

1 Einleitung

Die verschiedenen Disziplinen der Chemie sind prägend für viele Bereiche des heutigen Lebens. Ständige Innovationen auf unterschiedlichsten Gebieten führen zu immer leistungsfähigeren Erzeugnissen.

Als eines dieser Teilgebiete nimmt die Nanochemie eine zunehmend wichtigere Rolle ein. Diese beschäftigt sich mit der Herstellung von Materialien und Strukturen im Bereich einzelner weniger bis zu wenigen hundertern von Nanometern und damit in einem Übergangsbereich zwischen molekularen Verbindungen und makroskopisch ausgedehnten Festkörpern. Durch deren geringe Größe können neue Eigenschaften und daraus resultierend neue Anwendungsmöglichkeiten generiert werden.

Die Chemie der Nanostrukturen und -partikel wird durch die Nanophysik komplementiert und unter dem Oberbegriff der Nanotechnologie zusammengefasst. Hierbei wird zwischen chemischen (Nanochemie) und physikalischen (Nanophysik) Darstellungsmethoden unterschieden, welche zur Herstellung von Nanopartikeln und Nanostrukturen eingesetzt werden.

Die Nanochemie setzt ihren Fokus auf die Synthese neuartiger Materialien im nanoskaligen Bereich, im Gegensatz zur physikalischen Nanotechnologie, die verstärkt bereits bekannte Materialien bearbeitet und strukturiert.^[1] Die Herangehensweise der Nanophysik zur Herstellung nanostrukturierter Materialien ist zumeist die sogenannte "Top-Down-Methode", also das Zerkleinern makroskopischer Baustoffe, wie beispielsweise das Erstellen von Nanostrukturen mittels eines Elektronenstrahls (Electron beam lithography) aus makroskopischen Festkörpern. Die Nanochemie nutzt hingegen den entgegengesetzten Weg, die sogenannte "Bottom-Up Methode". Diese Vorgehensweise setzt sich zum Ziel gewünschte Nanostrukturen aus kleineren Bestandteilen, also Atomen und Molekülen, auf chemischem Weg aufzubauen.

Das Ziel der Nanochemie ist die Herstellung nanoskaliger Verbindungen, welche, verglichen zu den Festkörpermodifikationen dieser Verbindungen, neue Eigenschaften aufweisen. Ein früher Vertreter dieser Stoffklasse sind Nanopartikel, welche schon genutzt wurden bevor ihre Existenz überhaupt bekannt war. So wurde mithilfe von Goldnanopartikeln Glas eingefärbt, wie am Beispiel des Lycurgus-Becher zu sehen,^[2] und Klingen wurden mittels Nanopartikeln gehärtet^[3], viele Jahrhunderte vor den ersten wissenschaftlichen Arbeiten zu diesen Materialien.

Die Anwendungsgebiete nanoskaliger Materialien sind heutzutage weit verbreitet und erstrecken sich über alle Disziplinen der Wissenschaft. In Zeiten immer kleinerer elektro-

nischer Bauelemente sind nanostrukturierte Werkstoffe von zunehmender Bedeutung.^[4] Oftmals werden dabei Metalle als Ausgangsmaterialien herangezogen, welche auch in makroskopischer Form bereits Anwendungen in der Industrie zeigen. So sind beispielsweise die sogenannten Münzmetalle, Kupfer, Silber und Gold, die in der Elektronikindustrie bereits genutzt werden, Ziel von vielerlei Studien in der Nanochemie.

Insbesondere das Element Gold zeigt bei der Synthese von Nanopartikeln und den daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten faszinierende Ergebnisse. Aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften, Biokompatibilität, den katalytischen und optischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln und der Stabilität von Gold und Goldnanostrukturen^[5,6] befindet sich das Interesse der Forschung an diesem Gebiet in stetigem Wachstum.

1.1 Motivation

Die Erforschung der Welt der metalloiden Cluster des Goldes steht noch in den relativen Anfängen. Dennoch wurden bereits vielversprechende Ergebnisse zu neuen Verbindungen des Goldes vorgestellt und diskutiert. Kontinuierlich werden neue Cluster mit einzigartigen Strukturmotiven und neuen Eigenschaften publiziert. Ziel der Goldclusterchemie ist das Verständnis über Herstellungs- und Aufbaumechanismen von Goldclustern zu erlangen, um dadurch im Idealfall in Zukunft die gezielte Synthese von Verbindungen mit gewünschten Strukturen und Eigenschaften zu ermöglichen. Um das zu erreichen, bedarf es einer Vielfalt an bekannten Verbindungen mit definierten Reaktionssystemen und umfangreicher Charakterisierung. Daraus lassen sich Aufbauprinzipien und Struktur-Eigenschaft-Beziehungen identifizieren und die gezielte Produktion von Clustern mit gewünschten Eigenschaften wird realisierbar.

Betrachtungen der bislang in der Literatur beschriebenen Syntheserouten, welche erfolgreich zur Herstellung und Isolierung von metalloiden Goldclustern genutzt wurden, zeigen eine eingespielte Reaktionsführung, wobei eine im Vorfeld planbare Synthese gezielter Strukturen nach wie vor in weiter Ferne liegt. Als Reduktionsmittel wird in nahezu allen Fällen eine borhaltige Verbindung wie Natriumborhydrid (NaBH_4),^[7-9] Diboran (B_2H_6)^[10] oder organische Borane wie Lithium-tri-sec-butyl-Borhydrid^[11] (L-Selectrid[®]) verwendet. Des Weiteren überwiegt die Anzahl der durch schwefelhaltige Liganden stabilisierten Cluster die der schwefelfreien Goldcluster. Diese Parameter haben sich zwar als erfolgversprechend in der Synthese metalloider Goldcluster ausgezeichnet, alternative Ligandensysteme als Faktoren bei der Suche nach neuen Strukturen und Eigenschaften wurden dabei allerdings vernachlässigt und nur wenig erforscht. Um den Katalog an Clustern um neue Verbindungen zu erweitern, ist es nötig neue Reduktionsmittel und andere Ligandensysteme zu erforschen.

Im Bereich der schwefelfreien Goldcluster haben sich Phosphane als stabilisierende Substituenten durchgesetzt. So werden einige der bereits publizierten schwefelfreien Goldcluster von Triphenylphosphan (PPh_3) und Halogenatomen stabilisiert.^[10,12] Untersuchungen zur Reaktivität anderer Phosphan-Gold-Halogenide sind hingegen kaum vorhanden, wodurch die Modifikation der eingesetzten Phosphane als Stellschraube prädestiniert ist um den Reaktionsverlauf zu beeinflussen und neue Ergebnisse zu erlangen.

Können neuartige Clusterverbindungen erhalten werden, gilt es diese für mögliche Anwendungen zugänglich zu machen. Hierfür ist eine umfängliche Charakterisierung notwendig. Das beinhaltet neben der Struktur und Zusammensetzung, welche primär durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgt, physikalische und physikochemische Eigenschaften

wie optische Eigenschaften, die Stabilität der Cluster, Löslichkeit in diversen Lösemitteln hin zu elektronischen Eigenschaften wie (modulierbare) Leitfähigkeit oder Ladungstransfermechanismen. Nur durch die Identifikation dieser Charakteristika und den Parametern, die für die Synthese der Cluster entscheidend sind, lassen sich künftig neue Materialien gezielt herstellen und für Anwendungen zugänglich machen.

1.2 Zielsetzung

Die primäre Zielsetzung dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer metalloider Goldcluster. Als Ausgangsverbindungen sollen dabei phosphanstabilisierte Gold(I)-Verbindungen gewählt werden.

Beim Einsatz von Gold(III)-Verbindungen in organischen Lösemitteln sind Phasentransferreagenzien notwendig, die reduktive Eigenschaften gegenüber der eingesetzten Vorstufe zeigen können. Die dabei entstehenden Goldverbindungen, welche in der Folge zu Clustern reduziert werden, sind zum Teil nicht eindeutig bestimmt, wodurch Erkenntnisse zu Reaktionsmechanismen erschwert werden.

Dieser erste Reduktionsschritt entfällt beim Einsatz von Gold(I)-Vorstufen, wodurch Einblicke in Reaktionsmechanismen oder Aufbauschemata bei der Bildung von Goldclustern möglich werden sollen. Zudem bieten diese Vorstufen andere Reaktivitäten, was die Synthese komplett neuer metalloider Goldcluster mit neuen Strukturmotiven und daraus resultierenden neuen Eigenschaften ermöglichen kann. Aufgrund der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphane, die zur Bildung der Vorstufen benötigt werden, werden alle Reaktionen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

Studien zu Phosphanen haben bereits vielfach gezeigt, dass diese in der Lage sind Goldcluster zu stabilisieren.^[13] Die Wahl der eingesetzten Liganden fiel sowohl auf den in der Literatur bereits vielfach für die Goldclusterchemie verwendeten Triphenylphosphanliganden (PPh_3), als auch auf tris-Alkylphosphanliganden, welche bislang in der Goldclusterchemie kaum Einsatz gefunden haben.

Phosphane vereinfachen des Weiteren die Identifizierung erhaltener Verbindungen mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), da der NMR-aktive Kern ^{31}P mit einer natürlichen Häufigkeit von 100% auftritt und somit Informationen über die entsprechenden Produkte liefern kann. Um bei der Verwendung der PPh_3 -Liganden einen Zugang zu neuen Clustern zu ermöglichen, soll auf alternative Reduktionsmittel zurückgegriffen werden. Neben klassischen Einelektronenreduktionsmitteln wie Kalium-Benzophenon oder Kalium-Naphthalenid, sollen niedervalente Gallium(I)-Verbindungen als Reduktionsmittel eingesetzt werden.

Weiterführend gilt es, die synthetisierten Goldclusterspezies umfangreich zu charakterisieren. Die primäre Identifizierung der Clusterspezies erfolgt dabei durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse, welche umfangreiche Informationen über die Zusammensetzung und Struktur von Verbindungen liefert. Unterstützend sollen weitere Methoden herangezogen werden, um die Beschaffenheit zu bestätigen, wie beispielsweise Massenspektrometrie oder energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), und die bereits genannte NMR-Spektroskopie.

Die abschließende Fragestellung dieser Arbeit befasst sich mit den Eigenschaften, die den jeweiligen Clustern zu eigen sind. Anhand der isolierten und strukturell charakterisierten Clusterspezies sollen deren chemische und physikalische Charakteristika identifiziert werden, soweit die Stabilität, Löslichkeit und Ausbeute an reiner Substanz dies ermöglichen. Dies soll Zusammenhänge liefern und helfen die essentielle Frage nach Struktur-Eigenschaft-Beziehungen bei metalloiden Goldclustern zu beantworten.

2 Theorie

2.1 Nanopartikel und Cluster

Heutzutage sind Nanopartikel in weiten Teilen der Naturwissenschaften vertreten. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und die daraus resultierende Interdisziplinarität der Forschung an Nanopartikeln und nanostrukturierten Materialien befeuern das Interesse und den Forschungsaufwand für die Untersuchung neuer Verbindungen und deren mögliche Anwendungen.

Im Bereich der Biologie finden sich Nanopartikel als Sensoren für Biomoleküle, als Transportmedium für Wirkstoffe (sogenannte Drug Carrier) oder als optische Marker.^[14-16] In der Elektronik erfolgt Forschung hinsichtlich der Nutzung von Nanopartikeln als Halbleitermaterialien, für Solarzellen oder als Leuchtmittel in Displays.^[17-22] Des Weiteren werden diese Materialien im Bezug auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht,^[23] da es sich gezeigt hat, dass Nanopartikel, aufgrund ihrer Größe neue Reaktivitäten aufweisen.^[14] So werden zum Beispiel Goldpartikel hinsichtlich ihrer Fähigkeit CO_2 zu reduzieren untersucht.^[24-26]

Die kontinuierliche Forschung auf dem Gebiet der Nanochemie, und damit die Möglichkeit immer mehr Nanopartikel gezielt zu synthetisieren, ermöglicht nicht nur immer mehr Einsatzgebiete für diese Verbindungsklasse zu erschließen, sondern auch bestehende Anwendungen zu optimieren. Zudem bietet ein umfassender Katalog an Nanopartikeln Einblicke in bislang unbekannte Mechanismen, sowohl bezüglich der Synthese der Partikel, als auch grundlegende Prozesse wie die Bildung und Auflösung von Metallen aus bzw. in molekulare Verbindungen. Dieser Prozess, der seit Jahrhunderten in der Materialbearbeitung und in der Forschung genutzt wird, ist in weiten Teilen nur wenig verstanden. In diesem Übergangsbereich, zwischen molekularen Verbindungen der entsprechenden Metalle und den Metallen in der Festkörperphase, befindet sich die Verbindungsklasse der Nanopartikel. Um Einblicke in Übergangszustände und Bildungsmechanismen zu erhalten, ist eine umfassende Charakterisierung der Partikel von essentieller Bedeutung.

Nanopartikel bringen hierbei allerdings einige Problematiken mit sich. Als Nanopartikel werden im allgemeinen Gebrauch alle Partikel bezeichnet, die eine Größe im Bereich von ca. einem bis zu wenigen Hunderten von Nanometern aufweisen.

„Nanomaterial“ ist ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben”

- Europäische Kommission, Brüssel, 18. Oktober 2011^[27]

Damit liegen den Nanopartikeln eine inhärente Unschärfe in ihrer Zusammensetzung und eine endliche Größenverteilung zugrunde. Um möglichst genaue Struktur-Eigenschaft-Beziehungen von Materialien herstellen zu können, ist das Wissen über die exakte Zusammensetzung und den Aufbau der Partikel unabdingbar. An dieser Stelle treten metalloide Cluster auf den Plan. Diese sind der Definition folgend eine Untergruppe der Nanopartikel, müssen aber zwangsweise atomar-präzise charakterisiert sein um als Cluster bezeichnet werden zu können.^[28,29] Dies erlaubt nicht nur Eigenschaften der Cluster mit deren Struktur und Zusammensetzung in Verbindung zu setzen, sie dienen des Weiteren auch als Modellsysteme für nicht-atompräzise Nanopartikel indem sie Einblicke in Aufbauprinzipien liefern.

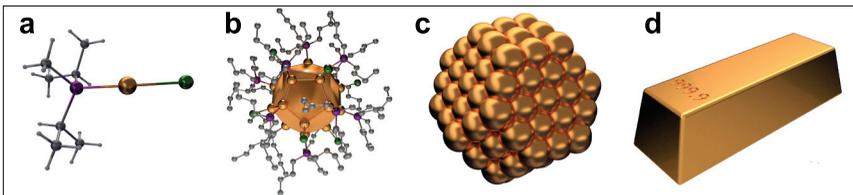


Abb. 2.1.1: Metalloide Cluster (b) als Zwischenstufe zwischen molekularen Verbindungen (a) und Metall in der Festkörperphase (d). Metalloide Cluster (b) heben sich durch die exakte und atomar präzise Kenntnis ihrer Struktur und Zusammensetzung aus der Übergruppe Nanopartikel (c) hervor.

Der Begriff Cluster wurde im Jahr 1966 von Cotton eingeführt um Verbindungen mit einer endlichen Anzahl aus Atomen zu beschreiben, die mindestens zwei Metallatome beinhalten und dabei mindestens eine Metall-Metall-Bindung ausbilden.^[28] Da dieser Begriff auf viele Verbindungen zutrifft erfolgte durch Schnöckel eine Präzisierung. Er führte den Begriff des metalloiden Clusters ein, der definiert ist als Metallcluster, welcher zusätzlich über mehr Metall-Metall- als Metall-Ligand-Bindungen verfügen muss und mindestens ein Metallatom aufweisen muss, das ausschließlich zu anderen Metallatomen wechselwirkt.^[29] Damit wird der metallähnliche Charakter dieser Cluster hervorgehoben.

2.1.1 Die “magischen Zahlen” des Clusteraufbaus

Bei der Untersuchung metalloider Cluster wurde gefunden, dass Verbindungen mit spezifischen Zahlen an kernbildenden Metallatomen bedeutend häufiger auftreten als andere. Die Frage, warum exakt diese Anzahl an Atomen stabile Clusterkerne hervorbringt ist zwar nicht exakt bekannt, allerdings existieren Modelle um die Stabilität von Clustern zu begründen. Die beiden bekanntesten Modelle um die Stabilität verschiedener Cluster zu erklären sollen im folgenden näher erläutert werden.

Das geometrische Modell

Das erste Modell, wonach Struktur motive bei Clustern einem schalenartigen Aufbau folgen, stammt von Chini *et al.* aus dem Jahr 1979.^[30] Betrachtet man die kernbildenden Metallatome als feste Kugeln, lässt sich der strukturelle Aufbau metalloider Cluster die diesem Aufbauschema folgen als dichteste Kugelpackung der fcc-Struktur elementaren Goldes verstehen. Diese Packungen bilden sich um ein zentrales Metallatom in Form von größer werdenden Schalen. Die Struktur des Kernmotivs setzt sich in den umhüllenden Motiven fort. Das Kernmotiv zeigt einen kuboktaedrischen Aufbau. Die Anzahl der notwendigen Atome x um eine vollständige Schale auszubilden ergibt sich aus

$$x = (10 * n^2 + 2) \tag{2.1}$$

wobei n für die entsprechende Schale steht. Der kleinste mögliche Cluster der diesem Modell folgt, besitzt demnach eine Schale um das Zentralatom ($n = 1$) und besteht folglich aus $12+1=13$ Metallatomen, gefolgt von einem zweischaligen Cluster aus 55 Atomen. In Abbildung 2.1.2 sind die Strukturen der ersten drei Schalen abgebildet. Das Modell eines zweischaligen Clusters, der diesem Aufbau folgt wurde für die Verbindung $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_{12})\text{Cl}_6$ von Schmid *et al.* vorgeschlagen. Dieser Cluster konnte bis heute nicht eindeutig strukturell charakterisiert werden, zahlreiche Untersuchungen deuten jedoch auf die prognostizierte Zusammensetzung und Struktur hin.^[10]

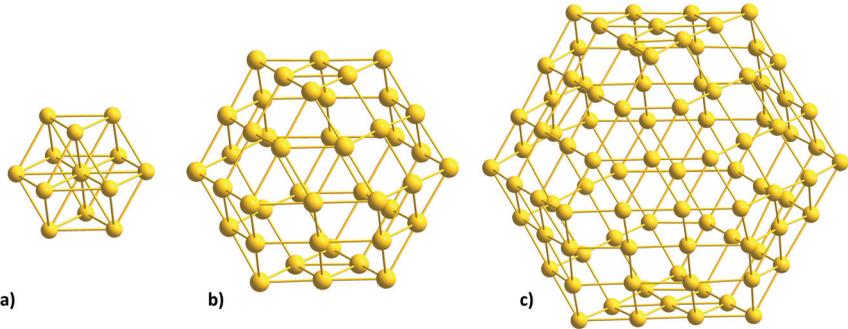


Abb. 2.1.2: Darstellung der drei kleinsten Kuboktaeder. **a)** erste Schale aus 12 Atomen um das Zentralatom. **b)** Zweite Schale, bestehend aus 42 Atomen. **c)** Dritte Schale aus 92 Atomen.

Das Superatom- oder Jellium-Modell

Das zweite Modell betrachtet die elektronische Struktur der Cluster und entstammt dabei ursprünglich der Festkörperphysik. In der Berechnung dieses Modells werden Elektronen als freie Ladungsträger angesehen, die sich vor dem Hintergrund der positiv geladenen Ionenrümpfe bewegen.^[31] Dieser Hintergrund wird als “jellium” bezeichnet, zusammengesetzt aus dem Englischen jelly für Gelee und der positiven Ladung. Für Cluster wird dabei in den meisten Fällen ein sphärischer Hintergrund angenommen, wodurch die Beschreibung von Systemen, die andere Symmetrien aufweisen, schwierig werden kann. Der gesamte Cluster wird dabei vereinfacht aus der Summe der Valenzelektronen und der positiven Hintergrundladung der Atomrümpfe zusammengesetzt. Stabile Cluster werden der Theorie folgend vorhergesagt, wenn die Anzahl der clusterbildenden Elektronen einer geschlossenen elektronischen Schale entspricht.^[32] Stabile Cluster sind zu erwarten wenn die Superatomorbitale vollständig gefüllt sind. Die Reihenfolge der Superatomorbitale für sphärische Systeme ist dabei:^[33]

$$1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}, 2P^6, 1G^{18}, 2D^{10}, 3S^2, 1H^{22}, \dots \quad (2.2)$$

Daraus resultieren stabile Spezies mit einer Elektronenzahl n die zu komplett gefüllten Superatomorbitalen (closed shell) führt.

$$n = 2, 18, 20, 34, 40, 58, \dots \quad (2.3)$$

Diese theoretischen Werte konnten in empirischen Untersuchungen zum Vorkommen gewisser Größen bei Natriumclustern bestätigt werden. Dazu wurde elementares hochreines Natrium in die Gasphase überführt und nach einer gewissen Zeit die entstandenen Clusterspezies mittels Massenspektrometrie detektiert. Dabei wurde festgestellt, dass Verbindungen mit 8, 20, 40, 58 und 92 Natriumatomen bedeutend häufiger nachgewiesen werden konnten als Cluster mit anderen Atomanzahlen.

Da Natrium pro Atom ein Elektron für den Clusteraufbau zur Verfügung stellt, entsprechen die Werte damit den vorher genannten Bedingungen und somit gefüllten Superatomorbitalen.^[34]

Bei Clusterspezies, welche über Liganden stabilisiert werden, können diese Liganden auf die Anzahl der Elektronen, die für den Clusterkern zur Verfügung stehen, Einfluss nehmen. Beispiele dafür sind anionische Liganden wie Halogenide oder Thiolatliganden, die Elektronen in kovalenten Bindungen außerhalb des Kerns fixieren, welche dem Kern damit nicht mehr als freie Elektronen zur Verfügung stehen. Donorliganden, wie beispielsweise Phosphane hingegen, binden lediglich als Lewis-Base mittels einer dativen Bindung an den Clusterkern und führen damit zu keiner Veränderung der Elektronenzahl in diesem. Um die Elektronenzahl n zu berechnen, welche einem Kernmotiv zur Verfügung steht, kann Gleichung 2.4 angewendet werden.

$$n = N * \nu_A - L - z \tag{2.4}$$

Hierbei steht N für die Anzahl der Metallatome im Kern mit der Valenz ν_A , L für die Anzahl an Liganden die Elektronen aus dem Kern binden und z für die Ladung der Clusterverbindung.^[33]

Diese theoretischen Grundlagen wurden bereits vielfach auf experimentell gefundene Clusterspezies angewandt, wie beispielsweise bei kleineren Aluminiumclustern^[35,36] oder dem metalloiden Cluster $\text{Ga}_{23}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{11}$.^[37]

Sowohl das geometrische als auch das Jellium-Modell stellen dabei lediglich eine Beschreibung der Cluster und keine absolute Begründung für stabile Clusterspezies dar, da auch Cluster bekannt sind, die zwar die formalen Bedingungen erfüllen um über eines der oben genannten Modelle erklärt werden zu können, aber dennoch schnellen Zerfall, z.B. in Lösung, zeigen.^[38] Sie können jedoch helfen das Verständnis von metalloiden Clustern zu erweitern.