

1993, 105, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 877; c) D. E. Fenton, R. W. Matthews, M. McPartlin, B. P. Murphy, I. J. Scowen, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1391; d) T. Adatia, N. Beynek, B. P. Murphy, *Polyhedron* 1995, 14, 335.

[11] Molekülmechanik-Rechnungen wurden mit dem Programm MOMEM [12], welches HyperChem (HyperCube Inc., Waterloo, Ontario, Canada) als Graphikoberfläche verwendet, und mit dem in Lit. [12] beschriebenen Kraftfeld durchgeführt (die Metall-Ligand-Bindungslängen wurden auf die experimentell beobachteten Werte fixiert).

[12] P. Comba, T. W. Hambley, N. Okon, *MOMEM, A Molecular Mechanics Program for Coordination Compounds*. Altenhoff & Schmitz, Dortmund, 1995.

[13] P. V. Bernhardt, P. Comba, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 2638.

[14] Das Cyclovoltamogramm von **6** (1.0 mM in wasserfreiem CH_3CN mit 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat als Elektrolyt) wurde mit einem BAS-100B-Gerät mit einer C-Arbeitselektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer AgCl/Ag^0 -Referenzelektrode aufgenommen; als interner Standard diente das Potential von Ferrocen (+0.44 V); Reversibilität wurde nur nach dem Zufügen von mindestens einem Äquivalent Ferrocen beobachtet. Die Potentiale wurden auf das NHE-Potential umgerechnet.

[15] R. W. Hay, P. M. Gidney, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 779.

[16] J. v. Rijn, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2579.

$[\text{Zr}_6\text{X}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ -Ionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und verwandte Clusterkerne**

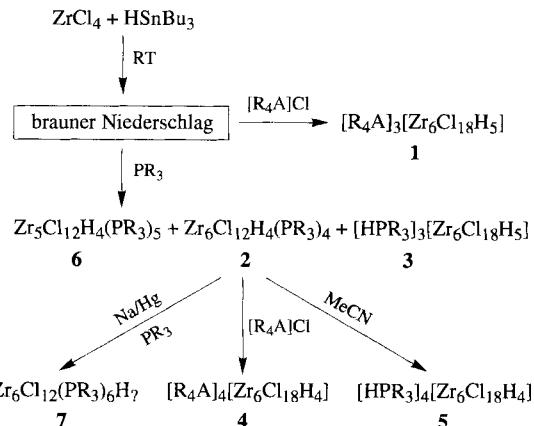
Linfeng Chen, F. Albert Cotton* und William A. Wojtczak

Unsere Arbeiten über niedervalente Zirconiumcluster begannen 1988 mit der zufälligen Synthese und Charakterisierung von $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}(\text{PMe}_2\text{Ph})_6]^{[1]}$. Es war eindeutig, daß dessen Zr_6 -Oktaeder keine weiteren Atome, außer eventuell Wasserstoffatomen, enthält. Dies unterscheidet den Cluster von vielen $\text{Zr}_6\text{X}_{12}\text{Z}$ -Verbindungen, deren Z-Atome ($\text{Z} = \text{B}, \text{C}, \text{N}$ oder noch schwere Elemente) im Zentrum der Zr_6 -Oktaeder lokalisiert sind^[2]. Auf der Suche nach einer effizienten und reproduzierbaren Synthesemethode für Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}(\text{PR}_3)_6]$ gelang zunächst die Herstellung der etwas weniger reduzierten $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}(\text{PR}_3)_4]$ -Verbindungen^[3], die ebenfalls keine weiteren Atome – außer möglicherweise Wasserstoffatomen – im oder am Cluster aufweisen. Bei keiner dieser Strukturen ergaben sich aus den Röntgendiffraktionsdaten Hinweise auf das Vorhandensein von Wasserstoffatomen, und die NMR-Daten waren bis vor kurzem in dieser Hinsicht noch nicht eindeutig zu interpretieren. Die Reduktion von $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ mit Na/Hg in Gegenwart von PMe_2Ph vervollständigte den lang gesuchten, verbesserten Syntheseweg für $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}(\text{PMe}_2\text{Ph})_6]$ ^[4].

Wir können nun über weitere Synthesefolge auf diesem Gebiet berichten. Wie in Schema 1 gezeigt, gelang die Herstellung von Clustern mit $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_x]^{x-}$ -Ionen ($x = 3, 4$). Darüber hinaus konnten wir inzwischen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig Wasserstoffatome in diesen Cluster-Anionen nachweisen, so daß die korrekte Formulierung $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ und $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4]^{4-}$

* Prof. F. A. Cotton, Dr. L. Chen, Dr. W. A. Wojtczak
Department of Chemistry and
Laboratory for Molecular Structure and Bonding
Texas A & M University
College Station, TX 77843-3255 (USA)
Telex: Int. +409/845-9351

** Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation (Grant Nr. A494) gefördert. Wir danken Dr. Gong Chen für seine Unterstützung bei den präparativen Arbeiten und Dr. Lee M. Daniels für seine Beratung bei kristallographischen Fragen.



Schema 1. Die Anzahl der Wasserstoffatome in den Verbindungen **1–5** wurde NMR-spektroskopisch, die der Verbindungen **6** röntgenographisch ermittelt. Bei **7** ist noch ungeklärt, ob Wasserstoffatome vorhanden sind.

lautet. Auch beim bekannten $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}(\text{PMe}_3)_4]$ ist die Gelegenheit von Wasserstoffatomen durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu belegen, so daß die korrekte Zusammensetzung $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}\text{H}_4(\text{PMe}_3)_4]$ ist. Diese Ergebnisse waren möglich, indem wir absolut reine, kristalline Proben einsetzen und die Intensitäten der Signale der H-Atome des Clusters in Bezug zu denen der H-Atome der Kationen oder der PMe_3 -Liganden setzen. In Abbildung 1 und Tabelle 1 sind die Resultate exemplarisch für drei repräsentative Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (in CD_3CN).

Verbindung	δ [a]	n [b]
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]$	– 3.07	5
$[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4]$	– 5.19	4
$\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}\text{H}_4(\text{PMe}_3)_4$	– 5.17	4

[a] Signale der Wasserstoffatome der Cluster relativ zu TMS ($\delta = 0$). [b] Die Anzahl n der Wasserstoffatome der Cluster wurde aus dem Verhältnis der integrierten Intensität des Cluster-H-Signals zu der eines ausgewählten Kation- oder Liganden-Signals berechnet.

Bei der Strukturaufklärung der Verbindungen mit den neuartigen $[\text{Zr}_6\text{X}_{18}\text{H}_x]^{x-}$ -Anionen ($x = 3, 4$) versuchten wir zunächst nicht das Vorhandensein und die Position von Wasserstoffatomen nachzuweisen. Die so charakterisierten Verbindungen und die Mittelwerte ihrer internuclearen Zr-Zr-, Zr-X_t- und Zr-X_b-Abstände (b = verbrückend, t = terminal) sind in Tabelle 2

Tabelle 2. Ausgewählte Strukturparameter der $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4]^{4-}$, $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ und $[\text{Zr}_6\text{Br}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ -Ionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Verbindung	mittlerer Abstand [\AA]			
	Zr-Zr	Zr-X _t	Zr-X _b	Zr-H
1a: $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [a]	3.404	2.565	2.479	1.971
1b: $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]$ [a]	3.414	2.569	2.483	1.978
1c: $[\text{Pr}_4\text{N}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]$ [b]	3.393	2.559	2.484	1.970
1d: $[\text{Pr}_4\text{N}]_3[\text{Zr}_6\text{Br}_{18}\text{H}_5]$ [b]	3.438	2.687	2.661	1.985
1e: $[\text{Et}_4\text{N}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5] \cdot 4.5\text{MeCN}$ [c]	3.416	2.574	2.481	
3: $[\text{HP}(\text{tBu})_2\text{Ph}]_3[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ [b]	3.416	2.573	2.486	
4: $[\text{HPMe}_2\text{Ph}]_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4] \cdot 2\text{MeCN}$ [b]	3.356	2.573	2.549	
5a: $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4] \cdot 4\text{MeCN}$ [b]	3.370	2.566	2.544	
5b: $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4] \cdot 2\text{MeCN}$ [b]	3.366	2.565	2.540	
5c: $[\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{Ph}]_6[\text{ZrCl}_6] \cdot [\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4] \cdot 4\text{MeCN}$ [b]	3.371	2.568	2.538	

[a] Bei 20 °C. [b] Bei –60 °C. [c] Bei –100 °C.

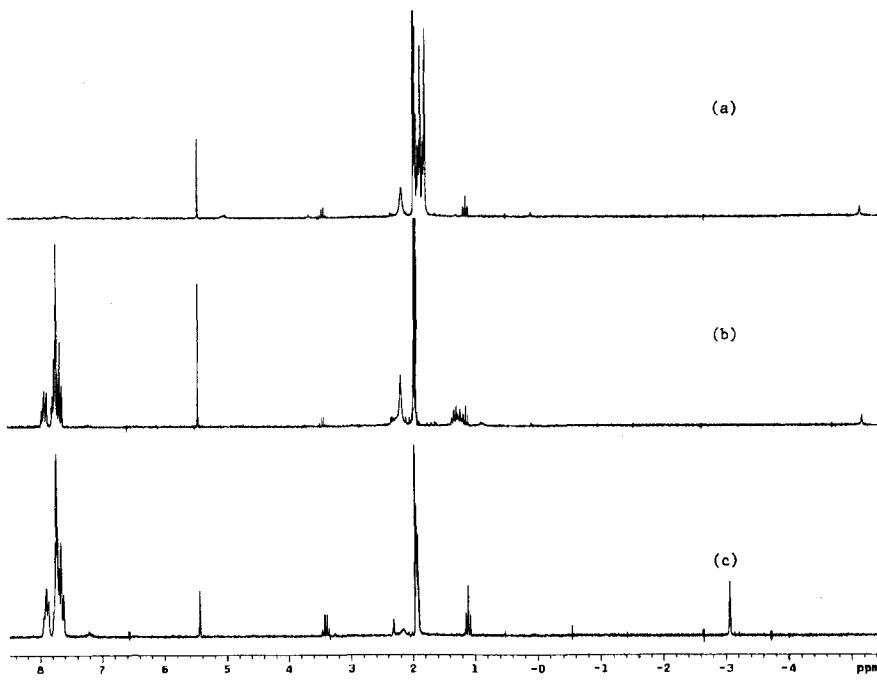


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von a) $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{14}\text{H}_4(\text{PMe}_3)_4]$, b) $(\text{Ph}_4\text{P})_4[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4]$ und c) $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{M}[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]$.

zusammengestellt. Die Parameter der $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ - und $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_4]^{4-}$ -Cluster sind sehr ähnlich. Bei den mittleren Zr-Zr-Abständen von 3.411 (3.393–3.438) bzw. 3.366 (3.356–3.371) Å für das dreifach bzw. vierfach geladene Anion (in Klammern die Streuung der Einzelwerte) zeigt sich eine, wenn auch kleine Kontraktion von 0.045 Å, wobei die Bereiche der jeweiligen Einzelwerte nicht überlappen. Auch die Zr-Cl_b-Abstände unterscheiden sich, wobei hier jedoch der Mittelwert dieser Abstände beim Tetraanion (2.542 Å) größer ist als der des Trianions (2.482 Å); die Bereiche der Einzelwerte überlappen wiederum nicht. Die Zr-Cl_c-Abstände sind nicht auffällig verschieden für die beiden Aniontypen.

Bei $[\text{Zr}_5\text{Cl}_{12}\text{H}_4(\text{PMe}_3)_5]$ konnten die Wasserstoffatome röntgenographisch nachgewiesen und auch verfeinert werden^[5]; bei diesem Cluster bestand kein Grund für die Annahme, daß die Wasserstoffatome sich auf mehr als einer äquivalenten Lage befinden, d. h. also optimale Bedingungen vorlagen, um sie mit einem Besetzungsfaktor von 100% zu lokalisieren und zu verfeinern. Da die NMR-Daten auf das Vorhandensein von vier bzw. fünf Wasserstoffatomen in den Anionen $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_n]^{x-}$ ($x = 3, 4$) sowie von vier Wasserstoffatomen in $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{H}_4(\text{PMe}_3)_4]$ hinwiesen, hofften wir, mit dem leistungsfähigen Programm paket SHELXL-93^[6] die Wasserstoffatome zumindest in einigen der Verbindungen lokalisieren zu können, wenn auch die einzelnen Lagen vermutlich nur zu ca. 50% besetzt sein würden. Dies gelang uns in vier Fällen.

Wie in Tabelle 2 aufgeführt, wurden im $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ -Ion der Verbindungen **1a–c** sowie im $[\text{Zr}_6\text{Br}_{18}\text{H}_5]^{3-}$ -Ion der Verbindung **1d** die Wasserstoffatome gefunden und verfeinert. Sie wurden auf oder nahe den Flächenmitteln der Dreiecksflächen des Zr₆-Oktaeders lokalisiert, wobei die Lagen nur teilbesetzt sind. Die Struktur eines solchen Anions ist in Abbildung 2 dargestellt. Der mittlere Besetzungsfaktor beträgt 5/8 für jede Dreiecksfläche; da die Flächen im allgemeinen jedoch nicht kristallographisch äquivalent sind, müssen die Besetzungszahlen nicht unbedingt identisch sein, und in der Tat liegen sie zwischen 0.5 und 0.8.

Die Besetzungsfaktoren korrelieren – wie erwartet – stark mit den Temperaturfaktoren. Ändert man bei den vier Clustern den fünf Wasserstoffatomen entsprechenden durchschnittlichen Besetzungsfaktor so, als ob die Verbindungen vier oder sechs Wasserstoffatome aufweisen würden, so nehmen die Temperaturfaktoren sehr unrealistische Werte an.

Die hier vorgestellten Strukturen sind eng mit der klassischen $\text{Th}_6\text{Br}_{15}\text{D}_7$ -Struktur von Simon et al.^[7, 8] verwandt, in der sieben Deuteriumatome fehlgeordnet über die acht Flächen eines Th₆-Oktaeders verteilt sind mit einem Abstand von nur 0.22 Å zur Oberfläche. Sie stimmen auch mit der Strukturuntersuchung von $[\text{Zr}_5\text{Cl}_{12}\text{H}_4(\text{PMe}_3)_5]$ überein; stellt man sich den Zr-Polyeder als ein durch ein zusätzliches Zirconiumatom komplettierten Oktaeder vor, so würden die vier Wasserstoffatome dicht über den Mitten von vier alternierenden Oktaederflächen liegen.

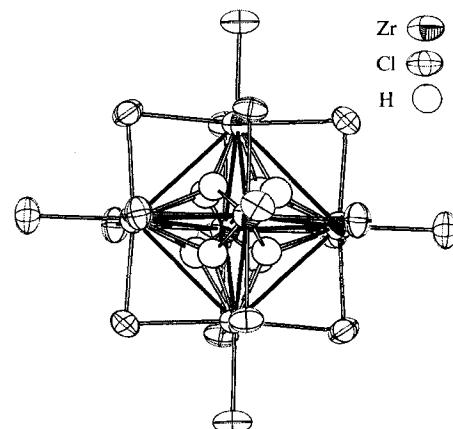


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur des Anions von **1a**. Gezeigt ist eines der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit Standard-Schlenk-Techniken unter Argon und mit frisch unter Stickstoff von den entsprechenden Trockenmitteln destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Phosphonium- und Ammoniumsalze wurden bei 180°C im Vakuum getrocknet, die anderen Reagentien ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

1–7: ZrX_4 ($X = \text{Cl}$: 0.466 g, 2.0 mmol; $X = \text{Br}$: 0.822 g, 2.0 mmol) wird mit Bu_3SnH (1.05 mL, 4.0 mmol) in 20 mL Benzol oder Toluol 36 h lang reduziert. Der erhaltene rotbraune Niederschlag (dunkelblau für $X = \text{Br}$) wird mit zwei 10 mL-Portionen frisch destilliertem Toluol oder Benzol gewaschen, um überschüssiges Bu_3SnH zu entfernen. Die Addition von $\text{R}_4\text{A}^+\text{X}^-$ in CH_3CN oder CH_2Cl_2 liefert **1** in ca. 30% Ausbeute. Etwa 50% des Ausgangsmaterials kann als nicht reagiertes $[\text{R}_4\text{A}]_2[\text{ZrX}_6]$ isoliert werden. Wird PR_3 zu dem rotbraunen Niederschlag gegeben, entsteht eine violette Lösung von **6** und ein violetter Niederschlag. Die Verbindungen **2** werden in ca. 15% Ausbeute durch Auflösen des Niederschlags in CH_2Cl_2 und Überschichten mit Hexan gewonnen. Verwendet man Phosphane mit vielen C-Atomen (z.B. PBu_3 , $\text{P}(\text{Bu}_2\text{Ph})$), können nur die Verbindungen **3** in ca. 15% Ausbeute kristallisiert werden. Die Umwandlung von **2** in **4** mit $[\text{R}_4\text{A}]^+\text{Cl}^-$ gelingt in über 90% Ausbeute. Die Verbindungen **2** wandeln sich bei Raumtemperatur in MeCN innerhalb von 30 Tagen in ca. 50% Ausbeute in die Verbindungen **5** um. Reduziert

man **2** mit Na/Hg in Gegenwart von PR_3 , so entstehen die Verbindungen **7** in ca. 20% Ausbeute.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 200 MHz auf einem Varian-XL-200-Spektrometer aufgenommen. Die Hydridsignale treten in CH_3CN für $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}\text{H}_4]^{3-}$ bei $\delta = -3.07$ und für $[\text{Zr}_6\text{Cl}_{12}\text{H}_4]^+$ bei $\delta = -5.19$ auf. Die Daten für die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem CAD-4-Diffraktometer und dem Flächendetektor FR590 der Firma Enraf-Nonius aufgenommen. Über die Strukturen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

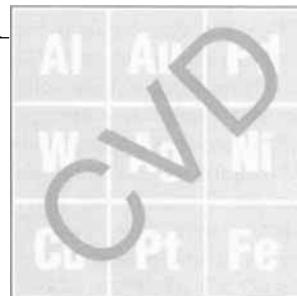
Eingegangen am 18. April 1995 [Z 7891]

Stichworte: Cluster · Hydride · Strukturaufklärung · Zirconiumverbindungen

- [1] F. A. Cotton, P. A. Kibala, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 298.
- [2] Siehe beispielsweise: F. Rogel, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8198.
- [3] F. A. Cotton, X. Feng, M. Shang, W. A. Wojtczak, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1050.
- [4] F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *223*, 93.
- [5] F. A. Cotton, J. Lu, M. Shang, W. A. Wojtczak, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4364.
- [6] G. M. Sheldrick, A. Fortran-77 program for the refinement of crystal structures from diffraction data, Universität Göttingen, **1993**.
- [7] A. Simon, F. Böttcher, J. K. Cockcroft, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 101.
- [8] F. A. Cotton möchte erwähnen, daß Prof. Arndt Simon schon zu der Zeit, als der Beitrag von Lit. [3] eingereicht wurde, mit ihm eine Wette über das mögliche Vorhandensein von Wasserstoffatomen in den Zr_6 -Clustern abschloß.

Kodas, T./ Hampden-Smith, M.

The Chemistry of Metals CVD



1994. XXIV, 538 pages with 130 figures.
Hardcover. DM 228.00.

ISBN 3-527-29071-0

High purity, thin metal coatings have a variety of important commercial applications, for example, in the microelectronics industry, as catalysts, as protective and decorative coatings as well as in gas-diffusion barriers. This book offers detailed, up-to-date coverage of the chemistry behind the vapor deposition of different metals from organometallic precursors. In nine chapters, the CVD of metals including aluminum, tungsten, gold, silver, platinum, palladium, nickel, as well as copper from copper (I) and

copper (II) compounds is covered. The synthesis and properties of the precursors, the growth process, morphology, quality and adhesion of the resulting films as well as laser-assisted, ion-assisted and plasma-assisted methods are discussed. Present applications and prospects for future developments are summarized. With over 1000 references up to and including 1993, this book is a unique source of in-depth information. It is indispensable for chemists, physicists, engineers and materials scientists working with metal-coating processes and technologies.

To order please contact your bookseller or:

VCH, P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim,
Telefax (0) 62 01 - 60 61 84
VCH, Hardstrasse 10,
P.O. Box, CH-4020 Basel
VCH, 8 Wellington Court, Cambridge
CBI IHZ, UK
VCH, 220 East 23rd Street,
New York, NY 10010-4606, USA
(toll free: 1-800-367-8249)
VCH, Elkow Building,
10-9 Hongo 1-chome,
Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

