



WACÖ 2016

9. Workshop Anorganische Chemie in Österreich 21.-22. März 2016

Konferenzprogramm

Veranstalter

Institut für Anorganische Chemie – funktionelle Materialien
Fakultät für Chemie – Universität Wien

Organisationsleitung

Hans Flandorfer

Klaus Richter

Organisation

Ana Pejkovic (Sekretariat)

Siegfried Reisinger (Homepage)

Rosa Baladron Tarria

Patric Berger

Alexander Beutl

Siegfried Fürtauer

Peter Kainzbauer

Raphael Krausl

Martin Marker

Gabriel Reisinger

Andriy Yakymovych

Danksagungen

Wir bedanken uns bei allen Teilnehmerinnen und Teilnehmern, insbesondere auch bei den Vortragenden, die das Zustandekommen dieser Veranstaltung ermöglichen.

Unser Dank gilt auch der Fakultät für Chemie, die uns den Hörsaal und sonstige Infrastruktur zur Verfügung stellt. Auch die Kaffeepausen werden von der Fakultät finanziert.

Für die Konferenzmappen danken wir der DLE-Veranstaltungsmanagement der Universität Wien

Wir bedanken uns bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie – funktionelle Materialien für deren Unterstützung bei der Organisation der Konferenz.

Hans Flandorfer

Klaus Richter

Vortragsprogramm

Montag 21.03.2016			
12.30-13.30	Registrierung		
13.30-13.40	Eröffnung		
Session 1 Chair: H. Flandorfer			
13.40-14.00	O-1	Daniel Schildhammer Uni Innsbruck	Phasenübergang von Ytterbium-molybdänoxid durch reduktive Bedingungen
14.00-14.20	O-2	Alexey Cherevan TU Wien	Mesostructured tantalum oxides for co-catalyst free photocatalytic hydrogen evolution
14.20-14.40	O-3	Rainer Zitz TU Graz	Oligosilanyllanthanide – Synthese, Charakterisierung und Reaktivität
14.40-15.00	O-4	Sabrina Theis Uni Linz	Rutheniumkomplexe als photoaktive caging groups in Polyphosphazene
15.00-15.20	O-5	Reinhard Wagner Uni Salzburg	Der Granat im Akku: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ als Lithium-Festkörperelektrolyt
15.20-15.50	Kaffeepause		
Session 2 Chair: H. Stüger			
15.50-16.10	O-6	Roland Bittner TU Wien	Flüssigkeitsabweisende Modifizierung von Siliziumoberflächen
16.10-16.30	O-7	Nastaran Hayati-Roodbari Uni Salzburg	The Synthesis of Mg_2Si Based Materials
16.30-16.50	O-8	Gabriel J. Partl Uni Innsbruck	Synthese eines stabilisierten Bismutvanadats über Vanadyl-angereicherte Zeolithe
16.50-17.10	O-9	Johannes Prock Uni Innsbruck	Künstliche Photosynthese-Quo vadis?
17.10-17.30	O-10	Viktor-Stavros Christopoulos TU Graz	Funktionalisierung höherer Hydrosilane
ab 19.00	Geselliger Abend mit Speis & Trank		

Dienstag 22.03.2016			
Session 3 Chair: H. Ipser			
09.00-09.20	O-11	F. Putz Uni Salzburg	Hierarchically Organized and Anisotropic Porous Silica Monoliths
09.20-09.40	O-12	Lucas Petschnig Uni Innsbruck	Seltenerd-Orthoferrite als Rotpigmente?
09.40-10.00	O-13	Lydia M. Peschel Uni Graz	Biomimetic Tungsten Alkyne-Complexes relevant to Acetylene Hydratase
10.00-10.20	O-14	Philip Pirkwieser Uni Wien	Schwermetalleextraktion mithilfe von in Hohlfasern immobilisierten auf Aliquat® 336 und Cyphos® IL 101 basierenden ionischen Flüssigkeiten
10.20-10.40	O-15	Wolfgang Viertl Uni Innsbruck	Künstliche Photosynthese durch Katalysatoren mit Proton-Relay-Liganden
10.40-11.10	Kaffeepause		
Session 4 Chair: C. Marschner			
11.10-11.30	O-16	Johann Hlina TU Graz	Heterobimetallische Komplexe des Urans mit späten Übergangsmetallen
11.30-11.50	O-17	Gabriel R. Reisinger Uni Wien	Partielle isotherme Schnitte und neue Verbindungen im ternären System Al-Fe-Ge
11.50-12.10	O-18	Teresa S. Ortner Uni Innsbruck	Eu[B ₆ O ₈ (OH) ₅] · H ₃ BO ₃ – ein fluoreszierendes Borsäure Addukt
12.10-12.30	O-19	Mario Leypold TU Graz	Synthesis and Characterization of Tetrakisacylgermanes
12.30-13.40	Mittagspause		
Session 5 Chair: U. Schubert			
13.40-14.00	O-20	Ewelina Orłowska Uni Wien	Eisenkomplexe mit Hydroxamaten als Modellsubstanzen für Huminstoffe: Synthese, Charakterisierung und Algenwachstumsversuche
14.00-14.20	O-21	Stefan Holler Uni Graz	Thiopyridazine based copper boratrane chemistry
14.20-14.40	O-22	Caroline Ehgartner Uni Salzburg	Organofunctional polymethylsilsesquioxane aerogels and xerogels
14.40-15.00	O-23	Sebastian Bräuchle Uni Innsbruck	Ein neues azentrisches Borogermanat Ca ₁₂ Ge ₁₇ B ₈ O ₅₈
15.00-15.30	Kaffeepause		
Session 6 Chair: K. Richter			
15:30-15:50	O-24	Inge Hackl Uni Innsbruck	Metallo-Scorpionate
15.50-16.10	O-25	Paul Gebhardt TU Wien	Nano-structuring of zeolites and cobalt oxide with nanocarbons and block copolymers
16.10-16.30	O-26	Alexander Beutl Uni Wien	Coulometric titration in Lithium containing systems
16:30-16:50	O-27	Michael Tüchler Uni Graz	A Zinc Scorpionate Molecular Framework for the Incorporation of Small Molecules
16:50-17:10	O-28	Oleg A. Pimenov Uni Salzburg	Molecular structure of Cu(I)-Ylide in the gas phase

Phasenübergang von Ytterbiummolybdänoxid durch reduktive Bedingungen

Daniel Schildhammer, Lucas L. Petschnig^a, Gerda L. Fuhrman^a, Thomas Götsch^b,
Simon Penner^b und Hubert Huppertz^a

^aInstitut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie,
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, Innrain 80-82, A-6020 Innsbruck

^bInstitut für Physikalische Chemie,
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, Innrain 80-82, A-6020 Innsbruck

Seltenerd-molybdänoxide $SE_xMo_yO_{z+\delta}$ mit dem Verhältnis $(x + y) : (z + \delta) = 1 : 2$ kristallisieren im Fluorit- bzw. Defektfluorit-Strukturtyp, wobei das Molybdän in den in der Literatur bekannten Verbindungen in den Oxidationsstufen +III bis +VI auftreten kann [1]. Diese Materialien werden aufgrund ihrer Farbeigenschaften als potentielle Pigmente erwähnt. Weitere Vertreter zeichnen sich hinsichtlich ihrer speziellen magnetischen und katalytischen Eigenschaften aus.

Ein besonderer Fokus in unserem Beitrag liegt auf den kubischen Phasen dieser Materialien. Diese weisen sich als potentielle Kandidaten für katalytische Materialien sowie als Trägermaterial für Leuchtstoffe aus.

Wir berichten in dieser Arbeit über neue kubische Ytterbiummolybdänoxid-Phasen, welche über einen gezielten Phasenübergang von hexagonalen bzw. trigonalen in kubische Phasen überführt werden konnten. Die Ausgangsverbindung Ytterbiummolybdänoxid wurde mittels Solution-Combustion-Methode (SCS) hergestellt und anschließend der Phasenübergang über reduktive Bedingungen bei hohen Temperaturen kontrolliert induziert. Eine Rücktransformation in die hexagonale oder trigonale Ausgangsphase kann durch erneutes Aufheizen an Luft herbeigeführt werden. Die neuen kubischen Phasen zeigen eine hohe Temperaturstabilität von über 1000 °C, bis eine Rücktransformation in die hexagonale oder trigonale Phase stattfindet. Die Charakterisierung der neuen Verbindungen erfolgte unter anderem mittels XPS und Rietveld-Analyse.

[1] T. Hartmann, H. Ehrenberg, G. Miehe, G. Wltschek, H. Fuess, *J. Solid State Chem.* **1999**, 148, 220-223.

Mesostructured tantalum oxides for co-catalyst free photocatalytic hydrogen evolution

Alexey Cherevan^a, Spencer Robbins^b, Dennis Dieterle^a, Paul Gebhardt^a,
Ulrich Wiesner^b and Dominik Eder^a

^aInstitut für Materialchemie, Technische Universität Wien, Austria

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Cornell University, USA

Photocatalytic oxidation and reduction of water – artificial water splitting – is a process that converts energy of light photons into energy of chemical bonds and constitutes an important step for a potential hydrogen-based economy of the future [1]. Performing this energy conversion requires a semiconductor capable of absorbing light photons with sufficient energy to initiate the desired redox reactions. Materials requirements for a highly active photocatalyst are manifold: The semiconductor should possess a bandgap that is small enough to enable efficient absorption of light, yet large enough and suitably positioned relative to the redox potentials of the reactants to drive the catalytic reaction. Another challenge involves the lifetime of photoexcited charge carriers, which need to diffuse to the catalyst's surface before they recombine. Most importantly, the photocatalyst needs to provide direct access to a large surface area without diffusion limitations [2].

Mesoporous materials engineering has emerged as a promising strategy for designing high-performance photocatalysts in various energy related applications. In this work we report on the synthesis of well-ordered, highly crystalline Ta₂O₅ films with alternating gyroid mesopore structure and large pore dimensions using tailor-made block-copolymers, as well as of unique Ta₂O₅ nanotubes using carbon nanotubes as sacrificial templates (see Figure 1).

These mesostructures have yielded unusually high activities (up to 20 mmolh⁻¹g⁻¹) in co-catalyst free photocatalytic water splitting towards hydrogen evolution. We attribute this excellent performance to several key characteristics: a large active surface area; extended crystalline domains within thin mesopore walls reducing charge recombination; the presence of 3D-interconnected channels with large > 20 nm pores eliminating diffusion limitations; a decreased energy barrier at the solid-liquid interface, and the photoexcitation of electrons to higher-energy levels. The work provides insights into rational design criteria for high-performance catalysts for various energy-related applications.

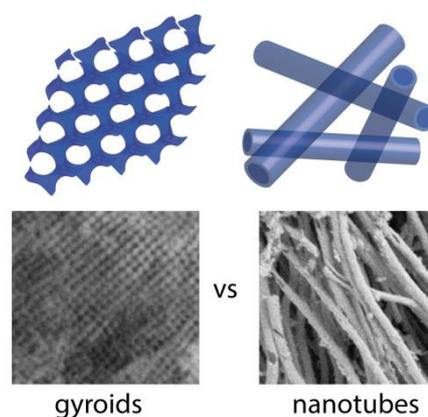


Figure 1: SEM images of the gyroid mesoporous Ta₂O₅ (left) and Ta₂O₅ nanotubes (right) and corresponding schemes on the top.

[1] S. S. Penner, Energy 2006, 31, 33.

[2] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 7520.

Oligosilanyllanthanide – Synthese, Charakterisierung und Reaktivität

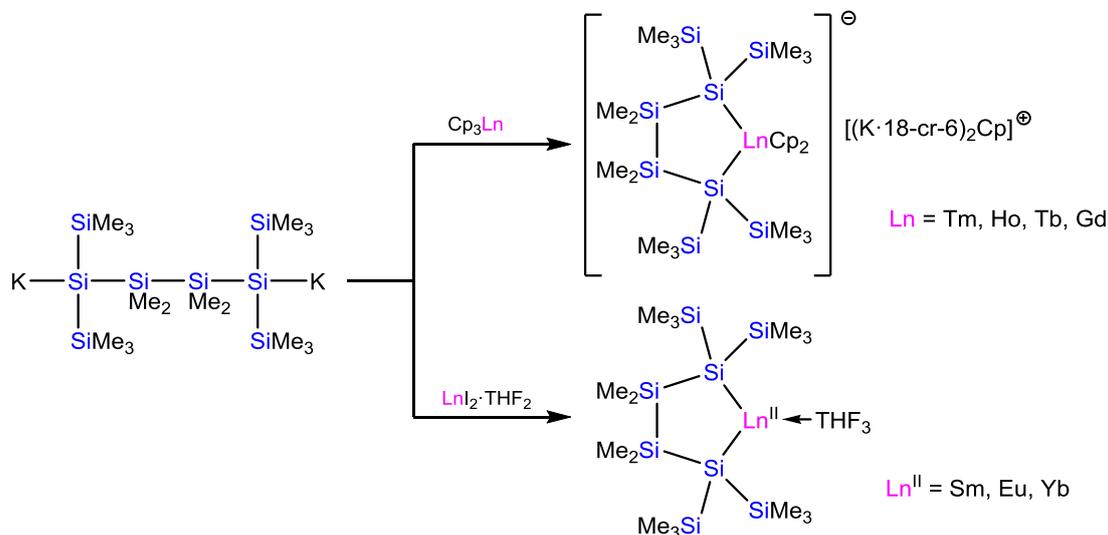
Rainer Zitz^a, Christoph Marschner^a, und Judith Baumgartner^b

^aInstitut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz

^bInstitut für Chemie, Karl Franzens Universität Graz

Beispiele für Silyllanthanide sind in der Literatur nur spärlich vertreten. Ein Grund dafür ist wohl die schwierige synthetische Handhabung dieser Komplexe, ein anderer die schwerwiegenden Probleme der NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Proben, die sich aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der meisten *f*-Block Verbindungen ergeben. Die Mehrzahl der bekannten Si-Ln Verbindungen besteht aus cyclopentadienylstabilisierten Metallen der Seltenen Erden in der Oxidationsstufe +3 [1,2,3], lediglich wenige Beispiele, die sich allesamt auf Sm, Eu sowie Yb beschränken, wurden in der Oxidationsstufe +2 isoliert und untersucht [4,5,6].

Im Zuge unserer Arbeiten konnte jüngst gezeigt werden, dass mit Hilfe von Silanylanionen bzw. Silanyldianionen cyclopentadienylfreie, azyklische und zyklische Oligosilanyllanthanide, sowohl in der Oxidationsstufe +3 als auch in der Oxidationsstufe +2, zugänglich sind. Die erfolgreiche Isolierung dieser Verbindungen erlaubte im Anschluss neben der röntgenkristallographischen sowie zum Teil NMR-spektroskopischen Charakterisierung auch die Untersuchung der Reaktivität dieser kaum erforschten Substanzklasse [7,8].



[1] Liddle, S. T.; Mills, D. P. *Dalton Trans.* **2009**, 29, 5592–5605.

[2] Edelmann, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2511–2564.

[3] Edelmann, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1151–1228.

[4] Bochkarev, L. N.; Makarov, V. M.; Hrzhanovskaya, Y. N.; Zakharov, L. N.; Fukin, G. K.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467, C3–C5.

[5] Hou, Z.; Zhang, Y.; Nishiura, M.; Wakatsuki, Y. *Organometallics* **2003**, 22, 129–135.

[6] Corradi, M. M.; Frankland, A. D.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Lawless, G. A. *Chem. Commun.* **1996**, 2323–2324.

[7] Zitz, R.; Arp, H.; Hlina, J.; Walewska, M.; Marschner, C.; Szilvási, T.; Blom, B.; Baumgartner, J. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3306–3315.

[8] Zitz, R.; Hlina, J.; Gatterer, K.; Marschner, C.; Szilvási, T.; Baumgartner, J. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7065–7072.

Rutheniumkomplexe als photoaktive *caging groups* in Polyphosphazene

Sabrina Theis^a, Ian Teasdale^b, Uwe Monkowius^a

^aInstitut für Anorganische Chemie, Johannes Kepler Universität Linz

^bInstitut für Chemie der Polymere, Johannes Kepler Universität Linz

Rutheniumkomplexe haben in den letzten Jahren im medizinischen Bereich an Bedeutung gewonnen. Eine Reihe an Komplexen mit der allgemeinen Formel $cis-[Ru^{II}(bpy)_2(L1)(L2)]^{2+}$, deren Liganden L1 und L2 verschiedene bioaktive Moleküle sind, wurden entwickelt. Die Liganden, z.B. Aminosäuren oder Nikotin, sind dabei meist über ein Stickstoffatom an das Metallatom gebunden. Diese Ru–N-Bindungen sind photolabil und können daher schnell durch sichtbares Licht abgespalten werden. Auf diese Weise wird der Wirkstoff freigesetzt.[1,2]

Dieses photochemische Verhalten soll mit den Hydrolyseeigenschaften von Polyphosphazenen verknüpft werden. Polyphosphazene sind anorganische Polymere basierend auf der $[PR_2=N]$ -Einheit, die zu ungiftigem NH_3 und PO_4^{3-} abgebaut werden. Abhängig von dem Substituenten R kann die Hydrolysestabilität kontrolliert werden. Ziel ist die Synthese von Polyphosphazenen, die über geeignete Substituenten Rutheniumkomplexe binden. Diese Rutheniumkomplexe können zusätzlich cytotoxische Verbindungen tragen. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht werden sowohl die Rutheniumkomplexe abgespalten, als auch der Abbau des Polyphosphazens initiiert.

In dem Beitrag werden erste Arbeiten bezüglich der Synthese und Photochemie entsprechender Ruthenium-Modellverbindungen präsentiert.

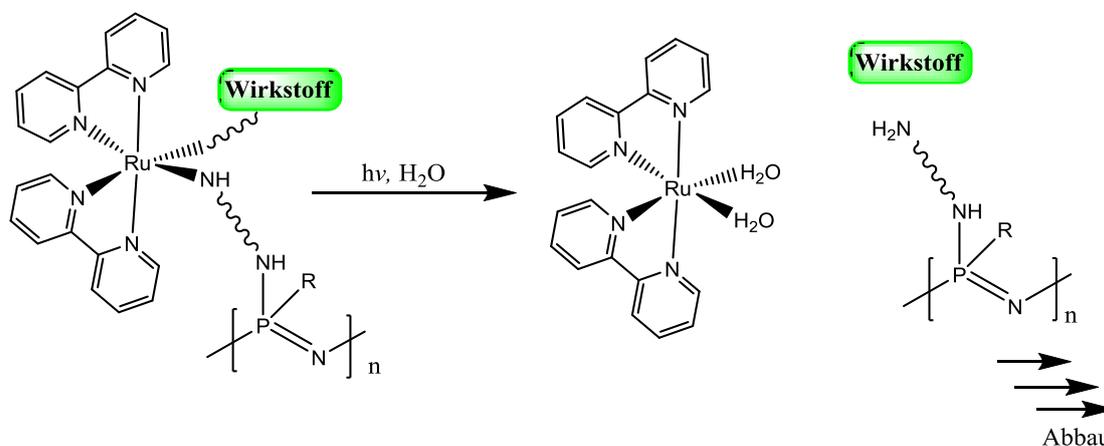


Abbildung 1: Photochemische Abspaltung eines Transportpolymeres und eines Wirkstoffes von einem Rutheniumkomplex.

[1] Filevich, O., Salierno, M., Etchenique, R., *Journal of Inorg. Biochem.* **2010**, *104*, 1248-1251.

[2] Zayat, L., Salierno, M., Etchenique, R., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1728–1731.

Der Granat im Akku: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ als Lithium-Festkörperelektrolyt

Reinhard Wagner^a, Daniel Rettenwander^a, Maria E. Maier^a, Günther J. Redhammer^a und Georg Amthauer^a

^aChemie und Physik der Materialien, Universität Salzburg

Leistungsstarke und sichere Energiespeichersysteme sind für technologische Anwendungen von außerordentlicher Bedeutung. Derzeit gelten Lithium-Ionen-Akkus als leistungsfähigstes Konzept, welches hohe gravimetrische und volumetrische Energiedichten bietet. Elektrolyte von kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Akkus enthalten organische Polymere oder aprotische Lösungsmittel, welche etliche Nachteile, wie mangelnde chemische und elektrochemische Stabilität, Leckage und Entflammbarkeit, mit sich bringen. Dadurch kann diese Technologie nicht ihr gesamtes Potential entfalten. [1, 2] In Lithium-Ionen-Akku-Konzepten der nächsten Generation werden daher keramische Lithium-Ionenleiter als Elektrolyte verwendet.

Zu den aussichtsreichsten Lithium-Festkörperelektrolyten zählen granatartige Metalloxide, welche – im Gegensatz zu “gewöhnlichen” Granaten – mehr als drei Li^+ pro Formeleinheit beinhalten. Diese Verbindungen weisen neben einer hohen Li^+ -Leitfähigkeit auch eine ausgezeichnete chemische und elektrochemische Stabilität, speziell gegenüber metallischem Lithium, auf. [2] Innerhalb dieser Gruppe zählt $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) zu den vielversprechendsten Kandidaten. Reines LLZO tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf, einer tetragonalen Tieftemperaturphase (Raumgruppe $I4_1/acd$), und einer kubischen Hochtemperaturphase (Raumgruppe $Ia-3d$). [3, 4] Als Festkörperelektrolyt ist vor allem die kubische Modifikation von Interesse, da diese eine deutlich höhere Li^+ -Leitfähigkeit aufweist (10^{-4} - 10^{-3} S cm^{-1} vs. 10^{-6} S cm^{-1}). [2] Die kubische Modifikation kann durch den Einbau von höhervalenten Kationen stabilisiert werden. Diese Kationen verursachen eine Reduktion des Li-Gehaltes und damit die Bildung von Leerstellen an Li-Positionen, wodurch eine ungeordnete Verteilung der Li-Ionen im Gitter erzielt wird, welche durch die Symmetrierniedrigung die kubische Struktur stabilisiert. Dieser Effekt wurde erstmals durch den unbeabsichtigten Einbau von Al^{3+} erreicht. [5, 6] weitere Untersuchungen zeigten, dass auch andere Kationen zur Stabilisierung der kubischen Struktur geeignet sind, darunter auch Ga^{3+} [7]. Ga-stabilisierter LLZO weist eine Li^+ -Leitfähigkeit von 1.3 mS cm^{-1} (bei 293 K) auf, welche somit doppelt so hoch wie jene von Al-stabilisiertem LLZO ist. [8] Die Ursache für die höhere Leitfähigkeit von Ga-stabilisiertem LLZO ist noch nicht komplett geklärt. Von uns durchgeführte Einkristall-XRD-Untersuchungen zeigen, dass Ga-stabilisierter LLZO die azentrische kubische Raumgruppe $I-43d$ besitzt. Diese Modifikation wurde für das LLZO-System zum ersten Mal nachgewiesen. Die neuen strukturellen Informationen stellen einen wichtigen Beitrag zum Verständnis dieser Lithium-Festkörperelektrolyte dar.

[1] R. Murugan; V. Thangadurai; W. Weppner, *Angew Chem Int Edit* **2007**, *46*, 7778.

[2] V. Thangadurai; S. Narayanan; D. Pinzaru, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 4714.

[3] J. Awaka; N. Kijima; H. Hayakawa; J. Akimoto, *J Solid State Chem* **2009**, *182*, 2046.

[4] J. Awaka; A. Takashima; K. Kataoka; N. Kijima; Y. Idemoto; J. Akimoto, *Chem Lett* **2011**, *40*, 60.

[5] C. A. Geiger; E. Alekseev; B. Lazic; M. Fisch; T. Armbruster; R. Langner; M. Fechtelkord; N. Kim; T. Pettke; W. Weppner, *Inorg Chem* **2011**, *50*, 1089.

[6] H. Buschmann; J. Dolle; S. Berendts; A. Kuhn; P. Bottke; M. Wilkening; P. Heitjans; A. Senyshyn; H. Ehrenberg; A. Lotnyk; V. Duppel; L. Kienle; J. Janek, *Phys Chem Chem Phys* **2011**, *13*, 19378.

[7] D. Rettenwander; C. A. Geiger; M. Tribus; P. Tropper; G. Amthauer, *Inorg Chem* **2014**, *53*, 6264.

[8] C. Bernuy-Lopez; W. Manalastas; J. M. Lopez del Amo; A. Aguadero; F. Aguesse; J. A. Kilner, *Chem Mater* **2014**, *26*, 3610.

Flüssigkeitsabweisende Modifizierung von Siliziumoberflächen

Roland Bittner^a und Helmuth Hoffmann^a

^aInstitut für Angewandte Synthesechemie, Technische Universität Wien

Silizium stellt wohl den wichtigsten Werkstoff der modernen Halbleitertechnologie dar. Neue Verfahren, um das Substrat zu verändern, die potentiell mit bereits bekannten Methoden kombinierbar sind und gleichzeitig das Anwendungsspektrum erweitern, ziehen daher stets großes Interesse auf sich. So auch die Entwicklung von Silizium Nanodrähte. Diese zeichnen sich in erster Linie durch weitaus größere Oberflächen im Vergleich zu massiven Silizium aus, sodass auch die Eigenschaften der Oberfläche die des ganzen Werkstücks dominieren.

Wir widmen unsere Aufmerksamkeit daher in dieser Arbeit der Entwicklung eines einfachen aber gleichzeitig vielseitigen Werkzeugs zur Oberflächenmodifikation von Silizium und nutzen dieses in weiterer Folge um eine flüssigkeitsabweisende Oberfläche zu schaffen.

Die Oberflächenmodifizierung beruht dabei auf einem Azid-terminierten Silan, das lediglich eine Monoschicht bildet, um die Oberflächenstruktur zu erhalten. Anschließend kann dann das Azid Kupfer-katalysiert mit Alkinen geklickt werden. Durch die Verwendung von zwei separaten Verbindungen muss die Monoschichtbildung lediglich einmal detailliert untersucht werden und, für verschiedene Alkine, muss nur die wesentlich einfachere Klickreaktion neu optimiert werden. Dadurch erhält man mit relativ wenig Aufwand eine breite Palette an verschiedenen kovalent gebundenen Modifikationen.

Unsere erste Anwendung dieser Methode hat zum Ziel flüssigkeitsabweisende Oberflächen herzustellen. Die Benetzbarkeit wird allgemein von der Oberflächenenergie und der Struktur des Substrats bestimmt. Dabei gilt je niedriger die Oberflächenenergie, desto schlechter wird das plane Substrat benetzt und je rauer, desto extremer wird der Kontaktwinkel, sodass ein schlecht benetzbares planes Substrat noch schlechter benetzbar wird und umgekehrt. Die für unseren Fall also erforderliche niedrige Oberflächenenergie erreichen wir durch das Klicken von polyfluorierten Alkinen. Zur Veränderung der Struktur verwenden wir eine nasschemische Ätzmethode bei der Silber-katalysiert die oberste Siliziumschicht inhomogen aufgelöst wird und so senkrecht stehende Silizium Nanodrähte zurück bleiben.

Die Charakterisierung der so hergestellten Proben erfolgt durch REM-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenstruktur, mittels IR-spektroskopischen und ellipsometrischen Messungen zur Beurteilung von Verlauf und Umsatz der Oberflächenmodifizierung, sowie mittels Kontaktwinkelmessung zur Bestimmung der Benetzungseigenschaften in Bezug auf diverse polare und apolare Flüssigkeiten.

The Synthesis of Mg₂Si Based Materials

Nastaran Hayati-Roodbari^a, Sachin Kinge^b, Nicola Hüsing^a, Raphael J.F. Berger^a,
Michael S. Elsaesser^a

^a Materials Chemistry and Physics, University of Salzburg, 5020 Salzburg, Austria

^b Toyota Motors Company Europe, 2000 Antwerp, Belgium

Magnesium silicide has attracted lots of interests due to its efficient thermoelectric energy conversion properties [1]. Further improvements in thermoelectric materials (higher ZT values) were suggested by Dresselhaus et al. in 1993 by adding nanocrystals to form a composite material [2]. Magnesiothermic reduction of SiO₂ [3] has the potential to be applied for the synthesis of Mg₂Si/MgO nanocomposites.

By increasing the molar ratio of Mg to SiO₂ higher than 4, predominately Mg₂Si is formed with MgO as a byproduct according to:



Furthermore, the addition of pure Si to the educts allows an exact adjustment of the product Vol% of Mg₂Si and MgO up to 65:35.

Structural characterizations were carried out using SEM, XRD and N₂ sorption analysis showing details of the magnesiothermic reduction, e.g. the preservation of the macroscopic morphology of the starting silica source (SBA-15 nanorods), which is shown in Figure 1. In our experiments, we are able to control the morphology of the products by the heating rate, holding temperature and selection of the silica source.

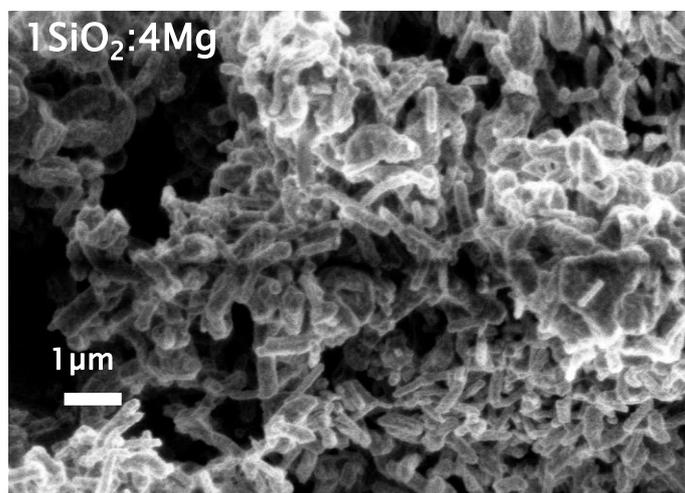


Figure 1-Composite material of Mg₂Si and MgO with rod-like morphology.

[1] Kogut, I.; Record, M. C. *Thin Solid Films* 2012, 522, 149.

[2] Hicks, L. D.; Dresselhaus, M. S. *Physical Review B* 1993, 47, 16631.

[3] Banerjee, H. D.; Sen, S.; Acharya, H. N. *Materials Science and Engineering* 1982, 52, 173.

Synthese eines stabilisierten Bismutvanadats über Vanadyl-angereicherte Zeolithe

Gabriel J. Partl, Gerda Fuhrmann, Hubert Huppertz und Herwig Schottenberger

Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, Innrain 80-82, A-6020 Innsbruck, Österreich

Bismutvanadat ist ein intensiv gelber Feststoff, der bereits seit etwa vierzig Jahren als anorganisches Pigment verwendet wird. Aufgrund der exzellenten koloristischen Eigenschaften, hohen Farbstärke, guten Licht- und Wetterechtheit, hohen chemischen Stabilität und guten Umweltverträglichkeit von Bismutvanadat hat es sich zu einem der populärsten und meistverwendeten kommerziellen Gelbpigmente entwickelt [1].

Weitere Einsatzgebiete von Bismutvanadat umfassen beispielsweise dessen Verwendung als Photokatalysator zur Wasserspaltung [2] oder für die Zerstörung organischer Problemstoffe wie Methylorange [3] bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Um die thermische Stabilität von Bismutvanadat und dessen Widerstandsfähigkeit gegenüber SO_2 und basischen Bedingungen zu erhöhen, kann dieses in Silica enkapsuliert werden. Solche Komposite werden bereits unter verschiedenen Markennamen wie etwa Vanadur[®]Plus vertrieben.

Unser Ansatz zur Stabilisierung von Bismutvanadat besteht aus einem zweistufigen Prozess: zuerst erfolgt das Einbringen von Vanadylkationen in Zeolith X oder Y durch eine wässrige Metathesereaktion; anschließend wird der getrocknete, Vanadyl-angereicherte Zeolith in Anwesenheit von NaBiO_3 oder Bi_2O_5 kalziniert.

Die so erzeugten Materialien wurden unter Verwendung von PXRD, Raman- und UV-Vis-Spektroskopie, SEM, XPS und ISS charakterisiert. Hochtemperatur-Thermoanalysen bestätigen die erhöhte Stabilität dieses neuartigen keramischen Verbundmaterials.

[1] G. Buxbaum, G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*, Weinheim (Germany), Wiley-VCH, **2005**.

[2] S. Tokunaga, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4624.

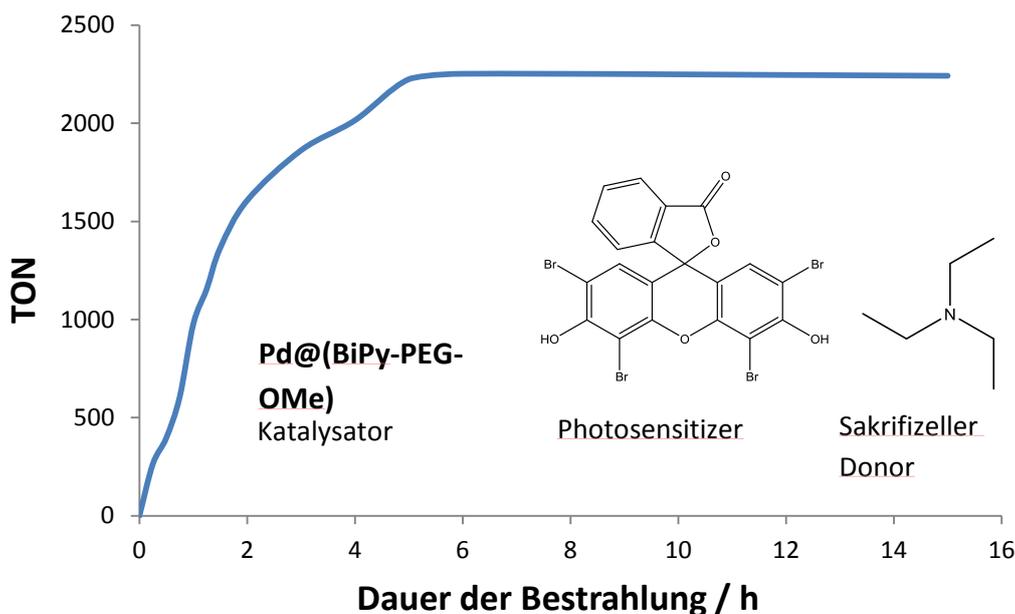
[3] H. B. Li, G. C. Liu, X. C. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 115, 9.

Künstliche Photosynthese - Quo Vadis?

Johannes Prock^a, Peter Brüggeller^a

^aInstitut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Leopold Franzens
Universität Innsbruck

Die Produktion von Wasserstoff aus Wasser durch die künstliche Photosynthese ist ein relativ junges, sehr vielversprechendes Forschungsgebiet. Ob die homogene oder heterogene Katalyse zum Ziel führt ist bislang noch unbekannt ^[1]. Auch wenn viel Aufwand betrieben wird um Systeme zu entwickeln, welche nicht auf seltenen Edelmetallen basieren, sollten dennoch „klassische“ Metalle zur Katalyse, wie Palladium nicht außer Acht gelassen werden. In vielen großtechnischen Bereichen sind auf seltenen Metallen basierende Katalysatoren, trotz ihres hohen Preises, noch immer erste Wahl, da sie durch ihre hohe Aktivität die beste Wahl sind.



Wir haben einen neuen in Wasser als Kolloid vorliegenden Pd-Katalysator, welcher ursprünglich zur Hydrierung von Nitrilen entwickelt, getestet und dabei vielversprechende Ergebnisse erhalten ^[2]. Neben der hohen Aktivität zeichnet sich dieses System, welches gewissermaßen eine Brücke zwischen homogener und heterogener Katalyse schlägt, dadurch aus, dass im Gegensatz zu vielen anderen Systemen neben Wasser kein anderes Lösungsmittel benötigt wird.

[1] Chem. Soc. Rev. (2013), 42, 2338

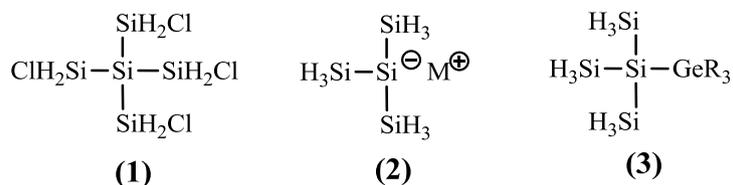
[2] Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 410 (2015) 26-33

Funktionalisierung höherer Hydrosilane

Harald Stueger^a, Viktor-Stavros Christopoulos^a

^aInstitut für Anorganische Chemie, Technische Universität Graz, Stremayergasse 9,
A-8010 Graz, e-mail: harald.stueger@tugraz.at

Obwohl Hydrosilanoligomere Si_nH_m ($n > 3$) mit linearen, verzweigten oder cyclischen Strukturen schon seit über 40 Jahren bekannt sind, blieb deren Chemie dennoch nahezu unerforscht, was hauptsächlich auf die limitierte Zugänglichkeit und die ungünstigen Eigenschaften dieser Stoffklasse zurückzuführen ist. Seit neuestem wurde jedoch herausgefunden, dass Cyclopolysilane Si_nH_{2n} ($n = 5, 6$) als Grundstoffe für die Flüssigphasenabscheidung von Siliziumschichten verwendet werden können, was eine beträchtliche Reduktion der Herstellungskosten bedeutet [1]. Dieser Beitrag beschreibt die Möglichkeiten von Neopentasilan (H_3Si)₄Si hinsichtlich der Verwendung als Grundstoff für die Siliziumflüssigphasenabscheidung. Insbesondere werden neuartige Methoden zur Funktionalisierung von Neopentasilan aufgezeigt, mit dem Hauptaugenmerk auf eine mögliche Herstellung von dotierten Einkomponentenprecursoren für dotierte Siliziumschichten. Als Beispiele dafür dienen die Reaktionen des Neopentasilans mit SnCl_4 zu Tetrachlorneopentasilan (**1**) [2a] oder mit Basen wie *t*-BuOM ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) und MeLi zu Alkalimetallsilaniden (H_3Si)₃SiM (**2**) [2b] ohne Abbau des Si-Si Grundgerüsts. Speziell Verbindungen des Typs **2** sind exzellente Edukte für die Synthese weiterer Derivate einschließlich verzweigter Germasilanhydride (**3**).



$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{R} = \text{alkyl}, \text{aryl}$

[1] a) *Solution Processing of Inorganic Materials*; Mitzi, D. B., Ed.; Wiley: Hoboken, 2009. b) Habas, S. E.; Platt, H. A. S.; van Hest, M. F. A. M.; Ginley, D. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6571.

[2] a) Stueger, H.; Mitterfellner, T.; Fischer, R.; Walkner, C.; Patz, M.; Wieber, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6173.
b) Stueger, H.; Mitterfellner, T.; Fischer, R.; Walkner, C.; Patz, M.; Wieber, S. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7662.

Hierarchically Organized and Anisotropic Porous Silica Monoliths

F. Putz^a, M. S. Elsässer^a, C. Balzer^b, G. Reichenauer^b, R. Morak^c, O. Paris^c, N. Hüsing^a

^aMaterials Chemistry, Paris Lodron University of Salzburg, 5020 Salzburg, Austria

^bBavarian Center for Applied Energy Research, 97074 Wuerzburg, Germany

^cInstitute of Physics, Montanuniversität Leoben, 8700 Leoben, Austria

In the last years, significant research was devoted to the synthesis of hierarchical materials with structures that exhibit interconnected pores on different length scales from micro- (<2 nm), meso- (2-50 nm), to macropores (>50 nm) [1]. A simultaneous control over pore sizes from Angstrom to micrometers, pore shape as well as spatial distribution potentially enables the fabrication of hierarchical porous structures exhibiting novel properties and multiple functions. In this context, anisotropic structures are of fundamental importance for e.g. chemical, physical and especially mechanical properties. Possible applications as artificial mechanosensors or actuators can be derived from similar structures in biological materials [2].

Starting from the already demonstrated synthesis protocols using glycolated silanes towards hierarchically organized silica monoliths with anisotropic mesoporosity and isotropic macroporosity [1], different approaches have been applied to control the orientation of the macroporous network during gelation. Monolithic materials with a preferential orientation of the macroporous network comprising anisotropic mesoporosity have been obtained (Figure 1). The dependence of the final material structure on the processing parameters has been investigated in detail with comprehensive characterization by scanning electron microscopy, small angle X-ray scattering (SAXS) and N₂ sorption. In addition to these standard analytical techniques, we present experimental results of the sorption-induced deformation on different length scales of the well-defined hierarchically organized porous network using *in-situ* SAXS and *in-situ* dilatometry [3].

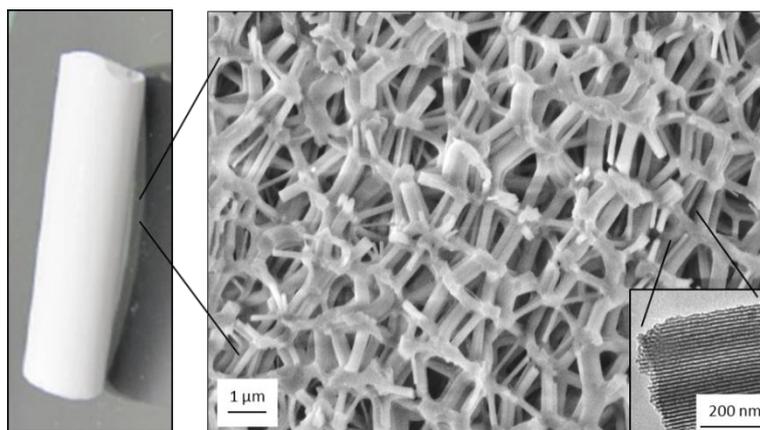


Figure 1. Silica monoliths (photograph) with a preferential alignment of the macroporous network (SEM image) comprising hexagonally arranged mesopores (inserted TEM image)

[1] S. Hartmann, D. Brandhuber, N. Hüsing, *Acc. Chem. Res.* **40**, 885 (2007).

[2] P. Fratzl, F. G. Barth, *Nature* 462.7272: 442-448 (2009).

[3] C. Balzer, R. Morak, M. Erko, C. Triantafillidis, N. Hüsing, G. Reichenauer, O. Paris, *Z. Physik. Chem.* (2015).

Seltenerd-Orthoferrite als Rotpigmente?

Lucas Petschnig^a, Gerda Fuhrmann^a, Daniel Schildhammer^a, Herwig Schottenberger^a und Hubert Huppertz^a

^aInstitut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, Innrain 80-82, 6020 Innsbruck, Österreich

Anorganische Pigmente sind aufgrund ihrer chemischen und thermischen Stabilität, die im Gegensatz zu organischen Pigmenten deutlich höher ist, für eine Vielzahl an Anwendungen unerlässlich. So können sie beispielsweise zum Färben von Beton, Kunststoff, Textilien und Tinte verwendet werden. Außerdem eignen sie sich für Hochtemperaturanwendungen in Keramiken, Emailen und Gläsern. Viele bunte Farbstoffe basieren jedoch auf Verbindungen die toxische oder umweltproblematische Elemente wie Cadmium, Cobalt oder Nickel enthalten.

Deshalb wurden zahlreiche Systeme auf ihre Eignung als Pigment getestet. Neben den Aspekten der Stabilität und der ökologischen Verträglichkeit ist es vor allem wichtig, hervorragende kolorimetrische Eigenschaften zu vertretbaren ökonomischen Bedingungen zu erreichen. Der Fokus zahlreicher Untersuchungen ist auf die Entwicklung roter Pigmente mit guten Farbwerten gerichtet, da unter Berücksichtigung der genannten Anforderungen keine entsprechenden Verbindungen existieren.

Seltenerd-Orthoferrite wurden in den letzten Jahren als potentielle Rotpigmente diskutiert [1, 2]. Mit der allgemeinen Zusammensetzung LnFeO_3 (Ln = Lanthanoid) kristallisieren sie im Perowskit-Strukturtyp, welcher einen vielfältigen Chemismus zulässt. In diesem Beitrag berichten wir über die Arbeiten die zur Optimierung der Farbeigenschaften dieser Verbindung führen sollen. Hergestellt wurden die Pigmente über verschiedene Methoden der Festkörperchemie. Die Verbesserung der Farbwerte soll durch die Variation der Syntheseparameter wie beispielsweise Zusammensetzung, Heizprogramm oder durch den Einsatz von verschiedenen Flussmitteln gelingen. Die kolorimetrische Analyse erfolgte über UV-Vis Spektrometrie, die strukturelle Analyse wurde mittels Röntgenbeugung durchgeführt.

[1] Ž. Dohnalová, P. Šulcová, M. Trojan, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *91*, 559.

[2] J. D. Cunha, D. M. A. Melo, A. E. Martinelli, M. A. F. Melo, I. Maia, S. D. Cunha, *Dyes Pigments* **2005**, *65*, 11.

Biomimetic Tungsten Alkyne-Complexes relevant to *Acetylene Hydratase*

Lydia M. Peschel, Ferdinand Belaj, Nadia C. Mösch-Zanetti

University of Graz, Institute of Chemistry
Schubertstraße 1, 8010 Graz, Austria

lydia.peschel@uni-graz.at

Roughly a third of all known enzymes depends on metal ions for functionality. Of these only a handful uses tungsten, the heaviest metal in biology. *Acetylene Hydratase* (AH) is unique among Mo- and W-dependent enzymes, as it features the structural motives of a redox enzyme, but nonetheless AH catalyzes the net-hydration reaction of acetylene to acetaldehyde. Enzymes are characterized by structural complexity, therefore biomimetic modeling chemistry has been used to further the understanding of their structural and mechanistic features. The modeling chemistry of AH is still scarce. Only one example of a structural, yet functional model has been described in literature.[1]

Synthesis and characterization of new structural model complexes for AH are presented. The W(II) and W(IV) centers are stabilized using a biomimetic thiophenyl-oxazoline S,N- donor ligand termed S-Phoz. Alkynes, including acetylene, coordinate cleanly to the W(II) center forming monocarbonyl complexes. The latter react with N-oxides to yield the corresponding W-oxo-alkyne complexes in the biologically relevant +IV state. During the synthesis an interesting series of ligand rearrangements has been observed indicating the high flexibility and adaptability of the used system. The featured ethyne complexes are extremely rare from a synthetic and structural point of view as very little is known about W–C₂H₂ adducts. Upon exposure to light, the system can release C₂H₂ from its coordination sphere, which is re-activated under light-exclusion, making this the first fully characterized system for the reversible activation of acetylene. [2, 3]

The results presented highlight a simple, yet versatile strategy for the synthesis of biomimetic tungsten-alkyne complexes and their potential application in the catalytic hydration of alkynes.

[1] J. Yadav, S. K. Das, S. Sarkar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4315–4316.

[2] L. M. Peschel, J. A. Schachner, C. H. Sala, F. Belaj, N. C. Mösch-Zanetti, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1559–1567.

[3] L. M. Peschel, F. Belaj, N.C. Mösch-Zanetti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13018- 13021.

Schwermetallextraktion mithilfe von in Hohlfasern immobilisierten auf Aliquat[®] 336 und Cyphos[®] IL 101 basierenden ionischen Flüssigkeiten

Philip Pirkwieser^a, José A. López López^b, Raphlin Leyma^a, Regina Krachler^a, Wolfgang Kandioller^a, Bernhard K. Keppler^a und Franz Jirsa^a

^aInstitut für anorganische Chemie, Universität Wien

^bInstitut für analytische Chemie, Universität Cádiz

Die Schwermetallbelastung von Gewässern aufgrund des Eintrags aus anthropogenen Quellen stellt weltweit ein großes Umweltproblem dar. Folglich werden neue, erfolgreiche Methoden zur besseren Analyse und Entfernung ebendieser benötigt. Ionische Flüssigkeiten konnten bereits erfolgreich als Alternative zu traditionellen Extraktionsmitteln eingesetzt werden, wobei sich zur Entfernung von Metallen aus wässrigen Lösungen vor allem sogenannte „Task specific ionic liquids“ („anwendungsspezifische ionische Flüssigkeiten“, TSIL) eignen. Durch kovalente Bindungen der Kationen und Anionen mit funktionellen Gruppen wird hierbei die Affinität zum gewünschten Metall erhöht und es lassen sich somit speziell für die gewünschte Anwendung geeignete ionische Flüssigkeiten herstellen. Ein großes Problem vieler TSIL, welches ihren Einsatz stark beeinträchtigt, ist jedoch ihr teilweise starkes Leaching in die wässrige Phase. Die Immobilisierung von TSIL ist eine mögliche Umgehung dieser Problematik. Die hier vorgestellte Methode der Immobilisierung besteht dabei aus dem Einschluss der IL in Hohlfasern aus Polypropylen, deren Poren es erlauben, Metallionen aus wässrigen Lösungen in die IL diffundieren zu lassen, ohne ein starkes Leaching der IL in die wässrige Phase zu ermöglichen. Ziel war es somit, Hohlfasern mit ausgewählten ionischen Flüssigkeiten zu füllen und ihre Extraktionseffizienz von umwelttoxisch relevanten Metallen und das Leaching der ILs in die wässrige Phase zu untersuchen. Die quantitative Analyse der Metalle erfolgte dabei durch Flammen- sowie Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie. Das Leaching der Flüssigkeiten in die wässrige Phase während der Extraktion wurde durch die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes (TOC/DOC) mittels eines TOC-Analyzers ermittelt. Für die Extraktionsversuche wurden folgende ionische Flüssigkeiten verwendet: Tricaprylylmethylammoniumchlorid (Aliquat 336[®], Sigma-Aldrich), Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat ([A336][TS]), Tricaprylylmethylammonium-2-(Methylthio)benzoat ([A336][MTBA]), Trihexyltetradecylphosphoniumsalicylat ([C101][Sal]) und Trihexyltetradecylphosphoniumanthranilat ([C101][Ant]). Die sieben Schwermetalle Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, und Pt wurden mithilfe der ionischen Flüssigkeiten aus wässrigen Lösungen extrahiert, sowie die Auswirkungen von Parametern wie Extraktionszeit, pH-Wert und Anwesenheit konkurrierender, in natürlichen Gewässern vorkommenden Ionen wie Mg²⁺ und Ca²⁺ auf die Extraktionseffizienz untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einschluss der IL in Hohlfasern im Vergleich zu flüssig-flüssig Extraktionen zur gewünschten Verringerung des Leachings führt und gleichzeitig ebenfalls eine erfolgreiche Extraktion gewährleistet wird. Für jedes Metall konnte mindestens eine ionische Flüssigkeit gefunden werden, welche sich durch eine sehr gute Extraktionseffizienz auch bei Anwesenheit von Fremdionen in künstlichen Trinkwasserproben auszeichnet. Die auf Aliquat[®] 336 mit Thiosalicylat als Anion basierende ionische Flüssigkeit [A336][TS] ist zum Beispiel dazu geeignet, Cadmium, Kupfer, Blei, Nickel und Chrom aus Proben mit deionisiertem sowie aus künstlichem Trinkwasser bei gleichzeitig starker Verringerung des Leachings sowie relativ kurzer Extraktionszeit zu entfernen.

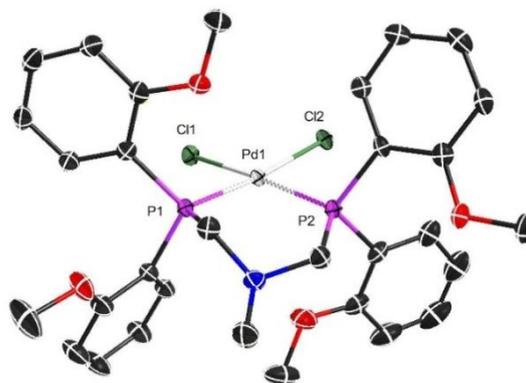
Künstliche Photosynthese durch Katalysatoren mit Proton-Relay-Liganden

Viertl Wolfgang^a, Christof Strabler^a, Richard Pehn^a, Johannes Prock^a und Peter Brüggeller^a

^aInstitut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Universität Innsbruck, 6020 Innsbruck, Österreich

Das 2014 vom Weltklimarat geforderte[1] und vergangenes Jahr auf der UN-Klimakonferenz in Paris beschlossene Ziel, die globale Erwärmung unter 2,0 °C zu halten, zeigt abermals die Wichtigkeit von erneuerbaren Energien. Um in Zukunft erneuerbare Energieträger, wie Wasserstoff, wirtschaftlich via künstlicher Photosynthese herstellen zu können, steigen die Anforderungen an photokatalytische Materialien. Höhere Stabilität sowie Effizienz und niedrigere Kosten werden angestrebt.

Um diesen Zielen näher zu kommen, wurden von DuBois inspirierte[2,3,4], dennoch neuartige Liganden $\{(P^{2-MeOPh}C)N^R, (P^{2-MeOPh}C)_2N^R\}$ synthetisiert. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Herstellung einer Proton-Relay-Funktion gelegt. Durch Amingruppen soll die Effizienz von wasserreduzierenden Katalysatoren gesteigert werden[2,3,4]. Die Struktur des Liganden $(P^{2-MeOPh}C)_2N^{Me}$ konnte sowohl mittels NMR- als auch Röntgenstrukturanalyse als Komplex nachgewiesen und vollständig aufgeklärt werden. In weiterer Folge wurden verschiedene Metallkomplexe synthetisiert. Dabei wurde versucht homoleptische und heteroleptische Katalysatoren herzustellen. Im Sinne einer kostengünstigen Lösung wurde Pd^{II} , welches mit Diphosphanen katalytisch sehr aktiv sein kann[5], durch Ni^{II} ersetzt. Weiters wurden Bestrahlungsexperimente mit anschließender Wasserstoffmessung durch einen Gaschromatographen durchgeführt, um Lebensdauer und Effizienz quantitativ zu ermitteln. Dabei kamen sowohl diverse Chromophor-Katalysator-Donor-Kombinationen, Konzentrationsverhältnisse, Bestrahlungsquellen und auch pH-Werte zum Tragen. Es konnte im Zuge dessen eine Turn-Over-Number bezüglich eingesetzter Katalysatormenge von über 600 erreicht werden.



- [1] IEA. *World Energy Report: Zusammenfassung German translation*, 2014.
- [2] Yang, J. Y.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *MRS Bull.* **2011**, 36 (01), 39–47.
- [3] Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *Science (New York, N.Y.)* **2011**, 333 (6044), 863–866.
- [4] O'Hagan, M.; Ho, M.-H.; Yang, J. Y.; Appel, A. M.; Rakowski DuBois, M.; Raugei, S.; Shaw, W. J.; DuBois, D. L.; Bullock, R. M. *Journal of the American Chemical Society.* **2012**, 134 (47), 19409–19424.
- [5] Prock, J.; Strabler, C.; Viertl, W.; Kopacka, H.; Obendorf, D.; Müller, T.; Tordin, E.; Salzl, S.; Knör, G.; Mauro, M.; Cola, L. de; Brüggeller, P. *Dalton transacti*

Heterobimetallische Komplexe des Urans mit späten Übergangsmetallen

Johann A. Hlina^{a,b}, James R. Pankhurst^a, Nikolas Kaltsoyannis^c und Polly Arnold^a

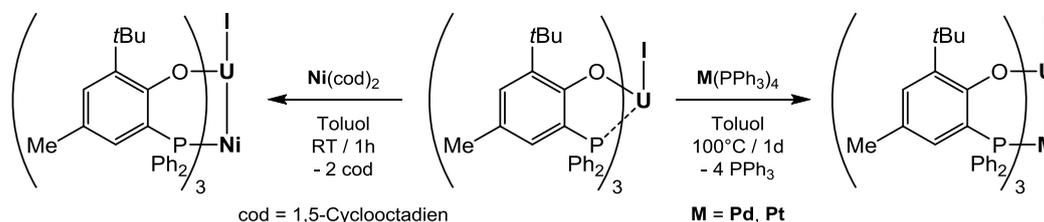
^aEaStCHEM School of Chemistry, University of Edinburgh

^bInstitut für anorganische Chemie, Technische Universität Graz

^cSchool of Chemistry, University of Nottingham

Die Chemie heterobi- und multimetallischer Komplexe wurde in den letzten Jahren verstärkt hinsichtlich möglicher kooperativer und synergistischer Effekte untersucht.¹ Hierbei sind vor allem die katalytischen Eigenschaften solcher Verbindungen von Interesse.¹⁻³ Während der Fokus auf Kombinationen von verschiedenen Übergangsmetallen liegt, erfuhren Komplexe welche d-Block Metalle mit f-Elementen kombinieren weitaus weniger Aufmerksamkeit.⁴

Im Rahmen unserer Arbeit konnten wir heterobimetallische Komplexe des Urans mit Übergangsmetallen der Gruppen 9 bis 11 untersuchen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Natur der Wechselwirkung zwischen den beiden Metallen. Die Verwendung eines *o*-Diphenylphosphan-substituierten Aryloxid-Liganden ermöglicht es ein spätes Übergangsmetall in die Koordinationssphäre des Urans zu platzieren. Dadurch gelang erstmals die Untersuchung der intermetallischen Bindung des Urans mit sämtlichen Metallen einer Nebengruppe (Schema 1).



Schema 1: Darstellung von heterobimetallischen Uran-Gruppe 10 Metall Komplexen

[1] P. Buchwalter, J. Rosé, P. Braunstein, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 28-126.

[2] L. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2658-2678.

[3] B. G. Cooper, J. W. Napoline, C. M. Thomas, *Cat. Rev.*, **2012**, *54*, 1-40.

[4] B. Oelkers, M. V. Butovskii, R. Kempe, *Chem. – Eur. J.*, **2012**, *18*, 13566-13579.

Partielle isotherme Schnitte und neue Verbindungen im ternären System Al–Fe–Ge

Gabriel R. Reisinger^a, Herta S. Effenberger^b und Klaus W. Richter^a

^aInstitut für Anorganische Chemie – funktionelle Materialien, Universität Wien,
Währingerstraße 42, 1090 Wien, Austria

^bInstitut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstraße 14, 1090 Wien,
Austria

Eine explorative Untersuchung, des bisher nicht untersuchten eisenarmen Teils im ternären Phasendiagramms Al-Fe-Ge, wurde auf Basis von Ergebnissen aus dem bekannten System Al-Fe-Si, welches zwölf intermetallische ternäre Phasen enthält, durchgeführt. Anhand der experimentellen Daten von Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse, wurden zwei isotherme Schnitte, bei 400 °C und 800 °C, erstellt. Eine erhebliche ternäre Löslichkeit aller binären Verbindungen wurde, ebenso wie eine Stabilisierung der Phase FeGe ($P2_13$, $cP8$, FeSi Typ) hin zu höheren Temperaturen, festgestellt. Zumindest acht neue ternäre Verbindungen konnten bisher in diesem System gefunden werden, von welchen fünf durch Röntgen-Einkristalldiffraktometrie und eine Röntgen-Pulverdiffraktometrie strukturell charakterisiert wurden. Die Kristallstrukturen Al_3FeGe_2 ($\tau 1$) ($I4/mcm$, $tI24$, Ga_5Pd Typ) und AlFeGe ($\tau 2$) ($Fddd$, $oF48$, CuMg_2 Typ), weisen einen strukturellen Zusammenhang mit der binären Verbindung FeGe_2 auf. Die Phase AlFeGe kommt in zwei Modifikationen, ($\tau 2$) ($Fddd$, $oF48$, CuMg_2 Typ) und ($\tau 5$) ($I4/mmm$, $tI12$, La_2Sb Typ) vor. Für die Phase $\text{Al}_8\text{Fe}_9\text{Ge}_4$ ($\tau 3$) ($C2/m$, $mS42$, Fe_3Ge_4 Typ), konnte ebenso wie im Fall von $\text{Al}_{2.98}\text{Fe}_{11.59}\text{Ge}_{7.47}$ ($\tau 4$) ($Cmc2_1$, $oC180$, neuer Typ), ein strukturellen Zusammenhang mit der binären Verbindung Fe_6Ge_5 gefunden werden. Auch die Kristallstruktur von $\text{Al}_{8.08}\text{Fe}_2\text{Ge}_{2.52}$ ($\tau 7$) ($Cmce$, $oC84$, neuer Typ) wurde gelöst, jedoch ist die Fragestellung bezüglich möglicher Überstrukturen, wie im Fall der nahe verwandten Verbindung $\text{Al}_{4.5}\text{FeSi}$ [1], noch ungeklärt. Aufgrund der unmittelbaren Nachbarschaft, sowie der bisher nur wenig zufriedenstellenden Qualität von hergestellten Einkristallen, liegen bisher keine Ergebnisse zu den Phasen $\tau 6$ und $\tau 8$ vor. Für einige der oben genannten Verbindungen, wurden große Löslichkeiten bei konstantem Eisengehalt beobachtet. Diese wird vornehmlich nur durch Substitution von Aluminium und Germanium hervorgerufen. Die Gitterparameter folgen in den meisten Fällen der Vegard'schen Regel.

[1] Hansen, V., et al., beta- $\text{Al}_{4.5}\text{FeSi}$: A combined synchrotron powder diffraction, electron diffraction, high-resolution electron microscopy and single-crystal X-ray diffraction study of a faulted structure. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 1998. **54**: p. 351-357.

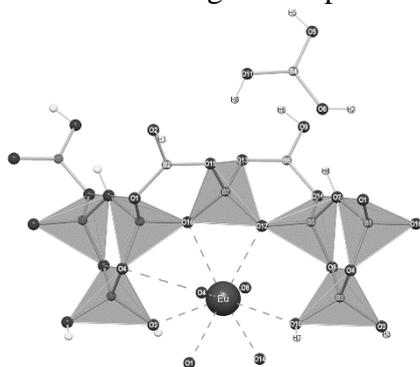
Eu[B₆O₈(OH)₅] · H₃BO₃ – ein fluoreszierendes Borsäure Addukt

Teresa S. Ortner^a, Michael Schauerl^a, Klaus Wurst^a, Clivia Hejny^b, und Hubert Huppertz^a

^a Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, Innrain 80-82, A-6020 Innsbruck

^b Institut für Mineralogie und Petrographie, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck

Seit die Hydrothermalsynthese aus der Mineralogie [1, 2] und aus dem Bereich der reinen Kristallzucht [3, 4] Einzug in die präparative Festkörperchemie gefunden hat, dient sie als eine der einfachsten und effektivsten Methoden zur Feststoffsynthese. Zahllose neue Verbindungen wurden auf diesem Weg hergestellt, so auch alle bisher bekannten, wasserstoffhaltigen Europiumborate [5-9].



Das neue Europiumborat Eu[B₆O₈(OH)₅] · H₃BO₃ (im Bild links die asymmetrische Einheit) wurde mittels Hydrothermalsynthese aus Europiumnitrathydrat und Borsäure hergestellt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen, zentrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle und den Gitterparametern $a = 681.59(3)$, $b = 714.17(3)$, $c = 1271.88(6)$ pm, $\alpha = 96.02(1)$, $\beta = 98.60(1)$, $\gamma = 101.73(1)^\circ$. Eu[B₆O₈(OH)₅] · H₃BO₃ bildet einen neuartigen Strukturtyp aus BO₄ Tetraedern und trigonal-

planaren BO₃ Gruppen. Die Boratgruppen sind sowohl terminal als auch an verknüpfenden Positionen protoniert, wodurch Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht werden. Zwischen den Boratschichten wird Eu[B₆O₈(OH)₅] · H₃BO₃ durch freie Borsäure Gruppen und deren H-Brücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbrückt. In Kanälen entlang [110] befinden sich 8+1-fach koordinierte Eu³⁺ Kationen, die durch UV-Licht zur Fluoreszenz anregbar sind. Sowohl über die Synthese als auch die Charakterisierungen mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie, durch DFT Berechnungen gestützte IR und Raman Spektroskopie, sowie Fluoreszenzeigenschaften des neuen Europiumborats wird berichtet.

- [1] P. Niggli, Z. Anorg. Chem. 84 (1914) 31-55.
 [2] W. J. Mooler, J. Koenigsberger, Z. Anorg. Allg. Chem. 104 (1918) 1-26.
 [3] G. T. Kohman, N. J. Summit, U.S. Patent 2,895,812, 1959.
 [4] L. N. Demianets, A. N. Lobachev, Krist. Tech. 14 (1979) 509-525.
 [5] L. Li, X. Jin, G. Li, Y. Wang, F. Liao, G. Yao, J. Lin, Chem. Mat. 15 (2003) 2253-2260.
 [6] L. Li, P. Lu, Y. Wang, X. Jin, G. Li, Y. Wang, L. You, J. Lin, Chem. Mat. 14 (2002) 4963-4968.
 [7] R. Cong, T. Yang, Z. Wang, J. Sun, F. Liao, Y. Wang, J. Lin, Inorg. Chem. 50 (2011) 1767-1774.
 [8] M. J. Polinski, J. N. Cross, E. M. Villa, J. Lin, E. V. Alekseev, W. Depmeier, T. E. Albrecht-Schmitt, Inorg. Chem. 52 (2013) 8099-8105.
 [9] T. G. Parker, A. L. Chown, A. Beehler, D. Pubbi, J. N. Cross, T. E. Albrecht-Schmitt, Inorg. Chem. 54 (2015) 570-575.

Synthesis and Characterization of Tetrakisacylgermanes

Mario Leypold, Judith Radebner, Michael Hass, Ana Torvisco and Harald Stueger

Institute of Inorganic Chemistry, Graz University of Technology, Graz, Austria

Recently, acylgermanes and chemically related species attracted considerable attention due to possible applications as photoinitiators or sources for germanium centered radicals [1]. For this purpose, we developed a novel and general approach towards the formation of these substances including the previously unknown tetrakisacylgermanes **3** by employing germyl anion **2** as a central intermediate (Figure 1).

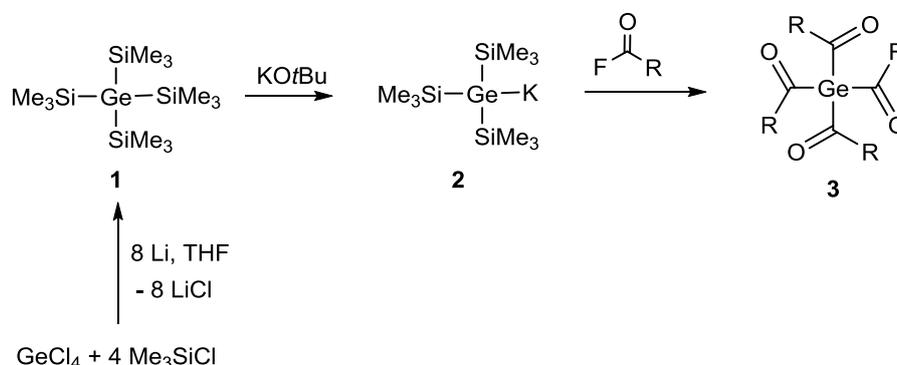


Figure 1: General approach for the step-economical formation of tetrakisacylgermanes **3**.

NMR-spectroscopy in combination with single crystal X-ray diffraction allowed full characterization of all prepared compounds, while UV-Vis spectroscopy revealed absorption maxima in the range of 400 nm. In this context, electronical and structural tuning of organic substituents induced bathochromic shifts as well as an increase in extinction coefficients, which are perfectly in consistence with performed TD-DFT calculations. These results paired with new computational insights will further support the exploration of tetrakisacylgermanes **3** as novel photoinitiators on the basis of relatively stable germanium centered radicals.

[1] a) Neshchadin, D.; Rosspeintner, A.; Griesser, M.; Lang, B.; Mosquera-Vazquez, S.; Vauthey, E.; Gorelik, V.; Liska, R.; Hametner, C.; Ganster, B.; Saf, R.; Moszner, N.; Gescheidt, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17314-17321. b) Lalevéé, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 298-303. c) Ganster, B.; Fischer, U. K.; Moszner, N.; Liska, R. *Macromolecules*, **2008**, *41*, 2394-2400.

Eisenkomplexe mit Hydroxamaten als Modellsubstanzen für Huminstoffe: Synthese, Charakterisierung und Algenwachstumsversuche

Ewelina Orłowska^a, Alexander Roller^a, Hubert Wiesinger^a, Franz Jirsa^{a,b}, Regina Krachler^a, Wolfgang Kandioller^{*a}, und Bernhard K. Keppler^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Wien, Währinger Str. 42, A-1090 Vienna, Austria

^b Department of Zoology, University of Johannesburg, Auckland Park, 2006 South Africa

Die Identifizierung von aquatischen Huminstoffen (AHS) als wichtige Transportmittel für Eisen erklärt dessen erhöhte Löslichkeit im natürlichen Meerwasser im Vergleich zu künstlichem.^{1, 2} Neben Siderophoren sind AHS sehr wichtige Eisenchelatoren und stellen bioverfügbares Eisen für die Ökosysteme zur Verfügung.³ Leider erschwert die sehr geringe Konzentration dieser natürlichen Makromoleküle im Meerwasser deren Identifizierung und Charakterisierung.⁴ Aufgrund der Bedeutung dieser natürlichen Eisenchelatoren für Meeresmikroorganismen ist es von großem Interesse, synthetische Substanzen zu finden, die vergleichbare Eigenschaften in Bezug auf Eisenkomplexierung und -transport besitzen, sowie die Fähigkeit zur Bereitstellung von bioverfügbarem Eisen im Meer. Modellsubstanzen mit einer einheitlichen und vereinfachten Struktur ermöglichen ein besseres Verständnis und helfen bei der Charakterisierung von AHS. Nach dem Vergleich der neusten EXAFS Studien⁵ sowie Informationen über die funktionellen Gruppen und Eigenschaften der Huminstoffe^{6,7}, wurden Eisenkomplexe mit Benzoessäurehydroxamaten als vielversprechende Ligandensysteme identifiziert. Eine Serie von monomeren und dimeren Fe(III)-Komplexen mit Hydroxamaten als *O,O*-Chelaten wurde hergestellt und mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie, Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS), Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und für einige Beispiele mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Stabilität der synthetisierten Komplexe in reinem Wasser und Meerwasser wurde über 24 h mit Hilfe von UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die Fähigkeit, Eisen aus den synthetisierten Modellkomplexen freizugeben, wurde mit Algenwachstumsversuchen in *Chlorella salina* und *Diacronema lutheri* evaluiert.

1. X. W. Liu and F. J. Millero, *Mar Chem*, 2002, **77**, 43-54.
2. T. Hiemstra and W. H. van Riemsdijk, *Mar Chem*, 2006, **102**, 181-197.
3. M. Gledhill and K. N. Buck, *Front Microbiol*, 2012, **3**.
4. E. Ibanmi, S. G. Sander, P. W. Boyd, A. R. Bowie and K. A. Hunter, *Deep-Sea Res Pt II*, 2011, **58**, 2113-2125.
5. J. W. J. van Schaik, I. Persson, D. B. Kleja and J. P. Gustafsson, *Environ Sci Technol*, 2008, **42**, 2367-2373.
6. R. L. Wershaw, J. A. Leenheer, R. P. Sperline, Y. A. Song, L. A. Noll, R. L. Melvin and G. P. Rigatti, *Colloid Surface A*, 1995, **96**, 93-104.
7. 44. F. J. Stevenson: *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. 2. Auflage. John Wiley and Sons, New York NY u. a. 1994, ISBN 0-471-59474-1.

Thiopyridazine based copper boratrane chemistry

Stefan Holler^a, Michael Tüchler^a, Ferdinand Belaj^a, Luis F. Veiros^b, Karl Kirchner^c and Nadia C. Mösch-Zanetti^a

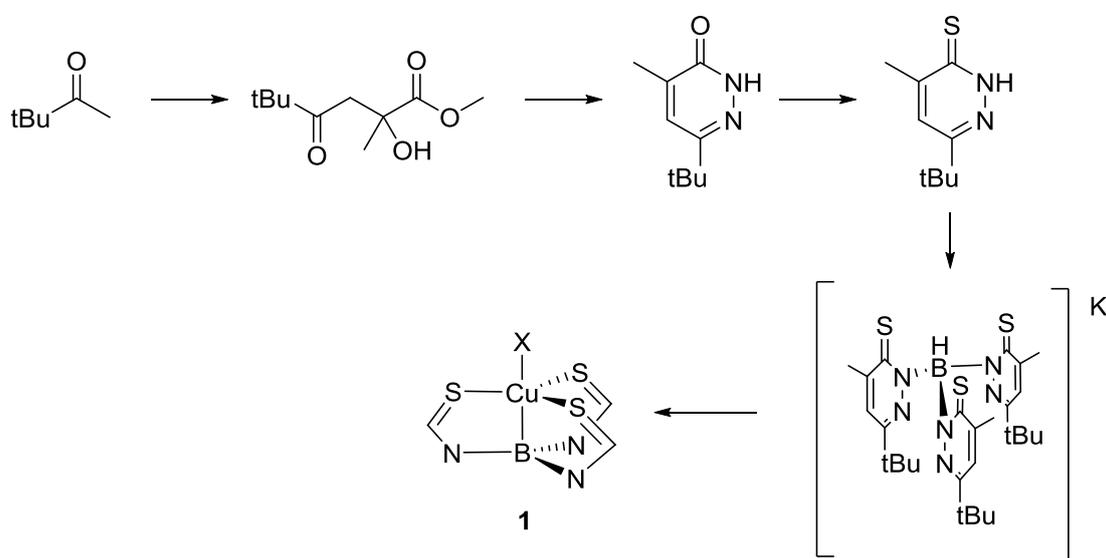
^aInstitute of Chemistry, University of Graz, Austria

^bCentro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal

^cInstitute of Applied Synthetic Chemistry, Vienna University of Technology, Austria

According to the Covalent Bond Classification introduced by Green in 1996 three basic types of ligands exist.^[1] While the vast majority of metal compounds involve electron donation from main-group atoms to metals (X-type and L-type ligands), in complexes with Z-type ligands the metal provides the electrons. Complexes where a boron atom is directly ligated to a metal belong to this latter group. Among them a class of molecules with a cage-like structure that feature M-B bonds, so called boratranes as shown in Scheme 1, have raised significant interest both in basic research as well as in applied chemistry.^{[2][3]}

We have recently begun to explore a boratrane system based on thiopyridazine.^[4] The soft nature of the ligand is interesting as they enable biomimetic modelling of sulfur-rich environments. Previous attempts were hampered by low solubility which was significantly improved by appropriate substitution patterns in the ligand backbone. Here the synthetic procedure of the ortho-methyl derivative is presented together with its coordination behavior towards copper.



Scheme 1: Synthetic overview of ligand and copper boratrane synthesis

[1] M. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 127–148.

[2] A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 859–871.

[3] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84–87.

[4] G. Nuss, G. Saischek, B. N. Harum, M. Volpe, K. Gatterer, F. Belaj, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1991–2001.

Organofunctional polymethylsilsesquioxane aerogels and xerogels

Caroline Ehgartner^a, Andrea Feinle^a und Nicola Hüsing^a

^a Materials Chemistry, Paris Lodron University Salzburg, Hellbrunner Straße 34, 5020 Salzburg, Austria

The synthesis of flexible organic-inorganic silica aerogels based on polymethylsilsesquioxane networks (PMSQ, $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$, Figure 1) has gained considerable interest, due to their exceptional properties, such as high mechanical strength, good elastic recovery, hydrophobicity, high porosity and low density. The superhydrophobic and mechanically stable materials can even be successfully dried under ambient pressure, therefore even broadening their field of application. In the past only trialkoxysilanes with small unreactive functional groups (e.g. methyl) have been employed as sol-gel.

In this work, functional polymethylsilsesquioxane aerogels and xerogels were prepared via a co-condensation approach of methyltrimethoxysilane (MTMS) and further organofunctional alkoxy silanes $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ with reactive functional groups, e.g. $\text{R} = \text{vinyl}$, chloropropyl, etc., aided by a two-step acid-base sol-gel process based on the work of Nakanishi et al.[1] and Rao et al.[2]. The obtained gels are dried at ambient pressure, to give xerogels, and supercritically with carbon dioxide, to yield aerogels. The influence of the variation in the molar ratio of $\text{MTMS}/\text{RSi}(\text{OMe})_3$ has been systematically studied in terms of the gelation behavior and complete/incomplete incorporation of the functional organic group (confirmed by IR-ATR and Raman spectroscopy). Larger functional moieties lead to phase separation and incomplete gelation processes. Subsequent employment of surfactants (nonionic and cationic), and optimization of the trialkoxysilane/methanol ratio can overcome these difficulties and will be discussed in detail. The structure and properties of the organofunctional aerogels and xerogels were analyzed with SEM, nitrogen sorption and thermogravimetry.

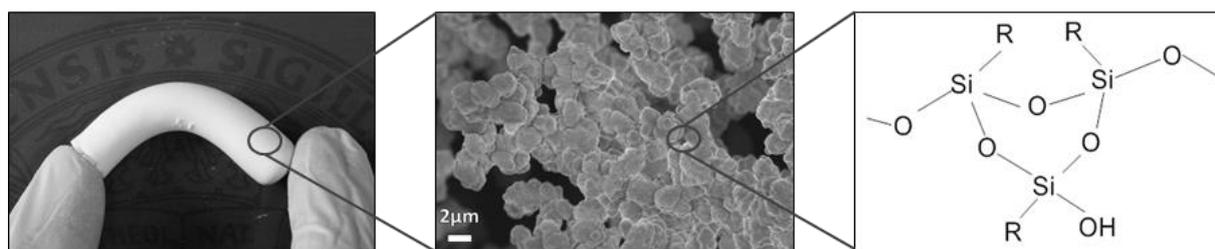


Figure 1: Flexible polymethylsilsesquioxane aerogel (left), that contains large macropores (middle) and consists of random network structure (right)

[1] K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi and T. Hanada, *Advanced Materials*, 19: p. 1589-1593 (2007)

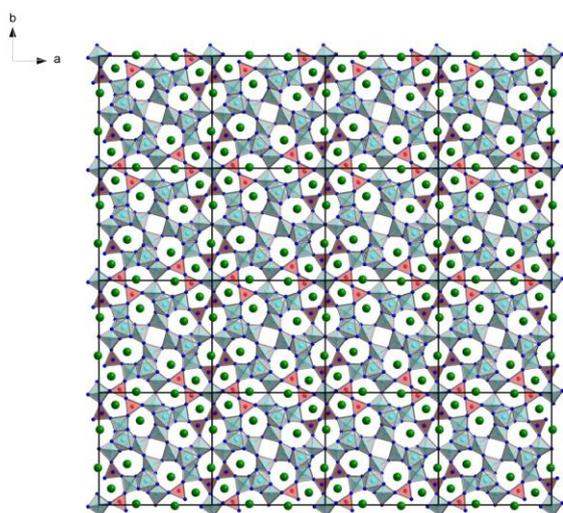
[2] A.V. Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima and G. Pajonk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300: p. 279-285 (2006)

Ein neues azentrisches Borogermanat $\text{Ca}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$

Sebastian Bräuchle^a, Klaus Wurst^a und Hubert Huppertz^a

^a Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck, Innrain 80-82, A-6020 Innsbruck, Austria

Das neue azentrische Calcium-Borogermanat $\text{Ca}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ wurde mittels Hochtemperatur Festkörpersynthese aus den Edukten CaCO_3 , GeO_2 und H_3BO_3 bei 1100 °C synthetisiert. $\text{Ca}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ kristallisiert isotyp zu $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ [1] in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 15.053(8)$, $c = 4.723(2)$ Å, $V = 1070.19(12)$ Å³, $R1 = 0.0181$ und $wR2 = 0.0415$ (alle Daten).



In der Struktur bilden GeO_4 -Tetraeder und GeO_6 -Oktaeder $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]_n$ Ketten, welche über Ecken zu $[\text{Ge}_4\text{O}_{10.5}]_n$ -Schichten mit großen Hohlräumen verbunden sind. Die Poren sind über Ecken mit $[\text{Ge}(\text{B}_2\text{O}_7)_4]^{2-}$ -Einheiten gefüllt und bilden ein $[\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}]^{24-}$ Anionengerüst. Entlang der c -Achse bildet dieses Gerüst Kanäle mit 5-, 6- und 7-Ringen aus, in welchen sich die Ca^{2+} befinden. Mit $\text{Ca}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ konnte die Substanzklasse der Erdalkalimetall-Borogermanate erweitert werden. Einige

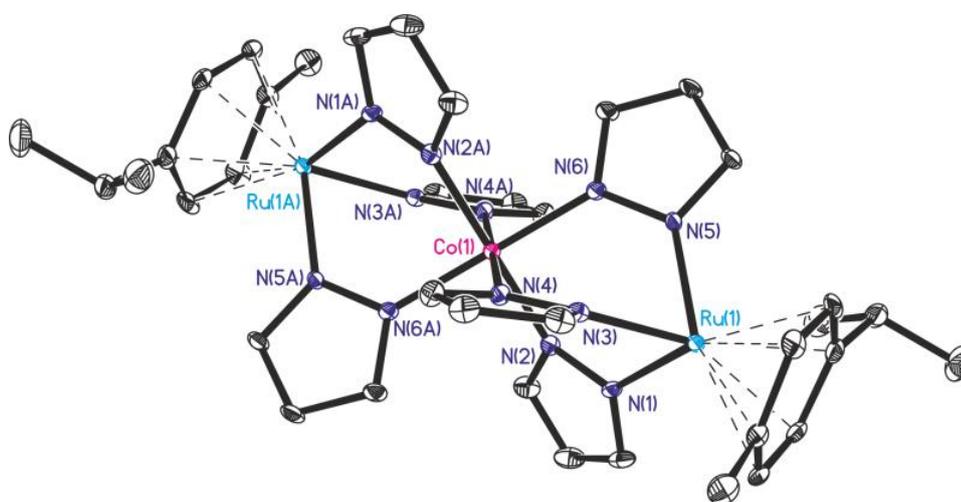
azentrische Erdalkalimetall-Borogermanate zeigen interessante physikalische Phänomene, wie nichtlinear optische Eigenschaften [1].

[1] X. Xu, C. L. Hu, F. Kong, J. H. Zhang, J. G. Mao, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 8861-8868.

Metallo-Scorpionate

Inge Hackl, Michael Pittracher, Holger Kopacka, Klaus Wurst, Benno Bildstein*

Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie,
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck



Basierend auf Trofimenkos Hydrido-tris(pyrazolyl)boraten, Kläuis Cyclopentadienyl-tris(dialkylphosphit)metallaten und Fehlhammers Hydrido-tris(imidazolinylden)boraten [1] wird versucht eine neue Klasse tridentater ``Scorpionat`` - Liganden zu synthetisieren. An unterschiedlichen Übergangsmetallen, wie Rh^{III} , Co^{III} oder Ru^{II} , werden Pyrazolide koordiniert, welche in der Lage sind verschiedenste Metalle dreifach zu stabilisieren. Angestrebt wird die Herstellung von di-/tri-/multi- metallischen Komplexen und folglich die Entwicklung eines modularen Syntheseweges, welcher eine gezielte Aneinanderreihung von mehreren Metallen gewährt. Diese innovative Kombination von π - Systemen mit Metallen lässt auf interessante Metall – Metall Wechselwirkungen (Spin-Spin Wechselwirkungen, Redoxreaktionen) und zudem auf neue elektrochemische, photochemische und magnetische Eigenschaften hoffen.

[1] (a) ``Scorpionates – The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands`` Trofimenko, S., Imperial College Press, London, **1999**, ISBN 1-86094-172-9. (b) ``Scorpionates II: Chelatin Borate Ligands`` Pettinari, C., Imperial College Press, London, **2008**, ISBN 1-86094-876-6. (c) ``Coordination chemistry and organometallic chemistry of tridentate oxygen ligands with π -donor properties`` Kläui, W., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1990**, 29, 627-637.

Nano-structuring of zeolites and cobalt oxide with nanocarbons and block copolymers

Paul Gebhardt^a

^aInstitut für Materialchemie, TU Wien

The morphology of heterogeneous catalysts greatly impacts their catalytic efficiency and selectivity. Recent years have witnessed the rise of the new material class of nanocarbon inorganic hybrids, which combines the characteristic of functional materials with the exceptional physico-chemical properties of nanocarbons, which creates additional, synergistic effects that further enhance the material performance for a wide range of applications.

This work focused on the morphological effects of hybridizations with nanocarbons -- in the form of graphene and carbon nanotubes (CNTs) -- and the structuring with block copolymers, exemplified by (1) the photocatalytic zeolite TS-1 and (2) the versatile catalyst cobalt oxide.

The hybridization of TS-1 with graphene produced a wide range of morphologies depending on the exact graphene type, such as HG, GO, RGO, or covalently functionalized graphene. Most strikingly, non-covalently functionalized HG produced a wide range of morphologies -- from coffin-shaped crystals over disks and rectangular plates to nanoparticles smaller than 10~nm -- depending on the graphene concentration. Molecular mechanics simulations helped to develop a mechanism based on the preferential adsorption of graphene on certain crystal planes that implies a general working principle and should be applicable for other materials as well.

Using graphene with grafted TPA⁺ (zeolite structure directing agent) groups produced covalently bound TS-1 crystals on the graphene surface with a diameter of 4 nm, which is unprecedentedly small and corresponds to only two unit cells. Further structure engineering tried to introduce ordered mesopores into TS-1 while retaining the zeolitic crystallinity using block copolymers P123 and ISO. The polymers self-assemble to a mesostructure during zeolite formation and are thermally removed after synthesis to produce mesopores.

Acid-catalyzed self-assembly (ACSA) with P123 produced hexagonally ordered, cylindrical pores of 5 nm in an amorphous (*i.e.* non-zeolitic) material. The ISO polymer yielded a crystalline material by stabilizing the assembled polymer prior to the hydrothermal crystallization step -- either by CASH-assisted evaporation-induced self-assembly (EISA) or by first producing a hard carbon template that was subsequently used for a confined TS-1 synthesis.

The hybridization of cobalt oxide with CNTs produced a wide range of morphologies -- ranging from coatings with a controlled thickness, over flake-like structures to octahedral, cubic or round nanoparticles of controlled size -- depending on the non-covalent functionalization agent and the surface properties of the CNTs. First catalytic results in low-temperature CO oxidation revealed beneficial effects of the hybridization and a temperature dependence on the phase and particle size of cobalt oxide, which has to be investigated further in the future.

The results were supported by extensive materials characterization, including electron microscopy (TEM, SEM), N₂ physisorption (BET, t-plot, BJH), XRD, thermal analysis (TG/DTA), FTIR, Raman spectroscopy, and UV-vis spectroscopy.

Coulometric titration in Lithium containing systems

Alexander Beutl^a und Hans Flandorfer^a

^aInstitut für anorganische Chemie – funktionelle Materialien, Universität Wien

In order to thermodynamically describe lithium containing systems, the following steps are required:

-Preparation of samples at different compositions.

-Heat treatment of the samples.

-Analysis of the samples by different techniques like DTA/DSC, XRD, calorimetry, or EMF.

As lithium is a very reactive metal, all these procedures have to be conducted under an inert atmosphere (e.g. Ar). Also the choice of the crucible material for the samples is rather limited due to the high reactivity of lithium. Therefore, the experimental analysis of lithium containing systems is rather cost and time intensive.

The coulometric titration technique is based on the construction of galvanic cells similar to EMF, however, it is possible to change the concentration of lithium in the electrodes. It enables us to determine fundamental thermodynamic data at different compositions with only one measurement. Although this technique is quite convenient, it is heavily limited by kinetics. Even with lithium, which has rather high diffusion coefficients, it is difficult to reach equilibrium states.

Our investigations concern the systems Li-Sb, Li-Sn and Cu-Li-Sb. Experimental difficulties and achievements are presented and discussed.

This work has been funded by the DFG under the project FL-730/1-2 within the DFG priority project SPP 1473 “WeNDeLIB”.

A Zinc Scorpionate Molecular Framework for the Incorporation of Small Molecules

Michael Tüchler^a, Simon Glanzer^b, Ferdinand Belaj^a und Nadia C. Mösch-Zanetti^a

^aInstitute of Chemistry – Inorganic Chemistry, University of Graz

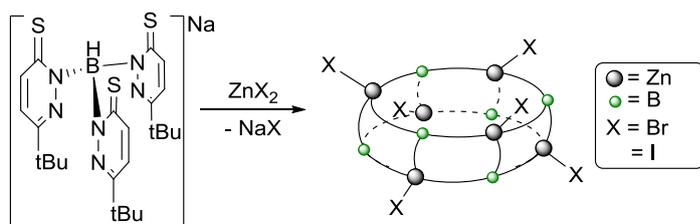
^bInstitute of Chemistry – Organic and Bioorganic Chemistry, University of Graz

Scorpionate ligands were introduced with Trofimenko's hydrotris(pyrazolyl)borate (Tp) ligand in 1966. It refers to an anionic, tridentate ligand that is capable of facially coordinating the metal center. Furthermore, their steric and electronic properties can be easily tuned by variation or substitution of the heterocycle backbone. Thus, hard nitrogen and soft sulfur coordinating scorpionates are widely applied in bioinorganic chemistry.[1]

In our group, we have recently introduced a new, sulfur coordinating scorpionate ligand, based on 3-thiopyridazine (Tn). This electron deficient heterocycle backbone allows the formation of metala-boratrane complexes and reveals new features like photo-sensibility.[2]

The reaction of sodium hydrotris(6-*tert*-butyl-3-thiopyridazinyl)borate (Na[Tn]) with zinc halides, however, leads to the clean formation of distinct, hexanuclear, torus-shaped complexes (Scheme 1). They are capable of reversibly incorporating solvent molecules, which is evident by a change in color (Figure 1).

The formation, structure and coordination of the hexameric zinc scorpionate complexes and their uptake of small molecules, analyzed by TGA and 2D-¹H DOSY NMR measurements is presented.



Scheme 1: Reaction of Na[Tn] with zinc halides

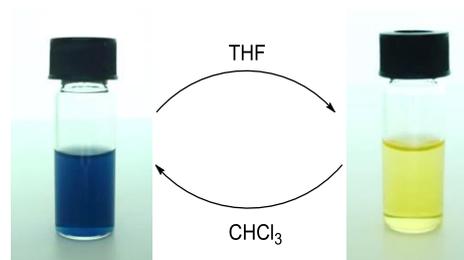


Figure 1: Solvent dependent color change of $[Zn(Tn)X]_6$.

[1]Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.

[2]a) Nuss, G.; Saischek, G.; Harum, B. N.; Volpe, M.; Gatterer, K.; Belaj, F.; Mösch-Zanetti, N. C. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1991–2001. b) Nuss, G.; Saischek, G.; Harum, B. N.; Volpe, M.; Belaj, F.; Mösch-Zanetti, N. C. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12632–12640. c) Tüchler, M.; Belaj, F.; Raber, G.; Neshchadin, D.; Mösch-Zanetti, N. C. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 8168–8170.

Molecular structure of Cu(I)-Ylide in the gas phase

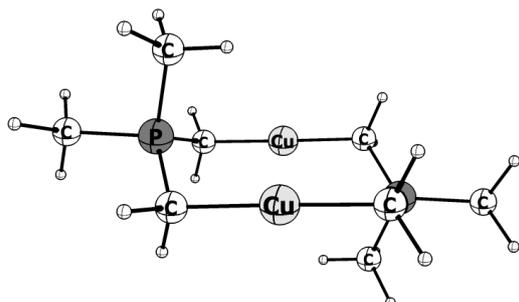
Oleg A. Pimenov^a, Sebastian Blomeyer^b, Yury V. Vishnevskiy^b and Raphael J.F. Berger^a

^aMaterialwissenschaften und Physik, Abteilung Materialchemie, Paris-Lodron Universität, Salzburg, Austria

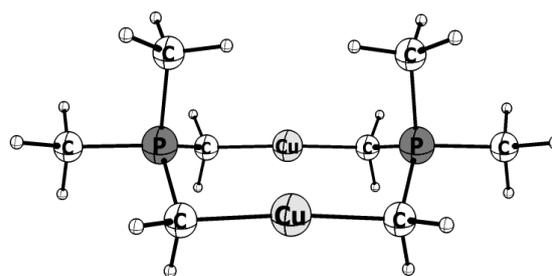
^bLehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Universität Bielefeld, Bielefeld, Germany

The gas-phase structure of the bis-Cu(I)-phoranylide $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CuCH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ has been determined by gas electron diffraction (GED) and quantum chemical calculations (QC) applying SCS-MP2/TZVPP and density functional theory (DFT) hybrid methods (B3LYP, PBE0). All calculations were performed for closed-shell electronic configuration.

According to QC calculations the molecule has two equilibrium configurations of C_{2h} and C_{2v} symmetry (see figure). The energy gap between both conformers is more than 3.7 kJ mol^{-1} , and conformer of C_{2h} symmetry is energetically preferred.



The point-group C_{2h} („chair“)



The point-group C_{2v} („boat“)

The molecular models of Cu(I)-Ylide

In the course of analysis of the electron diffraction data the decomposition of the Cu(I)-Ylide was discovered and the vapor at 175°C consists of two bis-Cu(I)-phoranylide conformers („chair“ 50% and „boat“ 10%) and 40% of phosphoniumylide $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$.

We note that DFT structural parameters are overestimated in comparison to experimental r_{h1} structure for unbonded Cu...Cu distance especially. The results of SCS-MP2 calculations are the closest to GED structure.

Acknowledgement:

The research is funded by the DFG Schwerpunktprogramm SPP1807. We acknowledge Prof. G V Girichev (ISUCT, Ivanovo Russia) for helpful discussions and generous provision of facilities.

<p>Baumgartner Judith Universität Graz</p> <p>Email: baumgartner@tugraz.at</p>	<p>Haas Michael TU Graz</p> <p>Email: michael.haas@tugraz.at</p>
<p>Beutl Alexander Universität Wien Anorg. Chemie– funktionelle Materialien</p> <p>Email: alexander.beutl@univie.ac.at</p>	<p>Hackl Inge Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie</p> <p>Email: inge.hackl@student.uibk.ac.at</p>
<p>Bittner Roland TU Wien Angewandte Synthesechemie</p> <p>Email: roland.bittner@tuwien.ac.at</p>	<p>Hayatiroodbari Nastaran Paris Lodron Universität Salzburg</p> <p>Email: nastaran.hayati@sbg.ac.at</p>
<p>Bräuchle Sebastian Universität Innsbruck</p> <p>Email: Sebastian.Braeuchle@uibk.ac.at</p>	<p>Hlina Johann TU Graz</p> <p>johann.hlina@tugraz.at</p>
<p>Cherevan Alexey TU Wien</p> <p>Email: alexey.cherevan@tuwien.ac.at</p>	<p>Holler Stefan Institut für Chemie Bereich anorganische Chemie Universität Graz</p> <p>stefan.holler@uni-graz.at</p>
<p>Christopoulos Viktor Institut für Anorganische Chemie TU Graz</p> <p>Email: viktor.christopoulos@gmx.at</p>	<p>Ipser Herbert Universität Wien</p> <p>Email: herbert.ipser@univie.ac.at</p>
<p>Ehgartner Caroline Paris-Lodron Universität Salzburg</p> <p>Email: caroline.ehgartner@sbg.ac.at</p>	<p>Leybold Mario Institut für Anorganische Chemie</p> <p>Email: mario.leybold@tugraz.at</p>
<p>Gebhardt Paul Institut für Materialchemie TU Wien</p> <p>Email: paul.gebhardt@tuwien.ac.at</p>	<p>Maier Janine TU Graz</p> <p>Email: jmaier@student.tugraz.at</p>
<p>Grogger Christa TU Graz</p> <p>Email: christa.grogger@tugraz.at</p>	<p>Marschner Christoph TU Graz</p> <p>Email: christoph.marschner@tugraz.at</p>

<p>Orlowska Ewelina Institut für Anorganische Chemie Universität Wien</p> <p>Email: ewelina.orlowska@univie.ac.at</p>	<p>Putz Florian Paris Lodron Universität Salzburg</p> <p>Email: florian.putz@sbg.ac.at</p>
<p>Ortner Teresa Sophie Anorganische Chemie LFU Innsbruck</p> <p>Email: teresa.ortner@uibk.ac.at</p>	<p>Radebner Judith Graz</p> <p>Email: j.radebner@tugraz.at</p>
<p>Partl Gabriel LFU Innsbruck</p> <p>Email: Gabriel.Partl@uibk.ac.at</p>	<p>Radl Lisa Institut für Anorganische Chemie Technische Universität Graz,</p> <p>Email: lisa.radl@gmx.at</p>
<p>Peschel Lydia Karl-Franzens Universität Graz</p> <p>Email: lydia.peschel@uni-graz.at</p>	<p>Reisinger Gabriel Universität Wien Anorg. Chemie– funktionelle Materialien</p> <p>Email: gabriel.reisinger@univie.ac.at</p>
<p>Petschnig Lucas Universität Innsbruck</p> <p>Email: lucas.petschnig@uibk.ac.at</p>	<p>Schachner Jörg Karl-Franzens Universität Graz</p> <p>Email: joerg.schachner@uni-graz.at</p>
<p>Pimenov Oleg Paris Lodron Universität Salzburg</p> <p>Email: oleg.pimenov1988@mail.ru</p>	<p>Schildhammer Daniel Innsbruck Anorganische Chemie LFU</p> <p>Email: daniel.schildhammer@uibk.ac.at</p>
<p>Pirkwieser Philip Institut für anorganische Chemie Universität Wien</p> <p>Email: a0815784@unet.univie.ac.at</p>	<p>Schubert Ulrich Institut für Materialchemie TU-Wien</p> <p>Email: Ulrich.Schubert@tuwien.ac.at</p>
<p>Prock Johannes Anorganische Chemie LFU Innsbruck</p> <p>Email: johannes.prock@uibk.ac.at</p>	<p>Schuh Lukas Anorganische Chemie TU Graz</p> <p>Email: lukas.schuh@tugraz.at</p>

<p>Stüger Harald TU Graz</p> <p>Email: harald.stueger@tugraz.at</p>	<p>Wagner Reinhard Fachbereich Chemie und Physik der Materialien, Universität Salzburg</p> <p>Email: Reinhard.Wagner@sbg.ac.at</p>
<p>Theis Sabrina Johannes Kepler Universität</p> <p>Email: sabrina.theis@jku.at</p>	<p>Wilhelm Dominik LFU Innsbruck</p> <p>Email: dominik.wilhelm@student.uibk.ac.at</p>
<p>Tüchler Michael Anorganische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz</p> <p>Email: michael.tuechler@uni-graz.at</p>	<p>Zitz Rainer Institut für Anorganische Chemie TU Graz</p> <p>Email: rainer.zitz@tugraz.at</p>
<p>Viertl Wolfgang Leopold Franzens Universität Innsbruck</p> <p>Email: Wolfgang.Viertl@student.uibk.ac.at</p>	