

Zugang zu hexanuklearen Hf-Clustern mit kurzer Reaktionszeit: [DABCO-H]₄[(Hf₆C)Cl₁₈]

Jonas Jablonski und Martin Köckerling

Einleitung

Hexanukleare Metall-Cluster-Verbindungen früher Übergangsmetalle sind bereits seit einigen Jahrzehnten Gegenstand von Forschungsarbeiten und bereits gut untersucht.^[1] Eine Ausnahme bildet Hafnium, von dem bisher nur wenige Verbindungen beschrieben wurden.^[2] Die Synthese dieser Verbindungen erweist sich als sehr viel schwieriger als die Synthese entsprechender Verbindungen von, im PSE über Hafnium befindlichen Metallen Zirkonium. Zum einen beträgt die Reaktionszeit auch bei Temperaturen von 850 °C mindestens drei Monate, zum anderen konnte beobachtet werden, dass durch die geringere Reaktivität viele der eingesetzten Ampullen geplatzt waren.^[2] Unter Zuhilfenahme einer Kombination aus thermoanalytischen und XRD-Methoden (Cluster-Harvesting^[3]) konnten wir an Zirkoniumverbindungen^[4] zeigen, dass bereits bei einer Reaktionstemperatur von 475 °C und lediglich drei Tagen Reaktionszeit hexanukleare Zr-Cluster synthetisiert werden können. Dies gelingt durch den Austausch des Oxidationsmittels ZrCl₄ gegen PbCl₂, wodurch sich eine Salzsäure bilden kann. Durch Variieren der Reaktionsbedingungen lassen sich diese Erkenntnisse auf Hafnium übertragen.

Synthese

Unter Schutzgas werden im stöchiometrischen Verhältnis nach:



die Edukte als feine Pulver gemischt und in eine Ampulle aus Edelstahl (1.4401; 4 cm x 1 cm) gefüllt. Nachdem diese luftdicht verschweißt wurde, wird die Ampulle bei 490 °C für vier Tage in einem Rohröfen getempert. Man erhält ein amorphes Produktgemisch, aus dem sich [DABCO-H]₄[(Hf₆C)Cl₁₈] extrahieren lässt. Dazu wird das Produktgemisch zusammen mit Triethylendiamin (DABCO) und Acetonitril in eine Glasampulle gefüllt und in einem Sandbad auf 80 °C erhitzt. Die Titelverbindung beginnt sich nach ca. einer Woche in Form kleiner roter, luftempfindlicher Kristalle an der Glaswand abzuschneiden.

[DABCO-H]₄[(Hf₆C)Cl₁₈]

Die Titelverbindung besteht aus [(Hf₆C)Cl₁₈]⁴⁻-Clusteranionen und DABCO-H⁺-Kationen. Aus der Einkristallstruktur geht hervor, dass pro Clustereinheit insgesamt vier Kationen vorliegen. Aufgrund dieser Tatsache und der M-M-Bindungslängen (siehe Tab. 2) ergibt sich das Vorliegen eines nicht oxidierten Clusters mit 14 Cluster-basierten Elektronen (CBE).

Tabelle 1: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Kristallsystem, Raumgruppe	Kubisch, <i>Pa</i> $\bar{3}$
<i>a</i> / Å; <i>α</i> / °	17,2472(7); 90
<i>V</i> / Å ³ ; <i>Z</i>	5130,5(6); 4
<i>R</i> 1; <i>wR</i> 2 (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²))	3,65; 7,34

Die M-M-Bindungslängen (siehe Tabelle 2) der Titelverbindung sind um 0,04 Å deutlich kürzer, als in den Vergleichsverbindungen.

Na_{0,8}[(Hf₆C)Cl₁₅] ist eine Verbindung mit 13 CBE, bei der für die M-M-Bindungen ein Elektron weniger vorhanden ist und daher die M-M-Bindungen länger werden.

Verglichen mit Zr (5. Periode) sind die Orbitale von Hf (6. Periode) größer, wodurch es durch die bessere Überlappung zu stärkeren M-M-Bindungen kommt.

Tabelle 2: Mittlere M-M-Abstände und Anzahl der CBE der Titelverbindung und ausgewählter Hf- und Zr-Cluster.

[DABCO-H] ₄ [(Hf ₆ C)Cl ₁₈]	3,201 Å	14
Na _{0,8} [(Hf ₆ B)Cl ₁₅] ^[2]	3,232 Å	13
[NEt ₄] ₄ [(Zr ₆ C)Cl ₁₈] · 2 MeCN ^[5]	3,245 Å	14

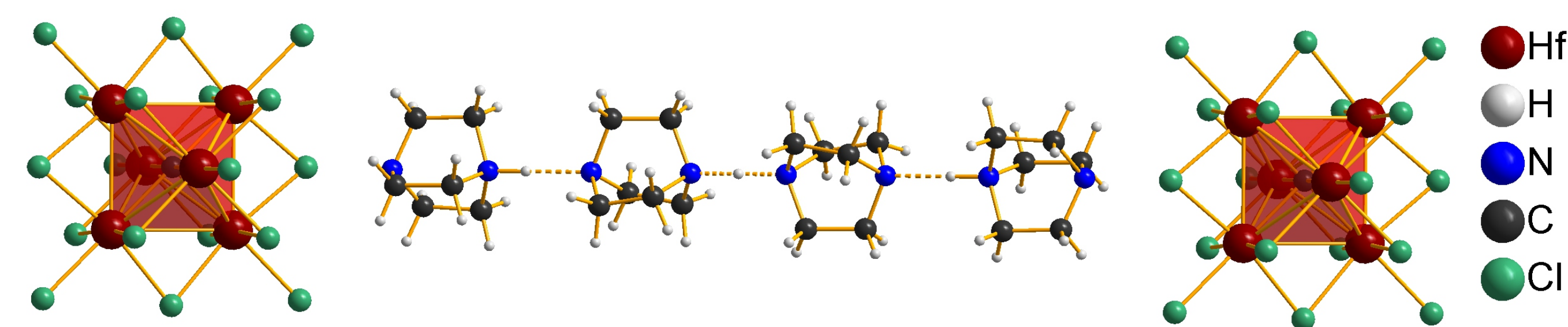


Abbildung 1: Zwei [(Hf₆C)Cl₁₈]⁴⁻-Clusteranionen, zwischen denen vier protonierte Triethylendiammonium-Kationen linear angeordnet sind.

Jeweils zwei Clusterkerne sind über vier protonierte Triethylendiammonium-Kationen verbrückt (siehe Abb. 1). Die einzelnen DABCO-H⁺-Einheiten sind linear entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle angeordnet.

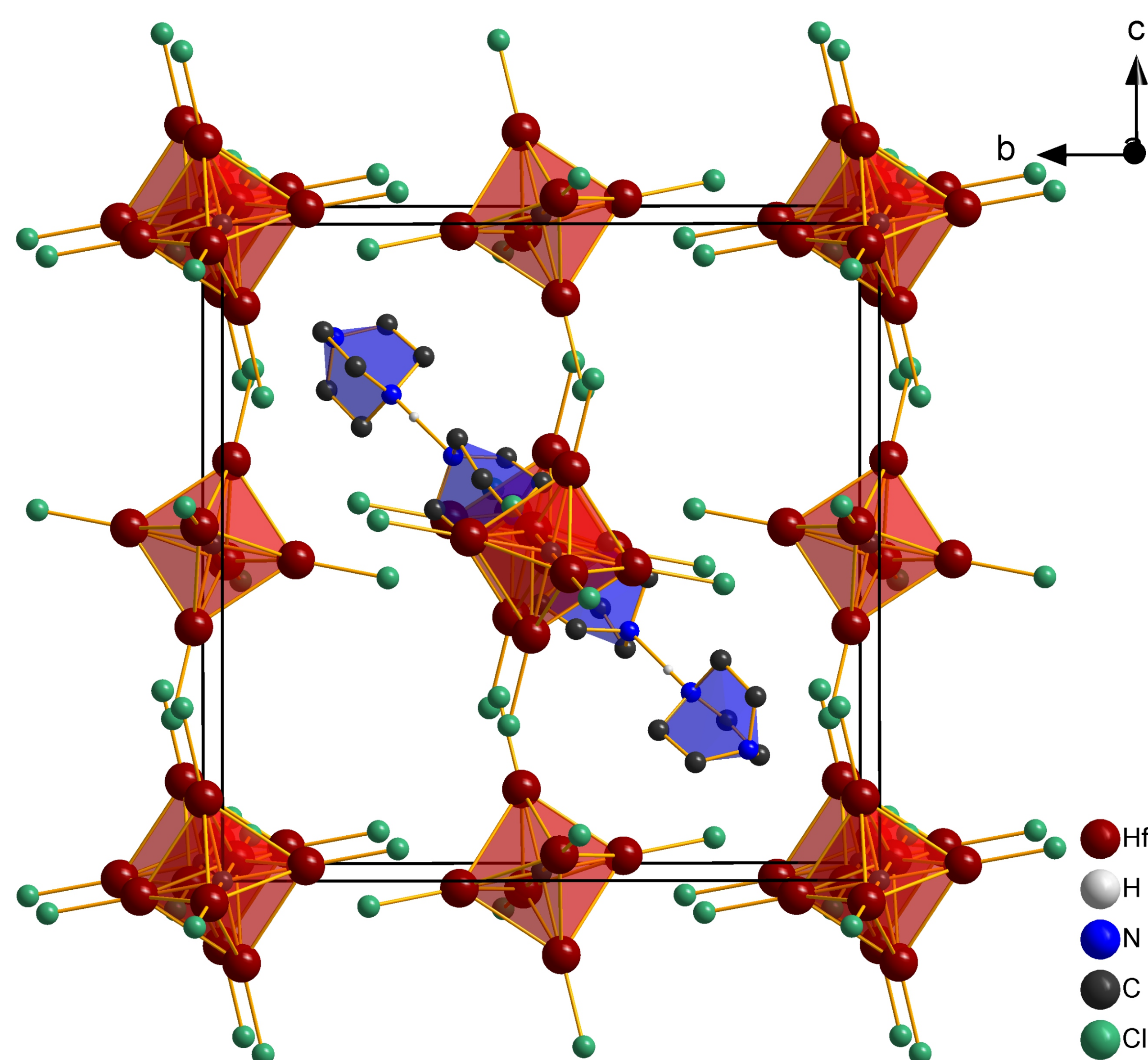


Abbildung 2: Elementarzelle der Titelverbindung, Blickrichtung entlang der a-Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine Triethylendiammonium-Kationenkette dargestellt. Außerdem wurde auf die Darstellung der inneren Cl-Liganden und H-Atome verzichtet.

Abb. 2 zeigt die Elementarzelle der Titelverbindung. Die Clusteranionen befinden sich auf allen Flächen und Ecken der Elementarzelle. Die Triethylendiammonium-Ketten sind entlang der dreizähligen Drehachsen, die entlang der Raumdiagonalen verlaufen, angeordnet. Die Mittelpunkte der Kationenketten befinden sich auf den Oktaederlücken der idealisiert F-zentrierten Elementarzelle, die vorliegen würde, wenn die Cluster-Anionen alle die gleiche Orientierung hätten. Entsprechend der Anzahl an Raumdiagonalen sind noch weitere Kationenketten vorhanden, deren Mittelpunkte sich auf den Kanten der Elementarzelle befinden.

Literatur

- [1] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5178.
- [2] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5727.
- [3] M. Ströbele, A. Mos, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6951.
- [4] M. Köckerling, „Centered Zirconium Clusters: Mixed-Halide Systems“, *Inorganic Chemistry in Focus III*, Hrsg. G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [5] F. Rogel, PhD Thesis, *Iowa State University*, **1990**.

Danksagung

Wir danken Dr. Alexander Villing (Universität Rostock) für die Bereitstellung des XRD-Equipments, sowie Herrn Peter Kumm und Herrn Martin Riedel (Universität Rostock) für die Fertigung der DSC-Tiegel. Außerdem danken wir der DFG (SPP 1708) für finanzielle Unterstützung.