

1 Einleitung

Eines der Hauptziele der Syntheseplanung ist es, Vorhersagen über den Ablauf der Reaktion und die Eigenschaften der Produkte machen zu können. Es reicht nicht aus, die eingesetzten Edukte und die gewonnenen Produkte in Abhängigkeit der bei der Reaktion eingestellten Parameter zu studieren. Vielmehr ist es erforderlich, den exakten Reaktionsablauf und etwaige Zwischenstufen zu kennen. Erst mit diesem Wissen ist es möglich, genaue Vorhersagen über den Ablauf einer Reaktion zu machen und diesen durch Wahl der richtigen Reagenzien und externen Parameter zu steuern.

Die hier vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung von Reaktionsmechanismen, insbesondere der Bindungsaktivierung mit nachfolgender Bindungsspaltung und etwaiger Bindungsneuknüpfung. Um intermediär gebildete Zwischenprodukte von chemischen Reaktionen zu untersuchen, bedarf es aufgrund der im Allgemeinen hohen Reaktionsgeschwindigkeiten spezieller Methoden mit meist sehr hohem apparativem Aufwand, wie zum Beispiel der Femtosekunden-Spektroskopie oder Molekularstrahl-Experimente. Eine apparativ vergleichsweise einfache Methode stellt die Matrixisolationsspektroskopie dar. Hier werden hochreaktive Teilchen meist bei tiefen Temperaturen in einer Inertgasmatrix eingebettet und kinetisch stabilisiert. Reaktionen können#sofern sie nicht spontan ablaufen#durch selektive Photolyse initiiert werden. Die Lebensdauern reaktiver Edukte, etwaiger Zwischenstufen sowie die der Produkte von Reaktionen werden durch die Matrixumgebung und die tiefen Temperaturen drastisch verlängert. Somit können klassische spektroskopische Methoden wie Infrarot-, Raman-, UV-Vis- und ESR-Spektroskopie zum Einsatz kommen.

Durch quantenchemische Rechnungen können die Geometrien, elektronische Eigenschaften, Bindungsverhältnisse und Schwingungsfrequenzen der einzelnen Spezies ermittelt werden. Die Ergebnisse der Rechnungen können durch Vergleich der berechneten mit den beobachteten Eigenschaften, wie zum Beispiel Schwingungsfrequenzen, verifiziert werden. Aus berechneten thermodynamischen Daten und durch die Berechnung von

Übergangszuständen und das Abtasten von Energiehyperflächen können Reaktionsabläufe bis ins Detail aufgeklärt und verstanden werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen matrixisolationsspektroskopische Untersuchungen in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen zur Untersuchung der Bindungsaktivierung und Bindungsspaltung durch Metalle der 13. Gruppe durchgeführt werden.

Ein wichtiger Prozess# insbesondere in der organischen Chemie# ist die Aktivierung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen. Diese kann zum Beispiel an Metallzentren von Komplexverbindungen stattfinden. In der Vergangenheit wurde bereits eine Vielzahl von Studien durchgeführt, um den mechanistischen Ablauf dieser Reaktion genauer zu verstehen. In dieser Arbeit wird besonderer Wert auf die Aufklärung der exakten Struktur der zunächst gebildeten Addukte und deren elektronische Eigenschaften gelegt. Hierzu wird ein stark vereinfachtes Modell, bestehend aus Aluminiumatomen und den Gruppenhomologen des einfachsten Kohlenwasserstoffs CH_4 , nämlich SiH_4 und SnH_4 , untersucht. Zum einen stellt die Si_4H - und Sn_4H -Bindungsaktivierung an sich ein interessantes Forschungsgebiet dar, zum anderen können aus den gewonnenen Erkenntnissen Schlussfolgerungen auf den Ablauf der C_4H -Bindungsaktivierung gezogen werden. Die erhaltenen Folgeprodukte stellen ebenfalls interessante Verbindungen dar, welche eingehend charakterisiert werden.

Des Weiteren soll die Reaktion zwischen Ammoniak und Aluminium untersucht werden. Diese Reaktion ist vermutlich einer der wichtigsten Teilschritte der Aluminiumnitridherstellung mittels CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Die Aufklärung der bei diesem Prozess stattfindenden Reaktionen kann einen entscheidenden Beitrag zur Optimierung der Produktionsabläufe liefern. Des Weiteren handelt es sich bei den Produkten dieser Reaktion um so genannte 13-15-Verbindungen, deren Charakterisierung weitere Aufschlüsse über diese interessante Stoffklasse erbringen kann.

Ein in der Natur wichtiger Vorgang ist die Aktivierung und Spaltung von Sauerstoffmolekülen. Technische Relevanz hat dieser Prozess, da er einer der Teilschritte bei der Oxidation von Metallen ist. Diese wird, insofern sie ungewollt auftritt, Korrosion genannt und stellt ein großes technisches Problem dar. Durch Wahl korrosionsbeständiger Legierungen oder durch Aufbringen von Schutzschichten wird versucht, der Korrosion entgegen zu wirken. Eine Möglichkeit ist die gewollte oberflächliche Oxidation zum Beispiel von Aluminium (Eloxalverfahren) und der Schutz der Oberfläche durch die künstlich erzeugte

Oxidschicht. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Reaktion zwischen Gallium- bzw. Indiumatomen und Sauerstoffmolekülen untersucht werden. Diese Reaktion hat durch die Verwendung von Gallium und Indium in der Halbleiterindustrie an Relevanz gewonnen.

2 Matrixisolationsspektroskopie

Die Matrixisolationsspektroskopie wurde in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts maßgeblich durch Pimentel, Porter und Turner etabliert.^[1-3] Sie ist ein nützliches Werkzeug zur Untersuchung hochreaktiver Spezies. Diese werden durch die tiefen Temperaturen und die Matrixumgebung stabilisiert. Dem Matrixgas beigemischte Reaktionspartner können mit den Hochtemperaturteilchen reagieren. In der Matrix können in der Gasphase kurzlebige Intermediate über Stunden hinweg stabilisiert werden. Die jeweiligen Reaktionsprodukte können mit klassischen spektroskopischen Methoden untersucht werden. Die Anzahl der Moleküle pro Volumenelement ist in der Matrix sehr viel höher als in der Gasphase. Dadurch erhält man schon bei Matrizen sehr geringer Schichtdicke Spektren mit einem sehr guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde Infrarot-, Raman- und UV-Vis-Spektroskopie angewandt. Durch die Einbettung der Teilchen in das Wirtsgitter werden Rotationsübergänge unterdrückt. Somit können reine Schwingungsspektren aufgenommen werden. Teilchen, welche sich auf unterschiedlichen Wirtsgitterplätzen befinden, können unterschiedliche Verschiebungen der Schwingungsfrequenzen durch die Wechselwirkung mit der Matrix erfahren. Hierdurch kann es zur Aufspaltung der Produktbanden kommen. Bei hohen Eduktkonzentrationen ist meist eine Verbreiterung der Eduktbanden durch Adduktbildung zu beobachten.

Durch selektive Photolyse können Reaktionen induziert werden. Bei der Verwendung von Argon als Matrixgas sind bei einer Temperatur der Matrix von 12 K nur Wasserstoff- und Fluoratome mobil. Durch Erhöhung der Temperatur der Matrix auf bis zu 30 K können auch größere Teilchen in der Matrix diffundieren, wodurch weitere Reaktionen möglich werden. Außerdem können auf diese Weise Reaktionsbarrieren überwunden werden.

3 Experimentelle Details

3.1 Die Matrixapparatur

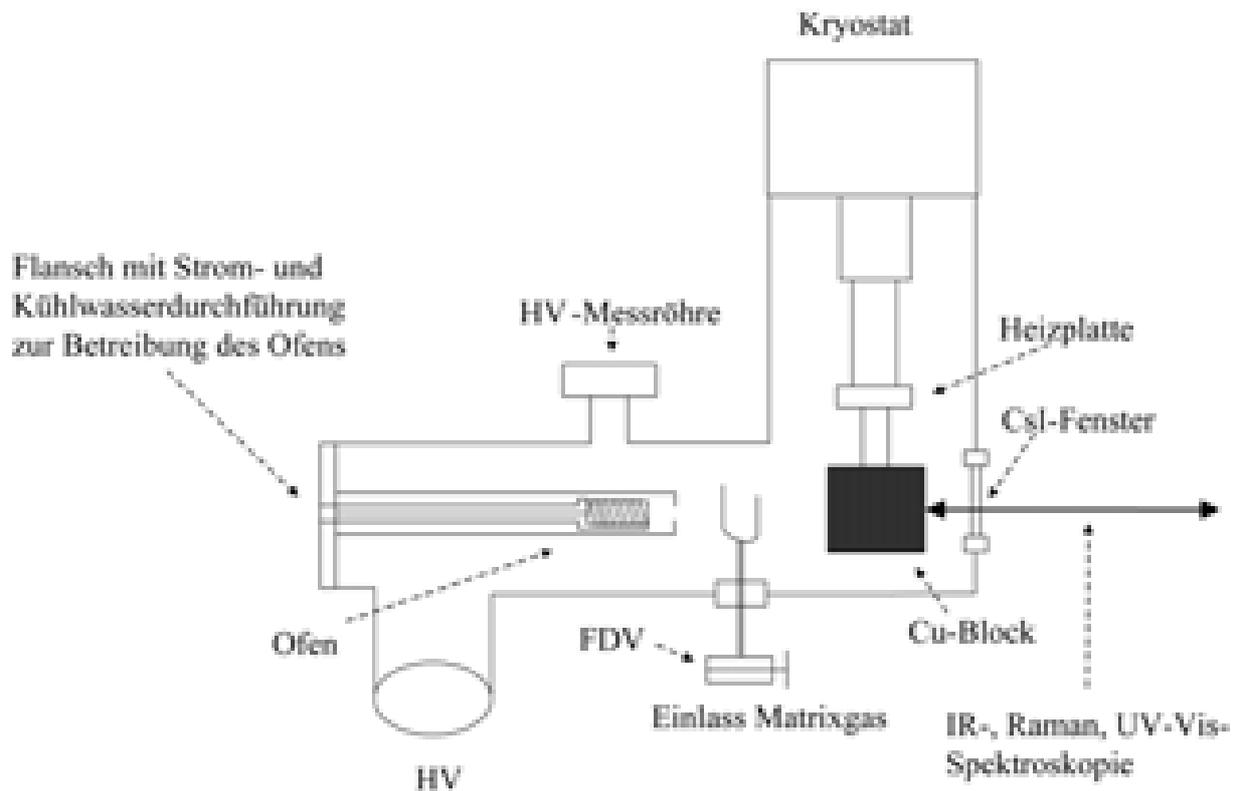


Abbildung 1. Schematischer Aufbau der Anlage zur Matrixisolation. HV: Hochvakuum, FDV: Feindosierventil.

In Abbildung 1 ist die Matrixapparatur schematisch dargestellt. Das Kernstück der Apparatur ist ein Kupferblock, welcher mit Hilfe eines modifizierten *closed-cycle*-Kryostaten Modell LB510 der Firma Leybold auf eine Temperatur von 12 K gekühlt wird. Dieser befindet sich in einer Hochvakuumkammer. Das Hochvakuum (HV) von ca. 10^{-7} mbar wird mit Hilfe eines Pumpensystems, bestehend aus einer Öldiffusionspumpe und einer Drehschiebervorpumpe, erzeugt. Zwischen dem Hochvakuumrezipienten und der Diffusionspumpe befindet sich eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle. Hierdurch wird zum