



**Hexanukleare Clusterverbindungen der Metalle  
Zirkonium und Hafnium:  
Neue, optimierte Synthesewege bei niedrigen Temperaturen**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

M. Sc. Jonas Jablonski,

geb. am 31. Januar 1989 in Kempen

Rostock, 20. Mai 2019



Dieses Werk ist lizenziert unter einer  
Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Oktober 2014 bis April 2019 bei Prof. Dr. Martin Köckerling am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie des Instituts für Chemie der Universität Rostock angefertigt.

**Erstgutachter:** Prof. Dr. Martin Köckerling, Universität Rostock, Institut für Chemie

**Zweitgutachter:** Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer, Universität Tübingen, Institut für Anorganische Chemie

Jahr der Einreichung: 2019

Jahr der Verteidigung: 2019

# Eigenständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

---

---

# Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matrin Köckerling für die Aufnahme in den Arbeitskreis, dieses herausfordernde Forschungsthema sowie die große wissenschaftliche Freiheit bei der Bearbeitung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. H.-Jürgen Meyer (Universität Tübingen) danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Köckerling Dr. Arne Pigorsch, Jonas König, Dr. Daniel Holger Weiß, Philipp Thiele, Dr. Antje Siegesmund, Eric Sperlich, Jessica Bronkal, Tobias Nickel, Florian Schröder, Niels Ole Giltzau, Fanni Falk und Loai Al-Sherak, bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima, die Diskussionen und erheiternde Momente außerhalb der Arbeitszeit. Besonderer Dank gebührt Dr. Arne Pigorsch, der mir seit meiner Bachelorarbeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Der Abteilung anorganische Chemie danke ich für die Zusammenarbeit und die Momente außerhalb der Arbeitszeit. Zudem danke ich Herrn Dr. Jörg Harloff für die Bereitstellung des DSC/TG-Geräts, Herrn Dr. Alexander Villinger für die Bereitstellung der Einkristalldiffraktometer und der Hilfe bei Fragen zur Einkristallographie und Herrn Dr. Jonas Bresien danke ich für die Unterstützung bei der Benutzung des Venus-Rechencluster der Universität Rostock.

Der technischen Abteilung, vor allem Herrn Peter Kumm, Herrn Martin Riedel und Herrn Thomas Kröger-Badge, danke ich für die Anfertigung der DSC-Tiegel und Öfen, die für die Durchführung meiner Arbeit unabdingbar gewesen sind.

Wigbert, Peter und Christian danke ich für die Durchführung der Rechnungen und spektroskopischen Methoden und deren Auswertung.

Der analytischen Abteilung danke ich für die Anfertigung der NMR-Spektren und der Durchführung der ICP-OES und Elementaranalysen.

Meiner Tante Daniela Holthausen danke ich für das gründliche Korrekturlesen meiner Arbeit.

Abschließend danke ich meiner Familie, meinem Freundeskreis und dem Yawara Rostock

---

e.V. für die große Unterstützung während meines Studiums und insbesondere während des Anfertigens dieser Arbeit.

Diese Arbeit ist allen gewidmet, die mich auf dem Weg bis zu ihrer Fertigstellung begleitet und unterstützt haben!

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Bildung von  $M_6$ -Clusterverbindungen der Metalle Zr und Hf mit einer Kombination aus thermoanalytischen Methoden und Röntgenbeugungsmethoden (Cluster-Harvesting) untersucht. Die Untersuchung des literaturbekannten Systems 15 Zr/ 21  $ZrCl_4$ /  $C_6Cl_6$ / 6 KCl zeigt, dass sich zunächst  $K[ZrCl_6]$ , danach  $ZrCl_3$  und ab einer Temperatur von 600 °C der Cluster  $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$  bildet. Der Austausch des Oxidationsmittels  $ZrCl_4$  gegen Blei(II)-halogenide ermöglicht die Synthese  $Zr_6$ - und  $Hf_6$ -haltiger Clusterverbindungen bei niedrigen Temperaturen um 490 °C in großen Mengen unter Verwendung von kostengünstigen Ampullen aus rostfreiem Edelstahl. Insgesamt sind in dieser Arbeit vier Zr- und ein Hf-haltiges System untersucht worden, wobei bei den Zr-haltigen Systemen unterschiedliche interstitielle Atomsorten untersucht worden sind. Da bei diesen Reaktionsbedingungen ausschließlich amorphe Produkte anfallen, geschieht der Nachweis der  $M_6$ -Clusterverbindungen durch Extraktion in organischen Lösemitteln in Gegenwart organischer Kationen. Auf diese Weise sind eine Reihe bekannter und fünf neue Verbindungen kristallisiert und untersucht worden. Mit dieser Methode lassen sich Clusterverbindungen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, erheblich kostengünstiger und in wesentlich größeren Ansatzgrößen darstellen, als es die bisherigen Hochtemperaturreaktionen erlauben. Außerdem eröffnet sie einen Zugang zu der bisher unerschlossenen Chemie der  $Hf_6$ -Cluster.

Die Nutzung einer weiteren Methode, bei der Lewis-saure ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden, ermöglicht die Synthese von Metallclusterverbindungen bei Temperaturen um 110 °C. Durch die Reduktion von  $ZrCl_4$  und  $HfCl_4$  mit  $LiAlH_4$  konnten H-zentrierte  $Zr_6$ -Cluster sowie die Verbindung  $(BMIm)_2[Hf_9Cl_{14}(AlCl_4)_6]$  synthetisiert werden, die einen bisher unbekanntem Cluster-Typ darstellt.

---

## Summary

This thesis presents investigations on the formation of  $M_6$  cluster compounds of Zr and Hf using a combination of thermoanalytical methods and x-ray diffraction techniques (cluster harvesting). The investigation of the literature known system  $15 \text{ Zr} / 21 \text{ ZrCl}_4 / \text{C}_6\text{Cl}_6 / 6 \text{ KCl}$  shows that first  $\text{K}[\text{ZrCl}_6]$ , then  $\text{ZrCl}_3$  and starting from  $600 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  is formed. Replacement of the oxidant  $\text{ZrCl}_4$  by lead(II)-halides allows the synthesis of  $\text{Zr}_6$ - and  $\text{Hf}_6$ -containing cluster compounds at temperatures as low as  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  in large amounts using cheap stainless steel vials. Four Zr- and one Hf-containing system have been investigated in this work, where the Zr-systems differ in the use of the kind of interstitial atom. Because under such conditions only amorphous products are obtained, the detection of hexanuclear cluster compounds is done by extraction in organic solvents in the presence of organic cations. By this way, a number of known and five new compounds have been crystallized and studied. With this method it is possible to prepare cluster compounds at much lower temperatures, much cheaper and in much higher product amounts than before using high temperature methods.

The use of another method that utilizes Lewis acidic ionic liquids enables the synthesis of metal cluster compounds at temperatures around  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . The reduction of  $\text{ZrCl}_4$  and  $\text{HfCl}_4$  with  $\text{LiAlH}_4$  leads to the synthesis of H-centered  $\text{Zr}_6$  clusters as well as of the compound  $(\text{BMIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$ , which resembles an unprecedented type of cluster compound.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Stand der Forschung zu hexanuklearen Clusterverbindungen früher Übergangsmetalle . . . . .	2
1.1.1. Bindungsverhältnisse und physikalische Eigenschaften . . . . .	4
1.1.2. Synthese . . . . .	7
1.2. DSC und Cluster-Harvesting . . . . .	9
<b>2. Problemstellung und Zielsetzung</b>	<b>13</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>14</b>
3.1. Synthesoptimierung und Cluster-Harvesting . . . . .	14
3.1.1. Das System 15 Zr/ 21 ZrCl <sub>4</sub> / C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> / 6 KCl . . . . .	14
3.1.2. Kohlenstoffzentrierte Zr <sub>6</sub> -Cluster . . . . .	22
3.1.3. Borzentrierte Zr <sub>6</sub> -Clusterchloride . . . . .	43
3.1.4. Stickstoffzentrierte Zr <sub>6</sub> -Clusterchloride . . . . .	50
3.1.5. Eisenzentrierte Zr <sub>6</sub> -Clusterchloride . . . . .	54
3.2. Synthesen in ionischen Flüssigkeiten . . . . .	58
3.3. Hf-Clusterverbindungen . . . . .	60
3.3.1. Die Verbindung (DABCO-H) <sub>4</sub> [(Hf <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ] . . . . .	60
3.3.2. Die Verbindung (BMIm) <sub>2</sub> [Hf <sub>9</sub> Cl <sub>14</sub> (AlCl <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] . . . . .	65
<b>4. Schlussfolgerung und Ausblick</b>	<b>76</b>
<b>A. Experimententeil</b>	<b>79</b>
A.1. Arbeitstechniken . . . . .	79
A.2. Verwendete Geräte . . . . .	81
A.3. Lösemittel und Chemikalien . . . . .	82
A.4. Analytische Methoden . . . . .	83
A.4.1. Einkristalldiffraktometrie . . . . .	83
A.4.2. Pulverdiffraktometrie . . . . .	85

A.4.3. Elementaranalyse . . . . .	86
A.4.4. Differentielle Scanning Kalorimetrie . . . . .	86
A.4.5. NMR-Spektroskopie . . . . .	87
A.5. DFT-Rechnungen . . . . .	87
A.6. Synthesen . . . . .	87
A.6.1. Synthese der Edukte . . . . .	87
A.6.2. Cluster-Harvesting und Synthese der Präkursorverbindungen . . . . .	89
A.6.3. Synthese der ionischen Flüssigkeiten . . . . .	92
A.6.4. Spezielle Synthesen . . . . .	93
<b>B. Einkristallstrukturdaten</b>	<b>97</b>
B.1. $[(Zr_6C)Cl_{13,98(6)}(MeCN)_{4,02}]$ . . . . .	97
B.2. $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$ . . . . .	99
B.3. $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{13,47}Br_{4,53}] \cdot 2 MeCN$ . . . . .	100
B.4. $(PPh_3Et)_4[(Zr_6C)Cl_{18}]$ . . . . .	101
B.5. $(PPh_4)_2[ZrCl_{3,42}Br_{2,58}] \cdot (PPh_4)_4[(Zr_6C)Br_{18}]$ . . . . .	102
B.6. $(NEt_4)_4[(Zr_6B)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$ . . . . .	103
B.7. $(NEt_4)_4[(Zr_6N)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$ . . . . .	104
B.8. $(NEt_4)_4[(Zr_6Fe)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$ . . . . .	105
B.9. $(DABCO-H)_4[(Hf_6C)Cl_{18}]$ . . . . .	106
B.10. $(BmIm)_2[Hf_9Cl_{14}(AlCl_4)_6]$ . . . . .	107
<b>C. Messdaten</b>	<b>108</b>
<b>Literatur</b>	<b>122</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>130</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>134</b>

# Abkürzungsverzeichnis

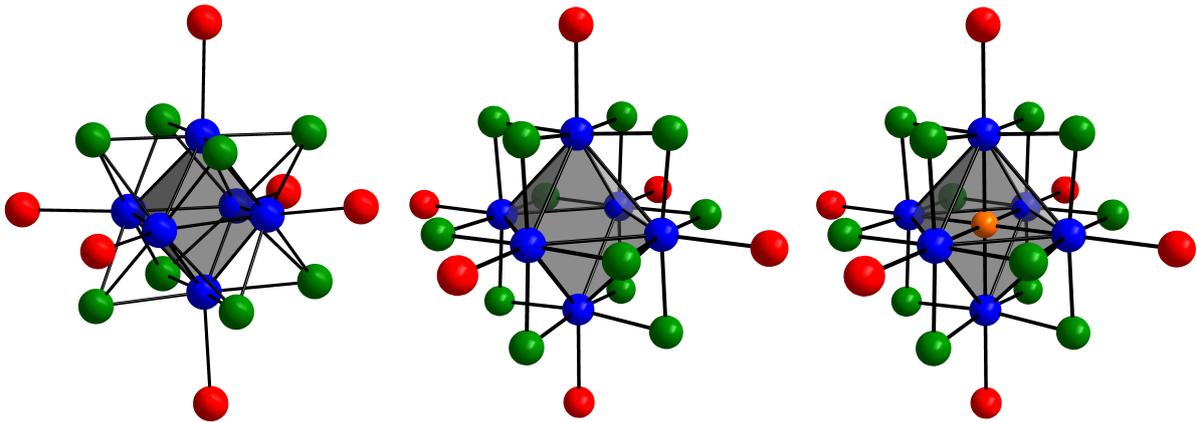
2.2.2-[Kryptand]	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
A	Alkalimetall
A / B (Kristallographie)	Wichtungparameter
BMIm[AlCl <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrachloroaluminat
BMImCl	1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid
CBE	Clusterbasierte Elektronen (Eng.: <i>cluster based electrons</i> )
d	Durchmesser
DABCO	Triethylendiamin
(DABCO-H)	Triethylendiammonium
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Eng.: <i>dynamic scanning calorimetry</i> )
DTA	Differentielle Thermoanalyse
EMImCl	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumchlorid
F	Strukturfaktor
F <sub>w</sub>	Molekülmasse
Goof	Eng.: <i>Goodness of Fit</i> , Verfeinerungsparameter
HOMO	Eng.: <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
I	Intensität
ICSD	Eng.: <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IL	Ionische Flüssigkeit
L	Organischer Ligand
l	(Bindungs-)länge

$Ln$	Lanthanoid
LUMO	Eng.: <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
$M$	Metall
MeCN	Acetonitril
$\mu$	Absorptionskoeffizient, Verfeinerungsparameter
NBO	Eng.: <i>Natural Bond Orbital</i>
NEt <sub>4</sub> Br	Tetraethylammoniumbromid
NEt <sub>4</sub> Cl	Tetraethylammoniumchlorid
NEtMe <sub>2</sub>	Ethyldimethylamin
NH <sub>4</sub> Cl	Ammoniumchlorid
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Eng.: <i>Nuclear magnetic spectroscopy</i> )
O	Ofen (DSC)
P	Probe (DSC)
PPh <sub>3</sub> EtCl	Triphenylethylphosphoniumchlorid
PPh <sub>4</sub> Cl	Tetraphenylphosphoniumchlorid
$\Phi$	Bindungswinkel
R	Referenz (DSC)
$\sigma$	Standartabweichung
T <sub>P</sub>	Thermoelement der Probe (DSC)
T <sub>R</sub>	Thermoelement der Referenz (DSC)
X	Halogenidoligand
X <sup>a</sup>	Äußerer (exo-)Ligand
X <sup>i</sup>	Innerer (endo-)Ligand
Y	Interstitialatom
Y <sub>H</sub>	Interstitialatom, Hauptgruppenelement
Y <sub>N</sub>	Interstitialatom, Nebengruppenelement
Z	Anzahl Formeleinheiten pro Elementarzelle

# 1. Einleitung

Die Chemie früher Übergangsmetallhalogenide ist geprägt durch das Auftreten vieler verschiedener Oxidationsstufen. Unter reduzierten, metallreichen Bedingungen, also wenn das Metall/Ligand-Verhältnis klein ist, sind weniger Liganden vorhanden um die Valenzen der Metallatome abzusättigen. Dieser Elektronenüberschuss führt zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen. Verbindungen, in denen Metall-Metall-Bindungen vorliegen, die einen signifikanten kovalenten Anteil aufweisen, werden nach einer Definition von F. A. Cotton aus der Mitte der 1960er Jahre als Metallclusterverbindungen bezeichnet [1, 2]. Genauer ausgedrückt handelt es sich um polynukleare Koordinationsverbindungen, in denen  $M-M$ -Bindungen vorliegen. Je nach Metall-Ligand-Verhältnis kommt es zur Ausbildung charakteristischer Struktur motive und Polyeder [3–7]. Das für frühe Übergangsmetalle wichtigste Strukturmotiv ist ein Oktaeder aus sechs Metallatomen [3–19]. Eine Ausnahme bildet hier das Element Hafnium, welches auch Cluster anderer Geometrien ausbildet. So besteht die Verbindung  $[(\text{Hf}_8\text{Y})\text{Te}_6]$  (mit  $Y = \text{Mn}$  und  $\text{Fe}$ ) aus übergangsmetallzentrierten Hafniumatomtetrakaidekaidern [20]. Bei Elementen der Gruppe vier sind zudem die Zr(III)-Halogenide erwähnenswert, welche lineare Ketten bilden, in denen sich längere und kürzere  $M-M$ -Abstände abwechseln [21–23] und das Hf(III)-Iodid, in dem sich innerhalb dieser Ketten lineare dreikernige Cluster bilden [24, 25]. Höher nukleare Cluster werden oft von Lanthanoiden und späten Übergangsmetallen gebildet. Die Strukturen dieser Verbindungen erhält man oft durch die Kondensation von z.B. mehreren Oktaedern [4–6]. Als Beispiele sei der 12-kernige Thorium-Cluster  $A[(\text{Th}_{12}\text{N}_6)\text{X}_{29}]$  mit  $A = \text{Li}$  bis  $\text{Rb}$  und  $X = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$  [26] genannt.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf hexanuklearen Clustern der Metalle der Gruppe 4. Wichtige Clustertypen sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Hexanukleare Cluster früher Übergangsmetalle liegen meistens in einem von drei Typen vor. Im  $[M_6X_8]$ -Typ sind die sogenannten inneren Liganden (dunkel grün)  $\mu^3$ -verbrückend über den acht Flächen des Metallatomoktaeders lokalisiert. Bei dem  $[M_6X_{12}]$ -Typ befinden sich die inneren Liganden  $\mu^2$ -verbrückend über den zwölf Kanten des Oktaeders. Als Untergruppe des  $[M_6X_{12}]$ -Typs befindet sich beim  $[(M_6Y)X_{12}]$ -Typ noch mindestens ein Interstitialatom im Zentrum des Oktaeders. Bei allen drei Typen befinden sich zusätzlich sechs sogenannte äußere Liganden (rot) über den Ecken des Oktaeders. In-



**Abbildung 1.1.:** Wichtige Clustertypen früher Übergangsmetalle:  $[M_6X_8]$  (links),  $[M_6X_{12}]$  (mitte) und  $[(M_6Y)X_{12}]$  (rechts). Die Metallatome sind als blaue, die inneren Liganden als grüne, die äußeren Liganden als rote und das Interstitialatom als orange Kugeln dargestellt.

samt ist ein  $[M_6X_8]$ -Typ Cluster folglich von 14 Liganden und ein  $[M_6X_{12}]$ -Typ von 18 Liganden umgeben. Alle bisher bekannten hexanuklearen Cluster der Elemente Titan, Zirkonium und Hafnium bilden den  $[(M_6Y)X_{12}]$ -Typ.

## 1.1. Stand der Forschung zu hexanuklearen Clusterverbindungen früher Übergangsmetalle

Clusterverbindungen früher Übergangsmetalle mit oktaedrischen Kernen sind schon seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt. Bereits 1910 wurde von W. H. Chapin die Verbindung  $[Ta_6Cl_{14}] \cdot 2H_2O$  publiziert [27]. Obwohl ihm die Struktur dieser Verbindung unbekannt blieb, konnte er jedoch durch den Austausch von Chlor mit Iod zeigen, dass in dieser Verbindung zwei unterschiedliche Chloridoliganden vorhanden sein müssen. Erst in den 1940er Jahren, durch die Entwicklung von Röntgenbeugungsmethoden, konnte C. Brosset die oktaedrische Anordnung der Metallatome dieser Verbindungen nachweisen [28]. Dies wurde später durch L. Pauling et al. bestätigt [29]. Mit dem Fortschreiten der Clusterchemie früher Übergangsmetalle wurde 1964 von H. Schäfer und H. G. von Schnering eine Nomenklatur eingeführt, mit der sich die Struktur dieser Verbindungen besser beschreiben lässt [30]. Nach dieser werden die Liganden in zwei Arten unterteilt. Die über den Kanten bzw. Flächen des Oktaeders gelegenen *inneren* Liganden werden mit einem hochgestellten i ( $X^i$ ) und die über den Ecken gelegenen, *äußeren* Liganden, mit einem hochgestellten a ( $X^a$ ) gekennzeichnet.

Die gezielte Untersuchung von oktaedrischen  $M_6$ -Clustern der 4. Gruppe begann in den späten 1970er Jahren durch die Arbeiten von J. D. Corbett et al. Analog zu den bereits gut un-

## 1. Einleitung

tersuchten  $[M_6X_8]$  und  $[M_6X_{12}]$  Clusterverbindungen der Metalle Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram wurden die ersten in der Literatur beschriebenen Verbindungen  $[Zr_6Cl_{15}]$ ,  $[Zr_6X_{12}]$  mit  $X = Cl, Br$  und  $I$ ,  $Cs[Zr_6Cl_{14}]$  sowie das Doppelsalz  $A_2[ZrCl_6] \cdot [Zr_6Cl_{12}]$  mit  $A = Na, K$  und  $Cs$  durch Transportreaktionen bei Temperaturen von 800 °C bis 1000 °C dargestellt [31–33]. Ein Großteil dieser Verbindungen ist isostrukturell zu bereits seit längerer Zeit bekannten Niob- und Tantalverbindungen. Trotz signifikanter Restelextronendichte im Zentrum des Oktaeders und teilweise sehr geringen Ausbeuten blieb das Interstitial bei diesen Verbindungen zunächst unerkannt. Erst 1985 gelang der Nachweis, dass sich bei allen diesen Verbindungen Kohlenstoff als Interstitialatom im Zentrum des Oktaeders befindet [34]. Theoretische Extended-Hückel Rechnungen zu diesen Systemen legen nahe, dass bei Zirkonium und anderen elektronenärmeren Metallen ein Interstitialatom für die Stabilität notwendig ist [14, 15, 34].

In den folgenden Jahrzehnten konnte durch die Arbeiten im Arbeitskreis von J. D. Corbett eine Vielzahl unterschiedlicher Cluster dargestellt werden. Die meisten haben die allgemeine Zusammensetzung  $A_n[(Zr_6Y)X_{18-n}]$  mit  $0 \leq n \leq 6$ . Durch den Einsatz verschiedener Kombinationen der Kationen  $A$  (Alkali-, Erdalkalimetallkation und  $La^{3+}$ ), Hauptgruppen- und Übergangsmetallelementen als Interstitialatom  $Y$  (Elemente, die als Interstitialatom in Cluster eingebaut wurden, sind in Abbildung 1.2 aufgeführt) und Halogeniden  $X$  sind heute hunderte hexanukleare Zirkoniumcluster bekannt [10, 32, 33, 35–63].

1 H																2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr

**Abbildung 1.2.:** Ausschnitt aus einem Periodensystem, in dem alle, bisher in der Literatur beschriebenen Interstitialatome ( $Y$ ), die in  $Zr_6$ -Clusterverbindungen eingelagert werden können, hervorgehoben sind.

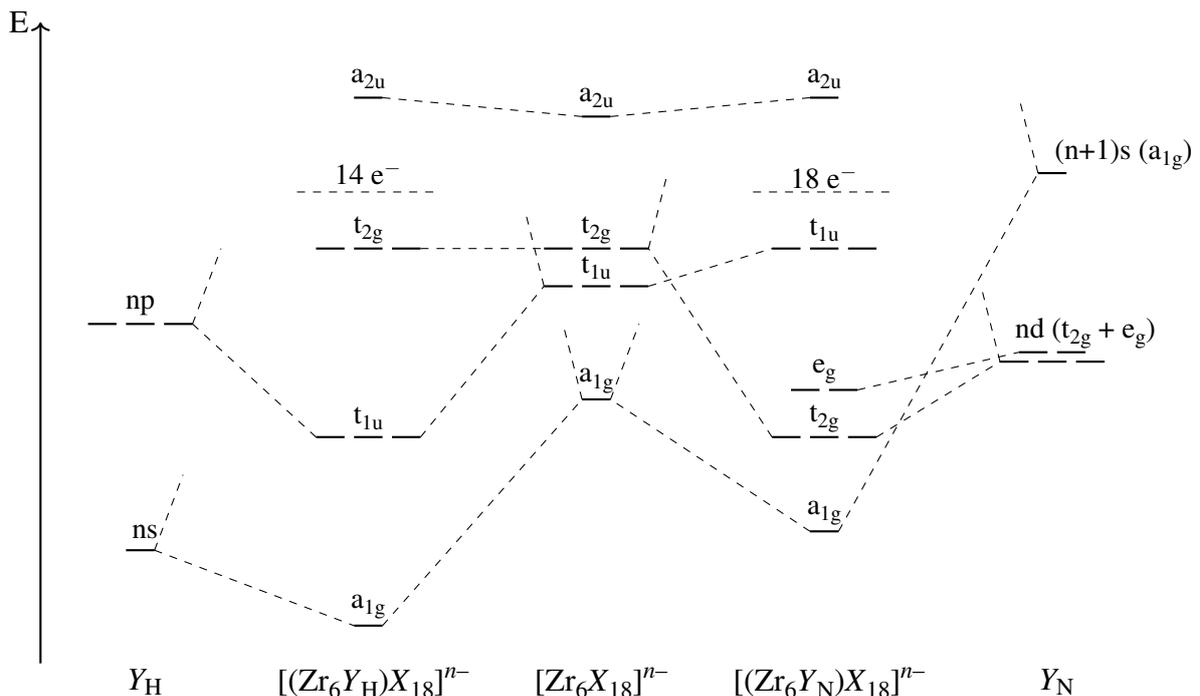
Mit Beginn der 1990er Jahre konnte von F. Rogel und J. D. Corbett gezeigt werden, dass einige dieser Verbindungen in organischen Lösemitteln löslich sind. Durch Zugabe von organischen, nukleophilen Molekülen und Pseudohalogeniden können die äußeren Liganden des festkörperchemisch synthetisierten beryllium-, bor-, kohlenstoff- oder eisenzentrierten Präkursorclusters ausgetauscht werden, wodurch ein Zugang zu einer Vielzahl neuer Verbindungen gegeben ist [64, 65]. In den darauf folgenden Jahren konnte die Liste an geeigneten Präkursorclustern in

Kombination mit verschiedenen organischen Kationen und Verbindungen durch Arbeiten in den Arbeitskreisen von T. Hughbanks und M. Köckerling erweitert werden [66–77]. Ende der 1990er Jahre konnten T. Hughbanks et al. verschiedene bor- und kohlenstoffzentrierte  $Zr_6$ -Cluster aus wässrigen Lösungen kristallisieren [78–80]. Die Voraussetzung ist allerdings, dass die Halogenidkonzentration hoch genug ist und Zersetzungsreaktionen durch das Herabsetzen der Temperatur zurückgedrängt werden [78–80]. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium erlaubt sogar den Austausch der inneren Liganden durch Halogenide [67, 77, 81–83]. Als Beispiel sei hier der chloridhaltige Cluster  $K[(Zr_6Fe)Cl_{15}]$  genannt, dessen gesamte Ligandensphäre beim Auflösen in der Lewis-sauren ionischen Flüssigkeit EMIm[AlBr<sub>4</sub>] (es wurde ein Überschuss an AlBr<sub>3</sub> eingesetzt) durch Bromidoliganden ausgetauscht wird [83]. Die umgekehrte Reaktion wurde von T. Hughbanks beschrieben [66]. Der gezielte Austausch der inneren Liganden gegen organische Moleküle ist im Gegensatz zu hexanuklearen Niobclustern bisher nicht gelungen [84, 85].

Im Gegensatz zu den  $Zr_6$ -haltigen Clustern werden entsprechende Hafniumcluster bisher in der Literatur nur sehr selten erwähnt. Die bisher einzige Publikation stammt aus dem Jahre 1994 von R.-Y. Qi und J. D. Corbett [86]. Durch eine Festkörperreaktion aus HfCl<sub>4</sub> und Hafnium konnten sie eine Reihe von Clusterverbindungen synthetisieren, von denen  $Na_n[(Hf_6B)Cl_{15}]$  mit  $n = 0,8$  und  $0,76$  einkristallographisch untersucht werden konnten. Beide Verbindungen sind isostrukturell zu analogen  $Zr_6$ -Clusterverbindungen. Die Reaktionstemperaturen und vor allem -zeiten sind allerdings wesentlich größer als bei  $Zr_6$ -Clusterverbindungen üblich. So wurden die Reaktionen bei 850 °C durchgeführt und dauerten bis zu drei Monate. Durch diese offensichtliche Reaktionsträgheit sind viele der eingesetzten Ampullen geplatzt oder wurden undicht. Versuche zur Reproduktion der Ergebnisse aus den Arbeiten von R.-Y. Qi und J. D. Corbett sind bisher gescheitert. Festkörperchemische Umsetzungen führen lediglich zur Bildung von Nebenprodukten wie Hf(III)-Iodid [24] oder  $A[Hf_2Br_9]$  (mit  $I = Rb$  und  $Cs$ ) [87].

### 1.1.1. Bindungsverhältnisse und physikalische Eigenschaften

Um die Bindungsverhältnisse in  $Zr_6$ -haltigen Clustern verstehen zu können, sind schon früh theoretische Rechnungen zu diesen Verbindungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in vielen Übersichtsartikeln und Buchbeiträgen zusammengefasst worden [11–15, 19, 88–90]. Der wesentliche Unterschied hexanuklearer Zirkoniumcluster im Vergleich zu anderen Metallen wie Niob, Tantal, Molybdän oder Wolfram besteht in dem Vorhandensein eines Interstitialatoms, was sich wesentlich auf die Bindungen innerhalb der Clustereinheiten auswirkt. Ein Ausschnitt des MO-Diagramms zentrierter  $Zr_6$ -Cluster ist in Abbildung 1.3 dargestellt.



**Abbildung 1.3.:** MO-Diagramm nicht zentrierter und durch Hauptgruppenelemente ( $Y_H$ ) oder Nebengruppenelemente ( $Y_N$ ) zentrierte Cluster.

In der Abbildung sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nur die  $M-M$ -bindenden Orbitale dargestellt. Die  $M-X$ -Orbitale liegen energetisch tiefer und sind nicht dargestellt. Durch Wechselwirkungen der 4d- bzw. bei Hafnium der 5d-Orbitale werden bei einem formal leeren  $M_6$ -Cluster (in der Abbildung in der Mitte dargestellt) insgesamt acht Orbitale gebildet. In aufsteigender Reihenfolge haben diese  $a_{1g}$ -,  $t_{1u}$ -,  $t_{2g}$ - und  $a_{2u}$ -Symmetrien. Bei dem Einbau eines Interstitialatoms kommt es zu einer symmetrieabhängigen Aufspaltung der Orbitale durch das oktaedrische Ligandenfeld der Metallatome, wobei nur symmetriegleiche Orbitale miteinander wechselwirken können. Handelt es sich bei dem Interstitialatom um ein Hauptgruppenelement ( $Y_N$ , in der Abbildung links dargestellt), kommt es zu einer Wechselwirkung des s-Orbitals mit dem  $a_{1g}$ -Orbital sowie den drei p-Orbitalen mit dem  $t_{1u}$ -Gruppenorbital des Clusters. Diese sind also ausschließlich an  $M-Z$ -Bindungen beteiligt, wodurch sie auch energetisch abgesenkt werden. Das  $t_{2g}$ -Gruppenorbital des Clusters kann aus Gründen der Symmetrie nicht mit Orbitalen des Interstitials wechselwirken. Es ist daher bei hauptgruppenzentrierten Clustern hauptsächlich an den  $M-M$ -Bindungen beteiligt. Das hoch gelegene  $a_{2u}$ -Orbital wechselwirkt ebenfalls nicht. Da es  $M-X$ -antibindenden Charakter aufweist, wird es in der Regel nicht mit Elektronen besetzt.

Handelt es sich bei dem Interstitialatom um ein Nebengruppenelement ( $Y_N$ , in der Abbildung rechts dargestellt) kommt es zur Aufspaltung der d-Orbitale in zwei Gruppenorbitale mit  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Symmetrie. Das neu gebildete  $t_{2g}$ -Gruppenorbital wechselwirkt mit dem  $t_{2g}$ -Gruppenorbital des Clusters, wobei es energetisch abgesenkt wird. Gleiches gilt auch für das  $(n+1)s$ -Orbital des Interstitials, welches eine  $a_{1g}$ -Symmetrie aufweist. Diese Orbitale sind an  $M$ - $Y$ -Bindungen beteiligt. Im Gegensatz zu hauptgruppenzentrierten Clustern sind hier die  $t_{1u}$ -Orbitale für die  $M$ - $M$ -Bindungen verantwortlich. Da es keine Orbitale passender Symmetrie im Cluster gibt, ist das  $e_g$ -Gruppenorbital des Interstitials nicht-bindend und hauptsächlich am Interstitial lokalisiert. Wie auch bei den Hauptgruppenelementen hat das  $a_{2u}$ -Orbital  $M$ - $X$ -antibindenden Charakter, weshalb es energetisch leicht angehoben und in der Regel nicht besetzt wird.

Hauptgruppenzentrierte Cluster können mit 14 Elektronen besetzt werden, ohne dass Orbitale besetzt werden, die antibindende Anteile aufweisen. Beim Vorhandensein eines Nebengruppeninterstitialatoms sind dies durch das  $e_g$ -Gruppenorbital 18 Elektronen. Die Anzahl an Elektronen, die an  $M$ - $M$ -Bindungen beteiligt sind, wird als „clusterbasierte Elektronen“ (CBE) bezeichnet. Die meisten in der Literatur beschriebenen Verbindungen weisen 14 oder 18 Elektronen auf, wobei seltener auch Abweichungen zu beobachten sind [81]. Die Anzahl an CBE kann aus der Summenformel nach folgendem Schema abgeleitet werden: Die Anzahl an CBE ist die Summe der Valenzen der Zirkonium- bzw. Hafniumatome, des Interstitials und der Kationen, von der die Anzahl der Liganden abgezogen wird. Bei dem Cluster  $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$  würde die Berechnung folgendermaßen Aussehen:  $CBE = 1 + (4 \cdot 6) + 4 - 15 = 14$ .

Das Interstitial hat einen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Cluster. Durch die hohe Elektronendichte der Zirkoniumatome sind die Interstitialatome stark gegen magnetische Felder abgeschirmt. Bei der NMR-Spektroskopie sind die Signale daher sehr stark hochfeldverschoben und befinden sich in charakteristischen Bereichen, welche die NMR-Spektroskopie zu einer guten Nachweismethode für  $Zr_6$ - und  $Hf_6$ -Cluster macht [67, 69, 71, 82, 91]. Wenn nur eine Ligandenart an die Cluster koordiniert ist, treten die Signale als Singulets auf. Ausnahmen bilden Clusterverbindungen mit einer ungeraden Zahl an Wasserstoffatomen als Interstitial [92–100]. In Lösung kommt es zu einem Austausch der exo-Liganden gegen Lösemittelmoleküle und gegebenenfalls eingesetzte Liganden. Durch NMR-Experimente an kohlenstoff- und borzentrierten Clustern konnten T. Hughbanks et al. zeigen, dass sich in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen allen möglichen Spezies einstellt. Die Intensitätsverteilung der Signale hängt im Wesentlichen von der statistischen Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Isomere ab [67, 69, 71, 91]. Auch auf die Stabilität gegenüber Wasser hat das Interstitial einen entscheidenden Einfluss. Arbeiten von T. Hughbanks et al. zeigen, dass hauptgruppenzentrierte  $Zr_6$ -Cluster in entgasten wässrigen Lösungen für

mehrere Stunden stabil sind. Ist die Chloridkonzentration hoch genug, etwa beim Einsatz von konzentrierter HCl oder einer gesättigten LiCl Lösung als Lösungsmittel, sind sie sogar mehrere Wochen stabil. Demgegenüber sind übergangsmetallzentrierte Zr<sub>6</sub>-Cluster auch beim Einsatz von konzentrierter HCl nur ca. 30 Minuten stabil [80].

### 1.1.2. Synthese

In der Literatur hat sich eine Festkörper-Synproportionierungsreaktion zwischen elementarem, fein pulvrigem Zirkonium und ZrX<sub>4</sub> (X = Cl, Br und I) durchgesetzt [10–15, 19, 32, 33, 35–63, 88–90]. Dazu muss eine Interstitialquelle zugegen sein. Diese wird üblicherweise in elementarer Form oder bei Übergangsmetallen auch als deren Halogenide zugesetzt. Gegebenenfalls wird dem Reaktionsgemisch auch noch eine Kationenquelle zugeführt. Als Beispiel sei die Synthese der Verbindung K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] [39] genannt.



Diese Reaktionen zeichnen sich durch hohe Temperaturen von mindestens 750 °C und Reaktionszeiten von mindestens zwei Wochen aus. Da Zirkonium mit vielen Elementen des Periodensystems stabile Phasen bildet, können die meisten Materialien wie rostfreie Edelmstähe, Quarz, Gold oder Platin nicht als Ampullenmaterial eingesetzt werden. Bei Zirkonium und Hafnium haben sich Ampullen aus Niob und Tantal als geeignet erwiesen. Da diese allerdings bei höheren Temperaturen durch Luftsauerstoff schnell oxidieren, müssen sie zusätzlich in evakuierte Quarzampullen eingeschlossen werden. Durch den hohen Dampfdruck der Tetrahalogenide und der reduzierten Halogenide von Zirkonium und Hafnium ist die Ansatzgröße auf ca. 350 mg pro Metallampulle begrenzt.

Verbesserungen dieser Reaktion haben bisher hauptsächlich auf höhere Ausbeuten und bessere Kristallinität abgezielt. Durch die Zugabe von Flussmitteln wie Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder AlI<sub>3</sub> kann eine Salzschnmelze generiert werden, in der Zr<sub>6</sub>-haltige Cluster besser kristallisieren. Ein Überschuss von Alkalimetallsalzen bewirkt die Bildung von Verbindungen wie A<sub>2</sub>[ZrX<sub>6</sub>], die einen deutlich niedrigeren Dampfdruck aufweisen als Tetrahalogenide und daher schneller reagieren [38, 49, 58, 86]. Aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit ist der Austausch des Oxidations- oder Reduktionsmittels gegen reaktivere Verbindungen ein vielversprechender Ansatz. Solche Untersuchungen sind bei Elementen der 4. Gruppe bisher nicht publiziert worden, allerdings ist bei dem Metall Wolfram bereits seit 1998 durch die Arbeiten von V. Kolesnichenko und L. Messerle bekannt, dass sich der Cluster W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> durch die Reduktion von WCl<sub>6</sub> mit den Metallen Quecksilber, Bismut und Antimon erfolgreich darstellen lässt. Durch einen systemati-

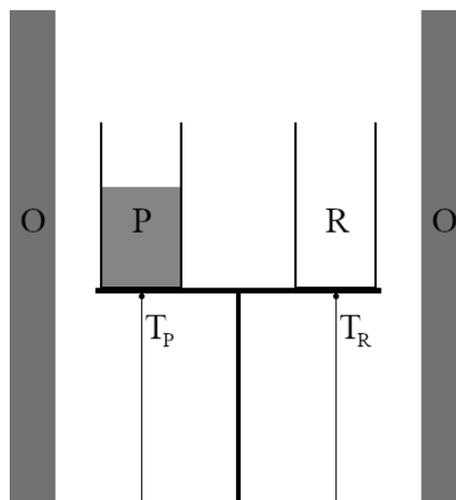
schen Austausch des Reduktionsmittels durch verschiedene Haupt- und Nebengruppenmetalle sind in den letzten Jahren im Arbeitskreis von H.-J. Meyer viele  $W_6$ -Cluster dargestellt worden [101–109]. Vor allem durch den Einsatz milderer Reduktionsmittel konnte bei niedrigeren Temperaturen eine Vielzahl von intermediär gebildeten clusterhaltigen Phasen isoliert werden. Die dazu genutzte Kombination aus thermoanalytischen und Röntgenbeugungsmethoden wird im nächsten Abschnitt näher betrachtet.

Seit der Mitte der 1990er Jahre ist durch die Arbeiten von F. A. Cotton eine Synthesemethode bekannt, bei der man  $Zr_6$ -Cluster bereits bei Raumtemperatur erhalten kann. Die Grundlage bildet die Reduktion von in Toluol suspendiertem  $ZrCl_4$  durch  $Bu_3SnH$ . Der dabei frei werdende Wasserstoff dient gleichzeitig als Interstitialquelle. Aufgrund der geringen Polarität sind die gebildeten clusterhaltigen Verbindungen nicht in Toluol löslich und müssen in polaren organischen Lösemitteln unter Zuhilfenahme verschiedener Phosphine und organischer Kationen extrahiert und kristallisiert werden. Auf diese Weise konnten mehrere wasserstoffzentrierte  $Zr_5$ - und  $Zr_6$ -Cluster generiert werden. Die Ausbeuten sind oft gering [92–100]. Viele  $Zr_6$ -Clusterverbindungen sind gut löslich in aprotischen, polaren organischen Lösemitteln wie Acetonitril. Die Zugabe von geeigneten, nukleophilen organischen Liganden und Kationen eröffnet so einen Zugang zu vielen verschiedenen Verbindungen, die mit festkörperchemischen Methoden nicht zugänglich sind [64–69, 71–83, 110]. In der Clusterchemie früher Übergangsmetalle haben sich ionische Flüssigkeiten, also Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb von  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , immer wieder als gut geeignete Reaktionsmedien erwiesen. Für Übergangsmetallcluster weisen sie gute Lösemitteleigenschaften auf und die Anionen der ionischen Flüssigkeit sind oft gut als Liganden geeignet [111–118]. Bei Zirkonium haben sich imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten wie EMImCl bewährt. Die Zugabe von Lewis-Säuren erhöht dabei die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Bindungen der Metallatome zu äußeren Halogeniden geschwächt werden [66, 67, 69, 81, 82]. Die ionische Flüssigkeit EMIm[AlBr<sub>4</sub>], die durch einen Überschuss an AlBr<sub>3</sub> stark Lewis-sauer ist, ermöglicht bei den Clusterverbindungen  $K[(Zr_6Fe)Cl_{15}]$  und  $Na_4[(Zr_6Be)Cl_{16}]$  sogar den Austausch der inneren Liganden durch Bromide [83]. In jüngerer Zeit sind ionische Flüssigkeiten auch für die direkte Synthese von Metallclustern in der Molybdänclusterchemie eingesetzt worden [115]. Insbesondere sind hier die Arbeiten von M. Ruck et al. zu nennen: Durch die Reduktion von  $MoCl_5$  mit elementarem Bismut in der IL BMIm[AlCl<sub>4</sub>] konnten unter anderem die Verbindungen  $[BiCl][Mo_6Cl_{13}]$  [114],  $Bi[Mo_5Cl_{13}]Cl$  und  $[BiCl][Mo_6Cl_{14}]$  [116] dargestellt werden. Auch hier ist die IL durch einen Überschuss an AlCl<sub>3</sub> Lewis-sauer.

## 1.2. DSC und Cluster-Harvesting

Ein wesentlicher Unterschied der Festkörperchemie zur organischen oder metallorganischen Chemie ist, dass es schwierig ist Reaktionsmechanismen aufzustellen, mit denen die genauen Abläufe während einer Reaktion beschrieben werden [88]. Aus diesem Grunde wurde im Arbeitskreis von H.-J. Meyer die Methode „Cluster-Harvesting“ entwickelt. Dabei handelt es sich um eine Kombination von thermoanalytischen Methoden und Röntgenbeugungsmethoden. Zunächst wird von der zu untersuchenden Reaktion mittels DTA oder besser DSC ein Thermogramm aufgenommen. Treten beim Aufheizen Reaktionen auf, zeigt sich dies durch ein endothermes oder exothermes Signal im Thermogramm. Bei diesen Temperaturen werden im Anschluss Reaktionen durchgeführt und das Reaktionsprodukt röntgenographisch untersucht. Mit Hilfe dieser Methode konnten H.-J. Meyer et al. viele Zwischenstufen bei der Reaktion von  $WCl_6$  mit verschiedenen Hauptgruppen- und Übergangsmetallen isolieren [101–109]. Festkörperchemische Reaktionen stellen besondere Ansprüche an das Material der Reaktionsgefäße. Dieses muss sich inert verhalten sowie luft- und druckdicht verschließbar sein, da der Dampfdruck der Halogenide früher Übergangsmetalle bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen sehr hoch ist. In den Arbeiten von H.-J. Meyer wurden Quarz und verschraubbare Edelmetalltiegel, die durch eine Berstscheibe aus vergoldetem Kupfer abgedichtet sind, verwendet [101–109].

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) handelt es sich um eine kalorimetrische Methode, bei der die Differenz des Wärmestroms zu einer Probe im Vergleich zu einer Differenz in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird [119–122]. Ein Schema des in dieser Arbeit verwendeten Kalorimeters ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Bei dieser Bauweise befinden sich Probe und Referenz (üblicherweise ein leerer Tiegel) in demselben Ofen und werden während der Messung einem Temperaturprogramm unterzogen. Über zwei Thermoelemente wird die Temperatur beider Tiegel gemessen. Treten in der Probe keine physikalischen oder chemischen Veränderungen auf, ist die Temperatur beider Tiegel gleich. Kommt es zu physikalischen oder chemischen Veränderungen in der Probe steigt oder fällt die Temperatur der Probe im Vergleich



**Abbildung 1.4.:** Schema des verwendeten DSC-Kalorimeters. Probe (P) und Referenz (R) befinden sich in einem Ofen (O). Die Temperatur der Probe wird über das Thermoelement  $T_P$  und die der Referenz über das Thermoelement  $T_R$  gemessen.

zur Referenz.

Bei der DSC wird der Wärmeaustausch einer Probe bei physikalischen oder chemischen Prozessen mit der Umgebung gemessen. Die Änderung der Temperatur bei derartigen Prozessen ist proportional zu der bei der Reaktion abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge  $Q$ . Daraus ergibt sich die Grundgleichung der Kalorimetrie:

$$Q_v = -K\Delta T \quad (1.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $K$  ist eine Kalorimeterkonstante. Sie kann mit Hilfe einer Substanz, deren Wärmemenge für einen bestimmten physikalischen oder chemischen Prozess bekannt ist, bestimmt werden.

Je nach Bedingungen der Umgebung steht die bei solchen Prozessen freiwerdende oder aufzubringende Energie über den ersten Hauptsatz der Thermodynamik im Zusammenhang mit der inneren Energie  $U$  bzw. der Enthalpie  $H$ . Bei konstantem Volumen, etwa beim Einsatz gasdicht verschlossener Tiegel, gilt:

$$dU = \partial Q - p dV \quad (1.2)$$

Und bei konstantem Druck gilt

$$dH = \partial Q + V dp \quad (1.3)$$

Die Wärmemenge, die notwendig ist, um die Temperatur von einem Mol eines Stoffes um 1 K zu erhöhen, ist die Wärmekapazität. Sie steht mit der inneren Energie  $U$  bzw. der Enthalpie  $H$  in den folgenden Zusammenhängen:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial Q_m}{\partial T} \right)_v \quad (1.4)$$

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial Q_m}{\partial T} \right)_p \quad (1.5)$$

Finden keine physikalischen und chemischen Änderungen in der Probe statt, wird die Wärme  $q$  auf die Probe übertragen. Da in dieser Arbeit luftdicht verschlossene Tiegel verwendet worden sind, soll der Einfachheit halber im Folgenden von isochoren Bedingungen ausgegangen werden. Sofern der Temperaturanstieg linear ist, gilt:

$$q_{Pr} = C_{Pr}\Delta T \quad (1.6)$$

Kommt es zu physikalischen oder chemischen Prozessen, muss die freiwerdende oder aufzubringende Reaktionswärme zu  $q_{Pr}$  hinzu addiert werden. Die bei solchen Prozessen freiwerdende oder aufzubringende Wärme  $q_{Pr,ex}$  kann als Änderung der Wärmekapazität der Probe aufgefasst werden. Gleichung 1.6 wird dann zu

$$q_{Pr} + q_{Pr,ex} = (C_{Pr} + C_{Pr,ex}) \Delta T \quad (1.7)$$

Bei linear ansteigender Temperatur ist der Zusammenhang zwischen  $T$  und  $t$  gegeben durch  $T = T_0 + at$ . Dabei ist  $T_0$  die Temperatur zum Zeitpunkt  $t = 0$  und  $a$  die Heizrate. Ferner ist durch das Stromwärmegesetz der Zusammenhang zwischen Wärmemenge und elektrischer Energie gegeben durch  $Q = E_{El} = P \cdot t$  und für den Wärmestrom  $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = P$ .  $P$  stellt die elektrische Leistung dar. Bei einer leistungskompensierten DSC (Probe und Referenz befinden sich in unterschiedlichen Öfen) entspricht  $P_{ex} = \frac{q_{Pr,ex}}{t}$  der elektrischen Leistung, die aufgebracht werden muss, um Probe und Referenz bei gleicher Temperatur zu halten.

Bei einer wärmestromkompensierten DSC (Probe und Referenz befinden sich im selben Ofen) gilt für die Wärmetönung der Probe der folgende Zusammenhang:

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_{Pr} - C_K) \frac{dT_{Ofen}}{dt} - KC_{Pr} \frac{d^2q}{dt^2} \quad (1.8)$$

Gleichung 1.8 enthält drei Terme. Der erste Term beschreibt die durch den Ofen auf die Probe übertragene Wärmetönung, der zweite die Verschiebung der Basislinie durch die Wärmekapazitäten von Probe und Referenz und der dritte die thermische Trägheit des Systems ( $K$  kann als Wärmewiderstand aufgefasst werden).

Im Thermogramm wird üblicherweise die Wärmekapazität oder der Wärmestrom als elektrische Leistung gegen die Temperaturdifferenz von Probe und Referenz aufgetragen. Aus der Integration der Fläche unter der Kurve kann die innere Energie bzw. Enthalpie für stattfindende Prozesse berechnet werden.

Mittels DSC können endotherme und exotherme physikalische und chemische Vorgänge in der Probe beobachtet werden. Dies zeigt sich in Peaks oder in einer stufenartigen Verschiebung der Basislinie. Chemische Reaktionen verlaufen entweder endotherm oder exotherm und sind im Thermogramm als Peaks zu beobachten. Phasenübergänge werden nach einer Einteilung von Paul Ehrenfest in Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung eingeteilt. Für die Einteilung wird insbesondere das chemische Potential herangezogen. Bei einem Übergang 1. Ordnung ändert sich die erste Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur am Punkt des Übergangs sprunghaft. Beispiele sind Übergänge wie Schmelzen und Verdampfen. Da an einem solchen Punkt die gesamte eingespeiste Wärme hauptsächlich für den Phasenübergang

aufgebracht wird, ändert sich die Temperatur nicht. Das bedeutet, dass die Wärmekapazität für die Zeit des Übergangs unendlich hoch wird. Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung ist zwar die erste Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur stetig, nicht aber die zweite. Beispiele für solche Übergänge sind Glasübergänge oder Modifikationsänderungen im Festkörper. Die Wärmekapazität wird nicht unendlich, weist aber einen Sprung auf. Im Thermogramm zeigt sich dies durch eine stufenartige Verschiebung der Basislinie.

## 2. Problemstellung und Zielsetzung

Wie aus der Einleitung hervorgeht, weisen die Festkörpersynthesen, durch die  $Zr_6$ -Clusterverbindungen bisher in der Literatur synthetisiert wurden, einige gravierende Nachteile auf. So werden sie üblicherweise bei Temperaturen von über 700 °C durchgeführt und dauern mindestens zwei Wochen. Dadurch kommt als Ampullenmaterial ausschließlich Tantal in Frage. Tantalampullen müssen, um sie vor Oxidation durch Luftsauerstoff zu schützen, ihrerseits in evakuierte Quarzampullen eingeschlossen werden. Der Arbeitsaufwand und finanzielle Aufwand sind entsprechend hoch. Durch den hohen Dampfdruck der Edukte können die Metallampullen nur mit maximal 350 mg Reaktionsgemisch befüllt werden. Hinzu kommt, dass über den Reaktionsverlauf bisher nur sehr wenig bekannt ist. Gerade die Lösemittelchemie von  $Zr_6$ - und  $Hf_6$ -Clustern ist daher bei weitem nicht so gut untersucht wie die von Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und anderen Metallen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der von H.-J. Meyer et al. entwickelten Methode Cluster-Harvesting, Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf der in der Literatur beschriebenen Festkörpersynthesen zu erlangen. Damit dies möglich ist, muss die Methode des Cluster-Harvesting zunächst an zirkonium- und hafniumhaltige Systeme angepasst werden. Daraus resultierend ist das zweite Ziel dieser Arbeit, Synthesen von hexanuklearen Clusterverbindungen der Metalle der Gruppe vier zu konzipieren, mit denen sich große Mengen unter energiesparenden Bedingungen erhalten lassen. Von besonderem Interesse ist der Austausch des Oxidationsmittels  $MX_4$  (mit  $M = Zr$  und  $Hf$  und  $X = Cl, Br$  und  $I$ ) gegen Halogenide edlerer Metalle, da diese niedrigere Dampfdrücke aufweisen und mit Alkalimetallsalzen Salzschnmelzen ausbilden können. Die Ermittlung der optimalen Reaktionstemperaturen kann mittels Cluster-Harvesting geschehen. Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist, aufbauend auf den Arbeiten von F. A. Cotton und M. Ruck, der Einsatz von Lewis-sauerem ionischen Flüssigkeiten. Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedium ermöglicht die Synthese von Clusterverbindungen in größeren Mengen bei Temperaturen um 100 °C.

# 3. Ergebnisse und Diskussion

## 3.1. Syntheseoptimierung und Cluster-Harvesting

### 3.1.1. Das System 15 Zr/ 21 ZrCl<sub>4</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl

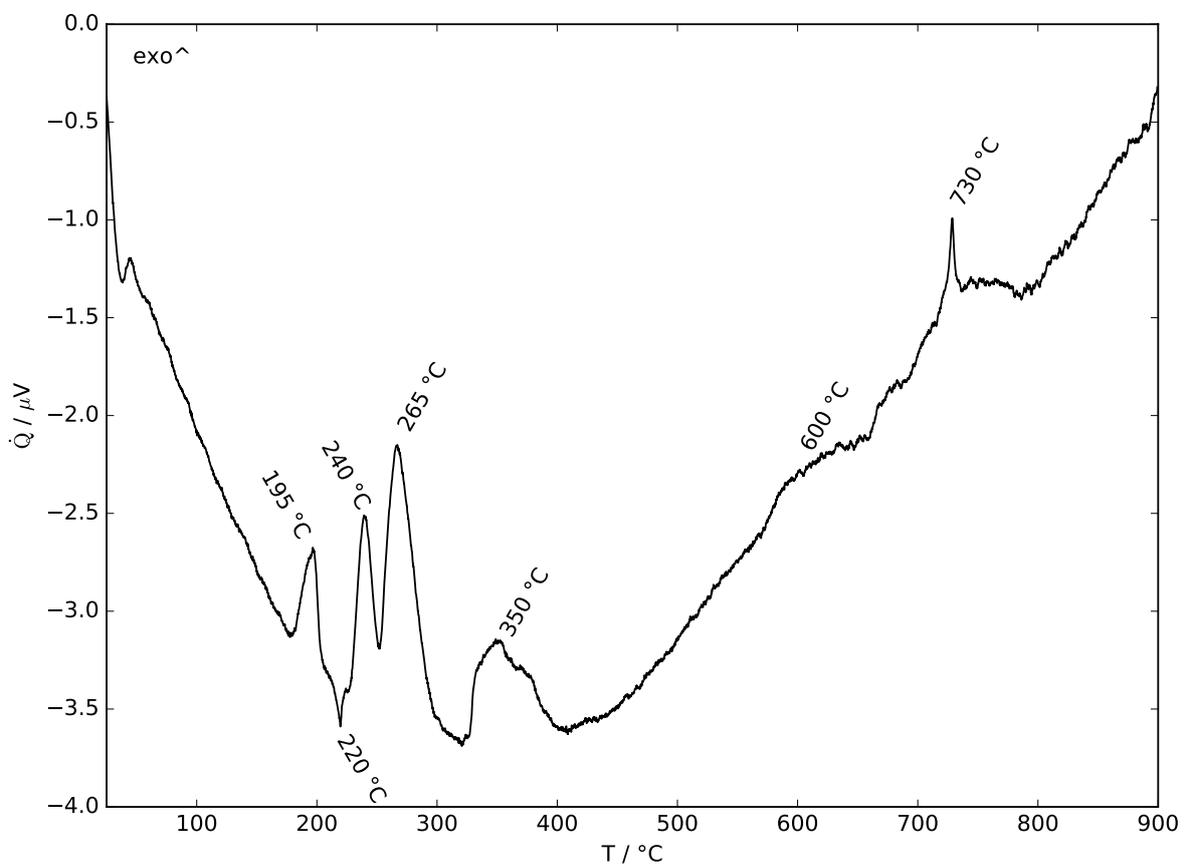
In der Literatur werden Zr<sub>6</sub>-haltige Clusterverbindungen durch eine Reaktion von Zirkonium mit ZrX<sub>4</sub> (X = Cl, Br oder I) in Gegenwart einer Interstitial- und Kationenquelle durchgeführt. Diese Reaktionen werden üblicherweise unter Verwendung von Tantalampullen bei Temperaturen oberhalb von 700 °C durchgeführt und dauern mindestens zwei Wochen. Über das stöchiometrische Verhältnis der Edukte lassen sich die Cluster gezielt herstellen [10–15, 19, 32, 33, 35–63, 88–90]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden diese Reaktionen als „klassische Synthesen“ bezeichnet.

Diese Synthesen sind durch die im Arbeitskreis von H.-J. Meyer entwickelte Methode Cluster-Harvesting an dem System 15 Zr/ 21 ZrCl<sub>4</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl näher untersucht worden. Die Zielverbindung dieses Gemisches ist der Cluster K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>]. K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] ist in der Literatur bereits bekannt und gut untersucht [39, 69, 81, 82, 123] und hat für die Erprobung der Untersuchung von Zr<sub>6</sub>-Clusterverbindungen mittels DSC die Eigenschaft, sich vergleichsweise gut und rein darstellen zu lassen [39, 77]. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Synproportionierungsreaktion von metallischem Zirkonium und ZrCl<sub>4</sub> in Gegenwart der Interstitial- und der Kationenquelle C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> und KCl. In der Literatur wird für die Synthese von K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] oft auch Graphit als Interstitialquelle herangezogen. Da die Ansatzgröße in der „klassischen“ Synthese auf ca. 350 mg pro Metallampulle beschränkt ist, liegt die eingesetzte Masse von Graphit in der Größenordnung von 0,5 mg.

Da über die Vorgänge bei diesen Reaktionen bisher nicht viel bekannt ist, wurden sie mit der im Arbeitskreis von H.-J. Meyer entwickelten Methode Cluster-Harvesting untersucht. Aufgrund der Unterschiede in der Reaktivität von Zirkonium und Wolfram muss sie an zirkoniumhaltige Systeme angepasst werden. Problematisch sind einerseits die für Zr<sub>6</sub>-Cluster notwendigen Temperaturen von über 700 °C und Reaktionszeiten von mindestens zwei Wochen (dies ist notwendig, da für die Analyse des Produktes mittels Einkristallstrukturanalyse Kristalle

### 3. Ergebnisse und Diskussion

vorliegen müssen). Andererseits bildet Zirkonium mit vielen Elementen und Materialien sehr stabile Phasen. Der Einsatz von wiederverwendbaren Tiegeln aus rostfreiem Edelstahl, wie sie sich für Wolframcluster bewährt haben, eignet sich nicht für Zirkoniumcluster, da sie in der Regel nur bis 750 °C eingesetzt werden können. Außerdem lassen sich Nebenreaktionen an den für diese Art von Tiegeln notwendigen Berstscheiben beobachten. Da Nebenreaktionen mit rostfreiem Edelstahl sehr langsam ablaufen, hat sich der Einsatz verschweißbarer, ampullenartiger Tiegel aus rostfreiem Edelstahl bewährt. Die Tiegel werden aus einer 0,5 cm dicken Stange herausgeschnitten (Länge 1,5 cm), ausgebohrt und unter Argonatmosphäre befüllt, mit einer Zange verschlossen, in einem Schweißgerät luftdicht verschweißt und im Anschluss gemessen. Das für das System 15 Zr/ 21 ZrCl<sub>4</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl erhaltene Thermogramm ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

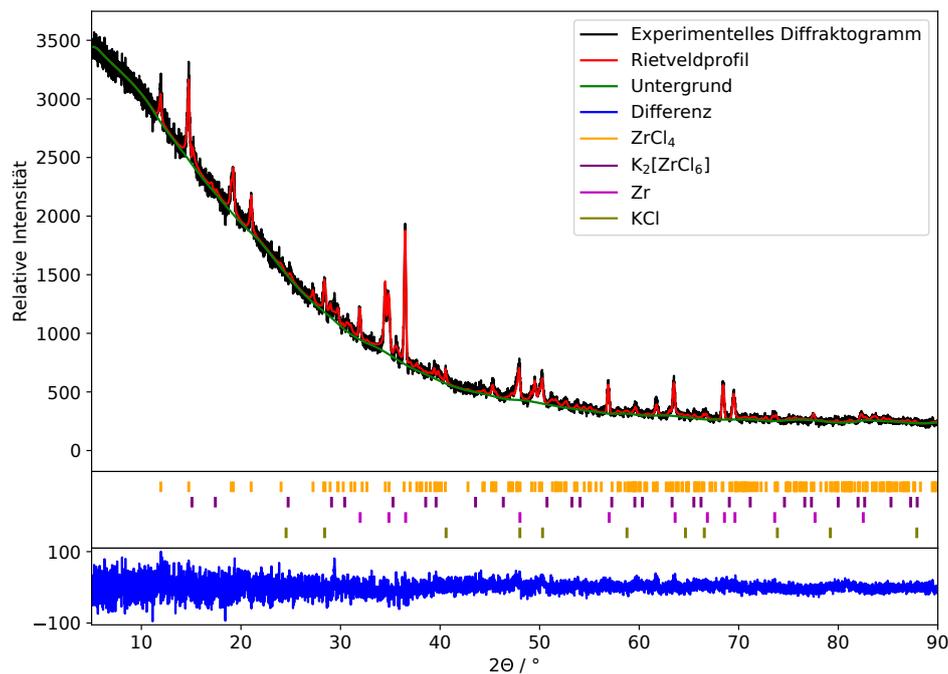


**Abbildung 3.1.:** Thermogramm des Systems 15 Zr/ 21 ZrCl<sub>4</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass im Falle von Zirkonium und Hafnium die Identifizierung intermediär gebildeter Phasen aufgrund schlechter Kristallinität erschwert ist. Selbst nach Reaktionszeiten von vier Wochen können teilweise keine kristallinen Phasen beobachtet werden.

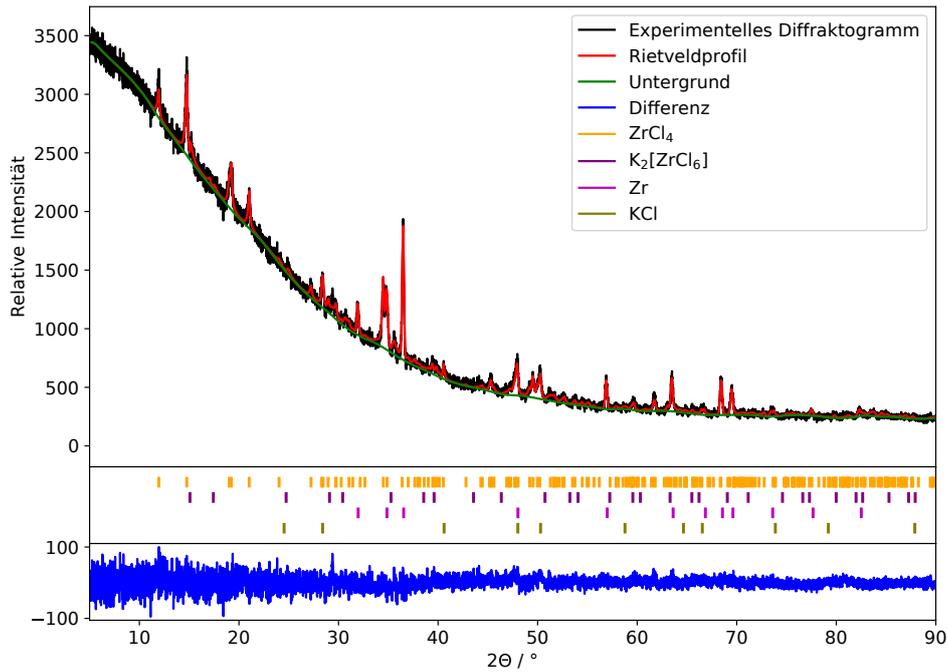
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Bei den im Thermogramm gefundenen Reaktionen wurden Reaktionen in Niobampullen durchgeführt. Bis auf die Reaktion bei 600 °C betrug die Reaktionszeit zwei Wochen; diese wurde für vier Wochen getempert. Rietveld-Plots der Reaktionen sind in den Abbildungen 3.2 bis 3.8 dargestellt. Die Rietveld-Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms des Produktes der Reaktion bei 195 °C (Abbildung 3.2) zeigt das Vorhandensein der Edukte  $\text{ZrCl}_4$  (51,0 %), Zirkonium (10,6 %) und  $\text{KCl}$  (4,1 %). Als einzige neu gebildete Phase kann  $\text{K}_2[\text{ZrCl}_6]$  mit einem Anteil von 34,4 % nachgewiesen werden. Eine ähnliche Beobachtung konnten H.-J. Meyer et al. an den Systemen  $M\text{-W-Cl}$  mit  $M = \text{Fe}, \text{Co}$  und  $\text{Mn}$  machen [104–109]. Bei Temperaturen um 150 °C kommt es bei diesen Systemen zu einem teilweisen Einbau des Metalls  $M$  in die Struktur von  $\text{WCl}_6$  unter der Bildung der Verbindungen  $M_x\text{WCl}_6$  mit  $M = \text{Fe}, \text{Co}$  und  $\text{Mn}$ . Anders als bei dem untersuchten zirkoniumhaltigen System kommt es bei dieser Reaktion zu einer Reduktion von  $\text{WCl}_6$  [104–109]. Die Bildung von  $\text{K}_2[\text{ZrCl}_6]$  kann dadurch erklärt werden, dass  $\text{ZrCl}_4$  ab einer Temperatur von ca. 200 °C zu sublimieren beginnt. Das endotherme Signal bei 220 °C wird nur bei  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ -haltigen Ansätzen beobachtet. Es stimmt gut mit dem Schmelzpunkt von  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  (217 °C - 230 °C) überein. Ab 240 °C beginnt die Synproportionierungsreaktion von Zirkonium und  $\text{ZrCl}_4$  zu  $\text{ZrCl}_3$  und ab 600 °C die Clusterbildung. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist sehr stark von der Temperatur

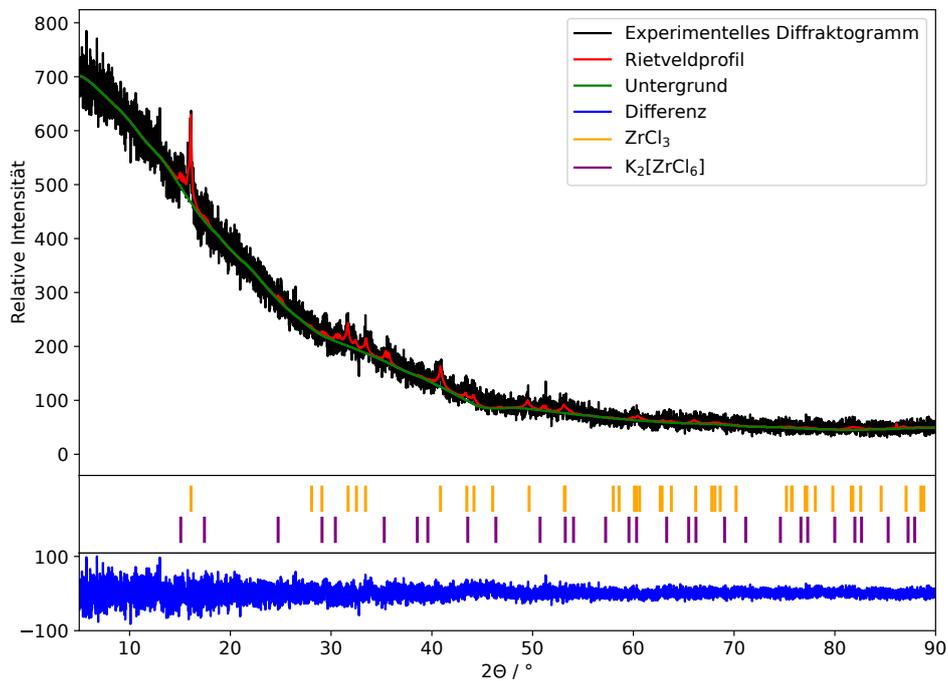


**Abbildung 3.2.:** Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15  $\text{Zr}/ 21 \text{ZrCl}_4/ \text{C}_6\text{Cl}_6/ 6 \text{KCl}$  bei 195 °C.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

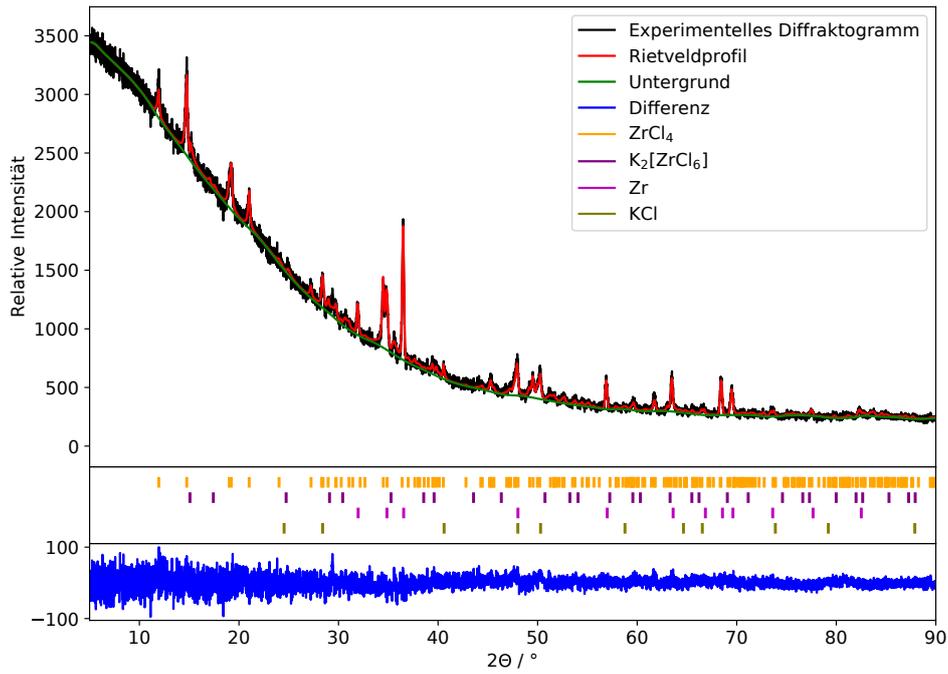


**Abbildung 3.3.:** Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15  $Zr/ 21 ZrCl_4/ C_6Cl_6/ 6 KCl$  bei 240 °C.

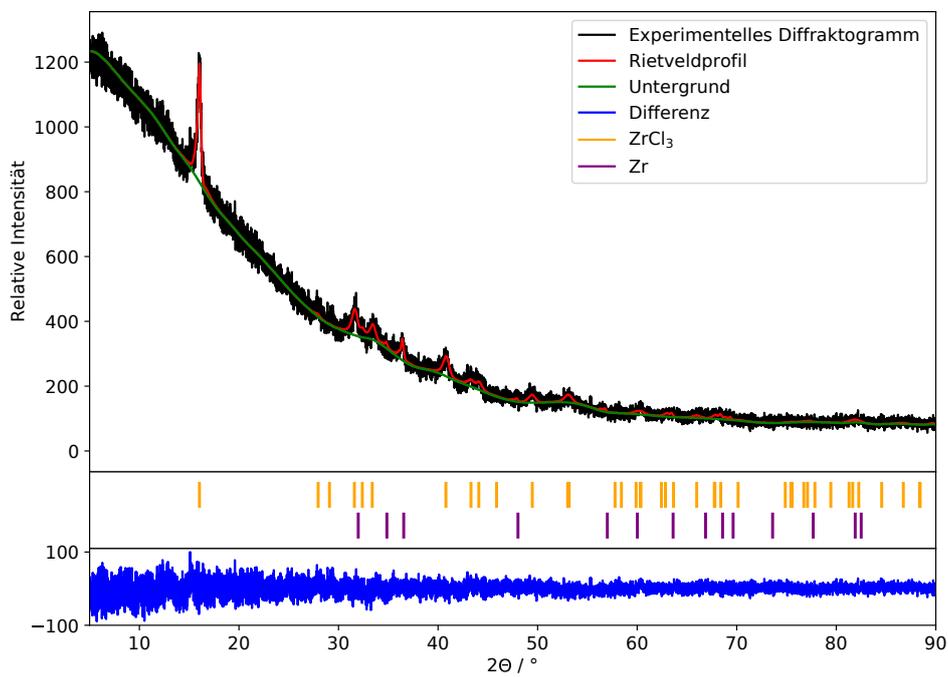


**Abbildung 3.4.:** Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15  $Zr/ 21 ZrCl_4/ C_6Cl_6/ 6 KCl$  bei 350 °C.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

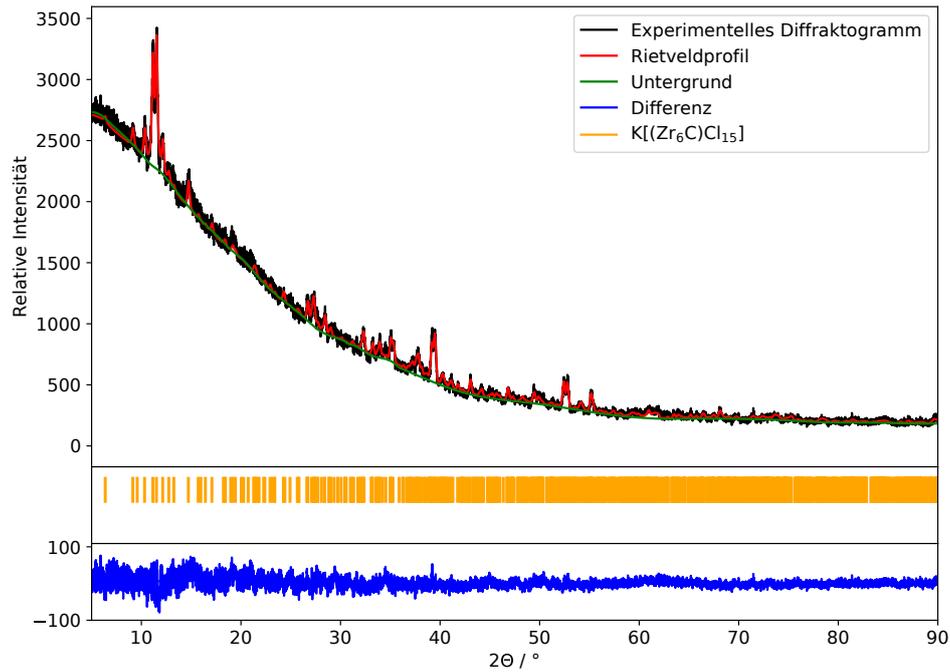


**Abbildung 3.5.:** Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15  $Zr/ 21 ZrCl_4/ C_6Cl_6/ 6 KCl$  bei 220 °C.

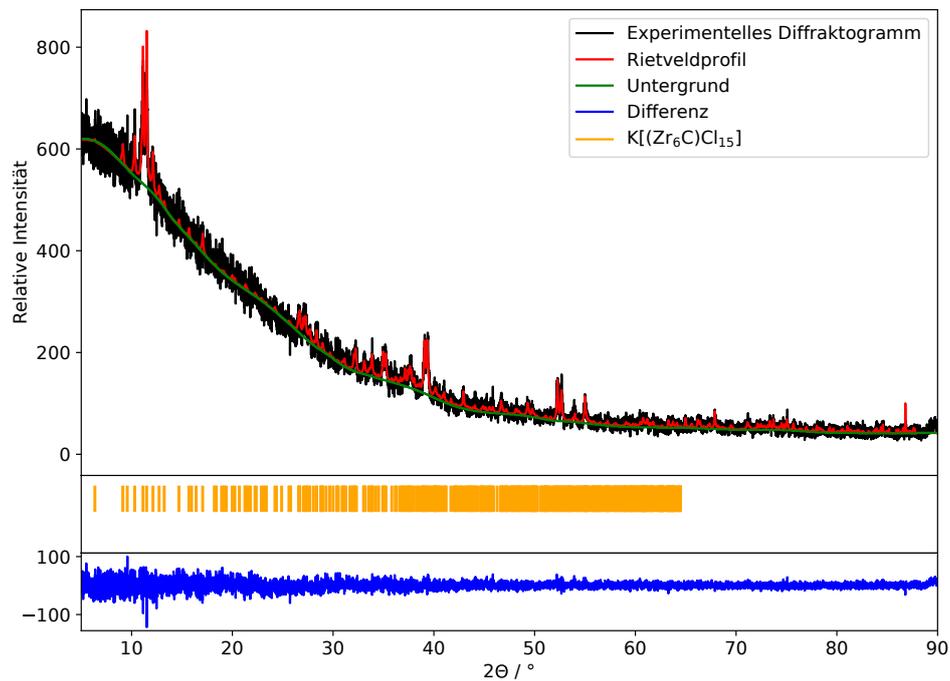


**Abbildung 3.6.:** Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15  $Zr/ 21 ZrCl_4/ C_6Cl_6/ 6 KCl$  bei 265 °C.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.7.:** Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15  $Zr/ 21 ZrCl_4/ C_6Cl_6/ 6 KCl$  bei 600 °C.

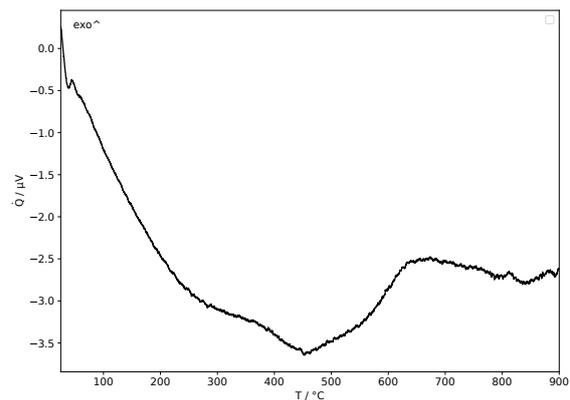


**Abbildung 3.8.:** Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15  $Zr/ 21 ZrCl_4/ C_6Cl_6/ 6 KCl$  bei 730 °C.

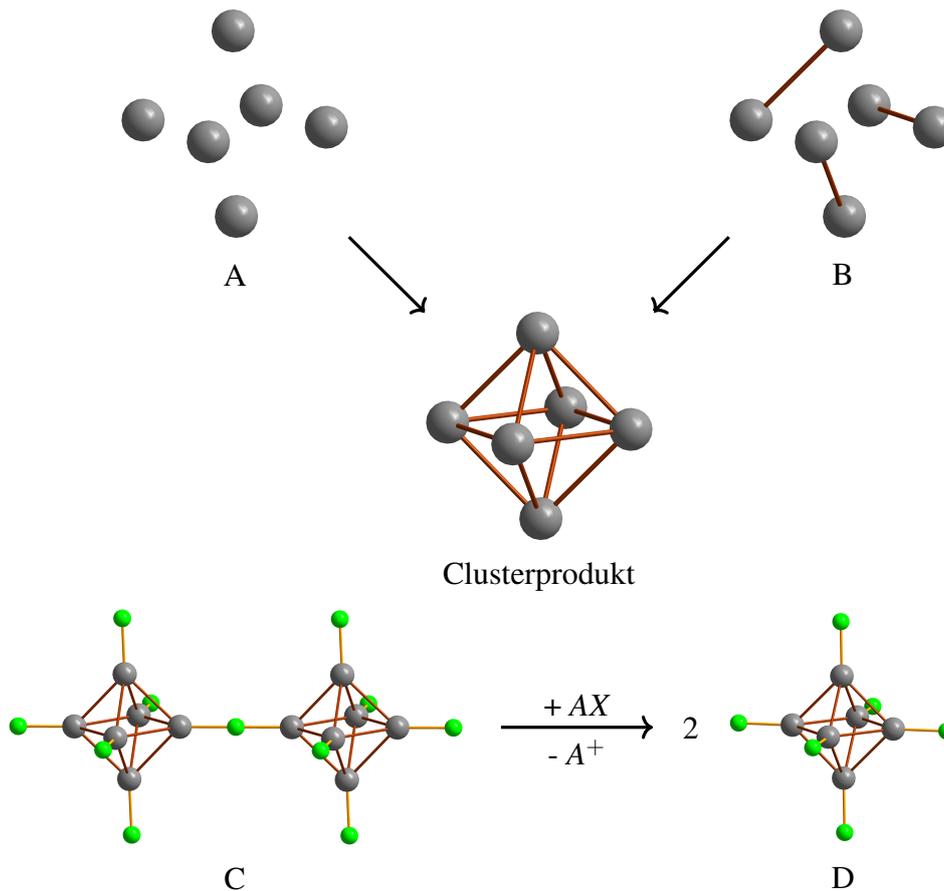
abhängig, wodurch sich bei der Reaktion bei 240 °C nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen neben  $\text{ZrCl}_3$  noch unverbrauchtes  $\text{ZrCl}_4$  nachweisen lässt. Bei den Reaktionen bei 265 °C und 350 °C lässt sich nach einer Reaktionszeit von zwei Wochen nur  $\text{ZrCl}_3$  nachweisen. Der erhöhte Untergrund der Reaktion bei 350 °C spricht allerdings für das Vorhandensein amorpher, möglicherweise clusterhaltiger Phasen. Die Bildung hexanuklearer Cluster beginnt ab 600 °C. Bei der Reaktion bei 600 °C wird im Pulverdiffraktogramm erst nach einer Reaktionszeit von vier Wochen ausschließlich  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  beobachtet. Bei 730 °C kann bereits nach zwei Wochen ausschließlich  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  nachgewiesen werden.

Bei allen untersuchten Systemen ist auffällig, dass der Untergrund zwischen 400 °C und 450 °C ein Minimum aufweist. Es wurden daher DSC-Messungen an den Edukten durchgeführt. Für den Untergrund scheint hauptsächlich das metallische Zirkonium verantwortlich zu sein. Das gemessene Thermogramm ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Zirkonimpulver wird durch die Dehydrierung von Zirkoniumhydrid hergestellt und enthält dadurch Wasserstoffreste. Durch die Lagerung als feines Pulver unter Argonatmosphäre sind größere Mengen von Argon an der Oberfläche des Metalls absorbiert. Bei der Erhöhung der Temperatur werden diese wieder desorbiert, wozu Energie benötigt wird. Wenn keine weiteren Verbindungen vorhanden sind, ist dieser Prozess beim Erreichen des Minimums bei ca. 450 °C beendet. Da auf die Desorption auch das Einsetzen einer Reaktion Einfluss hat, kann der durch das Zirkonium verursachte Untergrund nicht von den Thermogrammen der untersuchten Reaktionen abgezogen werden.

2003 wurden von T. G. Gray Überlegungen zu möglichen Reaktionsmechanismen zur Bildung von hexanuklearen Metallclustern angestellt [124]. In Abbildung 3.10 sind grundlegende und stark idealisierte Mechanismen dargestellt, wobei die Anlagerung der Liganden und des Interstitials zunächst nicht berücksichtigt wird. Weg A ist die spontane Selbstorganisation von mononuklearen  $M$ -Einheiten. Ein weiterer Weg ist die Kondensation (Abb. 3.10 B) von mehreren polynuklearen Fragmenten. Voraussetzung für beide Wege ist, dass sich die Eduktverbindungen z.B.  $\text{ZrCl}_4$  oder  $\text{ZrCl}_3$  in entsprechend große Einheiten aufspalten lassen. Bei Clustern der Gruppe vier muss zusätzlich noch ein Interstitialatom an eines der Fragmente angelagert werden. Da der erste Schritt einer  $\text{Zr}_6$ - und  $\text{Hf}_6$ -Clustersynthese die Synproportionie-



**Abbildung 3.9.:** Thermogramm von metallischem Zirkonium.



**Abbildung 3.10.:** Mögliche Mechanismen der Clusterbildung [124]. A: spontane Selbstorganisation, B: Kondensation, C und D: Phasenumwandlung ( $AX$  = Alkalimetallhalogenide).

Die Reaktion von  $M$  und  $MX_4$  ( $X = \text{Cl, Br oder I}$ ) zu  $MX_3$  darstellt, scheint ein Reaktionsmechanismus nach B wahrscheinlicher, da Trihalogenide von Zirkonium und Hafnium aus linearen Strängen aus  $MX_6$ -Einheiten bestehen, in denen sich kürzere und längere  $M$ - $M$ -Abstände abwechseln [21–23].

Unter der Voraussetzung, dass sich bereits eine clusterhaltige Phase gebildet hat, können zusätzlich weitere Cluster durch Phasenumwandlungen entstehen (in der Abbildung C und D). Unter Umständen ist für diesen Reaktionstyp das Vorhandensein z.B. eines Alkalimetallsalzes notwendig. Reaktionen von Clusterverbindungen mit ionischen Metallsalzen sind in der Fachliteratur unter dem Begriff „Reduzierung der Dimensionalität“ bekannt [125]. Dabei wird einer Clusterverbindung (Elternverbindung) mit hohem Verknüpfungsgrad ein Alkalimetallsalz zugegeben. Beim Erhitzen wird das Alkalimetallsalz in die Struktur der Elternverbindung eingebaut, wobei deren Verknüpfungsgrad abnimmt.

Das Erhitzen des Systems 15 Zr/ 21 ZrCl<sub>4</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl führt zunächst zur Bildung von K<sub>2</sub>[ZrCl<sub>6</sub>] durch den Einbau von KCl in die Struktur von ZrCl<sub>4</sub>. In einem zweiten Schritt wird in einer Synproportionierungsreaktion von Zirkonium und Zr(IV)-Verbindungen ZrCl<sub>3</sub> gebildet, welches bei weiterer Erhöhung der Temperatur zusammen mit einer Interstitial- und Kationenquelle den gewünschten Cluster bildet.

Im Vergleich zu den im Arbeitskreis von H.-J. Meyer gemessenen W<sub>6</sub>-clusterhaltigen Systemen [104–109] lassen sich keine weiteren Phasen außer den oben genannten nachweisen. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass für die Synthese von Clustern der Gruppen drei, vier und der Lanthanoide in kristalliner Form üblicherweise höhere Temperaturen und größere Reaktionszeiten benötigt werden [10–15, 19, 32, 33, 35–63, 88–90]. Das Vorhandensein clusterhaltiger Phasen bei tieferen Temperaturen kann dadurch nicht ausgeschlossen werden, da sie bei diesen niedrigen Temperaturen möglicherweise amorph vorliegen.

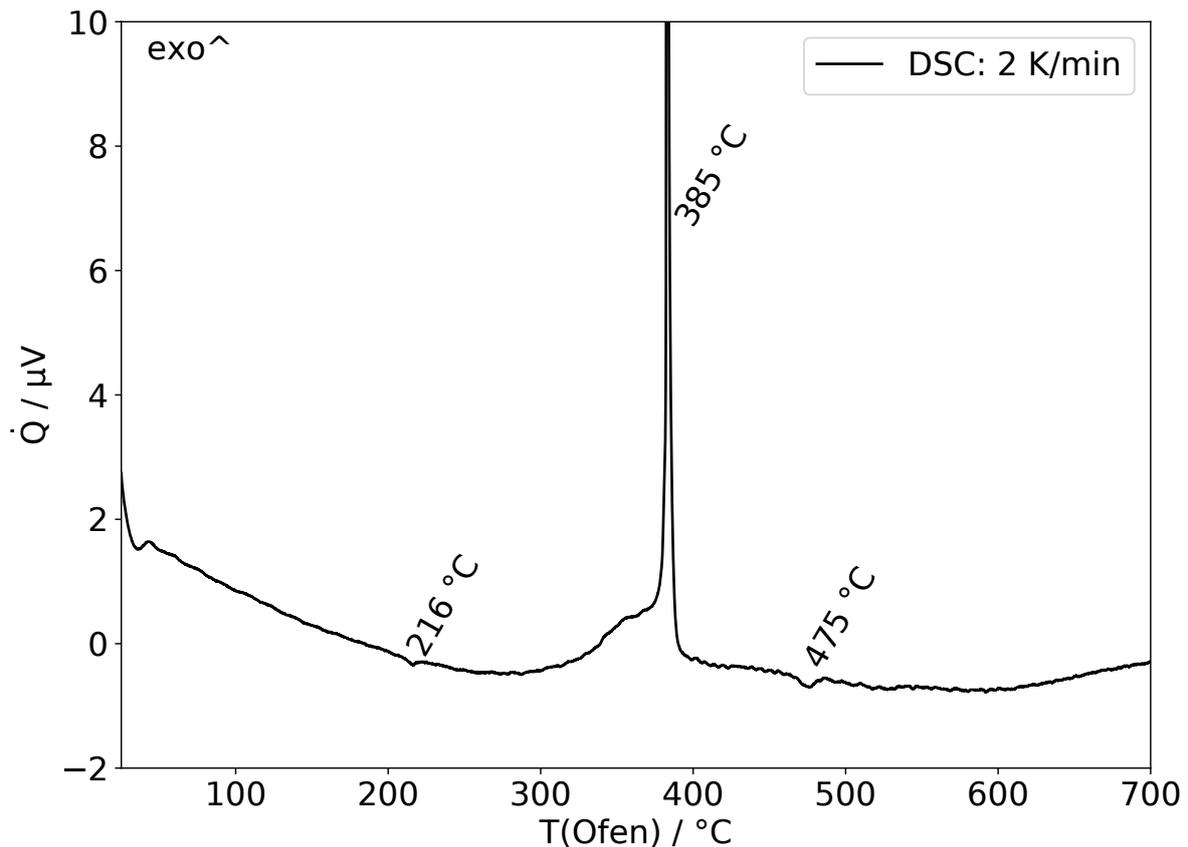
#### 3.1.2. Kohlenstoffzentrierte Zr<sub>6</sub>-Cluster

##### Cluster-Harvesting

Aufgrund der bereits erwähnten Vorteile der Verbindung K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] ist sie als Grundlage für die Optimierung der Synthese herangezogen worden. Ein Weg, um die Synthese zu optimieren, ist der Austausch des Oxidationsmittels z.B. ZrCl<sub>4</sub> gegen Metallhalogenide eines edleren Metalls als Zirkonium. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Reaktionen mit CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> und PbCl<sub>2</sub> durchgeführt. Auf die Diskussion der Reaktionen mit CuCl<sub>2</sub> und FeCl<sub>3</sub> soll an dieser Stelle aber verzichtet werden. Im Gegensatz zu PbCl<sub>2</sub> sind diese sehr hygroskopisch, wodurch sie vor der Verwendung aufwendig getrocknet werden müssen. Dies stellt ein großes Problem dar, da ein Ziel dieser Arbeit ist, die Ansatzgrößen wesentlich zu erhöhen. Da Zirkonium bei höheren Temperaturen unter Bildung von Wasserstoff mit Wasser reagiert, können selbst geringe Mengen zu einer starken Druckerhöhung während der Reaktion und letztendlich zum Bersten der Ampullen führen.

Untersucht wurden die Systeme 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl und 6 Zr/ 7 PbCl<sub>2</sub>/ C/ KCl. Die Zielverbindung beider Systeme ist K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>]. Das Thermogramm des ersten Systems ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Auf die Darstellung des Thermogramms des zweiten Systems wird an dieser Stelle verzichtet, da es sich nur sehr gering von dem des ersten Systems unterscheidet.

Das Thermogramm zeigt drei Signale: Ein schwach endothermes bei 216 °C, ein sehr stark exothermes bei 385 °C und ein weiteres schwach endothermes bei 475 °C. Bei diesen Temperaturen wurden mit demselben Reaktionsgemisch Reaktionen in Niobampullen mit einer



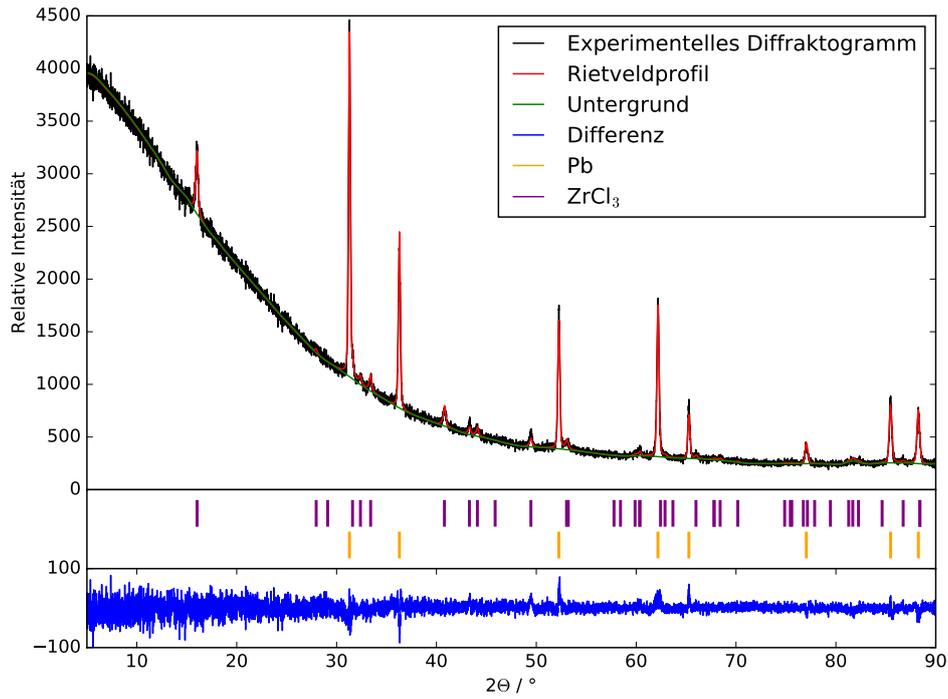
**Abbildung 3.11.:** Thermogramm des Systems 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl.

Reaktionszeit von zwei Wochen durchgeführt. Von den erhaltenen Produkten wurde jeweils ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und mittels Rietveld-Verfeinerung ausgewertet. Rietveld-Plots der Reaktionen bei 385 °C und 475 °C sind in den Abbildungen 3.12 und 3.13 dargestellt. Auf die Darstellung des Plots der Reaktion bei 216 °C wird verzichtet, da hier lediglich C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> schmilzt. Dieses Signal tritt bei dem System 6 Zr/ 7 PbCl<sub>2</sub>/ C/ KCl nicht auf.

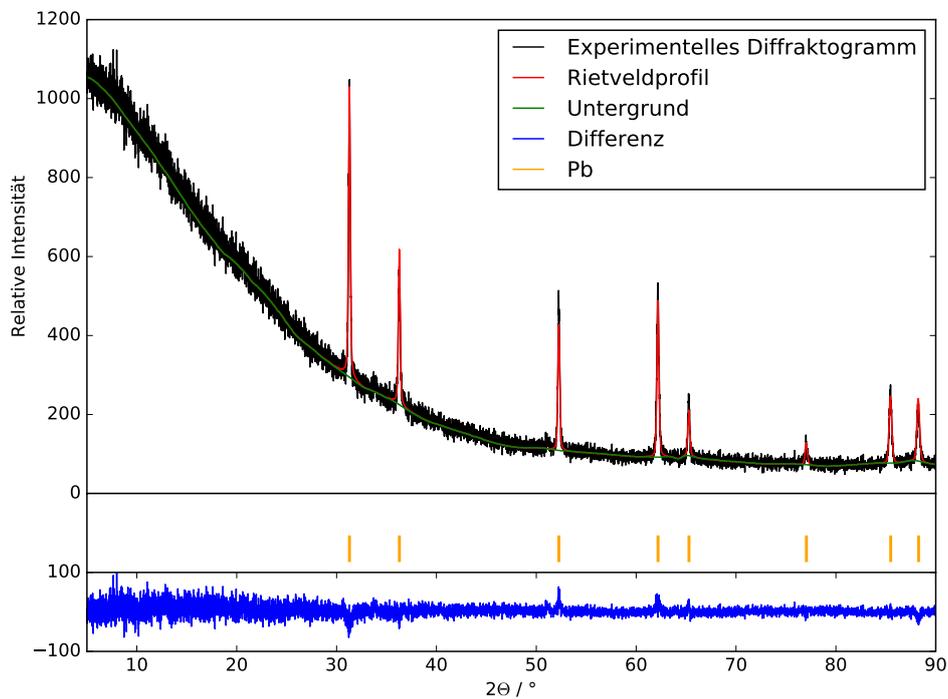
Aus den Diffraktogrammen wird ersichtlich, dass es bei 385 °C zur Oxidation von Zirkonium durch PbCl<sub>2</sub> zu ZrCl<sub>3</sub> kommt, wobei Blei als Nebenprodukt auftritt. Bei der Reaktion bei 475 °C lässt sich allerdings nur Blei, auch nach einer Reaktionszeit von vier Wochen, als einziges kristallines Produkt nachweisen. Die Abwesenheit von ZrCl<sub>3</sub> lässt darauf schließen, dass die Reaktion, die hier stattgefunden hat, vollständig abgelaufen ist.

Im Thermogramm der „klassischen Reaktion“ lassen sich sieben Signale beobachten, deren Intensität vergleichsweise klein ist und die teilweise stark verbreitert sind. Bei dem Austausch des Oxidationsmittels gegen PbCl<sub>2</sub>, wie in dem Thermogramm des Systems 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl zu sehen ist, sinkt die Anzahl beobachtbarer Signale auf drei. Auffallend ist hier vor allem das exotherme Signal, welches bei allen untersuchten Reaktionen, bei denen

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.12.:** Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes einer Reaktion des Systems 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl bei 385 °C.



**Abbildung 3.13.:** Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes einer Reaktion des Systems 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl bei 475 °C.

nicht  $\text{ZrCl}_4$  eingesetzt worden ist, stets im Bereich von  $350\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $385\text{ }^\circ\text{C}$  zu beobachten ist und sich durch eine sehr kleine Halbwertsbreite und eine extreme Intensität von bis zu  $120\text{ }\mu\text{V}$  auszeichnet. Erklären lässt sich dies mit der Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H_m^0$  von  $\text{ZrCl}_3$ , die mit  $-759,4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [126] sehr hoch ist. Da  $\text{PbCl}_2$  in diesem Temperaturbereich einen wesentlich geringeren Dampfdruck aufweist als  $\text{ZrCl}_4$ , kann die Bildung von  $\text{ZrCl}_3$  ungestört ablaufen, ohne dass das Edukt wegsublimiert. Die Untersuchungen zur „klassischen Reaktion“ zeigen, dass sich  $\text{ZrCl}_3$  dabei bereits ab einer Temperatur von  $265\text{ }^\circ\text{C}$  nachweisen lässt. Grund hierfür ist die Mobilität der Reaktanden, die hoch genug sein muss, damit die Reaktion ablaufen kann. Ein Blick in das Phasendiagramm von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KCl}$  [127] und von  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{KCl}$  [128] zeigt, dass bei dem eingesetzten stöchiometrischen Verhältnis für die Synthese des Clusters  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  der Schmelzpunkt für das Gemisch aus  $\text{PbCl}_2/\text{KCl}$  bei  $455\text{ }^\circ\text{C}$  liegt und für das Gemisch  $\text{ZrCl}_4/\text{KCl}$  bei  $320\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der „klassischen Synthese“ ist demnach die Mobilität der Reaktanden bei einer tieferen Temperatur für eine Reaktion mit metallischem Zirkonium hoch genug. Durch die Reaktion bei  $385\text{ }^\circ\text{C}$  regiert das  $\text{PbCl}_2$  zu elementarem Blei, weshalb kein Signal bei  $455\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden kann, welches auf eine Schmelze aus  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KCl}$  hindeuten würde.

Wie die Versuche zur „klassischen Synthese“ in Abschnitt 3.1.1 zeigen, lassen sich Cluster kristallin erst ab einer Temperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Reaktionszeit von vier Wochen nachweisen. Es ist daher davon auszugehen, dass Cluster, die sich bei  $475\text{ }^\circ\text{C}$  bilden, amorph vorliegen. Aus diesem Grunde sind Extraktionsversuche mit organischen Lösemitteln durchgeführt worden.

Das Produktgemisch wird in einer Glasampulle mit Acetonitril auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Bereits nach wenigen Stunden färbt sich die Lösung tiefrot. Nach dem Abfiltrieren der Lösung und dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels erhält man kleine rote Kristalle der Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{14}(\text{MeCN}_4)]$ . Die Ausbeute kann nur abgeschätzt werden und beträgt ca.  $30\%$ , da sich die Verbindung nur durch das Abdampfen des Lösungsmittels kristallisieren lässt, wodurch sie sich scheinbar teilweise zersetzt. Durch pulverdiffraktometrische Messungen des Rückstandes konnten als Nebenprodukte  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2[\text{ZrCl}_6]$  identifiziert werden. Entsprechend kann der Anteil von  $\text{Zr}_6$ -haltigen Clusterverbindungen im Präkursor auf mindestens  $30\%$  geschätzt werden.

Die Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{14}(\text{MeCN}_4)]$  ist der Nachweis, dass sich bereits bei  $475\text{ }^\circ\text{C}$  hexanukleare Zirkoniumcluster bilden. Da das Produktgemisch der Niedertemperatursynthese der Zielverbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  amorph ist, setzt sich dieses aus verschiedenen hexanuklearen clusterhaltigen Phasen der allgemeinen Summenformel  $\text{K}_m[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12+n}]$  mit  $m = 0 - 4$  und  $n = 0 - 6$  zusammen. Für die Bildung von hexanuklearen Clustern müssen sich mehrere Effek-

te überlagern. Zum einen müssen sich  $Zr_2$ - oder ähnliche Einheiten aus der Kristallstruktur von  $ZrCl_3$  herauslösen, zum anderen muss  $C_6Cl_6$  aufgespalten werden, damit Kohlenstoff als Interstitial zur Verfügung steht. Beide Vorgänge benötigen Energie. Bei der Bildung hexanuklearer Cluster wird dann vermutlich wieder Energie frei. Da bei dieser Temperatur noch keine Kristallisationsenergie frei wird, ist das Signal schwach endotherm. Auffällig ist, dass im Thermogramm der „klassischen Reaktion“ in diesem Bereich kein endothermes Signal zu beobachten ist, obwohl die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ähnlich ist. Vermutlich überlagern sich in diesem Bereich mehrere Reaktionen, die durch den hohen Dampfdruck von  $ZrCl_4$  herrühren. Außerdem ist die sehr stabile Verbindung  $K_2[ZrCl_6]$  vorhanden, deren Schmelzpunkt bei  $798\text{ °C}$  liegt [129, 130].

Wird die Reaktionstemperatur auf  $490\text{ °C}$  erhöht, lassen sich  $Zr_6$ -Cluster mit einer Reaktionszeit von nur vier Tagen synthetisieren. Da sich aus diesem Produktgemisch aufgrund von Zersetzung die Verbindung  $[(Zr_6C)Cl_{14}(MeCN)_4]$  nicht extrahieren lässt, liegt die Annahme nahe, dass bei einer Reaktionszeit von vier Tagen die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist. Es lassen sich  $ZrCl_3$  und  $Zr(IV)$ -Verbindungen wie  $K_2[ZrCl_6]$  beobachten. Wahrscheinlich sind auch metastabile Phasen wie  $Zr_5$ -Cluster vorhanden. Es zeigt sich außerdem, dass das Reaktionsprodukt wesentlich instabiler gegenüber Wasser und Luft ist. Durch die Zugabe eines Extraktionsmittels wie  $NEt_4Cl$  können  $Zr_6$ -haltige Cluster stabilisiert und kristallisiert werden. Im Falle von  $NEt_4Cl$  als Extraktionsmittel erhält man die Verbindung  $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$ . Die Verbindung ist bereits 1990 von J. D. Corbett und F. Rogel synthetisiert worden [64, 65]. Die Kristallisation durch das Eindiffundieren von Ethanol über die Gasphase ergibt eine Ausbeute von 25 % mit guter Reinheit. Die Ausbeute befindet sich in guter Übereinstimmung mit der von F. Rogel gefundenen von (je nach Reaktionsführung) 25 % - 50 %. Die Verbindung  $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  ist unlöslich in Acetonitril, Alkoholen, Ethern und Dichlormethan.

Neben den chloridhaltigen Clustern sind im Zuge dieser Arbeit auch bromid- und iodidhaltige Cluster untersucht worden. Diese Systeme sind vor allem dadurch interessant, dass sie im Falle von Brom überraschend stabil gegenüber Luft und Wasser sind [78, 80] und im Falle von Iod in der Lage sind, schwerere Elemente wie Aluminium, Silizium oder Germanium als Interstitialatome in die Cluster einzulagern [38, 42]. Die Thermogramme der Systeme 36 Zr/ 39  $PbBr_2$ /  $C_6Br_6$  / 6 KBr (Zielverbindung  $K[(Zr_6C)Br_{15}]$ ) und 6 Zr/ 7  $PbI_2$ / C/ KI (Zielverbindung  $K[(Zr_6C)I_{15}]$ ) unterscheiden sich grundlegend von den chloridhaltigen Systemen (siehe Abbildungen C.1 und C.2 im Anhang). So lässt sich bei beiden Systemen kein sehr intensiv exothermes Signal im Bereich von  $350\text{ °C}$  bis  $390\text{ °C}$  beobachten, sondern eine ganze Reihe von relativ schwach intensiven, sich überlagernden Signalen, die einen Bereich von  $300\text{ °C}$  bis

400 °C überspannen. Nur bei dem bromidhaltigen System lässt sich noch bei 280 °C ein relativ schwach exothermes Signal beobachten. Bei beiden Systemen fehlen die endothermen Signale bei 475 °C, welche bei den chloridhaltigen Systemen der Clusterbildung zugeordnet werden kann. Stattdessen lassen sich bei beiden Reaktionen endotherme Signale bei 640 °C beobachten. Der Nachweis der Clusterbildung bei Temperaturen unter 500 °C ist nur bei  $K[(Zr_6C)Br_{15}]$  gelungen. Durch die Zugabe von  $PPh_4Cl$  zum Präkursor bildeten sich einige Kristalle der Verbindung  $(PPh_4)_2[ZrCl_4Br_2] \cdot (PPh_4)_4[(Zr_6C)Br_{18}]$ , die sich an der Glaswand der Ampulle abgeschieden haben.

Die Reaktionsbedingungen, bei denen die Reaktionen durchgeführt werden, erlauben den Einsatz von Quarzglas und rostfreiem Edelstahl als Ampullenmaterial. Auch bei diesen Bedingungen kommt es zu Nebenreaktionen des Reaktionsgemisches mit dem Ampullenmaterial, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktionen langsam, da alle Edukte als feine Pulver eingesetzt werden. Nur bei Quarzglas kommt es nach einer Reaktionszeit von drei Tagen zu einem sichtbaren Angriff der Quarzwand. Diese Reaktion kann durch die pyrolytische Abscheidung von Kohlenstoff auf der Ampulleninnenwand weitestgehend zurückgedrängt werden. Quarzglas kann daher nur als Ampullenmaterial bei kohlenstoffzentrierten  $Zr_6$ -Clustern eingesetzt werden.

Eine Quarzampulle der Größe 15 cm Länge, 1 cm Durchmesser und 1 mm Wandstärke kann mit 8 g Reaktionsgemisch befüllt werden. Da das Signal der Oxidation des Zirkoniums extrem intensiv ist, wird bei diesem Prozess sehr viel Wärme frei, die auch abhängig ist von der eingesetzten Menge des Reaktionsgemisches. Je mehr Reaktionsgemisch eingefüllt wird, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass Quarzampullen bersten. 5 cm lange Edelstahllampullen mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Wandstärke von 1 mm können zwar nur mit ca. 4 g Reaktionsgemisch befüllt werden, führen aber die bei der Reaktion freiwerdende Wärme besser ab. Im Gegensatz zu Niob- oder Tantalampullen müssen Edelstahllampullen (Werkstoffnummer 1.4401, V4A) nicht zusätzlich in evakuierte Quarzampullen eingeschlossen werden. Ferner können sie bis zu fünf mal wieder verwendet werden und sind günstiger in der Anschaffung.

#### **Die Kristallstruktur von $[(Zr_6C)Cl_{13,98(6)}(MeCN)_{4,02}]$**

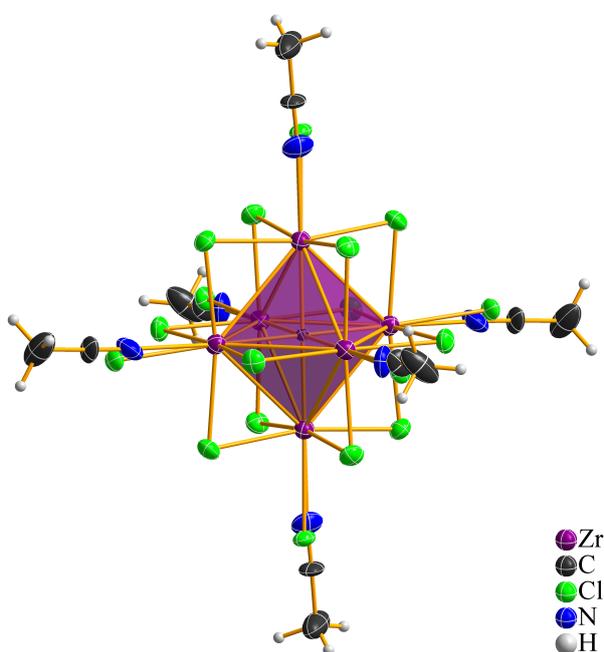
Als Präkursorverbindung wurde das Gemisch 36 Zr/ 39  $PbCl_2$ /  $C_6Cl_6$ / 6 KCl für zwei Wochen auf 475 °C erhitzt. Das Produktgemisch enthält amorphe  $Zr_6$ -Clusterverbindungen, für welche die allgemeine Summenformel  $K_m[(Zr_6C)Cl_{12+n}]$  ( $m = 0 - 4$  und  $n = 0 - 6$ ) angenommen werden kann. Die Synthese der Titelverbindung geschieht durch Extraktion der  $Zr_6$ -haltigen Clusterverbindungen in Acetonitril. Nach einem Tag erhält man eine rotbraune Lösung, aus der die Titelverbindung durch das Abdampfen des Lösungsmittel kristallisiert wird. Die Titelverbin-

dung kann auch aus einem Präkursor synthetisiert werden, der für vier Tage auf 490 °C erhitzt wurde. Allerdings ist der Anteil der Titelverbindung dann wesentlich geringer. Da die genaue Zusammensetzung des Präkursors unbekannt ist, kann für diese Reaktion und auch für die anderen in diesem Abschnitt beschriebenen Verbindungen keine genaue Reaktionsgleichung aufgestellt werden.

Bei der Reaktion werden die äußeren Chloridoliganden teilweise durch Lösemittelmoleküle ausgetauscht, wobei KCl ausfällt und Blei zurückbleibt. Nach dem Abfiltrieren der roten Lösung und dem langsamen Eindampfen des Lösungsmittels unter Argon erhält man die Titelverbindung in Form kleiner roter Kristalle, von denen einer einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen worden ist. Die daraus resultierenden Kristall- und Verfeinerungsparameter sind im Anhang in der Tabelle B.1 aufgeführt.

Eine Clustereinheit ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Verbindung besteht aus kohlenstoffzentrierten, oktaedrischen  $Zr_6$ -Clustern. Auf den inneren Positionen jeder Clustereinheit befinden sich zwölf Chloridoliganden. Die sechs äußeren Positionen sind regelmäßig mischbesetzt durch insgesamt 1,98(6) Chlorido- und 4,02 Acetonitrilliganden, sodass sich die Formel  $[(Zr_6C)Cl_{12}^i Cl_{1,98(6)}^a (MeCN)_{4,02}^a]$  ergibt. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung können mit großer Sicherheit zwei Chlorido- und vier Acetonitrilliganden angenommen werden, weshalb im weiteren Verlauf dieser Arbeit von  $[(Zr_6C)Cl_{12}^i Cl_2^a (MeCN)_4^a]$  gesprochen werden soll. Dieses Cl/MeCN-Verhältnis entspricht auch einer Neutralcluster-Verbindung. Alle anderen Verhältnisse benötigen Gegenionen.

Es sei angemerkt, dass das interstitiale Kohlenstoffatom nicht anisotrop verfeinert werden konnte. Dies lässt sich bei vielen hauptgruppenzentrierten  $Zr_6$ -Clustern beobachten, da die große Anzahl von Elektronen der sechs Zirkoniumatome die Elektronendichte des Interstitialatoms in der Strukturverfeinerung überdeckt. Die Präkursorverbindung, die für die Darstellung der Titelverbindung genutzt wurde,



**Abbildung 3.14.:** Clustereinheit der Titelverbindung. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

wurde unter Verwendung von Niobampullen dargestellt. Das Zugewesen anderer Interstitialatome wie Silizium oder Eisen durch Nebenreaktionen mit dem Ampullenmaterial, mit dem der Präkursor dargestellt worden ist, kann daher ausgeschlossen werden.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die oktaedrischen Clusterkerne sind nur minimal verzerrt (die Zr-Zr-Bindungslängen unterscheiden sich um 0,005 Å und die Winkel weichen nur minimal von 90° bzw. 60° ab). Die äußeren Liganden weichen um ca. 5° von der C-Zr-X<sup>a</sup>-Achse ab. Die Zr-N<sup>a</sup>-Bindungen sind um 0,03 Å kürzer als die entsprechenden Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindungen. Die Gründe sind zum einen, das Stickstoff einen kleineren Atomradius hat als Chlor zum anderen weist es eine stärkere Nukleophilie auf und kann starke π-Rückbindungen ausbilden.

**Tabelle 3.1.:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>14</sub>(MeCN)<sub>4</sub>].

Bindung	$l_{\min} - l_{\max} / \text{Å}$	$\bar{l} / \text{Å}$	Winkel	$\phi_{\min} - \phi_{\max} / ^\circ$	$\bar{\phi} / ^\circ$
Zr - Zr	3,213(1) - 3,218(1)	3,216	Zr - Zr - Zr	90,0	-
Zr - Cl <sup>a</sup>	2,61(1)	-		59,95(2) - 60,0	59,97
Zr - N <sup>a</sup>	2,30(3)	-	N <sup>a</sup> - Zr - C	176,1(6)	-
Zr - Cl <sup>i</sup>	2,521(2) - 2,524(2)	2,522	Cl <sup>a</sup> - Zr - C	175,4(3)	-
Zr - C	2,2735(8) - 2,2736(8)	2,274	Zr - Cl <sup>i</sup> - Zr	79,16(6) - 79,25(6)	79,21

Bei [(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>14</sub>(MeCN)<sub>4</sub>] handelt es sich um eine Neutralcluster Verbindung, in der sich erwartungsgemäß keine Gegenionen in der Struktur finden lassen. Die Zr-Zr-Bindungslängen treten mit 3,216 Å in einem Bereich auf, der für 14 CBE-Verbindungen typisch ist. Da es sich bei dem Präkursor K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] ebenfalls um eine 14 CBE-Verbindung handelt (zum Vergleich sind Zr-Zr-Bindungslängen ausgewählter Vergleichsverbindungen in Tabelle 3.2 angegeben), kann davon ausgegangen werden, dass es während der Extraktion nicht zu Oxidationsprozessen gekommen ist.

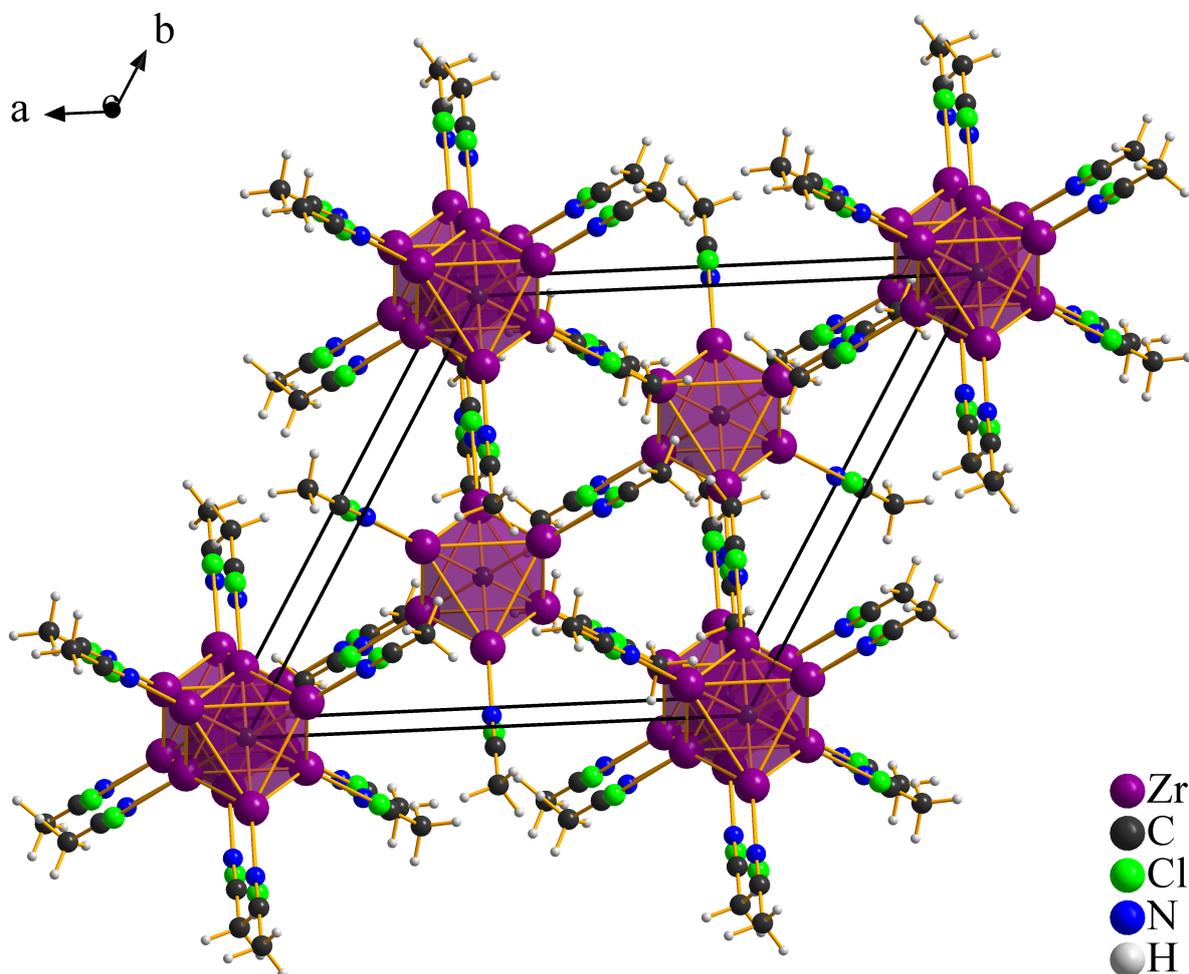
**Tabelle 3.2.:** Mittlere Zr-Zr- und Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindungslängen ausgewählter Vergleichsverbindungen.

Bindung	$\bar{l}_{\text{Zr-Zr}} / \text{Å}$	$\bar{l}_{\text{Zr-X}^a} / \text{Å}$	$\bar{l}_{\text{Zr-Cl}^i} / \text{Å}$
K[(Zr <sub>6</sub> C)Cl <sub>15</sub> ] [39]	3,225	2,622	2,531
[Ph <sub>4</sub> P] <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ] · [Ph <sub>4</sub> P] <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ] [77]	3,258	2,617	2,538
[(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>12</sub> (MeCN) <sub>6</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] · 1.58(2) MeCN [74, 77]	3,244	2,364	2,550

Die Anzahl geeigneter kohlenstoffzentrierter Vergleichsverbindungen ist in der Literatur stark limitiert [64, 65, 72, 76, 77, 79, 81, 82]. Der Vergleich der Titelverbindung mit der Verbindung K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] ist deshalb interessant, da sie als Präkursor eingesetzt worden ist, aus

### 3. Ergebnisse und Diskussion

der die Titelverbindung synthetisiert wurde. Der Vergleich wird allerdings dadurch erschwert, da in der Verbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  durch die festkörperchemische Synthese die Clustereinheiten nicht isoliert vorliegen, sondern über die äußeren Chloridoliganden mit benachbarten Einheiten verbrückt sind. Die daraus resultierenden Matrixeffekte bewirken, dass die Zr-Zr-, Zr-Cl<sup>a</sup>- und Zr-Cl<sup>i</sup>-Bindungen der Titelverbindung im Durchschnitt um 0,01 Å kürzer sind. Bei dem Vergleich der Titelverbindung mit dem von H. Rohm synthetisierten Doppelsalz  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_6] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  zeigt sich ein gegenteiliger Trend. Das Vorhandensein des wesentlich größeren Kations  $\text{PPh}_4^+$  und des Anions  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$  bewirkt eine Aufweitung der Clusterkerne um 0,04 Å. Die Zr-Cl<sup>i</sup>- und Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindungen sind allerdings in beiden Verbindungen etwa gleich lang. Die Elementarzellen der beiden Verbindungen lassen sich nicht miteinander vergleichen, da es sich bei der Titelverbindung um eine Neutralverbindung handelt, in der keine weiteren Moleküle in die Struktur mit einkristallisieren.



**Abbildung 3.15.:** Elementarzelle der Titelverbindung. Aus Gründen der Besseren Übersichtlichkeit ist auf die Darstellung der inneren Liganden verzichtet worden.

$[(Zr_6C)Cl_{14}(MeCN)_4]$  kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit  $a = 13,378(2)$  Å und  $c = 15,891(2)$  Å (siehe Abbildung 3.15). Entsprechend sind drei Clustereinheiten in der Zelle vorhanden, eine befindet sich auf den Ecken und je eine auf den beiden rhomboedrischen Zentrierungen. Die Struktur kann aus einer hexagonal dichtesten Packung von Clustereinheiten abgeleitet werden. Die Clustereinheiten sind aufgrund der Anordnung und der statistischen Verteilung der äußeren Liganden nicht ganz kugelförmig, wodurch die Symmetrie herabgesetzt ist.

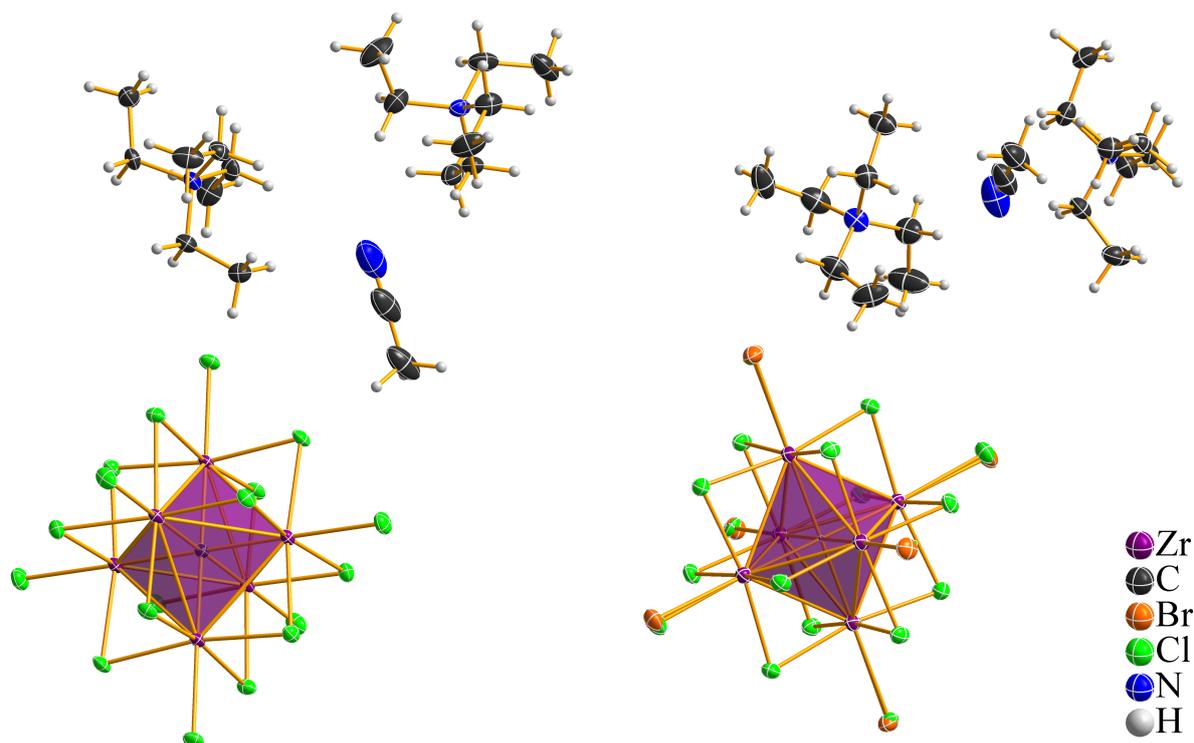
#### Die Kristallstruktur von $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{12}^iX_6^a] \cdot 2 MeCN$ ( $X^a = Cl$ und $Br$ )

In diesem Abschnitt werden die Verbindungen  $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  und  $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{12}^iCl_{1,47}^aBr_{4,53}^a] \cdot 2 MeCN$  beschrieben. Von den beiden Verbindungen ist die erstere bereits von J. D. Corbett und F. Rogel beschrieben worden [64, 65]. Da die Strukturbeschreibung bisher aber nicht veröffentlicht wurde, und da Röntgenbeugungsexperimente an der Struktur ein Nachweis für die Bildung kohlenstoffzentrierter, hexanuklearer Zirkoniumcluster bei tiefen Temperaturen sind, soll hier die Struktur dieser Verbindung beschrieben werden.

Die Synthese von  $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  durch F. Rogel geschah auf verschiedenen Wegen ausgehend von sehr verdünnten Lösungen des Clusters  $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$  in Acetonitril. Bei der Zugabe zu der Lösung von 2,2,2-[Kryptand] und  $NEt_4Cl$  konnte eine Ausbeute von 40 % generiert werden. Bei der Zugabe von 18-Krone-6, NaOMe und  $NEt_4Br$  konnte eine Ausbeute von nur 25 % generiert werden. Zusätzlich konnte eine trikline Modifikation kristallisiert werden, indem zu der clusterhaltigen Lösung 2,2,2-[Kryptand],  $NEtMe_2$  und  $NEt_4Br$  gegeben worden ist. Der Präkursorcluster  $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$  ist von F. Rogel auf „klassischem“ Wege bei hohen Temperaturen dargestellt worden, wodurch die eingesetzten Mengen entsprechend klein waren.

In dieser Arbeit sind die beiden Titelverbindungen auf ähnliche Weise aus einem  $K_m-[(Zr_6C)Cl_{12+n}]$ -haltigen ( $m = 0 - 4$  und  $n = 0 - 4$ ) Präkursor dargestellt worden, der für vier Tage auf 490 °C erhitzt worden ist. Die Synthese der Titelverbindungen geschieht durch Extraktion in Acetonitril mit  $NEt_4X$  ( $X = Cl$  und  $Br$ ). Bei der Synthese des Präkursors bei tiefen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten sind noch einige unbekannte metastabile Nebenprodukte bzw. Zwischenprodukte vorhanden, wodurch es notwendig ist, dass die Verbindungen  $NEt_4X$  ( $X = Cl$  und  $Br$ ) in einem Überschuss von mindestens 50x eingesetzt werden, um die Cluster zu stabilisieren. Da die genaue Zusammensetzung des Präkursors unbekannt ist, kann keine exakte Reaktionsgleichung aufgestellt werden.

Bereits nach wenigen Stunden bei 80 °C im Sandbad erhält man eine tiefrote Lösung, aus der die Titelverbindungen durch das Abdampfen des Lösungsmittels, durch das Herabsetzen der



**Abbildung 3.16.:** Clusteranion und  $\text{NEt}_4^+$ -Kationen der Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  (links) und  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{13,47}\text{Br}_{4,53}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  (rechts). Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Temperatur, oder durch das Eindampfen von Ethanol in Form großer roter Kristalle kristallisieren. Beide Verbindungen sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Zellkonstanten für  $X = \text{Cl}$  sind  $a = 12,9157(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,1924(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,50563(6) \text{ \AA}$  und  $\beta = 104,716(1)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 3379,4(2) \text{ \AA}^3$ . Die Verbindung mit  $X = \text{Br}$  hat die Zellkonstanten  $a = 13,089(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,365(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,626(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 105,026(3)^\circ$ , sodass ein Volumen von  $V = 3485,0(5) \text{ \AA}^3$  entsteht. Ausgewählte Struktur- und Verfeinerungsparameter sind in den Tabellen B.2 und B.3 aufgeführt. Clusteranionen und einige Kationen der beiden Titelverbindungen sind in Abbildung 3.16 dargestellt.

Beide Verbindungen bestehen aus isolierten kohlenstoffzentrierten  $\text{Zr}_6\text{C}$ -Clustereinheiten, die von zwölf inneren Chloridoliganden umgeben sind. Im Falle des rein chloridhaltigen Clusters befinden sich auf den äußeren Positionen sechs Chloridoliganden. Im Falle der bromidhaltigen Verbindung sind die äußeren Positionen mischbesetzt durch 4,53 Bromido- und 1,47 Chloridoligandenn. Im Zentrum des Clusteranions befindet sich ein Inversionszentrum. Die Besetzungsfaktoren der Bromatome sind daher nur bei gegenüberliegenden Liganden gleich und schwanken zwischen 0,700(4) und 0,818(4). Bei beiden Verbindungen befinden sich pro

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Clustereinheit vier  $\text{NEt}_4^+$ -Kationen in der Elementarzelle, um die Ladung der Clusteranionen auszugleichen. Außerdem kristallisieren noch zwei Acetonitril Moleküle in die Struktur ein. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Die für beide Verbindungen verwendete Präkursorverbindung ist mehrmals unter Verwendung von Quarz- und Edstahllampullen dargestellt worden. Es ist daher denkbar, dass durch Nebenreaktionen bei der Synthese des Präkursors mit dem Ampullenmaterial neben Kohlenstoff auch andere Elemente wie Eisen [37, 41, 48, 53] oder Silizium [38, 42] als Interstitial in den Cluster eingebaut worden sind. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt aber keine Hinweise auf das Vorhandensein schwerer Elemente als Interstitial.

**Tabelle 3.3.:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12}\text{X}^a_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$  ( $\text{X}^a = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ ).

	$(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$		$(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{13,47}\text{Br}_{4,53}] \cdot 2 \text{ MeCN}$	
Bindung	$l_{\min} - l_{\max} / \text{Å}$	$\bar{l} / \text{Å}$	$l_{\min} - l_{\max} / \text{Å}$	$\bar{l} / \text{Å}$
Zr-Zr	3,2367(3) - 3,2525(3)	3,244	3,2527(9) - 3,2656(9)	3,258
Zr-Cl <sup>a</sup>	2,5793(7) - 2,5896(6)	2,586	2,66(2) - 2,67(2)	2,67
Zr-Br <sup>a</sup>	-	-	2,719(3) - 2,737(3)	2,73
Zr-Cl <sup>i</sup>	2,5226(6) - 2,5398(6)	2,536	2,529(2) - 2,551(2)	2,54
Zr-C	2,2925(2) - 2,2960(2)	2,294	2,3025(6) - 2,3066(6)	2,304
Winkel	$\phi_{\min} - \phi_{\max} / ^\circ$	$\bar{\phi} / ^\circ$	$\phi_{\min} - \phi_{\max} / ^\circ$	$\bar{\phi} / ^\circ$
Zr-Zr-Zr	89,914(8) - 90,086(8)	90	89,90(2) - 90,10(2)	90
	59,770(7) - 60,141(7)	60	59,81(2) - 60,16(2)	60
Cl <sup>a</sup> -Zr-C	178,01(2) - 179,30(2)	178,8	176(1) - 178,8(3)	178
Br <sup>a</sup> -Zr-C	-	-	178,4(1) - 178,82(7)	178,6
Zr-Cl <sup>i</sup> -Zr	79,20(2) - 80,09(2)	79,6	79,45(5) - 80,27(5)	79,8

Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien sind die Zr-Br-Bindungen größer als die Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindungen. Innerhalb der bromidhaltigen Verbindung beträgt dieser Unterschied im Mittel nur 0,06 Å. Verglichen mit der rein chloridhaltigen Verbindung sind die Zr-Br-Bindungen sogar um 0,15 Å größer. Das Vorhandensein von Brom auf den exo-Positionen bewirkt auch eine Aufweitung der Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindungen um ca. 0,1 Å in der bromidhaltigen Verbindung, verglichen mit der rein chloridhaltigen. Das Vorhandensein von Brom auf den exo-Positionen bewirkt zudem eine Aufweitung des Zr<sub>6</sub>-Oktaeders, was sich in größeren Zr-Zr- und Zr-C-Bindungslängen zeigt. Hingegen sind die Zr-Cl<sup>i</sup>-Bindungslängen in beiden Verbindungen nahezu gleich.

Wie die Spannbreite der Winkel zeigt, sind die Cluster in beiden Verbindungen leicht verzerrt. Vor allem die X<sup>a</sup>-Zr-C-Winkel zeigen, dass die exo-Liganden leicht von der Zr-C-Achse abweichen. Da beide Verbindungen in derselben Raumgruppe kristallisieren, unterscheiden

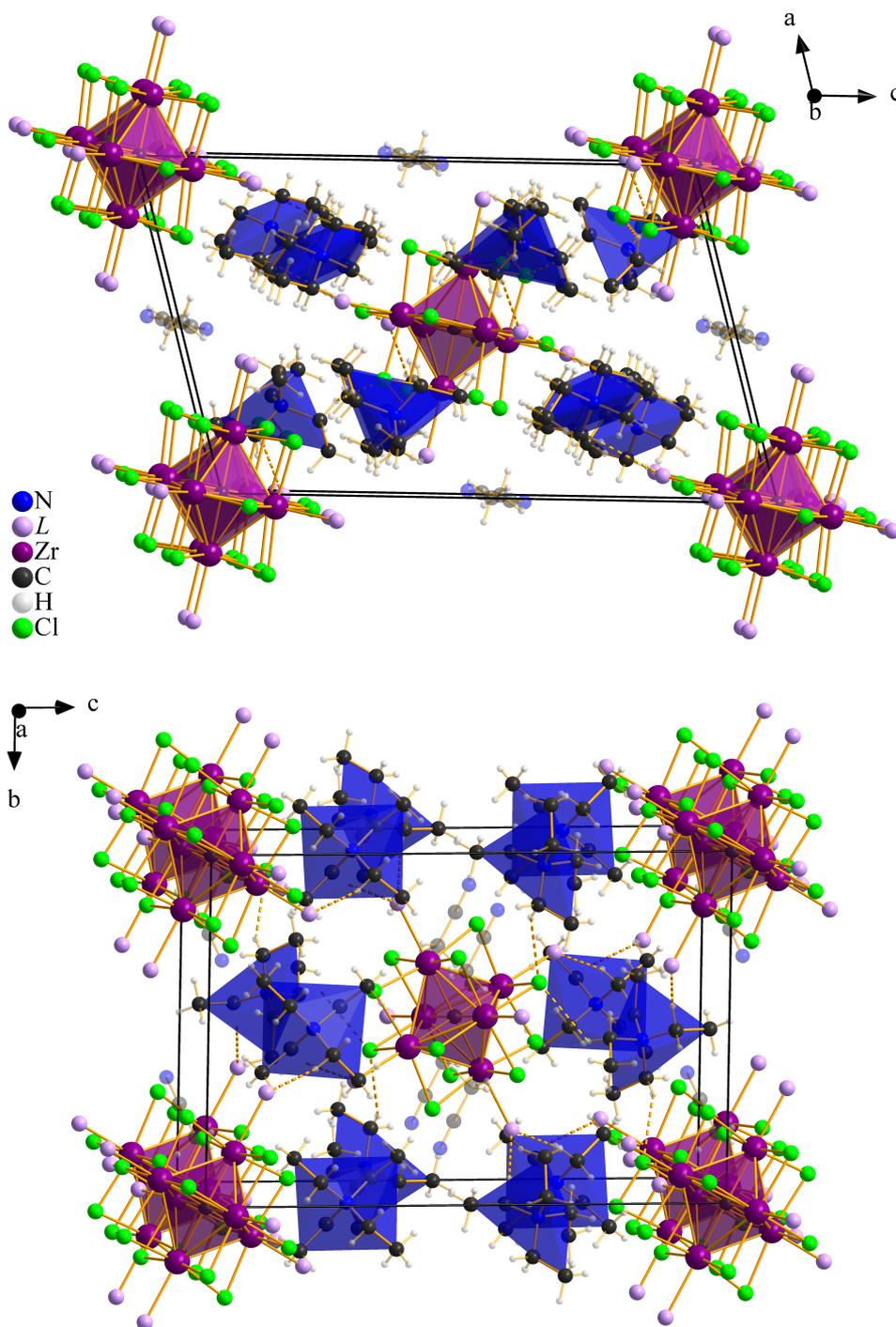
sich die Bindungswinkel in beiden Verbindungen kaum von einander. Auch die  $X^a$ -Zr-C-Winkel, mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ , innerhalb der bromidhaltigen Verbindung unterscheiden sich wenig voneinander.

**Tabelle 3.4.:** Mittlere Zr-Zr- und Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindungslängen ausgewählter Vergleichsverbindungen.

Verbindung	$\bar{l}_{\text{Zr-Zr}} / \text{\AA}$	$\bar{l}_{\text{Zr-Cl}^a} / \text{\AA}$	$\bar{l}_{\text{Zr-Cl}^i} / \text{\AA}$
$[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{14}(\text{MeCN})_4]$	3,216	2,61	2,522
$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{ZrCl}_6] \cdot [\text{Ph}_4\text{P}]_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ [77]	3,258	2,617	2,538

Bei  $\text{NEt}_4^+$  handelt es sich um einfach positiv geladene Kationen. Aus dem Anionen/ Kationen-Verhältnis beider Verbindungen lässt sich daher ein vierfach negativ geladener Clusteranion  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12}\text{X}_6]^{4-}$  annehmen. Nach der Zählweise von H. Schäfer, A. Simon und H. G. von Schnering,  $4 \cdot 1_A + 6 \cdot 4_{\text{Zr}} + 4_{\text{C}} - 18_{\text{Cl/Br}} = 14$ , kann eine Anzahl von 14 CBE angenommen werden. Ein weiteres Indiz für das Vorhandensein von 14 CBE sind die Zr-Zr-Bindungslängen, welche sehr empfindlich auf die elektronische Situation der Clustereinheiten reagieren. Mit einer mittleren Länge von 3,244 Å und 3,258 Å passen sie gut zu vergleichbaren kohlenstoffzentrierten  $\text{Zr}_6$ -Clustern mit 14 CBE (Vergleiche hierzu Tabelle 3.4). Vor allem zu Verbindungen, die nur Halogene enthalten, wie das Doppelsalz  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_6] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ , sind die Unterschiede minimal. Ähnliches gilt auch für die Bindungen zu den inneren Liganden. Die größere Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindung des Doppelsalzes kommt durch Matrixeffekte zustande. Das Vorhandensein organischer Liganden wie bei der Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{14}(\text{MeCN})_4]$  bewirkt um ca. 0,04 Å kürzere Zr-Zr-Abstände und leicht verkürzte Zr-Cl<sup>i</sup>-Abstände, während die Abstände zu den beiden äußeren Chloridoliganden um fast 0,1 Å kürzer sind.

Die Elementarzelle beider Verbindungen ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Aufgrund der Größenunterschiede von Chlor und Brom sind die Zellkonstanten der bromidhaltigen Verbindung um bis zu 0,15 Å bzw. 1° größer als die der rein chloridhaltigen Verbindung. Dies zeigt sich vor allem in dem Volumen, welches bei der bromidhaltigen Verbindung um ca. 100 Å<sup>3</sup> größer ist. Die Struktur der rein chloridhaltigen Verbindung ist dieselbe wie die von F. Rogel [64] beschriebene. Unterschiede existieren nur durch die unterschiedlichen Messtemperaturen, welche bei der Messung im Rahmen dieser Arbeit 50 K tiefer gewählt wurde. Die Struktur der beiden Verbindungen lässt sich von einer hexagonal dichtesten Packung von  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Clusteranionen ableiten. In der idealisierten Zelle würden sich die Kationen in den Tetraederlücken befinden. Durch die Form der Anionen und der Kationen sowie durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasserstoffatomen der Kationen und Chloridoliganden ist die Symmetrie geringer und die Metallatomoktaeder verzerrt. Jedes Anion ist insgesamt von zwölf Kationen umgeben. Die Oktaederlücken der idealisierten, hexagonal



**Abbildung 3.17.:** Elementarzelle von  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (oben) und  $a$ -Achse (unten). Protonen und Acetonitrilmoleküle sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit durchscheinend.

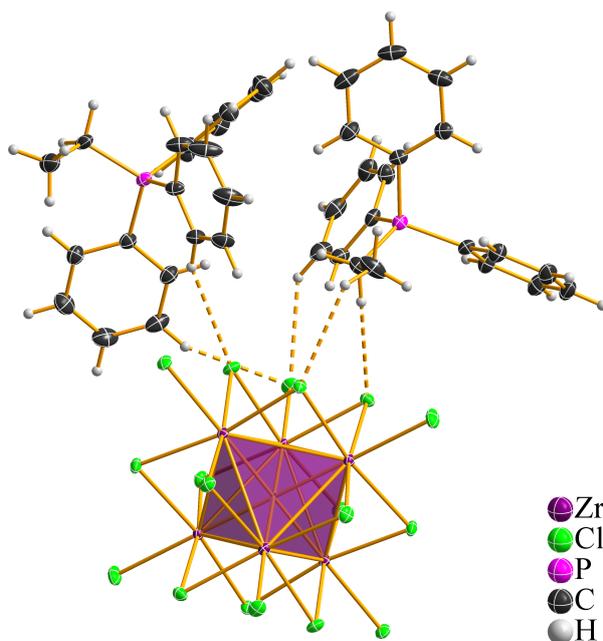
dichtest gepackten Zelle sind mit Lösemittelmolekülen besetzt.

### Die Kristallstruktur von $(\text{PPh}_3\text{Et})_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$

Die Synthese der Titelverbindung geschieht in analoger Weise wie auch die Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12}\text{X}_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ . Ein  $\text{K}_m[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12+n}]$ -haltiger ( $m = 0 - 4$ ,  $n = 0 - 6$ ), bei niedrigen Temperaturen synthetisierter Präkursor, wird zusammen mit einem großen Überschuss von  $\text{PPh}_3\text{EtCl}$  in Acetonitril gelöst. Bereits nach wenigen Stunden bei  $80^\circ\text{C}$  bildet sich eine tiefrote Lösung, aus der man durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels einige wenige, sehr große rote Kristalle erhält. Von diesen Kristallen wurde einer einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellkonstanten  $a = 14,412 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,898 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,074 \text{ \AA}$  und  $\beta = 99,75^\circ$ . Die Elementarzelle hat ein Volumen von  $4474,7 \text{ \AA}^3$  mit zwei Formeleinheiten pro Zelle. Ausgewählte Struktur- und Verfeinerungsparameter können der Tabelle B.4 im Anhang entnommen werden.

Ähnlich wie die im Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Verbindungen besteht die Titelverbindung aus isolierten  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Anionen und vier  $\text{PPh}_3\text{Et}^+$ -Kationen. Es lassen sich allerdings keine ko-kristallinen Lösemittelmoleküle in der Elementarzelle finden.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.5 zu finden. Mit ca.  $3,24 \text{ \AA}$  sind die Zr-Zr-Bindungslängen in demselben Bereich wie in der bereits beschriebenen Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ . Da die Titelverbindung ebenfalls vier Kationen pro Clusteranion enthält, kann auch hier angenommen werden, dass es sich um eine 14 CBE-Verbindung handelt. Ein Blick in Tabelle 3.3 zeigt, dass die mittleren Bindungslängen und -winkel der Titelverbindung kaum von denen der Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  abweichen. Als Ausnahme ist hier die Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindungslänge zu nennen, die im Schnitt um etwa



**Abbildung 3.18.:** Clusteranion und zwei Kationen der Titelverbindung. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

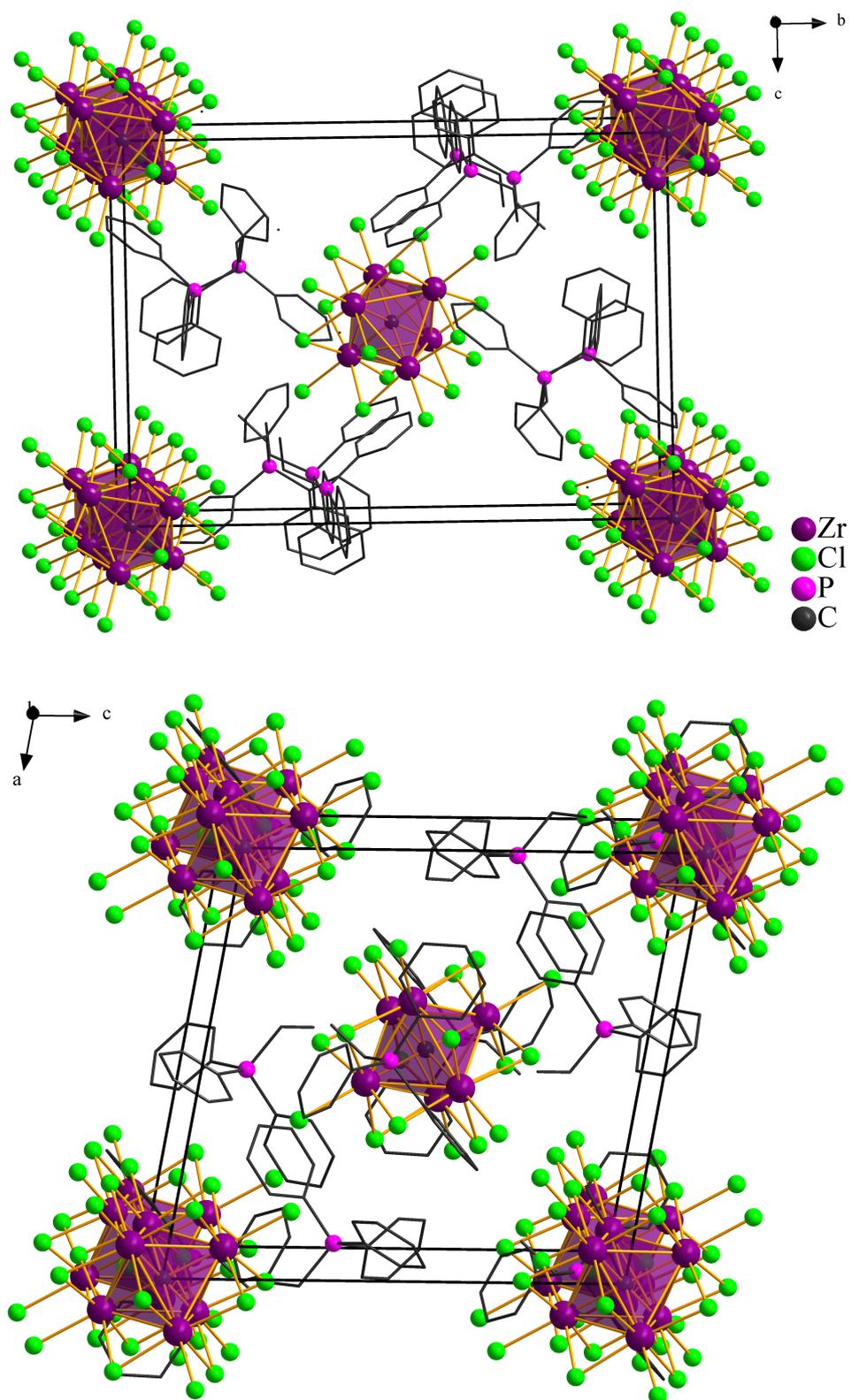
**Tabelle 3.5.:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung  $(\text{PPh}_3\text{Et})_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ .

Bindung	$l_{\min} - l_{\max} / \text{Å}$	$\bar{l} / \text{Å}$	Winkel	$\phi_{\min} - \phi_{\max} / ^\circ$	$\bar{\phi} / ^\circ$
Zr-Zr	3,2338(2) - 3,2567(2)	3,243	Zr-Zr-Zr	89,564(6) - 90,435(7)	90,04
Zr-Cl <sup>a</sup>	2,5666(5) - 2,5736(5)	2,571		59,600(6) - 60,371(6)	60,00
Zr-Cl <sup>i</sup>	2,5178(5) - 2,5470(5)	2,535	Cl <sup>a</sup> -Zr-C	178,44(2) - 179,23(2)	178,9
Zr-C	2,2862(2) - 2,3036(2)	2,293	Zr-Cl <sup>i</sup> -Zr	78,86(2) - 80,05(2)	79,6

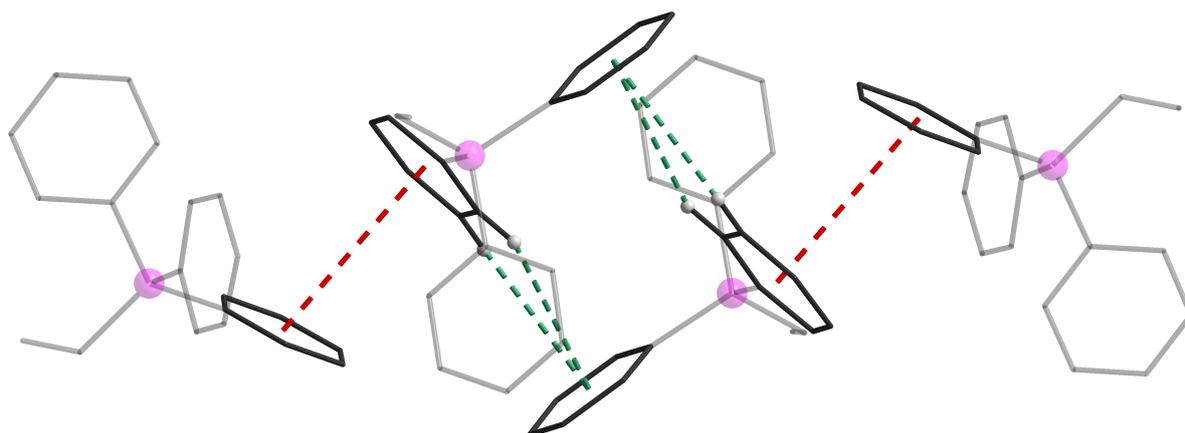
0,01 Å kürzer ist. Aufgrund der geringeren Symmetrie der Kationen sind die Schwankungen der Bindungslängen und -winkel bemerkenswert größer.

Die Elementarzelle der Titelverbindung in Richtung der kristallographischen *a*- und *b*-Achse ist in Abbildung 3.19 dargestellt. Die Titelverbindung kristallisiert wie die Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12}\text{X}_6] \cdot 2 \text{MeCN}$  (mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ ) in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ , ist aber nicht isostrukturell. Aufgrund der Größe und der geringeren Symmetrie des Kations  $\text{PPh}_3\text{Et}^+$  sind die Zellkonstanten *a* und *b* bis zu ca. 2 Å größer, während  $\beta$  um ca. 5° kleiner ist, wodurch die Elementarzelle der Titelverbindung um ca. 1000 Å<sup>3</sup> größer ist. Auch die Struktur der Titelverbindung lässt sich von einer hexagonal dichtesten Packung von Clusteranionen ableiten. Das Clusteranion im Zentrum der Zelle ist gekippt und weist eine andere Orientierung auf als die Clusteranionen, welche auf den Ecken positioniert sind. Die Elementarzelle ist daher primitiv. Wie in der Abbildung zu erkennen, befinden sich die Kationen in den Tetraederlücken einer idealisierten hexagonalen Zelle. Durch die geringere Symmetrie in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  und durch die geringe Symmetrie der Kationen befinden sie sich nicht genau in den Tetraederlücken, sondern sind leicht verschoben. Die Kationen ordnen sich so an, dass keine Hohlräume vorhanden sind, die ko-kristalline Lösemittelmoleküle enthalten könnten.

Die Kationen ordnen sich so an, dass zwischen ihren Phenylgruppen  $\pi$ - $\pi$ - bzw. CH- $\pi$ -Stapelwechselwirkungen ausgebildet werden können. Exemplarisch sind zwei solcher Wechselwirkungen in Abbildung 3.20 dargestellt. Innerhalb einer Elementarzelle bilden sich Gruppen von je zwei Kationen mit einem P-P-Abstand von 6,6456(9) Å. Je eine Phenylgruppe bildet zu einer Phenylgruppe des anderen Kations  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen aus (in der Abbildung als rot-gestrichelte Linien angedeutet). Die Phenylgruppen weisen einen Mittelpunktabstand von 4,0644(2) Å auf, welcher verglichen mit Literaturwerten [131] relativ lang ist. Aufgrund der Gestalt der Kationen sind die von den Phenylgruppen aufgespannten Ebenen um etwa 5,8° gegeneinander gekippt. Diese Paare sind an den in der Elementarzelle vorhandenen Gleitspiegelebenen lokalisiert, weshalb sich vier solcher Paare in einer Elementarzelle finden lassen. Durch die Inversionszentren auf den Flächen der Elementarzelle werden zu den oben beschriebenen



**Abbildung 3.19.:** Elementarzelle von  $(\text{PPh}_3\text{Et})_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (oben) und  $b$ -Achse (unten).



**Abbildung 3.20.:**  $\pi$ - $\pi$ -Stapel (rot) und CH- $\pi$ -Stapel (grün) Wechselwirkungen zwischen den  $\text{PPh}_3\text{Et}^+$ -Kationen der Titelverbindung.

Paaren in den benachbarten Elementarzellen von den beiden äußeren Kationen zwei CH- $\pi$ - bzw.  $\pi$ -CH-Stapel Wechselwirkungen ausgebildet. In der Abbildung sind diese als grün-gestrichelte Linien angedeutet. Der CH-Mittelpunkt-Abstand ist mit 3,379 Å kürzer als die  $\pi$ - $\pi$ -Stapel Wechselwirkungen. Auch der P-P-Abstand ist entsprechend mit 6,4076(9) Å ebenfalls kürzer. Die von den wechselwirkenden Phenylgruppen aufgespannten Ebenen haben einen Winkel von 85,2° zueinander, sind also mit ca. 4,8° nicht so stark gekippt wie die rot angedeuteten Wechselwirkungen. Es sind noch weitere Stapelwechselwirkungen vorhanden, deren Abstände der infrage kommenden Phenylgruppen mit mindestens 4,8311(2) Å wesentlich größer sind. Unsere Forschung an  $\text{Nb}_6$ -Clusterverbindungen mit aromatischen Liganden zeigt, dass diese Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Systemen dazu führen, dass die Gitterenergie sehr hoch wird und diese Verbindungen in organischen Lösemitteln nicht mehr löslich sind [132, 133].

### Die Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_{3,42(5)}\text{Br}_{2,58}] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}]$

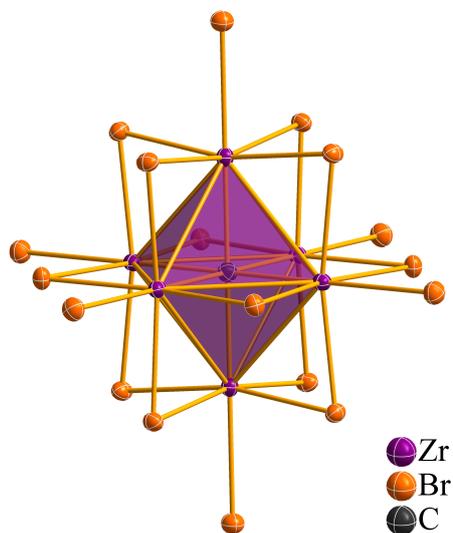
Die Synthese der Titelverbindung geschieht aus einem  $\text{K}_m[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{12+n}]$ -haltigen ( $m = 0 - 4$ ,  $n = 0 - 6$ ) Präkursor, der bei 490 °C für vier Tage getempert wurde. Der Präkursor wird in Acetonitril gelöst und mit einem großen Überschuss von  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  versetzt. Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen chloridhaltigen Verbindungen färbt sich die Lösung nicht rot, sondern es scheiden sich nach einigen Tagen bei 110 °C wenige, große rote Kristalle an der Glaswand der Ampulle nieder. Die  $\text{K}_m[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{12+n}]$ -haltige ( $m = 0 - 4$ ,  $n = 0 - 6$ ) Präkursorverbindung wurde in analoger Weise zu  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  aus einem stöchiometrischen Gemisch aus Zirkonium,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{C}_6\text{Br}_6$  und  $\text{KBr}$  bei 490 °C unter Verwendung von Edstahlampullen dargestellt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der Präkursor sichtbare

Mengen an nicht umgesetztem Material enthält. Im Gegensatz zu Reaktionen mit  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  bildet sich eine orangefarbene Lösung. Nach einigen Tagen bildet sich die Titelverbindung in Form von wenigen größeren, tiefroten Kristallen an der Glaswand der Ampulle.

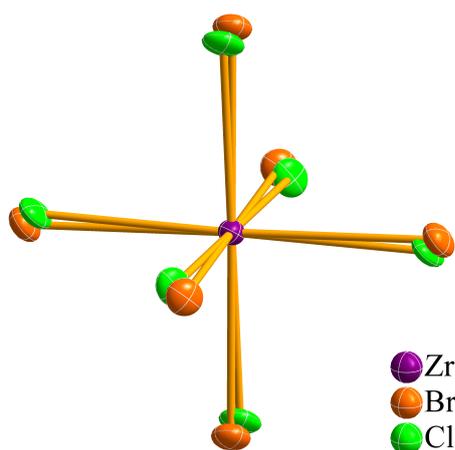
Die Verbindung kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}$  mit drei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten sind:  $a = 21,983(1) \text{ \AA}$  und  $c = 26,645(2) \text{ \AA}$ , wodurch die Elementarzelle ein Volumen von  $V = 11.150,4(13) \text{ \AA}^3$  aufweist.

Verbindungen des Typs  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrX}_6] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Y})\text{X}_{18}]$ , mit unterschiedlichen Zusammensetzungen von  $X = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$  und  $Y = \text{H}, \text{B}$  und  $\text{C}$ , sind in der Literatur bereits bekannt und gut untersucht [65, 76, 77, 100]. Alle diese Verbindungen sowie die Titelverbindung sind isostrukturell. Sie bilden Doppelsalze aus dem Clusteranion und vier  $(\text{PPh}_4)^+$ -Kationen, sowie  $[\text{ZrX}_6]^{2-}$ -Anionen mit zwei  $(\text{PPh}_4)^+$ -Kationen als Gegenionen. Im Falle der Titelverbindung handelt es sich um die beiden Anionen  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}]^{4-}$  und  $[\text{ZrCl}_{3,42}\text{Br}_{2,58}]^{2-}$ . Die Zr-Zr-Bindungslängen reichen von  $3,3226(8) \text{ \AA}$  bis  $3,3357(7)$

$\text{\AA}$  und sind im Mittel  $3,329 \text{ \AA}$  lang, die Zr-Br<sup>a</sup> sind  $2,7950(7) \text{ \AA}$  lang und die Zr-Br<sup>i</sup> reichen von  $2,6691(7) \text{ \AA}$  bis  $2,6834(7) \text{ \AA}$  und haben eine mittlere Länge von  $2,675 \text{ \AA}$ . Ein Vergleich mit  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_6] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  [77] zeigt, dass die Zr-Zr-Bindungen kürzer und die Zr-Br-Bindungen um bis zu  $0,2 \text{ \AA}$  länger sind. Die Verlängerung der Zr-Br-Bindungen kann auf die Größe des Bromidions zurückgeführt werden, welches im Periodensystem eine Periode unter Chlor steht. Durch diese Schwächung der Zr-Br-Bindungen steht mehr Elektronendichte für die Zr-Zr-Bindungen zur Verfügung, die dadurch kürzer werden. Ähnliches kann bei der Verbindung  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_6] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{13,24}\text{I}_{4,76}]$  [77] beobachtet werden. Hier führt der teilweise Austausch der exo-Liganden durch Iod zu einer Verkürzung der Zr-Zr-Abstände um  $0,01 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_6] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ . Da der Austausch nicht komplett ist, sind die entsprechenden Bindungen in der Titelverbindung allerdings deutlich kürzer. Die Zr-I-Bindungen sind noch länger als die Zr-Br-Bindungen, wodurch die Anionen und Kationen weiter auseinander rücken und die Elementarzelle aufgeweitet wird. Durch den gewonnenen Platz sind die Zr-Cl<sup>a</sup>-Bindungen wesentlich länger als bei den reinen Clusterchloriden. Bei einem Vergleich der Titelverbindung mit den von F. Rogel [64, 65] und H. Rohm [77]



**Abbildung 3.21.:** Clusteranion der Titelverbindung. Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.



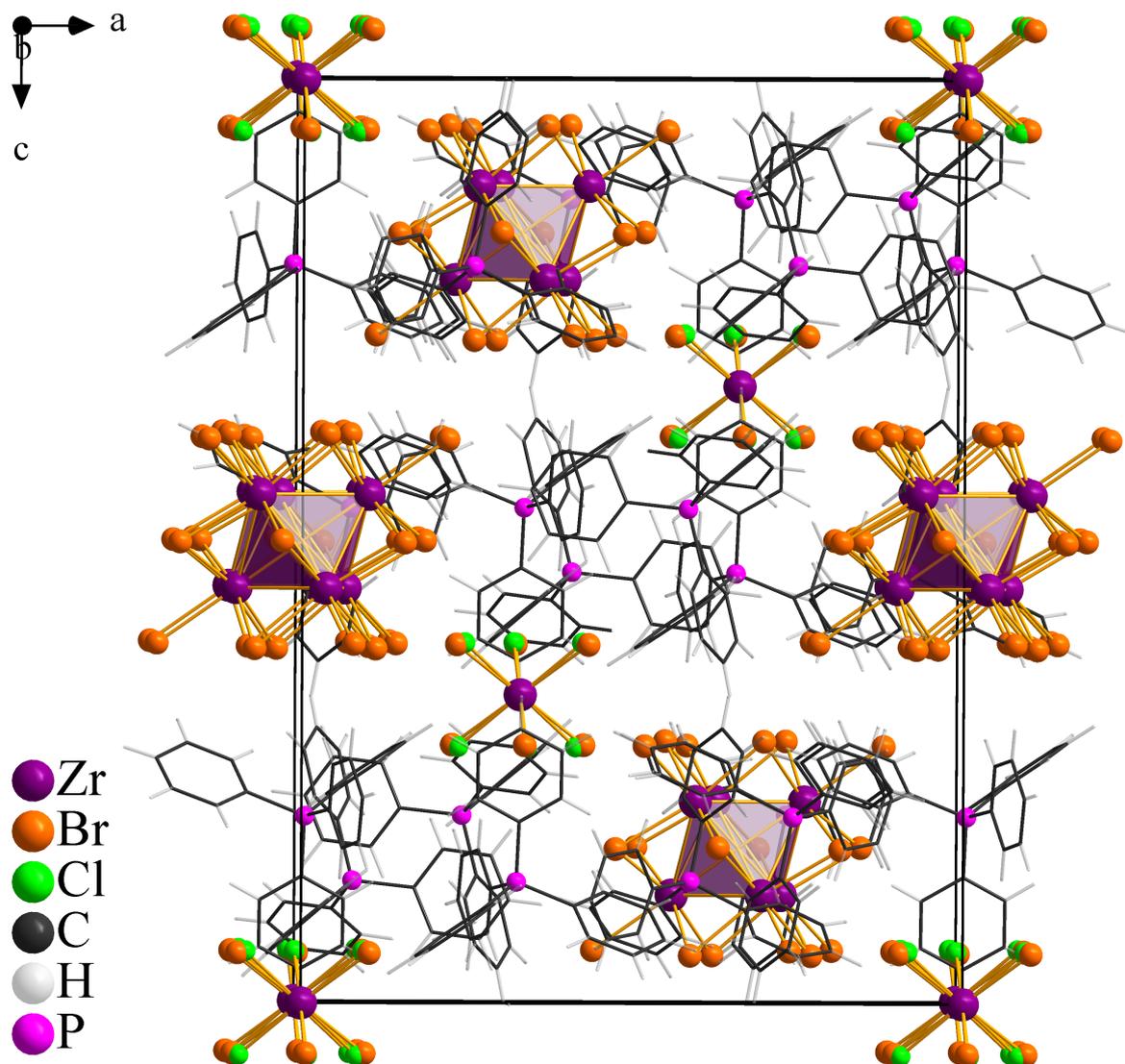
**Abbildung 3.22.:**  $[\text{ZrCl}_{3,42}\text{Br}_{2,58}]^{2-}$ -Anion der Titelverbindung. Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

dargestellten borzentrierten clusterhaltigen Doppelsalzen muss beachtet werden, dass diese 13 CBE enthalten. Die Zr-Zr-Bindungslängen sind dadurch kürzer im Vergleich zu rein chloridhaltigen, kohlenstoffzentrierten Verbindungen, liegen aber in demselben Bereich wie bei der Titelverbindung.

Das zweite Anion der Titelverbindung,  $[\text{ZrCl}_{3,42(5)}\text{Br}_{2,58}]^{2-}$ , ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Die Halogenidoliganden sind oktaedrisch um das zentrale Zr(IV)-Kation angeordnet. Über alle sechs Positionen sind die Chlorido- und Bromidoliganden gleichmäßig mischbesetzt, mit Anteilen von 3,42(5) und 2,58. Während der Festkörpersynthese der Präkursorverbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{15}]$  sind keine chloridhaltigen Verbindungen eingesetzt worden. Erst für die Extraktion in Acetonitril

ist  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  eingesetzt worden. In Lösung bilden sich Gleichgewichte zwischen allen möglichen Modifikationen mit Chlorid, Bromid und Lösemittelmolekülen als Liganden, wobei die Anteile dieser Modifikationen von den Konzentrationen abhängen. Die Verbindung, welche die größte Gitterenergie liefert, kristallisiert dann aus.

Der Zr-Cl-Abstand dieses Anions beträgt  $2,46(3) \text{ \AA}$  und befindet sich in guter Übereinstimmung mit den von H. Rohm und A. Bernsdorf gefundenen Abständen von  $2,4642(6) \text{ \AA}$  bis  $2,480(2) \text{ \AA}$  in den  $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ -Anionen ihrer Verbindungen. Durch die Matrixeffekte, die durch die Cluster und die Kationen entstehen, sind diese Bindungen, verglichen mit nicht-clusterhaltigen Vergleichsverbindungen wie  $\text{Rb}_2[\text{ZrCl}_6]$  ( $2,443 \text{ \AA}$ ) [129, 130], deutlich größer. Der Zr-Br-Abstand ist mit  $2,615(15) \text{ \AA}$  erwartungsgemäß deutlich größer und stimmt gut mit entsprechenden Bindungen von bereits bekannten Verbindungen wie  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrBr}_6] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Br}_{18}]$  ( $2,6017(6) \text{ \AA}$ ) [76] überein. Der Austausch von Brom gegen Chlor scheint hier kaum Einfluss auf die Bindungslängen zu haben. Die Abweichungen kommen hauptsächlich zustande durch die Messtemperatur von  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  und durch die Matrixeffekte, die durch die Cluster und die Kationen entstehen. Die Anionen befinden sich auf den entlang der kristallographischen c-Achse verlaufenden dreizähligen Drehachsen. Außerdem liegt das zentrale Zirkoniumatom auf einem Inversionszentrum. Innerhalb des Anions sind daher alle Zr-Cl- und Zr-Br-Bindungen gleich lang. Beim Betrachten der Winkel zeigt sich jedoch, dass das Anion entlang der Drehachse leicht gestaucht ist. Die Cl-Zr-Cl- ( $86,6^\circ$  und  $93,4^\circ$ ) und Br-Zr-Br-Winkel ( $87,8^\circ$  und  $92,3^\circ$ ) sind sich sehr ähnlich, wobei die Streuung der Cl-Zr-Cl-Winkel größer ist.

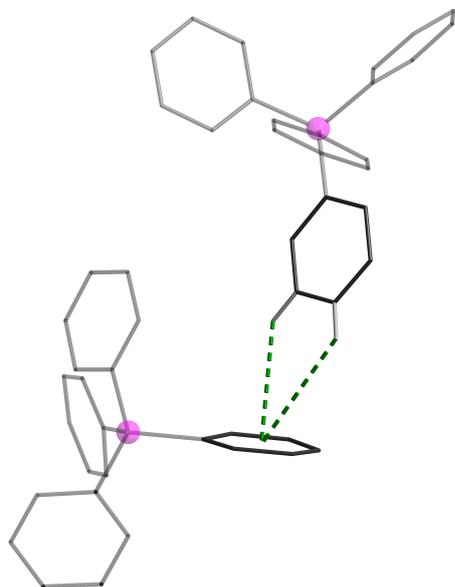


**Abbildung 3.23.:** Elementarzelle der Titelverbindung. Ansicht entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Die Elementarzelle der Titelverbindung ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Die  $[\text{ZrCl}_{3,42(5)}\text{Br}_{2,58}]^{2-}$ -Anionen befinden sich auf den Ecken und den rhomboedrischen Zentrierungen. Die Struktur lässt sich also von einer hexagonal-dichtesten Packung der  $[\text{ZrCl}_{3,42(5)}\text{Br}_{2,58}]^{2-}$ -Anionen ableiten. Die Clusteranionen befinden sich auf den *c*-Kanten und auf einem Viertel der Tetraederlücken. Die Kationen befinden sich in den Zwischenräumen und lagern sich zu Paaren mit einem P-P-Abstand von 8,654(3) Å zusammen. Wie aus den Positionen der Clusteranionen in Abbildung 3.23 ersichtlich wird, bildet die Titelverbindung eine Schichtstruktur mit einer ABC-Schichtabfolge aus.

Die weiter oben beschriebenen Unterschiede bei Verbindungen mit verschiedenen Ha-

logeniden haben auch Auswirkungen auf die Größe der Elementarzelle. Rein chloridhaltige Verbindungen weisen die kleinsten Elementarzellen auf, verglichen mit Verbindungen,



**Abbildung 3.24.:** CH- $\pi$ -Stapel Wechselwirkung innerhalb eine Schicht.

die schwerere Halogenide beinhalten. Im Vergleich mit den bereits bekannten bor- und wasserstoffzentrierten Clusterverbindungen  $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrBr}_6] \cdot (\text{PPh}_4)_4 - [(\text{Zr}_6\text{Y})\text{Br}_{18}]$  (mit  $\text{Y} = \text{B}$  und  $\text{H}_5$ ) von H. Rohm [77] und L. Chen [100] zeigen sich nur Unterschiede durch die niedrigere Messtemperatur, bei der die Titelverbindung gemessen worden ist.

Die hohe Anzahl an Phenylgruppen in der Elementarzelle macht die Ausbildung von  $\pi$ - $\pi$ - oder CH- $\pi$ -Stapelwechselwirkungen sehr wahrscheinlich. Da die Phenylgruppen um das zentrale Phosphoratom aber in ihrem Rotationsvermögen sehr eingeschränkt sind, sind die von den wechselwirkenden Phenylgruppen aufgespannten Ebenen sehr stark gegeneinander gekippt. Exemplarisch ist eine CH- $\pi$ -Stapelwechselwirkung in Abbildung 3.24 dargestellt. Das in der Abbildung dargestellte Kationenpaar kann innerhalb einer Schicht gefunden werden.

Die CH-Mittelpunkt-Abstände sind mit  $3,0274(1) \text{ \AA}$  und  $3,2726(1) \text{ \AA}$  relativ kurz [131]. Der Winkel der durch die beiden Phenylgruppen aufgespannten Ebenen ist  $75,5^\circ$  groß und weicht damit deutlich von den optimalen  $90^\circ$  ab. Bei einer näheren Betrachtung der anderen Phenylgruppen lassen sich noch mehr CH- $\pi$ -Stapelwechselwirkungen finden, deren Abstände ähnlich lang sind wie die in dem Beispiel. Durch diese Wechselwirkungen sind die Kationen zu Paaren innerhalb der Schichten zusammengelagert mit einem P-P-Abstand von ca.  $8,654(3) \text{ \AA}$ . Auch zwischen Kationen benachbarter Schichten bilden sich CH- $\pi$ -Stapelwechselwirkungen aus. Eine der stärksten hat einen sehr kurzen CH-Mittelpunkt-Abstand von  $2,6642(1) \text{ \AA}$  und ist mit  $56,8^\circ$  sehr stark gewinkelt. Da sich die beiden Kationen, die diese Wechselwirkung ausbilden, in unterschiedlichen Schichten befinden, ist der P-P-Abstand mit  $9,387 \text{ \AA}$  entsprechend groß.

### 3.1.3. Borzentrierte $\text{Zr}_6$ -Clusterchloride

#### Cluster-Harvesting

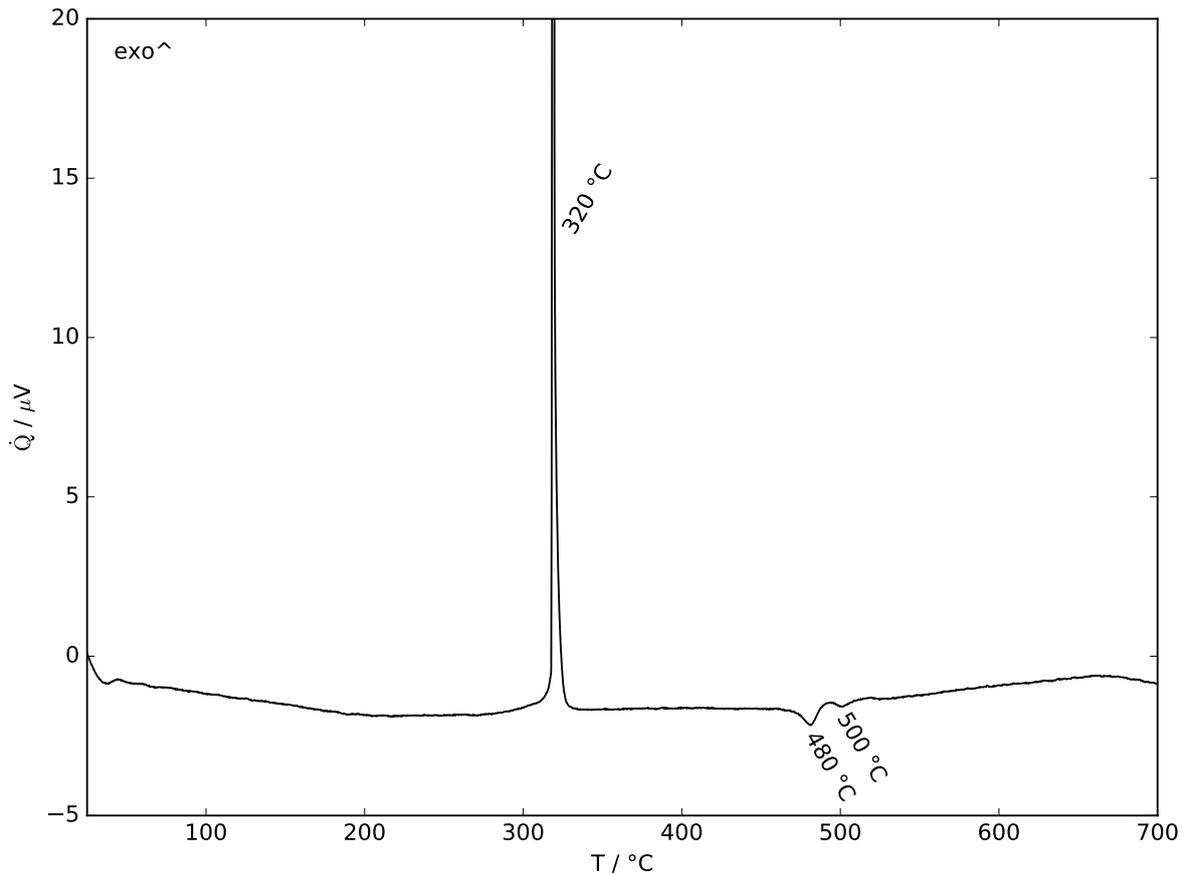
Wie auch kohlenstoffzentrierte  $\text{Zr}_6$ -Cluster sind borzentrierte Cluster in der Literatur gut beschrieben [38, 39, 43, 45, 46, 55, 57, 58, 60, 61, 86, 134]. Einige dieser Verbindungen wie

der Cluster  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  zeichnen sich durch ihre vergleichsweise gute Zugänglichkeit aus.  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  ist zudem sehr gut in polaren organischen Lösemitteln löslich. Da das Isotop  $^{11}B$  NMR-aktiv ist und mit 80,1 % Anteil sehr häufig vorkommt, steht mit der  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie eine einfache und schnelle analytische Methode neben der Röntgenbeugung zur Verfügung, mit der sich borzentrierte Cluster auch in Lösung untersuchen lassen. Die Signale der als Interstitial eingelagerten Boratome weisen eine chemische Verschiebung zwischen 200 ppm und 300 ppm auf und lassen sich dadurch von vielen Borverbindungen eindeutig unterscheiden. Verglichen mit kohlenstoffzentrierten Clustern ist die Lösungsmittelchemie von borzentrierten Clustern daher besser untersucht [64–67, 71, 72, 74–82, 91, 135].

In diesem Abschnitt soll die Bildung des Clusters  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  näher untersucht werden. Die Verbindung wurde bereits 1988 von R. P. Ziebarth und J.D. Corbett synthetisiert [43]. Ihre Struktur ist der von  $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$  sehr ähnlich; in beiden Strukturen sind die Clusterkerne über jeweils sechs a-a-Brücken mit benachbarten Clusterkernen verknüpft. Der Cluster wurde aus einem stöchiometrischen Gemisch aus elementarem Zirkonium,  $ZrCl_4$ , KCl und elementarem Bor bei 850 °C synthetisiert. Nach 29 Tagen erhält man das Produkt mit 95 % Ausbeute [43]. Aus den bereits in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Gründen wurde das Oxidationsmittel,  $ZrCl_4$ , durch  $PbCl_2$  ausgetauscht. Ein Reaktionsgemisch mit der Zusammensetzung 12 Zr/ 13  $PbCl_2$ / 2 B/ 4 KCl wurde mittels DSC untersucht. Das zugehörige Thermogramm ist in Abbildung 3.25 dargestellt.

Im Thermogramm des Systems 12 Zr/ 13  $PbCl_2$ / 2 B/ 4 KCl lassen sich drei Signale beobachten: ein exothermes, sehr intensives bei 320 °C und zwei dicht beieinander liegende, schwach endotherme Signale bei 480 °C und bei 500 °C. Ein Blick in das Phasendiagramm des Systems K-Pb-Cl zeigt, dass der Schmelzpunkt des Reaktionsgemisches bei 420 °C liegt [127]. Das Thermogramm ist infolgedessen dem des Reaktionsgemisches des Systems 36 Zr/ 39  $PbCl_2$ /  $C_6Cl_6$ / 6 KCl aus Abschnitt 3.1.2 sehr ähnlich. So lässt sich bei beiden Thermogrammen ein sehr intensives, exothermes Signal im Bereich von 300 °C - 400 °C und ein endothermes Signal um 480 °C beobachten. Durch die unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzung ergeben sich darüber hinaus einige Unterschiede. Das Signal im Thermogramm des Systems 36 Zr/ 39  $PbCl_2$ /  $C_6Cl_6$ / 6 KCl bei 216 °C fehlt wie erwartet, da keine Edukte mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 320 °C eingesetzt worden sind. Das in beiden Thermogrammen zu beobachtende stark exotherme Signal befindet sich bei  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  bei einer ca. 65 °C tieferen Temperatur, während das endotherme Signal um 5 °C zu höheren Temperaturen verschoben ist. Das einzige, nicht beim Erhitzen des Systems 36 Zr/ 39  $PbCl_2$ /  $C_6Cl_6$ / 6 KCl zu beobachtende Signal, ist das bei 500 °C.

Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, wurden bei den gefundenen Temperaturen Reaktionen

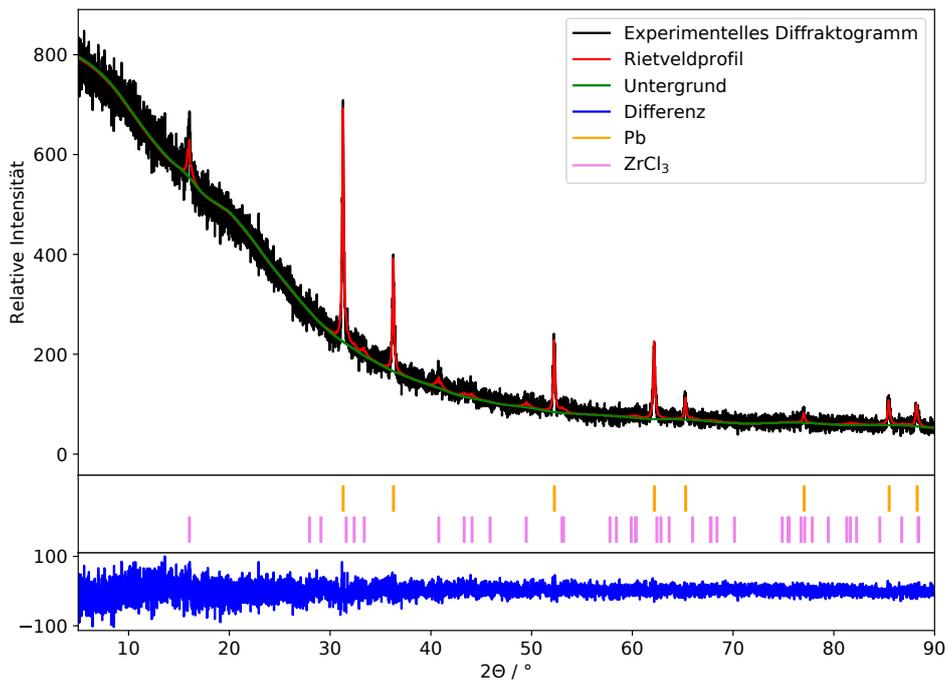


**Abbildung 3.25.:** Thermogramm des Systems 12 Zr/ 13 PbCl<sub>2</sub>/ 2 B/ 4 KCl.

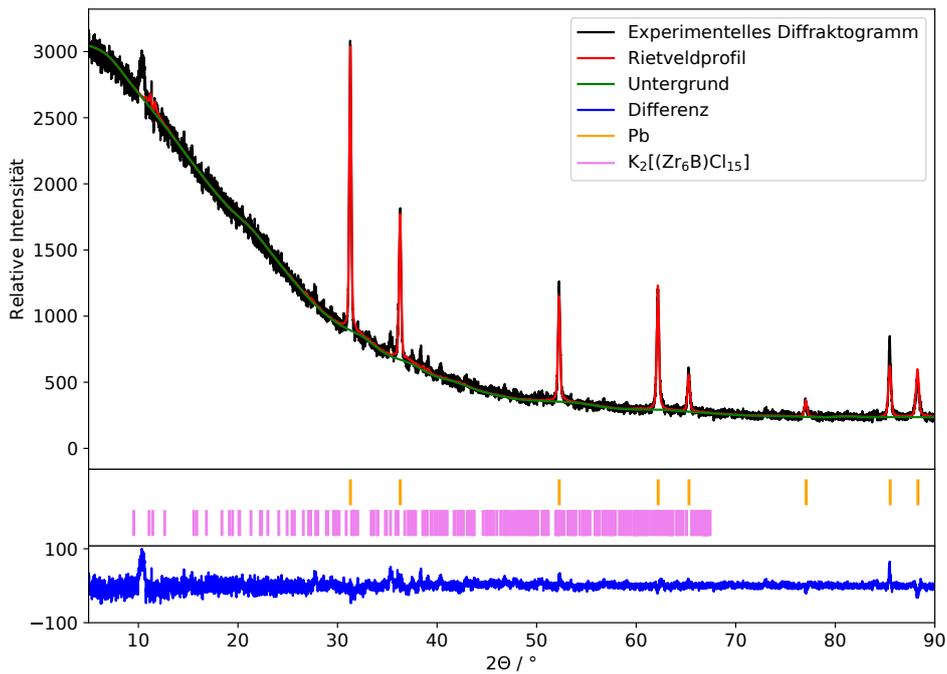
durchgeführt. Die Produkte wurden pulverdiffraktometrisch untersucht; die zugehörigen Diffraktogramme sind in den Abbildungen 3.26 und 3.27 dargestellt. Bei dem Signal bei 500 °C handelt es sich wahrscheinlich um eine Phasenumwandlung oder Umlagerung; es lassen sich im Diffraktogramm keine Änderungen beobachten gegenüber der Reaktion bei 480 °C.

Wie zu erwarten, lässt sich bei allen Diffraktogrammen elementares Blei nachweisen. Ähnlich wie bei dem System 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl in Abschnitt 3.1.2 lässt sich bei der Reaktion bei 320 °C die Oxidation von Zirkonium zur ZrCl<sub>3</sub> durch PbCl<sub>2</sub> beobachten. Da der Schmelzpunkt des Gemisches aus PbCl<sub>2</sub> und KCl deutlich tiefer liegt als der Schmelzpunkt des Gemisches der Zusammensetzung des Systems 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl, kann die Reaktion entsprechend früher einsetzen. Durch die Reaktion wird das gesamte PbCl<sub>2</sub> aufgebraucht, wodurch kein Signal bei 420 °C vorhanden ist, das dem Schmelzpunkt des eingesetzten Gemisches aus PbCl<sub>2</sub> und KCl zugeordnet werden kann. Im Gegensatz zu kohlenstoffzentrierten Clustern lassen sich bereits bei 480 °C Signale beobachten, die auf das Vorhandensein weiterer, wahrscheinlich clusterhaltiger Phasen hindeuten. Allerdings sind diese nicht ausreichend um

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 3.26.:** Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes einer Reaktion des Systems 12 Zr/ 13 PbCl<sub>2</sub>/ 2 B/ 4 KCl bei 320 °C.



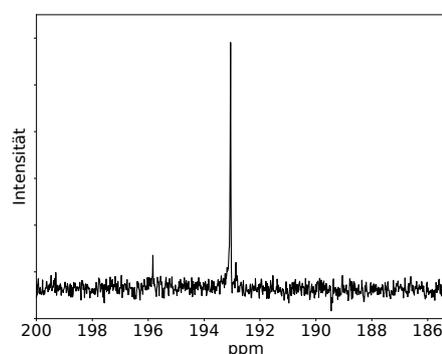
**Abbildung 3.27.:** Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes einer Reaktion des Systems 12 Zr/ 13 PbCl<sub>2</sub>/ 2 B/ 4 KCl bei 480 °C

die gebildeten Phasen zu identifizieren. Die gebildeten  $Zr_6$ -haltigen Phasen lassen sich hier mit der Formel  $K_m[(Zr_6B)Cl_{12+n}]$  mit  $m = 0 - 5$  und  $n = 0 - 6$  zusammenfassen.

Die Kristallinität des Produktes der Reaktion bei 480 °C ist zwar deutlich besser als die des Produktes der entsprechenden Reaktion kohlenstoffzentrierter Cluster, der eindeutige Nachweis der Bildung hexanuklearer Cluster ist auf diesem Wege aber nicht möglich. Der Nachweis von  $Zr_6$ -Clustern ist in analoger Weise zum System 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl über die Extraktion in organischen Lösemitteln erfolgt. Die Isolierung einer  $[(Zr_6C)Cl_{14}(MeCN)_4]$ -äquivalenten Verbindung ist dabei auch bei Reaktionen, die für zwei Wochen getempert worden sind, nicht gelungen. Erst durch die Zugabe eines Extraktionsmittels wie  $NEt_4Cl$ , in einem mindestens 50-fachen Überschuss, lassen sich  $Zr_6$ -haltige Cluster isolieren. Bei Zugabe von  $NEt_4Cl$  bildet sich der Cluster  $(NEt_4)_4[(Zr_6B)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  [68] und bei  $PPh_3EtCl$  die Verbindung  $(PPh_3Et)_4[(Zr_6B)Cl_{18}]$ .

Die Verbindung  $(NEt_4)_4[(Zr_6B)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  dient als erster Nachweis, dass sich hexanukleare  $Zr_6$ -Cluster unter diesen Bedingungen bilden können. Erfolgt die Kristallisation durch das Eindiffundieren von Ethanol über die Gasphase, ergibt die Verbindung Ausbeuten von ca. 30 %. Mit einem internen *R*-Wert von 4 % und einem *R*<sub>1</sub>-Wert von 3,7 % ist das Vorhandensein von Bor als Interstitialatom relativ sicher. Das Zugewesen schwererer Elemente wie z.B. Silizium oder Eisen kann damit ausgeschlossen werden. Vor allem im späteren Verlauf dieser Arbeit sind für die Synthese der Ausgangsverbindungen Edstahlampullen verwendet worden. Es besteht

somit die Möglichkeit, dass ein Teil der Cluster durch Reaktionen mit dem Ampullenmaterial oder Verunreinigungen durch Kohlenstoff zentriert wird. Kohlenstoff und Bor sind kristallographisch kaum voneinander zu unterscheiden. Aus diesem Grund ist von einer Lösung von  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  in Acetonitril ein <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum aufgenommen worden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich gezeigt hat, dass sich die Verbindung  $(NEt_4)_4[(Zr_6B)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  nicht zur Untersuchung durch NMR eignet, da sie bereits nach kurzer Zeit im NMR-Rohr auskristallisiert. Die Verbindung  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  ist allerdings nicht sehr gut in Acetonitril löslich, wodurch die Signale konzentrationsbedingt geringe Intensitäten aufweisen. Der Ausschnitt aus dem <sup>11</sup>B-Spektrum, in dem das Signal des interstitialen Bors dargestellt ist, ist in Abbildung 3.28 zu sehen. Im NMR-Spektrum ist ein größeres bei ca. 193 ppm und ein kleineres Signal bei 196 ppm zu sehen. Sie befinden sich in einem für borzentrierte hexanukleare Zirkoniumcluster



**Abbildung 3.28.:** Ausschnitt aus dem <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum der Verbindung  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  gelöst in Acetonitril.

üblichen Bereich [67, 75, 79, 81, 82, 91, 134]. Beim Auflösen kommt es zum Austausch der exo-Liganden durch Lösemittelmoleküle. Die gebildeten Verbindungen lassen sich über die Formel  $[(Zr_6B)Cl_{12}Cl_{6-n}L_{n+6}]^{n-5}$ , mit  $L = Cl^-$  und MeCN und  $n = 0 - 6$ , zusammenfassen. Aufgrund der Geometrie der Cluster sind insgesamt zehn Isomere möglich, die in Lösung vorkommen können. Die Intensitätsverteilung entspricht dem Anteil der einzelnen Isomere. Eine genaue Auswertung und die damit verbundene Identifizierung der vorkommenden Isomere ist von J. D. Harris und T. Hughbanks durchgeführt worden [69] und soll an dieser Stelle nicht wiederholt werden.

Wie auch bei den in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen kohlenstoffzentrierten Clustern bestimmt das Ampullenmaterial die Reaktionsbedingungen, mit der die Synthese durchgeführt wird. Zwischen dem Reaktionsgemisch und dem Ampullenmaterial kommt es zu Nebenreaktionen, deren Geschwindigkeit entscheidend von der Reaktionstemperatur abhängt. Ist die Temperatur tief genug, können auch Materialien verwendet werden, mit denen Zirkonium bei höheren Temperaturen sehr schnell sehr stabile Phasen bildet, ohne dass es zu einem merklichen Angriff der Ampullenwand kommt. Es zeigt sich, dass auch bei borzentrierten Systemen bei Reaktionstemperaturen und -zeiten von 490 °C und drei Tagen prinzipiell Quarzglas- und Edelstahllampullen eingesetzt werden können. Jedoch ist eine Passivierung der Quarzoberfläche durch pyrolytische Abscheidung von z.B. Bor, ähnlich wie bei kohlenstoffhaltigen Systemen, nicht möglich. Bei der Verwendung von Quarzampullen kommt es daher zur Bildung größerer Mengen von Nebenprodukten und zu einem sichtbaren Angriff des Quarzglases. Bei der Verwendung von Edelstahl kommt es zwar auch zu Nebenreaktionen, die aber so langsam ablaufen, dass bei einer Reaktionszeit von wenigen Tagen keine Nebenprodukte nachweisbar sind. Bei der Verwendung von Edelstahllampullen von 5 cm Länge und 1 cm Durchmesser können bis zu vier Gramm Edukt pro Ampulle umgesetzt werden.

#### **Die Kristallstruktur von $(NEt_4)_4[(Zr_6B)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$**

Die Titelverbindung, in trikliner Modifikation, ist bereits durch die Arbeiten von Y. Tian und T. Hughbanks bekannt [68]. Im Rahmen dieser Arbeit dient sie als Nachweis, dass sich bereits bei relativ tiefen Temperaturen der Cluster  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  bildet und in größeren Mengen isoliert werden kann. Somit soll die Struktur hier noch einmal beschrieben werden.

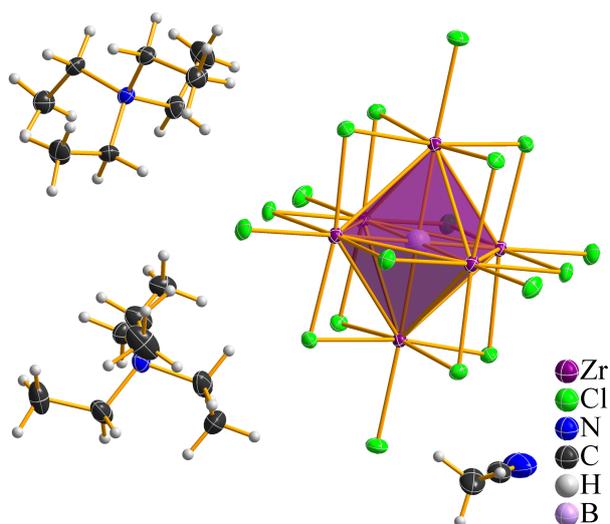
Die Synthese geschieht analog zu den kohlenstoffzentrierten Verbindungen, die in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurden. Die Präkursor-Verbindung  $K_2[(Zr_6B)Cl_{15}]$  wird zusammen mit einem großen Überschuss  $NEt_4Cl$  in Acetonitril gelöst. Bereits nach wenigen Stunden bei 80 °C bildet sich eine tiefrote Lösung, aus der man durch das Eindiffundieren von Ethanol über die Gasphase die Titelverbindung in Form großer roter Kristalle erhält. Sie kristallisiert in der

monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellkonstanten  $a = 12,9272(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,1900(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,5509(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 104,628(1)^\circ$ . Die Elementarzelle hat ein Volumen von  $V = 3390,5(2) \text{ \AA}^3$ . Da Y. Tian und T. Hughbanks die Struktur von  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  als triklin publiziert haben, handelt es sich nach den vorliegenden Daten um eine andere, bisher nicht publizierte Modifikation, deren Elementarzelle etwa dreimal so groß ist wie die der triklinen Modifikation.

Die Verbindung besteht aus  $[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Clusteranionen und vier Kationen pro Cluster. Zusätzlich befinden sich in der Struktur noch zwei ko-kristalline Lösemittelmoleküle.

Pro Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten vorhanden. Die Verbindung ist isostrukturell zu den in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12}\text{X}_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ . Die Zr-Zr-Abstände reichen von  $3,2922(3) \text{ \AA}$  bis  $3,3286(3) \text{ \AA}$  und sind im Mittel  $3,312 \text{ \AA}$  lang. Die Zr-Cl<sup>a</sup>- und Zr-Cl<sup>i</sup>-Bindungslängen reichen von  $2,5693(7) \text{ \AA}$  bis  $2,5814(7) \text{ \AA}$ , bzw. von  $2,5309(7) \text{ \AA}$  bis  $2,5507(6) \text{ \AA}$ , und die mittleren Bindungslängen sind  $2,574 \text{ \AA}$  bzw.  $2,544 \text{ \AA}$ . Durch die niedrigere Messtemperatur der Titelverbindung sind die ermittelten Bindungslängen erwartungsgemäß etwas kürzer als in der Literatur beschrieben, abgesehen davon weichen sie aber kaum voneinander ab.

Das Anionen/ Kationen-Verhältnis und die Zr-Zr-Bindungslängen deuten auf eine Verbindung mit 13 CBE hin. Da es sich bei der Präkursor-Verbindung um eine 14 CBE Verbindung handelt, muss es während der Auflösung oder bei der Bildung der Titelverbindung zur Oxidation gekommen sein. In Frage kommende Oxidationsmittel konnten jedoch nicht identifiziert werden. Möglich sind Wasser- oder Sauerstoffreste im Lösemittel oder andere reduzierte Zirkoniumspezies. Allerdings kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass in dem Präkursorcluster bereits größere Mengen an Clusterverbindungen mit 13 CBE vorgebildet sind, da der Präkursor amorphe Anteile enthält. Die Oxidation bewirkt, dass weniger Elektronen für die Zr-Zr-Bindungslängen zur Verfügung stehen, welche, verglichen mit den 14 CBE-Verbindungen in Abschnitt 3.1.2, um  $0,07 \text{ \AA}$  länger sind. Auf die Zr-Cl<sup>a</sup>- und Zr-Cl<sup>i</sup>-Bindungen sind diese Auswirkungen aber sehr gering und im Mittel nur um  $0,01 \text{ \AA}$  kürzer.



**Abbildung 3.29.:** Clusteranion, zwei Kationen und ein ko-kristallines Lösemittelmolekül der Titelverbindung. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

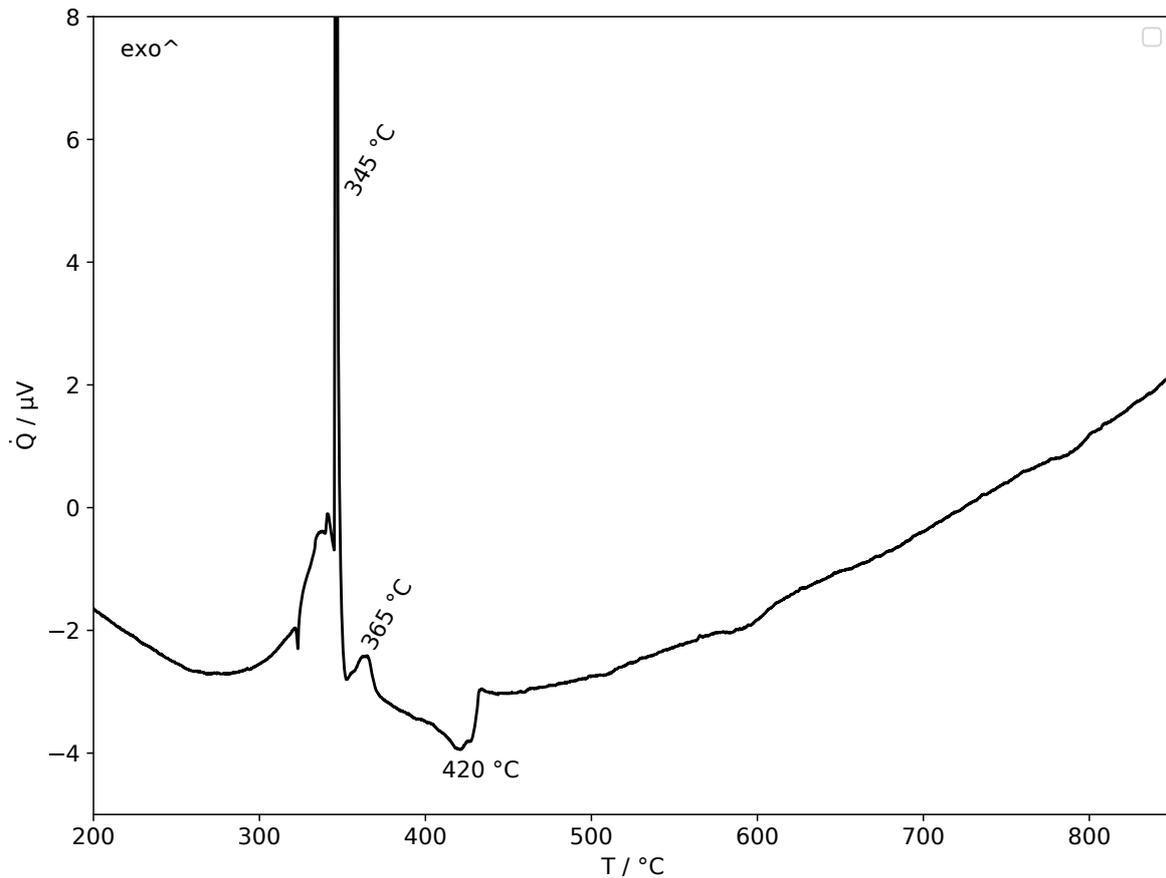
Wie bereits erwähnt, ist die Titelverbindung isostrukturell zu den Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_4-[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12}\text{X}_6] \cdot 2 \text{MeCN}$  ( $L = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ ). Die Clusteranionen befinden sich sowohl auf den Kanten als auch im Zentrum der Elementarzelle. Da das Anion im Zentrum eine andere Orientierung aufweist, ist die Elementarzelle aber primitiv. In der von Y. Tian und T. Hughbanks publizierten Struktur weisen alle Clusteranionen die selbe Orientierung auf [68]. Die Struktur lässt sich von einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung von Clusteranionen ableiten, in deren Tetraederlücken sich die Kationen befinden. Durch die daraus resultierende Aufweitung des Gitters ist die Packung nicht mehr optimal und durch die Wechselwirkungen der Kationen untereinander ist die Symmetrie herabgesetzt.

#### 3.1.4. Stickstoffzentrierte $\text{Zr}_6$ -Clusterchloride

##### Cluster-Harvesting

In diesem Abschnitt wird das System  $10 \text{Zr}/ 15 \text{PbCl}_2/ 2 \text{ZrN}$  untersucht. Die Zielverbindung dieses Gemisches ist der Cluster  $[\text{Zr}_6\text{N}]\text{Cl}_{15}$ . Die Verbindung  $[(\text{Zr}_6\text{N})\text{Cl}_{15}]$  ist festkörperchemisch gut untersucht [44] und wurde auch erfolgreich als Präkursor für verschiedene lösemittelbasierte Umsetzungen eingesetzt [69, 73]. Da Stickstoff ein Elektron mehr besitzt als Kohlenstoff, muss für den  $\text{Zr}_6$ -Cluster mit 15 Chloridoliganden keine Kationenquelle zugegeben werden, um einen 14 CBE-Cluster zu erhalten. In dieser Reaktion kann dadurch die Bildung einer Salzschnmelze von  $\text{PbCl}_2$  mit Alkalimetallsalzen nicht ausgenutzt werden. Die eingesetzte Interstitialquelle  $\text{ZrN}$  ist ein Hartstoff mit einem Schmelzpunkt von  $2980 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es kann also erwartet werden, dass die Bildung von Clustern erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Die Oxidationsstufe von Zirkonium in  $\text{ZrN}$  ist, wie in der Zielverbindung, bereits +III. Das vom System  $10 \text{Zr}/ 15 \text{PbCl}_2/ 2 \text{ZrN}$  gemessene Thermogramm ist in Abbildung 3.30 dargestellt.

Das Thermogramm zeigt drei eindeutig als solche zu erkennende Signale: Ein extrem stark exothermes bei  $345 \text{ }^\circ\text{C}$ , gefolgt von einem wesentlich schwächeren, exothermen Signal bei  $365 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem stark endothermen Signal bei  $420 \text{ }^\circ\text{C}$ . Außerdem lässt sich noch ein endothermes, aber sehr breites Signal bei etwa  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachten, welches allerdings kaum vom Untergrund zu unterscheiden ist. Auch hier wurden bei den gefundenen Temperaturen Kristallisationsversuche durchgeführt, deren Produkte pulverdiffraktometrisch untersucht worden sind. In dem Bereich von  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  beginnt bereits die Oxidation von Zirkonium zu  $\text{ZrCl}_3$ . Des Weiteren lässt sich hier die Interstitialquelle nachweisen. Diese kann auch bei dem extrem exothermen Signal bei  $345 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Die Intensitäten der Reflexe sind hier, verglichen mit den bei niedrigeren Temperaturen durchgeführten Reaktionen, wesentlich besser. Bei beiden lassen sich noch Reflexe einer weiteren Phase beobachten, deren Reflexpo-



**Abbildung 3.30.:** Thermogramm des Systems 10 Zr/ 15 PbCl<sub>2</sub>/ 2 ZrN.

sitionen relativ gut zu einer zu Cs<sub>2</sub>[PbCl<sub>6</sub>] isostrukturellen Verbindung passen. Aufgrund der Stabilität von Zirkoniumverbindungen in der Oxidationsstufe +IV könnte es sich hier um eine Verbindung wie Pb[ZrCl<sub>6</sub>] handeln. Bei dem Signal bei 365 °C können neben elementarem Blei überraschenderweise größere Anteile von PbCl<sub>2</sub> im Diffraktogramm identifiziert werden. Im Diffraktogramm lassen sich einige weitere Reflexe beobachten, die man nicht diesen beiden Phasen zuordnen kann. Ihre Positionen und ihre Intensitätsverteilung deuten auf die Bildung der Verbindungen ZrCl<sub>2</sub> oder ZrCl hin. Im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen kommt es hier wieder zu einer Rückreaktion zwischen Blei und ZrCl<sub>3</sub> zu PbCl<sub>2</sub> und ZrCl<sub>2</sub> und ZrCl. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht dieser Reaktion wieder Richtung ZrCl<sub>3</sub>. Bei 420 °C können im Diffraktogramm elementares Blei und ZrCl<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Bei der weiteren Erhöhung der Temperatur können schließlich auch Zr<sub>6</sub>-clusterhaltige Phasen beobachtet werden; bei einer Reaktion bei 675 °C ist dies die Zielverbindung [(Zr<sub>6</sub>N)Cl<sub>15</sub>]. Ab 420 °C sind im Diffraktogramm eine Reihe nicht identifizierbarer Reflexe vorhanden, die sich immer an denselben Positionen befinden. Aufgrund

der hohen Elektronendichte und der hohen Symmetrie der  $Zr_6$ -Clusterkerne kann bei amorphen Phasen trotz fehlender Fernordnung eine Beugung von Röntgenstrahlung auftreten [29]. Da bei diesem Reaktionsschritt wenig Gitterenergie durch das Kristallisieren der clusterhaltigen Phase frei wird, ist das zugehörige Signal endotherm. Erst bei hohen Temperaturen wird von dem für die Identifizierung der vorhandenen Phasen verwendeten Programm Match! [136] und einer Datenbank die Phase  $[Nb_6Cl_{14}]$  vorgeschlagen. Da sich festkörperchemisch synthetisierte  $Zr_6$ - und  $Nb_6$ -Cluster oft isostrukturell verhalten, könnte dies ein Indiz für die Bildung einer Clusterverbindung wie  $[(Zr_6N)Cl_{14}]$  sein. Leider kristallisiert diese Phase bei diesen relativ tiefen Temperaturen nicht gut genug, um eine genau Identifizierung zu ermöglichen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Reaktion ähnlich wie bei kohlenstoff- und borhaltigen Systemen mit der Redoxreaktion zwischen Zirkonium und  $PbCl_2$  beginnt. Da der stöchiometrische Anteil an  $PbCl_2$  höher ist als bei den anderen Reaktionen, reagiert ein Teil des entstandenen  $ZrCl_3$  weiter zu Zr(IV)-haltigen Verbindungen, bei denen der Hauptanteil wahrscheinlich  $Pb[ZrCl_6]$  ausmacht. Diese Verbindungen stehen in einem Gleichgewicht zueinander, das bei einer Temperatur von 365 °C auf Seiten von  $PbCl_2$  und Zirkoniumverbindungen mit einer Oxidationsstufe kleiner drei liegt. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 420 °C liegt das Gleichgewicht wieder auf Seiten von Blei und  $ZrCl_3$ , wobei Anzeichen zu sehen sind, dass clusterhaltige Phasen, möglicherweise  $[(Zr_6N)Cl_{14}]$ , in amorpher Form vorliegen. Erst ab 675 °C kann die Zielverbindung nachgewiesen werden.

Da auch bei dieser Reaktion Anzeichen für eine Bildung von  $Zr_6$ -haltigen Clustern zu sehen sind, wurden lösemittelbasierte Extraktionsversuche durchgeführt. Bei Festkörperreaktionen bei einer Temperatur von 420 °C konnten keine  $Zr_6$ -haltigen Phasen nachgewiesen werden. Wird die Temperatur allerdings, wie bei den in den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 untersuchten Reaktionen, auf 490 °C angehoben, können auch hier nach einer Reaktionszeit von vier Tagen  $Zr_6$ -haltige Cluster nachgewiesen werden. Aus einer Lösung von  $[(Zr_6N)Cl_{15}]$  mit einem hohen Überschuss von  $NEt_4Cl$  in Acetonitril kann durch das Abdampfen des Lösungsmittels die Verbindung  $(NEt_4)_4[(Zr_6N)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  isoliert werden. Die Verbindung ist isostrukturell zu den in dieser Arbeit und teilweise auch zu denen in der Literatur beschriebenen Verbindungen  $(NEt_4)_4[(Zr_6Y)Cl_{12}L_6] \cdot 2 MeCN$  (mit  $Y = C$  und  $L = Cl$  und  $Br$ , und mit  $Y = B$  und  $L = Cl$ ). Im Gegensatz zu diesen ist die stickstoffzentrierte Verbindung noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Eine ausführliche Diskussion der Struktur wird in Abschnitt 3.1.4 durchgeführt werden. Die Isolierung der Verbindung  $(NEt_4)_4[(Zr_6N)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  ist der Nachweis, dass auch hier bei tiefen Temperaturen  $Zr_6$ -Cluster gebildet werden können. Bei der eingesetzten Interstitialquelle handelt es sich um einen Hartstoff, der mit einem Schmelzpunkt von 2980 °C sehr stabil ist. Eine Bildung von stickstoffzentrierten  $Zr_6$ -Clustern ist somit erst bei höheren

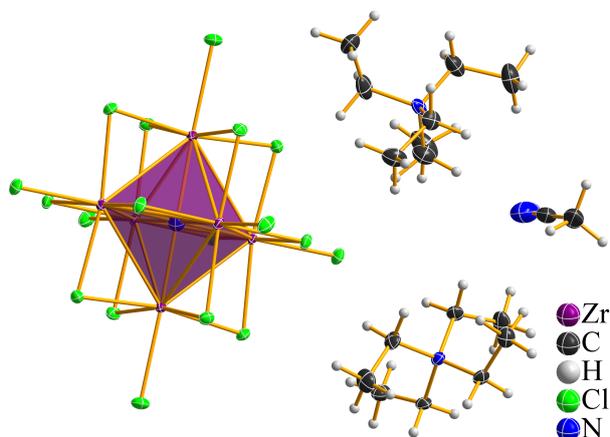
Temperaturen zu erwarten. Bei tieferen Temperaturen verläuft die Bildung von  $Zr_6$ -Clustern daher langsam, wodurch sich von der Verbindung  $(NEt_4)_4[(Zr_6N)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  stets nur wenige Kristalle isolieren lassen. Eine genaue Bestimmung der Ausbeute ist daher nicht möglich, kann jedoch auf kleiner 3 % geschätzt werden.

#### Die Kristallstruktur von $(NEt_4)_4[(Zr_6N)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$

Die Verbindung  $(NEt_4)_4[(Zr_6N)Cl_{18}] \cdot 2 MeCN$  dient im Zusammenhang mit der in Abschnitt 3.1.4 untersuchten Reaktion als Nachweis für die Bildung von stickstoffzentrierten Clustern bei tiefen Temperaturen. Die als Präkursor dienende Verbindung wurde unter Verwendung von Edelstahllampullen aus einer vier Tage dauernden Reaktion des Gemisches 5 Zr/ 7,5  $PbCl_2$ / ZrN bei 490 °C synthetisiert. Die Titelverbindung erhält man durch eine Extraktion in Acetonitril mit einem großen Überschuss von  $NEt_4Cl$ . Da die genaue Zusammensetzung des Präkursors unbekannt ist, kann keine Reaktionsgleichung aufgestellt werden.

Aus dem Anionen-Kationen Verhältnis geht hervor, dass es sich um eine Clusterverbindung mit 15 CBE handelt. Elektrochemische Untersuchungen an der Verbindung  $(PPN)[(Zr_6N)Cl_{18}]$  zeigen, dass sich die 14-CBE-Verbindung reversibel in eine entsprechende 15-CBE-Verbindung überführen lässt [73]. Es ist daher naheliegend, dass auch die Präkursorverbindung aus Clusterverbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt. Die Bildung der Titelverbindung kann daher durch eine Extraktion ohne Redoxprozesse aus den Clusteranteilen geschehen, die 15 CBE enthalten. Bei einer Bildung aus den Anteilen, die 14 CBE enthalten, muss es während der Auflösung oder bei der Kristallisation der Titelverbindung zu einer Reduktion kommen. Als mögliche Redoxpartner kommen sowohl Wasser und Atmosphärenreste im Lösemittel in Frage, wie auch Disproportionierungsreaktionen des Präkursors.

Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellkonstanten  $a = 12,9047(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,1692(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,5083(9) \text{ \AA}$  und  $\beta = 104,722^\circ$ . Dadurch ergibt sich ein Zellvolumen von  $3370,9(3) \text{ \AA}^3$ . Die Titelverbindung ist isostrukturell zu den Verbindungen  $(NEt_4)_4[(Zr_6Y)Cl_{12}X_6] \cdot 2 MeCN$  (mit  $Y = C$  und  $X = Cl$  und  $Br$ , bzw.  $Y = B$  und  $X = Cl$ ).



**Abbildung 3.31.:** Clusteranion, zwei Kationen und ein ko-kristallines Lösemittelmolekül der Titelverbindung. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Wie auch die anderen  $\text{NEt}_4^+$ -haltigen Cluster, besteht die Titelverbindung aus  $[(\text{Zr}_6\text{N})\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Clusteranionen und vier  $\text{NEt}_4^+$ -Kationen pro Cluster. Die Zr-Zr-Abstände in den Anionen reichen von 3,2347(4) Å bis 3,2518(4) Å mit einem Mittelwert von 3,244 Å. Sie sind also deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände in dem 13 CBE-Cluster  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$ , was zu erwarten ist, da durch die höhere Anzahl an Elektronen die Zr-Zr-Bindungen stärker werden. Überraschenderweise unterscheiden sich die Zr-Zr-Abstände von der kohlenstoffzentrierten 14 CBE-Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  aber kaum von denen der Titelverbindung. Zu erwarten ist, dass die Bindungslängen der 14 CBE-Verbindungen zwischen denen der Titelverbindung und der 13 CBE-Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  liegen müssten. Beide Verbindungen unterscheiden sich lediglich in ihrem Interstitialatom. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich, dass bei der Titelverbindung das  $a_{2u}$ -Orbital besetzt wird. Dieses ist energetisch hoch gelegen und Zr- $X^i$ -antibindend. An Zr-Zr-Bindungen ist es nur geringfügig beteiligt [15], wodurch sich dieser Cluster in Hinblick auf die  $M$ - $M$ -Bindungen wie ein 14 CBE-Cluster verhält. Der Zr- $X^i$ -antibindende Charakter des  $a_{2u}$ -Orbitals ist durch die Größe des Clusterkerns jedoch soweit verringert, dass die Auswirkungen auf Zr- $X^i$ -Bindungen sehr gering sind [10, 15]. Die längste Zr- $X^i$ -Bindung ist mit 2,5430(8) Å nur um 0,003 Å größer.

Da die Verbindung isostrukturell zu den anderen  $\text{NEt}_4^+$ -haltigen Clusterverbindungen ist, soll auf eine ausführliche Diskussion von der Lage und der Packung der Cluster und der Kationen in der Elementarzelle verzichtet werden. Es sei aber erwähnt, dass aufgrund der Größenunterschiede der Clustereinheiten das Volumen der Elementarzelle der Titelverbindung, verglichen mit der borzentrierten Verbindung, entsprechend kleiner ist. Verglichen mit der kohlenstoffzentrierten Zelle zeigen sich erwartungsgemäß kaum Unterschiede.

#### 3.1.5. Eisenzentrierte $\text{Zr}_6$ -Clusterchloride

##### Cluster-Harvesting

Die Chemie zentrierter  $\text{Zr}_6$ -Cluster wird stark beeinflusst durch das Interstitialatom. Aufgrund der ähnlichen Bindungsverhältnisse im Cluster sind sich hauptgruppenelementzentrierte  $\text{Zr}_6$ -Cluster immer relativ ähnlich. Nebengruppenmetallzentrierte Cluster weisen eine höhere Anzahl an clusterbasierten Elektronen auf; das Optimum liegt bei 18 CBE statt bei 14 CBE [14, 15]. Entsprechend unterscheiden sie sich in ihren spektroskopischen [135] und elektrochemischen Eigenschaften [81]. Die Strukturen vieler nebengruppenmetallzentrierter  $\text{Zr}_6$ -Clusterverbindungen unterscheiden sich von denen hauptgruppenelementzentrierter Cluster [37, 41, 48, 52]. Sie zeigen ein ähnliches Löslichkeitsverhalten [64–66, 83] und in wässriger Lösung tritt selbst in konzentrierter Säure innerhalb von 30 Minuten Zersetzung ein [80].

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Besonders gut sind in der Literatur eisenzentrierte Cluster beschrieben. Ähnlich wie hauptgruppenelementzentrierte Cluster geschieht die Synthese durch eine Synproportionierungsreaktion von Zirkonium und  $ZrCl_4$ . Als Interstitialquelle dienen in der Regel Fe(II)-Halogenide oder das Metall selbst. Die Reaktionszeiten und -temperaturen liegen üblicherweise über zwei Wochen und über  $800\text{ °C}$  [37, 41, 48, 52].

Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen wurde hier das Oxidationsmittel  $ZrCl_4$  gegen  $PbCl_2$  ausgetauscht. Als Interstitialquelle wurde  $FeCl_2$  verwendet. Untersucht wurde das System  $12\text{ Zr} / 11\text{ PbCl}_2 / 2\text{ FeCl}_2 / 2\text{ KCl}$  mit der Zielverbindung  $K[(Zr_6Fe)Cl_{15}]$ . Das Eduktgemisch weist dasselbe stöchiometrische Verhältnis von  $PbCl_2$  und  $KCl$  auf wie der bereits untersuchte Cluster  $K[(Zr_6C)Cl_{15}]$ . Der Schmelzpunkt der  $PbCl_2/KCl$  Mischung ohne Berücksichtigung des Anteils von  $FeCl_2$  liegt bei  $455\text{ °C}$ . Mit Berücksichtigung des Anteils von  $FeCl_2$  (der Schmelzpunkt einer reinen  $PbCl_2/FeCl_2$ -Mischung liegt bei ungefähr  $475\text{ °C}$  [137]) sollte der Schmelzpunkt noch tiefer liegen. Das Thermogramm des Systems  $6\text{ Zr} / 5,5\text{ PbCl}_2 / FeCl_2 / KCl$  ist in Abbildung 3.32 dargestellt.

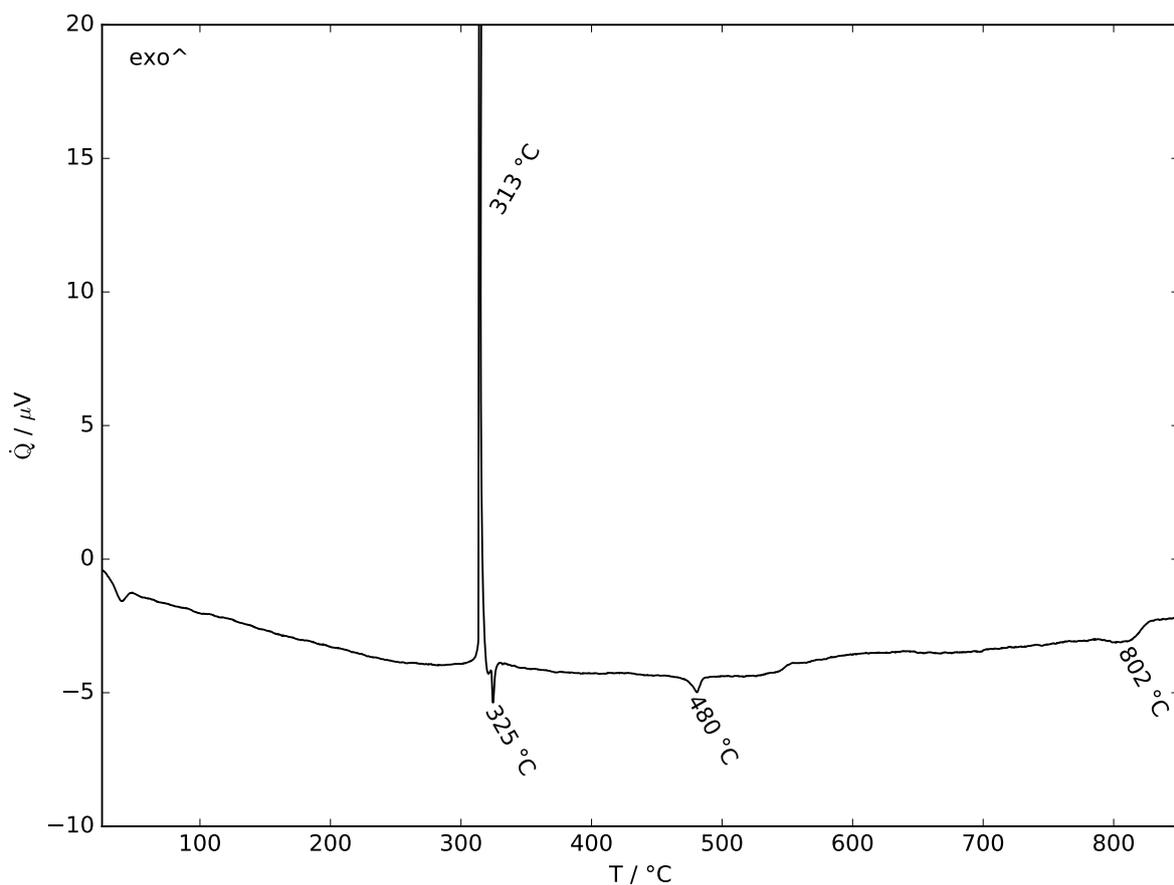


Abbildung 3.32.: Thermogramm des Systems  $12\text{ Zr} / 11\text{ PbCl}_2 / 2\text{ FeCl}_2 / 2\text{ KCl}$ .

Das Thermogramm zeigt große Ähnlichkeiten mit den anderen, in dieser Arbeit untersuchten, chloridhaltigen Reaktionssystemen, die auf die Stöchiometrie  $[(M_6Y)X_{15}]$  ausgerichtet sind. Es lässt sich ein extrem intensives Signal unterhalb 400 °C, in diesem Fall bei 313 °C, und ein schwächeres, endothermes Signal bei 480 °C beobachten. Außerdem können noch zwei schwächere endotherme Signale beobachtet werden, das erste bei 325 °C und das zweite bei 802 °C. Diese Signale konnten in keinem anderen untersuchten System in diesem Bereich beobachtet werden. Durch die Anwesenheit von  $\text{FeCl}_2$  wird der Schmelzpunkt des Gemisches aus  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KCl}$  noch weiter herabgesetzt. Die Reaktion setzt daher, verglichen mit denen der hauptgruppenzentrierten Cluster, bei denen die eingesetzten Interstitialquellen keine Salzschnmelzen bilden können, früher ein. Verglichen mit der Verbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  ist die Temperatur sogar um 70 °C niedriger. Das Signal bei 480 °C stimmt sehr gut mit den endothermen Signalen der in dieser Arbeit untersuchten kohlenstoff- und borzentrierten Cluster überein, die der Bildung der  $\text{Zr}_6$ -Cluster zugeordnet werden konnten. Ein weiteres endothermes Signal bei 500 °C, wie es bei der Verbindung  $\text{K}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$  zu beobachten ist, fehlt.

Zur Identifizierung der im Reaktionsverlauf gebildeten Zwischenstufen wurden bei den gefundenen Reaktionen Kristallisationsversuche in Niobampullen durchgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden anschließend pulverdiffraktometrisch untersucht. An dieser Stelle sei angemerkt, dass für alle pulverdiffraktometrischen Untersuchungen in dieser Arbeit Kupferanoden verwendet worden sind. Durch die  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung werden bei Eisen Emissionen von Röntgenstrahlung angeregt, wodurch der Untergrund bei eisenhaltigen Proben stark erhöht ist und eisenhaltige Verbindungen oft nicht beobachtet werden können.

Bei 313 °C tritt, wie erwartet, die Oxidation von Zirkonium zu  $\text{ZrCl}_3$  durch  $\text{PbCl}_2$  ein. Es ist erwartungsgemäß intensiv, da die Bildung von  $\text{ZrCl}_3$  sehr exotherm ist. Bei dem folgenden Signal kann im Pulverdiffraktogramm ebenfalls Blei und  $\text{ZrCl}_3$  identifiziert werden.  $\text{PbCl}_2$  kann im Diffraktogramm nicht beobachtet werden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Redoxreaktion quantitativ abgelaufen ist. Damit sind  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{KCl}$  die einzigen verbleibenden Salze im System. Ein Blick in das  $\text{FeCl}_2/\text{KCl}$ -Phasendiagramm [138] zeigt, dass sich bei der vorliegenden stöchiometrischen Zusammensetzung die Verbindung  $\text{K}[\text{FeCl}_3]$  bildet, die einen Schmelzbereich von 320 °C - 338 °C aufweist [139]. Auch bei dieser Reaktion lassen sich bei dem Signal bei 480 °C keine Cluster im Diffraktogramm beobachten; sie liegen amorph vor. Daher sind auch hier Extraktionsversuche durchgeführt worden. Durch die Zugabe von  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  in Acetonitril erhält man den Cluster  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{MeCN}$ . Die Verbindung ist bereits durch die Arbeiten von F. Rogel und J. D. Corbett bekannt [64, 65] und dient in dieser Arbeit als Nachweis dafür, dass sich eisenzentrierte Cluster bereits bei 480 °C bilden.

Schließlich lässt sich zusammenfassen: In einem ersten Schritt findet die Bildung von  $\text{ZrCl}_3$

statt. Durch die daraus entstehende Verarmung von  $\text{PbCl}_2$  des Reaktionsgemisches kann sich in einem zweiten Schritt die Verbindung  $\text{K}[\text{FeCl}_3]$  bilden, die einen Schmelzbereich von  $320\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $338\text{ }^\circ\text{C}$  aufweist. Die Clusterbildung findet nun bei ungefähr  $480\text{ }^\circ\text{C}$  statt, wobei durch die niedrige Temperatur die Cluster in amorpher Form entstehen, dadurch aber bei Zugabe von Lösungsmitteln schneller in Lösung gehen.

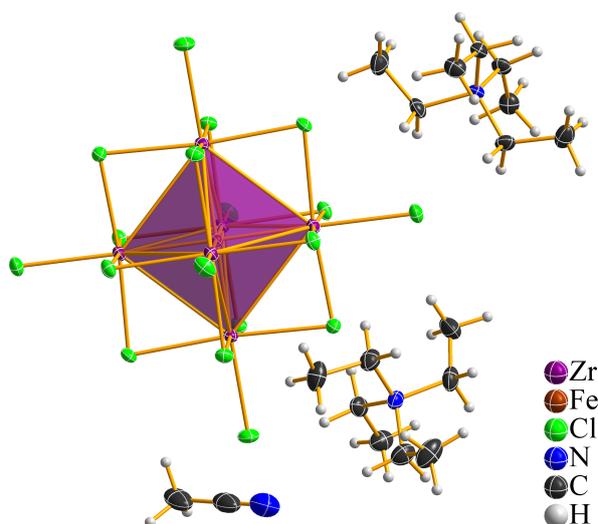
Werden die Reaktionszeit- und temperatur wie bei den anderen in dieser Arbeit untersuchten Systemen auf  $490\text{ }^\circ\text{C}$  und vier Tage angepasst, können als Reaktionscontainer Edelstahllampullen eingesetzt werden. Die Ausbeute der Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{18}] \cdot 2\text{ MeCN}$  beträgt bei der Verwendung eines bei diesen Bedingungen hergestellten Präkursors ca. 34 %. Edelstahllampullen sind bei eisenzentrierten Clustern besonders gut geeignet, da die Wahrscheinlichkeit, dass durch Nebenreaktionen mit dem Ampullenmaterial Cluster entstehen, die nicht durch Fe zentriert werden, sehr gering ist. Insgesamt können bei den eingesetzten Ampullen ( $l = 5\text{ cm}$ ) vier Gramm Reaktionsgemisch eingesetzt werden.

#### **Die Kristallstruktur von $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{18}] \cdot 2\text{ MeCN}$**

Die Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{18}] \cdot 2\text{ MeCN}$  ist bereits durch die Arbeiten von F. Rogel und J. D. Corbett bekannt [64, 65]. Der verwendete Präkursorcluster  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{15}]$  wurde dabei von F. Rogel, wie in der Literatur beschrieben, bei Temperaturen über  $800\text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt [48, 53]. In dieser Arbeit dient die Verbindung als Nachweis, dass sich durch den Austausch des Oxidationsmittels  $\text{ZrCl}_4$  durch  $\text{PbCl}_2$  Cluster bereits nach vier Tagen bei  $490\text{ }^\circ\text{C}$  bilden können. Die Synthese der Titelverbindung geschieht anschließend durch eine Extraktion des Präkursors (Tempern des Gemisches 6 Zr/ 5,5  $\text{PbCl}_2$ /  $\text{FeCl}_2$ /  $\text{KCl}$  für vier Tage bei  $490\text{ }^\circ\text{C}$ ) in Acetonitril mit einem großen Überschuss von  $\text{NEt}_4\text{Cl}$ . Da die Zusammensetzung des Präkursors unbekannt ist, kann für die Reaktion keine genaue Reaktionsgleichung angenommen werden.

Nach einem Tag bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  im Sandbad bildet sich eine grünblaue Lösung, aus der man die Titelverbindung durch das Eindiffundieren von Ethanol über die Gasphase erhält. Ein Clusteranion, zwei  $\text{NEt}_4^+$ -Kationen und ein ko-kristallines Acetonitrilmolekül sind in Abbildung 3.33 dargestellt.  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{18}] \cdot 2\text{ MeCN}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellkonstanten  $a = 13,0176(5)\text{ \AA}$ ,  $b = 13,2458(6)\text{ \AA}$ ,  $c = 20,6832(7)\text{ \AA}$  und  $\beta = 104,881(1)^\circ$ . Das Volumen beträgt  $3446,8(2)\text{ \AA}^3$ . Die Titelverbindung ist isostrukturell zu allen anderen in dieser Arbeit untersuchten  $\text{NEt}_4^+$ -haltige  $\text{Zr}_6$ -Clusterverbindungen. Aufgrund der niedrigeren Messtemperatur ( $-150\text{ }^\circ\text{C}$ ) ist die Elementarzelle deutlich kleiner als die von F. Rogel beschriebene (Messtemperatur  $23\text{ }^\circ\text{C}$ ). Abgesehen davon stimmt

das Ergebnis der Strukturbestimmung in dieser Arbeit mit den Ergebnissen von F. Rogel überein. Auf eine eingehende Diskussion soll an dieser Stelle daher verzichtet werden. Struktur- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle B.8 im Anhang zu finden. Ergänzend sei hier allerdings auf den Einfluss des Interstitialatoms hingewiesen. Dem Anionen-Kationen-Verhältnis nach handelt es sich bei der Titelverbindung um eine 18 CBE-Verbindung. Das Vorhandensein eines Nebengruppenelements als Interstitialatom bewirkt im Vergleich zu den Hauptgruppenelementen eine deutliche Aufweitung des Clusterkerns; die Zr-Zr-Bindungen sind im Mittel 3,445 Å lang.



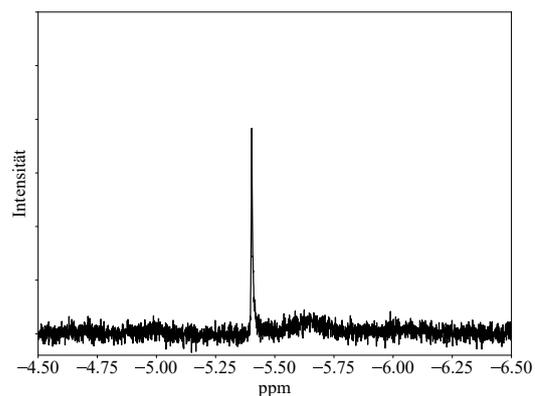
**Abbildung 3.33.:** Clusteranion, zwei Kationen und ein ko-kristallines Lösemittelmolekül der Titelverbindung. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

## 3.2. Synthesen in ionischen Flüssigkeiten

In diesem Kapitel werden Synthesen vorgestellt und diskutiert, bei denen ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium eingesetzt worden sind. Als Grundlage für dieses Kapitel dienen Untersuchungen im Arbeitskreis von F. A. Cotton, welcher in den 1990er Jahren eine Reihe von  $Zr_6$ - und  $Zr_5$ -Clustern bei Raumtemperatur durch die Reduktion von  $ZrCl_4$  mit  $Bu_3SnH$  in Toluol darstellen konnte [92–100]. Ein kritischer Punkt bei Clustersynthesen nahe Raumtemperatur ist, dass  $Zr_6$ -Cluster nur durch den Einbau mindestens eines Interstitialatoms stabil sind. Die Interstitialquelle muss also in einer Form vorliegen, die in ihrer Mobilität und Reaktivität den Einbau bei der Bildung erlaubt. Wasserstoff ist das einzige Element, welches auf diesem Wege als Interstitialatom in Übergangsmetallcluster bisher eingebaut werden konnte, da es als kleinstes Atom bzw. Molekül leicht in Cluster hinein diffundieren kann, wie von A. Simon an dem Cluster  $[(Nb_6H)I_{11}]$  gezeigt werden konnte [140].

Da die Verbindung  $Bu_3SnH$  sehr giftig ist, wurden in dieser Arbeit Versuche zur Reproduktion der Ergebnisse aus dem Arbeitskreis von F. A. Cotton zunächst mit anderen Hydriden wie  $LiAlH_4$  durchgeführt. Es zeigt sich jedoch, dass ohne das Vorhandensein einer starken Lewis-Säure bei der Verwendung von  $LiAlH_4$  und anderen keine Reaktion mit  $ZrCl_4$  zu beobachten ist. Für die Reaktion wurde BMImCl mit zwei äquivalenten  $AlCl_3$  vermischt. Dabei entsteht

die bei Raumtemperatur flüssige und durch den hohen  $\text{AlCl}_3$ -Anteil sehr Lewis-saure ionische Flüssigkeit  $\text{BMIm}[\text{AlCl}_4]$ .  $\text{AlCl}_3$  bildet mit  $\text{ZrCl}_4$  Addukte, wobei die Zr-Cl-Bindungen geschwächt werden, und die Reaktivität steigt. Bereits bei der Zugabe der IL kommt es zur Reaktion zwischen den Edukten, was durch eine starke Gasentwicklung angezeigt wird. Nach wenigen Minuten bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  färbt sich die Lösung tiefrot und nach ein paar Tagen lagert sich ein dichter, kristalliner Niederschlag an der Ampullenwand ab. Die gebildeten Kristalle sind zu klein um mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht werden zu können, sind aber sehr gut löslich in Acetonitril. Der Niederschlag wie auch die Lösung wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Da sich die Wasserstoffatome im Clusterkern befinden sind durch die Elektronendichte der Zirkoniumatome ihre Signale sehr weit hochfeldverschoben. Das entsprechende Signal des Niederschlags befindet sich bei  $-5,40\text{ ppm}$ . Es befindet sich laut Literatur in dem Bereich von  $-4$  bis  $-5\text{ ppm}$ , der für interstitiellen Wasserstoff typisch ist [92–100]. Da es sich um ein Singulett handelt, müssen alle Wasserstoffatome in den Clusterkernen dieselbe Umgebung aufweisen. Nach den Arbeiten von F. A. Cotton handelt es sich wahrscheinlich um vier Wasserstoffatome, die sich tetraederförmig in dem  $\text{Zr}_6$ -Oktaeder befinden. Dies würde auf die Bildung des Clusters  $[(\text{Zr}_6\text{H}_4)\text{Cl}_{18}]^{4-}$  hindeuten, der zudem eine Verbindung mit 14 CBE darstellt. In dem  $^1\text{H}$ -Spektrum lassen sich, neben dem Lösemittelsignal, nur neun weitere zu  $\text{BMIm}^+$  gehörende Signale beobachten. Da es auch das Lösungsmittel darstellt und sich schwer von den gebildeten clusterhaltigen Phasen abtrennen lässt, kann über die Intensität die Anzahl der im Clusterkern befindlichen Wasserstoffatome nicht genau bestimmt werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Lösung zeigt ebenfalls ein deutliches Signal bei  $-5,45\text{ ppm}$ . Aufgrund der niedrigen Konzentration weist es allerdings eine wesentlich geringere Intensität auf. Zudem lassen sich noch eine ganze Reihe nicht identifizierbare Signale über  $0\text{ ppm}$  beobachten. Da  $\text{BMIm}[\text{AlCl}_4]$  selbst über ein saures Proton verfügt, stammen diese Signale vermutlich aus Nebenreaktionen der IL mit  $\text{LiAlH}_4$ .



**Abbildung 3.34.:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Niederschlags in deuteriertem Acetonitril. Das Signal des interstitiellen Wasserstoffs ist bei  $-5,40\text{ ppm}$  deutlich zu erkennen.

### 3.3. Hf-Clusterverbindungen

Die bisher einzig bekannten hexanuklearen Hafniumcluster mit oktaedrischen Clusterkernen  $\text{Na}_{0,8}[(\text{Hf}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$  und  $A[(\text{Hf}_6\text{Y})\text{Cl}_{14}]$ , mit  $Y = \text{B}$  und  $\text{C}$  und  $A = \text{Li}, \text{Na}$  und  $\text{K}$ , sind 1994 von J. D. Corbett und R.-Y. Qi beschrieben worden, wobei nur  $\text{Na}_{0,8}[(\text{Hf}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$  einkristallographisch untersucht werden konnte. Es zeigt sich, dass Hafnium wesentlich unreaktiver in Bezug auf die Bildung von hexanuklearen Clustern ist als Zirkonium. Selbst bei einer Reaktionstemperatur von  $850\text{ }^\circ\text{C}$  ist für eine Ausbeute um  $80\%$  eine Reaktionszeit von drei Monaten notwendig [86]. Seitdem sind einige Versuche unternommen worden, Hafniumcluster zu synthetisieren, wobei es bisher nur gelungen ist, Nebenprodukte oder Zersetzungsprodukte wie  $\text{Hf}_{0,86}\text{I}_3$  und  $A[\text{Hf}_2\text{Br}_9]$  mit  $A = \text{Rb}$  und  $\text{Cs}$  zu erhalten [24, 87].

Einige der untersuchten Systeme wurden in ähnlicher Weise wie die bereits beschriebenen  $\text{Zr}_6$ -Systeme mittels Cluster-Harvesting untersucht, wobei auch hier das üblicherweise als Oxidationsmittel dienende  $\text{HfCl}_4$  durch  $\text{PbCl}_2$  ausgetauscht wurde (siehe Abbildung C.3 im Anhang). Die Thermogramme dieser Systeme zeigen in analoger Weise zu den zirkoniumhaltigen Systemen ein sehr intensives, exothermes Signal im Bereich von  $380\text{ }^\circ\text{C}$ . Kristallisationsversuche bei diesen Temperaturen zeigen in ihren Pulverdiffraktogrammen allerdings nur die Anwesenheit von Hf(IV)-Verbindungen wie  $\text{HfCl}_4$  bzw. bei Anwesenheit von Natrium  $\text{Na}_2[\text{HfCl}_6]$ . Oberhalb dieser Temperatur lässt sich kein weiteres endothermes Signal beobachten, das, wie bei den  $\text{Zr}_6$ -Systemen, die Bildung von Clustern vermuten lässt. Ursache hierfür ist möglicherweise die Stabilität der Hafniumverbindungen in der Oxidationsstufe +IV im Vergleich zu den Oxidationsstufen +III und +II, die üblicherweise in Clustern vorliegen.

Dennoch sind in analoger Weise zu den in dieser Arbeit untersuchten zirkoniumhaltigen Systemen Untersuchungen zu Hafniumclustern durchgeführt worden. Über die dabei erhaltenen und charakterisierten Verbindungen wird im Folgenden berichtet.

#### 3.3.1. Die Verbindung $(\text{DABCO-H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$

Die Synthese der Titelverbindung geschieht unter der Verwendung des Präkursors  $\text{K}[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ . Der Präkursor wurde analog zu  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  (beschrieben in Abschnitt 3.1.2) dargestellt. Elementares Hafnium wird mit  $\text{PbCl}_2$  oxidiert in Gegenwart von Graphit und  $\text{KCl}$ . Das Reaktionsgemisch wird in Edstahlampullen für vier Tage bei  $490\text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Im Unterschied zu Zirkoniumsystemen erhält man aus dieser Reaktion ein hellgraues Produktgemisch. Unter dem Mikroskop lässt sich elementares Blei eindeutig erkennen. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie sind die farblosen Anteile als  $\text{K}_2[\text{HfCl}_6]$  identifiziert worden. Clusterhaltige Phasen können weder optisch mit einem Mikroskop noch durch Pulverdiffraktometrie identifiziert

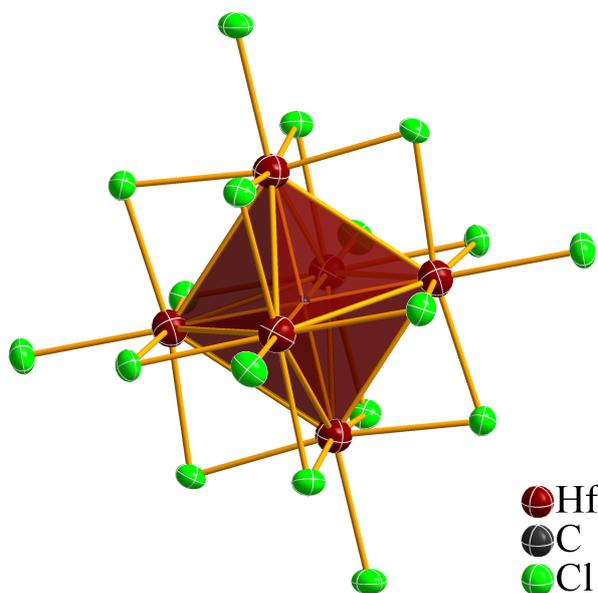
### 3. Ergebnisse und Diskussion

werden. Zum Nachweis clusterhaltiger Phasen wurde daher auf die bewährte Methode der Extraktion in Acetonitril zurückgegriffen. Die Titelverbindung erhält man aus einer Lösung des Präkursors in Gegenwart von DABCO. Aufgrund des hohen Chloridgehaltes in der Lösung durch das Vorhandensein Hf(IV)-haltiger Phasen kann für diese Reaktion das folgende Schema vorgeschlagen werden:



Da die Reaktion in luftdicht verschlossenen Glasampullen durchgeführt worden ist, muss das für die Reaktion notwendige Wasser aus Wasserresten im getrockneten Lösemittel stammen. DABCO ist eine starke organische Säure und bildet durch Deprotonierung des Wassers die Gegenionen  $(\text{DABCO-H})^+$  für den Cluster. Die Titelverbindung bildet kleine, rote Kristalle, die sich nach ca. zwei Wochen bei 80 °C im Sandbad an der Glaswand der Ampulle niederschlagen. Die Anzahl der Kristalle ist groß genug und reproduzierbar, sodass es sich nicht um ein Nebenprodukt handelt. Dennoch ist sie bei weitem zu gering um eine genaue Bestimmung der Ausbeute zuzulassen. Unter Berücksichtigung der Dichte von  $0,704 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  kann die Ausbeute auf ca. 5 % geschätzt werden. Um die Ausbeute zu erhöhen sind verschiedene Untersuchungen durchgeführt worden. Die Verwendung von ungetrocknetem Acetonitril, die Zugabe von wenigen Tropfen Wasser oder einer Base wie  $\text{NH}_4\text{Cl}$  haben jedoch stets zur Zersetzung der clusterhaltigen Phasen geführt.

Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  mit  $a = 17,2472(7) \text{ \AA}$ , sodass sich ein Volumen von  $V = 5130,5(6) \text{ \AA}^3$  ergibt. Eine Tabelle mit ausgewählten Struktur- und Verfeinerungsparametern befindet sich im Anhang: Tabelle B.9. Die Verbindung besteht aus  $[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Clusteranionen und vier  $(\text{DABCO-H})^+$ -Kationen pro Anion. Aufgrund der Symmetrie der Elementarzelle befindet sich ein Sechstel eines Clusteranions und je ein Drit-



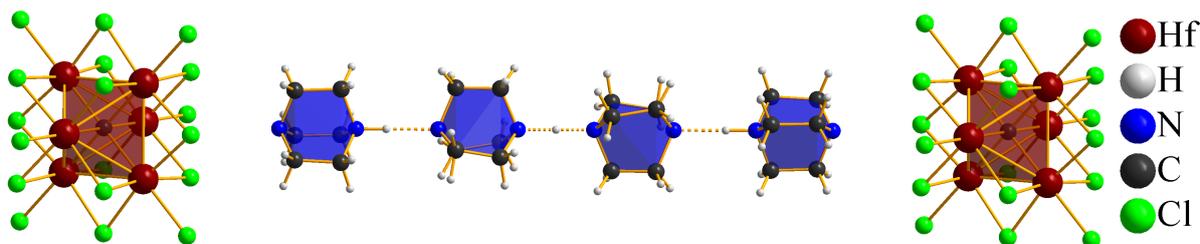
**Abbildung 3.35.:**  $[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Anion der Titelverbindung. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

**Tabelle 3.6.:** Mittlere  $M-M$ - und  $M-Cl^a$ -Abstände und die Anzahl der CBE ausgewählter Verbindungen.

Verbindung	$\bar{r}_{M-Cl^a} / \text{\AA}$	$\bar{r}_{M-Cl^i} / \text{\AA}$	$\bar{r}_{M-M} / \text{\AA}$	CBE
[DABCO-H] <sub>4</sub> [(Hf <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ]	2,51	2,50	3,20	14
Na <sub>0,8</sub> [(Hf <sub>6</sub> B)Cl <sub>15</sub> ] [86]	2,64	2,53	3,23	13
(NEt <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ] · 2 MeCN [64]	2,59	2,54	3,24	14
(NEt <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>18</sub> ] · 2 MeCN <sup>a</sup>	2,57	2,54	3,31	13

tel von zwei Kationen in der asymmetrischen Einheit.

Ein [(Hf<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>]<sup>4-</sup>-Anion ist in Abbildung 3.35 dargestellt. Durch die hohe Symmetrie im kubischen Kristallsystem befinden sich die Clusteranionen sehr dicht an der idealen oktaedrischen Symmetrie. In der Elementarzelle befinden sie sich auf den dreizähligen Drehachsen und weisen daher eine leichte Streckung entlang dieser Achsen auf. Die Hf-Hf-Bindungen schwanken daher von 3,1991(7) Å bis 3,2010(9) Å, mit einem Mittelwert von 3,200 Å. Ähnliche Schwankungen können bei den Hf-Cl<sup>i</sup>-Bindungen beobachtet werden, welche von 2,492(2) Å bis 2,506(2) Å reichen mit einem Mittelwert von 2,50 Å. Aufgrund der hohen Symmetrie sind alle Hf-Cl<sup>a</sup>-Bindungen 2,512(2) Å lang. Zum Vergleich dieser Abstände sind ausgewählte  $M-M$ - und  $M-Cl^a$ -Bindungslängen verschiedener, in der Literatur bekannter, Zr<sub>6</sub>- und Hf<sub>6</sub>-Clusterverbindungen in Tabelle 3.6 aufgeführt. Der Vergleich mit Verbindungen aus Festkörperreaktionen ist schwierig, da in diesen die Clustereinheiten in der Regel nicht isoliert vorliegen, sondern über ihre Liganden mit benachbarten Clustereinheiten verknüpft sind. In diesem Fall ist die Verbindung Na<sub>0,8</sub>[(Hf<sub>6</sub>B)Cl<sub>15</sub>] die einzige, die für einen Vergleich mit der Titelverbindung geeignet ist. Die einzige weitere in der Literatur bereits beschriebene Clusterverbindung mit Hf<sub>6</sub>-Kernen kristallisiert in einem tetragonalen Kristallsystem und ist daher für einen Vergleich nicht so gut geeignet. Bei Clustern mit einem Metall-Ligand-Verhältnis von 6-15 sind alle äußeren Liganden an a-a-Verknüpfungen beteiligt. Entsprechend sind die an den a-a-Brücken beteiligten  $M-Cl^a$ -Bindungen mehr als 0,1 Å länger im Vergleich zur Titelverbindung. Da die inneren Liganden nicht an Verbrückungen beteiligt sind, sind die Größenunterschiede wesentlich geringer. Na<sub>0,8</sub>[(Hf<sub>6</sub>B)Cl<sub>15</sub>] ist eine 13 CBE-Verbindung, was bedeutet, dass ein Elektron weniger für  $M-M$ -Bindungen zur Verfügung steht als bei einem 14 CBE-Cluster und die Bindung dadurch schwächer und der Atomabstand größer ist. Da der mittlere Hf-Hf-Abstand der Titelverbindung um 0,03 Å kürzer ist als in Na<sub>0,8</sub>[(Hf<sub>6</sub>B)Cl<sub>15</sub>], deutet dies darauf hin, dass es sich bei der Titelverbindung um eine Verbindung mit 14 CBE handelt. Die Differenz der Zr-Zr-Bindungslängen in den Zirkoniumclustern (NEt<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>] · 2 MeCN (14 CBE) und (NEt<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>18</sub>] · 2 MeCN (13 CBE) beträgt sogar fast 0,07 Å. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, sind die  $M-M$ -Abstände der Titelverbindung um 0,04 Å kürzer als in dem

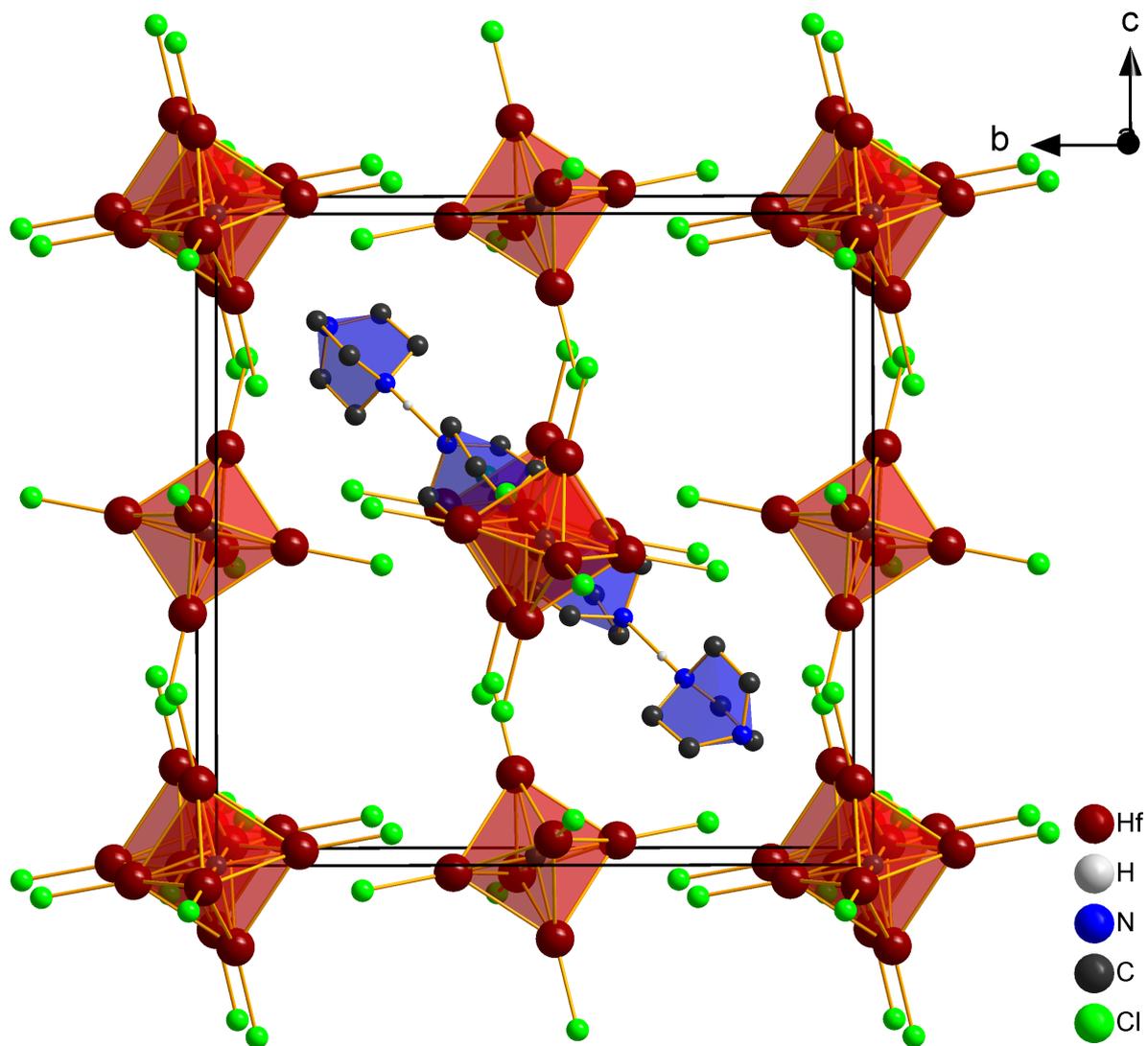


**Abbildung 3.36.:** Ausschnitt aus der Struktur von  $(\text{DABCO-H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ . Dargestellt sind zwei Clusteranionen und vier  $(\text{DABCO-H})^+$ -Kationen. Das vierte Proton befindet sich bei einem der beiden Clusteranionen und ist nicht dargestellt, da es kristallographisch nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

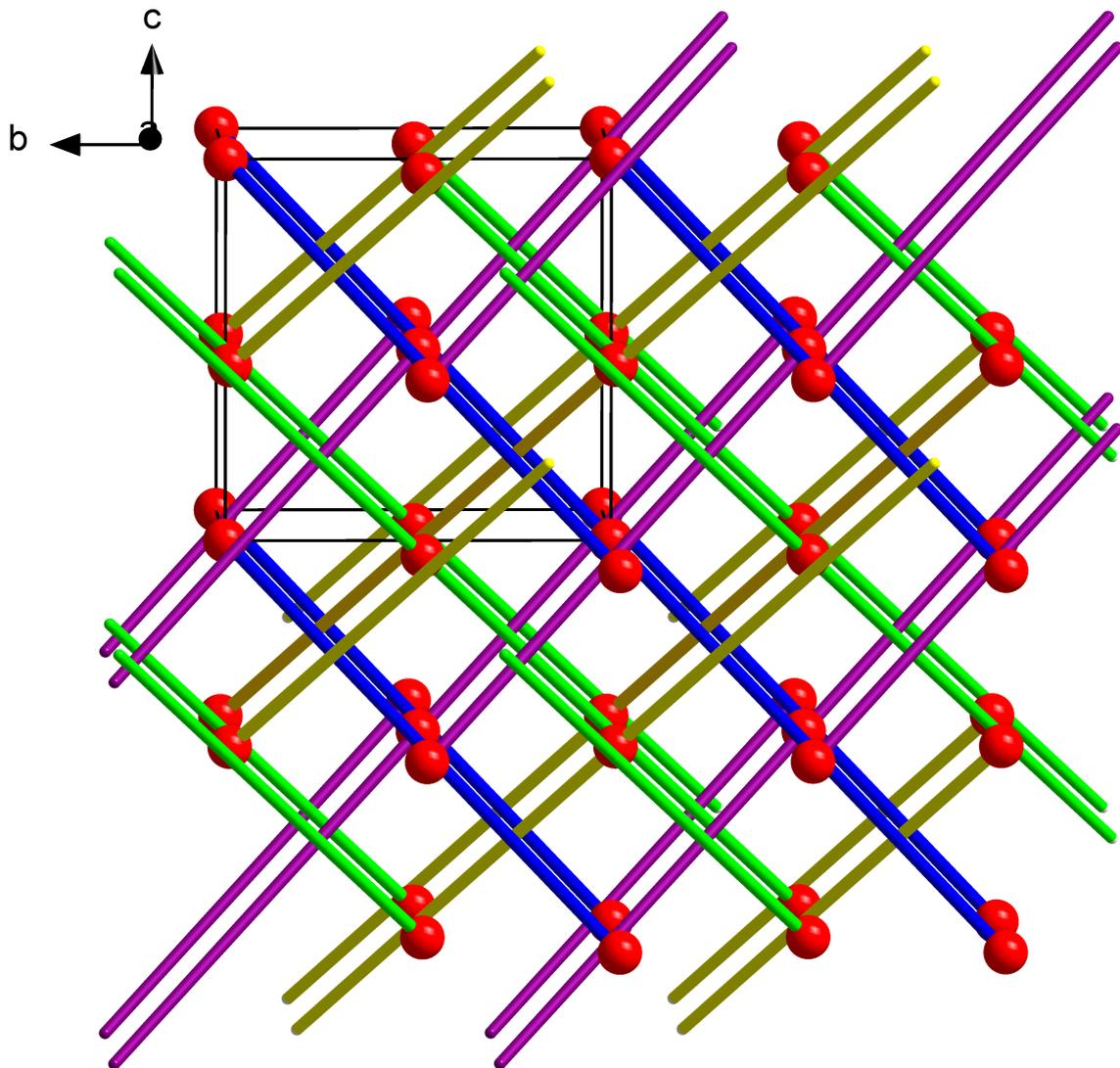
kohlenstoffzentrierten Zirkoniumvergleichscluster. Hafnium befindet sich im Periodensystem eine Periode unter Zirkonium. Daher hat es größere Orbitale und kann durch eine bessere Überlappung stärkere  $M-M$ -Bindungen ausbilden, was sich in kürzeren Bindungen zeigt. Ähnlich verhalten sich die  $M-\text{Cl}$ -Bindungen, welche in der Titelverbindung ebenfalls deutlich kürzer sind. Da bei den Zirkoniumvergleichsclustern die Cluster wie bei der Titelverbindung isoliert vorliegen, sind die Unterschiede nicht so groß wie zu dem Cluster  $\text{Na}_{0,8}[(\text{Hf}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$ .

Je vier protonierte  $(\text{DABCO-H})^+$ -Kationen bilden Viererketten, die sich auf den dreizähligen Drehachsen der Elementarzelle befinden und zwei Clusteranionen miteinander verknüpfen. Ein entsprechender Ausschnitt aus der Struktur der Titelverbindung ist in Abbildung 3.36 dargestellt. Drei der vier sauren Protonen können kristallographisch zugeordnet werden. Sie befinden sich zwischen den Kationen. Das vierte befindet sich in der Nähe der Clusteranionen und wird von der Elektronendichte der schweren Hafniumatome überdeckt. Es ist daher nicht möglich, die Seite zu ermitteln, auf der sich dieses Proton befindet.

Die Elementarzelle von  $(\text{DABCO-H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  ist in Abbildung 3.37 dargestellt. Die Clusteranionen befinden sich auf den Ecken und den Flächen der Elementarzelle. Die Struktur der Titelverbindung lässt sich von einer kubisch-dichtesten Packung von  $[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]^{4-}$ -Clustereinheiten ableiten. Da die Cluster auf den Flächen aber eine andere Orientierung aufweisen als die auf den Ecken, ist die Elementarzelle primitiv und nicht mehr dichtest gepackt. Die  $(\text{DABCO-H})^+$ -Ketten verlaufen entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle, auf der sich auch die dreizähligen Drehachsen befinden. Das saure Proton in der Mitte dieser Kette befindet sich genau in der Oktaederlücke, die vorhanden wäre, wenn in einem idealisierten Fall alle Clusteranionen dieselbe Orientierung aufweisen würden. In der Abbildung 3.37 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Kationenkette dargestellt, die durch das Zentrum der Elementarzelle verläuft. Entsprechend der in der Raumgruppe vorkommenden dreizähligen Drehachsen existieren vier  $(\text{DABCO-H})^+$ -Ketten mit unterschiedlicher Orientierung.



**Abbildung 3.37.:** Elementarzelle von  $(\text{DABCO-H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ . Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der inneren Chloridoliganden und der Wasserstoffatome verzichtet. Außerdem ist nur eine der  $(\text{DABCO-H})^+$ -Ketten dargestellt.



**Abbildung 3.38.:** Packungsbild von  $(\text{DABCO-H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$ . Die Clusteranionen sind als rote Kugeln und die  $(\text{DABCO-H})^+$ -Kationen als farbige Striche angedeutet.

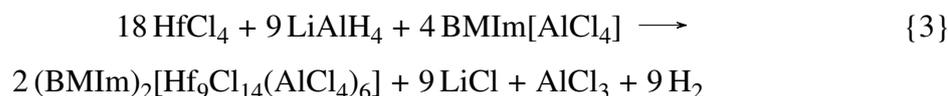
Ihre Zentren befinden sich auf den Kanten der Elementarzelle. In Abbildung 3.38 sind die vorkommenden Ketten dargestellt, wobei Ketten mit gleicher Orientierung mit der gleichen Farbe dargestellt sind.

### 3.3.2. Die Verbindung $(\text{BMIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$

In diesem Abschnitt wird die Verbindung  $(\text{BMIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$  beschrieben. Ähnlich wie bereits bei dem zirkoniumhaltigen System, welches in Abschnitt 3.2 beschrieben worden ist, geschieht die Synthese in der ionischen Flüssigkeit  $\text{BMIm}[\text{AlCl}_4]$ . Sie ist bei Raumtemperatur

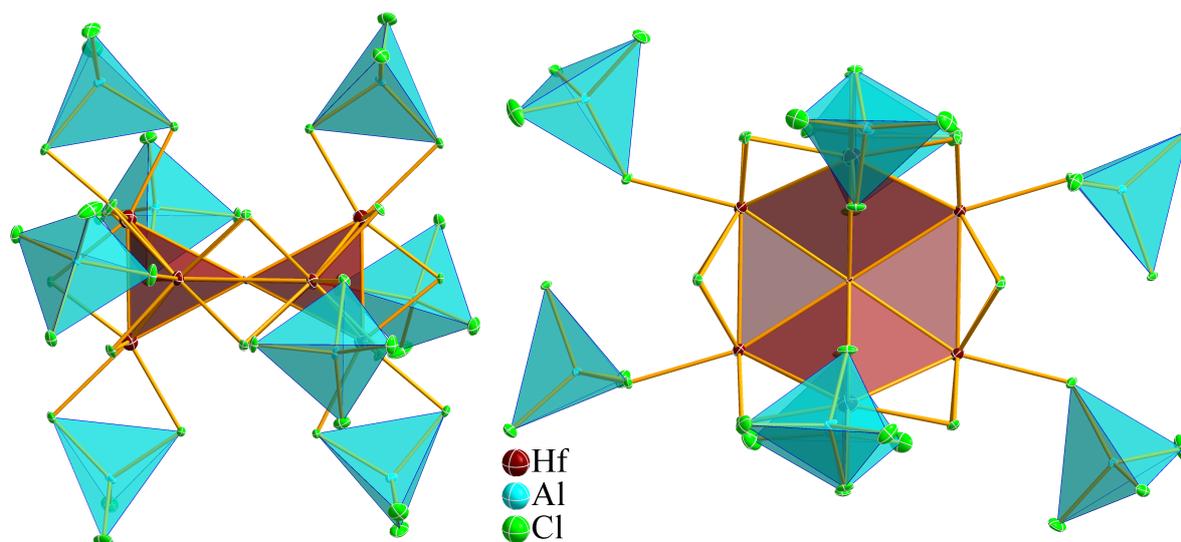
flüssig und durch einen Überschuss von  $\text{AlCl}_3$  stark Lewis-sauer. Als Reduktionsmittel wurde  $\text{LiAlH}_4$  eingesetzt. Ziel dieser Reaktion war die Synthese einer  $(\text{BMIm})_4[(\text{Zr}_6\text{H}_4)\text{Cl}_{18}]$ -analogen Verbindung. Stattdessen kristallisiert die Titelverbindung nach einigen Wochen bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  in Form großer schwarz scheinender Kristalle aus.

Aufgrund der Zusammensetzung der Reaktionsmischung kann die folgende Reaktionsgleichung postuliert werden:



$\text{HfCl}_4$  wird durch das Reduktionsmittel  $\text{LiAlH}_4$  reduziert, wobei Wasserstoff entsteht. Dies wird bereits kurz nach der Zugabe der ionischen Flüssigkeit durch eine starke Gasentwicklung angezeigt. Da imidazolbasierte ionische Flüssigkeiten selber über ein saures Proton verfügen, kann es zu Nebenreaktionen des Hydrids mit dem Lösungsmittel kommen. In einem  $^1\text{H}$ - und einem  $^{13}\text{C}$ -NMR der Reaktionslösung können allerdings (abgesehen von dem Lösungsmittelsignal) nur die zu  $\text{BMIm}^+$  gehörigen Signale beobachtet werden. Die Lösung färbt sich bereits nach wenigen Stunden bei  $110\text{ }^\circ\text{C}$  rotbraun. Nach einigen Tagen beginnen kleine, schwarz scheinende Kristalle zu wachsen, die nach einigen Wochen groß genug sind, um einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen zu werden. Am Boden der Ampulle setzt sich ein dunkelgrauer Niederschlag ab. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen des Rückstands zeigen, dass es sich hauptsächlich um elementares Aluminium handelt. Wahrscheinlich entsteht es durch den hohen Wasserstoffdruck und der vorliegenden Temperatur durch die Reduktion von  $\text{AlCl}_3$  durch Wasserstoff. Es ist aber wahrscheinlich nicht das Reduktionsmittel für  $\text{HfCl}_4$ , da Versuche nur mit Aluminium als Reduktionsmittel keine Reaktion zeigen.

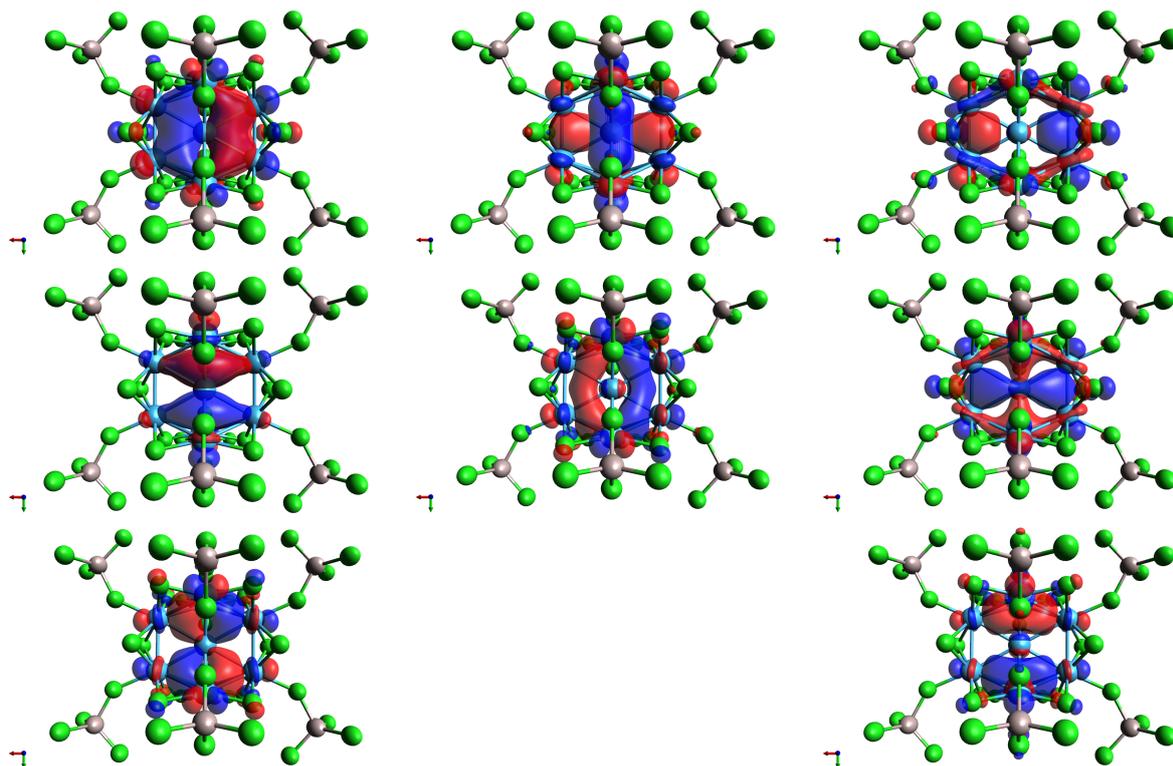
Die Titelverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellkonstanten  $a = 12,1191(7)\text{ \AA}$ ,  $b = 17,143(1)\text{ \AA}$  und  $c = 19,329(1)\text{ \AA}$ , sowie  $\alpha = 94,302(2)^\circ$ ,  $\beta = 94,563(2)^\circ$  und  $\gamma = 102,154(2)^\circ$ . Die Elementarzelle hat ein Volumen von  $V = 3895,9(4)\text{ \AA}^3$ . Die Verbindung besteht aus  $[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]^{2-}$ -Anionen und zwei  $\text{BMIm}^+$ -Kationen pro Anion. Die Anionen enthalten einen neunkernigen Hafniumcluster, der von 14  $\mu^2$ -verbrückenden, inneren Chloridoliganden und acht  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen, die als äußere Liganden aufgefasst werden können, koordiniert wird. Vier dieser Liganden sind jeweils über zwei ihrer Chloride an eines der Hafniumatome gebunden. Sie könnten somit als Chelatliganden aufgefasst werden. Die verbleibenden vier  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen verbrücken benachbarte Cluster und werden daher nur zur Hälfte zu einem Cluster gezählt. Ein Clusteranion ist in Abbildung 3.39 dargestellt; links in der Frontansicht und rechts in der Aufsicht. Zur besseren Übersichtlichkeit ist der  $\text{Hf}_9$ -Cluster



**Abbildung 3.39.:** Ausschnitt aus der Struktur von  $(\text{BIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$ . Dargestellt ist ein  $\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}$ -Clusterkern mit insgesamt acht  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen. Links in der Frontansicht, rechts in der Aufsicht. Der  $\text{Hf}_9$ -Cluster ist dunkelrot hervorgehoben und die  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen hellblau.

in der Abbildung rot und die  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten hellblau hervorgehoben. Aufgrund der Symmetrie in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  sind in der Elementarzelle zwei symmetrieunabhängige  $\text{Hf}_9$ -Cluster vorhanden, die sich nur in ihrer Ausrichtung wesentlich unterscheiden. In beiden Clusteranionen bilden die Hafniumatome zwei verzerrte trigonale-Bipyramiden, die über eines ihrer äquatorial gelegenen Hafniumatome miteinander kondensiert sind. Dieses Hafniumatom befindet sich im Zentrum des Clusters. Das zentrale Hafniumatom befindet sich auf einem Inversionszentrum. Abstände und Winkel der Atome in den gegenüberliegenden Bipyramiden sind daher gleich. Bei dem Vergleich der beiden symmetrieunabhängigen Clustereinheiten zeigt sich, dass die größte Abweichung der Hf-Hf-Abstände nur  $0,05 \text{ \AA}$  lang ist. Im Folgenden soll daher nur eine Clustereinheit näher beschrieben werden. Es zeigt sich, dass die Bindungslängen und -winkel innerhalb eines Cluster teilweise sehr stark voneinander abweichen (von  $3,08 \text{ \AA}$  bis  $3,38 \text{ \AA}$ ). Durch das Anionen/Kationen-Verhältnis und die Anzahl an Liganden kann den Hafniumatome im Cluster eine mittlere, formale Oxidationsstufe von +II zugeordnet werden. Die großen Unterschiede deuten aber auf das Vorhandensein verschiedener Oxidationsstufen und eine komplizierte Bindungssituation im Cluster hin. Um die Bindungssituation innerhalb des  $\text{Hf}_9$ -Clusters besser verstehen zu können, sind NBO Analysen an dem Clusteranion  $[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_8]^{4-}$  durchgeführt worden. An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei der vorangehenden Symmetrieoptimierung die vier verbrückenden  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten nach außen gedreht werden und sich insgesamt vier Spiegelebenen ausbilden.

Aus der Summenformel der Titelverbindung lässt sich ableiten, dass die Hafniumatome in



**Abbildung 3.40.:** Hf-Hf-bindende Clusterorbitale. In absteigender Reihenfolge ist oben links das HOMO und unten rechts das HOMO-7 dargestellt.

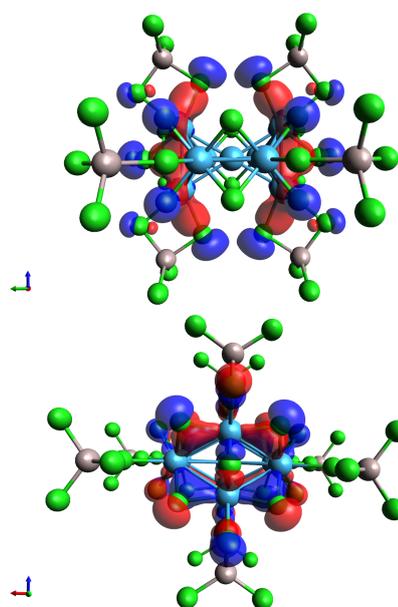
der Oxidationsstufe +II vorliegen müssen. Die DFT-Rechnungen zeigen eine deutlich negative Ladung am zentralen Hafniumatom und eine leicht positive Ladung an den äußeren Hafniumatomen, die kaum voneinander abweichen. Die an sie gebundenen inneren Chloridoliganden sind sehr schwach negativ geladen. Die Ladungsverteilung innerhalb der  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten entspricht weitestgehend den Erwartungen; das zentrale Aluminiumatom ist stark positiv geladen und die Chloridoliganden entsprechend negativ. Die Gesamtladung des berechneten Moleküls beträgt -4 und ist somit höher als in  $(\text{BMIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$ , da sie einen Ausschnitt aus der Festkörperstruktur darstellt. Die Ladungsverteilung innerhalb des berechneten Moleküls sollte somit negativer ausfallen als für die Titelverbindung zu erwarten ist. Eine negative Oxidationsstufe für Hafnium ist sehr unwahrscheinlich. Daher kann angenommen werden, dass sich das zentrale Hafnium in der Oxidationsstufe 0 befindet. Die verbleibenden, äußeren Hafniumatome weisen somit eine mittlere Oxidationsstufe von +2,25, was auf das Vorhandensein von Hf(II) und Hf(III) hindeutet. Durch die hohe Symmetrie des berechneten Moleküls kann den äußeren Hafniumatomen aber keine eindeutige Oxidationsstufe zugeordnet werden.

Die NBO-Analyse ergibt acht, nicht entartete Orbitale, die hauptsächlich an Hf-Hf-Bindungen beteiligt sind. Diese Orbitale sind in Abbildung 3.40 dargestellt. Sie sind über den gesamten

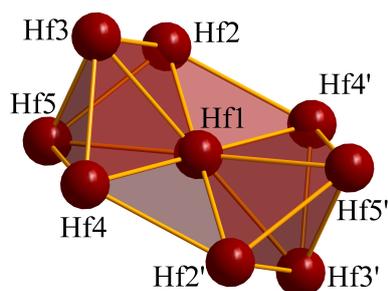
Hf<sub>9</sub>-Cluster delokalisiert und werden von den 5d-Orbitalen der Hafniumatome gebildet. Die Orbitale HOMO-2, HOMO-4 und HOMO-7 haben antibindende Anteile am zentralen Hf-Atom und die Orbitale HOMO-6 und HOMO-7 haben antibindende Anteile zwischen den axialen Hafniumatomen der beiden Bipyramiden. Die darunter liegenden Orbitale sind bis auf einige Ausnahmen ausschließlich Hf-Cl- oder Al-Cl-bindend. Wie auch bei den Zr<sub>6</sub>-Clusterverbindungen liegen diese Orbitale energetisch unter den *M-M*-bindenden Orbitalen. Die Hf-Hf-bindenden Orbitale sind mit insgesamt 16 Elektronen besetzt. Anders als bei den Zr<sub>6</sub>-Clusterverbindungen kann dies aber nicht aus der Summenformel abgeleitet werden.

Von den tiefer liegenden Hf-Cl-bindenden Orbitalen weisen einige zusätzlich Hf-Hf-bindende Anteile auf. Zwei Beispiele sind in Abbildung 3.41 dargestellt. Das in Abbildung 3.41 oben gezeigte Orbital hat zwei Orbitalloben, die jeweils die beiden äußeren äquatorialen Hafniumatome miteinander verbinden. Zusätzlich ist es bindend zu den diese verbrückende inneren Chloridoliganden und zu den oberhalb und unterhalb befindlichen äußeren Chloridoliganden. Insgesamt sind zwei dieser Orbitale vorhanden. Zusätzlich ist eine Reihe von Orbitalen vorhanden, die zeigt, dass eine Elektronendichte in den von den inneren Liganden und den durch sie verbrückten Hafniumatome aufgespannten Dreiecksflächen vorhanden ist. Dies deutet auf zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen hin, wie in Abbildung 3.41 unten zu erkennen ist.

Die Unterschiede in den Hf-Hf-Bindungslängen kommen durch eine Mischung der bindenden und antibindenden Zustände und dem sterischen Anspruch der Liganden zustande. Zur besseren Verständlichkeit ist ein Hf<sub>9</sub>-Cluster ohne Liganden in einer Abbildung auf der folgenden Seite dargestellt. Symmetrieäquivalente Hafniumatome sind mit einem Strich gekennzeichnet. Der Abstand zwischen den beiden äußeren, äquatorialen Hafniumatomen Hf3 und Hf5 gehört zu den kürzesten Bindungen im Cluster mit 3,0877(6) Å. Zum einen weist das in Abbildung 3.41 oben dargestellte, energetisch sehr tief liegende Orbital neben Hf-Cl-bindenden Anteilen auch bindende Anteile zwischen diesen beiden Hafniumatomen auf. Zum



**Abbildung 3.41.:** Abbildungen der tiefer gelegenen Orbitale: Hf-Cl-bindendes Orbital mit Hf-Hf-Bindungsanteilen der äußeren äquatorialen Hafniumatome (oben) und Hf-Cl<sup>1</sup>-Hf zwei-Elektronen-drei-Zentren bindendes Orbital (unten).



anderen ist der sterische Anspruch der umgebenden Chloridoliganden gering. Die Bindung wird nur von einem inneren Chloridoliganden verbrückt und die äußeren  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Liganden können sich relativ frei positionieren. Die Abstände zwischen dem zentralen Hf1 und den beiden axialen Hafniumatomen Hf2 und Hf4 liegen in einem ähnlichen Bereich von 3,0726(4) Å bis 3,08274(4) Å. Diese Bindung wird nicht durch Liganden überbrückt. Die weiteren Hf-Hf-Bindungen, an denen Hf2 bzw.

Hf4 beteiligt sind, sind wesentlich länger. Dies gilt auch für die Hf-Cl<sup>a</sup>-Bindung, da die zugehörigen  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Liganden zwischen benachbarten Clustereinheiten verbrückend wirken. Für die Hf1-Hf2 bzw. Hf1-Hf4-Bindungen stehen somit mehr Elektronen zur Verfügung, wodurch sie kürzer werden. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Liganden der äquatorialen Hafniumatome Hf3 und Hf3' (und auch Hf5 und Hf5') sind diese deutlich nach außen geneigt. Dies wird auch durch Hf1-Hf3- und Hf1-Hf5-Bindungslängen deutlich, die mit 3,2972(4) Å und 3,3245(5) Å deutlich länger sind als die Hf1-Hf2 bzw. Hf1-Hf4-Bindungen. Ähnlich verhält es sich mit den Abständen der Atome Hf2 bzw. Hf4 und Hf3 bzw. Hf5 von 3,2339(5) Å bis 3,2556(5) Å Länge. Der Abstand zwischen den axialen Hafniumatomen der beiden Bipyramiden Hf2 und Hf4' ist mit 3,3839(5) Å der größte Hf-Hf-Abstand, der im Cluster zu beobachten ist. Da diese Bindung von zwei inneren Chloridoliganden verbrückt wird, werden sie durch deren sterischen Anspruch auseinander gedrückt. Außerdem haben die beiden energetisch am tiefsten liegenden Clusterorbitale HOMO-6 und HOMO-7 antibindende Anteile zwischen diesen beiden Atomen.

Das zentrale Hafniumatom Hf1 liegt auf einem Inversionszentrum. Die Bindungslängen in der zweiten Hälfte des Moleküls sind somit gleich den oben beschriebenen. Des Weiteren sind die Winkel der gegenüberliegenden Hafniumatome Hf-Hf1-Hf genau 180°. Durch die sehr unterschiedlichen Bindungslängen im Cluster und die geringe Symmetrie der Moleküle weichen die Winkel innerhalb und zwischen den beiden Bipyramiden relativ stark von den optimalen 60° ab. Der Winkel zwischen dem zentralen und den beiden axialen Hafniumatomen Hf2-Hf1-Hf4' ist durch die lange Hf2-Hf4'-Bindung um ca. 6° größer. Im Gegensatz dazu ist der Hf3-Hf1-Hf5-Winkel um 5° kleiner. Die axialen Hafniumatome liegen dadurch nicht über dem Mittelpunkt der äquatorialen Dreiecksfläche, sondern sind leicht nach außen verschoben.

Jede Clustereinheit ist von insgesamt 26 Chloridoliganden umgeben. Wie bereits erwähnt sind 14 davon  $\mu^2$ -verbrückend über den äußeren Hf-Hf-Bindungen positioniert. Die Bindung zwischen Hf2 und Hf4' ist von zwei Chloridoliganden verbrückt. Diese Liganden können wie bei den  $M_6$ -Clustern als innere Liganden angesehen werden. Jedes der äußeren Hafniumatome

besitzt zudem noch mindestens einen Chloridoliganden, der als Teil einer  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheit als äußerer Ligand aufgefasst werden kann. Die vier axialen Hafniumatome tragen jeweils einen Chloridoliganden, der Teil eines  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Liganden ist, der benachbarte Cluster miteinander verknüpft. Die vier äquatorialen Hafniumatome werden von jeweils zwei Chloridoliganden, die aber nur zu einer  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheit gehören, koordiniert. Die  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten weisen durch die Bindung zum Cluster eine deutliche Verzerrung auf. Die  $\text{Al}-\text{Cl}^{\text{Hf}}$ -Bindungen sind fast  $0,1 \text{ \AA}$  länger als die Bindungen der Aluminiumatome zu den freien Chloridoliganden. Zudem bewirkt bei den axialen Hafniumatomen die Bindung zum Hafnium, dass die  $\text{Cl}^{\text{Hf}}-\text{Al}-\text{Cl}^{\text{Hf}}$ -Winkel um ca.  $12^\circ$  deutlich kleiner sind als der optimale Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$ . Entsprechend ist der gegenüberliegende Winkel größer. Auch die an die axialen Hafniumatome gebundenen  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Liganden weisen eine deutliche Verzerrung auf. So sind die  $\text{Al}-\text{Cl}^{\text{Hf}}$ -Bindungen sogar um  $0,2 \text{ \AA}$  länger. Jedoch ist der  $\text{Cl}^{\text{Hf}}-\text{Al}-\text{Cl}^{\text{Hf}}$ -Winkel (jeder der beiden Chloridoliganden ist an einen anderen Cluster gebunden) deutlich dichter an dem optimalen Tetraederwinkel; die größte Abweichung beträgt nur ca.  $5^\circ$ . Jedes Hafniumatom ist insgesamt von fünf Chloridoliganden umgeben. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die NBO-Analyse keine Orbitale ergeben hat, die eine Bindung zwischen dem zentralen Hafniumatom und einem der Chloride der  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Liganden zeigen würde, die das Hafniumatom überlappen.

Neukernige Cluster sind von Hafnium bisher nicht bekannt, wohl aber achtkernige Cluster ( $\text{Hf}_8\text{MTe}_6$  mit  $M = \text{Mn}$  und  $\text{Fe}$  [20]) und einige sechskernige Cluster [86], von denen einer im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert worden ist. Beide Gruppen weisen eine wesentlich andere Symmetrie auf. Die achtkernigen Cluster bilden übergangsmetallzentrierte Tetrakaidekaeder und die hexanuklearen Cluster die von Zirkonium und anderen frühen Übergangsmetallen gut bekannten Oktaeder. Die Bindungslängen dieser Vergleichsverbindungen sind abhängig von den Oxidationszuständen der Hafniumatome, der Symmetrie und der Matrixeffekte. Die Hf-Hf-Abstände in  $\text{Hf}_8\text{MTe}_6$  sind deutlich größer als in der Titelverbindung, weisen aber eine ähnliche Spannweite von  $3,111 \text{ \AA}$  (innerhalb der Dreiecksflächen) bis  $3,761 \text{ \AA}$  (größter Abstand dieser Dreiecksflächen) auf. Die Hf-Hf-Abstände in diesen Verbindungen befinden sich in einem Gleichgewicht zu den Te-Te-Abständen. Tellur ist durch das Auftreten verschiedener Oxidationsstufen ebenfalls zur Ausbildung von Te-Te-Bindungen fähig [20]. Mittlere Hf-Hf-Abstände literaturbekannter hexanuklearer Cluster [86] und von  $(\text{DABCO}-\text{H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  sind in der Tabelle 3.6 im Abschnitt 3.3.1 aufgeführt. Aufgrund der Symmetrie eines Oktaeders sind die Schwankungen innerhalb der Hf-Hf-Abstände eines Clusters wesentlich kleiner (kleiner  $0,02 \text{ \AA}$ ). Die Oxidationszustände dieser Cluster sind abhängig von der Anzahl an clusterbasierten Elektronen. Bei dem 13 CBE-Cluster  $\text{Na}_{0,8}[(\text{Hf}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$  haben die Hafniumatome eine Oxidationsstufe zwischen +II und +III und bei dem 14 CBE-Cluster  $(\text{DABCO}-\text{H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  eine

Stufe von genau +III. Die Hf-Hf-Abstände in hexanuklearen Clustern liegen in dem Bereich der Hf-Hf-Abstände der äquatorialen Hafniumatome (bis auf das zentrale) zu den axialen Hafniumatomen. Die Bindungssituation zwischen diesen Atomen ist also vergleichbar mit derjenigen innerhalb hexanuklearer Cluster.

$M_9$ -Cluster werden häufig von anderen Metallen als Hafnium gebildet. Vorkommende Geometrien sind drei gestapelte, gegeneinander verdrehte Dreiecke wie in  $[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$  [141] oder innenzentrierte Quader und Würfel [142], deren Grundflächen auch um  $45^\circ$  verdreht sein können [143, 144]. Cluster mit ähnlicher Geometrie wie die Titelverbindung sind in der Literatur sehr selten. 2011 sind von S. K. Langley et al. eine Reihe von Verbindungen des Typs  $[(\text{Cu}_5\text{Ln}_4\text{O}_2)\text{L}_4^1\text{L}_2^2\text{L}_4^3\text{L}_4^4] \cdot 2 \text{MeOH} \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$  mit  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  und  $\text{Ho}$ , sowie  $\text{L}^1 =$  Triethylammino-,  $\text{L}^2 =$  Pivalinsäure-,  $\text{L}^3 =$  Nitrate- und  $\text{L}^4 =$  Methanolatoliganden [145] synthetisiert worden. Diese Verbindungen enthalten einen sauerstoffzentrierten  $\text{Cu}_5\text{Ln}_4$ -Cluster (mit  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  und  $\text{Ho}$ ). Die Geometrie dieser Cluster ist vergleichbar mit der Titelverbindung. Sie enthalten zwei, über ein äquatoriales Kupferatom kondensierte, sauerstoffzentrierte trigonale Bipyramiden. Die äquatorialen Positionen werden von den fünf Kupferatomen und die axialen Positionen von den vier Lantanoidatomen eingenommen. Da es sich bei diesen Verbindungen um Heterometallatomcluster handelt, sind die  $M$ - $M$ -Abstände größer als in der Titelverbindung. Der  $\text{Ln}$ - $\text{Ln}$ -Abstand ist mit  $3,77 \text{ \AA}$  der größte im Cluster. Die Cu-Cu-Abstände der äquatorialen Positionen schwanken mit  $3,114 \text{ \AA}$  und  $3,46 \text{ \AA}$  ähnlich stark wie die äquivalenten Abstände in der Titelverbindung. Die  $\text{Ln}$ -Cu-Abstände schließlich sind  $3,22 \text{ \AA}$  und  $3,29 \text{ \AA}$  lang. Die Ligandensphäre der Vergleichsverbindungen lässt sich hingegen nicht mit der der Titelverbindung vergleichen, da es sich um verschiedene organische und anorganische Liganden handelt.

Das Vorhandensein eines Interstitials bei den Vergleichsverbindungen legt die Vermutung nahe, dass die Titelverbindung ebenfalls Interstitialatome enthält. Am wahrscheinlichsten ist es, dass es sich um Wasserstoff handelt, da es durch das Reduktionsmittel  $\text{LiAlH}_4$  in großer Konzentration vorliegt. Dieses kann kristallographisch nicht nachgewiesen werden. Es ist auch keine Restelektronendichte in den trigonalen Bipyramiden vorhanden, die auf ein Interstitial hinweisen, das aus Verunreinigungen oder ähnlichem herrühren könnte. Die negative Ladung, die das zentrale Hafniumatom in den Ergebnissen der DFT-Rechnung aufweist, könnte ein Hinweis auf das Vorhandensein von Interstitialatomen sein. Interstitieller Wasserstoff würde hydridisch vorliegen, wodurch sich die negative Ladung nicht am zentralen Hafniumatom, sondern an den Interstitialatomen befinden würde. Dem widerspricht allerdings, dass das LUMO, das beim Vorhandensein von Interstitialatomen besetzt wäre, einen signifikanten, antibindenden Charakter zwischen den Metallatomen aufweist. Auch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

der Titelverbindung zeigt in einem Bereich bis -20 ppm keinen auffälligen Peak. Wie sich herausstellt, ist die Titelverbindung allerdings nicht in den verwendeten, getrockneten und entgasten Lösemitteln stabil, weshalb das Vorhandensein von Wasserstoff als Interstitial nicht ausgeschlossen werden kann.

Fasst man die  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten als Liganden auf, kann man die Verknüpfungsformel  $[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_4(\text{AlCl}_4)_{4/2}]^{2-}$  aufstellen. Die einfachen  $\mu^2$ -verbrückenden, über den Kanten des Clusters gelegenen, Chloridoliganden gehen ähnlich wie bei den  $\text{Zr}_6$ -haltigen Clusterverbindungen als innere Liganden in die Formel ein. Die über den Ecken der äquatorialen Positionen gelegenen  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten sind nicht an Verbrückungen zwischen den Clustereinheiten beteiligt. Es handelt sich somit um rein äußere Liganden, von denen vier vorhanden sind. Die Clusteranionen sind über die an den axialen Positionen der Bipyramiden gebundenen  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten miteinander verknüpft. Diese Verknüpfungsform tritt auch in vielen  $\text{Zr}_6$ -haltigen Clusterverbindungen mit einem Metallliganden Verhältnis von 6-15 auf und kann als a-a-Verknüpfung aufgefasst werden. Jede Clustereinheit ist insgesamt an vier verknüpfende  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten gebunden. Da diese jedoch stets zu zwei benachbarten Clustereinheiten gehören, werden sie nur zur Hälfte in die Verknüpfungsformel eingerechnet. Das zentrale Hafniumatom weist keine Bindungen zu Liganden auf und kann somit als metalloides Hafniumatom bezeichnet werden.

Durch die abwechselnde Ausrichtung der Clusteranionen bilden sich so Zick-Zack-Ketten,

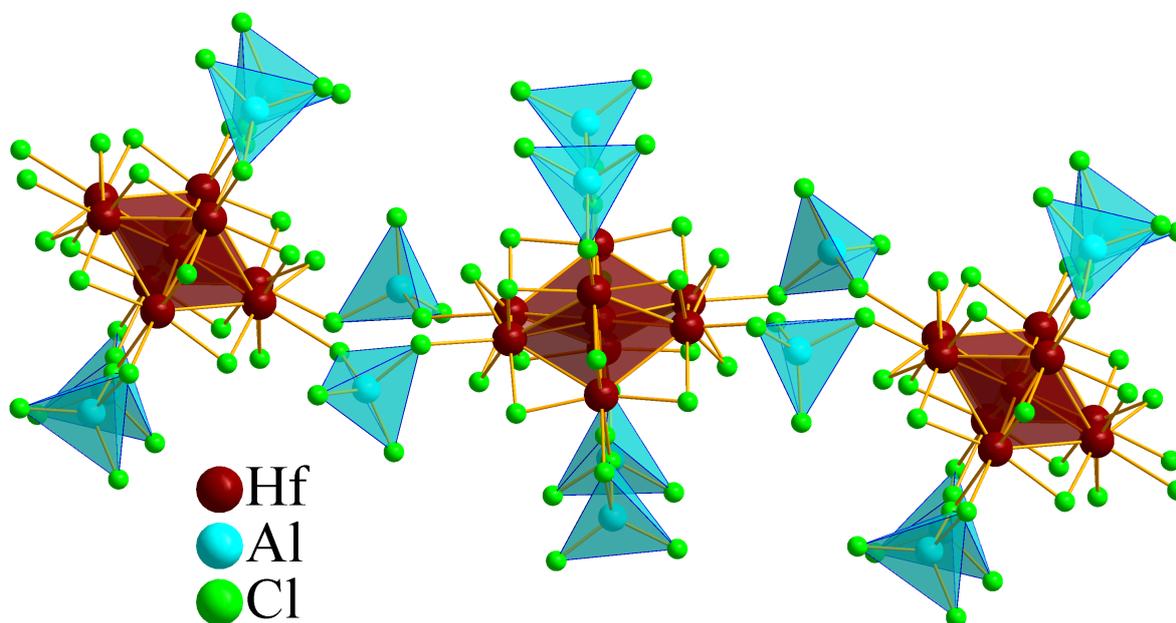
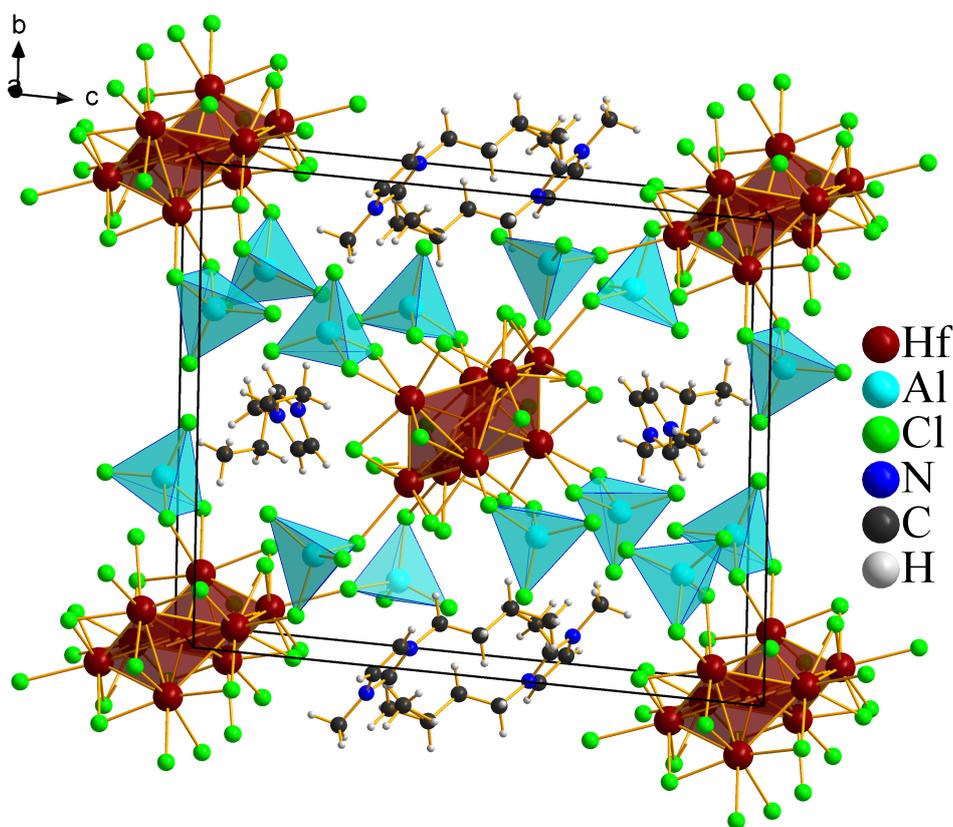


Abbildung 3.42.: Ausschnitt aus einer Kette bestehend aus  $[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)]^{2-}$ -Clusteranionen.

die parallel zu der Flächendiagonalen der b,c-Ebene verlaufen. Eine Kette aus drei Anionen ist in Abbildung 3.42 dargestellt.

Die Elementarzelle der Titelverbindung ist in Abbildung 3.43 dargestellt. Die in Abbildung 3.42 dargestellte Kette verläuft von links unten nach rechts oben. Die beiden anderen dargestellten Clustereinheiten gehören zu benachbarten Ketten. Die Clusteranionen benachbarter Ketten sind leicht gegeneinander gekippt, sodass die  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Liganden sich auf Lücke befinden um eine elektrostatische Abstoßung zu minimieren. Zwischen den a-a-verbrückenden  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Einheiten benachbarter Ketten sind Hohlräume vorhanden, in denen die Kationen zu finden sind.

In einem Packungsbild (siehe Abbildung 3.44) in einer Ansicht entlang der kristallographischen c-Achse zeigt sich eine AB-Abfolge von Schichten der Clusteranionen-Stränge.



**Abbildung 3.43.:** Elementarzelle der Verbindung  $[\text{BMIm}]_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$ .

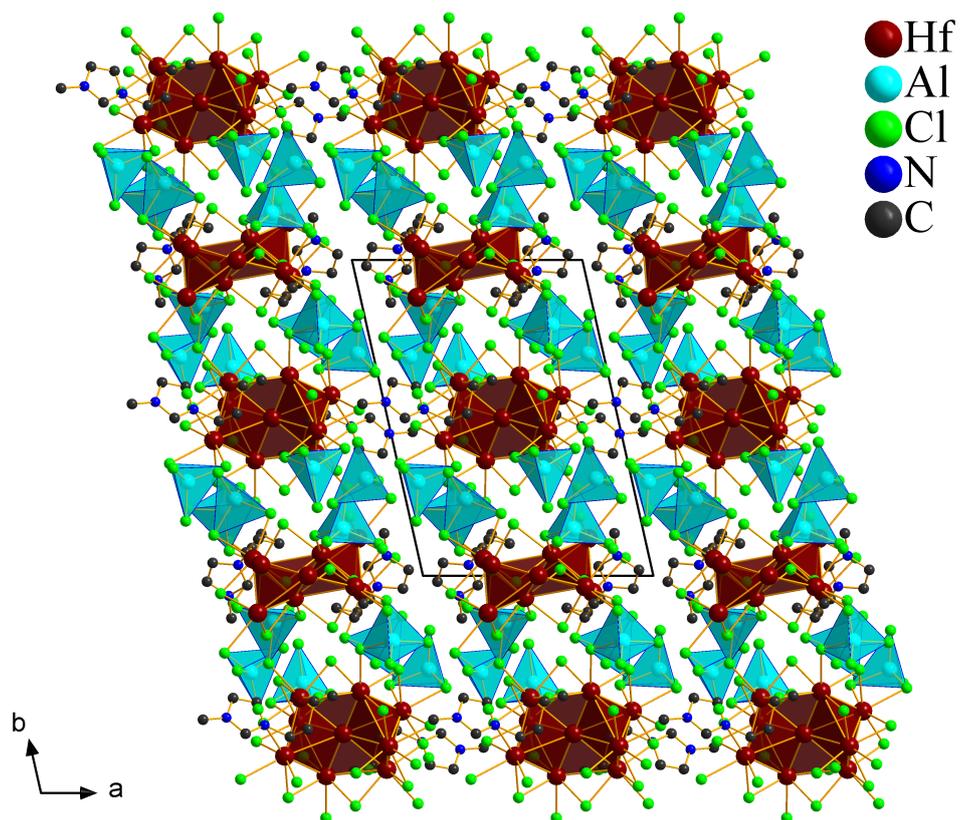


Abbildung 3.44.: Packungsbild der Verbindung  $[\text{BMIm}]_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$ .

## 4. Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die Methode des Cluster-Harvestings gut eignet um bessere Reaktionstemperaturen für die Synthese von  $Zr_6$ -Clustern zu ermitteln. Da  $Zr_6$ -Systeme im Gegensatz zu ihren  $W_6$ -Gegenständen wesentlich schlechter kristallisieren, eignen sie sich für die Aufklärung des Reaktionsverlaufes allerdings nur bedingt. Aufgrund von schlechter Kristallinität können einige Zwischenstufen nicht identifiziert werden, da die Reaktionen bisher bei wesentlich höheren Temperaturen durchgeführt werden und in einigen Fällen mehrere Monate in Anspruch nehmen können. Dennoch können generelle Aussagen über den Reaktionsverlauf der „klassischen“ Festkörperreaktionen getroffen werden: Die Reaktion beginnt mit der Bildung von Hexahalogenidezirkonat(IV)-Salzen, die in einer Synproportionierungsreaktion mit elementarem Zirkonium zu  $ZrCl_3$  reagieren. Bei weiterer Temperaturerhöhung findet schließlich durch den Einbau des Interstitials die Bildung von  $Zr_6$ -haltigen Clustern statt. Vor allem zwischen der Bildung von  $ZrCl_3$  und den  $Zr_6$ -haltigen Clustern können im Thermogramm nicht identifizierbare Signale beobachtet werden.

Der Austausch des Oxidationsmittels  $ZrCl_4$  durch  $PbCl_2$  bewirkt eine wesentliche Vereinfachung des Thermogramms. Bei allen untersuchten chloridhaltigen Systemen sind nur noch zwei Signale zu beobachten, ein extrem exothermes im Bereich von 350 °C bis 380 °C und ein schwach endothermes im Bereich von 480 °C. Wie auch bei der „klassischen“ Festkörperreaktion beginnen diese Reaktionen mit der Bildung von  $ZrCl_3$ . Durch die Mischung von  $PbCl_2$  und  $KCl$  kann sich eine Salzschnmelze bilden, die einen Schmelzpunkt von 420 °C bis 455 °C aufweist. Dadurch ist die Mobilität der Teilchen in der Reaktionsmischung groß genug, dass sich  $Zr_6$ -Cluster bereits bei Temperaturen unterhalb von 500 °C bilden können. Das Reaktionsprodukt enthält  $Zr_6$ -haltige Cluster lediglich in amorpher Form, wodurch diese durch Extraktion in Acetonitril und anschließender Kristallisation aus Lösung nachgewiesen werden. Untersucht wurden die Systeme 12 Zr/ 13  $PbCl_2$ / 2 B/ 4  $KCl$ , 36 Zr/ 39  $PbCl_2$ /  $C_6Cl_6$ / 6  $KCl$ , 5 Zr/ 7,5  $PbCl_2$ /  $ZrN$ , 6 Zr/ 5,5  $PbCl_2$ /  $FeCl_2$ /  $KCl$  sowie 36 Zr/ 39  $PbBr_2$ /  $C_6Br_6$  / 6  $KBr$ . Eine Ausnahme bildet das System 5 Zr/ 7,5  $PbCl_2$ /  $ZrN$ , da hier keine Alkalimetallsalze vorhanden sind, welche die Bildung einer Salzschnmelze ermöglichen würden. Wird die Reaktion bei 490 °C durchgeführt, können bereits nach vier Tagen Cluster in guten Ausbeuten

generiert werden. Unter diesen Bedingungen sind Ampullen aus rostfreiem Edelstahl optimal geeignet. Diese können mit bis zu 4 g Reaktionsgemisch befüllt werden. Durch Extraktion mit  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  in Acetonitril können die Verbindungen  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Y})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  mit  $\text{Y} = \text{B}$  [68],  $\text{C}$  [64, 65],  $\text{N}$  und  $\text{Fe}$  [64, 65] mit Ausbeuten von ca. 30 % kristallisiert werden. Durch das Auflösen der Präkursorverbindungen in Acetonitril in Gegenwart von organischen Kationen konnte zudem eine Reihe von neuen  $\text{Zr}_6$ -haltigen Verbindungen kristallisiert werden:  $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{14}(\text{MeCN})_4]$ ,  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{12}\text{Br}_6] \cdot 2 \text{ MeCN}$ ,  $(\text{PPh}_3\text{Et})_4[(\text{Zr}_6\text{Y})\text{Cl}_{18}]$  mit  $\text{Y} = \text{B}$ ,  $\text{C}$  sowie aus dem bromidhaltigen Cluster  $[\text{PPh}_4]_2[\text{ZrCl}_{3,42(5)}\text{Br}_{2,58}] \cdot [\text{PPh}_4]_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}]$ . Um ein stöchiometrisches Arbeiten zu ermöglichen und um Nebenreaktionen mit metastabilen Nebenprodukten zu vermeiden, müssen die  $\text{Zr}_6$ -haltigen Anteile in eine für weiterführende Reaktionen geeignete Verbindung überführt werden. Die oben genannten Verbindungen sind nach ihrer Kristallisation nicht mehr in organischen Lösemitteln löslich, weshalb sie sich nicht gut als Präkursorverbindungen eignen.

Obwohl durch die Lanthanoidenkontraktion anders zu erwarten, zeigen sich in der Hafniumclusterchemie einige grundlegende Unterschiede. Bei dem Austausch des Oxidationsmittels  $\text{HfCl}_4$  gegen  $\text{PbCl}_2$  etwa lassen sich im Thermogramm bei Temperaturen oberhalb von 400 °C keine Signale beobachten. Trotzdem wurde eine Reaktion bei 490 °C durchgeführt. Das Reaktionsprodukt besteht, anders als bei den untersuchten zirkoniumhaltigen Systemen, zu einem Großteil aus  $\text{Hf}(\text{IV})$ -haltigen Verbindungen. Dennoch kann durch Extraktion das Vorhandensein von  $\text{Hf}_6$ -haltigen Clustern in Form der Verbindung  $(\text{DABCO-H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  nachgewiesen werden. Diese Verbindung besteht aus linearen Ketten aus vier protonierten  $(\text{DABCO-H})^+$ -Kationen, die jeweils zwei Clusteranionen miteinander verbrücken. Durch den hohen Anteil an Nebenprodukten kann die Ausbeute nur auf ca. 5 % geschätzt werden.  $(\text{DABCO-H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  ist die erste  $\text{Hf}_6$ -haltige Clusterverbindung seit den Arbeiten von R.-Y. Qi und J. D. Corbett 1994 [86], in der kohlenstoffzentrierte  $\text{Hf}_6$ -Clusterverbindungen nur pulverdiffraktometrisch untersucht wurden. Des Weiteren ist es mit  $(\text{DABCO-H})_4[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$  erstmalig gelungen, einen  $\text{Hf}_6$ -Cluster aus einem Lösemittel zu isolieren. Auch wenn die Ausbeuten bei der Synthese nicht optimal sind, stellt der für diese Untersuchungen verwendete Präkursor, der aus einem  $\text{Hf}_6$ -haltigen Präkursor besteht (die Zielverbindung ist  $\text{K}[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$ ), eine gute Grundlage für weiterführende, lösemittelbasierte Umsetzungen dar.

Eine weitere Reduktion der Reaktionstemperatur kann mit ionischen Flüssigkeiten erreicht werden. In der bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeit  $\text{BMIm}[\text{AlCl}_4]$  (durch einem Überschuss an  $\text{AlCl}_3$  Lewis-sauer) können sowohl  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{HfCl}_4$  mit  $\text{LiAlH}_4$  unter Bildung von clusterhaltigen Verbindungen reduziert werden. Im Falle von Zirkonium bildet sich nach kurzer Zeit ein tiefroter, dichter, kristalliner Niederschlag an der Ampullenwand.

Die Kristalle sind zu klein um mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht werden zu können, sind aber gut löslich in organischen Lösemitteln wie Acetonitril. Der Niederschlag ist deshalb mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht worden, da die gebildeten  $\text{Zr}_6$ -haltigen Cluster durch Wasserstoff zentriert werden. Durch die hohe Elektronendichte der umgebenen Zirkoniumatome tritt das Signal als Singulett bei  $-5,40$  ppm auf, was ein eindeutiger Nachweis für das Vorhandensein von  $\text{Zr}_6$ -Clustern ist. Bei Hafnium kommt es nicht zur Bildung von hexanuklearen Clustern, sondern zu der Bildung des Clusters  $(\text{BMIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$ . Dieser Cluster kann durch zwei trigonale Bipyramiden beschrieben werden, die über ein äquatorial gelegenes Hafniumatom kondensiert sind. Diese werden von 14 inneren Chloridoliganden und acht äußeren  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Liganden koordiniert. Vier der äußeren Liganden sind über zwei Chloridoliganden an ein äquatoriales Hafniumatom gebunden. Vier weitere sind über einen Chloridoliganden an eines der axialen Hafniumatome gebunden und verknüpfen benachbarte Clustereinheiten zu Zick-Zack-Ketten miteinander. Sie werden daher nur zur Hälfte in die Summenformel eingerechnet. Die von dieser Verbindung durchgeführten NBO-Analysen zeigen acht metallzentrierte Cluster, die über den gesamten  $\text{Hf}_9$ -Cluster delokalisiert sind. Diese Orbitale sind mit insgesamt 16 CBE besetzt.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen selbst bis  $-20$  ppm kein Signal, was auf interstitiellen Wasserstoff hinweisen würde. Nachteilig ist hier, dass sich  $(\text{BMIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$  als nicht über längere Zeit stabil in organischen Lösemitteln erweist. Die Existenz von Interstitialatomen, vor allem von Wasserstoff, kann somit nicht ausgeschlossen werden. Die Verbindung  $(\text{BMIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$  stellt den ersten Vertreter neunkerniger metalloider Cluster dar, in dem die Metallatome in zwei, über ein zentrales Hafniumatom kondensierte, trigonale Bipyramiden vorliegen.

Ionische Flüssigkeiten haben sich als gutes Reaktionsmedium für die Synthese von Zirkonium- und Hafniumclustern erwiesen. Für weiterführende Untersuchungen ergeben sich hier einige Möglichkeiten. Auf der einen Seite können die ionischen Flüssigkeiten und die eingesetzten Lewis-Säuren variieren. Eine weitere interessante Eigenschaft vieler ionische Flüssigkeiten ist die Löslichkeit von Übergangsmetallsalzen. Damit stünden eine Reihe von potentiellen Interstitialquellen zur Verfügung, die aufgrund schlechter Mobilität bei lösemittelchemischen Synthesen bisher nicht in Frage gekommen sind. Da Wasserstoff ebenfalls ein hervorragendes Interstitialatom darstellt, muss bei entsprechenden Untersuchungen auch das Reduktionsmittel ausgetauscht werden.

# A. Experimentaltteil

## A.1. Arbeitstechniken

**Allgemeine Arbeitsweisen** Aufgrund der Empfindlichkeit aller in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen und vieler eingesetzter Ausgangsstoffe werden alle Arbeiten unter Schutzgas (Schlenk-Technik, Glovebox) durchgeführt. Alle eingesetzten Lösemittel werden daher vor der Verwendung über den in Tabelle A.1 angegebenen Trockenmitteln für mehrere Stunden refluxiert, abdestilliert und frisch verwendet. Alle eingesetzten Edukte werden vor der Verwendung wie in Tabelle A.2 aufgereinigt oder getrocknet. Die Glasgeräte werden an einer Schlenkline nach gängigen Vorgehensweisen ausgeheizt und gehandhabt. Geräte, die in der Glovebox verwendet werden sollen, werden vorher mehrere Stunden bei 120 °C in einem Muffelofen getrocknet und durch mehrmaliges Tauschen der Atmosphäre innerhalb von 30 Minuten eingeschleust. Zum Abwiegen befindet sich in der Glovebox eine Präzisionswaage mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Edukte und Präkursorverbindungen werden in der Glovebox abgefüllt und außerhalb weiter verwendet. Nach der Beendigung der Reaktionen werden die Ampullen wieder in die Glovebox eingeschleust und geöffnet. Für lösemittelhaltige Ansätze steht eine eigens dafür vorgesehene Glovebox mit Lösemittelabsorber zur Verfügung. Die Präparierung der Produkte zur Messung mittels der unter Abschnitt A.4 beschriebenen analytischen Methoden ebenso wie die Kristallisationsansätze erfolgen ebenfalls in der entsprechenden Glovebox.

**Metallampullen** In dieser Arbeit wurden zwei Arten von Metallampullen verwendet. Die Ampullen werden aus Rohren aus Niob, bzw. Tantal oder rostfreiem Edelstahl (V4A, Werkstoffnummer 1.4401, AISI 316) herausgeschnitten ( $l = 5$  cm,  $d = 1$  cm, Wandstärke = 0,5 mm). Vor der Verwendung wird eine Seite mit einem Schutzgasschweißgerät verschlossen. Die Reinigung erfolgt durch die Verwendung einer Tantalreinigungslösung (siehe Tabelle A.1) im Falle von Niob oder durch konzentrierte Essigsäure im Falle von Edelstahl. Bei einer Wiederverwendung der Ampullen werden diese vorher mit Königswasser ausgekocht. Alle in dieser Arbeit verwendeten Metallampullen werden unter Schutzgas befüllt und geöffnet. Nach dem Befüllen werden die Ampullen mit einer Zange verschlossen, ausgeschleust und so schnell

wie möglich in das Schweißgerät überführt. Nach mehrmaligem Austausch der Atmosphäre gegen Argon werden die Ampullen gasdicht verschweißt. Im Falle von Niobampullen müssen diese anschließend noch in evakuierte ( $1 \cdot 10^{-6}$  mbar) Quarzampullen eingeschlossen werden. Im Falle von Ampullen aus rostfreiem Edelstahl müssen diese nicht zusätzlich in evakuierte Quarzampullen eingeschlossen werden, sondern können direkt in den Ofen platziert werden, sofern relativ niedrige Temperaturen und kurze Reaktionszeiten angewendet werden.

**Quarzampullen** Quarzampullen, die zum Einschließen von Niobampullen gedacht sind, werden aus einem Rohr mit einem Durchmesser von 2,5 cm - 3 cm hergestellt. Eine Seite wird gasdicht abgeschmolzen, an der anderen wird ein Schliff angebracht, mit dem die Ampulle später an die Hochvakuumanlage angeschlossen werden kann. Die Länge der Quarzampullen muss so gewählt werden, dass genügend Puffer zwischen den Metallampullen und dem abzuschmelzenden Ende (mindestens 5 cm) der Quarzampulle vorhanden ist. Die Quarzampulle wird daraufhin unter Zuhilfenahme eines Sackhahnansatzes an der Hochvakuumanlage evakuiert und mit einem Erdgas-Sauerstoffbrenner verschlossen.

Soll in der Quarzampulle eine Reaktion, in der kohlenstoffzentrierte Cluster anvisiert sind, direkt durchgeführt werden, muss der innere Durchmesser so klein wie möglich gewählt werden (eine kleinere Oberfläche verringert Nebenreaktionen mit der Ampullenwand). Die Maße sind üblicherweise  $l = 5$  cm,  $d = 1$  cm und die Wandstärke = 1 mm. Die eine Seite der Ampulle wird abgeschmolzen und an der anderen wird ein Schliff angebracht. Die Passivierung der Oberfläche geschieht durch eine geringe Menge Aceton, das durch Erhitzen der Ampulle mittels Erdgas-Sauerstoffbrenner als Graphit an der Innenwand abgeschieden wird. Da Graphit Wärme abführt, sollte an der Verjüngung, an der die graphitierte Ampulle verschlossen werden soll, kein Graphit abgeschieden werden. Nach dem Befüllen wird die Ampulle an der Hochvakuumanlage evakuiert und mit einem Erdgas-Sauerstoffbrenner verschlossen.

**Borosilikatglasampullen** Die in dieser Arbeit durchgeführten lösemittelbasierten Reaktionen sind in Glasampullen aus Borosilikatglas durchgeführt worden. Sie werden aus einem einseitig abgeschmolzenen Glasrohr hergestellt, an dessen anderem Ende ein Schliff angebracht wird. Die Länge und der Durchmesser hängen von dem zu verwendenden Volumen an Lösemittel ab. Die Ampullen werden in der Glovebox mit den Edukten befüllt und mit einem Gummistopfen verschlossen, an dem sich ein Haken befindet. Anschließend werden sie ausgeschleust und an der Schlenkline an einen Schlenkansatz angeschlossen, der so gebaut ist, dass der Stopfen im Argongegenstrom mit einer Angel entfernt werden kann. Anschließend wird frisch getrocknetes Lösemittel eingefüllt. Über die Schlenkline wird die Ampulle kurz

evakuiert und mit einem Erdgas-Sauerstoffbrenner luftdicht verschlossen. Dabei ist zu beachten, dass das in dem Lösemittel gelöste Argon schlagartig entweichen kann. Die befüllten Ampullen werden in einem Sandbad bei Temperaturen zwischen 40 °C und 110 °C erhitzt. Nach dem Abschluss der Reaktion werden die Ampullen in der Glovebox geöffnet. Wurden für die Reaktion organische Lösemittel abgefüllt, muss dies in der für lösemittelbasierte Chemie ausgelegten Glovebox geschehen. Die Ausbeuten der bei diesen Reaktionen erhaltenen Produkte werden anhand der maximal möglichen Menge der Cluster  $K_n[(Zr_6Y)Cl_{15}]$  (mit  $n = 1$  für  $Y = C$  und  $Fe$ ,  $n = 2$  für  $Y = B$  und  $n = 0$  für  $Y = N$ ),  $K[(Zr_6C)Br_{15}]$  und  $K[(Hf_6C)Cl_{15}]$  im eingesetzten Präkursor berechnet oder abgeschätzt.

**Lösemittelbasierte Kristallisationsansätze** Meistens kristallisiert das Produkt nicht bei der Reaktion in den Glasampullen aus. Wenn sich Cluster gelöst haben, was durch eine intensive Färbung der Lösung angezeigt wird, können verschiedene Kristallisationsversuche durchgeführt werden. Dazu wird die Lösung in der Glovebox mit einer Spritze über einen Spritzenfilter in Probengefäße (ca. 4 ml) abfiltriert. Im einfachsten Fall wird das Probengefäß offen stehen gelassen und das Produkt kristallisiert durch das Abdampfen des Lösungsmittels aus. Eine weitere Methode ist das Eindiffundieren eines anderen Lösungsmittels über die Gasphase. Dazu befindet sich in dem Probengefäß ein kleines, einseitig verschlossenes Glasröhrchen. Dieses Glasröhrchen wird mit der clusterhaltigen Lösung befüllt, während sich außen ein Lösungsmittel befindet, in dem das Produkt schlechter löslich ist.

## A.2. Verwendete Geräte

**Glovebox** Es stehen zwei Gloveboxen mit Argonatmosphäre zur Verfügung. Beide verfügen über einen kupferhaltigen Katalysator, mit dem der Wasser- und Sauerstoffgehalt im Inneren unter 0,5 ppm gehalten wird. Die eine (Firma MBraun, LABstar) ist ausschließlich für die Handhabung von Festkörpern und ionischen Flüssigkeiten geeignet. Die zweite (Eigenbau der Universität Duisburg-Essen und Rostock) verfügt zusätzlich über einen aktivkohlehaltigen Lösemittelabsorber und ist daher für die Handhabung von lösemittelhaltigen Proben ausgelegt.

**Hochvakuumanlage** Es wurde ein Pumpenstand der Firma Edwards mit Öldiffusionspumpe ( $1 \cdot 10^{-6}$  mbar, Modell 63-150M) und einer Drehschieberpumpe ( $1 \cdot 10^{-2}$  mbar, Modell E2M2) als Vorpumpe verwendet.

**Öfen** Es wurden Widerstandsbeheizte Rohröfen (Eigenbau der Universität Rostock) mit Thermoreglern der Firma Pohltechnic.com GbR (programmierbar) mit Typ K-Thermoelementen verwendet.

**Schweißgerät** Das Schweißgerät (Eigenbau der Universität Duisburg-Essen) besteht aus einer Kammer mit Sichtfenster aus Plexiglas. Durch einen Argonanschluss und eine Drehschieberpumpe kann die Atmosphäre im Inneren getauscht werden. Als Elektrode dient eine angespitzte und bewegliche Wolframelektrode. Die Ampullen und die Tiegel werden in einen Kupferblock eingespannt, der sich im Inneren des Schweißgerätes befindet um die Wärme abzuführen.

### A.3. Lösemittel und Chemikalien

**Tabelle A.1.:** Verwendete Lösungsmittel und Säuren

Lösemittel/ Säure	Hersteller	Reinheit/ Trockenmittel
Acetonitril	Chemsolut	> 99,9 % / CaH <sub>2</sub>
Acetonitril-d3	Sigma-Aldrich	> 99 % / CaH <sub>2</sub>
Dichlormethan	Laborbestand	> 99 % / CaH <sub>2</sub>
Essigsäure	GPR Rectapur	99 % - 100 % / -
Ethanol	Laborbestand	- / Na
Flusssäure	Laborbestand	38 - 40 % / -
n-Heptan	Laborbestand	X / CaH <sub>2</sub>
Salpetersäure	Chem solute	65 % / -
Schwefelsäure	Riedel-de Haën	95 - 97 %
Tantalreinigungslösung	Laborbestand	50 % konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 % konz. HNO <sub>3</sub> , 25 % konz. HF
Tetrahydrofuran	Laborbestand	- / Na und Benzophenon

**Tabelle A.2.:** Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit/ Aufreinigung
1-Chlorbutan	Fluka	> 99% / Destillation
1-Methylimidazol	Roth	99 % / Destillation
AlCl <sub>3</sub>	Roth	≥ 98 % / -
B	Sigma-Aldrich	99,999 % / Entgasen bei 500 °C und 1 · 10 <sup>-6</sup> mbar
C	Laborbestand	- / Entgasen bei 1 · 10 <sup>-6</sup> mbar
C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	Laborbestand	- / -
C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	Laborbestand	- / Sublimation bei 1 · 10 <sup>-6</sup> mbar
DABCO	Sigma-Aldrich	≥ 99 % / Sublimation bei 1 · 10 <sup>-3</sup> mbar
FeCl <sub>2</sub>	Laborbestand	- / Sublimation bei 1 · 10 <sup>-6</sup> mbar und 750 °C
Hf	Sigma-Aldrich	Zr < 0,13 % / -
KBr, KCl, KI	Laborbestand	Subl. bei 1 · 10 <sup>-6</sup> mbar und T = 750 °C - 800 °C
LiAlH <sub>4</sub>	abcr	97 % / -
NEt <sub>4</sub> Br	Alfa Aesar	> 98 % / Trocknung bei 120 °C und 1 · 10 <sup>-3</sup> mbar
NEt <sub>4</sub> Cl	Alfa Aesar	> 98 % / Trocknung bei 120 °C und 1 · 10 <sup>-3</sup> mbar
PbBr <sub>2</sub>	Chempur	> 99 % / Trocknung bei 120 °C und 1 · 10 <sup>-3</sup> mbar
PbCl <sub>2</sub>	Aldrich	99,999 % / Trocknung bei 120 °C und 1 · 10 <sup>-3</sup> mbar
PbI <sub>2</sub>	Chempur	> 99 % / Trocknung bei 120 °C und 1 · 10 <sup>-3</sup> mbar
PPh <sub>4</sub> Cl	fluoro chem	98 % / Trocknung bei 120 °C und 1 · 10 <sup>-3</sup> mbar
PPh <sub>3</sub> EtCl	Laborbestand	- / -
ZrH <sub>x</sub>	Laborbestand	Reactor grade
ZrN	Laborbestand	- / -

## A.4. Analytische Methoden

### A.4.1. Einkristalldiffraktometrie

Die in dieser Arbeit durchgeführten Einkristallstrukturbestimmungen wurden mit einem Apex D8-Quest Diffraktometer der Firma Bruker-Nonius durchgeführt. Das Gerät ist mit einer luftgekühlten Mikro-Fokus Anode aus Molybdän ausgerüstet. Entsprechend wird Mo-K $\alpha$ -Strahlung mit  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$  verwendet. Als Monochromator dient ein Graphitkristall. Der Generator wird mit  $U = 50 \text{ kV}$ , und  $I = 1 \text{ mA}$  gefahren. Der Kristall wird durch einen Stickstoffstrom auf  $-150 \text{ °C}$  gekühlt (Oxford Cryosystems). Die Intensitäten werden mit einem metalloxidbasierten Photon-Flächendetektor aufgenommen.

Die Proben werden zunächst auf geeignete Kristalle untersucht. Dazu stehen ein Mikroskop der Firma Zeiss (Stemi-200) mit einer LED-Lichtquelle und Schwanenhals und ein in die Glovebox integriertes Mikroskop der Firma WILD Heerburg für sehr oxidationsempfindliche Kristalle zur Verfügung. Die Kristalle werden zunächst auf einem Objektträger in hochviskosem Fett isoliert und fixiert. Hierzu werden eine Reihe von Werkzeugen wie Skalpell und Akupunkturnadeln genutzt. Die Kristalle werden auf einem Kristallhalter aus Kunststoff (MiTeGen, B1A Reusable Base (mit Magnet) und DualThickness MicroMounts (20 µm - 50 µm)) befestigt, auf den Goniometerkopf gebracht und in den Primärstrahl zentriert. Die Messung beginnt mit der Bestimmung der Orientierungsmatrix und des Bravais-Gitters durch die Aufnahme von insgesamt 24 Bildern aus zwei unterschiedlichen Richtungen im reziproken Raum. Aus diesen Daten wird im Anschluss eine Messstrategie berechnet. Darauf folgt die Messung mit anschließender Integration der Beugungsbilder durch die Diffraktometersoftware (APEX3 [146] und SAINT [147]). Es folgen multi-scan-Absorptions-, Lorentz- und Polarisationskorrekturen durch das Programm SADABS [148]. Für die Bestimmung der Raumgruppe wird das Programm XPrep verwendet. Strukturlösung und -verfeinerung geschehen mit dem ShelX-Programmpaket (ShelXs-2013 und ShelXI-2014 [149]), wobei das Programm ShelXle [150] als graphische Oberfläche für ShelXI dient. Alle Nicht-Wasserstoffatome werden anisotrop verfeinert. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind im Abschnitt B zusammengefasst. Die graphische Darstellung geschieht mit dem Programm Diamond 3.2 [151].

Die Residualwerte  $R1$  und  $wR2$  werden nach den folgenden Zusammenhängen berechnet:

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)}}$$

Der Faktor  $w$  wird wie folgt berechnet:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (A \cdot P)^2 + B \cdot P};$$

mit den Wichtungsfaktoren  $A$  und  $B$  sowie  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ . Der Extinktionskoeffizient  $E_c^*$  wird anhand

$$E_c^* = kF_c \left[ \frac{1 + 0,001 \cdot F_c^2 \lambda^3}{\sin(2\Theta)} \right]^{-1/4}$$

berechnet.

### A.4.2. Pulverdiffraktometrie

Für die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen steht das Diffraktometer Stadi-P der Firma Stoe zur Verfügung. Die Messungen erfolgen in horizontaler Debye-Scherrer-Geometrie. Als Röntgenquelle dient eine Kupferanode mit Germaniummonochromator. Entsprechend wird Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung der Wellenlänge  $1,5418 \text{ \AA}$  verwendet. Der Generator ist auf eine Spannung von  $U = 40 \text{ kV}$  und eine Stromstärke von  $I = 40 \text{ mA}$  eingestellt. Die Intensitäten werden mit einem positionssensitiven Detektor im Bereich von  $2\Theta = 5^\circ$  bis maximal  $2\Theta = 90^\circ$  gemessen. Die Belichtungszeit beträgt mindestens  $40 \text{ s}$  pro Schritt. Die Kalibrierung der  $2\Theta$ - und  $\omega$ -Kreise geschieht mit dem (111)-Reflex ( $2\Theta = 28,44^\circ$ ) von kristallinem Silizium und wird in regelmäßigen Abständen wiederholt. Die Bedienung des Diffraktometers und die Durchführung der Messung erfolgt mit dem Programm WinXPow der Firma Stoe [152].

Die Proben werden mithilfe einer Kugelmühle der Firma Fritsch (Pulversiette 23, 30 Hz, Mahldauer 1 Minute) und Mahlbechern aus gehärtetem Edelstahl gemahlen. In einer Glovebox unter Schutzgas werden die Proben in Kapillaren (Hilgenberg,  $d = 0,5 \text{ mm}$ , Wandstärke =  $0,01 \text{ mm}$ ) abgefüllt. Diese werden zunächst mit etwas Fett verschlossen, danach ausgeschleust und mit einem Bunsenbrenner verschmolzen. Um sicherzustellen, dass die Kapillaren luftdicht verschlossen sind, wird das abgeschmolzene Ende zusätzlich mit Pizein-Harz verklebt. Die auf diese Weise präparierten Kapillaren werden unter ständiger Rotation vermessen. Die Diffraktogramme wurden mit dem Programm Match! [136] untersucht. Nach der Anpassung des Untergrundes durch manuelle Eingabe von bis zu 25 Punkten und der Indexierung der Reflexe wird das Diffraktogramm mit der Phasenidentifizierungsfunktion auf bekannte Phasen überprüft. Dazu wird einerseits die in Match! integrierte *Crystallography Open Database* und eine eigens angelegte Datenbank verwendet, deren Einträge mit Hilfe der ICSD-Datenbank erstellt worden sind und die unter anderem alle in dieser Arbeit beschriebenen clusterhaltigen Phasen von Zirkonium und Hafnium enthält. Im Anschluss wird eine Rietveldverfeinerung mit den passenden Phasen durchgeführt. Dazu wird das in Match! integrierte Programm FullProf [153] verwendet. Zunächst wird der Skalierungsfaktor verfeinert und eine Korrektur des Nullpunkts und der Probenverschiebung vorgenommen. Anschließend werden die Zellkonstanten, der erste Untergrundparameter sowie die Halbwertsbreite und die Lorentz- und Gauss-Anteile der Profilform verfeinert. Zum Abschluss werden die allgemeinen Temperaturfaktoren und Asymmetrieparameter angepasst.

### A.4.3. Elementaranalyse

Für die Durchführung der Elementaranalysen der Elemente C, H und N wird der Flash EA 112 Series-Analysator der Firma Thermo Quest verwendet.

### A.4.4. Differentielle Scanning Kalorimetrie

Für die Aufnahme der Thermogramme steht der TGA-DSC-Simultananalysator Labsys 1600 der Firma Setaram zur Verfügung. Als Probenhalter dient ein Kombinationsarm, der die simultane Messung des Wärmeflusses und des Massenverlustes erlaubt. Die Messungen werden mit einer Heizrate von 2 K/min unter einem stetigen Argonfluss durchgeführt. Um Fehler durch inhomogene Durchmischung bei geringen Probenmengen kleiner zu halten, werden üblicherweise 45 mg bis 55 mg eingewogen. Üblicherweise wird in einem Bereich von 25 °C bis 850 °C gemessen. Die Messungen werden als Differenzmessungen in Tiegel aus rostfreiem Edelstahl (V4A, Werkstoffnummer 1.4401, AISI 316) durchgeführt, wobei ein leerer, verschweißter Tiegel als Referenz dient. Die Tiegel werden aus einem 5 mm starken Stahlstab herausgeschnitten und dann ausgebohrt. Maße (siehe Abbildung rechts):  $h_G = 15$  mm,  $h_B = 1$  mm,  $d_B = 5$  mm und  $d_W = 0,5$  mm. Vor der Verwendung werden die Tiegel in einem Quarzrohr bei 800 °C für mehrere Stunden im Hochvakuum ausgeheizt. Das Befüllen und das Öffnen geschehen stets unter Schutzgas in einer Glovebox. Nach dem Befüllen wird die Tiegel mit einer Zange verschlossen und in das Schweißgerät transferiert. Um zu verhindern, dass beim Zuschweißen Edukt verdampft, werden die Tiegel in dünne Kupferrohre platziert, die ihrerseits in einen Kupferblock eingespannt werden. Die Bedienung und die Auswertung der Messungen geschehen mit der Gerätesoftware Setsoft2000. Da die Tiegel luftdicht verschlossen sind, wird die TG-Kurve nicht ausgewertet, kann aber ein Versagen der Tiegel anzeigen. Die graphische Darstellung erfolgt mit der Programmiersprache Python 3 unter der Verwendung der Bibliotheken numpy und matplotlib.



### A.4.5. NMR-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit gemessenen NMR-Spektren wurden mit einem AVANCE 300 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Es wurden Spektren der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{29}\text{Si}$  aufgenommen. Die Messungen erfolgen durch die Zugabe des getrockneten und deuterierten Lösemittels MeCN- $d_3$  ( $^1\text{H}$ : 1,93 ppm ( $\text{CD}_2\text{HCN}$ ),  $^{13}\text{C}$ : 1,3 ppm und 1183 ppm). Dieses wird entweder zur Lösung oder zum Feststoff hinzugegeben oder es wird direkt bei der Extraktion als Lösemittel eingesetzt. Die NMR-Röhrchen werden mehrere Stunden in einem Trockenofen bei 120 °C erhitzt und unter Schutzgas in einer Glovebox mit Lösemittelabsorber befüllt. Die chemische Verschiebung der Lösemittel und der Verunreinigungen können der Literatur entnommen werden [154].

## A.5. DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen werden mit dem Programm Gaussian 09 [155] durchgeführt. Dazu wird der Hochleistungsrechencluster des Arbeitskreises von Prof. Dr. Ralf Ludwig (Universität Rostock) genutzt. Für die Geometrieoptimierung und die NBO-Analysen wird das Funktional B3LYP [156, 157] und der ECP-Basissatz Lanl2DZ [158–161] genutzt. Als Startpunkt für die Geometrieoptimierung wird das Anion  $[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_8]^{4-}$  genutzt, welches einen Ausschnitt aus der Struktur der Verbindung  $(\text{BMIm})_2[\text{Hf}_9\text{Cl}_{14}(\text{AlCl}_4)_6]$  darstellt. Die Gesamtladung des berechneten Moleküls ist daher vierfach negativ. Nach dem Abschluss der Geometrieoptimierung wird eine NBO-Analyse durch das Programm NBO 3.1 [162] und eine vollständige Populationsanalyse durchgeführt. Die Auswertung und graphische Darstellung der Orbitale geschehen durch das Programm Avogadro 1.1.1 [163].

## A.6. Synthesen

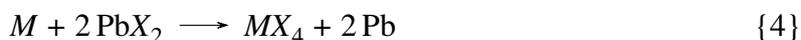
### A.6.1. Synthese der Edukte

#### Darstellung von Hafnium- und Zirkonimpulver

Beide Metalle werden in gleicher Weise unter der Verwendung eines Hydrierungs-Dehydrierungsmechanismus in feine Pulver überführt [86, 164]. Zunächst werden die Metalle (Späne, Bleche) zerkleinert und mit der Tantalreinigungslösung gewaschen. Wenn die Oxidschicht zu dick ist, müssen die Zuschnitte mit einer Feile behandelt werden. Das Schiffchen wird in der Mitte eines Quarzrohres positioniert ( $l$  ca. 1 m), welches an beiden Enden mit Hahnansätzen versehen

ist. An einer Schlenkline werden Rohr und Schiffchen ausgeheizt. Das Rohr wird so in einem Rohrofen positioniert, dass sich das Schiffchen genau in der Mitte befindet. Das eine Ende wird an die Wasserstoffversorgung angeschlossen, das zweite Ende an der Schlenkline (es ist hilfreich einen zusätzlichen Blasenähler anzubringen). Das Rohr wird für mindestens 30 Minuten mit Wasserstoff gespült und im Wasserstoffstrom in sechs Stunden auf 750 °C aufgeheizt. Anschließend wird das Rohr in der Glovebox geöffnet, das nun dunkelgraue und brüchige Metall gemörsert und mit einem Sieb (Mesh 128) gesiebt. Das Hydrid wird unter Verwendung eines einseitig verschlossenen Quarzrohres und eines Molybdänschiffchens an der Hochvakuumanlage dehydriert. Die Temperatur wird dabei langsam bis auf 850 °C gesteigert. Die Dehydrierung ist abgeschlossen, wenn der Druck ungefähr  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht.

### Synthese von $MX_4$ ( $M = \text{Zr}$ und $\text{Hf}$ , $X = \text{Cl}$ , $\text{Br}$ und $\text{I}$ )



Die Reaktion wird in einer Festkörperreaktion unter der Verwendung einer 20 cm bis 30 cm langen Ampulle mit einem Durchmesser von ca. 2 cm durchgeführt. Ca. 5 cm vom unteren verschlossenen Ende der Ampulle ist sie über eine Länge von 1 bis 2 cm verjüngt. Für die Synthese von  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{HfCl}_4$  werden typischerweise 15 g Metall (0,164 mol ( $M = \text{Zr}$ ) bzw. 0,084 mol ( $M = \text{Hf}$ ) mit 95,78 g bzw. 49,06 g getrocknetem  $\text{PbCl}_2$  (0,344 mol ( $M = \text{Zr}$ ) bzw. 0,176 mol ( $M = \text{Hf}$ ), Stoffmengenüberschuss von 5 %) unter Schutzgasatmosphäre vermischt und in die Quarzampulle eingefüllt. Diese wird mit einem Ansatz mit Sackhahn und Kugelschliff verschlossen und für mindestens 30 Minuten an der Hochvakuumanlage evakuiert und anschließend mit einem Erdgas-Sauerstoffbrenner verschlossen. Die Ampulle wird so in einen Rohrofen platziert, dass das Ende, an dem sich das Reaktionsgemisch befindet, in der Mitte des Ofens und das andere in einem kälteren Bereich ist. Sie wird nun für drei Tage bei 400 °C getempert. Das bei der Reaktion entstehende  $MX_4$  sublimiert zum kälteren Ende der Ampulle, während das Nebenprodukt Blei sowie durch Nebenreaktionen entstehende Oxidhalogenide von Zirkonium und Hafnium zurückbleiben. Nach der Beendigung der Reaktion wird die Ampulle unter Schutzgas mit einem Glasschneider geöffnet. Zur weiteren Aufreinigung wird das erhaltene Produkte mehrmals im Hochvakuum bei Temperaturen von 180 °C bis 250 °C sublimiert. Die Darstellung der anderen Halogenide geschieht in analoger Weise. Die Ausbeuten liegen stets zwischen 50 % und 80 %.

## A.6.2. Cluster-Harvesting und Synthese der Präkursorverbindungen

### Cluster-Harvesting am System 15 Zr/ 21 ZrCl<sub>4</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl (Zielverbindung K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>])

Für die Aufnahme des Thermogramms werden unter Schutzgas 9,6 mg (0,10 mmol) Zr, 34,6 mg (0,15 mmol) ZrCl<sub>4</sub>, 2,0 mg ( $7,0 \cdot 10^{-3}$  mmol) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> und 3,1 mg ( $4,2 \cdot 10^{-2}$  mmol) KCl, insgesamt 45 mg, eingewogen und in einen Tiegel abgefüllt. Dieser wird, wie in Abschnitt A.4.4 beschrieben, verschlossen und gemessen. Anschließend werden 242,5 mg (2,66 mmol) Zr, 856,8 mg (3,08 mmol) ZrCl<sub>4</sub>, 50,4 mg (0,18 mmol) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> und 79,0 mg (1,06 mmol) KCl mit einem Mörser vermischt und auf sieben Niobampullen aufgeteilt. Diese werden bei 195 °C, 219 °C, 239 °C, 266 °C, 350 °C, 600 °C und 730 °C für mindestens zwei Wochen getempert.

### Cluster-Harvesting und Synthese der Präkursorverbindung der Systeme 36 Zr/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 KCl und 6 Zr/ 7 PbCl<sub>2</sub>/ C/ KCl (Zielverbindung K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>])

Für die Aufnahme des Thermogramms werden unter Schutzgas 12,0 mg ( $1,3 \cdot 10^{-4}$  mmol) Zr, 38,3 mg (0,14 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 1,2 mg ( $4,2 \cdot 10^{-3}$  mmol) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> und 1,9 mg ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  mmol) KCl, insgesamt 47,3 mg, mit einem Mörser vermischt und in einen Tiegel abgefüllt. Dieser wird, wie in Abschnitt A.4.4 beschrieben, verschlossen und gemessen. Anschließend wird eine Reaktion bei 380 °C (47,6 mg (0,52 mmol) Zr, 152,5 mg (0,54 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 4,2 mg ( $1,5 \cdot 10^{-2}$  mmol) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> und 6,4 mg ( $8,6 \cdot 10^{-2}$  mmol) KCl, insgesamt 206,0 mg) und eine bei 475 °C (47,4 mg (0,52 mmol) Zr, 151,6 mg (0,55 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 4,1 mg ( $1,4 \cdot 10^{-2}$  mmol) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> und 6,7 mg ( $9,0 \cdot 10^{-2}$  mmol) KCl, insgesamt 162,8 mg) durchgeführt.

Für eine typische Synthese des Präkursors für lösemittelbasierte Umsetzungen werden unter Schutzgas 794,9 mg (8,71 mmol) Zr, 2678,7 mg (9,63 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 16,7 mg (1,39 mmol) C und 105,5 mg (1,42 mmol) KCl, insgesamt 3553,2 mg, mit einem Mörser vermischt und in eine Edeltstahlampulle gegeben. Diese wird, wie in Abschnitt A.1 beschrieben, verschlossen und für vier Tage bei 490 °C getempert. Nach der Beendigung der Reaktion wird die Ampulle unter Schutzgas geöffnet. Man erhält 3357,6 mg eines dunkelgrauen Produktes. Unter dem Mikroskop können Bleikügelchen sowie glasartig erstarrte, dunkelrote Brocken beobachtet werden. Die Ausbeute wird durch Folgereaktionen (siehe Abschnitt A.6.4) bestimmt. Statt Graphit als Interstitialquelle kann auch C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> verwendet werden. Allerdings hat sich die Beschaffung von C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> wegen der Giftigkeit als schwierig erwiesen.

### **Cluster-Harvesting und Synthese der Präkursorverbindung des Systems 36 Zr/ 39 PbBr<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>/ 6 KBr (Zielverbindung K[(Zr<sub>6</sub>C)Br<sub>15</sub>])**

Für die Aufnahme des Thermogramms und die anschließenden Reaktionen werden unter Schutzgas 230,7 mg (2,53 mmol) Zr, 1006,7 mg (2,74 mmol) PbBr<sub>2</sub>, 38,1 mg (0,07 mmol) C<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> und 50,4 mg (0,42 mmol) KBr, insgesamt 1293,7 mg, eingewogen und mit einem Mörser vermischt. Von dem Gemisch werden 46,0 mg für die DSC-Messung abgenommen. Der Rest wird auf sechs Niobampullen verteilt, die dann für mindestens zwei Wochen bei 280 °C, 328 °C, 337 °C, 343 °C, 365 °C und 640 °C getempert werden (die Reaktion bei 480 °C wird vier Wochen getempert). Die erhaltenen Produkte werden pulverdiffraktometrisch untersucht.

Für eine typische Synthese des Präkursors für lösemittelchemische Reaktionen werden unter Schutzgas 528,4 mg (5,79 mmol) Zr, 2445,1 mg (6,66 mmol) PbBr<sub>2</sub>, 12,2 mg (1,02 mmol) C und 123,4 mg (1,04 mmol) KBr, insgesamt 3085,6 mg, eingewogen, mit einem Mörser vermischt und in eine Ampulle aus rostfreiem Edelstahl abgefüllt. Nach vier Tagen bei 490 °C erhält man ein graues Produkt. Mit einem Mikroskop können Bleikügelchen, dunkelrote, glasartige Brocken sowie farblose Anteile beobachtet werden.

### **Cluster-Harvesting und Synthese der Präkursorverbindung des Systems 12 Zr/ 13 PbCl<sub>2</sub>/ 2 B/ 4 KCl (Zielverbindung K<sub>2</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>15</sub>])**

Für die Aufnahme des Thermogramms und die anschließenden Reaktionen werden unter Schutzgas 306,4 (3,36 mmol) mg Zr, 1001,3 mg (3,60 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 6,0 mg (0,56 mmol) B und 81,9 mg (1,10 mmol) KCl, insgesamt 1374,4 mg, eingewogen und mit einem Mörser vermischt. Von dem Gemisch werden 49,3 mg für die DSC-Messung abgenommen. Der Rest wird auf drei Niobampullen verteilt, die für mindestens zwei Wochen bei 320 °C, 480 °C und 500 °C getempert werden (die Reaktion bei 480 °C wird vier Wochen getempert). Die erhaltenen Produkte werden pulverdiffraktometrisch untersucht.

Für eine typische Synthese des Präkursors für lösemittelbasierte Umsetzungen werden unter Schutzgas 718,3 mg (7,87 mmol) Zr, 2303,0 mg (8,28 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 14,6 mg (1,35 mmol) B und 192,9 mg (2,59 mmol) KCl, insgesamt 3190,3 mg, mit einem Mörser vermischt und in eine Ampulle ( $l = 5$  cm,  $d = 1$  cm) aus rostfreiem Edelstahl abgefüllt, die wie in Abschnitt A.1 beschrieben, verschlossen wird. Das Reaktionsgemisch wird für vier Tage bei 490 °C getempert. Nach dem Öffnen der Ampulle unter Schutzgas erhält man 2961,7 mg eines dunkelgrauen Produktes. Unter dem Mikroskop können Bleikügelchen sowie glasartig erstarrte, dunkelrote Brocken beobachtet werden.

### **Cluster-Harvesting und Synthese der Präkursorverbindung des Systems 10 Zr/15 PbCl<sub>2</sub>/ 2 ZrN (Zielverbindung [(Zr<sub>6</sub>N)Cl<sub>15</sub>])**

Für die Aufnahme des Thermogramms und die anschließenden Reaktionen werden unter Schutzgas 329,6 mg (3,61 mmol) Zr, 1490,9 mg (5,36 mmol) PbCl<sub>2</sub> und 74,7 mg (0,71 mmol) ZrN, insgesamt 1838,4 mg, abgewogen und mit einem Mörser vermengt. Davon werden 46,9 mg für eine DSC-Messung abgenommen. Der Rest wird auf sechs Niobampullen verteilt, die bei 333 °C, 345 °C, 362 °C, 422 °C, 590 °C und 675 °C für zwei Wochen getempert werden. Die erhaltenen Produkte werden pulverdiffraktometrisch untersucht.

Für eine typische Synthese des Präkursors für lösemittelbasierte Umsetzungen werden unter Schutzgas 532,2 mg (5,83 mmol) Zr, 2368,2 mg (8,52 mmol) PbCl<sub>2</sub> und 120,0 mg (1,14 mmol) ZrN, insgesamt 2998,2 mg, abgewogen, mit einem Mörser vermischt und in eine Ampulle aus rostfreiem Edelstahl für vier Tage bei 490 °C getempert. Nach dem Öffnen der Ampulle erhält man ein rötliches, dunkelgraues Pulver.

### **Cluster-Harvesting und Synthese der Präkursorverbindung des Systems 12 Zr/11 PbCl<sub>2</sub>/ 2 FeCl<sub>2</sub>/ 2 KCl (Zielverbindung K[(Zr<sub>6</sub>Fe)Cl<sub>15</sub>])**

Für die Aufnahme des Thermogramms und die anschließenden Reaktionen werden unter Schutzgas 325,0 mg (3,56 mmol) Zr, 987,6 mg (3,55 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 75,6 mg (0,60 mmol) FeCl<sub>2</sub> und 47,4 mg (0,64 mmol) KCl, insgesamt 1395,0 mg, abgemessen und mit einem Mörser vermischt. Von diesem Gemisch werden 46,9 mg abgenommen und mittels DSC gemessen. Das verbleibende Gemisch wird auf insgesamt vier Niobampullen verteilt, die bei 315 °C, 325 °C, 480 °C und 480 °C für zwei Wochen getempert werden. Die erhaltenen Produkte werden pulverdiffraktometrisch untersucht.

Für eine typische Synthese des Präkursors für lösemittelbasierte Umsetzungen werden unter Schutzgas 701,3 mg (7,69 mmol) Zr, 2073,4 mg (7,46 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 157,5 mg (1,24 mmol) FeCl<sub>2</sub> und 92,8 mg (1,24 mmol) KCl, insgesamt 3184,2 mg, abgewogen, mit einem Mörser vermischt und für vier Tage bei 490 °C getempert. Nach dem Öffnen der Ampullen erhält man ein dunkelgraues Pulver. Unter dem Mikroskop können Bleikügelchen und blaugraue, glasartige Brocken beobachtet werden.

### Cluster-Harvesting und Synthese der Präkursorverbindung der Systeme 36 Hf/ 39 PbCl<sub>2</sub>/ C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>/ 6 AlCl, A = Na und K (Zielverbindung A[(Hf<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>], A = Na und K)

Das Thermogramm wird von der Reaktion der Bildung der Verbindung Na[(Hf<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] aufgenommen. Dazu werden 22,7 mg (0,12 mmol) Hf, 38,2 mg (0,14 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 0,9 mg (3,1 · 10<sup>-3</sup> mmol) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> und 1,3 mg (0,02 mmol) NaCl, insgesamt 56,5 mg, unter Schutzgas abgewogen, mit einem Mörser vermischt und in einen Tiegel aus rostfreiem Edelstahl eingefüllt. Dieser wird, wie bereits beschrieben, verschlossen und gemessen. Anschließend werden 82,0 mg (0,46 mmol) Hf, 135,6 mg (0,49 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 3,7 mg (1,3 · 10<sup>-2</sup> mmol) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> und 7,8 mg (0,13 mmol) NaCl abgewogen und in eine Niobampulle gefüllt. Diese wird für zwei Wochen auf 350 °C erhitzt.

Für eine typische Synthese des Präkursors für lösemittelchemische Umsetzungen werden 350,8 mg (1,97 mmol) Hf, 628,9 mg (2,256 mmol) PbCl<sub>2</sub>, 4,0 mg (0,33 mmol) C und 25,3 mg (0,34 mmol) KCl, insgesamt 985,2 mg, abgewogen, mit einem Mörser vermischt und in eine Ampulle aus rostfreiem Edelstahl gefüllt. Diese wird anschließend für drei Tage auf 490 °C erhitzt. Nach dem Abschluss der Reaktion wird die Ampulle unter Schutzgas geöffnet, wobei man ein hellgraues Pulver erhält. Unter dem Mikroskop können Bleikügelchen sowie farblose, kristalline Anteile und schwarzscheinende, glasartige Anteile beobachtet werden.

### A.6.3. Synthese der ionischen Flüssigkeiten

#### Synthese von BMImCl

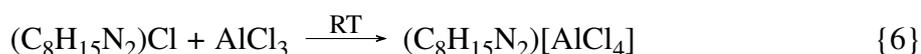


Die ionische Flüssigkeit BMImCl wird bei 80 °C durch eine Reaktion von frisch destilliertem 1-Methylimidazol und 1-Chlorbutan ohne Zugabe weiterer Lösemittel synthetisiert. 100 ml (1,255 mol) 1-Methylimidazol und 150 ml (1,442 mol, 20 ml Überschuss) 1-Chlorbutan werden in einen 500 ml-Rundkolben zusammen mit einem Magnet-Rührstab gegeben. Der Rundkolben wird mit einem Rückflusskühler versehen, der an eine Schlenkline angeschlossen wird. Nach dem Tausch der Atmosphäre wird das Reaktionsgemisch für 16 h bis 20 h auf 80 °C erhitzt, wobei 1-Chlorbutan siedet. Es bilden sich zwei Phasen. Die obere (überschüssiges 1-Chlorbutan) wird mit einer Pipette abgenommen und der Rest mehrmals mit Essigsäureethylester ausgeschüttelt. Das Produkt wird danach für ca. einen Tag bei 1 · 10<sup>-3</sup> mbar vorgetrocknet. Für die abschließende Trocknung wird das Produkt mehrere Tage bei 80 °C an der Hochvakuumanlage bei 1 · 10<sup>-6</sup> mbar evakuiert. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt als beigefarbener,

hygroskopischer Feststoff aus, der in eine Glovebox eingeschleust und dort gelagert wird. Die Ausbeute beträgt 92 %.

<sup>1</sup>H-NMR (300 K, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta = 0,88$  ppm (t, 3H, CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1,25$  ppm (m, 2H, CH<sub>2</sub>),  $\delta = 1,76$  ppm (m, 2H, CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3,87$  ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>),  $\delta = 4,19$  ppm (t, 2H, CH<sub>2</sub>),  $\delta = 7,79$  ppm (m, 1H, CH),  $\delta = 7,87$  ppm (m, 1H, CH),  $\delta = 9,49$  ppm (s, 1H, CH). <sup>13</sup>C-NMR (300 K, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz):  $\delta = 13,24$  ppm (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 18,72$  ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 31,36$  ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 35,36$  ppm (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 48,36$  ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 122,23$  ppm (CH),  $\delta = 123,53$  ppm (CH),  $\delta = 136,69$  ppm (CH).

### Synthese von BMIm[AlCl<sub>4</sub>]



Die Synthese der sehr Lewis-sauren ionischen Flüssigkeit BMIm[AlCl<sub>4</sub>] geschieht durch das Zusammengeben eines Teils BMImCl und zwei Teilen AlCl<sub>3</sub> unter Schutzgas, typischerweise 10 g (0,057 mol) BMImCl und 15,2 g (0,114 mol) AlCl<sub>3</sub>. Die ionische Flüssigkeit bildet sich sofort nach dem Zusammengeben der beiden Reaktanden; der AlCl<sub>3</sub>-Überschuss wird durch Schütteln innerhalb von fünf Minuten gelöst. Aufgrund der Reaktivität der ionischen Flüssigkeit wird sie sofort weiter verwendet.

## A.6.4. Spezielle Synthesen

### Synthese von [(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>14</sub>(MeCN)<sub>4</sub>]

54,5 mg des Präkursors mit der Zielverbindung K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] (475 °C, 2 Wochen) werden zusammen mit 1,5 ml Acetonitril in eine Ampulle gegeben. Die Ampulle wird kurz evakuiert, abgeschmolzen und anschließend für zwei Tag auf 80 °C im Sandbad erhitzt. Bereits nach einem Tag bildet sich eine rotbraune Lösung, aus der [(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>14</sub>(MeCN)<sub>4</sub>] man durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhält. Die Verbindung lässt sich nicht aufreinigen, da sie sich beim Wiederauflösen teilweise zersetzt. Die geschätzte Ausbeute beträgt ca. 30 %.

### Synthese von (NEt<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>] · 2 MeCN

551,2 mg des Präkursors mit der Zielverbindung K[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] werden zusammen mit 986 mg (5,95 mmol) NEt<sub>4</sub>Cl und 10 ml Acetonitril in eine Ampulle gegeben. Anschließend wird die Ampulle kurz evakuiert, abgeschmolzen und für zwei Tage auf 80 °C in einem Sandbad

erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung tiefrot. Unter Schutzgas wird die Lösung mit einer Spritze und einem Spritzenfilter in einen 25 ml-Schlenkkolben filtriert. Der Schlenkkolben wird über ein U-Rohr mit einem weiteren Kolben verbunden, in dem sich 15 ml Ethanol befinden. Nach drei Tagen kristallisiert die Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  in Form großer roter Kristalle aus, wobei eine gelbliche Lösung zurückbleibt. Die Lösung wird abgenommen und die Kristalle werden mehrmals mit etwas Ethanol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 98 mg (25,4 %).

**H/C/N-Elementaranalyse**  $\text{C}_{37}\text{H}_{86}\text{Cl}_{18}\text{N}_6\text{Zr}_6$  ( $1800,53 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) gefunden (berechnet) /%: H = 4,82 (4,81), C = 24,66 (24,68), N = 4,69 (4,67)

### **Synthese von $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{13,47}\text{Br}_{4,53}] \cdot 2 \text{ MeCN}$**

116,2 mg des Präkursors mit der Zielverbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  werden zusammen mit 274,5 mg (1,30 mmol)  $\text{NEt}_4\text{Br}$  und 2 ml Acetonitril in eine Ampulle gegeben. Die Ampulle wird, wie in Abschnitt A.1 beschrieben, kurz evakuiert, verschlossen und für zwei Tage in einem Sandbad auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Bereits nach einem Tag färbt sich die Lösung tiefrot. Die Ampulle wird unter Schutzgas geöffnet. Durch das Eindiffundieren von Ethanol über die Gasphase kristallisiert das Produkt in der Form von großen, roten Kristallen aus. Die überstehende Lösung wird abgenommen und das Produkt mehrere Male mit Ethanol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 25,6 mg (28,4 %).

### **Synthese von $(\text{PPh}_3\text{Et})_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}]$**

115,2 mg des Präkursors mit der Zielverbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{15}]$  werden zusammen mit 61,1 mg (0,19 mmol)  $\text{PPh}_3\text{EtCl}$  und 2 ml Acetonitril in ein Glasampulle gegeben. Die Ampulle wird mehrere Tage in einem Sandbad auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach einem Tag bildet sich eine rote Lösung, aus der man durch das Abdampfen des Lösemittels einige wenige große, rote Kristalle erhält. Die geschätzte Ausbeute beträgt  $< 5\%$ .

### **Synthese von $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_{3,42(5)}\text{Br}_{2,58}] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}]$**

102,2 mg des Präkursors mit der Zielverbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{15}]$  werden zusammen mit 113,1 mg (0,30 mmol)  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  und 2 ml Acetonitril in eine Gasampulle gegeben. Die Ampulle wird mehrere Tage in einem Sandbad auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach einigen Stunden bildet sich eine orangegelbe Lösung, aus der sich nach einigen Tagen einige wenige große, rote Kristalle an der Glaswand abscheiden. Die geschätzte Ausbeute beträgt  $< 2\%$ .

### **Synthese von $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$**

513,8 mg des Präkursors mit der Zielverbindung  $\text{K}_2[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{15}]$  werden zusammen mit 801,4 mg (4,84 mmol)  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  und 10 ml Acetonitril in eine Ampulle gegeben. Diese wird anschließend kurz evakuiert, abgeschmolzen und für zwei Tage in einem Sandbad auf 80 °C erhitzt. Bereits nach einigen Stunden färbt sich die Lösung tiefrot. Unter Schutzgas wird die Ampulle geöffnet und die Lösung abfiltriert. Das Filtrat wird in einen 25 ml-Schlenkkolben gegeben, der über ein U-Rohr mit einem zweiten Kolben versehen wird, welcher mit ca. 15 ml Ethanol gefüllt ist. Nach wenigen Tagen kristallisiert die Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{B})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  in der Form von großen, roten Kristallen aus, wobei eine gelbliche Lösung zurückbleibt. Die überschüssige Lösung wird abgenommen und die Kristalle mehrmals mit Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man eine Ausbeute von 127 mg (35,9 %).

### **Synthese von $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{N})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$**

110,4 mg des Präkursors mit der Zielverbindung  $[(\text{Zr}_6\text{N})\text{Cl}_{15}]$  werden zusammen mit 83,4 mg (0,50 mmol)  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  und 2 ml Acetonitril in eine Glasampulle gefüllt. Nach dem Verschließen der Ampulle wird sie für mehrere Tage in einem Sandbad auf 80 °C erhitzt. Nach einem Tag bildet sich eine orangerote Lösung, aus der durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels unter Schutzgas die Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{N})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  als relativ kleine, rote Kristalle kristallisiert. Die Ausbeute kann auf < 5 % geschätzt werden. Der Versuch der Kristallisation durch das Eindiffundieren von Ethanol über die Gasphase führt stets zur Zersetzung.

### **Synthese von $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$**

202,1 mg (1,22 mmol)  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  werden zusammen mit 106,9 mg der Präkursorverbindung mit der Zielverbindung  $\text{K}[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{15}]$  und 2 ml Acetonitril in eine Ampulle gegeben. Die Ampulle wird über Nacht in einem Sandbad auf 80 °C erhitzt, wobei sich eine blauschwarze Lösung bildet. Die Lösung wird unter Schutzgas in einen 25 ml-Schlenkkolben filtriert. Der Schlenkkolben wird mit einem U-Rohr und einem weiteren, mit ca. 15 ml Ethanol gefüllten, Kolben versehen. Nach wenigen Tagen kristallisiert die Verbindung  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ MeCN}$  in der Form von blauschwarzen Kristallen aus. Die überschüssige Lösung wird abgenommen und die Kristalle mehrmals mit Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man eine Ausbeute von 43 mg (52,7 %).

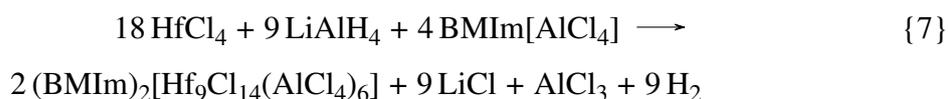
**Synthese von (BMIm)<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>18</sub>]**

223,2 mg (0,96 mmol) ZrCl<sub>4</sub> und 17,3 mg (0,46 mmol) LiAlH<sub>4</sub> werden in eine Glasampulle gefüllt. Anschließend wird ca. 3 ml von BMIm[AlCl<sub>4</sub>] + AlCl<sub>3</sub> mit einer Pipette zugegeben. Sofort nach der Zugabe tritt eine Gasentwicklung ein. Die Ampulle wird kurz evakuiert, abgeschmolzen und für eine Woche auf 110 °C in einem Sandbad erhitzt. Bereits nach wenigen Stunden färbt sich die Lösung tiefrot und nach einigen Tagen beginnen sich sehr kleine, rote Kristalle an der Glaswand niederzuschlagen, die nach einigen weiteren Tagen zu einem dichten Kristallrasen zusammenwachsen. Unter Schutzgas wird die Ampulle geöffnet und die Lösung mit einer Pipette abgenommen. Der Niederschlag ist in allen Lösemitteln löslich, in denen auch die IL BMIm[AlCl<sub>4</sub>] löslich ist. Die Abtrennung der überschüssigen Lösung ist daher nicht möglich. Von dem Niederschlag wird eine Spatelspitze in deuteriertem Acetonitril gelöst und einem <sup>1</sup>H-NMR-Experiment unterzogen.

<sup>1</sup>H-NMR (300K, MeCN-d<sub>3</sub> 300 MHz): δ = -5,40 ppm (s, nH, Zr<sub>6</sub>H<sub>n</sub>)

**Synthese von (DABCO-H)<sub>4</sub>[(Hf<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>]**

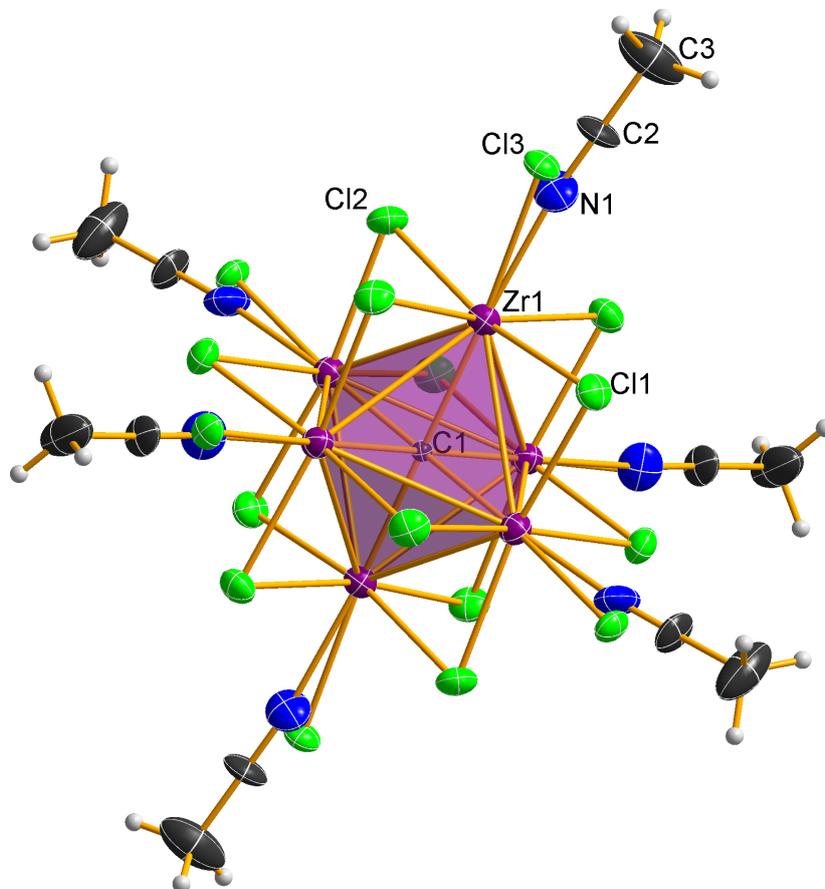
108,6 mg des Präkursors mit der Zielverbindung K[(Hf<sub>6</sub>C)Cl<sub>15</sub>] und 17,2 mg (0,15 mmol) DABCO werden zusammen mit 2 ml Acetonitril in eine Glasampulle gegeben. Die Ampulle wird verschlossen und in einem Sandbad für eine Woche auf 110 °C erhitzt. Nach einigen Tagen beginnen relativ kleine, rote Kristalle auf der Höhe der Flüssigkeitsgrenze an der Glaswand zu wachsen. Die Ausbeute kann auf ca. 5 % geschätzt werden.

**Synthese von (BMIm)<sub>2</sub>[Hf<sub>9</sub>Cl<sub>14</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]**

205,0 mg (0,64 mmol) HfCl<sub>4</sub> und 11,3 mg (0,30 mmol) LiAlH<sub>4</sub> werden in eine Glasampulle gegeben und mit BMIm[AlCl<sub>4</sub>] + AlCl<sub>3</sub> überschichtet. Es tritt sofort eine Gasentwicklung ein. Die Ampulle wird kurz evakuiert, abgeschmolzen und anschließend in einem Sandbad auf 110 °C erhitzt. Nach einem Tag setzt sich ein dunkelgrauer Niederschlag am Boden der Ampulle ab und die Lösung färbt sich rot. Nach ca. einer Woche bilden sich kleine rote Kristalle, die über mehrere Wochen zu großen, schwarzscheinenden Plättchen anwachsen.

## B. Einkristallstrukturdaten

### B.1. $[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{13,98(6)}(\text{MeCN})_{4,02}]$



**Tabelle B.1.:** Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	$C_{9,01}H_{12,02}Cl_{13,99(6)}N_{4,01}Zr_6$	$\Theta_{\max} / ^\circ$	24,903
$F_w / g \cdot mol^{-1}$	1219,86	Kristallform / -farbe	Block / rot
$\rho / g \cdot cm^3$	2,447	Kristallmaße / mm	0,010 / 0,030 / 0,050
Kristallsystem	trigonal	$\mu / mm^{-1}$	2,960
Raumgruppe	$R\bar{3} : H$ (Nr. 148)	Extinktionskoeff.	.
$a / \text{Å}$	13,378(2)	Refl. gesamt / unabh.	4454 / 963
$b / \text{Å}$	13,378(2)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	683
$c / \text{Å}$	15,891(2)	Parameter	68
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0701 / 0,1060
$\beta / ^\circ$	90	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0382 / 0,0867
$\gamma / ^\circ$	120	<i>Goof</i> on $F^2$	1,071
$V / \text{Å}^3$	2483(5)	$A / B$	0,0410 / 46,3429
$Z / \text{Å}$	3	$\delta_{\min} / \delta_{\max} / e \cdot \text{Å}^{-3}$	-0,928 / 1,252
$T / K$	123(2)		

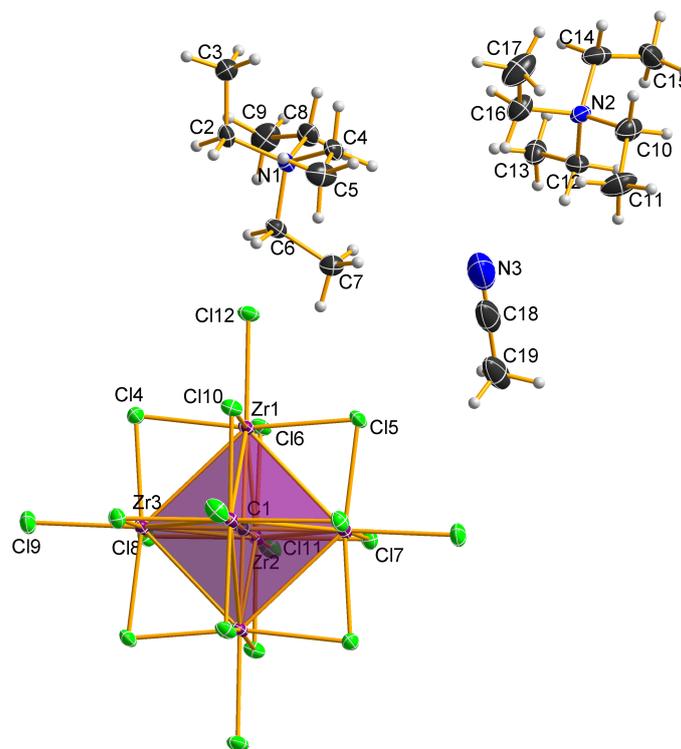
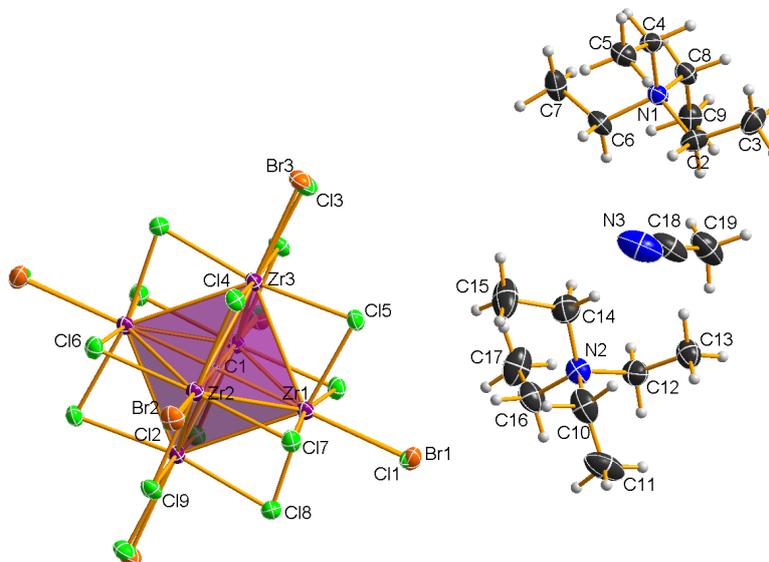
B.2.  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{18}] \cdot 2\text{MeCN}$ 

Tabelle B.2.: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{86}\text{Cl}_{18}\text{N}_6\text{Zr}_6$	$\Theta_{\text{max}} / ^\circ$	29,999
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1800,54	Kristallform / -farbe	Block / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	1,769	Kristallmaße / mm	0,100 / 0,100 / 0,200
Kristallsystem	monoklin	$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,614
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	Extinktionskoeff.	0,00030(7)
$a / \text{Å}$	12,9157(4)	Refl. gesamt / unabh.	87082 / 9839
$b / \text{Å}$	13,1924(4)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	7892
$c / \text{Å}$	20,5063(6)	Parameter	314
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0465 / 0,0633
$\beta / ^\circ$	104,716(1)	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0287 / 0,0531
$\gamma / ^\circ$	90	Goof on $F^2$	1,116
$V / \text{Å}^3$	3379,43(18)	$A / B$	0,0136 / 4,2755
$Z / \text{Å}$	2	$\delta_{\text{min}} / \delta_{\text{max}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,485 / 1,073
$T / \text{K}$	123(2)		

### B.3. $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Cl}_{13,47}\text{Br}_{4,53}] \cdot 2\text{MeCN}$

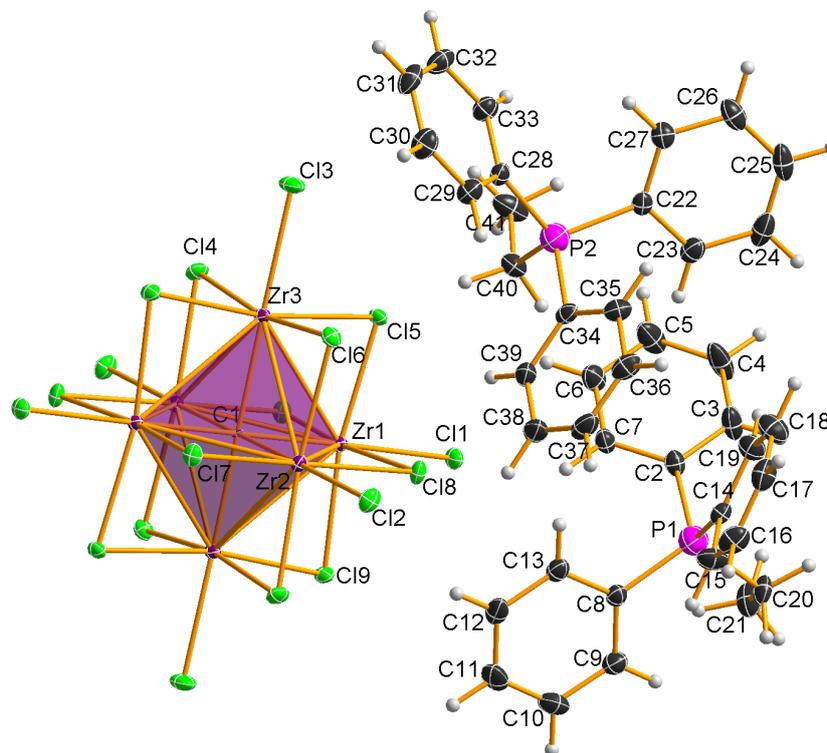


1

**Tabelle B.3.:** Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

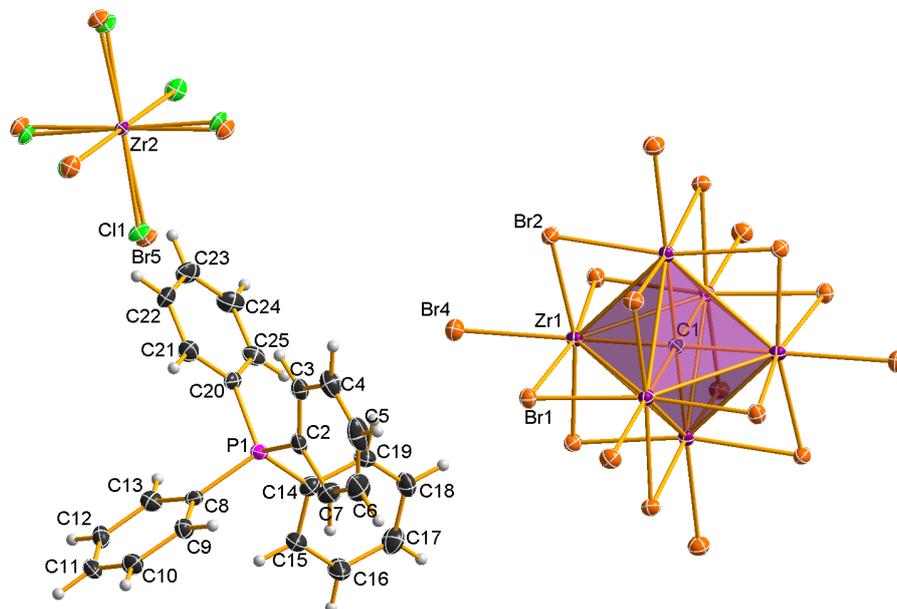
Summenformel	$\text{C}_{37}\text{H}_{86}\text{Br}_{4,53}\text{Cl}_{13,47}\text{N}_6\text{Zr}_6$	$\Theta_{\text{max}} / ^\circ$	30,033
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2001,94	Kristallform / -farbe	Block / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	1,908	Kristallmaße / mm	0,100 / 0,100 / 0,100
Kristallsystem	monoklin	$\mu / \text{mm}^{-1}$	3,995
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	Extinktionskoeff.	.
$a / \text{Å}$	13,089(1)	Refl. gesamt / unabh.	124695 / 10202
$b / \text{Å}$	13,365(1)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	7468
$c / \text{Å}$	20,626(2)	Parameter	325
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0701 / 0,0995
$\beta / ^\circ$	105,026(3)	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0359 / 0,0786
$\gamma / ^\circ$	90	Goof on $F^2$	1,195
$V / \text{Å}^3$	3485,0(5)	$A / B$	0,0350 / 4,8090
$Z / \text{Å}$	2	$\delta_{\text{min}} / \delta_{\text{max}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,875 / 1,250
$T / \text{K}$	123(2)		

<sup>1</sup>Besetzungsfaktoren: Br1 = 0,700(4), Cl11 = 0,300(4), Br2 = 0,742(4), Cl2 = 0,258(4), Br3 = 0,818(3) und Cl3 = 0,182(3)

**B.4. (PPh<sub>3</sub>Et)<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>]****Tabelle B.4.:** Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	C <sub>81</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>18</sub> P <sub>4</sub> Zr <sub>6</sub>	$\Theta_{\max} / ^\circ$	32,098
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2362,75	Kristallform / -farbe	Block / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	1,754	Kristallmaße / mm	0,100 / 0,200 / 0,200
Kristallsystem	monoklin	$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,308
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	Extinktionskoeff.	0,00035(4)
$a / \text{Å}$	14,4115(8)	Refl. gesamt / unabh.	138390 / 15596
$b / \text{Å}$	20,898(1)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	11700
$c / \text{Å}$	15,075(1)	Parameter	496
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0577 / 0,0627
$\beta / ^\circ$	99,747(2)	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0302 / 0,0544
$\gamma / ^\circ$	90	Goof on $F^2$	1,036
$V / \text{Å}^3$	4474,7(5)	$A / B$	0,0172 / 5,9162
$Z / \text{Å}$	2	$\delta_{\min} / \delta_{\max} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,620 / 1,295
$T / \text{K}$	123(2)		

## B.5. $(\text{PPh}_4)_2[\text{ZrCl}_{3,42}\text{Br}_{2,58}] \cdot (\text{PPh}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{C})\text{Br}_{18}]$



**Tabelle B.5.:** Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	$\text{C}_{145}\text{H}_{120}\text{Br}_{20,57}\text{Cl}_{3,43}\text{P}_6\text{Zr}_7$	$\Theta_{\max} / ^\circ$	25,995
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	4452,10	Kristallform / -farbe	Plättchen / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	1,989	Kristallmaße / mm	0,010 / 0,060 / 0,100
Kristallsystem	trigonal	$\mu / \text{mm}^{-1}$	6,177
Raumgruppe	$R\bar{3} : H$ (Nr. 148)	Extinktionskoeff.	.
$a / \text{Å}$	21,983(1)	Refl. gesamt / unabh.	64322 / 3164
$b / \text{Å}$	21,983(1)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	2325
$c / \text{Å}$	26,645(2)	Parameter	283
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0636 / 0,0659
$\beta / ^\circ$	90	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0342 / 0,0609
$\gamma / ^\circ$	120	Goof on $F^2$	0,937
$V / \text{Å}^3$	11150(1)	$A / B$	0,0272 / 0
$Z / \text{Å}$	3	$\delta_{\min} / \delta_{\max} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,532 / 3,322
$T / \text{K}$	123(2)		

<sup>1</sup>Besetzungsfaktoren: Br5 = 0,427(4), Cl1 = 0,573(4)

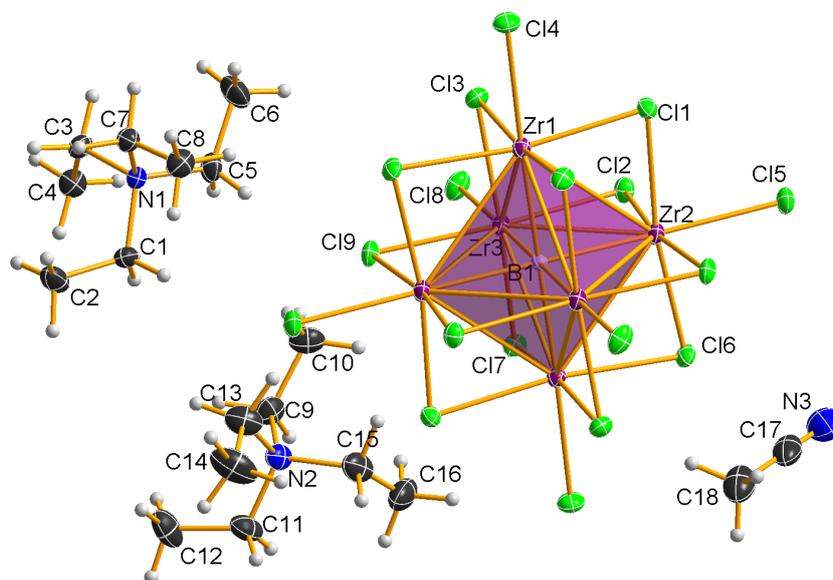
B.6. (NEt<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[(Zr<sub>6</sub>B)Cl<sub>18</sub>]·2MeCN

Tabelle B.6.: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>86</sub> BCl <sub>18</sub> N <sub>6</sub> Zr <sub>6</sub>	$\Theta_{\max} / ^\circ$	32,533
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1799,33	Kristallform / -farbe	Block / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	1,762	Kristallmaße / mm	0,300 / 0,300 / 0,400
Kristallsystem	monoklin	$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,608
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	Extinktionskoeff.	0,00066(9)
$a / \text{Å}$	12,9272(4)	Refl. gesamt / unabh.	94357 / 12269
$b / \text{Å}$	13,1900(4)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	9741
$c / \text{Å}$	20,5509(5)	Parameter	301
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0584 / 0,0789
$\beta / ^\circ$	104,628(1)	$R1 / wR2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0,0373 / 0,0656
$\gamma / ^\circ$	90	Goof on $F^2$	1,167
$V / \text{Å}^3$	3390,6(2)	$A / B$	0 / 11,2680
$Z / \text{Å}$	2	$\delta_{\min} / \delta_{\max} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-1,107 / 1,707
$T / \text{K}$	123(2)		

<sup>1</sup>B1 konnte nicht anisotrop verfeinert werden.

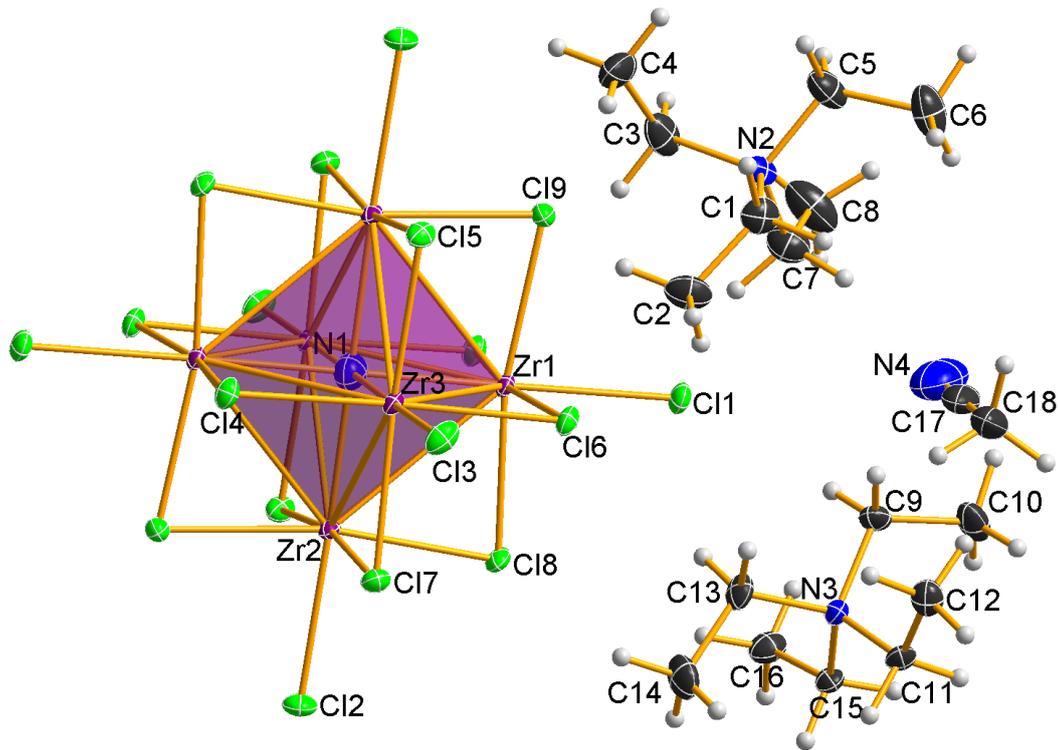
B.7.  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{N})\text{Cl}_{18}] \cdot 2\text{MeCN}$ 

Tabelle B.7.: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{86}\text{Cl}_{18}\text{N}_7\text{Zr}_6$	$\Theta_{\text{max}} / ^\circ$	26,998
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1802,53	Kristallform / -farbe	Block / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	1,776	Kristallmaße / mm	0,040 / 0,060 / 0,120
Kristallsystem	monoklin	$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,618
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	Extinktionskoeff.	0,00025(4)
$a / \text{Å}$	12,9047(6)	Refl. gesamt / unabh.	76070 / 7352
$b / \text{Å}$	13,1692(5)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	5492
$c / \text{Å}$	20,5083(9)	Parameter	314
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0576 / 0,0558
$\beta / ^\circ$	104,722(2)	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0311 / 0,0498
$\gamma / ^\circ$	90	Goof on $F^2$	1,030
$V / \text{Å}^3$	3370,9(3)	$A / B$	0,0165 / 3,4504
$Z / \text{Å}$	2	$\delta_{\text{min}} / \delta_{\text{max}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,671 / 0,780
$T / \text{K}$	123(2)		

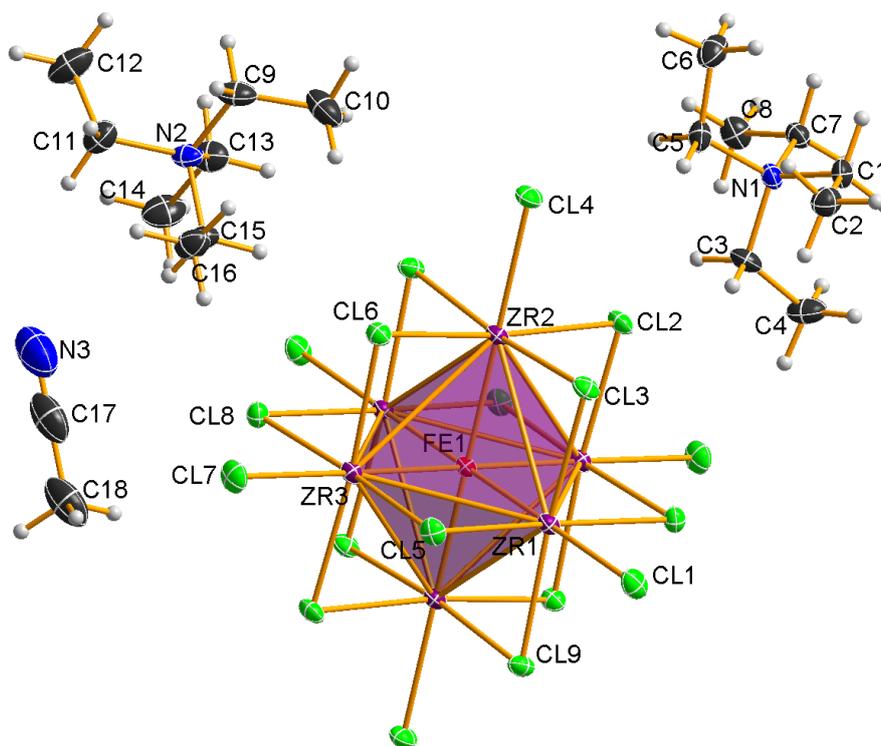
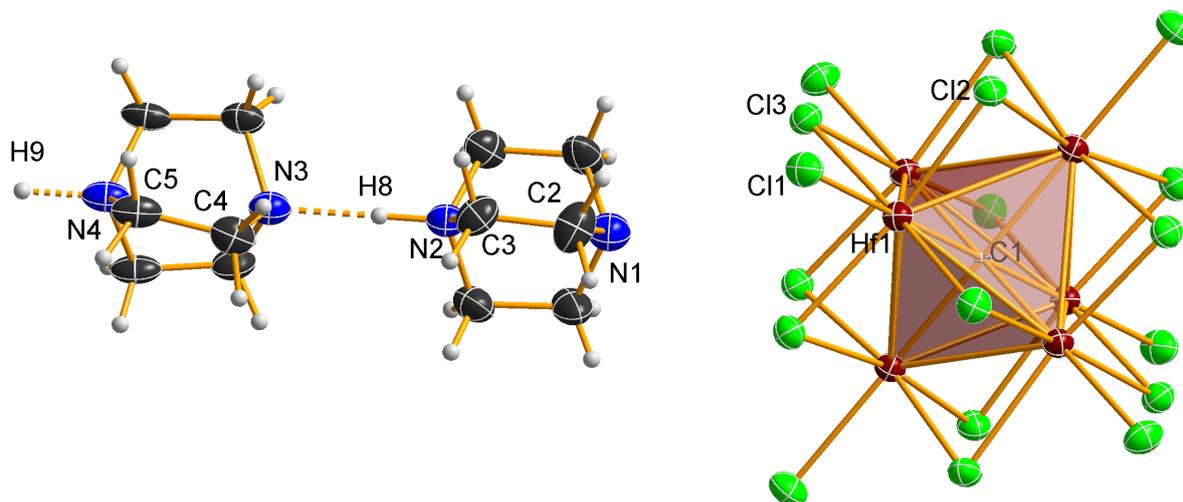
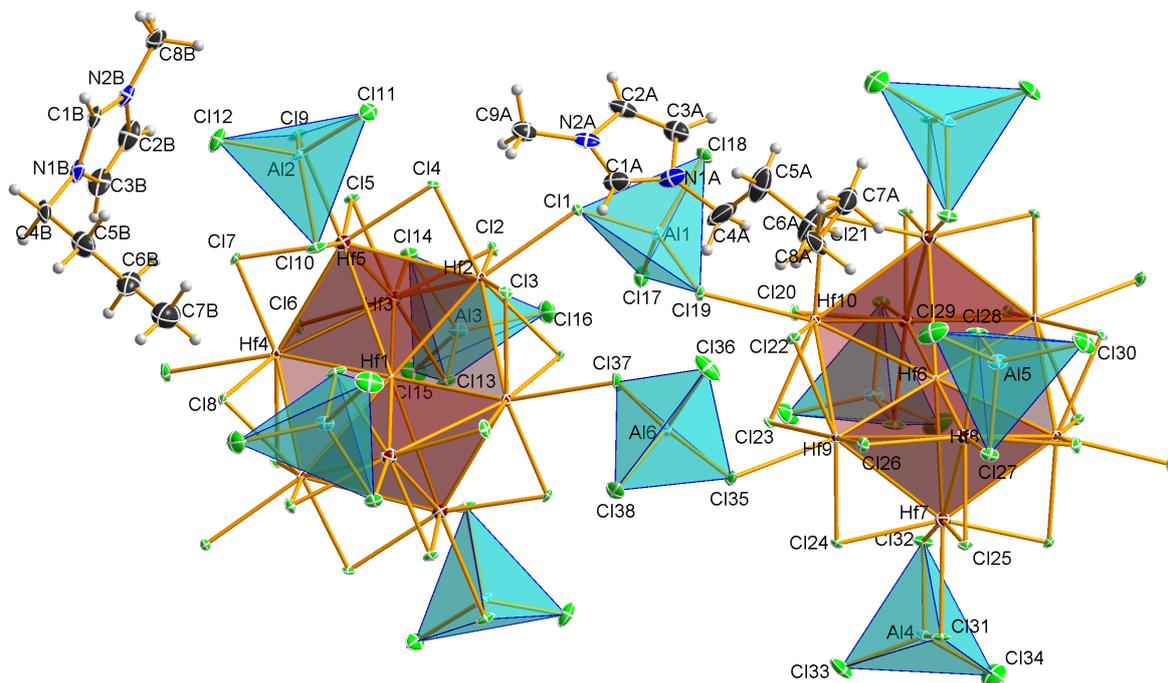
B.8.  $(\text{NEt}_4)_4[(\text{Zr}_6\text{Fe})\text{Cl}_{18}] \cdot 2\text{MeCN}$ 

Tabelle B.8.: Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{86}\text{Cl}_{18}\text{FeN}_6\text{Zr}_6$	$\Theta_{\text{max}} / ^\circ$	32,538
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1844,45	Kristallform / -farbe	Block / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	1,777	Kristallmaße / mm	0,050 / 0,100 / 0,140
Kristallsystem	monoklin	$\mu / \text{mm}^{-1}$	1,783
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	Extinktionskoeff.	0,00046(7)
$a / \text{Å}$	13,0176(5)	Refl. gesamt / unabh.	103510 / 12488
$b / \text{Å}$	13,2458(6)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	8656
$c / \text{Å}$	20,6832(7)	Parameter	314
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0719 / 0,0786
$\beta / ^\circ$	104,881(1)	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0342 / 0,0617
$\gamma / ^\circ$	90	Goof on $F^2$	1,113
$V / \text{Å}^3$	3446,8(2)	$A / B$	0,0172 / 4,8794
$Z / \text{Å}$	2	$\delta_{\text{min}} / \delta_{\text{max}} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-0,748 / 1,290
$T / \text{K}$	123(2)		

**B.9. (DABCO-H)<sub>4</sub>[(Hf<sub>6</sub>C)Cl<sub>18</sub>]****Tabelle B.9.:** Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>18</sub> Hf <sub>6</sub> N <sub>8</sub>	$\Theta_{\max} / ^\circ$	27,966
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2172,77	Kristallform / -farbe	Block / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	2,813	Kristallmaße / mm	0,030 / 0,050 / 0,090
Kristallsystem	kubisch	$\mu / \text{mm}^{-1}$	12,953
Raumgruppe	$Pa\bar{3}$ (Nr. 205)	Extinktionskoeff.	.
$a / \text{Å}$	17,2472(7)	Refl. gesamt / unabh.	87367 / 2070
$b / \text{Å}$	17,2472(7)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	1633
$c / \text{Å}$	17,2472(7)	Parameter	88
$\alpha / ^\circ$	90	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0590 / 0,1027
$\beta / ^\circ$	90	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0349 / 0,0806
$\gamma / ^\circ$	90	Goof on $F^2$	1,363
$V / \text{Å}^3$	5130,5(6)	$A / B$	0,0271 / 75,9557
$Z / \text{Å}$	4	$\delta_{\min} / \delta_{\max} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-1,248 / 1,783
$T / \text{K}$	123(2)		

**B.10. (BMIm)<sub>2</sub>[Hf<sub>9</sub>Cl<sub>14</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>6</sub>]****Tabelle B.10.:** Kristalldaten und Verfeinerungsparameter.

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> Al <sub>6</sub> Cl <sub>38</sub> Hf <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	$\Theta_{\max} / ^\circ$	27,500
$F_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3393,83	Kristallform / -farbe	Plättchen / rot
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^3$	2,893	Kristallmaße / mm	0,060 / 0,100 / 0,200
Kristallsystem	triklin	$\mu / \text{mm}^{-1}$	13,218
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	Extinktionskoeff.	.
$a / \text{Å}$	12,1191(7)	Refl. gesamt / unabh.	148064 / 17901
$b / \text{Å}$	17,143(1)	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	15215
$c / \text{Å}$	19,329(1)	Parameter	674
$\alpha / ^\circ$	94,302(2)	$R1 / wR2$ (gesamt)	0,0449 / 0,0911
$\beta / ^\circ$	94,563(2)	$R1 / wR2 (F^2 > 2\sigma(F^2))$	0,0339 / 0,0855
$\gamma / ^\circ$	102,154(2)	Goof on $F^2$	1,027
$V / \text{Å}^3$	3895,9(4)	$A / B$	0,0356 / 110,5064
$Z / \text{Å}$	2	$\delta_{\min} / \delta_{\max} / \text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	-3,733 / 4,113
$T / \text{K}$	123(2)		

# C. Messdaten

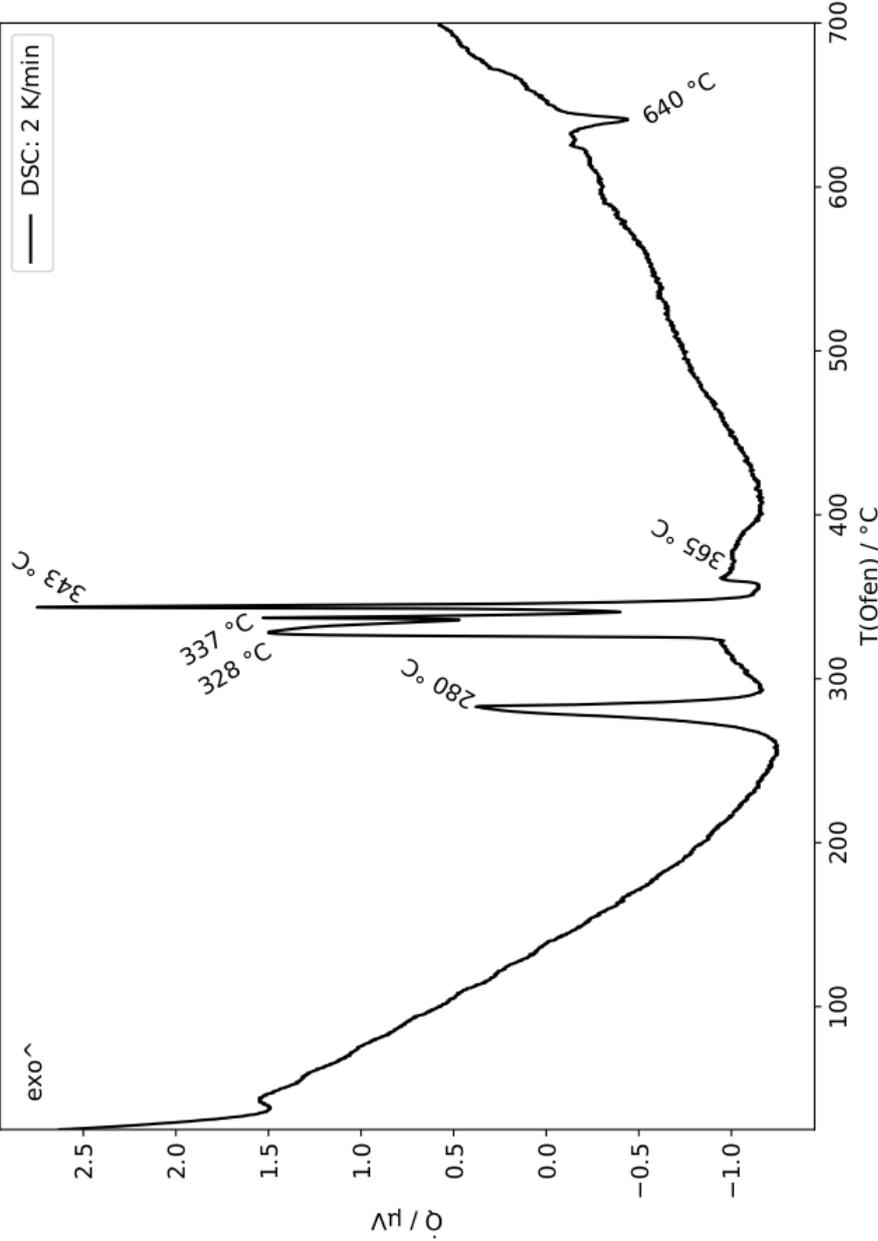


Abbildung C.1.: Thermogramm des Systems  $^{36}\text{Zr}/^{39}\text{PbBr}_2/\text{C}_6\text{Br}_6/6\text{KBr}$ .

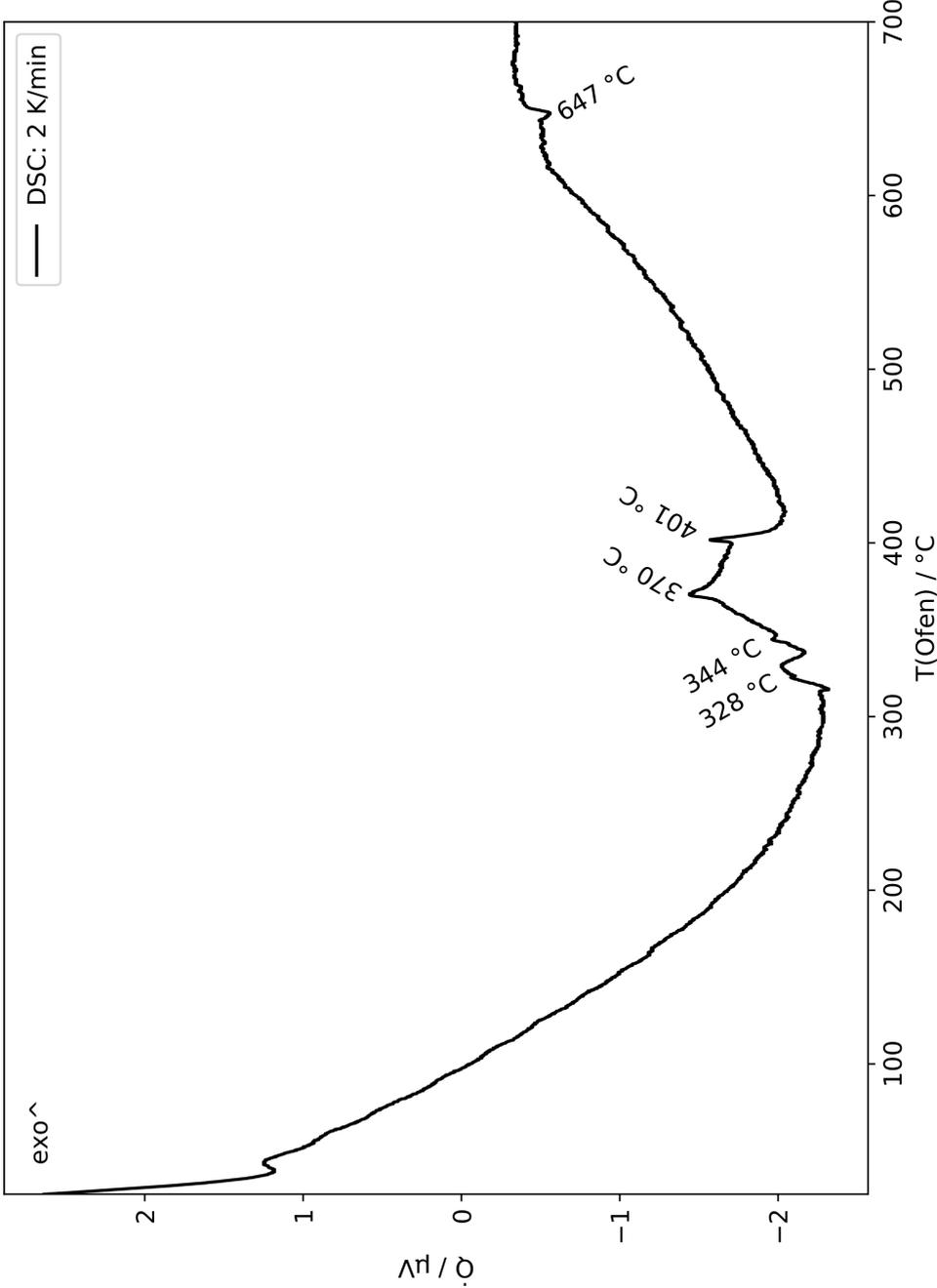
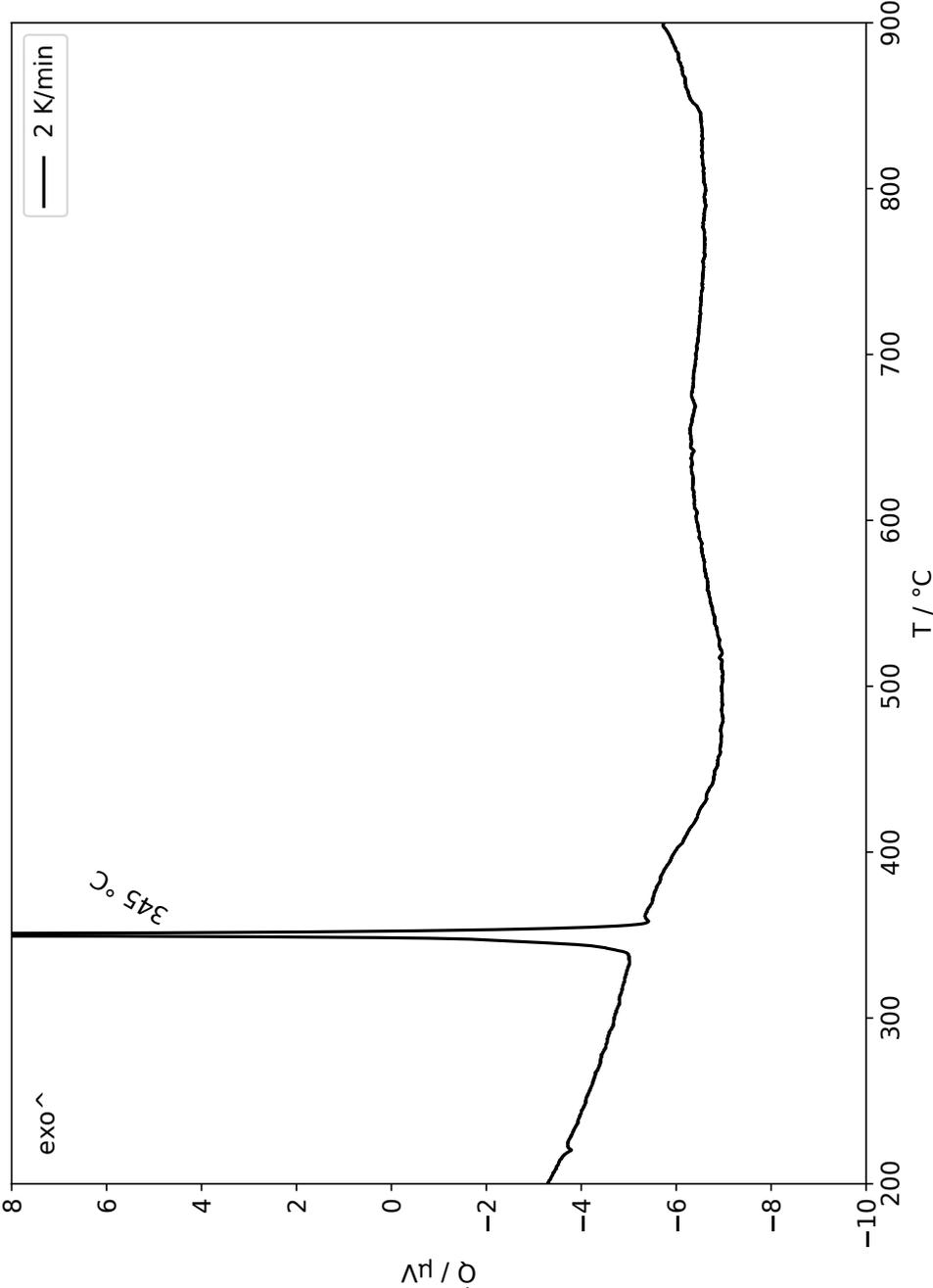


Abbildung C.2.: Thermogramm des Systems 6 Zr/ 7 PbI<sub>2</sub>/ C/ KI.



**Abbildung C.3.:** Thermogramm der Reaktion:  
 $36 \text{ Hf} + 39 \text{ PbCl}_2 + \text{C}_6\text{Cl}_6 + 6 \text{ KCl} \rightarrow 6 \text{ K}[(\text{Hf}_6\text{C})\text{Cl}_{15}] + 39 \text{ Pb}$

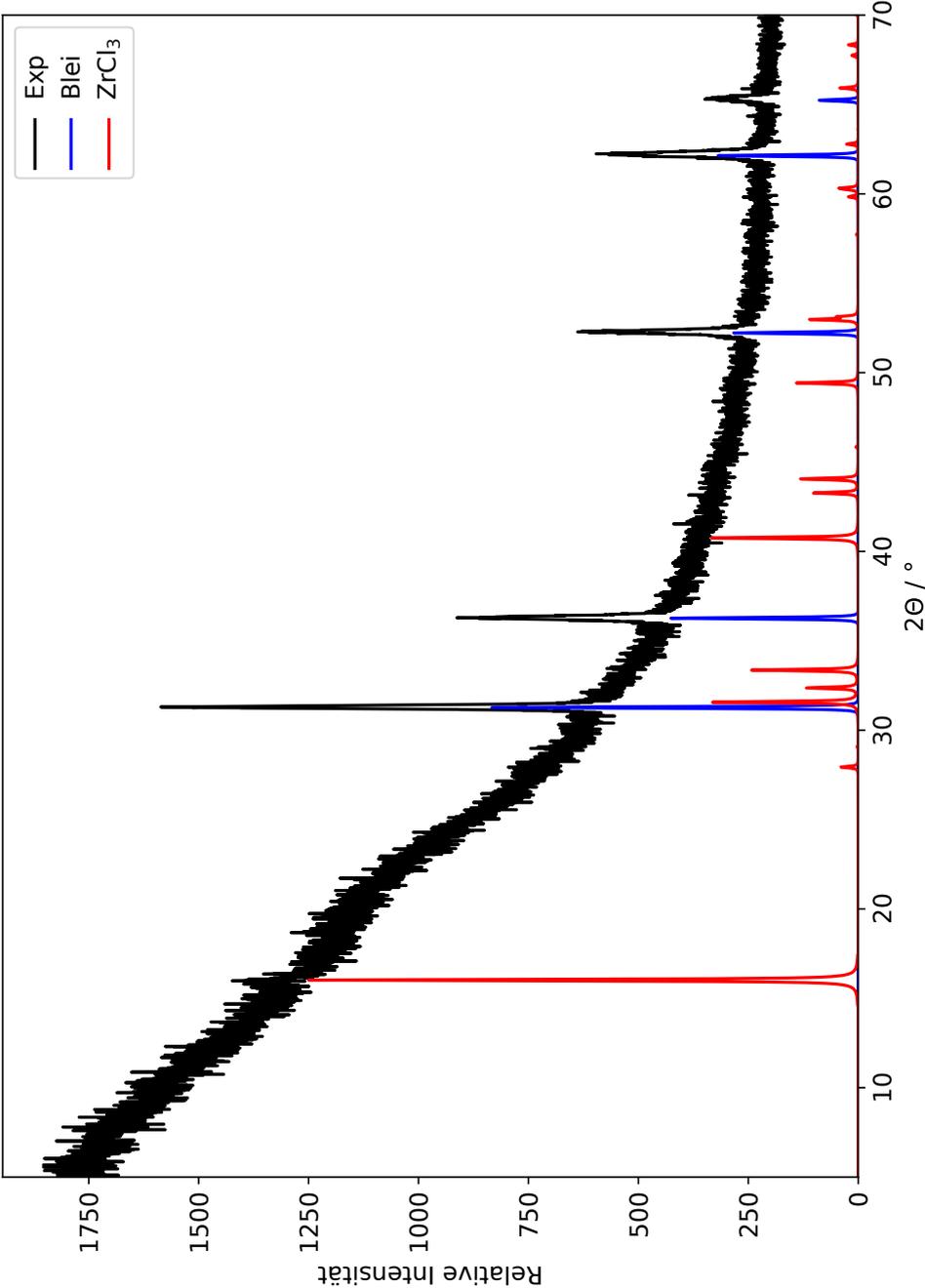


Abbildung C.4.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 12 Zr/ 11 PbCl<sub>2</sub>/ 2 FeCl<sub>2</sub>/ 2 KCl; zwei Wochen bei 315 °C

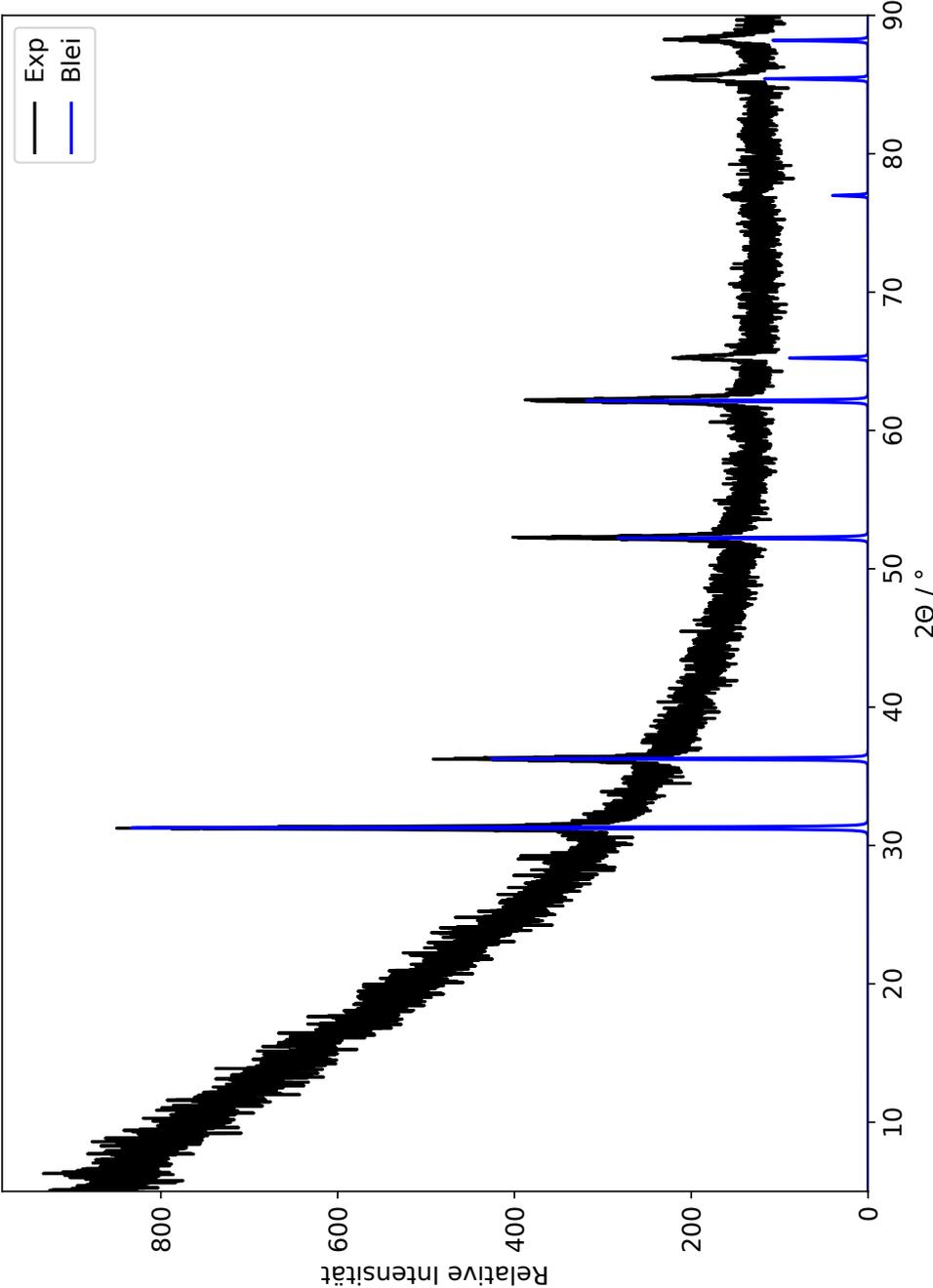
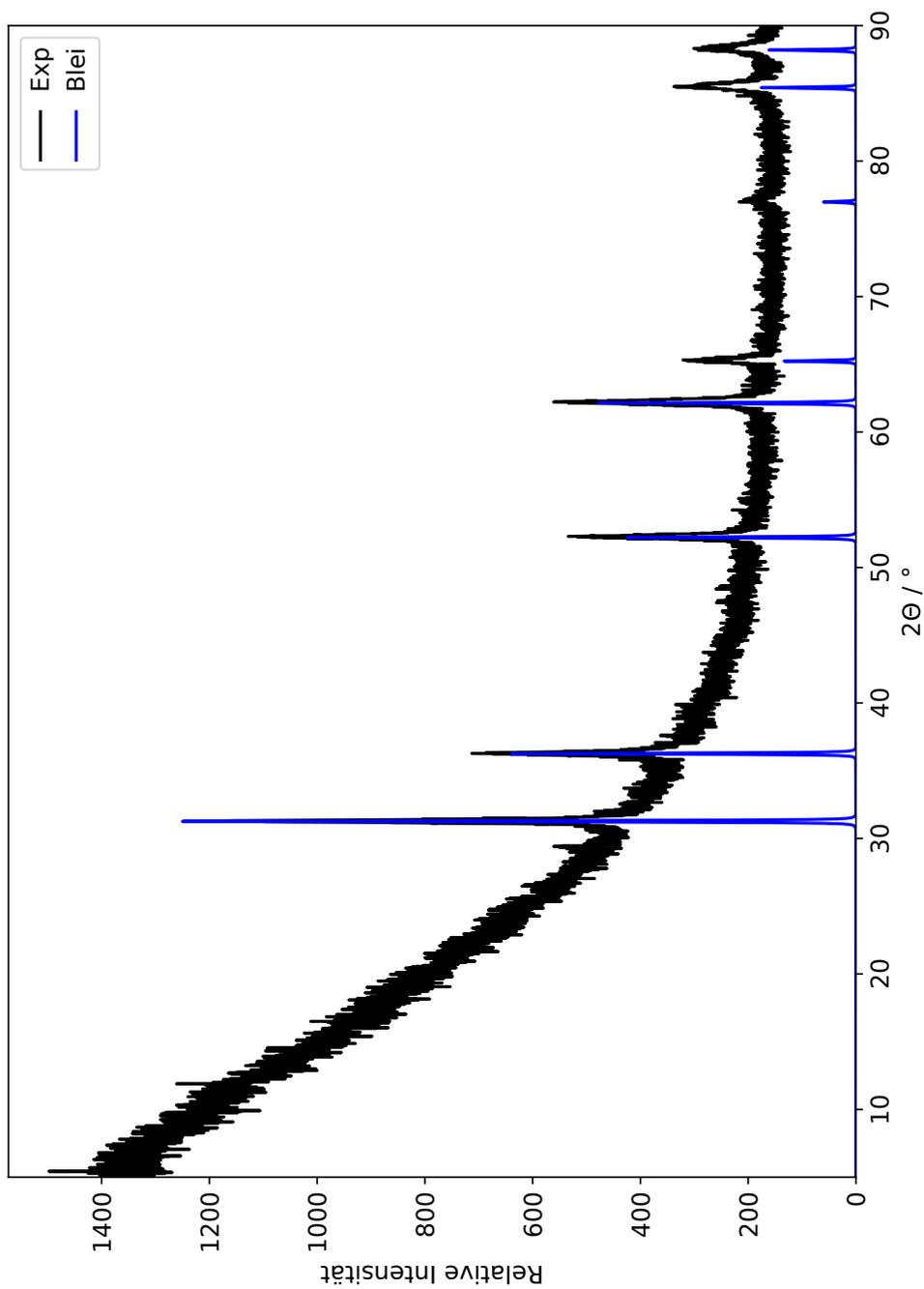


Abbildung C.5.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 12 Zr/ 11 PbCl<sub>2</sub>/ 2 FeCl<sub>2</sub>/ 2 KCl; zwei Wochen bei 335 °C



**Abbildung C.6.:** Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems  $12 \text{ Zr} / 11 \text{ PbCl}_2 / 2 \text{ FeCl}_2 / 2 \text{ KCl}$ ; zwei Wochen bei  $450 \text{ }^\circ\text{C}$

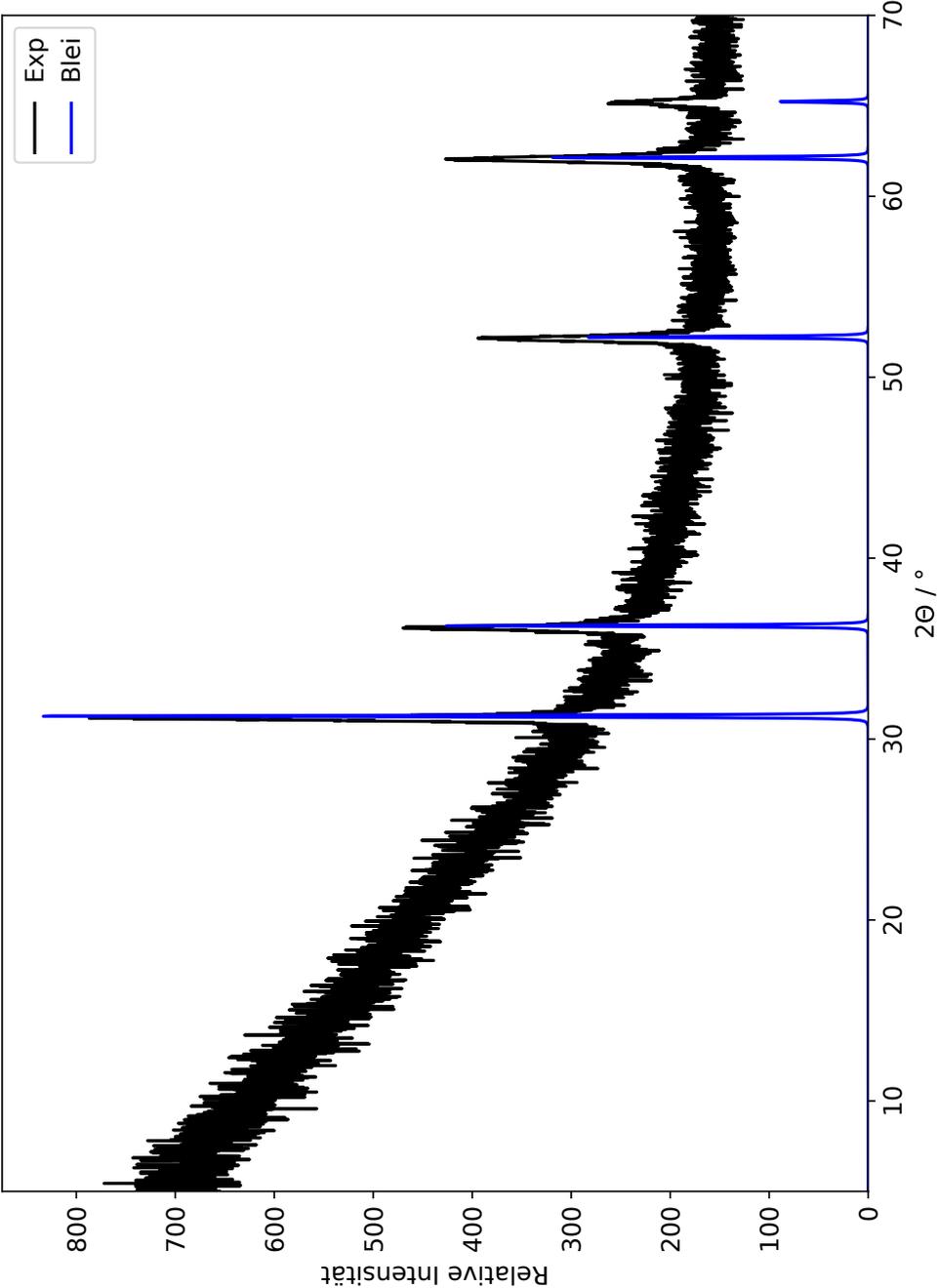


Abbildung C.7.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 12 Zr/ 11 PbCl<sub>2</sub>/ 2 FeCl<sub>2</sub>/ 2 KCl; zwei Wochen bei 545 °C

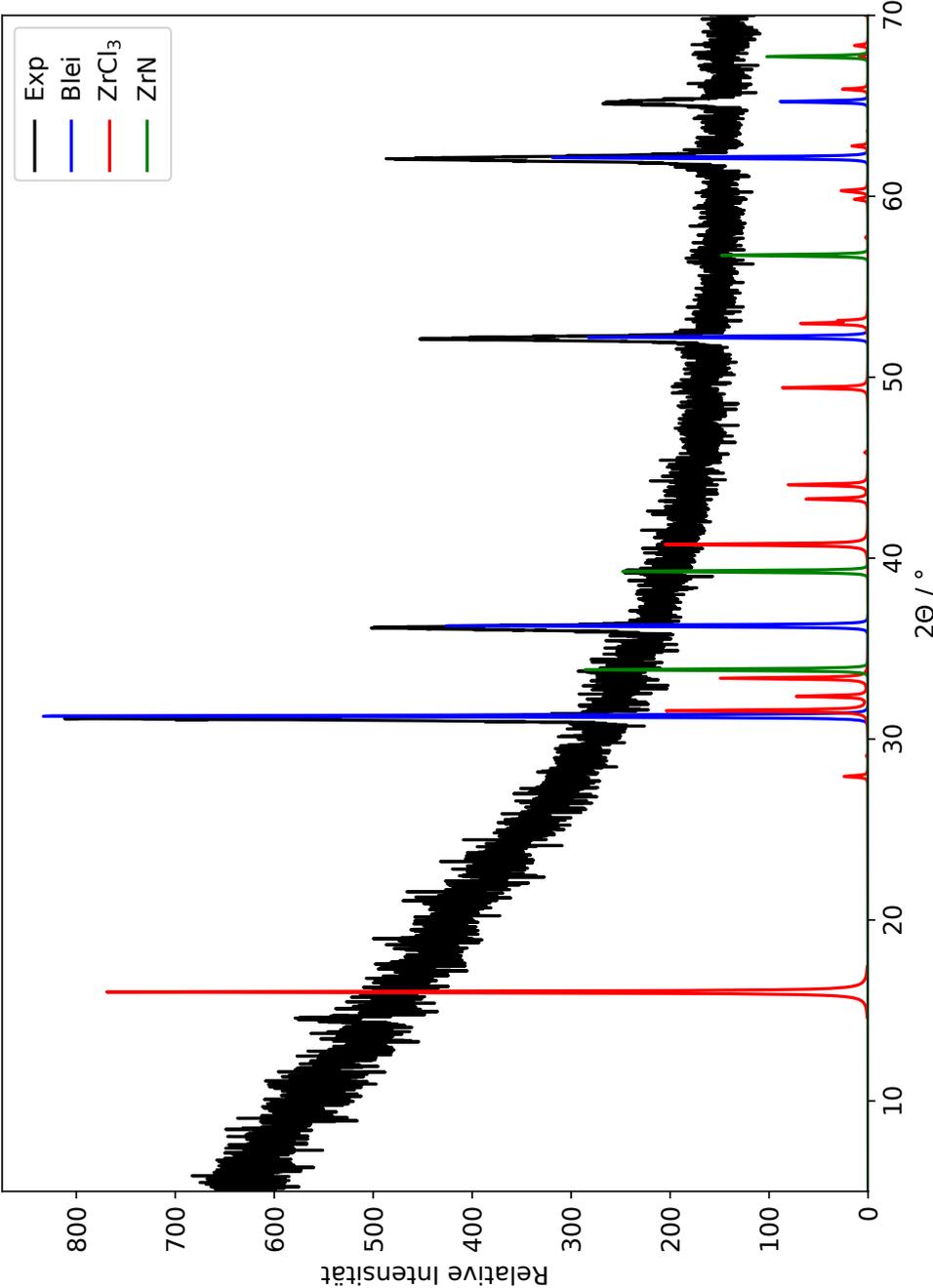


Abbildung C.8.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl<sub>2</sub>/ 2 ZrN; zwei Wochen bei 333 °C

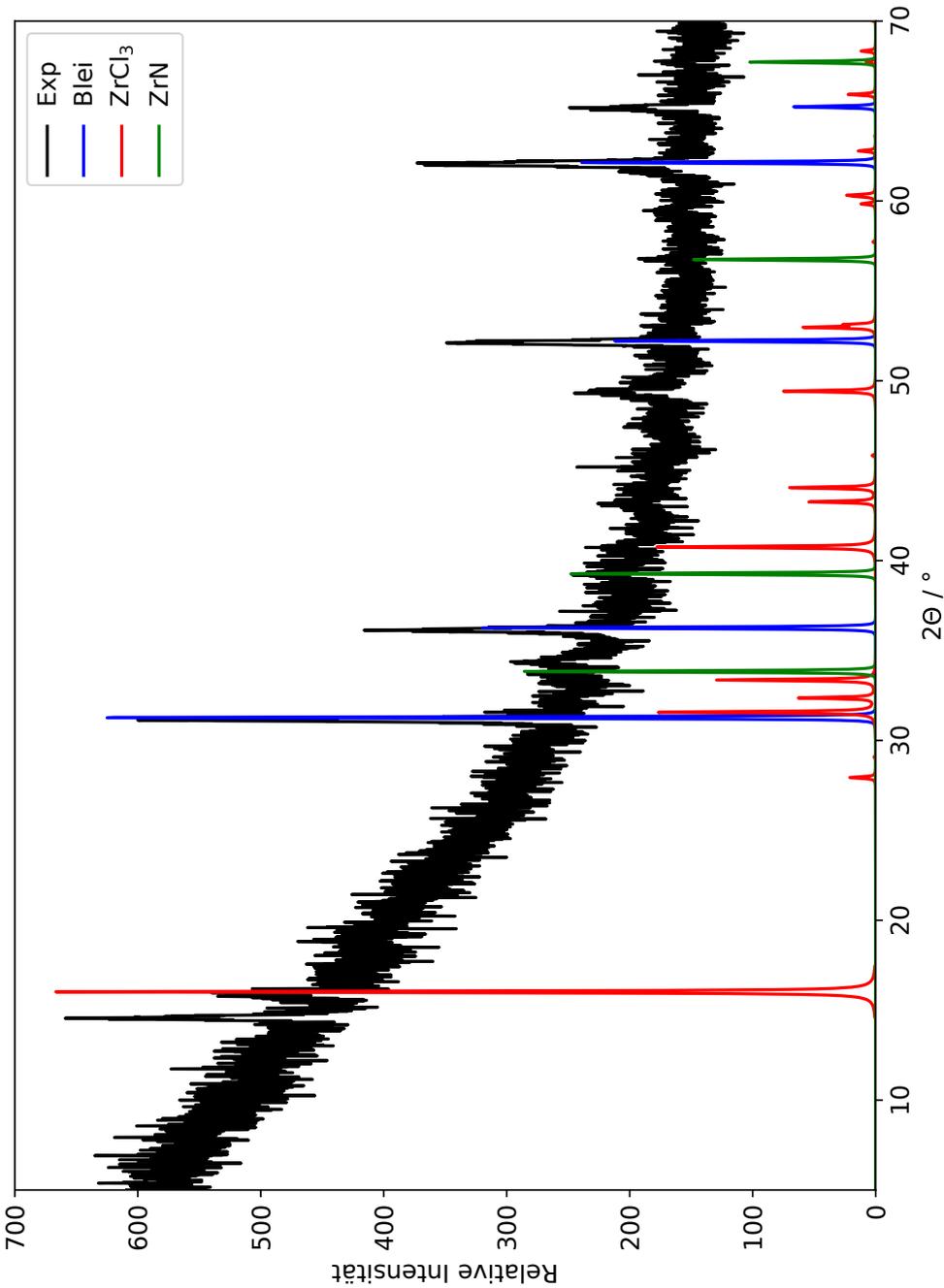


Abbildung C.9.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl<sub>2</sub>/ 2 ZrN; zwei Wochen bei 345 °C

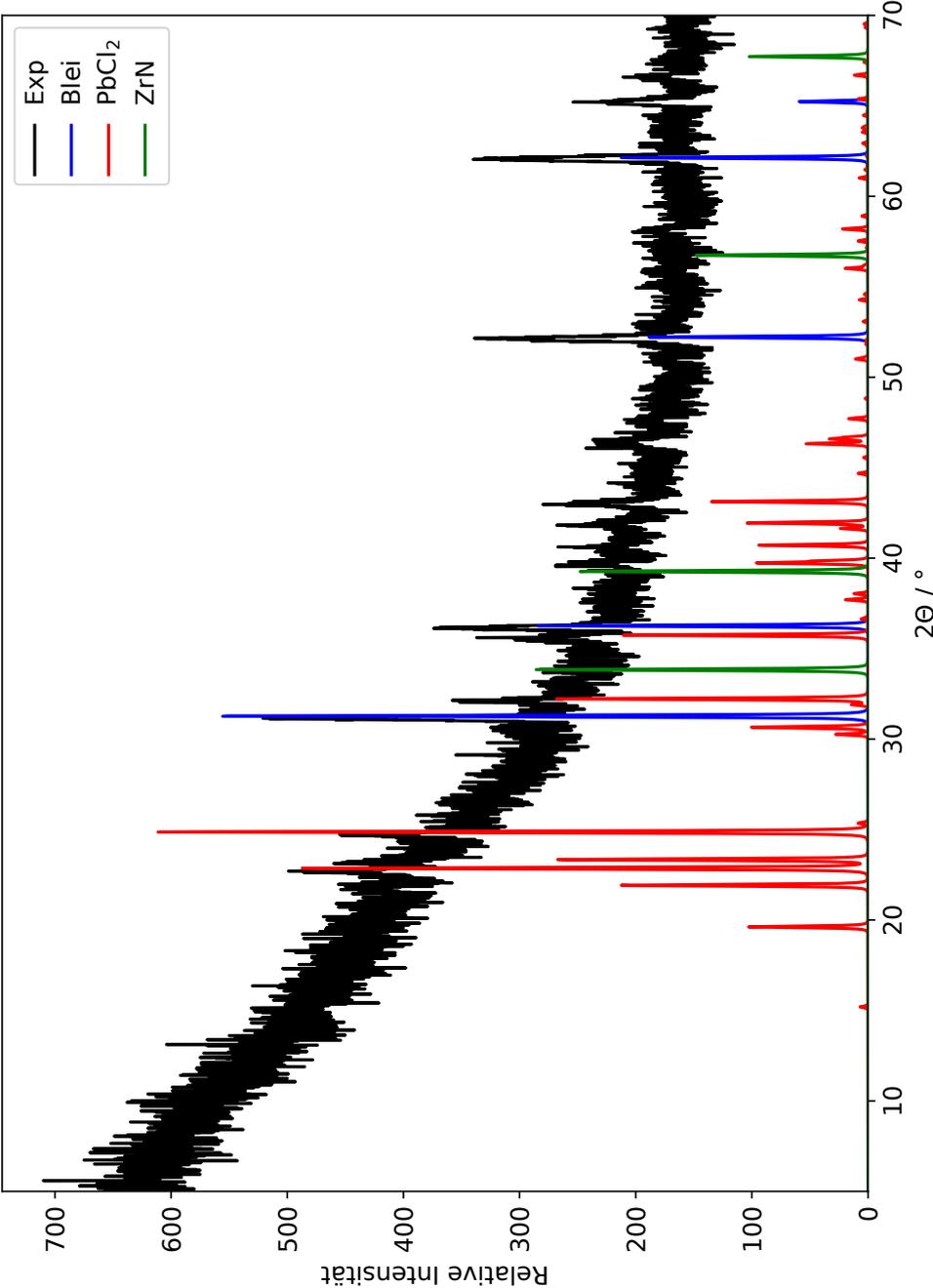


Abbildung C.10.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl<sub>2</sub>/ 2 ZrN; zwei Wochen bei 362 °C

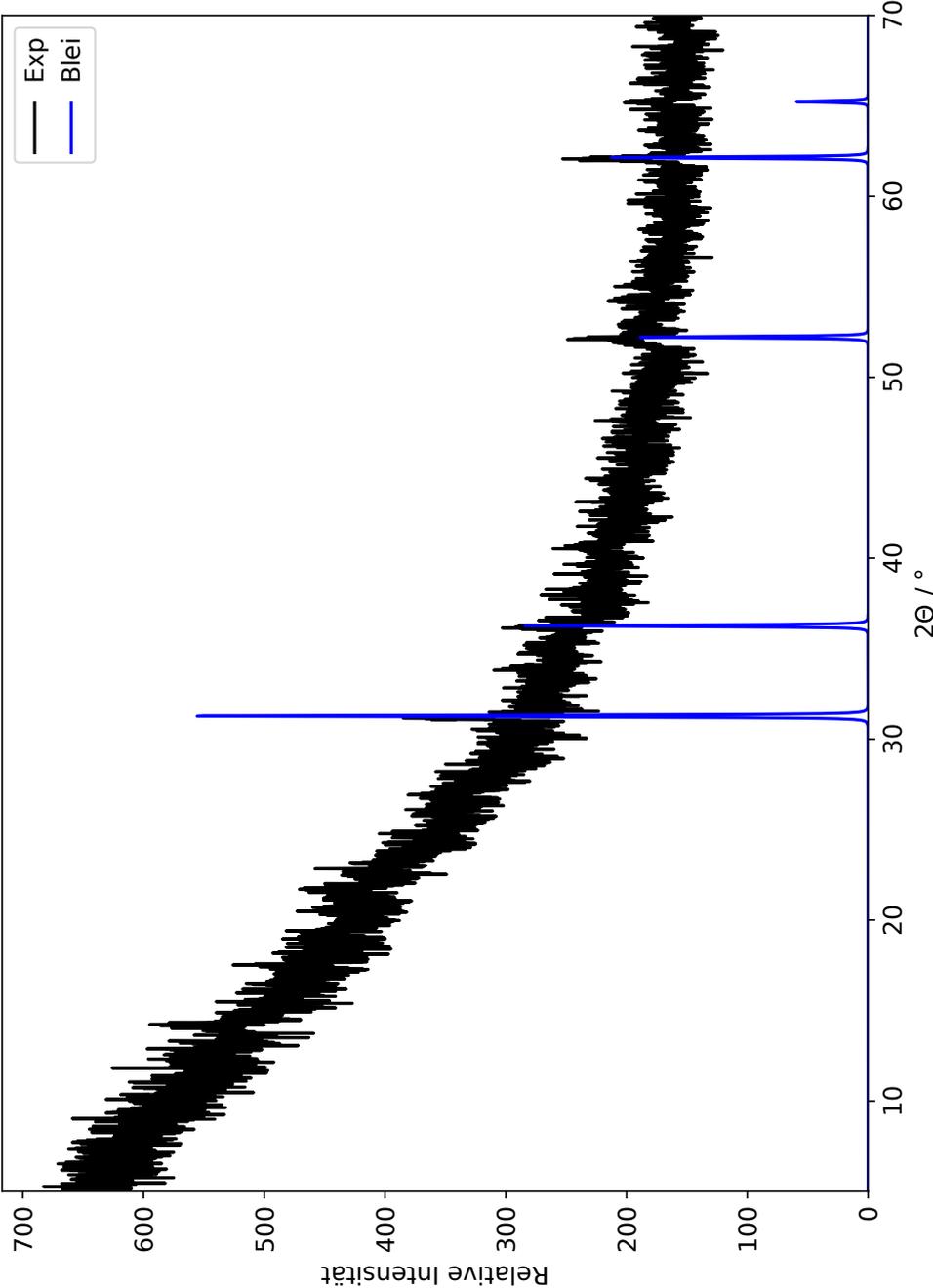


Abbildung C.11.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl<sub>2</sub>/ 2 ZrN; zwei Wochen bei 422 °C

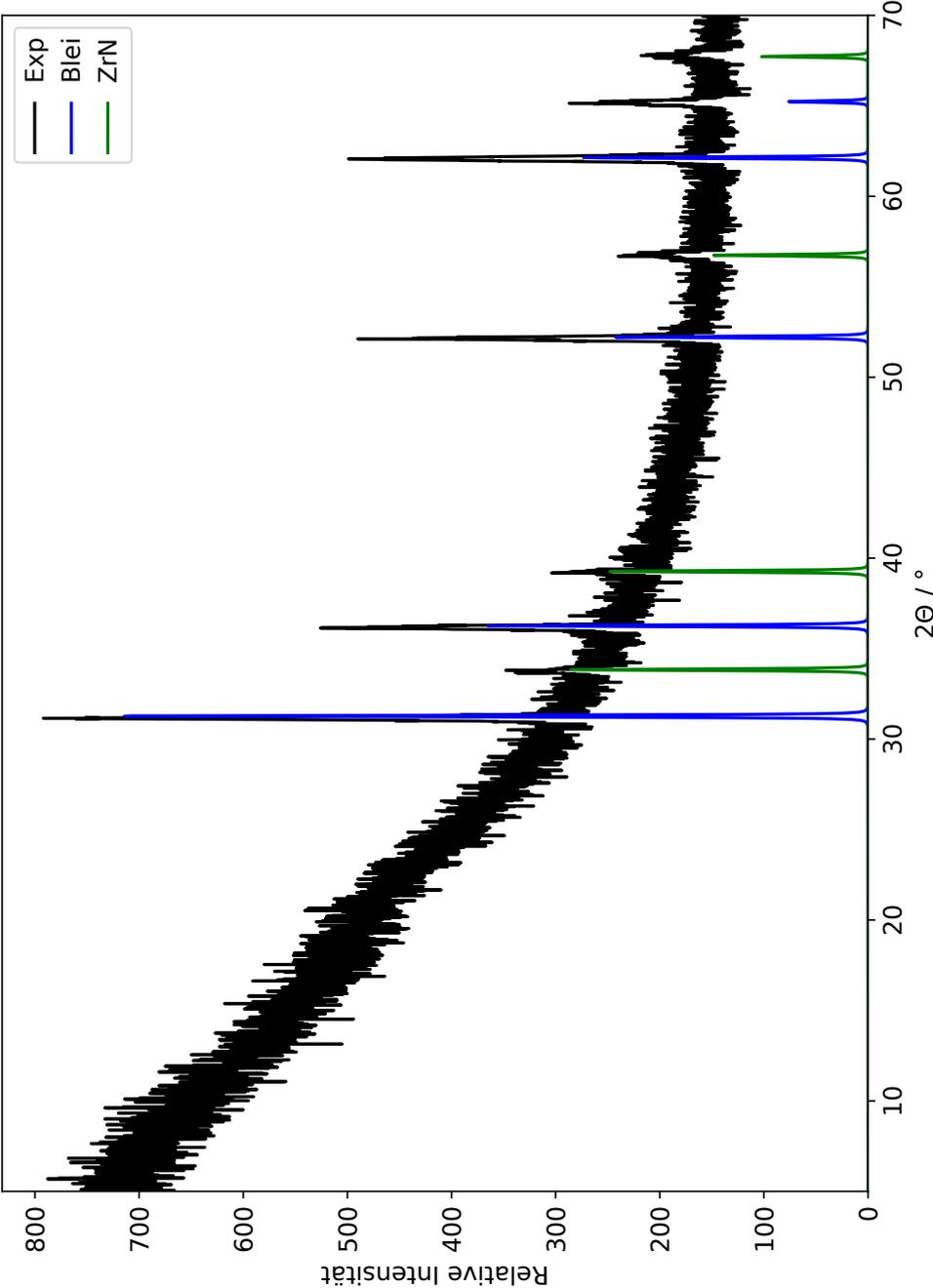


Abbildung C.12.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl<sub>2</sub>/ 2 ZrN; zwei Wochen bei 590 °C

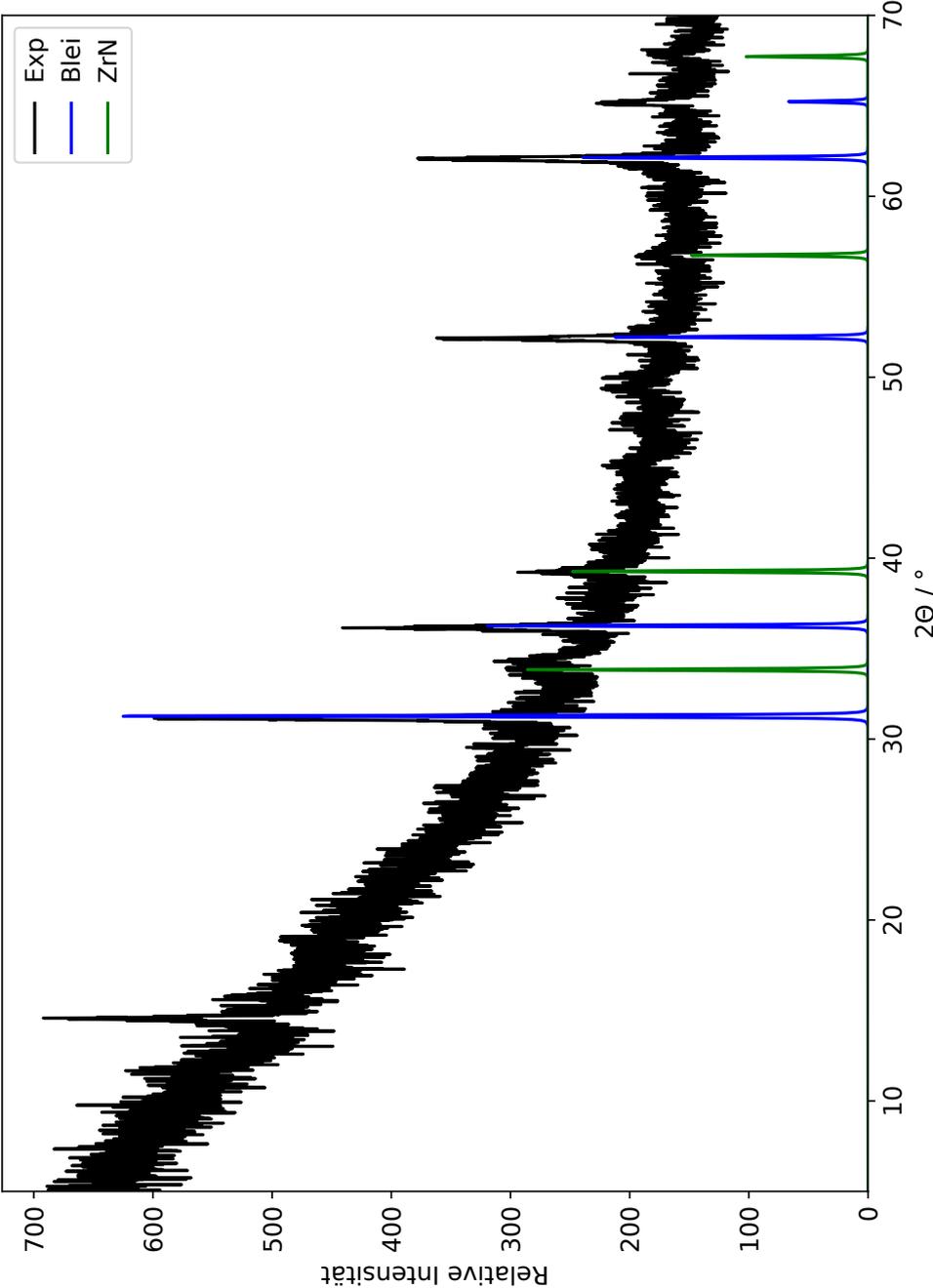


Abbildung C.13.: Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl<sub>2</sub>/ 2 ZrN; zwei Wochen bei 675 °C

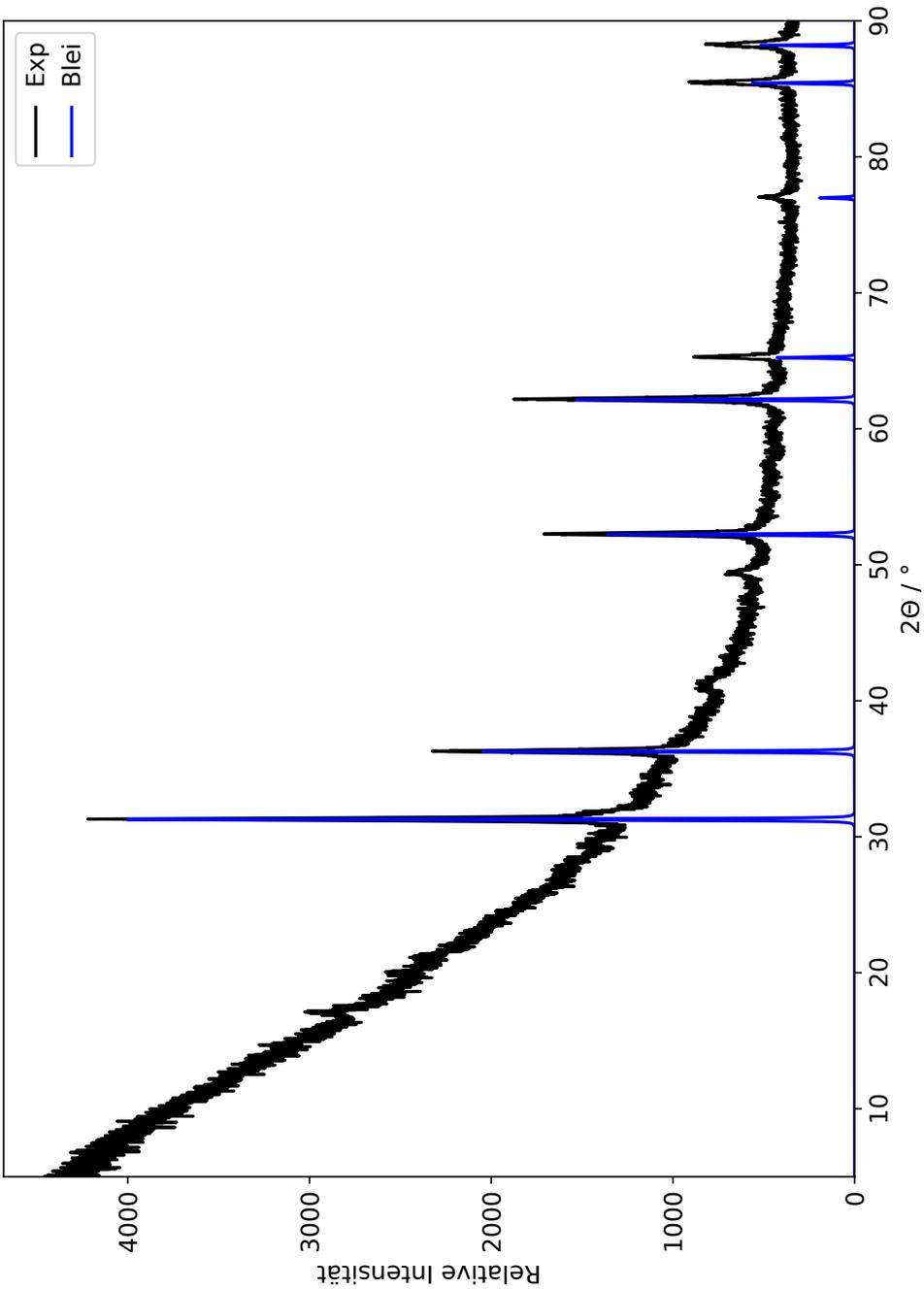


Abbildung C.14.: Diffraktogramm der Reaktion C.3; zwei Wochen bei 350 °C.

# Literatur

- [1] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1217–1220.
- [2] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 20, 389–401.
- [3] A. Simon, *Chem. unserer Zeit* **1976**, 10, 1–9.
- [4] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23–44.
- [5] A. Simon, *Symposium on Metal-Metal Bonding in Solid State Clusters and Extended Arrays* **1985**, 57, 2–16.
- [6] A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163–188.
- [7] A. Simon, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1365–3075.
- [8] J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 239–246.
- [9] J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 335–351.
- [10] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 626–631.
- [11] J. D. Corbett, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1395–1408.
- [12] J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 10–23.
- [13] J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 575.
- [14] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 329–372.
- [15] F. A. Cotton, T. Hughbanks, Runyan, C. E. Jr., W. A. Wojtczak in *Early Transition Metal Clusters with  $\pi$ -Donor Ligands*, (Hrsg.: M. H. Chisholm), VCH Publishers, New York, **1995**, S. 1–26.
- [16] T. Hughbanks, *J. Alloys Compd.* **1995**, 229, 40–53.
- [17] A. Siegesmund, M. Köckerling in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, **2016**.
- [18] M. Köckerling in *Inorg. Chem in Focus III*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**, S. 61–78.

- [19] J. D. Corbett, *Inorg. Chem* **2000**, *39*, 5178–5191.
- [20] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Chem. Mat.* **1994**, *6*, 424–428.
- [21] A. Cisar, J. D. Corbett, R. L. Daake, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 836–843.
- [22] R. L. Daake, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1192–1195.
- [23] A. Lachgar, D. S. Dudis, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2242–2246.
- [24] J. Beekhuizen, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Crystals* **2011**, *1*, 40–46.
- [25] A. W. Struss, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 227–232.
- [26] T. P. Braun, A. Simon, F. Böttcher, F. Ueno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 567–569.
- [27] W. H. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, *32*, 323–330.
- [28] C. Brosset, *Ark. Kemi Min. Geol.* **1946**, *22*, 1–10.
- [29] P. A. Vaughan, J. H. Sturdivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5477–5486.
- [30] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833–849.
- [31] J. D. Corbett, R. L. Daake, K. R. Poepfelmeier, D. H. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 652–654.
- [32] H. Imoto, J. D. Corbett, A. Cisar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 145–151.
- [33] D. H. Guthrie, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3290–3295.
- [34] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5704–5711.
- [35] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4618–4619.
- [36] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4571–4573.
- [37] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8289–8290.
- [38] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1927–1934.
- [39] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4844–4850.
- [40] P. J. Chu, R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, B. C. Gerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5324–5329.
- [41] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1511–1516.
- [42] G. Rosenthal, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 53–56.
- [43] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1132–1139.
- [44] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Common Met.* **1988**, *137*, 21–34.

- [45] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, *80*, 56–67.
- [46] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3272–3280.
- [47] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 256–262.
- [48] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 431–435.
- [49] J. Zhang, J. D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598*, 363–370.
- [50] J. Zhang, R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 614–619.
- [51] M. W. Payne, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 553–556.
- [52] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1566–1572.
- [53] J. Zhang, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1994**, *109*, 265–271.
- [54] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1646–1651.
- [55] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1657–1662.
- [56] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1652–1656.
- [57] M. Köckerling, R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1437–1443.
- [58] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6039–6044.
- [59] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 85–92.
- [60] M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 380–381.
- [61] M. Köckerling, J. B. Willems, P. D. Boyle, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1439–1444.
- [62] A. Pigorsch, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10723–10727.
- [63] F. V. Escobedo-Cruz, T. Hughbanks, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *469*, 545–549.
- [64] F. Rogel, Diss., Iowa State University, **1990**.
- [65] F. Rogel, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8198–8200.
- [66] C. E. Runyan, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7909–7910.
- [67] Y. Tian, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6250–6254.
- [68] Y. Tian, T. Hughbanks, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 425–431.
- [69] J. D. Harris, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9449–9459.
- [70] J. D. Harris, T. Hughbanks, *J. Clus. Sci.* **1997**, *8*, 521–531.
- [71] Xie, J. H. Reibenspies, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11391–11400.
- [72] X. Xie, J. N. Jones, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 522–527.

- [73] X. Xie, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1824–1830.
- [74] H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2234–2236.
- [75] A. Bernsdorf, M. Köckerling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4057–4062.
- [76] A. Bernsdorf, Diss., Universität Rostock, **2012**.
- [77] H. W. Rohm, Diss., Universität Rostock, **2007**.
- [78] X. Xie, T. Hughbanks, *Solid State Sci.* **1999**, *1*, 463–471.
- [79] X. Xie, T. Hughbanks, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1894–1897.
- [80] X. Xie, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 555–561.
- [81] D. Sun, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 992–997.
- [82] D. Sun, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1964–1968.
- [83] J. B. Willems, H. W. Rohm, C. Geers, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6197–6203.
- [84] A. Flemming, M. Köckerling, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2643–2646.
- [85] J. König, M. Köckerling, Unpublished Research, **2019**.
- [86] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5727–5732.
- [87] J. Jablonski, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2392–2395.
- [88] A. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co.KG, **2007**.
- [89] J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2669–2672.
- [90] Z. Lin, I. D. Williams, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3277–3287.
- [91] J. Shen, T. Hughbanks, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 350–357.
- [92] F. A. Cotton, P. A. Kibala, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 298–300.
- [93] F. A. Cotton, J. Lu, M. Shang, W. A. Wojtczak, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4364–4369.
- [94] F. Cotton, W. A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *223*, 93–95.
- [95] L. Chen, F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2050–2052.
- [96] L. Chen, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7364–7369.
- [97] L. Chen, F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2988–2994.
- [98] L. Chen, F. A. Cotton, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *257*, 105–120.

- [99] L. Chen, F. A. Cotton, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12175–12183.
- [100] L. Chen, F. A. Cotton, *J. Clus. Sci.* **1998**, *9*, 63–91.
- [101] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1817–1820.
- [102] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1024–1029.
- [103] M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 945–949.
- [104] M. Ströbele, A. Mos, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6951–6956.
- [105] A. Mos, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *J. Clus. Sci.* **2014**, *26*, 187–198.
- [106] A. Mos, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *J. Clus. Sci.* **2015**, *26*, 187–198.
- [107] A. Mos, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2245–2249.
- [108] A. Mos, M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1722–1727.
- [109] A. Mos, C. Castro, S. Indris, M. Ströbele, R. F. Fink, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9826–9832.
- [110] L. B. Beauvais, J. R. Long, *Inor. Chem.* **2006**, *45*, 236–243.
- [111] D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 345–351.
- [112] D. H. Weiß, M. Köckerling, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 18613–18617.
- [113] A. Pigorsch, M. Köckerling, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 4240–4246.
- [114] E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, *636*, 2053–2053.
- [115] E. Ahmed, M. Ruck, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9347.
- [116] E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 961–964.
- [117] E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh, M. Ruck, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4874.
- [118] E. Ahmed, M. Groh, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5294–5297.
- [119] P. W. Atkins, L. de Paula, *Physikalische Chemie, 4. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- [120] *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, (Hrsg.: P. J. Haines), The Royal Society of Chemistry, **2002**.
- [121] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry, 2. Auflage*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2003**.

- [122] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, **1989**.
- [123] H. W. Rohm, M. Köckerling, *Acta Cryst. C* **2006**, *62*, i19–i20.
- [124] T. G. Gray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 213–235.
- [125] E. G. Tulskey, J. R. Long, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1149–1166.
- [126] M. van der Vis, E. Cordfunke, R. Konings, *Thermochim. Acta* **1997**, *302*, 93–108.
- [127] A. Gabriel, A. D. Pelton, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3276–3282.
- [128] P. Villars, H. Okamoto, Hrsg., Cl-K-Zr Vertical Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials ([https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0211834](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0211834)), accessed 2018-11-02.
- [129] I. S. Morozov, N. P. Lipatova, A. T. Simonich, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1963**, *8*, 87–89.
- [130] G. Engel, *Z. Kristallog. - Cryst. Mater.* **1935**, *90*, 341–373.
- [131] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [132] E. Sperlich, M. Köckerling, *IUCr. Data* **2018**, *3*, x181760.
- [133] E. Sperlich, J. König, D. H. Weiß, F. Schröder, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 233–241.
- [134] H. W. Rohm, M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2356–2362.
- [135] M. R. Bond, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5015–5021.
- [136] H. Putz, K. Brandenburg, *Match! - Phase Identification from Powder Diffraction - Version 3*, Crystal Impact - Dr H. Putz & Dr K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
- [137] W.-G. Seo, H. Matsuura, F. Tsukihashi, *Metall. Mat. Trans. B* **2006**, *37*, 239–251.
- [138] V. I. Ionov, I. S. Morozov, B. G. Korshunov, *Russ. J. Inorg. Chem. (translated from Zhurnal Neorganicheskoi Khimii)* **1960**, *5*, 602–605.
- [139] P. Koděra, Á. Takács, M. Racek, F. Šimko, J. Luptáková, T. Váczi, P. Antal, *Eur. J. Mineral.* **2017**, *29*, 995–1004.
- [140] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 311–322.
- [141] D. A. Nagaki, L. D. Lower, G. Longoni, P. Chini, L. F. Dahl, *Organometallics* **1986**, *5*, 1764–1771.

- [142] A. K. Boudalis, B. Donnadiou, V. Nastopoulos, J. M. Clemente-Juan, A. Mari, Y. Sanakis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2266–2270.
- [143] D. I. Alexandropoulos, S. Mukherjee, C. Papatriantafyllopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, V. Bekiari, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11276–11278.
- [144] G. Xu, Z.-M. Wang, Z. He, Z. Lu, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6802–6807.
- [145] S. K. Langley, L. Ungur, N. F. Chilton, B. Moubaraki, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9209–9218.
- [146] Bruker, *APEX3 - Crystallography Software Suite*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2016**.
- [147] Bruker, *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2012**.
- [148] G. M. Sheldrick, *SADABS*, Universität Göttingen, Deutschland, **1996**.
- [149] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [150] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [151] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1996**, *101*, 221–225.
- [152] *WinX<sup>POW</sup>*, 2nd ed. Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland, **2010**.
- [153] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B: Cond. Matt.* **1993**, *192*, 55–69.
- [154] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [155] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz,

J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.

- [156] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [157] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [158] T. H. Dunning, P. J. Hay in *Modern theoretical chemistry, Bd. 3*, Plenum Press New York, **1977**, S. 1.
- [159] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270–283.
- [160] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- [161] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284–298.
- [162] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1.
- [163] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminformatics* **2012**, 4, 1–17.
- [164] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. 3*, F. Enke-Verlag, **1981**.

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Wichtige Clustertypen früher Übergangsmetalle: $[M_6X_8]$ (links), $[M_6X_{12}]$ (mitte) und $[(M_6Y)X_{12}]$ (rechts). Die Metallatome sind als blaue, die inneren Liganden als grüne, die äußeren Liganden als rote und das Interstitialatom als orange Kugeln dargestellt. . . . .	2
1.2. Ausschnitt aus einem Periodensystem, in dem alle, bisher in der Literatur beschriebenen Interstitialatome (Y), die in $Zr_6$ -Clusterverbindungen eingelagert werden können, hervorgehoben sind. . . . .	3
1.3. MO-Diagramm oktaedrischer Zirkonium-Cluster . . . . .	5
1.4. Schema des verwendeten DSC-Kalorimeters. Probe ( <b>P</b> ) und Referenz ( <b>R</b> ) befinden sich in einem Ofen ( <b>O</b> ). Die Temperatur der Probe wird über das Thermoelement <b>T<sub>P</sub></b> und die der Referenz über das Thermoelement <b>T<sub>R</sub></b> gemessen. . . . .	9
3.1. Thermogramm des Systems 15 Zr/ 21 $ZrCl_4$ / $C_6Cl_6$ / 6 KCl. . . . .	15
3.2. Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15 Zr/ 21 $ZrCl_4$ / $C_6Cl_6$ / 6 KCl bei 195 °C. . . . .	16
3.3. Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15 Zr/ 21 $ZrCl_4$ / $C_6Cl_6$ / 6 KCl bei 240 °C. . . . .	17
3.4. Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15 Zr/ 21 $ZrCl_4$ / $C_6Cl_6$ / 6 KCl bei 350 °C. . . . .	17
3.5. Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15 Zr/ 21 $ZrCl_4$ / $C_6Cl_6$ / 6 KCl bei 220 °C. . . . .	18
3.6. Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15 Zr/ 21 $ZrCl_4$ / $C_6Cl_6$ / 6 KCl bei 265 °C. . . . .	18
3.7. Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15 Zr/ 21 $ZrCl_4$ / $C_6Cl_6$ / 6 KCl bei 600 °C. . . . .	19
3.8. Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten des Produktes einer Reaktion des Systems 15 Zr/ 21 $ZrCl_4$ / $C_6Cl_6$ / 6 KCl bei 730 °C. . . . .	19
3.9. Thermogramm von metallischem Zirkonium. . . . .	20

3.10. Mögliche Mechanismen der Clusterbildung [124]. A: spontane Selbstorganisation, B: Kondensation, C und D: Phasenumwandlung (AX = Alkalimetallhalogenide). . . . .	21
3.11. Thermogramm des Systems 36 Zr/ 39 PbCl <sub>2</sub> / C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> / 6 KCl. . . . .	23
3.12. Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes einer Reaktion des Systems 36 Zr/ 39 PbCl <sub>2</sub> / C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> / 6 KCl bei 385 °C. . . . .	24
3.13. Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes einer Reaktion des Systems 36 Zr/ 39 PbCl <sub>2</sub> / C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> / 6 KCl bei 475 °C. . . . .	24
3.14. Clustereinheit der Titelverbindung. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. . . . .	28
3.15. Elementarzelle der Titelverbindung. Aus Gründen der Besseren Übersichtlichkeit ist auf die Darstellung der inneren Liganden verzichtet worden. . . . .	30
3.16. Clusteranion und NEt <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Kationen der Verbindungen (NEt <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ] · 2 MeCN (links) und (NEt <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> C)Cl <sub>13,47</sub> Br <sub>4,53</sub> ] · 2 MeCN (rechts). Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. . . . .	32
3.17. Elementarzelle von (NEt <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ] · 2 MeCN entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse (oben) und <i>a</i> -Achse (unten). Protonen und Acetonitrilmoleküle sind aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit durchscheinend. . . . .	35
3.18. Clusteranion und zwei Kationen der Titelverbindung. Thermische Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. . . . .	36
3.19. Elementarzelle von (PPh <sub>3</sub> Et) <sub>4</sub> [(Zr <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ] entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse (oben) und <i>b</i> -Achse (unten). . . . .	38
3.20. π-π-Stapel (rot) und CH-π-Stapel (grün) Wechselwirkungen zwischen den PPh <sub>3</sub> Et <sup>+</sup> -Kationen der Titelverbindung. . . . .	39
3.21. Clusteranion der Titelverbindung. Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. . . . .	40
3.22. [ZrCl <sub>3,42</sub> Br <sub>2,58</sub> ] <sup>2-</sup> -Anion der Titelverbindung. Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. . . . .	41
3.23. Elementarzelle der Titelverbindung. Ansicht entlang der kristallographischen <i>b</i> -Achse. . . . .	42
3.24. CH-π-Stapel Wechselwirkung innerhalb eine Schicht. . . . .	43
3.25. Thermogramm des Systems 12 Zr/ 13 PbCl <sub>2</sub> / 2 B/ 4 KCl. . . . .	45
3.26. Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes einer Reaktion des Systems 12 Zr/ 13 PbCl <sub>2</sub> / 2 B/ 4 KCl bei 320 °C. . . . .	46

3.27. Pulverdiffraktogramm des Reaktionsproduktes einer Reaktion des Systems 12 Zr/ 13 PbCl <sub>2</sub> / 2 B/ 4 KCl bei 480 °C . . . . .	46
3.28. Ausschnitt aus dem <sup>11</sup> B-NMR-Spektrum der Verbindung K <sub>2</sub> [(Zr <sub>6</sub> B)Cl <sub>15</sub> ] gelöst in Acetonitril. . . . .	47
3.29. Clusteranion, zwei Kationen und ein ko-kristallines Lösemittelmolekül der Titelverbindung. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.	49
3.30. Thermogramm des Systems 10 Zr/ 15 PbCl <sub>2</sub> / 2 ZrN. . . . .	51
3.31. Clusteranion, zwei Kationen und ein ko-kristallines Lösemittelmolekül der Titelverbindung. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.	53
3.32. Thermogramm des Systems 12 Zr/ 11 PbCl <sub>2</sub> / 2 FeCl <sub>2</sub> / 2 KCl. . . . .	55
3.33. Clusteranion, zwei Kationen und ein ko-kristallines Lösemittelmolekül der Titelverbindung. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.	58
3.34. <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des Niederschlags in deuteriertem Acetonitril. Das Signal das interstitiellen Wasserstoffs ist bei -5,40 ppm deutlich zu erkennen. . . . .	59
3.35. [(Hf <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ] <sup>4-</sup> -Anion der Titelverbindung. Die Ellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. . . . .	61
3.36. Ausschnitt aus der Struktur von (DABCO-H) <sub>4</sub> [(Hf <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ]. Dargestellt sind zwei Clusteranionen und vier (DABCO-H) <sup>+</sup> -Kationen. Das vierte Proton befindet sich bei einem der beiden Clusteranionen und ist nicht dargestellt, da es kristallographisch nicht eindeutig zugeordnet werden kann. . . . .	63
3.37. Elementarzelle von (DABCO-H) <sub>4</sub> [(Hf <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ]. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der inneren Chloridoliganden und der Wasserstoffatome verzichtet. Außerdem ist nur eine der (DABCO-H) <sup>+</sup> -Ketten dargestellt.	64
3.38. Packungsbild von (DABCO-H) <sub>4</sub> [(Hf <sub>6</sub> C)Cl <sub>18</sub> ]. Die Clusteranionen sind als rote Kugeln und die (DABCO-H) <sup>+</sup> -Kationen als farbige Striche angedeutet. . . . .	65
3.39. Ausschnitt aus der Struktur von (BMIm) <sub>2</sub> [Hf <sub>9</sub> Cl <sub>14</sub> (AlCl <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]. Dargestellt ist ein Hf <sub>9</sub> Cl <sub>14</sub> -Clusterkern mit insgesamt acht [AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen. Links in der Frontansicht, rechts in der Aufsicht. Der Hf <sub>9</sub> -Cluster ist dunkelrot hervorgehoben und die [AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen hellblau. . . . .	67
3.40. Hf-Hf-bindende Clusterorbitale. In absteigender Reihenfolge ist oben links das HOMO und unten rechts das HOMO-7 dargestellt. . . . .	68
3.41. Abbildungen der tiefer gelegenen Orbitale: Hf-Cl-bindendes Orbital mit Hf-Hf-Bindungsanteilen der äußeren äquatorialen Hafniumatome (oben) und Hf-Cl <sup>i</sup> -Hf zwei-Elektronen-drei-Zentren bindendes Orbital (unten). . . . .	69
3.42. Ausschnitt aus einer Kette bestehend aus [Hf <sub>9</sub> Cl <sub>14</sub> (AlCl <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ]-Clusteranionen.	73

3.43. Elementarzelle der Verbindung [BMIm] <sub>2</sub> [Hf <sub>9</sub> Cl <sub>14</sub> (AlCl <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]. . . . .	74
3.44. Packungsbild der Verbindung [BMIm] <sub>2</sub> [Hf <sub>9</sub> Cl <sub>14</sub> (AlCl <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]. . . . .	75
C.1. Thermogramm des Systems 36 Zr/ 39 PbBr <sub>2</sub> / C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub> / 6 KBr. . . . .	108
C.2. Thermogramm des Systems 6 Zr/ 7 PbI <sub>2</sub> / C/ KI. . . . .	109
C.3. Thermogramm der Reaktion: 36 Hf + 39 PbCl <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> + 6 KCl → 6 K[(Hf <sub>6</sub> C)Cl <sub>15</sub> ] + 39 Pb . . . . .	110
C.4. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 12 Zr/ 11 PbCl <sub>2</sub> / 2 FeCl <sub>2</sub> / 2 KCl; zwei Wochen bei 315 °C . . . . .	111
C.5. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 12 Zr/ 11 PbCl <sub>2</sub> / 2 FeCl <sub>2</sub> / 2 KCl; zwei Wochen bei 335 °C . . . . .	112
C.6. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 12 Zr/ 11 PbCl <sub>2</sub> / 2 FeCl <sub>2</sub> / 2 KCl; zwei Wochen bei 450 °C . . . . .	113
C.7. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 12 Zr/ 11 PbCl <sub>2</sub> / 2 FeCl <sub>2</sub> / 2 KCl; zwei Wochen bei 545 °C . . . . .	114
C.8. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl <sub>2</sub> / 2 ZrN; zwei Wochen bei 333 °C . . . . .	115
C.9. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl <sub>2</sub> / 2 ZrN; zwei Wochen bei 345 °C . . . . .	116
C.10. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl <sub>2</sub> / 2 ZrN; zwei Wochen bei 362 °C . . . . .	117
C.11. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl <sub>2</sub> / 2 ZrN; zwei Wochen bei 422 °C . . . . .	118
C.12. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl <sub>2</sub> / 2 ZrN; zwei Wochen bei 590 °C . . . . .	119
C.13. Diffraktogramm des Reaktionsproduktes des Systems 10 Zr/ 15 PbCl <sub>2</sub> / 2 ZrN; zwei Wochen bei 675 °C . . . . .	120
C.14. Diffraktogramm der Reaktion C.3; zwei Wochen bei 350 °C. . . . .	121

# Tabellenverzeichnis

3.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(Zr_6C)Cl_{14}(MeCN)_4]$ . . . . .	29
3.2. Mittlere Zr-Zr- und Zr-Cl <sup>a</sup> -Bindungslängen ausgewählter Vergleichsverbindungen. . . . .	29
3.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $(NEt_4)_4[(Zr_6C)Cl_{12}X^a_6] \cdot 2 MeCN$ ( $X^a = Cl$ und $Br$ ). . . . .	33
3.4. Mittlere Zr-Zr- und Zr-Cl <sup>a</sup> -Bindungslängen ausgewählter Vergleichsverbindungen. . . . .	34
3.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung $(PPh_3Et)_4[(Zr_6C)Cl_{18}]$ . . . . .	37
3.6. Mittlere $M-M$ - und $M-Cl^a$ -Abstände und die Anzahl der CBE ausgewählter Verbindungen. . . . .	62
A.1. Verwendete Lösungsmittel und Säuren . . . . .	82
A.2. Verwendete Chemikalien . . . . .	83
B.1. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	98
B.2. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	99
B.3. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	100
B.4. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	101
B.5. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	102
B.6. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	103
B.7. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	104
B.8. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	105
B.9. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	106
B.10. Kristalldaten und Verfeinerungsparameter. . . . .	107

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Geburtsdatum 31. Januar 1989  
Geburtsort Kempen  
Nationalität deutsch

## Schulische Ausbildung

1995-1998 Johannis-Horix Grundschule Grefrath  
1998-1999 Michael Grundschule Wachtendonk  
1999-2005 Städt. Realschule Kempen  
2005-2008 Städt. Lessing Gymnasium und Berufskolleg Düsseldorf  
06/2008 Abitur

## Studium

2009-2012 Bachelorstudium in Chemie, Universität Rostock  
09/2012 Abschluss Bachelor of Science  
2012-2014 Masterstudium in Chemie, Universität Rostock  
09/2014 Abschluss Master of Science  
2014-2019 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Martin Köckerling mit dem Thema: *„Hexanukleare Clusterverbindungen der Metalle Zirkonium und Hafnium: Neue, optimierte Synthesewege bei niedrigen Temperaturen“*