

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Vielatomigen Metallclustern fällt aufgrund ihrer Eigenschaften im Übergangsbereich zwischen Molekül- und Festkörperchemie eine besondere Rolle in der Nanotechnologie zu,<sup>[1, 2]</sup> weswegen das Interesse an solchen Verbindungen rapide gestiegen ist. Beispielsweise ist man aufs Äußerste bemüht, elektronische Bausteine und Schaltungen zu miniaturisieren, um eine höhere Effizienz zu erzielen und kostengünstiger produzieren zu können. So stellt die Suche nach immer neuen Materialien mit den unterschiedlichsten Eigenschaften Theoretiker, Physiker und Chemiker immer wieder vor neue Herausforderungen. Demzufolge ist es naheliegend, dass zunächst einmal grundlegende Anstrengungen unternommen werden müssen, um in immer kleinere Dimensionen vorzustoßen. So bewegt man sich mittlerweile in der Materialforschung nicht mehr im mikroskopischen Maßstab, sondern sucht nach Stoffen, deren Größe sich von 1 bis 100 nm erstreckt. Auf dem Weg zu solchen Nanomaterialien werden zahlreiche neue Erkenntnisse über den Aufbau fester Materie und die Bildung von Metallen gewonnen. Diese beruhen auf Vergleichen bezüglich Struktur und Eigenschaften von Metallatomclustern bzw. metalloiden Clustern<sup>1</sup> und den entsprechenden Metallen.

Um solche Verbindungen synthetisieren und aus den experimentellen Daten Informationen erhalten zu können, müssen sie durch Liganden geschützt werden und in kristalliner Form zugänglich sein. Anfangs beschränkte man sich auf die Synthese von metalloiden Clustern edler Übergangsmetalle<sup>2, [3-5]</sup> was im Jahr 2000 im bisher größten strukturell charakterisierten metalloiden Cluster, dem Palladiumcluster  $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PEt}_3)_{30}$ , gipfelte (Abbildung 1.1 links).<sup>[6]</sup> In ihm weisen 55 Palladiumatome ausschließlich Bindungen zu anderen Palladiumatomen auf, bei den restlichen 90 handelt es sich um ligandentragende Palladiumatome.

Die größte Anzahl an „nackten“ Metallatomen – nämlich 64 – weist jedoch ein Hauptgruppenelementcluster auf, der  $\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}^{4-}$ -Cluster (Abbildung 1.1 rechts).<sup>[7]</sup> Welches Potenzial diese Clusterverbindung hat – und andere metalloiden Cluster haben können –, wird durch seine Supraleitfähigkeit unterhalb von 7 K deutlich.<sup>[8]</sup> Worauf diese elektrische Leitfähigkeit zurückgeführt werden kann, ist momentan noch Gegenstand weiterer Forschung. Die Größe beider Verbindungen, bei denen man von abgefangenen Zwischenstufen sprechen kann, liegt im Übergangsbereich zwischen molekularen Verbindungen und Festkörpern.

---

<sup>1</sup> Zur Definition des Metallatomclusters und des metalloiden Clusters siehe Kapitel 2.4.

<sup>2</sup> Grund dafür war deren relativ unproblematische Handhabung wie beispielsweise deren Einsatzfähigkeit in wässrigen Lösungen.

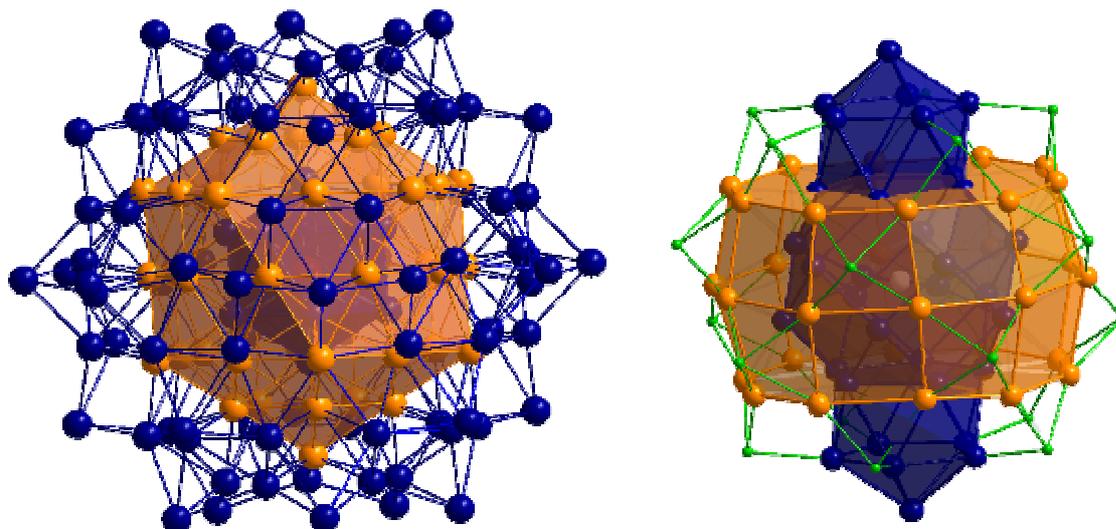


Abbildung 1.1: Schalenbau von Pd<sub>145</sub>(CO)<sub>60</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>30</sub> (links) und Ga<sub>84</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>20</sub><sup>4-</sup> (rechts). Der Übersichtlichkeit halber werden nur die Metallatome dargestellt.

Auch im Falle des Aluminiums gelang es, metalloide Cluster solcher Größe darzustellen (siehe auch Kapitel 2.4).<sup>[9, 10]</sup> Anhand von metastabilen Aluminiummonohalogenid-Lösungen und deren Umsetzungen sowie durch die Bildung neuer metalloider Cluster besteht somit die Möglichkeit, zunächst Gesetzmäßigkeiten für die Aluminium-Chemie, aber auch allgemeingültige Regeln zur Bildung von Clustern und Metallen zu formulieren.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung metalloider Aluminiumcluster. Der Weg dorthin geht von subvalenten Aluminiummonohalogenid-Lösungen aus, die mit Hilfe der Kokondensationstechnik dargestellt werden (siehe Kapitel 3). Diese metastabilen Lösungen disproportionieren beim Erwärmen in Aluminium und Al<sup>III</sup>-halogenide. Auf dem Weg zur Festkörperphase Metall bilden sich dabei metalloide Clusterverbindungen, welche durch Einsatz unterschiedlicher Liganden abgefangen werden. So resultieren neue subvalente Aluminiumverbindungen, deren mittlere Oxidationsstufe der Aluminiumatome zwischen 0 und +I liegt.

Ziel dieser Arbeit war es, neue metalloide Aluminiumclusterverbindungen zu finden, die sich nicht nur gut reproduzieren, sondern vor allem nach erfolgter Kristallisation wieder auflösen lassen. Diese Löslichkeit sollte später dazu genutzt werden, subvalente Aluminiumverbindungen auf Oberflächen aufzutragen oder gar in nanoskalige Röhren zu implementieren. Dabei ist

es von großer Wichtigkeit, dass diese Nanopartikel geordnet ausgerichtet sind, dass sie eine einheitliche Größe aufweisen und ihre Struktur vorher exakt bestimmt worden ist. Die Chance, die synthetisierten subvalenten Aluminiumverbindungen wieder aufzulösen, würde es zudem ermöglichen, die Moleküleigenschaften der Verbindungen zu charakterisieren; eine weiterführende Chemie in Form von Folgereaktionen wäre zusätzlich denkbar.

Aufgrund der erfolgreichen Verwendung von Lithiumhexamethyldisilazid<sup>[11]</sup> als „Abfangreagens“ lag es nahe, ähnlich gebaute Liganden einzusetzen, deren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln jedoch weitaus höher sein sollte. Die mit diesen Liganden dargestellten metalloiden Cluster sollten daher wieder in Lösung gebracht werden können und für Folgereaktionen zur Verfügung stehen. Durch Variation eines Alkylrestes an Stelle einer Methylgruppe ( $\text{LiN}\{\text{SiMe}_3\}_2 \rightarrow \text{LiN}\{\text{SiMe}_2\text{R}\}_2$ , R = Alkyl) könnte es möglich sein, diese Funktionalität in den Liganden einzubauen und so eine neue Klasse von metalloiden Aluminiumclustern zu synthetisieren.

Eine weitere Chance zur Darstellung neuer metalloider Aluminiumcluster liegt in der Verwendung des Lithiumhexaethylidisilazid-Liganden, der im Gerüst eine ähnliche Symmetrie wie der schon äußerst bewährte  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligand aufweist und demzufolge möglicherweise ähnlich gute Kristallisationseigenschaften mit sich bringen sollte.

## 2 Niedervalente Aluminiumverbindungen

### 2.1 Bedeutung von Aluminium

Aluminium steht nicht nur an dritter Stelle der am häufigsten vorkommenden Elemente der Erdkruste (8.3 Gew.%), sondern ist zugleich auch das weitestverbreitete Metall. Die wichtigsten natürlichen Vorkommen sind aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität Oxide wie beispielsweise Korund  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Eine Vielzahl von Edelsteinen lässt sich auf diese Grundstruktur zurückführen, was auf einer Dotierung mit Spuren anderer Metallionen beruht: Rubin (rot), Saphir (blau), orientalischer Smaragd<sup>3</sup> (grün), orientalischer Amethyst<sup>4</sup> (violett) oder auch orientalischer Topas<sup>5</sup> (gelb). Größte technische Bedeutung kommt allerdings dem Bauxit zu, einem Aluminiumhydroxid, das aus Hydrargillit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (=  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Diaspor  $\text{AlO}(\text{OH})$  (=  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und Böhmit  $\text{AlO}(\text{OH})$  (=  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) besteht; es wird als Ausgangsmaterial für die Aluminiumgewinnung verwendet.

Des Weiteren spielen Verbindungen des Aluminiums eine wichtige wirtschaftliche Rolle. So setzten erstmals 1874 Friedel und Crafts Aluminiumtrihalogenid bei der elektrophilen aromatischen Substitution ein.<sup>[12]</sup> Ferner eignen sich nicht nur Alumoxide und Alumosilikate, sondern auch Aluminiumtriorganyle (z.B. Triethylaluminium bei der Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation) aufgrund ihrer großen Oberflächenacidität als Katalysatoren und Katalysatorträger.<sup>[13]</sup>

In elementarer Form ist das Aluminium wegen seiner außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften (niedrige Dichte, gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, hohe Korrosionsbeständigkeit infolge von Passivierung) besonders als Werkstoff von Bedeutung, obwohl dessen Produktion mit erheblichem Energieaufwand verbunden ist.

Im Gegensatz zu seinem leichteren Homologen Bor bzw. seinem schwereren Homologen Gallium kennt man von Aluminium bislang nur eine einzige Elementmodifikation,  $\alpha$ -Aluminium, mit einer kubisch-dichtesten Kristallpackung (fcc). Eine zweite Modifikation ( $\beta$ -Aluminium), die mit der rhomboedrischen  $\alpha$ -Bor-Struktur vergleichbar wäre, ist theoretisch denkbar, allerdings wäre hierzu eine 1.4fache Volumenexpansion des  $\alpha$ -Aluminiums vonnöten.<sup>[14]</sup> Den Weg dorthin eröffnen möglicherweise Subhalogenide des Typs  $\text{Al}_{22}\text{X}_{20} \cdot 12\text{D}$  (X = Cl, Br),<sup>[15]</sup> deren Gerüst aus ikosaedrischen  $\text{Al}_{12}$ -Einheiten besteht und die – miteinander verbunden – eine neue Aluminium-Modifikation darstellen würden.

<sup>3</sup> Der echte Smaragd ist eine Variante des Berylls  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ .

<sup>4</sup> Der echte Amethyst ist ein gefärbter Quarz  $\text{SiO}_2$ .

<sup>5</sup> Der echte Topas ist ein fluorhaltiges Aluminiumsilicat  $\text{Al}_2(\text{F},\text{OH})_2[\text{SiO}_4]$ .