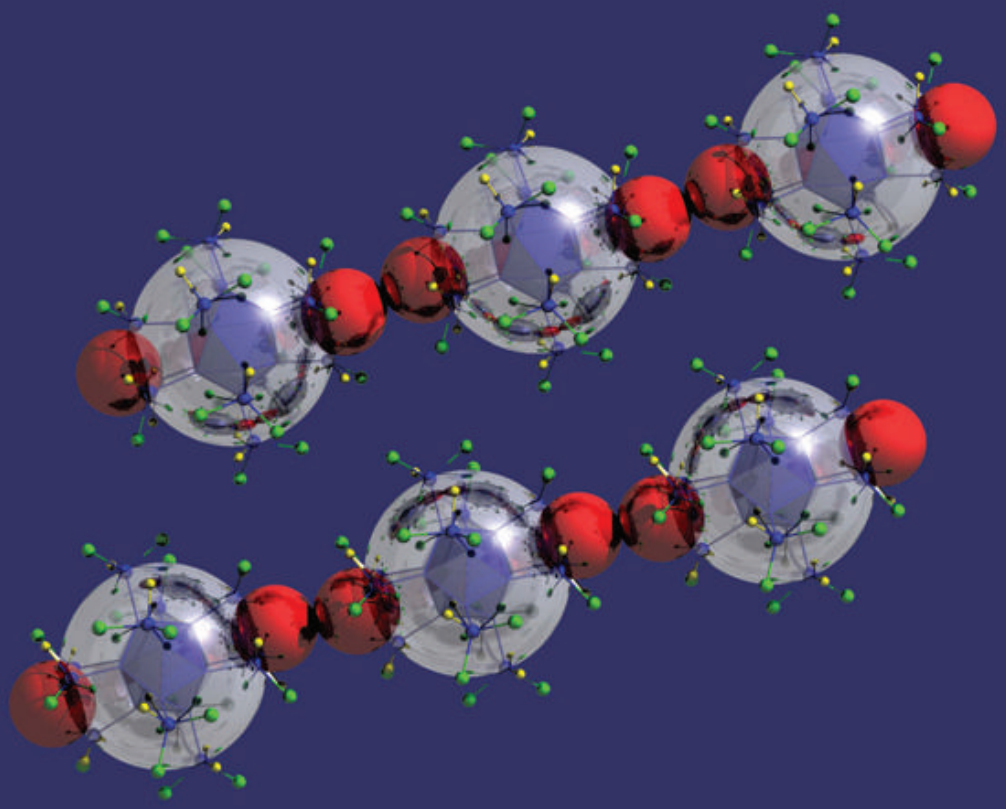
Jens Rainer Hartig

Neuartige und metalloide Galliumverbindungen

Darstellung, Charakterisierung, Entstehungsweg und Eigenschaften



Cuvillier Verlag Göttingen

Neuartige und metalloide Galliumverbindungen

Darstellung, Charakterisierung, Entstehungsweg und Eigenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Jens Rainer Hartig

aus

Mannheim

Dekan:	Prof. Dr. Holger Puchta
Referent:	Prof. Dr. H. Schnöckel
Korreferent:	Prof. Dr. F. Breher
Tag der mündlichen Prüfung:	14.2.2007

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007
Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-211-7

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2003 bis Januar 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. H. Schnöckel.

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007
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, 2007
Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-211-7

Die wirklich erfolgreiche Durchführung
anorganisch-chemischer Arbeit ist aber
nur demjenigen möglich, der nicht allein
theoretischer Chemiker, sondern auch
vollendeter Analytiker ist, und zwar nicht nur
ein praktisch angelernter, mechanischer Arbeiter,
sondern ein denkender, gestaltender Künstler.

Clemens Winkler, im Jahr 1900
(aus: „Die vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen“)

Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.

Georg Christoph Lichtenberg
(1742-99)

INHALTSVERZEICHNIS

A. Einleitung und Aufgabenstellung 1

I. Allgemeine Einleitung 1

II. Aufgabenstellung 3

III. Gallium und seine Bedeutung in der Chemie 4

IV. Zugang zu Subhalogeniden des Galliums mittels Hochtemperatursynthese 7
1. Grundlagen 7
2. Apparatives 10

V. Synthesepotential der donorstabilisierten Galliummonohalogenidlösungen 12

VI. Metalloide Clusterverbindungen 14
1. Einführung und Definition 14
2. Stand der Forschung 15

VII. Exkurs: Möglichkeiten zur Erweiterung der Hochtemperatursynthese auf weitere Systeme M_mY_y? 17
1. Austausch der elektronegativeren Komponente Y: Umsetzungen von $H_3N_{(g)}$, $H_2S_{(g)}$ und $H_2O_{(g)}$ mit Galliummetall 17
2. Austausch des Metalls: Versuche mit Scandium und Halogenwasserstoffgas 19

B. Ergebnisse und Diskussion 21

I. Übersicht 21

II. Zur Entstehung von Ga–Ga-Bindungen anhand eines kleinen metalloiden Systems 22
1. Einleitung 22
2. Ergebnisse 24
3. Diskussion 28
4. Zusammenfassung des II. Abschnitts und Ausblick 40

III. Der Einfluss der elektronischen Situation auf die Entstehung von größeren metalloiden Clustern: eine neuartige $Ga_{23}R_{11}$-Spezies 41
1. Einleitung 41
2. Ergebnisse 43
3. Diskussion 45
4. Zusammenfassung des III. Abschnitts und Ausblick 49

IV. Physikalische Untersuchungen der Supraleitung am größten bekannten metalloiden Cluster Eine Myonen-Spin-Resonanz-Studie 50
1. Überblick über Myonen und deren Einsatz in der Spektroskopie 50
2. Myonen in der Untersuchung von Supraleitern 53
3. Motivation für Myonen-Spin-Resonanzmessungen an einer Ga_{84}-Probe 55
4. Eigenschaften der Ga_{84}-Probe und experimentelle Durchführung 56
5. Ergebnisse und Diskussion 58
6. Zusammenfassung des IV. Abschnitts 61

V. Untersuchungen zu unerwarteten Eigenschaften der metalloiden Clusterspezies $[Ga_{84}(N(SiMe_3)_2)_{20}][Li_6Br_2(THF)_{20}]\cdot 2Toluol$ 62
1. Einleitung 62
2. Ergebnisse 66
3. Zusammenfassung des V. Abschnitts und Ausblick 87

VI. Ein überraschender Oxidationszustand - Charakterisierung und Untersuchung einer Ga(II)-Spezies 90
1. Einleitung 90
2. Ergebnisse und Diskussion: $[(Ga(thf)_6)^{2+}(Ga_2Br_6)^{2-}]$ (17) 92
3. Zusammenfassung des VI. Abschnitts 105

VII. Ein funktionalisierter metalloider Galliumcluster – Auf dem Weg zu eindimensionaler Leitung durch geordnete Metallcluster? 106
1. Einleitung 106
2. Synthese von $Ga_{24}Se_2Br_{18}\cdot 12THF$ (20) 107
3. Strukturaufklärung 108
4. Diskussion 111
5. Zusammenfassung des VII. Abschnitts 117

VIII. Momentaufnahmen in der Metallbildung – Wie ist die Entstehung bestimmter metalloider Cluster zu verstehen? 118
1. Einleitung 118
2. Thermodynamik und Kinetik 119
3. Geometrische und elektronische Einflüsse 120
4. Einflüsse der Substituenten 121
5. Auswahl durch Kristallisation und Effekte im Festkörper 122

C. Zusammenfassung und Ausblick 124

D. Experimenteller Teil 126

I. Allgemeine Arbeitstechniken 126

II. Lösungsmittel 126

III. Spektroskopische Untersuchungen 127

IV. Darstellung der Ausgangsverbindungen: ... 128
1. Darstellung von $HN(SiMe_3)_2$ ... 128
2. Darstellung von $LiN(SiMe_3)_2$ ... 128
3. Darstellung von LiSPh ... 129
4. Darstellung von $Se(Ph)SiMe_3$ ... 130
5. Darstellung von NaTeMes ... 130
6. Darstellung von $S(Ph)SiMe_3$ ... 131
7. Darstellung von $S(SiMe_3)_2$ ... 132
8. Darstellung von $Se(SiMe_3)_2$ ... 133
9. Darstellung von $Se(^iPr)SiMe_3$ ... 133
10. Darstellung von $Te(Ph)SiMe_3$ ... 134

V. Darstellung der beschriebenen Galliumverbindungen ... 135
1. $Ga_8[P(iPr)_2]_8Cl_2$ (5) ... 135
2. $Ga_8[P(tBu)_2]_8Cl_2$ (6) ... 135
3. $Ga_8[(R)_2(R')_4(R'')_2OLi][Li(Et_2O)_4]$ (7) ... 136
4. $[GaRR'_2Br]^-[Li(thf)_4]^+$ (R = $NDippSiMe_3$; R' = NHDipp) (8) ... 136
5. $Ga_{23}[N(SiMe_3)_2]_{11}$ (9) ... 136
6. $[Ga_{84}(N(SiMe_3)_2)_{20}]\ 2[Li(thf)_4]\ [Li_2Br(thf)_6] \cdot$ Toluol (14) ... 137
7. $[(Ga(thf)_6)^{2+}(Ga_2Br_6)^{2-}]$ (17) ... 137
8. $Ga_{24}Se_2Br_{18} \cdot 12$ thf (20) ... 138

VI. Charakterisierte Nebenprodukte ... 140

E. Quantenchemische Methoden ... 145

I. Allgemeines ... 145

II. Hartree-Fock ... 145

III. Dichtefunktionaltheorie ... 145

IV. Geometrieoptimierung und Schwingungsfrequenzen ... 146

V. Elektrostatische Betrachtungen für den Kristall von Ga_{84} ... 146

VI. Verwendete Programmpakete ... 146
1. DFT-Rechnungen an Clustern und Modellsystemen ... 146
2. Berechnung der Volumina von Clusterfragmenten und Ausschnitten aus den Ga-Modifikationen ... 146

F. Kristallstrukturbestimmungen ... 147

I. Allgemeines ... 147

II. Kristallstrukturdaten der beschriebenen Verbindungen ... 149

G. Abkürzungsverzeichnis ... 162

H. Literaturangaben ... 164

I. Anhang 171

I. Rasterelektronenmikoskopische und EDX-Untersuchung von Kristallen der Clusterverbindung $Ga_{24}Se_2Br_{18}\cdot 12THF$ (20) 171

II. EDX-Untersuchung von Kristallen der Verbindung 17 173

III. Massenspektrometrische Untersuchungen an der Reaktionslösung von $Ga_{23}[N(SiMe_3)_2]_{11}$ (9) 174

IV. Elementmodifikationen des Galliums 177

1. Allgemeines 177
2. Normaldruckmodifikationen 179
3. Hochdruckmodifikationen 184

J. Publikationsliste 187

K. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen 188

Danksagung 189

Lebenslauf 191

A. Einleitung und Aufgabenstellung

I. *Allgemeine Einleitung*

Here's metal more attractive.

Hamlet, III, 2

Eine der Hauptwurzeln der modernen Chemie liegt (neben der Farben- und Arzneimittelherstellung) in der Metallurgie, deren Entwicklung seit Anbeginn der frühesten Zivilisationen die Menschheit begleitet.[1] Schon früh stellten empirische Erkenntnisse zu Metallen, deren Eigenschaften und Verarbeitungsmöglichkeiten einen wichtigen Erfahrungsschatz dar, da dieses Wissen die Bearbeitung und Verwendung unter anderem als Werkzeuge, Waffen oder Schmuck erlaubte. Der Wert mancher Metalle spiegelt sich auch in der frühen Verwendung als Zahlungsmittel wider. Die Herausforderungen, die die Förderung und Reinigung von meist nicht gediegen vorkommenden Metallerzen stellten, führten zu ersten systematischen Techniken der Purifikation; die verschiedenen Eigenschaften der metallischen Materialien führten zur Untersuchung des Verhaltens in Legierungen und bei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen und -drücken. So ist es wenig erstaunlich, dass es vor allem Metalle waren, die von den Menschen erstmalig als Bausteine der Materie, als erste chemische Elemente wahrgenommen wurden: Neben Kohlenstoff und Schwefel kannte man lediglich Eisen, Kupfer, Silber, Zinn, Zink, Gold, Quecksilber und Blei. Die Suche nach immer neuen Materialien und deren Abbau trieben die technische Entwicklung voran, die entstehende Alchemie[2] suchte schließlich, wenn auch durch esoterische Modelle behindert, nach der gezielten Veränderung von Metalleigenschaften.[3, 4]

So finden sich dann auch die Grundlagen der Entwicklung der modernen Ingenieurswissenschaft und der Chemie im Bergbau und Hüttenwesen. Zu Beginn der Renaissance konnte etwa durch Werke wie „*De re metallica libri XII*“ von G. Agricola[5] im Jahr 1556 das systematische Experimentieren in der Metallverarbeitung zu dem Hauptwerkzeug der präzisen Naturbetrachtung erhoben werden. Hier wurden auch erste Nachweisreaktionen und Materialprüfungen basierend auf methodischer Analytik etabliert.

Im Rahmen immer umfangreicherer Arbeit mit chemischen Methoden konnten vor allem im 19. Jahrhundert eine Vielzahl neuer Elemente entdeckt werden, im wesentlichen Metalle. Deren ähnliche Eigenschaften und Zusammenhänge mit dem inzwischen verstandenen Atombau führten zur Einführung des periodischen Systems der Elemente, in dem 80% der Elemente metallische Eigenschaften besitzen. Intensive wissenschaftliche Auseinander-

setzung mit den Metallen förderte das Verständnis ihrer physikalischen Besonderheiten, die auf der speziellen Bindung zwischen ihren Atomen beruhen. So konnten nach und nach das duktile Verhalten, die gute Wärmeleitung, der metallische Glanz, die Magnetisierbarkeit und das immer wichtiger werdende elektrische Verhalten der Metalle aufgrund ihrer besonderen elektronischen Situation verstanden werden. Schließlich konnte dann auch von H. Kamerlingh Onnes 1911 an dem Metall Quecksilber zum ersten Mal Supraleitung beobachtet werden.[6] Demnach begleiten Metalle die Menschheit in ihrem Naturverständnis und in der Prägung ihrer Lebensumstände von frühester Zeit bis heute. Vereinfacht könnte man die Entwicklungsgeschichte wie folgt formulieren: Aus der Kupfersteinzeit über die Bronze- und Eisenzeit in ein Stahlzeitalter und schließlich die heutige Silicium-Halbleiterära.

Trotz der immer weiter fortschreitenden Entwicklung der Wissenschaft und des immer stärker wachsenden Kenntnisstands im experimentellen und theoretischen Bereich bleiben doch grundlegende Fragen unbeantwortet: Was passiert genau bei der Entstehung von Metallen etwa aus Schmelzen oder Lösungen? Wie verhält sich ein Metall vom Übergang von wenigen Atomen zu ausgedehnten Festkörpern? Wo beginnen metallische Eigenschaften? Dazu wurden in den letzten Jahrzehnten Systeme mit Dimensionen etwa im Nanometerbereich verstärkt untersucht. Dabei spielen besonders Metall-Cluster* eine wichtige Rolle, die intensiv zunächst in Gasphasenexperimenten[7] und zunehmend auch in kondensierter Phase studiert werden können. Wichtig sind diese Systeme einerseits als Bindeglied zwischen Metallatomen und Festkörper, auch spielen ihre extremen Oberfläche-Volumen-Verhältnisse wichtige Rollen etwa für heterogene Katalyse an Metalloberflächen.[8]

Außerdem besteht für elektronische Anwendungen Bedarf an kleinen metallischen Einheiten, die sich aufgrund ihrer Dimensionen durch einen Quantengrößeneffekt auszeichnen.[9]

Dies alles zeigt die Bedeutung solcher Systeme im Übergangsbereich zwischen molekularen Einheiten und ausgedehnten metallischen Festkörpern. Dabei richtet sich ein großes Forschungsinteresse auf mehrere Bereiche: Die Herstellung neuer nanoskaliger Metalleinheiten, deren Charakterisierung, die Erforschung ihrer physikalischen Besonderheiten und dem Verständnis ihrer Eigenschaften und ihres Bildungsweges.

* Zu den verschiedenen Definitionen dieses Begriffs: siehe Abschnitt „*Metalloide Cluster*“

II. *Aufgabenstellung*

Ziel dieser Arbeit war aus den oben genannten Gründen einerseits die Synthese und Charakterisierung neuer definierter Clustersysteme mit Zentren aus Metallatomen. Zum anderen galt es, zum Verständnis der Bildung und der Eigenschaften von derartigen kristallinen nanoskaligen Metalleinheiten mit einer Hülle aus organischen Resten beizutragen. Hierbei standen Verbindungen des Elements Gallium im Vordergrund der Betrachtungen. Zu diesem Zweck sollten neben chemischen Methoden auch Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften und quantenchemische Berechnungen durchgeführt werden, da sich die hier betrachteten Systeme nicht bestimmten klassischen Bereichen der Chemie zuteilen lassen, sondern aufgrund ihres Charakters eine trans-disziplinäre Forschungstätigkeit erfordern.
Die Gründe für die Wahl des Elements Gallium, die allgemeinen Synthesekonzepte und die bisher bekannten Erkenntnisse zu „metalloiden“ Clusterspezies sollen in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

III. *Gallium und seine Bedeutung in der Chemie*

„Gallia est omnis divisa in partes tres."

Beginn des Gallischen Krieges

C. Julius Caesar

Das schwerere Homologe des Aluminiums wurde bereits von den Begründern des Periodensystems vorhergesagt.[10, 11] Entdeckt wurde das Eka-Aluminium schließlich 1875 als Beimengung einer Zinkblende zunächst spektroskopisch und dann auch in Reinform isoliert mittels elektrolytischer Abscheidung aus einer Galliumsulfatlösung.[12] Seinem französischen Entdecker zu Ehren, Lecoq de Boisbaudran, trägt es heute den Namen Gallium (lat. Gallia = Frankreich).*

Die späte Entdeckung und der zunächst relativ geringe Stellenwert von Gallium im industriellen und wissenschaftlichen Bereich sind auf das Vorkommen von Gallium zurückzuführen. So findet es sich stets vergesellschaftet mit anderen Elementen wie Zink, Germanium oder Aluminium in der Natur.[13, 14] Erst die technische Gewinnung von Gallium aus Kupferschiefer und dann aus Bauxit-Erzen[15] führte zum ersten Einsatz von Gallium in Spezialanwendungen, etwa als ungiftige Thermometerfüllung geeignet für einen hohen Temperaturbereich (Gallium ist zwischen ca. 30 und 2400 °C flüssig). Chemisch wurde das Verhalten des Galliums gemeinhin dem seiner leichteren Homologe Bor und Aluminium gleichgesetzt, was zwar in weiten Teilen richtig sein mag, aber den besonderen Eigenschaften des Galliums und seiner Verbindungen nicht gerecht wird. So zeichnet sich das Gallium besonders durch seine Festkörperstrukturen aus: Von Gallium sind bisher sieben Elementmodifikationen bekannt (siehe Anhang, Seite 177), beim Erstarren beobachtet man häufig unterkühlte Schmelzen und ein Ausdehnen beim Phasenübergang flüssig-fest (Dichteanomalie wie etwa bei Wasser oder Bismut). Interessant wurde das Gallium dennoch erst mit der Entdeckung des besonderen Verhaltens von Gruppe-13/15-Verbindungen, z.B. GaN, GaP und GaAs nach den Arbeiten von Welker im Jahr 1952.[16] Darin konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen im Festkörper Halbleitereigenschaften aufweisen, die sich im Vergleich zu klassischen Halbleitern wie Silicium besser anpassen lassen. Daraus entwickelte sich ein reges Forschungsinteresse an der Chemie des Galliums, unter anderem wurden Gasphasen-Vorläufermoleküle für die Abscheidung von GaE (E = N, P, As) auf Oberflächen immer wichtiger (vor allem durch die chemische Gasphasenabscheidung oder

* Eine andere Vermutung ist, dass Gallium auf den gallischen Hahn (lat. Gallus), also „Le Coq" anspielen könnte.

chemical vapor deposition = CVD). Diese Forschung trug auch zur Entwicklung der ersten blauen LEDs und erlaubte somit auch die Konstruktion relativ lichtstarker weißer Leuchtdioden. Dies könnte sogar zu Laseranwendungen von GaN für den UV-Bereich führen.[17]

Jedoch fanden sich bis vor kurzem lediglich Verbindungen in der stabilsten, dreiwertigen Oxidationsstufe des Metalls. Wenn auch frühe Vermutungen nahe legten, dass die Oxidationsstufe +I wie für das Indium auch erreichbar sein sollte,[13] wurde der Zugang zu niedervalenten, insbesondere einwertigen Verbindungen der leichteren Triel-Elemente erst vor wenigen Jahren eröffnet.

Inzwischen stehen zur Synthese derartiger subvalenter Verbindungen mehrere Verfahren zur Verfügung: Neben der reduktiven Enthalogenierung von Trihalogeniden ist auch eine Direktsynthese von Monohalogenid nach einer von Schnöckel et al. entwickelten Technik möglich. Diese häufig auch als „Kokondensationsmethode“ bezeichnete Technik wird im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt werden. Das Synthesepotential der hiermit gewonnenen Verbindungen zeigte sich unter anderem nach der Isolierung der monovalenten Spezies GaCp[18] und GaCp*[19] (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) im Jahre 1992 und 1997, die inzwischen auch als Ligand in der Nebengruppenchemie Verwendung finden. Neueste Untersuchungen zeigen sogar, dass das Ga^+-Ion selbst als Ligand in Frage kommt.[20]

Doch vor allem eröffnete dieser Zugang zu monovalenten Galliumverbindungen eine komplett neue und faszinierende Chemie des Galliums, in der entweder Einfach- bzw. Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen[21] oder aber polyedrische Gerüste ausgebildet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus auf der Synthese und dem Verständnis eben dieser Spezies liegen.

Notiz:

*Die organischen Reste, die einen Metallcluster sterisch und teilweise elektronisch abschirmen werden im Folgenden teilweise als „**Liganden**“ bezeichnet. Dies geschieht in Ausweitung der ursprünglichen Definition aus der Komplexchemie, in der Liganden stets ein zentrales Metallatom koordinieren müssen. Da in den hier beschriebenen Cluster-Spezies phänomenologisch die Koordination eines Kerns aus Metallatomen vorliegt, wird bisweilen die organische Hülle auch als aus Liganden bestehend bezeichnet.*

*Des Weiteren soll darauf hingewiesen werden, dass der auftretende Begriff von **„nackten“ Metallatomen** lediglich als technischer Terminus angesehen werden soll, der solche Metalle beschreibt, die innerhalb eines Clusters keine Wechselwirkungen zu organischen Resten eingehen. Es handelt sich nicht um vollständig isolierte Atome, da sie natürlich Metall-Metall-Kontakte aufweisen.*

IV. *Zugang zu Subhalogeniden des Galliums mittels Hochtemperatursynthese*

1. Grundlagen

Die Triele zeigen in ihren Verbindungen mit Halogenen eine große Variationsbreite an Strukturen und Bindungsarten. Die salzartigen Halogenide der schweren Homologen, wie etwa Thallium(I)halogenide sind gemeinhin geläufig, das leichteste Element der Gruppe, Bor, zeigt in seinen Subhalogeniden eine Chemie mit ungewöhnlichen Element-Element-Bindungen. Solche molekularen Strukturen sind schon seit längerem bekannt,[22] erlauben aber noch immer neue Erkenntnisse über elektronische Einflüsse auf die Bindungssituation.[23]

Für die schwereren Homologen waren derartige molekulare Verbindungen zunächst nicht nachgewiesen. Zwar kann Ga_2X_4 durch Komproportionierung von Ga und GaX_3 hergestellt werden,[24] im Festkörper liegt allerdings eine ionische Struktur vor $[Ga^+(GaX_4)^-]$.

Der synthetische Zugang zu molekularen Halogeniden des Aluminiums und des Galliums entwickelte sich erst mit Hilfe von Erkenntnissen aus der Matrixisolationsspektroskopie.
Neben der bereits angesprochenen Reduktion von dreiwertigen Galliumverbindungen ist auch ein direkter Zugang zu Monohalogeniden der Metalle der 13. Gruppe thermodynamisch erlaubt.

Dies konnte bereits 1948 durch W. Klemm gezeigt werden,[25] dem die Synthese von molekularem AlCl aus den Elementen gelang. Dafür nutzte er hohe Temperaturen und niedrige Drücke, die die Bildung von subvalenten Spezies in der Gasphase entropisch begünstigen. Später konnten diese Spezies auch durch Spektroskopie in festen Edelgasmatrices umfassend charakterisiert werden.[26, 27]

Allgemein lassen sich derartige gasförmige Verbindungen auf verschiedenen Wegen jeweils bei geeigneten Temperaturen (ca. > 800 °C) und Druckbedingungen (ca. < 10^{-2} mbar) herstellen:

- Komproportionierung von Metall und Trihalogenid

Gleichung 1 $$2\,M + MX_3 \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} 3\,MX$$

- Reaktion der Elemente miteinander

Gleichung 2 $$2\,M + X_2 \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} 2\,MX$$

- Reaktion des Metalls mit einer anderen Halogenquelle (Beispiele)

Gleichung 3 $$M + AgX \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} Ag + MX$$

Gleichung 4 $$2\,M + 2\,HX \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} H_2 + 2\,MX$$

- Zersetzung eines Precursormoleküls

Gleichung 5 $$MXR_2 \overset{\Delta}{\rightleftharpoons} "R_2" + MX$$

Problematisch ist die Einstellung des geeigneten Reaktionsdruckes bei mehreren festen oder flüssigen Edukten, da sich deren temperaturabhängiger Dampfdruck zusätzlich zum Druck der gebildeten Spezies auf die Lage des Gleichgewichts auswirkt, das bei Normalbedingungen für die endothermen Reaktionen auf der linken Seite liegt. Durch den Einsatz einer gasförmigen Komponente, wie in Gleichung 4 beschrieben, die gezielt zudosiert werden kann, lässt sich dieses Problem auf elegante Weise lösen. Auf diese Weise lässt sich ein nahezu vollständiger Umsatz zum Metallmonohalogenid erreichen. Allerdings kann mit der erhaltenen Gasphasenspezies selbst nur sehr begrenzt Chemie betrieben werden, da diese nicht stabil bei Normalbedingungen sind.

Für einen weiteren Einsatz dieser Spezies erwies es sich als möglich, die Gasphasenteilchen dadurch zu stabilisieren, dass Lewis-Basen deren Elektronenmangel am Metallzentrum ausgleichen. So kann durch gleichzeitige Kondensation der Hochtemperaturteilchen mit einem Donor und Lösungsmittel bei -196 °C eine metastabile Lösung von Aluminium- und Galliummonohalogeniden erhalten werden. Zu diesem Zweck haben sich als Lösungsmittel aromatische Systeme wie Toluol oder Paraxylol bewährt, deren π-Elektronensystem bereits stabilisierend auf subvalente Metallspezies wirkt[28] und denen ein Anteil von 10-40% einer Lewisbase zugesetzt wird.

Dabei ist die Auswahl des Lösungsmittelsystems nicht beliebig: Lösungsmittel und Donorkomponente sollten ähnliche Siedepunkte aufweisen, keine Entmischung zeigen und eine ausreichende thermische Stabilität aufweisen. Für die Lewisbasen muss weiterhin gelten, dass gebildete Metalladdukte nicht zu stark gebunden sein dürfen und keine Zersetzung auftreten darf. Als geeignet erwiesen sich unter anderem THF, Diethylether, tertiäre Amine und Phosphane.[29-31]

Diese Lösungsmittelsysteme bilden während der Abscheidung bei 77K eine feste Matrix, in der die Metallmonohalogenidmoleküle eingebunden werden. Beim vorsichtigen Erwärmen auf die Siedetemperatur von festem CO_2 kann so die zunächst feste Mischung in eine Lösung von Monohalogenidspezies im System Donor/Lösungsmittel überführt werden. Dabei können bei Ansätzen von bis zu 40 mmol Ausbeuten (bezogen auf die Menge des eingesetzten HX-Gases) von bis zu 99% z.B. der Spezies GaBr erhalten werden. (Der Gehalt der Lösungen kann durch simple titrimetrische Bestimmungen aufgeklärt werden.)[32]

Nach einer kurzen Erläuterung des apparativen Aufbaus soll das Synthesepotential solcher Lösungen erläutert werden.

2. Apparatives

Der Aufbau der für die Synthese verwendeten Anlage folgt im Wesentlichen dem für die erste Darstellung von donorstabilisiertem AlCl angefertigtem System. Diese Apparatur, die seit den ersten Erfolgen von M. Tacke und H. Schnöckel 1989[33] ständig weiterentwickelt wurde, soll im folgenden kurz beschrieben werden. Als zentrales Element enthält diese einen aus Graphit gefertigten Reaktor, in dem das Metall während der Synthese auf mehreren Graphitböden geschmolzen vorliegt und von Halogenwasserstoffgas (HX) überströmt wird. Die Heizung erfolgt über Widerstandsheizung mit einer Spule aus Wolframdraht. Alternativ steht eine zweite analoge Apparatur mit Induktionsheizung für Temperaturen bis 2000 K zur Verfügung. Umgeben ist der Reaktor von einem Tantalschild und einer wassergekühlten Kupferabschirmung. Beide dienen dazu, die Abgabe von Hitze und Wärmestrahlung an die übrige Apparatur zu minimieren. (siehe Abbildung 1)

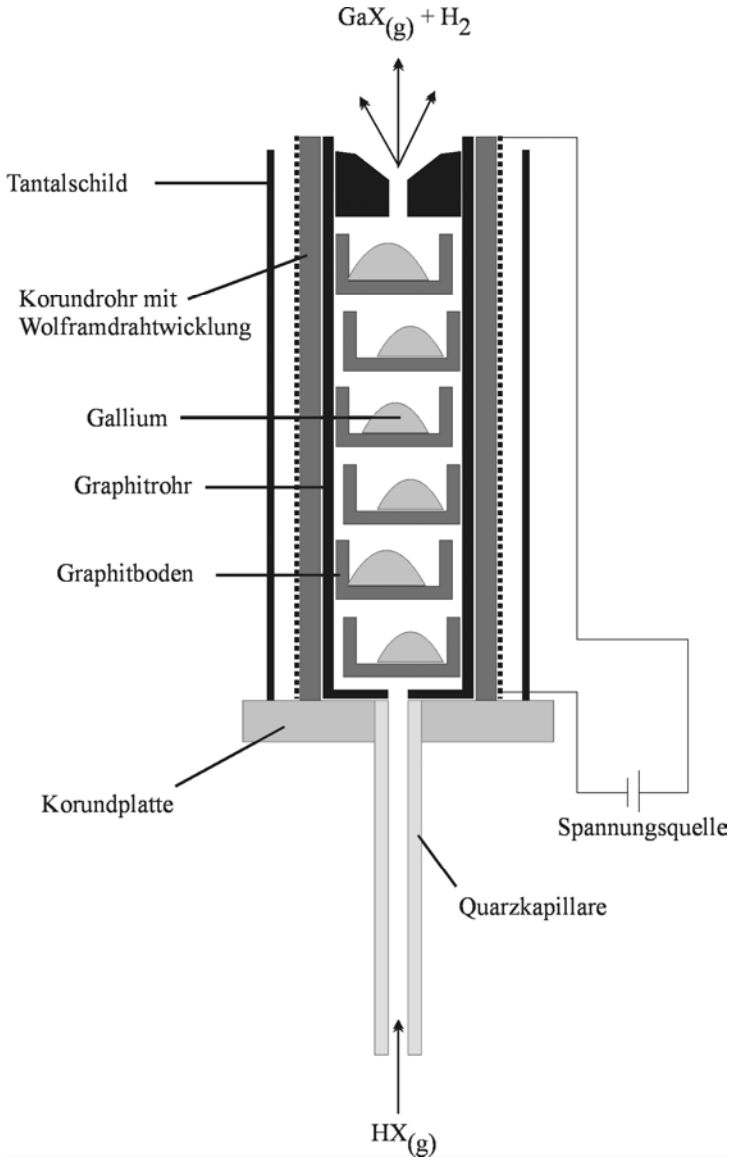


Abbildung 1: Schema des Reaktors zur Erzeugung von gasförmigem Ga^{I}-Monohalogenid

Der Reaktor befindet sich im Zentrum eines Hochvakuumrezipienten mit einem Innenvolumen von etwa 30 L, in dem mit Hilfe einer Öldrehschieberpumpe und einer Diffusionspumpe zunächst ein Druck von ca. 10^{-6} mbar eingestellt wird. (Abbildung 2)

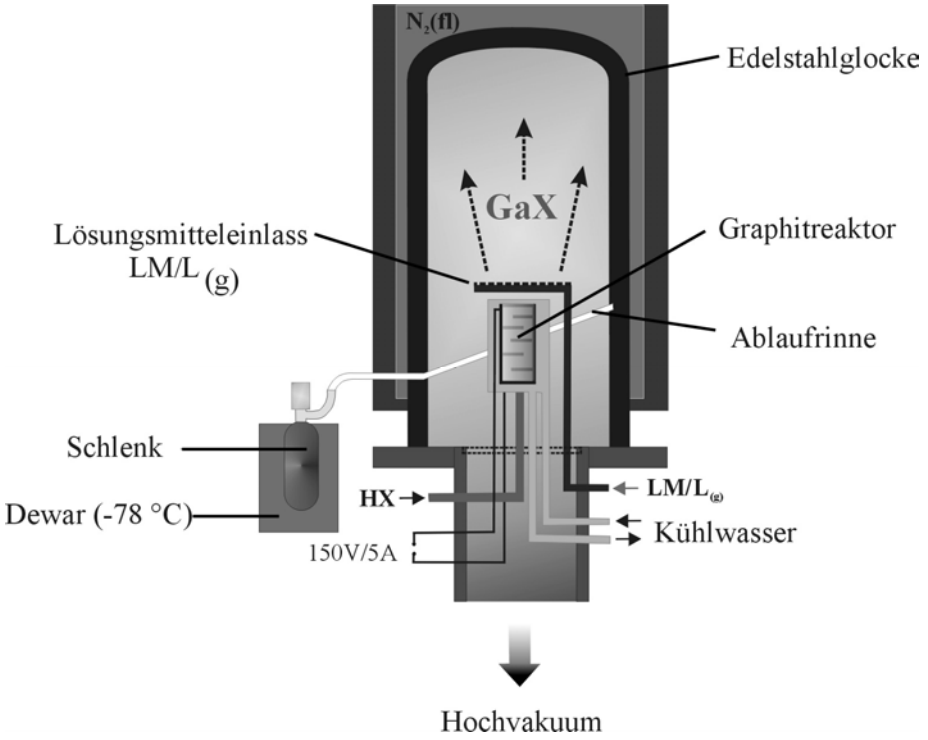


Abbildung 2:
Schema der Apparatur zur Synthese von solvatisierten Metallmonohalogeniden

Diese Glocke aus Edelstahl wird von außen mit Hilfe von flüssigem Stickstoff gekühlt. Zusätzlich tritt über durch einen Ring oberhalb des Reaktors das Gemisch aus Lösungsmittel und Lewisbase in die Glocke ein, das aus einem Vorratsgefäß in einem beheizten Rundkolben tropfenweise verdampft werden kann. Dieses Gas kondensiert auf der gekühlten Edelstahlwandung. Während der Reaktion kann HX-Gas kontinuierlich durch den (auf etwa 800 °C) beheizten Reaktor geleitet werden, es entstehen bei einem Betriebsdruck von ca. 10^{-2} mbar GaX sowie H_2. Die GaX-Moleküle kondensieren gemeinsam mit der Matrix aus festem Lösungsmittel, der Wasserstoff wird durch das Pumpensystem aus der Apparatur entfernt. Nach Ablauf der Umsetzung wird der HX-Strom sowie die Beheizung des Reaktors beendet, das Kühlmittel wird entfernt und das flüssige Gemisch aus GaX, Donor und Lösungsmittel in einem auf –78 °C gekühlten Schlenk-Kolben aufgefangen. Die erhaltene metastabile Lösung ist unter dem Schutzgas N_2 bei –80 °C über Monate haltbar.

V. *Synthesepotential der donorstabilisierten Galliummonohalogenidlösungen*

Wie bereits erwähnt, gelingt es mit der beschriebenen Technik, metastabile Spezies zu erzeugen und zunächst vor einer weiteren Reaktion zu schützen. Warum sind diese Lösungen aber so wichtig für weitere synthetische Anwendungen? Die Monohalogenide des Galliums reagieren schon bei leichtem Erwärmen oberhalb von -78 °C in Richtung thermodynamisch günstigerer Verbindungen. Dabei handelt es sich vom Reaktionstypus um eine Disproportionierung: Auf der Seite der Oxidation entstehen schließlich dreiwertige Halogenide GaX_3 und auf der Seite der Reduktion endet die Reaktion mit dem Metall selbst. Durch dieses Verhalten ist zwar die Möglichkeit, die Monohalogenidmoleküle GaX selbst für Reaktionen zu nutzen, stark eingeschränkt. Andererseits wird aber ein ganzes Feld von weiteren Möglichkeiten eröffnet:

Sowohl auf dem Weg zu stabilen Produkten der Oxidation als auch der Reduktion werden eine Vielzahl von Zwischenstufen durchlaufen. Von besonderem Interesse sind hier metallreiche Intermediate Ga_nX_m mit n>>m. Hierbei handelt es sich um Metallclusterspezies, die sich durch intermetallische Bindungen auszeichnen. Allerdings ist das Abfangen und Isolieren solcher Verbindungen mit Halogenido-Resten schwierig, wenn auch möglich, wie zahlreiche Ergebnisse der letzten Zeit bewiesen haben.[34-39] Indes ist es in den meisten Fällen günstiger, die sehr reaktiven Halogenidverbindungen dadurch zu stabilisieren, dass ein partieller oder vollständiger Austausch der Halogenido-Reste durch andere Liganden erfolgt. Für eine derartige Metathese eignen sich vor allem Gruppen, die eine Weiterreaktion der gebildeten Metallgerüste durch elektronische Stabilisierung oder sterische Abschirmung unterbinden, z.B. Amid-, Phosphanid- oder Silylfunktionen mit sperrigen Resten. Diese wurden bisher fast immer als Lithiumverbindungen eingesetzt (Triebkraft: Bildung von LiX). So konnten bereits einige metallreiche Metallclusterverbindungen erhalten und strukturell charakterisiert werden. Auf diese speziellen Metallcluster wird im nächsten Abschnitt gesondert eingegangen. Schematisch lässt sich das Vorgehen wie folgt verdeutlichen: