

Preliminary communication

Pyrolyse von Übergangsmetallkomplexen: Darstellung von Metallcarbiden (MC , M_2C) aus metallorganischen Verbindungen

Heinrich Lang *, Sabine Blau, Gerd Rheinwald, Gerhard Wildermuth

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland

Eingegangen den 23. Juni 1994

Abstract

The following compounds were prepared and their pyrolysis in a stream of argon was studied: $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2$ (**1**), $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]_2$ (**2**, $M = Mo$; **3**, $M = W$), $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(C\equiv CSiMe_3)]$ (**4**), $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3(C\equiv CSiMe_3)]$ (**5**, $M = Mo$; **6**, $M = W$), $[Mo_3(\eta^5-C_5H_5)_3(CO)_7(\mu-\eta^{2:2:1}-C\equiv CSiMe_3)]$ (**7**), $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-HC\equiv CC_6H_5)]$ (**8**), $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-RC\equiv C-SiR'R''-C\equiv CR)]$ (**9a**, $R = H$, $R' = R'' = CH_3$; **9b**, $R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = CH_3$; **9c**, $R = C_6H_5$, $R' = CH=CH_2$, $R'' = C\equiv CC_6H_5$), $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-Me_3SiC\equiv C-C\equiv CSiMe_3)]$ (**10**), $[W_4(\eta^5-C_5H_5)_4(CO)_8(\mu_4-\eta^{2:2:2:2}-Me_3SiC\equiv C-C\equiv CSiMe_3)]$ (**11**).

The products of bulk pyrolysis of selected compounds are formed in 20%–60% yield, based on the charged sample weight. The ceramic materials obtained consist of metal carbides (MC , M_2C) together with small amounts of metal(0) ($M = Mo$, W) and amorphous carbon.

Zusammenfassung

Folgende Verbindungen wurden dargestellt und ihre Pyrolyse in einem Argon-Strom untersucht: $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2$ (**1**), $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]_2$ (**2**, $M = Mo$; **3**, $M = W$), $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(C\equiv CSiMe_3)]$ (**4**), $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3(C\equiv CSiMe_3)]$ (**5**, $M = Mo$; **6**, $M = W$), $[Mo_3(\eta^5-C_5H_5)_3(CO)_7(\mu-\eta^{2:2:1}-C\equiv CSiMe_3)]$ (**7**), $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-HC\equiv CC_6H_5)]$ (**8**), $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-RC\equiv C-SiR'R''-C\equiv CR)]$ (**9a**, $R = H$, $R' = R'' = CH_3$; **9b**, $R = C_6H_5$, $R' = H$, $R'' = CH_3$; **9c**, $R = C_6H_5$, $R' = CH=CH_2$, $R'' = C\equiv CC_6H_5$), $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-Me_3SiC\equiv C-C\equiv CSiMe_3)]$ (**10**), $[W_4(\eta^5-C_5H_5)_4(CO)_8(\mu_4-\eta^{2:2:2:2}-Me_3SiC\equiv C-C\equiv CSiMe_3)]$ (**11**).

Die Produkte der "Bulk"-Pyrolyse ausgesuchter Verbindungen werden in 20%–60% Ausbeute gebildet, bezogen auf die Einwaage der entsprechenden Verbindungen. Die erhaltenen keramischen Materialien bestehen aus Metallcarbiden (MC , M_2C) neben wenig Metall(0) ($M = Mo$, W) und amorphem Kohlenstoff.

Keywords: Pyrolysis; Preceramics; Ceramics; Iron; Molybdenum; Tungsten

1. Einleitung

Die Verwendung von Metallcarbiden MC als nicht-oxidische keramische Werkstoffe in der Hochtemperaturtechnik hat lange Tradition [1]. In konventionellen Herstellungsverfahren sind Metallcarbide direkt aus den Elementen bei sehr hoher Temperatur durch carbothermische Reduktion von Metalloxiden bzw. aus Metallen und Kohlenwasserstoffen zugänglich [1]. Demgegenüber bietet die Darstellung von Metallcarbiden durch "Bulk"-Pyrolyse siliciumorganischer und

metallorganischer Präkeramika entscheidende Vorteile [2,3]. Diese liegen z.B. in der hohen Reinheit des keramischen Materials, den niedrigen Prozeßtemperaturen sowie in der Darstellung neuer anorganisch-organischer Komposite. Ein weiterer Vorteil dieses Synthesepinzips ist die Bildung von Zwischenverbindungen mit speziellen Verarbeitungseigenschaften; sie eignen sich als Bindemittel für keramische Pulver, zu Oberflächenbeschichtungen, Faserbeschichtungen etc.

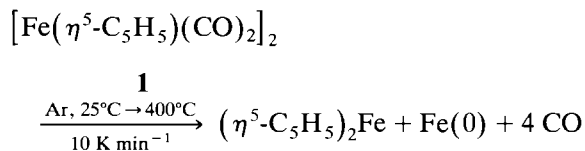
Wir beschreiben hier die Verwendung metallorgani-

scher Verbindungen als präkeramische Materialien zur Darstellung der Metallcarbide MC und M_2C ($M = Mo, W$).

2. Ergebnisse und Diskussion

Neuere Arbeiten haben gezeigt, daß sich Übergangsmetallkomplexe der 4. und 6. Gruppe als präkeramische Materialien zur Erzeugung von Metallcarbiden eignen [3]. Über die Verwendung von Übergangsmetall-Carbonylverbindungen ist wenig bekannt. Im Rahmen unserer Untersuchungen sind wir daran interessiert, einfach zugängliche metallorganische Carbonyle der Art $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2$ (**1**), $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]_2$ (**2**, $M = Mo$; **3**, $M = W$), $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2(C\equiv CSiMe_3)]$ (**4**), $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3(C\equiv CSiMe_3)]$ (**5**, $M = Mo$; **6**, $M = W$), $[Mo_3(\eta^5-C_5H_5)_3(CO)_7(\mu-\eta^{2:2:1}-C\equiv CSiMe_3)]$ (**7**) bzw. $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-\eta^{2:2}-HC\equiv CC_6H_5)]$ (**8**) zu synthetisieren und sie als präkeramische Materialien zur Darstellung von Metallcarbiden einzusetzen.

Die thermisch induzierte Zersetzung von $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2]_2$ (**1**) ergibt unter CO-Eliminierung in einem 2-Stufen Zerfallsprozeß Ferrocen neben elementarem Eisen [4].



Bei $165^\circ C$ wird zunächst der tetraedrisch gebaute Cluster $[Fe(\eta^5-C_5H_5)(CO)_4]$ gebildet, der bei Temperaturen über $210^\circ C$ zu $(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$ und $Fe(0)$ abgebaut wird [4].

Thermogravimetrische Studien zeigen, daß der Zerfall der zu **1** analog gebauten Verbindungen $[M(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]_2$ (**2**, $M = Mo$; **3**, $M = W$) als 3-Stufen Prozeß (**2**) bzw. als 2-Stufen Prozeß (**3**) abläuft.

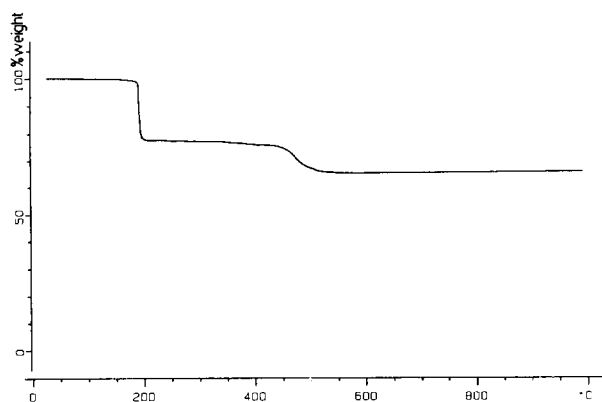


Abb. 1. Thermogravimetrische Analyse von $[W(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]_2$ (**3**); Argon, Heizrate 10 K min^{-1} , $25 \rightarrow 1000^\circ C$.

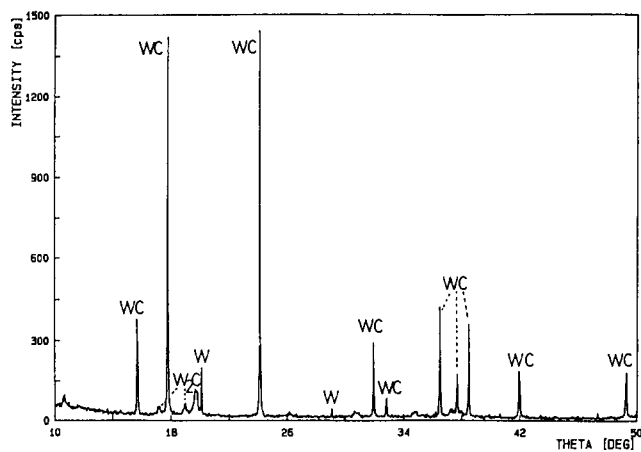
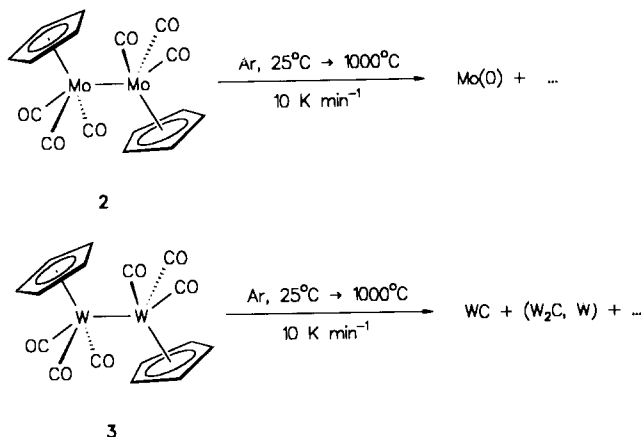


Abb. 2. Röntgenpulverdiffraktogramm des kristallinen, keramischen Materials von **3**.

Exemplarisch ist in Abb. 1 der Verlauf der thermogravimetrischen Analyse von **3** graphisch dargestellt.

Um die Zusammensetzung des keramischen Materials aufzuklären, wurden die dimeren Verbindungen **2** und **3** einer "Bulk"-Pyrolyse bis $1000^\circ C$ unterworfen (Exp. Teil). Die Produkte der Pyrolyse fallen als schwarze Pulver an, deren Röntgenpulverdiffraktogramme nur kleine und breite Linien zeigen und auf die Bildung amorpher keramischer Materialien hindeuten. Kristalline Materialien werden erst nach einem Sinterprozeß erhalten, bei dem die amorphen Materialien zunächst schnell auf $700^\circ C$ aufgeheizt werden. Nach 30 min bei $700^\circ C$ wird die Temperatur langsam auf $1400^\circ C$ erhöht (Heizrate 10 K min^{-1}) und 3 h beibehalten.

Abb. 2 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des beim Sinterprozeß von **3** erhaltenen kristallinen Materials. Das in Abb. 2 gezeigte Röntgenpulverdiffraktogramm belegt, daß sich das kristalline Material (von **3**) aus WC und wenig W_2C und $W(0)$ zusammensetzt. Demgegenüber entsteht bei der Pyrolyse von $[Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3]_2$ (**2**) ausschließlich elementares Molybdän (Exp. Teil). Die keramischen Materialien enthalten amorphen Kohlenstoff (Exp. Teil).



Während die Pyrolyse von $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (**2**) nicht zur Bildung von $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MoC}$ führt, ergibt die Pyrolyse von $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**5**) ein keramisches Material, das Mo_2C , MoC und $\text{Mo}(0)$ enthält (Abb. 3).

Analog führt die Pyrolyse von $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**6**) zu WC neben W_2C und $\text{W}(0)$ (Exp. Teil).

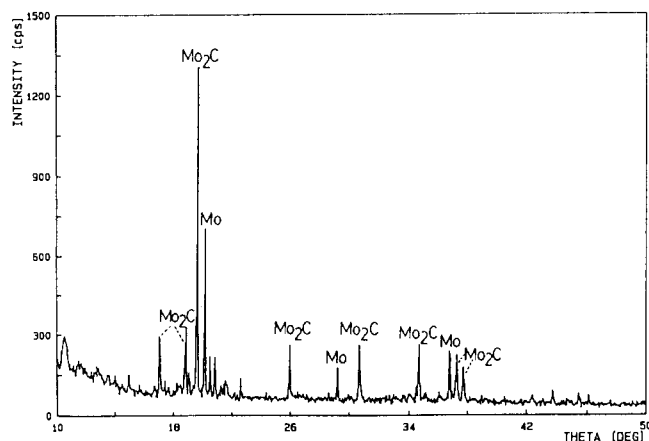
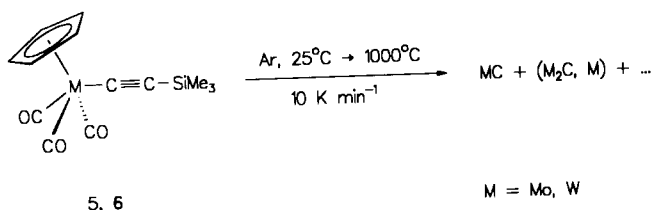


Abb. 3. Röntgenpulverdiffraktogramm des kristallinen, keramischen Materials von **5**.

Die entsprechende Verbindung $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$ (**4**) ergibt dagegen bei der Thermolyse bis 160°C unter Spaltung der $\text{Fe-C}_{\text{Alkynyl}}\text{-}\sigma$ -Bindung dimeres $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ (**1**) und $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$ (Pyrolyse von **1**: s.o.).

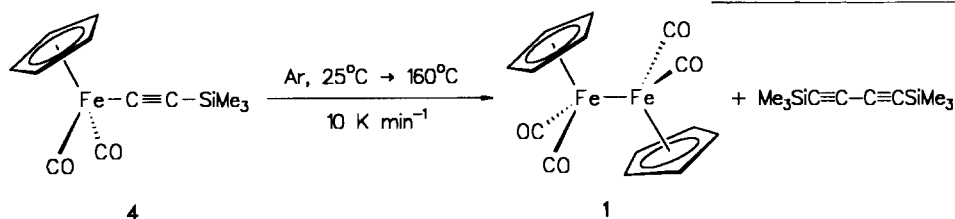
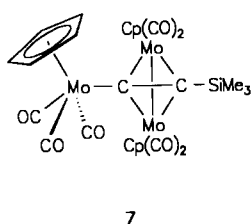


Abb. 4 Thermogravimetriestudien gezeigt, die an **5** und **7** durchgeführt wurden. Festgehalten werden kann, daß durch die η^2 -Koordination des $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Bausteins an $[\text{Mo}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_7(\mu\text{-}\eta^{2:2:1}\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]$

Bei der Pyrolyse der Verbindungen **1–6** entsteht neben den entsprechenden Metallcarbiden stets amorpher Kohlenstoff. Durch eine koordinative Belegung der Trimethylsilylethynyl-Einheit in **4–6** mit Übergangsmetall-Komplexfragmenten sind mehrkernige Verbindungen wie **7** zugänglich [5], die aufgrund ihres günstigeren M/C-Verhältnisses zu keramischen Materialien mit erhöhtem MC-Anteil führen sollten.



Ähnlich gute Voraussetzungen bieten auch die Verbindungen **8–11**, in denen die C_2 -Bausteine der Alkine, $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ bzw. Butadiine, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-C}\equiv\text{CSiMe}_3$, $\text{RC}\equiv\text{C-SiR}'\text{R}''\text{-C}\equiv\text{CR}$ an zwei Übergangsmetall-Komplexbausteine $\mu\text{-}\eta^{2:2}$ bzw. $\mu_4\text{-}\eta^{2:2:2:2}$ koordinieren. Es konnte gezeigt werden, daß die Pyrolyse der Verbindungen **7–11** zu den entsprechenden Metallcarbiden führt. Auch hier entstehen schwarze keramische Materialien, die auf freien Kohlenstoff schließen lassen [6].

Stellvertretend für die Verbindungen **5–11** sind in

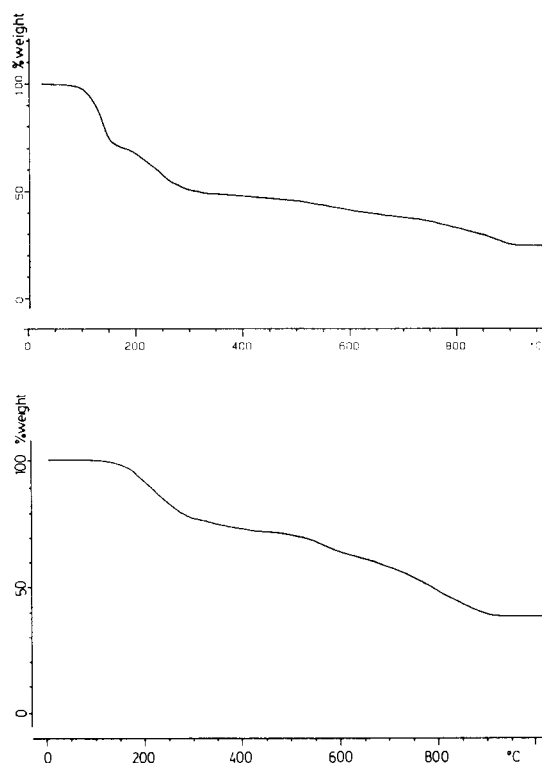
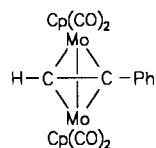
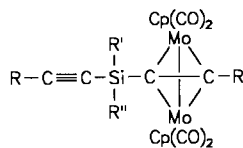


Abb. 4. Thermogravimetrische Analyse der Verbindungen **5** (oben) und **7** (unten); Argon, Heizrate 10 K min^{-1} , $25^\circ\text{C} \rightarrow 1000^\circ\text{C}$.



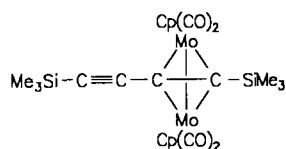
8 [7]



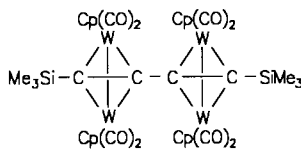
9 [8, 9]

9a: R = H, R' = R'' = Me

9b: R = Ph, R' = H, R'' = Me

9c: R = Ph, R' = CH=CH₂, R'' = C≡CPh

10 [9, 10]



11 [9, 10]

(7) die Ausbeute an keramischem Material von 24% in 5 auf 38% in 7 gesteigert wird.

3. Experimenteller Teil

Die zur Pyrolyse verwendeten Verbindungen 1–11 wurden unter Schutzgas (N₂) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln hergestellt: [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)₂]₂ (1) [11]; [M(η⁵-C₅H₅)(CO)₃]₂ (2, M = Mo; 3, M = W) [12]; [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)₂(C≡CSiMe₃)] (4) [10,13]; [M(η⁵-C₅H₅)(CO)₃(C≡CSiMe₃)] (5, M = Mo; 6, M = W), [Mo₃(η⁵-C₅H₅)₃(CO)₇(μ-η^{2:2:1}-C≡CSiMe₃)] (7), [Mo₂(η⁵-C₅H₅)₂(CO)₄(μ-η^{2:2:2}-Me₃SiC≡C-C≡CSiMe₃)] (10), [W₄(η⁵-C₅H₅)₄(CO)₈(μ₄-η^{2:2:2:2}-Me₃SiC≡C-C≡CSiMe₃)] (11) [9,10]; [Mo₂(η⁵-C₅H₅)₂(CO)₄(μ-η^{2:2}-HC≡CC₆H₅)] (8) [7]; [Mo₂(η⁵-C₅H₅)₂(CO)₄(μ-η^{2:2}-RC≡C-SiR'R''-C≡CR)] (9a, R = H, R' = R'' = Me; 9b, R = C₆H₅, R' = H, R'' = Me; 9c, R = C₆H₅, R' = CH=CH₂, R'' = C≡CC₆H₅) [8,9].

3.1. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Diese Studien wurden mit einem TA 4000 System der Firma Mettler (TC 11 TA Prozessor, TG 50 Thermowaage) unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Im Standardexperiment beträgt die Heizrate 10 K min⁻¹ im Temperaturbereich 25–1000°C. Die Einwaagen variieren von 6–15 mg.

3.2. "Bulk"-Pyrolyse

Die "Bulk"-Pyrolyse der Verbindungen 1–11, die exemplarisch für 2, 3, 5–7 und 9c beschrieben wird, erfolgte in einem Röhrenofen ROK/A der Fa. Heraeus unter Schutzgas (Argon).

Im Standardexperiment werden 700 mg Substanz (2, 1.43 mmol; 3, 1.08 mmol; 5, 2.05 mmol; 6, 1.63 mmol; 7, 0.90 mmol; 9c, 0.88 mmol) unter Argon-Atmosphäre in ein Porzellan-Schiffchen eingewogen und in den Röhrenofen plaziert, der zuvor 30 min mit Argon gespült wurde. Das beschickte Rohr wird 15 min gespült und die Probe anschließend mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ auf 100°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen auf 25°C wird das schwarze keramische Material unter Schutzgas in einem Mörser zerrieben und in ein Graphit-Schiffchen gegeben. Diese Probe wird schnell auf 700°C erhitzt, 30 min bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ auf 1400°C aufgeheizt. Nach 3 h bei 1400°C läßt man die Probe langsam über Nacht auf 25°C abkühlen.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme (Cu-K_α mit Ni-Filter) zeigen scharfe Linien für Mo (2), W₂C, WC und W(0) (3, 6), Mo₂C, MoC und Mo (5, 7, 9c). Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit Referenzdiffraktogrammen [14].

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Huttner, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] (a) W.I. Ratzel, *Chem. Ing. Tech.*, 62 (1990) 86; (b) F. Aldinger und H.J. Kalz, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 371; (c) W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter und K.H. Büchel (Hrsg.), *Industrielle Anorganische Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1986; (d) A. Babl und W. Steiner, in E. Bartholomé (Hrsg.), *Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie*, 4. Auflage, VCH, Weinheim, 1982; (e) L.E. Toth, *Trans. Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [2] Z.B. (a) N. Auner und H.H. Karsch, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41 (1993) 15; (b) R.J.P. Corriu, W.E. Douglas, E. Layher und R. Shankar, *J. Inorg., Organomet. Polymers*, 3 (1993) 129; (c) R.J.P. Corriu, P. Gerbier, C. Guérin und B. Henner, *Adv. Mater.*, 5 (1993) 380; (d) D. Seyferth, H. Lang, C.A. Sobon, J. Borm, H.J. Tracy und N. Bryson, *J. Inorg., Organomet. Polymers*, 2 (1992) 59; (e) D. Seyferth, *L'Actualité Chimique*, (1986) 64; (f) L.V. Interrante, C.K. Whitmarsh, T.K. Trout und W.R. Schmidt, *Inorg. Organomet. Polym. Spec. Prop.*, 206 (1992) 243; (g) M. Peuckert, T. Vaahs und M. Brück, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 398; (h) R. West, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 327; (i) R. West, *L'Actualité Chimique*, (1986) 64; (j) S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi und M. Limura, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 2569.
- [3] (a) W.A. Herrmann, *Erzmetall*, 43 (1990) 69; (b) H. Schmidt, *Erzmetall*, 43 (1990) 75; (c) R.M. Laine (Hrsg.), *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation*, Nijhoff, Dordrecht, 1988, p. 2569.
- [4] Z.B. (a) B. Barhatin, *Khimiya Khimicheskaya Tekhnologia*, 16 (1983) 44; (b) P. Braunstein, J. Dehand, M. Gross und P. Lemoine, *J. Thermal Analysis*, 8 (1975) 109.

- [5] (a) N.A. Ustynyuk, V.N. Vinogradova, V.N. Korneva, D.N. Kravtsov, V.G. Andrianov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 285; (b) A.N. Nismeyanov, L.G. Makarova, V.N. Vinogradova und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 217.
- [6] Z.B. H. Lang und D. Seyferth, *J. Appl. Organomet. Chem.*, 4 (1990) 599 und dort zit. Lit.
- [7] R.J. Klingler, W. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3535.
- [8] S. Blau, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität (1992).
- [9] H. Lang, S. Blau, G. Rheinwald und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [10] G. Rheinwald, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1990).
- [11] B. Brauer, *Handbuch der präp. anorg. Chemie*, 3 Auflage, F. Enke, Stuttgart, 1981.
- [12] R. Birdwhistell, P. Hackett, A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239.
- [13] H. Lang, S. Blau und G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- [14] (a) L.G. Berry (Hrsg.), *Powder Diffraction File*, Publ. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, PA, 1967; (b) J.V. Smith (Hrsg.), *Powder Diffraction File*, Publ. Am. Soc. for Testing and Materials, PA, 1967.