

Schwerpunktprogramm

„Materialsynthese nahe Raumtemperatur“



Projektbeschreibung

Neue frühe Übergangsmetallatom-Clustermaterialien: In und mit Ionischen Flüssigkeiten

Antragsteller	Prof. Dr. Martin Köckerling
Institution	Universität Rostock Institut für Chemie Abteilung Anorganische Chemie - Festkörperchemie Albert-Einstein-Straße 3a 18059 Rostock Tel.: 0381/498-6390 E-Mail: martin.koeckerling@uni-rostock.de

Kurzfassung des Projektantrags

Mehrkernige Koordinationsverbindungen mit hexanuklearen oktaedrischen Übergangsmetallatom-Einheiten erregen schon länger immenses Interesse. Durch die erst kürzlich angewachsenen Aktivitäten auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten (ILs) scheint auch das Gebiet der Koordinationsverbindungen wieder einen zusätzlichen Anstoß erhalten zu haben, da jüngste Experimente zeigen, dass eine Vielfalt neuartiger Verbindungen durch die Verwendung von ILs in den entsprechenden Reaktionen zugänglich ist. In der ersten Förderperiode waren wir in der Synthese und Charakterisierung einer Reihe neuer beispielloser sechskerniger Niob-Clusterverbindungen erfolgreich, deren Synthese nur mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten gelang. Dazu gehört die erste Nb₆-Clusterverbindung mit intra-Chelat-Liganden. Die Synthese ist gleichzeitig die erste, bei der ein 6-8- in einen 6-12-Cluster umgewandelt wird. Eine weitere, bisher beispiellose Verbindung ist (BMIm)₂[Nb₆Cl₁₂(NCS)₆{Ag₂(μ₂-Cl)}], in der ein ungewöhnliches [Ag₂Cl]⁺ Kation NCS-Ag-Cl-Ag-SCN-Chelat-Liganden bildet, die die Clustereinheiten weiter dreidimensional verknüpfen. Für die Synthese dieser Verbindung wurde eine Diffusionstechnik entwickelt, die eine viskose ionische Flüssigkeit benötigt. Die oben genannte Verbindung wie auch weitere waren bisher ausschließlich über diese Diffusionstechnik zugänglich. Mit dieser Technik konnte eine größere Anzahl neuer Cluster-Netzwerk-Verbindungen hergestellt werden, in denen Clustereinheiten mit iso-Thiocyanato-Liganden über die thiophilen späten Übergangsmetallkationen Ag(I), Cu(I) oder Hg(I) oder kationische Komplexeinheiten derselben Metalle verknüpft sind. In dem Forschungsfeld der Nb₆-Cluster mit Perfluorliganden, ausgerichtet auf 'Cluster-Ionische-Flüssigkeiten', konnten drei neue Verbindungen mit Trifluoracetat-Liganden synthetisiert und charakterisiert werden.

Gegenstand dieses Projektes ist die Weiterentwicklung dieser drei Forschungsfelder: WP1: Netzwerkstrukturen, WP2: Chelatliganden, WP3: Perfluorliganden. Die Chemie neuer Cluster-Netzwerkstrukturen soll um EMIm-haltige Verbindungen erweitert werden. Weiterhin sollen Cluster-Netzwerk-Strukturen mit Hohlräumen, sog. Cluster-MOFs, synthetisiert werden. Auch soll die Chemie auf weitere ÜM-Kationen ausgedehnt werden. In WP2 wird

eine umfassende Charakterisierung insbesondere hinsichtlich thermischer Stabilität und Optimierung der Synthese von $[\text{Nb}_6(\text{OC}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{N})_{12}](\text{I})_3$ anvisiert. Weiterhin sollen Syntheseveruche mit o-Aminophenolatoliganden durchgeführt werden. Neue Nb₆-Clusterverbindungen mit niedrigen Schmelzpunkten sollen durch Verwendung von Hexamethylguanidinium-Kationen erhalten werden, wodurch Wasserstoffbrückenbindungen vermieden werden. Weiterhin sind Syntheseveruche mit Perfluoralkoholato-Liganden geplant. In einem letzten Arbeitspaket, WP4, soll untersucht werden, ob Nb₆-Clusterverbindungen durch präparative Elektrochemie zugänglich sind.