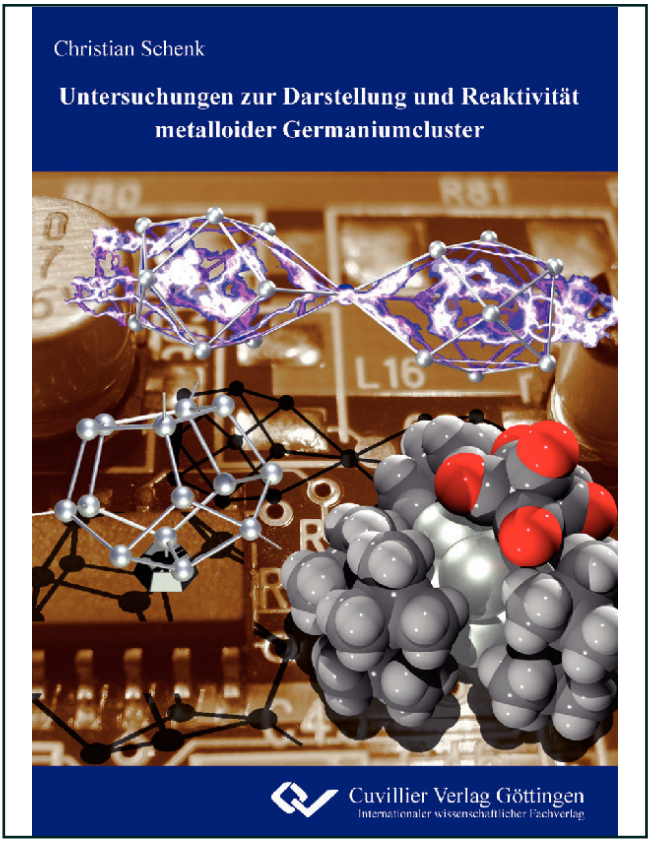
Christian Schenk (Autor)

Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität metalloider Germaniumcluster



https://cuvillier.de/de/shop/publications/798

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1.1 Synthesemethoden zur Darstellung metalloider Germaniumcluster

a) Durch reduktive Eliminierung einer oder mehrerer Abgangsgruppen können in einer geeigneten Ausgangverbindung nackte Germaniumatome erzeugt werden.[15] Es handelt sich hierbei vereinfacht um die Reduzierung der Ligandenanzahl, so dass eine Verbindung entsteht, die sich mit der allgemeinen Formel Ge_nR_m mit n > m beschreiben lässt.

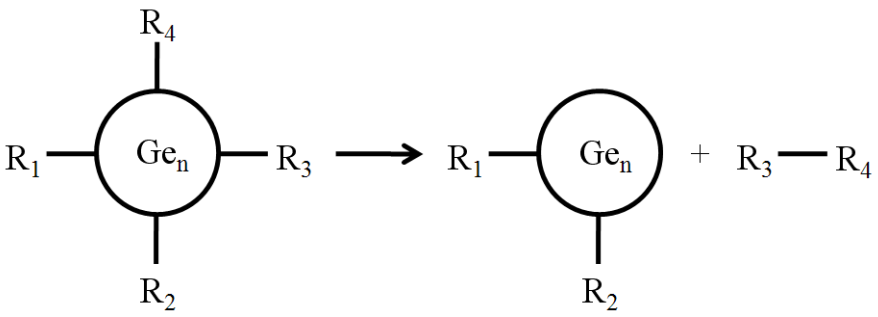


Abbildung 1: Schaubild zur Syntheseroute der reduktiven Eliminierung zur Darstellung metalloider Germaniumcluster.

b) Weiterhin ist es möglich, durch reduktive Kupplung geeigneter Germylene, die entweder einen organischen Rest und ein Halogen oder zwei Halogene tragen, zu metalloiden Germaniumclustern zu gelangen.[15] Damit diese Syntheseroute zur erfolgreichen Darstellung metalloider Cluster führt, ist es nötig, beide Germylene ($GeCl_2$ und RGeCl) im richtigen Verhältnis einzusetzen. Die nackten Germaniumatome im Cluster stammen dabei von $GeCl_2$, welches vollständig enthalogeniert und in Form nackter Germaniumatome im Clustergerüst eingebaut wird (Abb. 2).

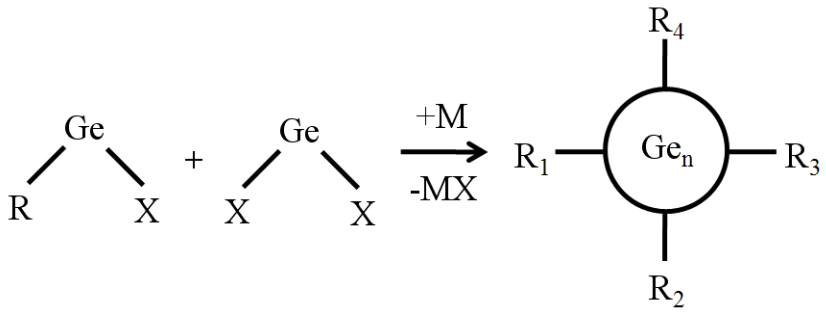


Abbildung 2: Schaubild zur Syntheseroute der reduktiven Kupplung zur Darstellung metalloider Germaniumcluster.

c) Eine dritte Möglichkeit zur Synthese metalloider Germaniumcluster basiert auf der Disproportionierungsreaktion von Germanium(I)halogeniden.[16] Der schematische Verlauf dieser Synthesestrategie ist in Abbildung 3 zusammengefasst.

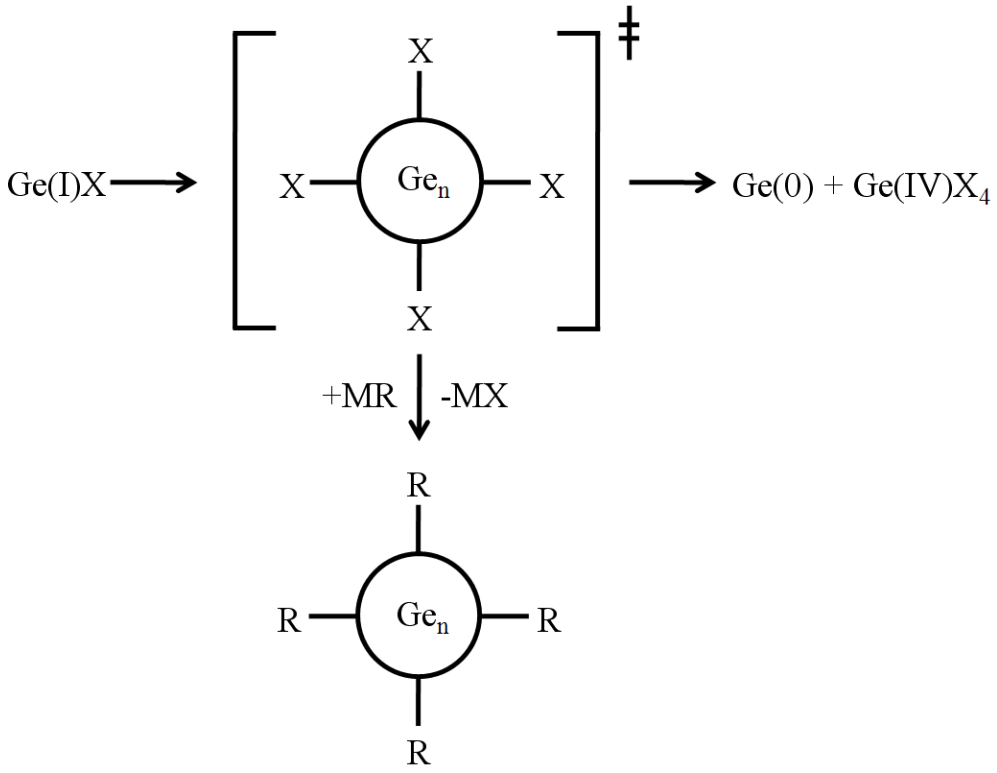


Abbildung 3: Synthesekonzept zur Darstellung metalloider Germaniumcluster ausgehend von Germanium(I)halogeniden.

Bei dieser Synthesestrategie laufen zwei unterschiedliche Reaktionen parallel ab. Zum einen führt die Disproportionierungsreaktion des Germanium(I)halogenids zu elementarem Germanium und Verbindungen höherer Oxidationsstufen und parallel dazu werden die Halogenatome in einer Metathesereaktion durch sterisch anspruchsvolle Liganden substituiert. Die auf dem Weg zum elementaren Germanium auftretenden Intermediate werden demnach durch Zugabe von beispielsweise Metallorganylen (MX) kinetisch stabilisiert und können anschließend isoliert werden (Abb. 3 mitte). Die Liganden, die den Cluster nach außen abschirmen, sind sterisch anspruchsvoll und verhindern somit Stöße zwischen den reaktiven Germaniumclusterkernen.

Als Triebkraft dieser Reaktion dient einerseits die Disproportionierungsreaktion des metastabilen Germanium(I)halogenids zu den thermodynamisch stabilen Produkten, das heißt zu elementarem Germanium und Germaniumhalogeniden in höheren Oxidationsstufen. Andererseits kann die Bildung des Metathesesalzes (MX) als Triebkraft angesehen werden.

Damit diese Synthesestrategie zum Erfolg führt, müssen Disproportionierungsreaktion und Substitution der Halogenatome im gleichen Temperaturbereich ablaufen, da ansonsten keine Intermediate abgefangen werden können. Es ist also essentiell, dass die zugegebenen Reaktanden eine ausreichende Reaktivität zur Substitution der Halogenatome aufweisen.

Da die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und charakterisierten metalloiden Cluster über die Syntheseroute der Disproportionierungsreaktion erhalten wurden, werden Details zur Darstellung der Germanium(I)halogenide, deren Isolierung und Umsetzung zu metalloiden Germaniumclustern in den anschließenden Kapiteln ausführlich besprochen.

1.2 Die Disproportionierungsreaktion von Germanium(I)halogeniden

Da metalloide Clusterverbindungen, wie auch Germanium(I)halogenide, metastabile Verbindungen sind, die unter Disproportionierung zu elementarem Germanium und den entsprechenden vollsubstituierten Germaniumverbindungen in den bekanten Oxidationsstufen II und IV reagieren, ist es nötig die Clusterverbindungen kinetisch zu stabilisieren, damit diese Reaktion nicht ablaufen kann (Abb. 4).

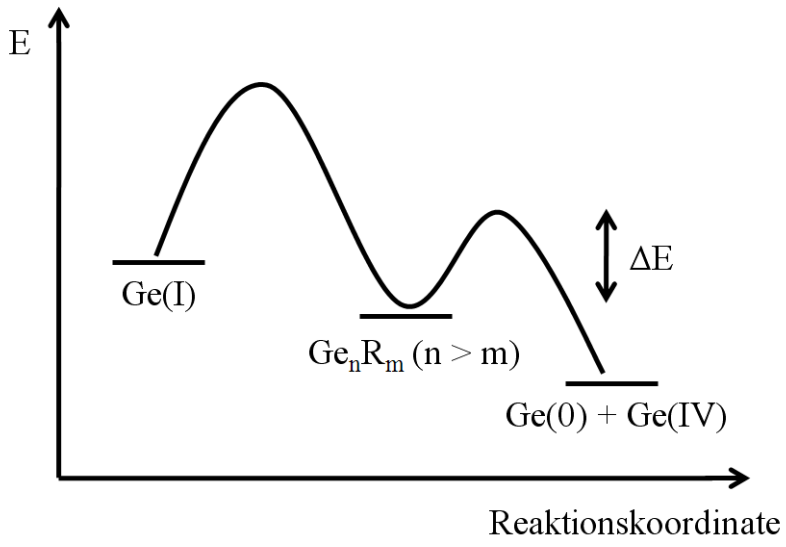


Abbildung 4: Schematisches Energiediagramm für die Disproportionierungsreaktion von Germanium(I)halogeniden zu metalloiden Germaniumclustern.

Diese kinetische Stabilisierung erreicht man durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden. Allerdings ist es nötig, die Synthese metalloider Germaniumcluster bei niedrigen

Temperaturen durchzuführen, da ansonsten die Disproportionierungsreaktion zu schnell abläuft und zu einem großen Produktgemisch führt, das nicht mehr aufgetrennt werden kann.

Dieser Anspruch, niedrige Temperaturen während der Disproportionierungsreaktion einhalten zu müssen, stellt eine große präparative Herausforderung dar, denn durch diese Vorgabe scheiden leicht zugängliche Germanium(II)halogenide als Ausgangsmaterial aus, da diese erst bei Temperaturen von über 150 °C zu disproportionieren beginnen (Glg. 1).[17] Deswegen muss die Reaktivität des Germaniumhalogenids für die angestrebte Syntheseroute weiter erhöht werden, damit die Disproportionierungsreaktion schon bei niedrigeren Temperaturen (< 150°C) abläuft, so dass eine Bildung und anschließende kinetische Stabilisierung metalloider Germaniumcluster überhaupt möglich ist. Die Reaktivitätserhöhung kann durch die Verwendung von Germanium(I)halogeniden realisiert werden, da diese im festen Zustand schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen von etwa 90 °C zu disproportionieren beginnen (Glg. 2).[17]

$$2GeBr_{2(f)} \rightarrow Ge_{(f)} + GeBr_{4(fl)} \quad (1)$$

$$4GeBr_{(f)} \rightarrow 3Ge_{(f)} + GeBr_{4(fl)} \quad (2)$$

Auf Grund der nicht-klassischen Syntheseroute zur Darstellung von Germanium(I)halogeniden wird im Folgenden die erfolgreiche Entwicklung eines Zugangs zu präparativen Mengen am Beispiel von Germanium(I)bromid beschrieben.[17]

In Ermangelung experimenteller thermodynamischer Daten mussten zuerst die entsprechenden thermodynamischen Eckwerte für die Abschätzung der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von gasförmigem Germanium(I)bromid mit Hilfe quantenchemischer Methoden berechnet werden. Als Modellreaktion wurde die experimentell gut beherrschbare Umsetzung von Bromwasserstoff mit elementarem Germanium verwendet (Glg. 3 bis 7).

$$4HBr_{(g)} + Ge_{(f,fl)} \rightarrow GeBr_{4(g)} + 2H_{2(g)} \quad (3)$$

$$2HBr_{(g)} + Ge_{(f,fl)} \rightarrow GeBr_{2(g)} + H_{2(g)} \quad (4)$$

$$HBr_{(g)} + Ge_{(f,fl)} \rightarrow GeBr_{(g)} + \tfrac{1}{2} H_{2(g)} \quad (5)$$

$$2HBr_{(g)} \rightarrow Br_{2(g)} + H_{2(g)} \quad (6)$$

$$Br_{2(g)} \rightarrow 2Br^{\cdot}_{(g)} \quad (7)$$

Da nur 5 Gleichungen bei 6 Variablen zur Verfügung stehen, muss das Gleichungssystem iterativ gelöst werden. Die möglichen Reaktionen mit Graphit, welcher aus apparativen Gründen anwesend ist, sowie die Reaktion zu $GeBr_3$ wurden nicht berücksichtigt, da die Partialdrücke der resultierenden Verbindungen weit unter denen der anderen gasförmigen Verbindungen liegen und damit vernachlässigbar sind. Aus den Rechnungen konnte die Verteilung der Germanium(I)bromid-Konzentration bei Druck- und Temperaturveränderung ermittelt werden (Abb. 5).

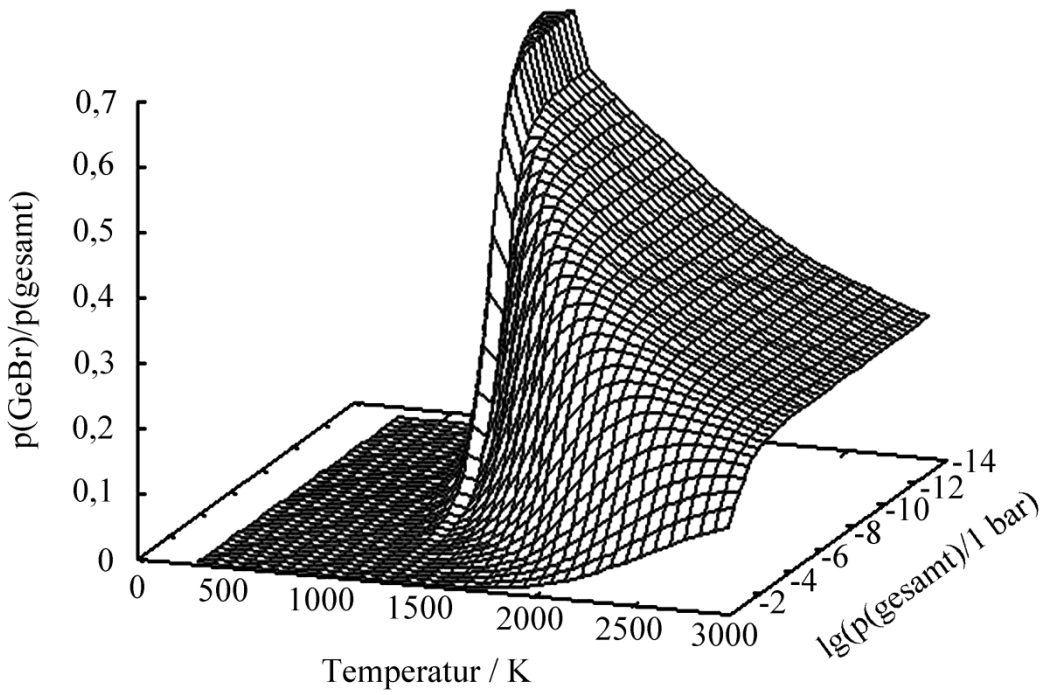


Abbildung 5: Berechneter Anteil des Partialdrucks von Germanium(I)bromid am Gesamtdruck für die Modellreaktion von elementarem Germanium mit Bromwasserstoff.

Durch die thermodynamische Abschätzung konnte gezeigt werden, dass Germanium(I)bromid bei einem experimentell sinnvollen Druck von 10^{-2} mbar und etwa 1550 °C in maximalen Ausbeuten darstellbar ist. Diese Reaktionsbedingungen stellen jedoch einen enormen Anspruch an die apparative Realisierung, wobei die Kokondensationstechnik zur Darstellung präparativer Mengen von Germanium(I)halogenid verwendet wird. Die zur Darstellung verwendete Kokondensationsapparatur (Abb. 6) kann als Erweiterung der von *Schnöckel et al.* entwickelten Kokondensationsapparatur zur Darstellung von Gallium(I)- und Aluminium(I)halogeniden verstanden werden, die schon bei deutlich tieferen Temperaturen von etwa 1000 °C zugänglich sind.[18]