

Syntheseoptimierung von Zr-Cluster-Verbindungen

Jonas Jablonski und Martin Köckerling

Abstract

In dieser Arbeit präsentieren wir einen Weg, um die bisher sehr aufwendige Festkörpersynthese der Zr-Cluster-Verbindungen $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$, $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$ und $K[(Zr_6Fe)Cl_{15}]$ zu vereinfachen. Unter Zuhilfenahme einer Kombination aus thermoanalytischen und XRD-Methoden lässt sich zeigen, dass es bereits bei Temperaturen um 475 °C bei den untersuchten Reaktionen zur Bildung von Clusterverbindungen kommt. Dies gelingt durch den Austausch des Oxidationsmittels $ZrCl_4$ gegen $PbCl_2$, wodurch zusammen mit dem ebenfalls vorhandenen KCl eine Salzschmelze erzeugt wird. Da die Reaktionstemperatur im Vergleich zu denen in der klassischen Festkörpersynthese (> 700 °C) sehr niedrig sind, erhält man auch bei Reaktionszeiten von mehreren Wochen lediglich ein amorphes Pulver, aus dem allerdings durch Extraktion mit NEt_4Cl in Acetonitril Cluster in guten Ausbeuten erhalten werden können. Ein großer Vorteil dieser Reaktion ist das hier Quarz und Edelstahl (1.4401) als Ampullenmaterial genutzt werden kann. Weiterhin können die Ansatzgrößen wesentlich höher gewählt werden.

Einleitung

Hexanukleare Zr-Cluster-Verbindungen sind polynukleare Koordinationsverbindungen in denen Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Sie bestehen aus einem oktaedrischen Kern aus Metallatomen, der durch ein Interstitialatom (z.B. C, B oder Fe) zentriert wird und von einer Ligandenhülle (z.B. Halogenide) umgeben ist.^[1,2] Die Synthese geschieht über eine Festkörperreaktion von Zr mit $ZrCl_4$ bei Temperaturen oberhalb von 700 °C und Reaktionszeiten von mindestens zwei Wochen. Als Reaktionscontainer kommen bei diesen Reaktionen nur Ampullen aus Nb oder Ta in Frage, die ihrerseits zum Schutz vor Oxidation in evakuierte Quarzampullen eingeschlossen werden müssen.^[1,2] Viele dieser Verbindungen lassen sich in organischen Lösemitteln auflösen, was den Austausch der Liganden gegen organische Moleküle ermöglicht.^[3]

Diese Reaktionen haben einige gravierende Nachteile:

1. Hohe Reaktionstemperaturen und -zeiten
2. Geringe Ansatzgrößen (max. 250 mg /Ampulle)
3. Hoher materieller Aufwand
4. Hoher finanzieller Aufwand

Unter Zuhilfenahme einer Kombination aus thermoanalytischen und XRD-Methoden (Cluster-Harvesting^[4]) ließ sich die Synthese optimieren.

Cluster-Harvesting

Als Tiegel sind hohle, einseitig verschlossene Edelstahltiegel verwendet worden. Die Tiegel werden unter Argon befüllt und mit einem Schweißgerät luftdicht verschlossen. Es wurden die folgenden Reaktionen untersucht:



Mit $n = 1$ bei $Z = C_6Cl_6$ und $FeCl_2$ und $n = 2$ bei $Z = B$. Es zeigt sich, dass sich die DSC-Diagramme aller untersuchten Reaktionen sehr ähnlich sind, daher ist in Abb. 1 exemplarisch das Diagramm für die Synthese des Cluster $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$ dargestellt.

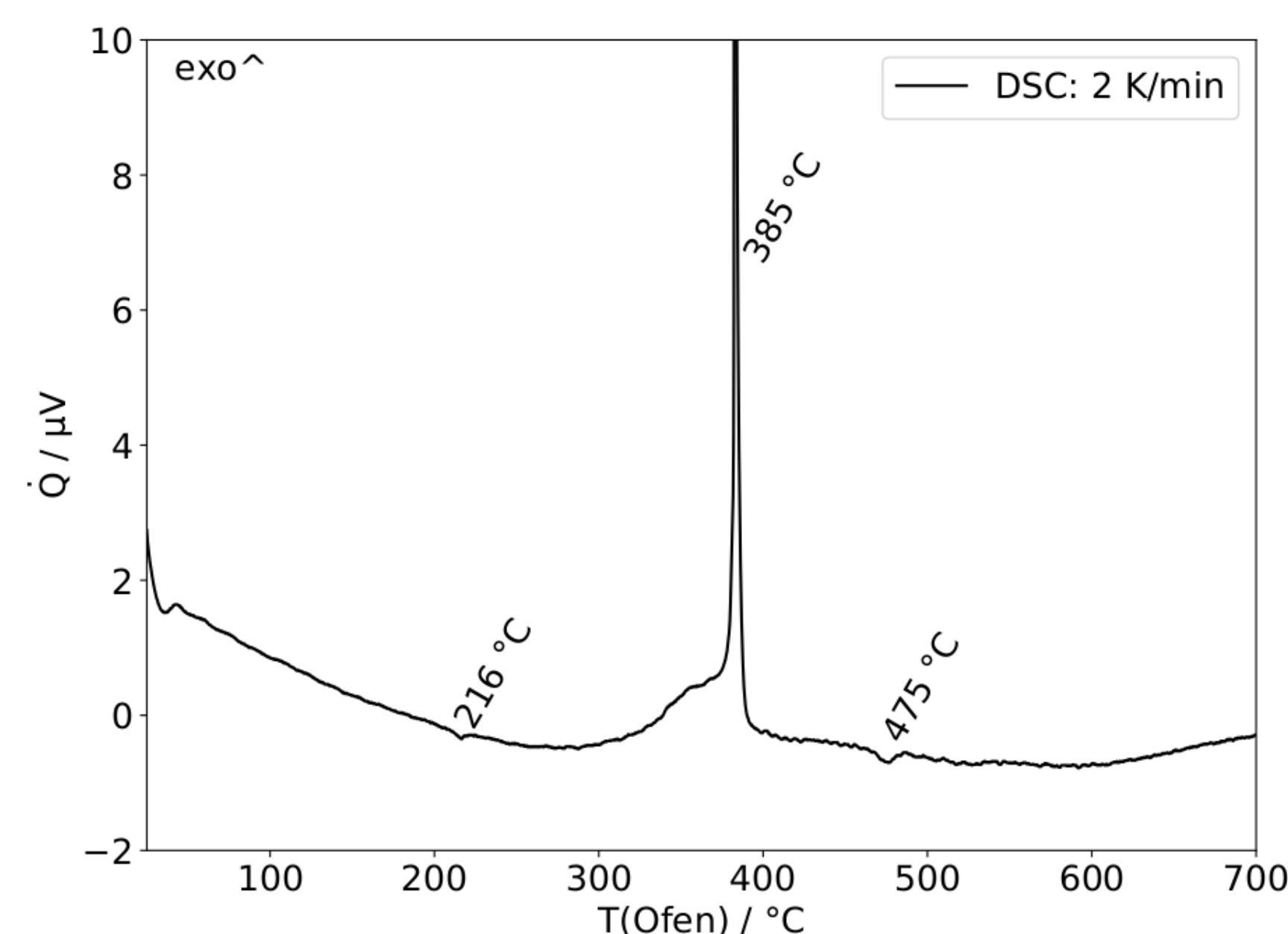


Abbildung 1: DSC der Reaktion von Zr mit $PbCl_2$, Z und KCl, mit $Z = C_6Cl_6$. Die Diagramme mit $Z = B$ oder $FeCl_2$ unterscheiden sich kaum von dem abgebildeten.

Das DSC-Diagramm in Abb. 1 zeigt drei Signale. Das endotherme Signal bei 216 °C lässt sich nur beobachten wenn C_6Cl_6 vorhanden ist (Schmelze). Die beiden folgenden Signale können der Oxidation von Zr zu $ZrCl_3$ (385 °C, stark exotherm) und der Bildung von Clustern (475 °C) zugeschrieben werden. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Temperaturen fallen die Cluster hier als amorphes Pulver an. Die Bildung von Clustern lässt sich erst durch Extraktion und anschließende Kristallisation nachweisen.

Syntheseoptimierung

Die gravierendsten Nachteile der „klassischen“ Festkörperreaktion sind die langen Reaktionszeiten und geringe Ansatzgrößen. Zudem bildet Zirkonium mit vielen Materialien, die üblicherweise als Ampullenmaterial verwendet werden (z.B. Glas und Stahl), sehr stabile Phasen. Die Geschwindigkeit dieser Konkurrenzreaktionen sind von der Reaktionstemperatur abhängig. Sollen Ampullen aus z.B. Edelstahl oder Quarzglas verwendet werden, muss daher die Temperatur möglichst niedrig sein, aber hoch genug, dass die Clusterbildung ablaufen kann. Ausgehend von den Ergebnissen der DSC-Messungen haben wir die Reaktionstemperaturen und -zeiten verändert und angepasst, um für die Clusterbildung optimale Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Aus praktischen Gründen sollten diese für alle untersuchten Systeme möglichst gleich sein.

Als optimal haben wir eine Reaktionstemperatur von 490 °C und eine Reaktionszeit von vier Tagen ermittelt. Bei diesen Bedingungen lassen sich Edelstahllampullen sowie Quarzampullen verwenden. Bei der Verwendung von Quarzampullen kommt es allerdings zu einem merklichen Angriff der Ampullenwand, der durch eine pyrolytische Abscheidung von Graphit größtenteils verhindert werden kann. Quarz ist daher nur bei C-zentrierten Clustern geeignet. Bei entsprechender Größe der Ampullen haben wir die Ansatzgröße auf 8 g (Quarzampulle) bzw. 4 g (Edstahllampulle) Reaktionsgemisch erhöhen können.

Von dem erhaltenen Produktgemisch werden ca. 500 mg mit ca. 1 g NEt_4Cl und 10 ml Acetonitril in einer Glasampulle gegeben und für zwei Tage in einem Sandbad auf 80 °C erhitzt. Aus der entstandenen roten bzw. im Falle von $K[(Zr_6Fe)Cl_{15}]$ blauen Lösung können durch Eindampfen von Ethanol große, rote bzw. blaue Kristalle erhalten werden. Nach dem Waschen der Kristalle mit Ethanol erhält man 98 mg (25 %) $[NEt_4]_4[(Zr_6C)Cl_{18}] * 2 \text{ MeCN}$, 127 mg

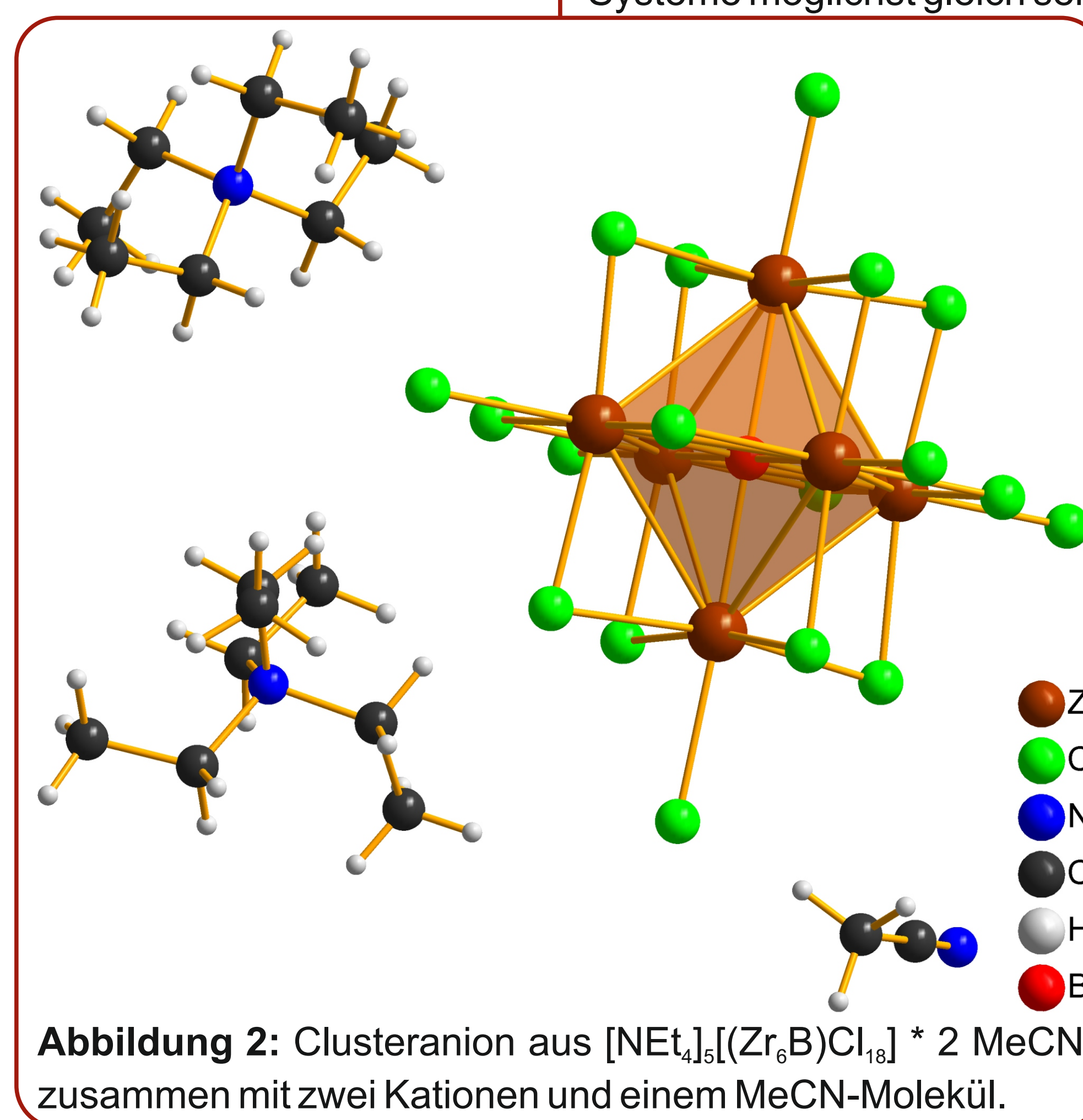


Abbildung 2: Clusteranion aus $[NEt_4]_4[(Zr_6B)Cl_{18}] * 2 \text{ MeCN}$ zusammen mit zwei Kationen und einem MeCN-Molekül.

(32 %) $[NEt_4]_5[(Zr_6B)Cl_{18}] * 2 \text{ MeCN}$ und 130 mg (31 %) $[NEt_4]_4[(Zr_6Fe)Cl_{18}] * 2 \text{ MeCN}$. Die C- und Fe-zentrierten Cluster wurden bereits von F. Rogel in seiner Dissertation beschrieben.^[5] Die Ausbeuten sind vergleichbar mit den in der Literatur gefundenen. Alle drei Verbindungen bestehen aus einem $[(Zr_6Z)Cl_{18}]^m$ -Clusterkern mit $m = 4$ für $Z = C$ und Fe und $m = 5$ für $Z = B$. Entsprechend lassen sich pro Clusterkern vier bzw. fünf Kationen finden (siehe Abb. 2).

Literatur

- [1] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5178-5191.
- [2] J. D. Corbett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 0, 575-587.
- [3] A. Bernsdorf, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 26, 1395-1408.
- [4] M. Ströbele, A. Mos, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6951-6956.
- [5] F. Rogel, PhD Thesis, *Iowa State University*, **1990**.

Danksagung

Wir danken Herrn Dr. Alexander Villinger (Universität Rostock) für die Bereitstellung des XRD-Equipments. Außerdem danken wir Herrn Peter Kumm und Herrn Martin Riedel (Universität Rostock) für die Anfertigung der DSC-Tiegel. Der DFG (SPP 1708) sei für finanzielle Unterstützung gedankt.