl-1-methylpyrrolidiniumtrifluoromethansulfonat,  $[BMP][CF_3SO_3]$ , zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf  $350^\circ\text{C}$  erhitzt, bis eine klare gelbliche Lösung entstand. Nach einer Woche kristallisierten bei Raumtemperatur gelbe würfelförmige Kristalle von Bis(1-butyl-1-methylpyrrolidinium)hexathiodiphosphat(V) aus.

### Röntgenografische Untersuchung

Ein geeigneter  $[BMP]_2[P_2S_6]$ -Einkristall wurde in eine Glaskapillare überführt und für die Aufnahme eines Intensitätsdatensatzes mit einem Einkristalldiffraktometer (STOE IPDS II) bei  $-50^\circ\text{C}$  verwendet. Die Strukturaufklärung erfolgte über direkte Methoden (SHELXS), die Strukturverfeinerung (SHELXL) konvergierte in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61). Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 1 dargestellt.

### Strukturbeschreibung

$[BMP]_2[P_2S_6]$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur besteht aus diskreten 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-Kationen und Hexathiodiphosphat(V)-Anionen, die in Schichten alternierend angeordnet sind (Abb. 1 und Tab. 1). Das N-Alkylpyrrolidinium-Kation ist nicht planar und über zwei Positionen fehlgeordnet (im C(4)-Atom des Ringes und in C(9), C(10) der Butylkette) (Abb. 2). Der  $[BMP]^+$ -Ring besitzt mit vier Atomen in einer Ebene und einem weit herausragenden Atom eine Briefumschlag-Konformation (Torsionwinkel: C(3)-C(2)-N(1)-C(7)  $114,85^\circ$  und C(3)-C(2)-N(1)-C(7)  $134,81^\circ$ ). Der Butylrest ist in *trans*-Stellung zum Ring angeordnet (Abb. 2). Es wurden keine Wasserstoffbrücken zwischen  $[P_2S_6]^{2-}$ -Anionen und Pyrrolidin-Kationen gefunden. Die Phosphoratome im  $[P_2S_6]^{2-}$ -Ion sind von vier Schwefelatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Jeweils zwei solche  $PS_2$ -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zu zweikernigen  $[P_2S_6]^{2-}$ -Anionen verknüpft mit P-S-Bindungsabständen von 1,956 bis 2,144 Å und P-S-Bindungswinkel von  $111,2$  bis  $117,3^\circ$ .

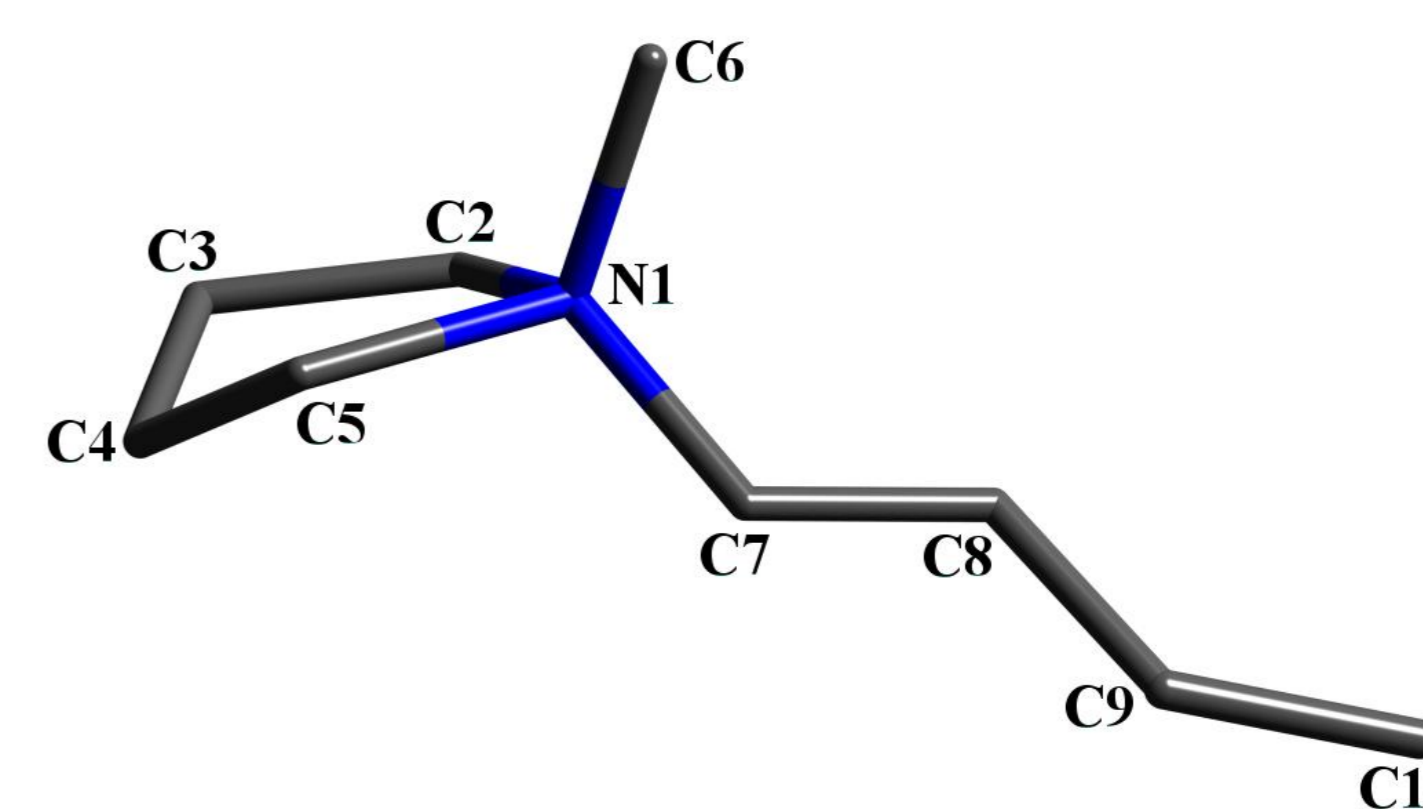


Abb. 2 Envelope-Konformation von  $[BMP]_2[P_2S_6]$ .

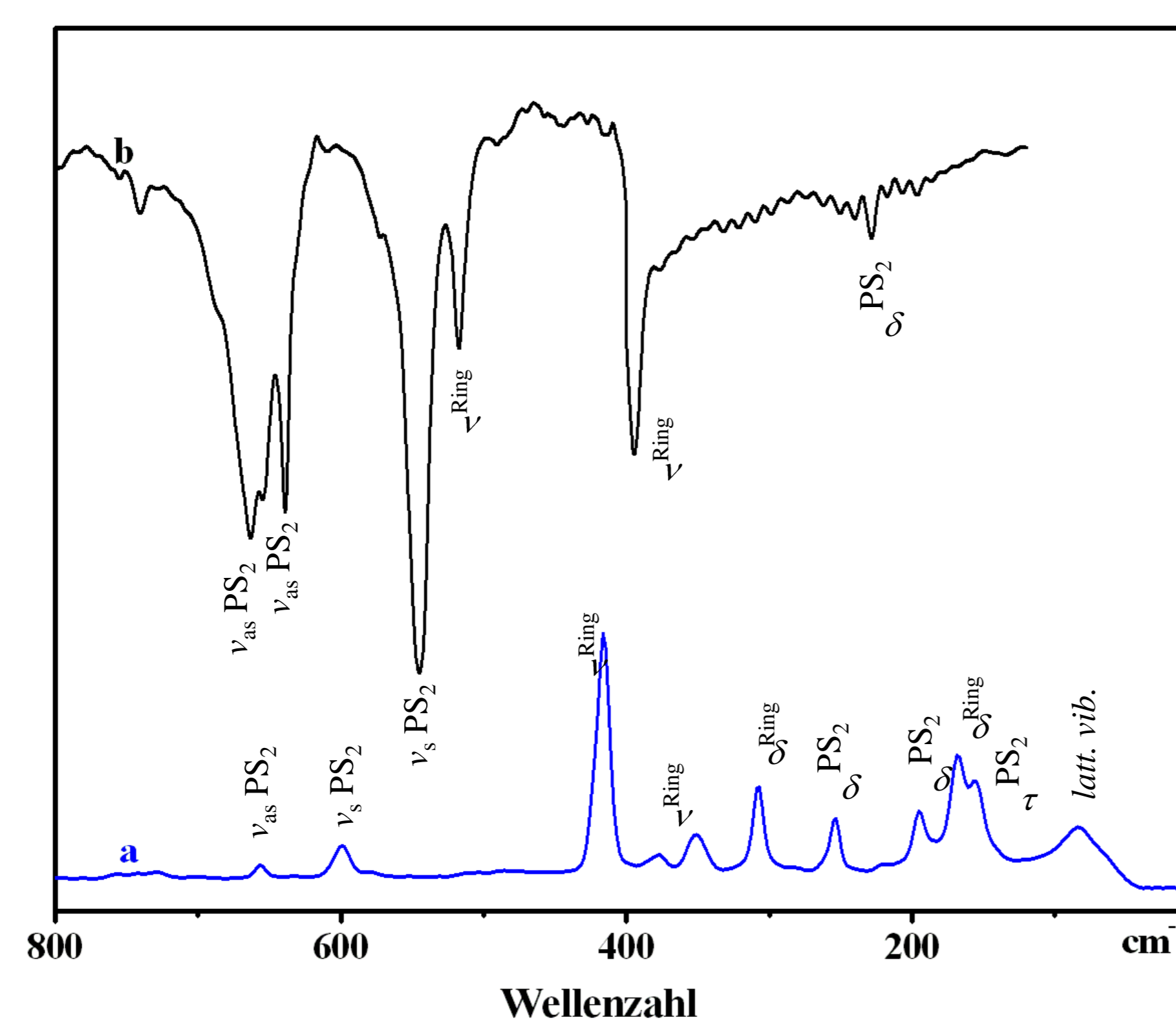


Abb. 3 Raumtemperatur FT-Raman-(a //  $\lambda_{exc} = 1064\text{ nm}$ ) und FT-IR-Spektren (b) des  $[P_2S_6]^{2-}$ -Anions im kristallinen  $[BMP]_2[P_2S_6]$ . (Raman, intensity in arbitrary units; IR, Transmittance).

### Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Mehrzahl der C-H-, C-N- und C-C-Valenz- und Deformationsschwingungen sind in höheren Wellenzahlenbereichen zu erwarten. Durch den direkten Vergleich der  $[BMP]_2[P_2S_6]$ -Verbindung mit dem Hexathiodiphosphat(V) ergibt sich die Möglichkeit eines vereinfachten Modells für die Schwingungsanalyse. In der Verbindung liegen somit diskrete  $[P_2S_6]^{2-}$ -Ionen mit  $D_{2h}$ -Symmetrie als schwingungsspektroskopisch relevante Baueinheiten vor. Das dazugehörige Raman- und IR-Spektrum ist in Abbildung 3 dargestellt.

### Literatur

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chemie, Int. Ed. Engl.* **39** (2000) 3773.
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- [3] R. Sheldon, *Chem. Commun.* (2001) 2399.
- [4] M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, C. Femoni, A. Steiner, N. Winterton, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 795.
- [5] D. Crofts, P. J. Dyson, K. M. Sanderson, N. Srinivasan, T. Welton, *J. Organomet. Chem.* **573** (1999) 292.
- [6] R. T. Carlin, J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal.* **63** (1990) 125.
- [7] A. Noda, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1265.
- [8] A. Berthod, S. Canda-Broch, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **26** (2003) 1493.
- [9] G. A. Baker, Sh. N. Baker, S. Pandey, F. A. Bright, *Analyst* **130** (2005) 800.