



Michael Huber (Autor)
**Struktur, Stabilität und Funktionalisierung
metalloider Aluminiumcluster**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1272>

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

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Allgemeine Einleitung

Im vergangenen Jahrzehnt ist das Interesse an der Synthese sowie den physikalischen Untersuchungen wie z.B. der (Supra-)Leitfähigkeit von vielatomigen Metallclustern¹ im Bereich der Nanotechnologie stark angestiegen. Dies liegt insbesondere an den Eigenschaften dieser Cluster, die im Übergangsbereich zwischen Molekül- und Festkörperchemie einzuordnen sind.^[1-3] So wird zum Beispiel in der Elektronikindustrie die Suche nach immer kleineren Bausteinen forciert, die immer mehr Funktionen in sich vereinen und somit die Kosten in der Produktion senken.

Mit den neuen Anforderungen, die die Industrie an die Materialien stellt, wachsen auch die Herausforderungen für Physiker, Chemiker und Werkstoffwissenschaftler, diese Materialien, die sich in ihrer Größe im Nanometerbereich einordnen lassen, zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften zu untersuchen. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Untersuchung von Metallatomclustern und dem daraus resultierenden Gewinn neuer Erkenntnisse über molekulare Einzelschritte bei der Bildung fester Materie wie z.B. beim Prozess der Bildung und des Auflöses von Metallen.^[4, 5] So wurde beispielsweise der spinkontrollierte Abbau von geladenen Aluminiumclustern durch die Reaktion mit Sauerstoff in der Gasphase massenspektrometrisch untersucht und als Modell für die Oxidation von metallischem Aluminium gedeutet.^[6]

Eine besondere Bedeutung beim Vergleich der Strukturen von Metallclustern mit den Verhältnissen in der Volumenphase des Metalls kommt dabei den metalloiden Clustern zu, denn als metalloid werden Cluster bezeichnet, bei denen die Topologie der Metallatome derjenigen im Metall ähnlich ist.² Diese Clusterverbindungen können durch die Wahl geeigneter sterisch anspruchsvoller Liganden stabilisiert, kristallisiert und damit auch strukturell untersucht werden. Zunächst beschränkte sich die Synthese metalloider Clustersysteme wegen der einfacheren Handhabbarkeit (z.B. Luftstabilität) auf die edlen Übergangsmetalle wie Pd oder Au.^[7, 8] So konnte im Jahr 2000 mit $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PEt}_3)_{30}$ ^[9] der größte metalloide Cluster dieser Art mit 55 Palladiumatomen im Clusterkern dargestellt werden, die ausschließlich Bindungen zu anderen Palladiumatomen aufweisen und demzufolge als „nackt“ bezeichnet werden können (Abbildung 1.1).

¹ Nach der ursprünglichen Definition von F. A. Cotton versteht man unter Metallclustern Moleküle, die Metall-Metall-Bindungen aufweisen.

² Eine genauere Definition des Begriffs „metalloid“ wird in Kapitel 1.7 gegeben.

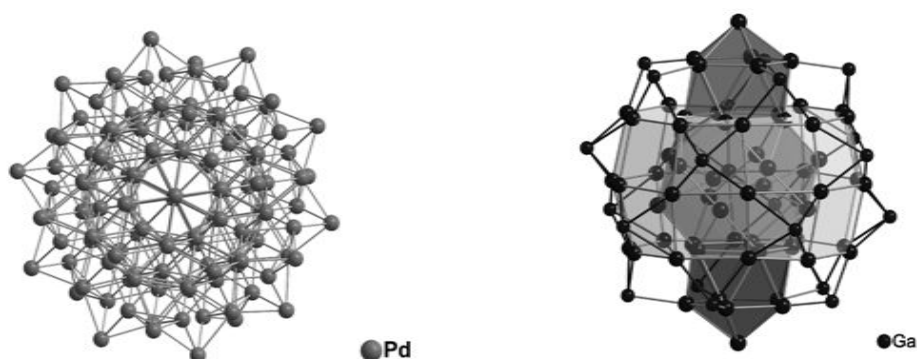


Abbildung 1.1: Pd₁₄₅(CO)₆₀(PEt₃)₃₀⁻ und [Ga₈₄(N(SiMe₃)₂)₂₀]^{3-/4-}-Cluster. Der Übersicht halber sind nur die Metallatome dargestellt.

Mit Hilfe der entwickelten Kokondensationstechnik (siehe Kapitel 1.5) konnten, ausgehend von den metastabilen subvalenten Gallium- und Aluminiumhalogenid-Lösungen, durch Metathesereaktion mit geeigneten Ligandsystemen auch metalloide Cluster dieser unedlen Metalle synthetisiert werden.^[10, 11]

Neben einer Vielzahl von metalloiden Aluminiumclustern, die mit verschiedenen Ligandsystemen (z.B. [Al₇₇(N(SiMe₃)₂)₂₀]²⁻, Al₅₀Cp*₁₂)^[12] stabilisiert waren, gelang auch die Darstellung eines [Ga₈₄(N(SiMe₃)₂)₂₀]^{3-/4-}-Clusters^[13], der nach der Kristallstrukturanalyse mit 64 nackten Galliumatomen die größte Anzahl an solchen Metallatomen aufweist (Abbildung 1.1). Diese metalloide Clusterspezies zeigt in eindrucksvoller Weise die Verknüpfung zwischen Molekül- und Festkörperchemie, da inzwischen an dieser Molekülverbindung elektrische Leitfähigkeit und unterhalb von 7 K sogar Supraleitfähigkeit festgestellt werden konnte.^[14-19]

1.2 Aufgabenstellung

Die hier vorgestellte Arbeit befasst sich mit der Synthese und der strukturellen Charakterisierung neuartiger metalloider Aluminiumcluster. Da der Einfluss der Ligandensysteme auf die Größe, die Struktur und die Stabilität dieser Cluster bisher nahezu unverstanden ist, wurde ein besonderes Augenmerk auf die leichte Derivatisierung der bereits erfolgreich verwendeten Ligandensysteme gelegt. So wurden die Methylgruppen des C_5Me_5 -Liganden durch Wasserstoffatome bzw. Isopropylgruppen ersetzt (C_5Me_4H , C_5H_5 , $C_5(^iPr)_4H$). Im Falle des zur Darstellung metalloider Clustersysteme vielfach erfolgreich eingesetzten Hexamethyldisilazid-Liganden wurde eine Trimethylsilylgruppe durch den sterisch anspruchsvolleren Rest $R = 2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3$ (Dipp) ersetzt: $N(Dipp)SiMe_3$.

1.3 Zur Geschichte des Aluminiums

Der Name Aluminium ist von dem lateinischen Wort *alumen*³ für Alaun abgeleitet. Bei Alaun handelt es sich um die Verbindung $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, die bereits im Altertum aufgrund ihrer adstringierenden Wirkung medizinisch verwendet wurde.^[20] Aluminium ist nach Sauerstoff und Silicium das dritthäufigste Element in der Erdkruste [O: 46,6 %, Si: 27,7 %, Al: 8,13 %]^[21] und das am weitesten verbreitete Metall. Es kommt allerdings in der Natur nicht gediegen, sondern nur an Sauerstoff gebunden wie beispielsweise beim Korund, Al_2O_3 , vor.

Der Zugang zu elementarem Aluminium war möglicherweise schon im Altertum bekannt. In den Werken *Satyricon* und *Historia Naturalis* erwähnen Patronius Arbiter und Plinius der Ältere unabhängig voneinander eine kleine Anekdote.^[22, 23] Danach hat ein Metallarbeiter Kaiser Tiberius ein glasähnliches Gefäß als Geschenk überreicht. Nachdem er es zurückbekommen hatte, warf er es zu Boden, wodurch es einige Beulen davontrug, die der Arbeiter mit einem Hammer wieder ausbesserte. Kaiser Tiberius ließ den Arbeiter, nachdem er sich vergewissert hatte, dass kein anderer das Herstellungsverfahren dieses Materials kannte, enthaupten, da er einen Verfall des Preises für Gold befürchtete. Ob es sich bei dem Material des Gefäßes jedoch um elementares Aluminium gehandelt hat, darüber kann man nur spekulieren, da für dessen Darstellung eine hohe Energiezufuhr notwendig ist. Glas kann es aufgrund seiner Sprödigkeit allerdings nicht gewesen sein.

Entdeckt wurde das Element Aluminium im Jahr 1808 von Sir H. Davy, der ihm auch den Namen gab. Die Darstellung von metallischem Aluminium in verunreinigter Form gelang erstmals H. C. Oerstedt 1825. Durch Reduktion von $AlCl_3$ mit Kalium konnte K. Wöhler 1827 Aluminium erstmals in reiner Form darstellen (Wöhler-Prozess). Da Aluminium Mitte des 19. Jahrhunderts sehr wertvoll war, wurde intensiv nach Möglichkeiten einer billigen, großtechnischen Produktion geforscht. Von 1855 bis 1890 wurde Aluminium durch Reduktion von $AlCl_3$ mit Natrium großtechnisch dargestellt (H. Deville). Im Jahr 1886 entwickelten P. L. T. Heroult und C. M. Hall unabhängig voneinander ein Elektrolyseverfahren zur Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse von Kryolith $Na_3[AlF_6]$ und Bauxit⁴, das aus Hydrargillit ($Al(OH)_3$), Diaspor $\alpha-AlO(OH)$ und Böhmit $\gamma-AlO(OH)$ besteht.^[24] Durch dieses Verfahren sank der Preis pro Tonne Aluminium um 90 %. Das Verfahren wird noch heute in unveränderter Form angewendet.

Verbindungen des Aluminiums spielen auch in der chemischen Technik eine wichtige wirtschaftliche Rolle. C. Friedel und J. Crafts setzten 1874 $AlCl_3$ als Katalysator bei der

³ Lat.: *alumen*, -inis, n :Alaun.

⁴ Das eigentlich benötigte Al_2O_3 erhält man aus Bauxit über das Bayer-Verfahren.^[24]

elektrophilen aromatischen Substitution ein.^[25] Aluminiumtriorganyle spielen eine wichtige Rolle als Katalysator (z.B. AlEt_3 bei der Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen).^[26]

Aufgrund der geringen Dichte und ähnlicher Festigkeit wie Stahl wird dieser in zunehmendem Maße durch Legierungen des Aluminiums z.B. mit den Elementen Mg, Cu oder Si (z.B. im Automobilbau) ersetzt.^[27]

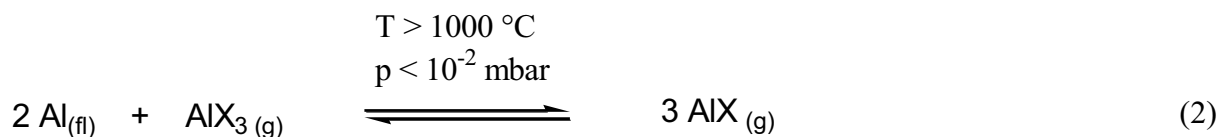
1.4 Subvalente Aluminiumhalogenide

Subvalente Verbindungen des Aluminiums waren bedingt durch ihre thermodynamische Instabilität gegenüber der Disproportionierung in Aluminiummetall und dreiwertige Aluminiumverbindungen bis Mitte des letzten Jahrhunderts unbekannt.

1948 konnte W. Klemm AlCl (wie auch AlF und AlBr) in der Gasphase nachweisen.^[28] Er stellte es aus den Elementen bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken dar, weil die Bildung von AlCl unter diesen Bedingungen entropisch begünstigt ist (Gleichung 1).



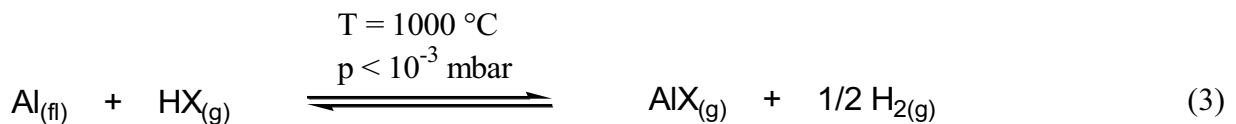
Eine andere Möglichkeit zur Darstellung ist die Komproportionierungsreaktion von Aluminium und Aluminiumtrihalogenid bei Temperaturen oberhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und Drücken kleiner als 10^{-2} mbar (Gleichung 2).



Unter Normalbedingungen liegt das Gleichgewicht für diese Reaktion allerdings ganz auf der linken Seite, so dass ein präparativer Zugang für AlX -Verbindungen nur durch schnelles Abkühlen auf tiefe Temperaturen und gleichzeitiger Stabilisierung mit Donoren wie beispielsweise Ethern oder Aminen möglich ist. Die temperaturabhängige Verschiebung der Gleichgewichtslage wird auch bei einer Transportreaktion ausgenutzt, mit deren Hilfe

Aluminium gereinigt und in Form dünner Aluminiumschichten im CVD-Verfahren aufgebracht werden kann.

Um diese AlX-Hochtemperaturteilchen zu charakterisieren und in einem weiteren Schritt auch präparativ zugänglich zu machen, wurde zunächst die Matrixisolationsspektroskopie eingesetzt.^[29-31] Dabei bilden sich Subhalogenide bei der Reaktion von flüssigem Aluminium mit HX (Gleichung 3). Die bei dieser Reaktion entstandenen Hochtemperaturteilchen werden zusammen mit einem großen Überschuss eines Edelgases bei sehr niedrigen Temperaturen ausgefroren ($T = 4-30 \text{ K}$). Durch die Einbettung in der Edelgasmatrix werden die AlX-Moleküle durch die umgebenden Edelgasmoleküle vor Folgereaktionen (z.B. $(\text{AlX})_n$ -Oligomere) geschützt, so dass man sie spektroskopisch untersuchen kann.



Dieses Prinzip konnte gegen Ende des letzten Jahrhunderts von H. Schnöckel erfolgreich vom μg - in den g-Maßstab erweitert werden, so dass die AlX-Moleküle dann auch für die Synthesechemie zugänglich wurden.^[32]

Zur Stabilisierung der Aluminiummonohalogenide dienen dabei die während der Bildung von AlX zugegebenen Lösungsmittelgemische, die eine Donorkomponente (Lewis-Base) besitzen, um den koordinativ ungesättigten Charakter am Metallzentrum der Hochtemperaturteilchen auszugleichen und diese dadurch zu stabilisieren. Durch eine Kokondensation der Hochtemperaturteilchen mit dem Lösungsmittelgemisch bei -196 °C und anschließendem Erwärmen auf -78 °C können somit metastabile Lösungen der Aluminium^I-Halogenide erhalten werden. Die verwendeten Lösungsmittelgemische können dabei nicht beliebig variiert werden. So sollten Lösungsmittel und Donorkomponente ähnliche Siedepunkte besitzen und keine Entmischung zeigen. Als Lösungsmittelkomponente hat sich Toluol als am geeignetsten erwiesen. Für die Lewis-Base kommen Diethylether, Tetrahydrofuran und tertiäre Amine in Betracht, da sie an das Metallzentrum nicht allzu stark gebunden sind und keine unerwünschten Folgereaktionen (z.B. Etherspaltungen) eintreten.

Auf diese Art kann man Ausbeuten von über 90 % (bezogen auf die Menge an eingesetztem HX-Gas) an AlX z.B. AlCl erreichen. Der apparative Aufbau der verwendeten

Kokondensationsapparatur sowie das Synthesepotential der Al^I-Halogenid-Lösungen werden in den folgenden Kapiteln genau beschrieben.

Ein alternatives Syntheseprinzip zur Darstellung subvalenter Aluminiumverbindungen ist die reduktive Enthalogenerung von teilsubstituierten Aluminiumtrihalogeniden durch Alkalimetalle. Auf diese Weise konnte W. Uhl 1988 die Verbindung $\text{Al}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ ^[33] darstellen, die das erste Beispiel einer molekularen Verbindung mit einer Al-Al-Bindung markiert. Drei Jahre später konnte er eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{Br}_{12}]$ ^[34] isolieren, deren ikosaedrisches Anion $[\text{Al}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ strukturell dem isoelektronischen closopolyeder $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ entspricht.

Diese Methode zur Darstellung subvalenter Aluminiumverbindungen bleibt aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen (ca. 100 °C) auf Verbindungen beschränkt, die unter diesen Synthesebedingungen stabil sind, d.h. nicht in Aluminiummetall und dreiwertige Aluminiumverbindungen disproportionieren.

1.5 Darstellung der AlX-Hochtemperaturteilchen durch Kokondensation

Die hier vorgestellte Anlage zur Darstellung von AlX-Lösungen entspricht im Wesentlichen derjenigen Anlage, die erstmals von H. Schnöckel und M. Tacke zur Synthese von AlCl beschrieben wurde.^[35] Aus der ständigen Weiterentwicklung resultiert folgender Aufbau: Die zentrale Einheit ist ein Graphitreaktor. In ihm befinden sich mehrere Graphitböden, in denen das Al-Metall während der Reaktion geschmolzen vorliegt. Unten ist eine Quarzglas Kapillare angebracht, durch die während der Reaktion fortwährend HX-Gas zuströmt. Über eine Widerstandsheizung aus Wolframdraht wird die notwendige Temperatur (ca. 1000 °C) zur Bildung der AlX-Teilchen erreicht. Um eine möglichst geringe Wärmeabstrahlung an die Umgebung zu gewährleisten, ist der Graphitreaktor von einem Tantalschild und zusätzlich noch von einem mit Wasser durchspülten Kupferschild umgeben (Abbildung 1.2).