

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeines zu den Arbeitsmethoden

Die Ausgangsverbindungen ebenso wie die synthetisierten Komplexe sind äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Die in der Reihe S<Se<Te zunehmende Reaktivität gegenüber Sauerstoff macht eine besondere Arbeitsweise erforderlich. Alle Arbeitsschritte werden deshalb in geschlossenen Glasapparaturen oder in Handschuhkästen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Für Filtrationen werden üblicherweise Umkehrfritten ('fritted funnels'/14a/) verwendet, damit die Kontaktoberfläche zur Umgebungsatmosphäre möglichst gering bleibt. Als Inertgase dienen Stickstoff (Messer-Griesheim 99.996%) und Argon (Messer-Griesheim 99.996%).

Arbeitstechniken in geschlossenen Glasampullen: „Solvothermalsynthese“:

In eine Pyrex-Glasampulle, Länge 20 cm, Durchmesser 10 mm, werden die Ausgangsstoffe und das Lösungsmittel eingefüllt. Anschließend wird der Ampulleninhalt unter Vakuum (10^{-3} mbar) mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und die Ampulle abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch in der Ampulle wird im Ofen bei einer konstanten Temperatur, die oberhalb des Siedepunktes (unter Normaldruck) des Lösungsmittels liegt, 1-3 Tage getempert. Einwaagen der Ausgangsstoffe, Lösungsmittel und weitere Details sind in den einzelnen Abschnitten 4-7 unter dem Punkt „Synthese der Verbindungen“ beschrieben.

3.2 Ausgangsverbindungen

Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel werden in Form der handelsüblichen Produkte eingesetzt (in Klammern: Hersteller, Reinheitsangaben des Herstellers, gegebenenfalls Reinigungsschritte) oder speziell für weitere Reaktionen dargestellt.

Lösungsmittel

Acetonitril CH_3CN (Riedel-de-Haen, >99.5%), Dichlormethan CH_2Cl_2 (Riedel-de-Haen, >99.8 %), Diethylether (technisch, über Na-Draht gekocht und destilliert), N,N-Dimethylformamid DMF (technisch, über Na-Draht gekocht und destilliert), Methanol CH_3OH (technisch, über Mg gekocht und destilliert), Tetrahydrofuran THF (technisch, vorgetrocknet über KOH, über Na-Draht gekocht (unter Zusatz von Benzophenon, Blaufärbung) und destilliert, über Molsieb 3 - 4 Å aufbewahrt)

Sonstige Chemikalien

Ammoniak NH_3 (Messer-Griesheim, > 99.8%), 2-Brompropan $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (Fluka, > 99%), Cobalt(II)acetat-tetrahydrat $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, >98%), Cobalt(II)nitrat-hexahydrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, >99%), Essigsäureanhydrid $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (Merck, > 98%), Hydrazinium-Monohydrat $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ (Merck, >99%), Kohlenmonoxid CO (Messer-Griesheim, > 99.9%), Natrium Na (Riedel de Haen, >99%), Natriumhydroxid NaOH , (Riedel-de-Haen, >99%), Selen Se (Merck, >99%), Tellur Te (Fluka, >99.7%), (Merck, >99%), Tetraethylammoniumbromid $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BrN}$ (Merck, >98%), Tetraethylammoniumchlorid $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ClN}$ (Merck, >99%), Tetramethylammoniumbromid $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BrN}$ (Merck, >90%), Tetraphenylphosphoniumbromid $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BrP}$ (Merk, >98%), Tetraphenylphosphoniumchlorid $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ClP}$ (Merck, >98%), Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Fluka, >97%), Di-Mangandecacarbonyl $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Fluka, >98 %), Magnesiumsulfat MgSO_4 wasserfrei (Alfa, >98%), Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{ClNP}_2$ (Alfa, >99%), Polyethylenglykol (Merck, mittlere Molmasse 200), unterphosphorige Säure H_3PO_2 (Fluka, >97%)

Ausgangskemikalien nach Literaturvorschrift

Na_2Te_2

4.890 g (0.210 mol) Na und 25.520 g (0.200 mol) Te werden in einem Dreihalskolben unter Argonschutzgas-Atmosphäre vorgelegt. Mit einem aufgesetzten Kondensator und einer Trockeneis/Isopropanol/Kühlmischung wird eingeleitetes NH_3 in den Kolben einkondensiert. Nachdem ca. 100 ml NH_3 einkondensiert sind, wird der Ammoniakgasstrom entfernt und der dunkelrotbraune Ansatz eine weitere Stunde unter Schutzgas bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird die Kühlung langsam entfernt und so das Ammoniak abgedampft. Der Rückstand wird schließlich im Hochvakuum getrocknet. Die Qualität des Produktes wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie und der JCPDS-Datenbank überprüft /14b/.

Ausbeute: 29.013 g (96 % bezogen auf Te)

Na_2Se_2

Die Darstellung erfolgte analog zu Na_2Te_2 (siehe oben). Es wurden 5.288 g (0.230 mol) Na und 15.792 g (0.200 mol) Se eingesetzt. Die Qualität des Produktes wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie und der JCPDS-Datenbank überprüft /14b/.

Ausbeute: 19.754 g (97 % bezogen auf Se)

Na_2Se

Die Darstellung erfolgte analog zu Na_2Te_2 (siehe oben). 2.436 g (0.106 mol) Na und 3.948 g (0.050 mol) Se werden in einem Dreihalskolben eingefüllt. Die Qualität des Produktes wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie und der JCPDS-Datenbank überprüft /14b/.

Ausbeute: 5.872 g (94 % bezogen auf Se)

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Die Synthese und Analyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde in Zusammenarbeit mit einigen Mitarbeitern des Fachbereiches Angewandte Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität durchgeführt /14c/.

Ein 1-Liter-Rührautoklav wird mit 140.1 g (0.75 mol) Cobalt(II)acetat-tetrahydrat und 225.0 g (2.21 mol) Essigsäureanhydrid beschickt. Durch Aufpressen von 100 bar N_2 und anschließendem Entspannen wird der Autoklav von Fremdgasen befreit. Danach werden 120 bar Synthesegas ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}} = 1/1$) und 80 bar CO aufgespresst und der Autoklav auf ca. 440 K aufgeheizt, dabei steigt der Druck auf ca. 270 bar. Nach Abfall des Druckes auf ca. 140 bar werden 100 bar CO nachgespresst, bis schließlich kein Druckabfall mehr festzustellen ist. Nach dem Abschalten der Autoklavenheizung wird der Inhalt über Nacht unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Den Autoklaveninhalt überführt man in einen mit CO gefüllten Dreihalskolben und versetzt ihn mit 50 ml entgastem H_2O . Nach anschließender Filtration unter CO-Atmosphäre wird mehrmals mit entgastem H_2O gewaschen und das Rohprodukt im CO-Strom getrocknet.

Nach erfolgreicher Trocknung wird das Rohprodukt in CH_2Cl_2 (CO-gesättigt) unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur gelöst und auf 253 K abgekühlt. Die orangefarbenen Kristalle werden unter CO-Atmosphäre abfiltriert und im CO-Strom vorgetrocknet. Die endgültige Trocknung erfolgt unter CO-Atmosphäre über voraktiviertem Molsieb.

Ausbeute: 92.6 g (72 % bezogen auf die Co-Komponente)

IR(n-Heptan): 2070, 2065, 2020, 1870, 1860 cm^{-1}

2-Propanselenolat

NaSe^iPr wird über eine mehrstufige Reaktion dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt die Synthese des Diisopropyldiselenids, das durch die Reduktion von Se zu Se_2^{2-} mit anschließender Alkylierung erhalten wird /14d/. In einer anschließenden Reaktion wird das Diselenid reaktiv gespalten /14e/. Das erhaltene Selenol kann in THF oder Methanol zum Selenolat umgesetzt werden. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an /14f,14g/.

iPr-Se-Se-iPr

In einem 1000-ml-Dreihalskolben (Gasauslaß, Tropftrichter) werden 39.48 g (0.5 mol) Selen in einer Lösung aus 30 g NaOH in 400 ml H_2O suspendiert. Bei 0 °C werden unter starkem Rühren 30 ml (0.6 mol) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Hydrazin-Monohydrat zugetropft. Nach einer Standzeit von über 16 h bei Raumtemperatur liegt eine dunkle, braunrötliche Lösung vor. Zu dieser Lösung werden 55 ml (0.5 mol) 2-Brompropan bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionslösung wird 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend werden erneut 20 ml (0.2 mol) 2-Brompropan zugegeben. Der Ansatz wird mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht bis zwei Phasen entstanden sind. Das restliche Selen wird abfiltriert und die beiden Phasen voneinander getrennt. Die klare wäßrige Phase wird mit Dichlormethan gewaschen und die Waschlösung dann mit der verbliebenen öligen, rötlichen organischen Phase vereint. Die organische Phase wird letztlich über MgSO_4 getrocknet. Dann wird das Dichlormethan im Vakuum abdestilliert.

Ausbeute: 60.265 g (49.4 % bezogen auf Se)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS als externer Standard): δ (ppm) ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) = 3.2 (Sept., 1H, 3J(HH) = 6.4 Hz); δ ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$) = 1.4 (d, 6H, 3J(HH) = 6.4 Hz);

iso-Propanselelol HSe_iPr

Das flüssige Diselenid wird in 200 ml Polyethylenglykol und 60 ml H_3PO_2 unter Rückfluß und mit einem Wasserabscheider gekocht. Nach 48 h Standzeit bei Raumtemperatur ist das Produkt, eine farblose Flüssigkeit, dem Wasserabscheider zu entnehmen.

Ausbeute: 25.4 g (41.3 % bezogen auf Se)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS als externer Standard): δ (ppm) $(\text{CH}_3)_2\text{CHSeH}$ = -0.25 (d, 1H, 3J(HH) = 3 Hz), δ $(\text{CH}_3)_2\text{CHSeH}$ = 1.5 (d, 1H, 3J(HH) = 3.3 Hz) δ $(\text{CH}_3)_2\text{CHSeH}$ = 3.3 (mult., 6H)

[Et₄N][Co₂(SeⁱC₃H₇)₅]

0.58 g (25 mmol) Na werden in 20 ml MeOH gelöst. Mit einer Spritze werden 2.4 ml (25 mmol) HSeⁱC₃H₇ zugegeben. Zu dieser Vorlage wird eine Lösung aus 2.92 g (10 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O und 1.1 g (10 mmol) [Me₄N]Br in 20 ml MeOH langsam zugetropft. Nach drei Stunden Rühren wird ausgefallenes NaBr abfiltriert und das Produkt anschließend bei -26 C gelagert. Während der Lagerung über 24 h fallen grünschwarze Kristalle aus.

Ausbeute: 0.64 g (16 % bezogen auf HSeⁱC₃H₇)

3.3 Untersuchungsmethoden**3.3.1 Röntgenstrukturanalysen**

Einkristalle von Verbindungen, deren Strukturen in dieser Arbeit diskutiert werden, werden wie folgt für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen präpariert. Zunächst wird ein Einkristall der zu untersuchenden Verbindung mit Silikonfett auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt und in einem Strom von kaltem Stickstoff auf ca. 150 K gekühlt. Die bei dieser Temperatur gemessenen Reflexintensitäten werden mit einem automatischen Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler) registriert. Aus einer ersten Rotationsaufnahme werden bis zu 10 Reflexe ausgemessen und ihre Position anschließend verfeinert. Daraus berechnet sich eine erste Orientierungsmatrix sowie vorläufige Gitterkonstanten. Anschließende Achsaufnahmen dienen zur Überprüfung der Symmetrie und Qualität des Einkristalls. Die endgültigen Gitterkonstanten ergeben sich durch die Verfeinerung von 18 Hochwinkelreflexen. Zwei nach jeweils 98 Reflexen gemessene Referenzreflexe („checks“) und die aufgenommenen Profile der Reflexe dienen während der Datenerfassung zur Kontrolle über Orientierung und Streuvermögen des Kristalls. Die gemessenen Intensitäten werden nach empirischen Absorptionskorrekturen (ψ -scans) durch Lorentz- und Polarisationskorrekturen zu Strukturamplituden reduziert. Anschließend wird unter Beachtung der systematischen Auslöschungen die Raumgruppe ermittelt /14c/. Die Strukturlösung erfolgt unter Anwendung direkter Methoden. Die erhaltenen Startmodelle können dann durch Verfeinerungszyklen und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen zu vollständigen Strukturmodellen weiterentwickelt werden. Die diesen Rechnungen zugrunde liegenden Atomformfaktoren für freie Neutralatome (Co, Fe, Mn, S, Se, Te, N, C, P, O) und sphärisch gebundene Atome (H) sowie die bei den Nichtwasserstoffatomen berücksichtigten Beiträge der anomalen Dispersion werden einem einschlägigen Tabellenwerk entnommen /14h/.

Als Maß für die Güte der Anpassung des Strukturmodells an die Meßwerte dienen die Residualwerte, die definiert sind als:

$$R = \frac{\sum (|F_0| - |F_c|)}{\sum |F_0|} \quad R: \text{ungewichteter Residualwert}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w|F_0|^2}} \quad R_w: \text{gewichteter Residualwert}$$

Weitere Einzelheiten zu den jeweiligen Strukturbestimmungen finden sich in den Abschnitten 4-7 unter dem Punkt „Röntgenstrukturanalysen“.

3.3.2 Magnetische Messungen

Aufnahme und Auswertung der magnetischen Eigenschaften werden in Zusammenarbeit mit Dr. E. Bill am Max-Planck-Institut, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Ungefähr 8 mg feingemörserter Substanz werden in eine Glaskapillare eingefüllt, abgeschmolzen und unter Inertgas in das Gerät eingeführt. Magnetische Suszeptibilitäten werden mit Hilfe eines Faraday-Magnetometers mit einer empfindlichen Cahn-Elektrowaage aufgenommen. Die magnetische Feldstärke beträgt dabei ca. 1.2 T. Eine detaillierte Beschreibung des Geräteaufbaus findet sich in /14i/. Die gemessenen Suszeptibilitäten werden anschließend auf Diamagnetismus korrigiert.

3.3.3 Elektronen- und Schwingungsspektroskopie

Für die in dieser Arbeit aufgenommenen Schwingungsspektren wird das *Perkin-Elmer Infrared Spectrometer 983* verwendet. Die Proben werden direkt als Film auf NaCl-Fenster aufgetragen oder in KBr präpariert.

3.3.5 Kernresonanzspektroskopie

Für die in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren wird das *Bruker WM 500 (500 MHz)* mit inversem Probenkopf und Tetramethylsilan als inneren Standard verwendet.

3.3.6 Elementaranalysen

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgt mit dem Gerät *Carlo Erba Elemental Analyzer, Model 1106*. Die C- und H-Analysen wurden nach Pregl und Dumas vorgenommen, die Verbrennungsgase mit einer Chromatographiesäule (*Porapeak QS*) aufgefangen, eluiert und mit

einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Sauerstoff wird an einem WO_3 -Katalysator in SO_2 umgewandelt und in einer Chromatographiesäule bei 80 °C abgetrennt, eluiert und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Die Genauigkeit der ermittelten Werte beträgt $\pm 0.2\%$ für Kohlenstoff und Sauerstoff und $\pm 0.1\%$ für Wasserstoff. Für Substanzen, die an der Luft nicht beständig sind, nimmt die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der ermittelten Werte ab. Sie liegt im allgemeinen bei Werten von $\pm 2\%$.