

1 Einleitung

Diese Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Reaktivität von Aluminiumsubhalogeniden. Das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen ist von großem Interesse, da beispielsweise durch die Umsetzung von AlF mit HCl und HBr Aluminiumhydride der Form HALFY ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) hergestellt werden können. Verwandte Verbindungen dieses Typs finden wegen des möglichen Einsatzes in CVD-Prozessen Beachtung, da Wasserstoff eine gute Abgangsgruppe darstellt. Weitere Untersuchungen widmen sich der Reaktivität von AlX-Molekülen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) mit Sauerstoff. Dabei können neben den Reaktionsprodukten mit *einem* Sauerstoffmolekül (XAlO_2) auch Produkte nachgewiesen werden, die *zwei* Sauerstoffmoleküle enthalten ($\text{XAl(O}_2)_2$). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können möglicherweise auch zu einem besseren Verständnis von Oxidationsprozessen in der Natur und Technik beitragen. Beispiele sind die Passivierung von Aluminium durch die Bildung einer Aluminiumoxidschicht oder die Oxidation von in der Katalyse wichtigen Metallclustern oder Partikeln.

Für viele chemische Prozesse sind nur die Endprodukte zu beobachten. Die Reaktionen verlaufen zu schnell, als dass die Bildung von Intermediaten messtechnisch exakt verfolgt werden könnte. Mit der Matrixspektroskopie hat man jedoch ein Verfahren zur Hand, das die Untersuchung solcher Zwischenprodukte ermöglicht. So erlaubt die Einbettung einzelner Aluminiumverbindungen in eine feste Argon- / Sauerstoffmischung bei 13 K die gezielte Bildung von Intermediaten und deren spektroskopische Charakterisierung. Verbindungen vom Typ AlX stellen dabei eine besonders interessante Substanzklasse dar, da in vielen, in jüngerer Zeit synthetisierten Aluminiumclustern, Aluminium eine Oxidationsstufe zwischen 0 und +1 besitzt. Aluminium und AlX-Verbindungen sind bereits seit den siebziger Jahren das Ziel von Untersuchungen zur Reaktivität mit Sauerstoff [1 - 5]. In dieser Arbeit können jedoch erstmals die beiden Verbindungen XAlO_2 und $\text{XAl(O}_2)_2$ hergestellt und IR-spektroskopisch charakterisiert werden. XAlO_2 besitzt dabei einen elektronischen Singulett-Grundzustand, während $\text{XAl(O}_2)_2$ einen Triplett-Grundzustand aufweist. Da in der Literatur bislang Beispiele für Moleküle im

Triplett-Grundzustand wie auch für Peroxo- und Superoxoverbindungen der Hauptgruppenelemente selten sind, wirft der eindeutige Nachweis solcher Verbindungen die Frage auf, ob Triplett-Zustände bei intermediären Sauerstoffverbindungen mit O_2 -Einheiten eine größere Rolle spielen als bislang angenommen, zumal das Sauerstoffmolekül selbst im Triplett-Grundzustand vorliegt. Im Zusammenhang mit biochemischen Prozessen könnte dies von Bedeutung sein. Ebenso kann diesem bislang unbekanntem Reaktionsverhalten der Aluminiumsubhalogenide mit Sauerstoff eine Rolle bei der Zersetzung von Aluminiumclustern zukommen.

Durch die Ergebnisse zur Reaktion von AlX mit Sauerstoff motiviert wird versucht, ähnliche Spezies mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen und elektronischen Eigenschaften wie z.B. AlX_5 herzustellen. Versuche zur Umsetzung von AlF mit F_2 in einer Argonmatrix geben tatsächlich Hinweise auf die Bildung von AlF_5 .

Ein anderes Verhalten der AlX Spezies kennt man aus der Umsetzung dieser Verbindungen mit HX . Die Reaktion von AlX mit HX findet bei der Darstellung von AlX oft auch unbeabsichtigt statt, nämlich dann, wenn ein Überschuss an HX über das flüssige Aluminium geleitet wird. Seit den siebziger Jahren sind Verbindungen des Typs $HALX_2$ und H_2AlX das Ziel von Untersuchungen [6]. Während sich die ersten Experimente dazu auf die chlorhaltigen Spezies konzentrierten, ist in jüngerer Zeit auch eine Arbeit zu $HALBr_2$ erschienen [7]. In der vorliegenden Arbeit werden $HALFY$ Spezies diskutiert, die durch die Reaktionen von AlF mit HY ($Y = Cl, Br$) zugänglich sind. Spezies dieses Typs werden bereits in einer früheren Dissertation an Hand des Moleküls $HALFCl$ vorgestellt, jedoch nicht vollständig IR-spektroskopisch charakterisiert [8]. Es bietet sich also an, diese Versuche abzuschließen bzw. mit der Reaktion von AlF mit HBr fortzuführen. Im Verlauf dieser Experimente werden neben den zu erwartenden Produkten $HALFCl$ und $HALFBr$ auch die Verbindungen $AlFCl_2$, AlF_2Cl sowie $AlFBr_2$ und AlF_2Br nachgewiesen. Ähnliche Reaktionen dürften auch bei der Synthese von Aluminiumclustern als Nebenreaktionen ablaufen, da auch dort eine vollständige Umsetzung der eingesetzten Halogenwasserstoffe mit Aluminium nicht immer gewährleistet werden kann. Die dadurch entstehenden Verbindungen vom Typ $HALX_2$ können den dort verwendeten Lösungen die subvalenten Aluminiumverbindungen ‚entziehen‘, wodurch die Clusterbildung

behindert wird [9]. Ein analoges Verhalten kann auch für die Bildung der Galliumcluster angenommen werden [10].

Begleitend zur Aufnahme der IR-Spektren werden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zusammen mit Versuchen mit verschiedenen Isotopomeren ist es so möglich, die Signale in den aufgenommenen IR-Spektren zu interpretieren sowie Aussagen zu den Bindungsverhältnissen und der Molekülstruktur zu machen. Es zeigt sich ferner, dass der größte Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Produkte zur Initiierung ihrer Bildung eine UV-Photolyse benötigt.