

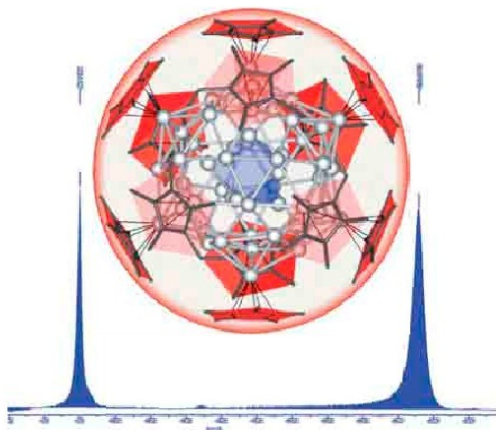


Jean Vollet (Autor)

Darstellung und strukturelle Charakterisierung neuer polyedrischer und metalloider Al-Cluster

Jean Vollet

Darstellung und strukturelle Charakterisierung
neuer polyedrischer und metalloider
Al-Cluster



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2741>

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

Der schnelle Fortschritt in der Mikroelektronik und der Wunsch nach hoher Funktionalität bei der Herstellung neuer technischer Produkte schaffen einen hohen Bedarf an verschiedenen Materialien. Halbleitermaterialien und Metalle haben eine fundamentale Bedeutung, da sie ein breites Spektrum an Funktionalität eröffnen. Seit einigen Jahren finden neue Materialien ein großes Interesse, die sich ihrer Größe nach auf eine Skala von 1 bis 100 nm einordnen lassen („Nano-Materialien“). Die Bereitstellung und die Prüfung der Struktur und Eigenschaften dieser neuen Materialien ist mehr denn je zu einer interdisziplinären Aufgabe geworden [1].

Der Größe nach lassen sich viele metallreiche Clusterverbindungen am unteren Ende einer Sub-100-nm-Skala einordnen. Allein die Größe verleiht diesen Metall-Nanopartikeln besondere katalytische und physikalische Eigenschaften [2]. Zum Beispiel wird das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis mit abnehmender Partikelgröße sehr groß, was neben der Katalyse für viele chemische Prozesse sehr von Nutzen sein kann [3].

In ihren kinetisch stabilisierten Verbindungen stellen metallatomreiche Cluster Intermediate zwischen „Kleinmolekül“ und metallreicher Volumenphase dar. Im Bereich zwischen einem und zehn nm besitzen Elektronen dieser Metallcluster sehr interessante quantenmechanische Eigenschaften, die sogenannten Quantengröße-Effekte [4].

Für die grundlegenden physikalischen Untersuchungen und damit einhergehenden Überprüfungen bestehender quantenmechanischer Theorien und Modelle [5] ist es wichtig, Metallcluster dieser Größe bereitzustellen, deren Struktur und Zusammensetzung gut bekannt sind. Um Strukturinformationen von Metallclustern dieser Größenordnung erhalten zu können, müssen diese vor der Bildung der thermodynamisch begünstigten Volumenphase abgefangen werden. Die derzeit einzige Möglichkeit, dies zu erreichen, ist deren kinetische Stabilisierung mithilfe von geeigneten Liganden.

Die hier vorgelegte Arbeit befasst sich mit der Synthese und der strukturellen Charakterisierung metalloider Aluminium-Cluster. Für die Synthese aluminiumreicher Cluster in niedriger Oxidationsstufe werden subvalente Aluminium(I)halogenid-Lösungen, die einen hohen $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ -Gehalt besitzen, mithilfe der Kokondensationstechnik hergestellt (siehe Kap. 3.1) [6]. In den Lösungen liegt das zuvor bei hoher Temperatur erzeugte $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ -Hochtemperaturmolekül im metastabilen Zustand vor. Ein Ligand-Halogen-Austausch ermöglicht die Herstellung ungewöhnlicher, aluminiumorganischer Verbindungen.

Durch Austausch der Chlorid-Funktion im subvalenten $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ mit dem Pentamethylcyclopentadienid-Rest (Cp^*) gelang beispielweise 1991 erstmalig die Darstellung von Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)tetraalan $[\text{AlCp}^*]_4$ [7]. Auch konnten verschiedene, ungewöhnliche Aluminiumsubhalogenide aus diesen Lösungen isoliert werden [8]. Doch damit ist das Potential dieser reaktiven Subhalogenid-Lösungen längst nicht ausgeschöpft. Die metastabilen $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ -Lösungen lassen durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen parallel zur Halogensubstitution eine kontrollierte Disproportionierung gemäß Gleichung 1 zu [9].



Findet diese Disproportionierung etwas schneller als der Ligand-Halogen-Austausch statt, können mit Hilfe ausgewählter Ligandsysteme reaktive Al-Cluster in ungewöhnlichen Oxidationsstufen vor der Bildung der Volumenphase abgefangen und kinetisch stabilisiert werden. Beispiele von subvalenten Aluminiumverbindungen und metalloiden Al-Clustern werden in Kapitel 2 vorgestellt.

Die Mehrzahl dieser metalloiden Al-Cluster konnte bisher mit dem Hexamethyldisilazid-Rest $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ dargestellt werden. Bei der Verwendung von Silanid- und Alkanid-Liganden ist diese strukturelle Vielfalt bisher ausgeblieben. Die bevorzugte Bildung tetraedrisch gebauter Al_4 -Tetraalane scheint hier ein weiteres Clusterwachstum zu erschweren.

Ziel dieser Arbeit war das Auffinden neuer metalloider Aluminiumclusterverbindungen. Die zunächst wichtigen Eigenschaften für neue Aluminiumcluster sollten neben einer nanoskalierten Größe, eine gute Löslichkeit und eine gute Reproduzierbarkeit sein.

Die Ligandauswahl erfolgte aus der 14. Gruppe. Dabei wurden zwei Konzepte verfolgt:

- ∉ Mit dem Cp^* -Rest könnte es gelingen, größere Cluster darzustellen, da sich in Lösung das $[\text{AlCp}^*]$ -Tetramer mit seinem Monomer im Gleichgewicht befindet. Die Chemie mit $[\text{AlCp}^*]_4$ ist gut untersucht, und es ist bekannt, dass das in situ generierte $[\text{AlCp}^*]$ -Monomer auch als Ligand fungieren kann (siehe Kap. 2.2.3). Über die Umsetzungen von Dekamethylmagnesocen MgCp^*_2 und $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ wird in den Kapiteln 4, 5 und 6 berichtet.

∄ Mit dem Tris(trimethylsilyl)silanid-Rest kann durch geeignete Derivatisierung der Ligandsphäre die Löslichkeit der Produkte erhöht werden. In Hinblick auf die Strukturvielfalt der mit diesem Rest dargestellten subvalenten Galliumverbindungen könnte auch hier die Möglichkeit bestehen, dass sich größere Al-Cluster als das bevorzugte Tetraalan bilden. Über Umsetzungen mit Oligosilaniden wird in Kapitel 7 berichtet.

In Kapitel 8 sind angefallene Nebenprodukte aufgenommen. Kapitel 9 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse wieder, und in Kapitel 10 sind Details zu den experimentellen Techniken zu finden. Im Anhang (Kap. 11) sind die Daten zu den Kristallstrukturanalysen und Ortep-Darstellungen röntgenstrukturell charakterisierter Verbindungen aufgenommen.

2 Niedervalente Aluminiumverbindungen

2.1 Aluminiumorganische Verbindungen

2.1.1 Allgemeines zum Aluminium

Aluminium ist das häufigste Metall der Erdkruste. Aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität findet man es in der Natur nur in Form oxidischer Verbindungen. 1827 entdeckte F. Wöhler reines Aluminium in seiner elementaren Form [10]. An der Atmosphäre ist metallisches Aluminium auf seiner Oberfläche mit einer dünnen Oxidschicht passiviert. Um technisch hochreaktives Aluminium zu erzeugen, wird dieses pulverisiert. Beispielsweise ist Aluminium-Pulver als Zusatz bei Verbrennungsprozessen erfolgreich getestet worden.¹ Um die hohe Verbrennungsenthalpie zu erhalten, wird vorgeschlagen, die Aluminium-Partikel mit Kohlenstoff zu überziehen [12].

Die einzige bekannte Elementmodifikation ist ζ -Aluminium in kubisch-dichter Kristallpackung. Silberweißes ζ -Aluminium besitzt eine niedrige Dichte, eine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit und – aufgrund der Passivierung – eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Eine η -Aluminium-Modifikation gemäß der rhomboedrischen ζ -Bor-Struktur ist zumindest im Gedankenexperiment möglich, wenn man einen Weg finden würde, das ζ -Aluminium-Grundzustandsvolumen V_0 um das 1,4fache zu expandieren [13]. Dass ikosaedrische Al_{12} -Baueinheiten mit terminalen AlX_2 -Liganden herstellbar sind, konnte zum Beispiel mit den ikosaedrischen Subhalogeniden des Typs $Al_{12}X_{20} \cdot 12D$ aufgezeigt werden ($X = Cl, Br$; $D = Donor$; siehe Kap. 2.4, Abb. 2.11) [8].

2.1.2 Subvalente Aluminiumorganyle

Streng genommen spricht man von einer metallorganischen Verbindung erst dann, wenn mindestens eine direkte bindende Wechselwirkung zwischen einem Metallatom und einem Kohlenstoffatom vorhanden ist. Für viele Metallkomplexe gilt, dass zwar eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung fehlt, wohl aber der Ligand Kohlenwasserstoff-Strukturelemente enthält. Dies gilt zum Beispiel für die Stoffklassen der Metallsilanide $M_x(SiR_3)_y$ und der Metallamide $M_x(NR_2)_y$. Im alltäglichen Laborjargon werden auch solche Verbindungen

¹ Außer einer stark erhöhten Verbrennungsrate verbrennen beispielsweise auf Ammoniumperchlorat basierende Propellane mit dem Al-Additiv rückstandslos [11].

als „metallorganisch“ bezeichnet.

Obwohl die Al-C-Bindung seit 1859 bekannt ist [14], erlangten aluminiumorganische Verbindungen erst mit den Arbeiten K. W. Zieglers ab 1950 ein größeres Interesse [15]. So ist zum Beispiel Triethylaluminium ein wichtiger Bestandteil des Ziegler-Natta-Katalysators [16]. Die Darstellung von Aluminiumtriorganyle wird technisch vorwiegend durch Carb- und Hydroaluminierung realisiert; dagegen ist im Labor neben der Transmetallierung die Metathese von Alkali- oder Erdalkaliorganyle mit Aluminiumhalogeniden von zentraler Bedeutung.

Mitte der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts begann die Darstellung subvalenter, aluminiumorganischer Moleküle. W. Uhl knüpfte 1988 mit dem Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan $\text{Al}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ (Abb. 2.1) die erste molekulare $\text{Al}^{\text{II}}\text{-Al}^{\text{II}}$ -Bindung [17].² Ein Anion, das strukturell dem isoelektronischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ entspricht, stellte Uhl mit dem dianionischen $[\text{Al}_{12}^i\text{Bu}_{12}]^{2-}$ im Jahr 1991 vor [19] (Abb. 2.1).

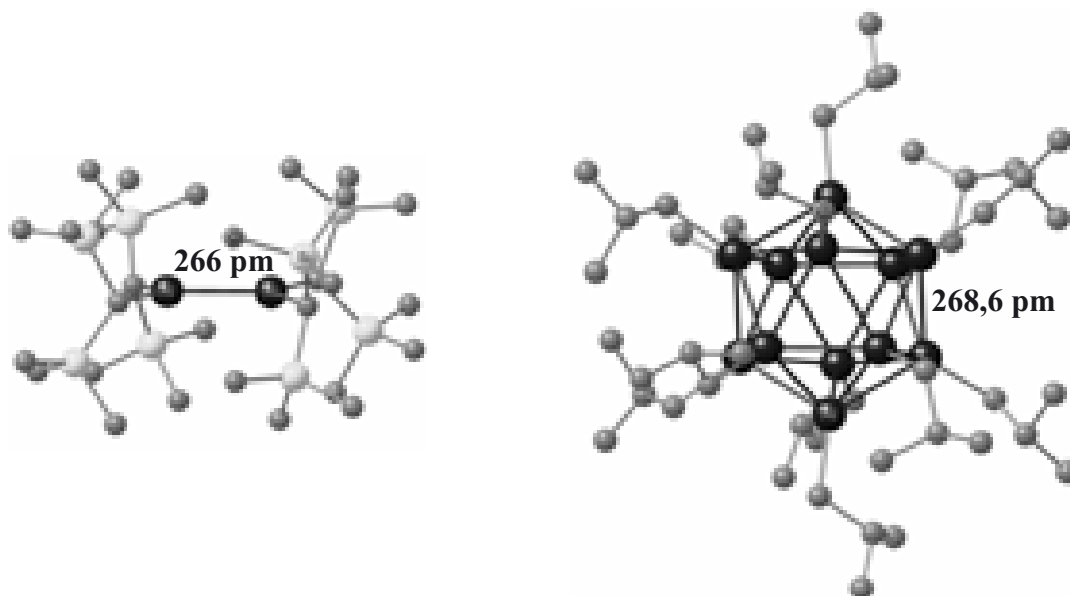


Abbildung 2.1: Tetrakis(disilyl)dialan(II) (links) und das Dianion Dodeka(*iso*-butyl)-dodekaalanat (ohne H-Atome). Der mittlere Al-Al-Abstand ist hervorgehoben.

² Auch in den Festkörperstrukturen intermetallischer Aluminide sind Al-Al-Bindungen charakterisiert worden: zum Beispiel $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ [18].