

Harald Köhnlein

**Synthese und Charakterisierung
von metalloiden Aluminiumclustern**



Cuvillier Verlag Göttingen

Synthese und Charakterisierung von metalloiden Aluminiumclustern

Zum Erlangen des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie

der

Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker

Harald Köhnlein

aus

Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Schnöckel

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Knölker

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Köhnlein, Harald:

Synthese und Charakterisierung von metalloiden Aluminiumclustern /
von Harald Köhnlein. -

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001

Zugl.: Karlsruhe (TH), Univ., Diss., 2001

ISBN 3-89873-154-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2001

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung
des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile
daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie)
zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2001

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-154-5

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Februar 1997 bis Februar 2001 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. H. Schnöckel.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. H. Schnöckel danke ich herzlich für die Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und die mir gewährten Freiräume.

Weiterhin danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Dr. E. Matern, H. Berberich und S. Schneider (NMR-Abteilung), D. Müller (Massenspektrometrie), W. Brosch und K. Kailhauer (Glasbläserei), B. Schucker, G. Feth, W. Kastner und M. Westenfelder (Mechanische Werkstatt), C. Schlachter (Elektrische Werkstatt), R. Link (Schreinerei), W. Slavik, H.-J. Balloff und G. Kunze (Chemikalien-abgabe), S. Soldner und M. Kayas (Sekretariat);
- den Kollegen der (vor)letzten Generation Dr. A. Donchev, Dr. C. Doriat, Dr. A. Ecker, Dr. M. Friesen, Dr. M. Junker, Dr. A. Purath und Dr. C. Üffing für die rasche Einführung in Arbeitsgebiet und -kreis, den anderen Mitstreitern K. Baranowska, T. Duan, B. Gaertner, M. Gonsior, G. Hadiprono, B. Jee, Dr. A. Schnepf, J. Steiner und J. Vollet für Rat und Tat, meinen temporären Labornachbarn J. Bahlo und Dr. C. Klemp für die unvergleichlich lockere, unterhalt-same Arbeitsatmosphäre, dem Vertiefer M. Haußmann für gute Zusammenarbeit, S. Friedle für unermüdliches Kokondensieren, K. Weiß für die Kaffeepausen und die moralische Unterstützung in der Endphase, dem 6-monatigen Arbeitskreis-Gast F. Ottinger für gute Unterhaltung am Rande des Wahnsinns, Dr. H.-J. Himmel und Dr. I. Krossing für geduldiges Korrekturlesen (von Publikationen und dieser Arbeit), Dr. E. Baum, E. Möllhausen, T. Stiffel und E. Wurster für Hilfe bei Röntgenstruktur-analysen bzw. Strukturbildern, Dr. R. Köppe und G. Stößer für theoretische Rech-nungen, letzterem auch für die vielen sarkastischen Kommentare, die mittlerweile zum unverzichtbaren Bestandteil des AK Schnöckel geworden sind;
- den anderen Betreuern im Bio/Gök-Praktikum für gute Zusammenarbeit: Dr. A. Donchev, Dr. O. Fuhr, Dr. F. Hetzel, T. Duan und W. Schmidt;
- Dr. B. Pilawa, Dr. G. Fischer und I. Keilhauer vom Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe für magnetische Messungen;
- meinen Eltern für fortwährende Unterstützung und Geduld.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2	Solvatisierte Aluminium(I)-halogenide	10
2.1	Grundlagen	10
2.2	Kokondensationstechnik	12
3	Charakterisierung von "AlX·OEt₂"-Lösungen	14
3.1	²⁷ Al-NMR-Spektroskopie	14
3.1.1	Das System AlCl·OEt ₂	15
3.1.2	Das System AlI·OEt ₂	16
3.2	Titrimetrische Bestimmung des Al ^I -Gehalts	17
4	Umsetzungen mit solvatisiertem AlX	18
4.1	Metathesereaktionen	18
4.2	Voraussetzungen zur Kristallisation	19
4.3	Versuche mit verschiedenen Substituenten	21
5	Metalloide Cluster	25
5.1	Definition	25
5.2	[Al ₇₇ {N(SiMe ₃) ₂ } ₂₀] ²⁻ (Z)	26
5.2.1	Vorbemerkungen	26
5.2.2	Resynthetisierung des Al ₇₇ -Clusters	28
5.2.3	Nachweis des Paramagnetismus	34
5.3	[Al ₆₉ {N(SiMe ₃) ₂ } ₁₈] ³⁻ (S)	40
5.3.1	Vorbemerkungen	40
5.3.2	Synthese und Charakterisierung	40
5.3.3	Vergleich Al ₆₉ -/Al ₇₇ -Cluster	42
5.3.4	Experimentelles	57

5.4	$[\text{Al}_{14}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_6\text{I}_6]^{2-}$ (9)	59
5.4.1	Vorbemerkungen	59
5.4.2	Synthese und Charakterisierung	60
5.4.3	Experimentelles	69
5.5	Diskussion	70
5.5.1	Al_{77^-} und Al_{69} -Cluster	70
5.5.2	Al_{14^-} und Al_{77} -Cluster	76
6	Chemische Abscheidung von Aluminium	82
7	Nebenprodukte	87
7.1	$[\text{Al}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3\}_2\text{I}_2][\text{Li}(\text{OEt})_2]$ (10)	87
7.2	$[\text{Al}(\text{OCHNMe}_2)_6]\text{I}_3$ (11)	90
7.3	$[\text{LiI}(\text{NEt}_3)]_4$ (12)	94
8	Experimenteller Teil	98
8.1	Allgemeine Arbeitstechnik	98
8.2	Mess- und Analysemethoden	98
8.2.1	NMR-Spektroskopie	98
8.2.2	Röntgenstrukturanalyse	99
8.2.3	ESR-Spektroskopie	99
8.2.4	Messung der Magnetisierbarkeit	100
8.2.5	Rasterelektronenmikroskopie	100
8.3	Ab initio-Rechnungen	100
8.4	Ausgangsverbindungen	100
9	Zusammenfassung	102
10	Anhang	105
10.1	Abkürzungsverzeichnis	105
10.2	Daten zu den Kristallstrukturanalysen	106
10.3	Publikationsliste	109
11	Literaturverzeichnis	110

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Aluminium ist mit 8.3 Gew.-% das dritthäufigste Element der Erdkruste und das häufigste aller Metalle. Die wichtigsten natürlichen Vorkommen sind Oxide (bzw. Hydroxide) wie Korund Al_2O_3 oder Bauxit $\text{Al}(\text{OH})_3$ und das Alaun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie niedrige Dichte, gute elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie die durch Passivierung bedingte hohe Korrosionsbeständigkeit erklären die große Bedeutung von Aluminium als Werkstoff.

Wichtige Anwendungen für normalvalente Aluminiumverbindungen (Oxidationsstufe +3) gibt es seit 1874, als FRIEDEL und CRAFTS erstmals Al-trihalogenid als Katalysator bei der elektrophilen aromatischen Substitution einsetzten.^[1] Alumoxide und Alumosilikate haben sich wegen ihrer großen Oberflächenacidität als Katalysatoren und Katalysatorträger bewährt. Aluminiumhaltige Zeolithe besitzen zwischen dem SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedergerüst Hohlräume und Kanäle, deren Durchmesser sich durch Änderung des Si/Al-Verhältnisses auf eine bestimmte Größe maßschneidern lässt, so dass sich diese Verbindungen als Ionentauscher und Molekularsiebe eignen. Triethylaluminium ist zusammen mit Titan-tetrachlorid katalytisch aktiver Bestandteil bei der ZIEGLER-NATTA-Olefinpolymerisation.^[2]

Die Chemie der subvalenten Aluminiumverbindungen blieb aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität hinsichtlich der Disproportionierung zu Aluminiummetall und Al^{III} -Verbindungen lange Zeit unerforscht. 1948 konnte W. KLEMM subvalente Al-Halogenide in der Gasphase bei hohen Temperaturen nachweisen.^[3] In den 70er-Jahren gelang es, Monohalogenide mittels Matrixisolationsspektroskopie zu charakterisieren.^[4] Erst Mitte der 80er-Jahre wurden subvalente Al-Verbindungen auch im präparativen Maßstab hergestellt. Seither befindet sich die Chemie der niedervalenten Hauptgruppenmetall-Verbindungen im Aufwind, was sich in der steigenden Anzahl von Publikationen aus diesem Bereich manifestiert.^[5,6,7]

Die ersten Erfolge in dieser Chemie wurden durch das Syntheseprinzip der *reduktiven Enthalogenerung* erzielt, welche auf der Reduktion von teilsubstituierten Aluminium(III)-halogeniden durch Alkalimetalle beruht: 1988 gelang es W. UHL die erste Al^{II} -Verbindung mit einer Al-Al-Bindung, $[\text{Al}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ **1**^[8] (Abbildung 1, links), und 1991 ein ikosaedrisches *closo*-Polyeder, $\text{K}_2\text{Al}_{12}^{\text{i}}\text{Bu}_{12}$ **2**^[9] (Abbildung 1, rechts), zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Es zeigte sich, dass diese

Synthesestrategie nur bei solchen Spezies erfolgreich ist, die bei drastischen Reaktionsbedingungen noch nicht disproportionieren. Daher konnten auf dem Reduktionsweg bisher — mit Ausnahme von **2** — nur Dialane und Tetralane mit sperrigen Substituenten synthetisiert werden.^[10,11,12]

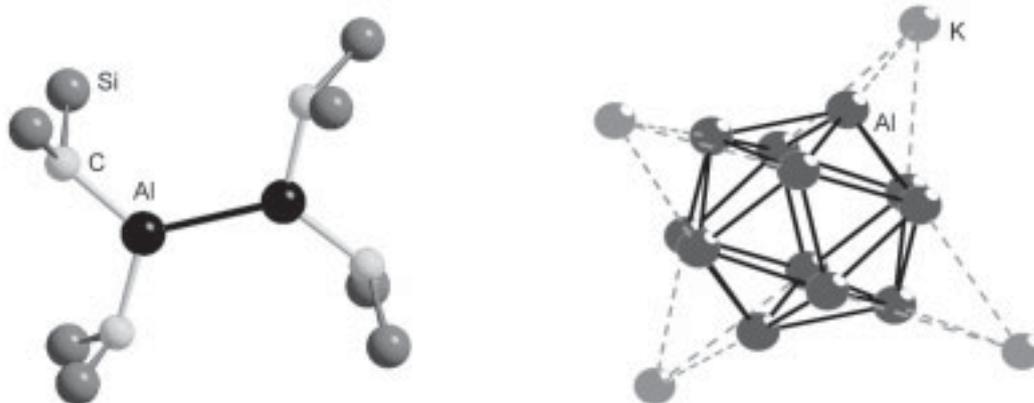


Abbildung 1: Links: $[\text{Al}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ **1** (ohne Methyl-Gruppen); rechts: $\text{K}_2\text{Al}_{12}^i\text{Bu}_{12}$ **2** (ohne ^iBu -Gruppen)

Die *Kokondensationstechnik*,^[13] die von H. SCHNÖCKEL durch Übertragung des Prinzips der Matrixisolationsspektroskopie auf den präparativen Maßstab entwickelt wurde, stellt eine wesentlich mildere Alternative zur Synthese subvalenter Al-Verbindungen dar. Dabei werden Hochtemperaturteilchen AlX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zusammen mit einem Lösungsmittelgemisch (Aromat/Donor) kondensiert, so dass man metastabile " $\text{AlX}\cdot\text{Donor}$ "-Lösungen^A erhält, die je nach Art des Halogens in einem Temperaturbereich von -50 °C bis $+50\text{ °C}$ hinsichtlich der Disproportionierung beständig sind (siehe Kapitel 2.2).^[14] Direkt aus diesen Lösungen konnten einige Subhalogenide, wie beispielsweise $(\text{AlI}_2\cdot\text{OEt}_2)_2$,^[15] $\text{Al}_4\text{Br}_4\cdot 4\text{NEt}_3$ **3**^[16] (Abbildung 2, links) oder $\text{Al}_{12}(\text{AlX}_2)_{10}\cdot 12\text{D}$ **4**^[17] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{D} = \text{THF}, \text{THP}$); Abbildung 2, rechts) isoliert werden.

^A Die Kokondensationstechnik wird auch zur Darstellung von Galliummonohalogenid-Lösungen angewandt.

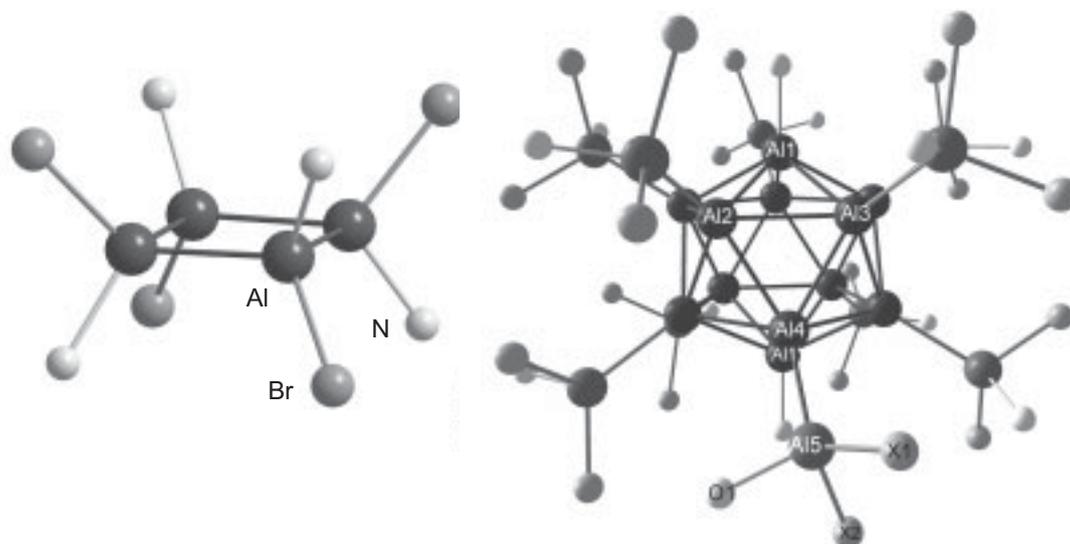


Abbildung 2: Links: $\text{Al}_4\text{Br}_4 \cdot 4\text{NEt}_3$ **3** (ohne Ethyl-Gruppen); rechts: $\text{Al}_{12}(\text{AlBr}_2)_{10} \cdot 12\text{THF}$ **4** (ohne THF-Moleküle).

Da Aluminiumsubhalogenide besonders empfindlich sind — gegenüber Oxidation, Hydrolyse sowie Disproportionierung —, können sie ausschließlich aus den donor-stabilisierten AlX -Lösungen isoliert werden. Die Bildungsreaktionen laufen bereits bei Kühlschrank-Temperaturen ab, so dass es gelingt, subvalente Spezies zu kristallisieren, bevor sie disproportionieren, was bei der *reduktiven Enthalo-genierung* wegen der erforderlichen hohen Temperaturen nicht möglich ist. Dagegen kennt man von den anderen Homologen der 13. Gruppe seit längerer Zeit Subhalogenide, z. B. gibt es vom Bor zahlreiche Monohalogenide B_nX_n ($n = 4, 7 - 12$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[18] Die salzartigen Thallium(I)-halogenide sind wegen der mit steigender Ordnungszahl zunehmenden Stabilität der Oxidationsstufe +1 schon früh entdeckt worden.

Des weiteren sind Aluminium(I)-halogenid-Lösungen ideale Precursor zur Synthese interessanter subvalenter Al-Verbindungen. So konnten durch Metathesereaktionen, in denen die Halogene durch sterisch anspruchsvolle Reste substituiert werden, Verbindungen wie Al_4Cp^*_4 ^[19] und $\text{Al}_6^t\text{Bu}_6^-$ ^[20] synthetisiert und charakterisiert werden. Mit dem $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituenten gelang die Isolierung von Al_7R_6^- **5**^[21] und $\text{Al}_{12}\text{R}_8^-$ **6**^[22] (Abbildung 3).

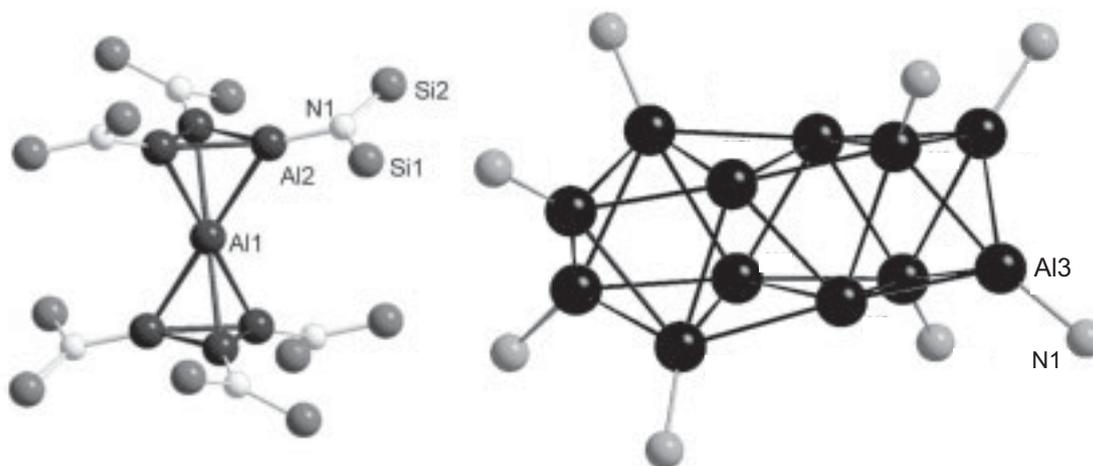


Abbildung 3: Links: Al_7R_6^- **5** (ohne Methyl-Gruppen); rechts: $\text{Al}_{12}\text{R}_8^-$ **6** (nur Al- und N-Atome).

Die Isolierung des größten bis heute mit Beugungsmethoden untersuchten Aluminiumclusters, des $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$ -Dianions **7**^[23] (Abbildung 4), setzte im Gebiet der Hauptgruppenmetall-Cluster neue Maßstäbe. In dieser Verbindung ist ein (im Innern) metallähnliches Clustergerüst mit einer nach außen abschirmenden nichtmetallischen Ligandenhülle realisiert: 57 Al-Atome besitzen nur Al–Al-Kontakte ("nackte" Al-Atome). Die 20 Al-Atome der äußeren Hülle binden je eine $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe. Die Koordinationszahl nimmt vom Zentrum des Clusters nach außen hin ab: Das zentrale Al-Atom ist 12-fach koordiniert, die Atome der äußeren Schale nur noch 4-fach, so dass im Innern die Bindungsverhältnisse denen im Metall ähneln, in der äußeren Sphäre dagegen denen diskreter subvalenter Al-Verbindungen (siehe Seite 48, Fußnote A).

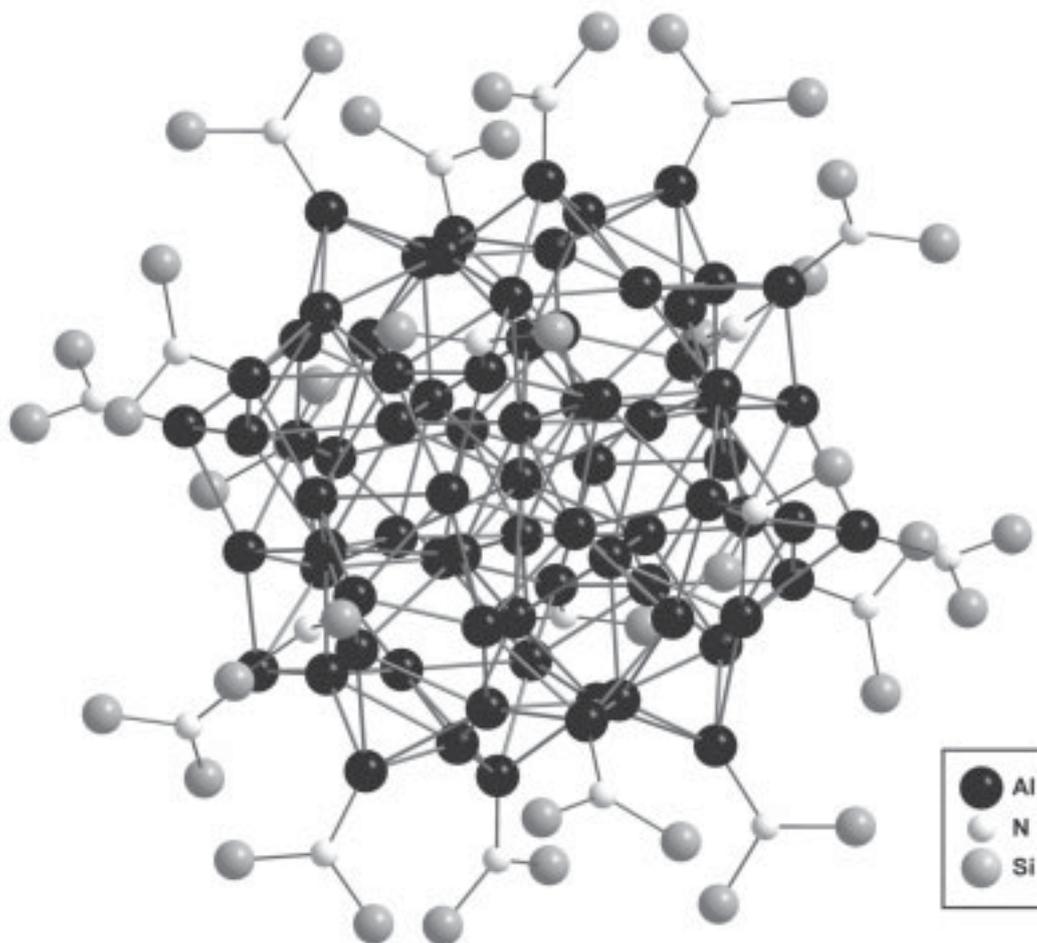


Abbildung 4: $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$ **Z** (ohne Methyl-Gruppen).

Der $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$ -Cluster liegt mit einem Durchmesser von 2.25 nm im Übergangsbereich zwischen molekularen Verbindungen und Festkörpern. Die unerwartete Isolierung der Al_{77}^{2-} -Spezies als abgefangene Zwischenstufe auf dem Weg vom Al^{I} -Iodid zum Al-Metall, hat neue Perspektiven im Gebiet der Nanotechnik und Clusterchemie geöffnet.

In diesem Gebiet, das in den letzten Jahren ständig an Bedeutung gewonnen hat, arbeiten heute interdisziplinär Theoretiker, Physiker und Chemiker zusammen. Das Interesse beruht darauf, bei Spezies mit Nanometer-Dimensionen neue Erkenntnisse für die Theorie, über den Aufbau fester Materie und die Bildung von Metallen zu gewinnen. Längerfristig sollten Methoden zur Herstellung neuer Werkstoffe mit

maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften als Funktion der Teilchengröße gefunden werden.^[24]

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war die Resynthesierung des $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$ -Clusters **1**, der aufgrund seiner ungeraden Gesamtelektronenzahl im Clustergerüst ($57 \cdot 3 + 20 \cdot 2 + 2 = 213$)^A paramagnetische Eigenschaften besitzen sollte. Die Mutterlauge, aus der die Al_{77}^{2-} -Spezies isoliert werden konnte, zeigte im ESR-Spektrum (Elektronenspinresonanz) bei Raumtemperatur ein schwaches Singulett der Breite $\Delta H \approx 100$ G (H = Magnetische Feldstärke, G = Gauss). Mangels geeigneter Untersuchungsmethoden lässt sich nicht ausschließen, dass das ESR-Signal auch von anderen in der Lösung enthaltenen paramagnetischen Aluminiumspezies herrühren könnte.

Die Ausbeute bezogen auf kristallines **1** war bei der ersten Synthese zu gering, um im Feststoff ungepaarte Elektronen ESR-spektroskopisch nachzuweisen. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, die Synthese des Al_{77} -Clusters zu reproduzieren. Da der synthetische Zugang sehr schwierig und mithin die erzielten Ausbeuten äußerst gering sind, mussten die Reaktionsparameter so variiert werden, dass eine kristalline Feststoffmenge erzielt werden konnte, mit der die Nachweisgrenze der ESR-Spektroskopie für ungepaarte Elektronen überschritten wird.

Des Weiteren sollten ausgehend von AlX-Lösungen ($X = \text{Cl}, \text{I}$) neue subvalente Aluminiumverbindungen synthetisiert werden, deren mittlere Al-Oxidationsstufe sich auf der Redoxskala zwischen Al^{I} -Verbindungen und metallischem Aluminium befindet. Um den Disproportionierungsprozess solcher Aluminium(I)-halogenid-Lösungen gezielt durch Stabilisierung neuer Intermediate zu unterbrechen, schien es erfolgversprechend, den $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Substituent einzusetzen, der sich nicht nur beim Al_{77} -Cluster, sondern auch zur Synthese anderer subvalenter Al-Verbindungen bewährt hatte. Die bisher bekannten, röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Al_nR_m -Verbindungen mit diesem Liganden sind in Abbildung 5 zusammengefasst, wobei jeweils die gemittelte (formale) Oxidationsstufe der Aluminiumatome angegeben ist.

^A Die 20 ligandentragenden Al-Atome steuern formal nur je 2 Elektronen zum Clustergerüst bei.