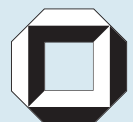
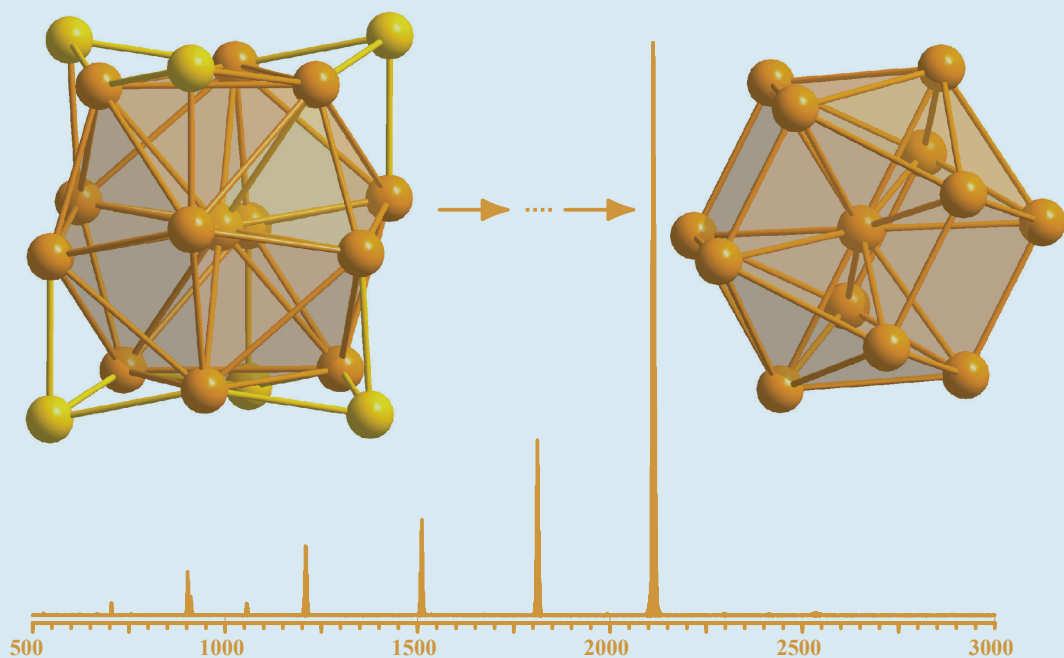


Katharina Koch

# Metalloide Cluster in der Gasphase - FT/ICR-massenspektrometrische Untersuchungen -





Katharina Koch

**Metalloide Cluster in der Gasphase**  
**- FT/ICR-massenspektrometrische Untersuchungen -**



# **Metalloide Cluster in der Gasphase - FT/ICR-massenspektrometrische Untersuchungen -**

von  
Katharina Koch



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)  
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2005

## **Impressum**

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2005  
Print on Demand

ISBN 3-937300-86-4

# Metalloide Cluster in der Gasphase - FT/ICR-massenspektrometrische Untersuchungen -

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Anna Katharina Koch, geb. Weiß

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. M. M. Kappes

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Schnöckel

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Klopper

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 2005





Diese Dissertation entstand in der Zeit von Mai 2000 bis Februar 2005 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter der Leitung von Prof. Dr. H. Schnöckel. Ihm möchte ich nicht nur für die Themenstellung danken, sondern auch für die Möglichkeit, dieses neue Gebiet der Grundlagenforschung im Arbeitskreis zu etablieren, für die dabei gewährten Freiräume, sein Vertrauen in meine Arbeit sowie die vielen anregenden und weiterführenden Diskussionen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt hierbei:

Wolfgang (für alles), Josefine und Benjamin dafür, dass sie mich ertragen und tragen, meinen Eltern für die stetige und liebevolle Unterstützung im beruflichen und privaten Leben;

allen Mitgliedern des Arbeitskreises: meinem Mitstreiter auf dem Gebiet der FT/ICR-Massenspektrometrie, Ralf Burgert, für die schöne und spannende gemeinsame Zeit und für die Selbstverständlichkeit, mit der er immer und jederzeit helfend einspringt, Dr. Ralf Köppe für die spontane Unterstützung bei Problemen jeder Art, Dr. Andreas Schnepf für  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$ ,  $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$  und andere interessante Cluster, Jean Vollet für  $\text{AlCp}^*$ ,  $\text{Al}_4\text{Hyp}_4$  und seine Begeisterung für meine MS-Untersuchungen, Dr. Benjamin Gaertner und Dr. Gregor Stöber für ihre Unterstützung in Computerfragen und bei quantenchemischen Rechnungen, Dr. Elke Baum für die vielen Unterlagen zum Auszubildendenunterricht, Evelyn Wurster, Sybille Schneider und Petra Hauser für Hilfe in allen Lebenslagen, Silvia Soldner und Monika Kayas für ihre Unterstützung bei Formal- und Bürokratie, Dr. Christoph Klemp, Dr. Harald Köhnlein und Dr. Andreas Purath für die freundschaftliche Einarbeitung im Arbeitskreis, den übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises, Gunar Hadiprono, PD Dr. Hansjörg Himmel, Jens Hartig, Patrick Henke, Michael Huber, für die interessanten Arbeitskreiseminare, die unterhaltsamen Mittagspausen, die lustigen Skiseminare und die abwechslungsreichen Sonderaktionen;

dem technischen Personal für seine fortwährende Hilfsbereitschaft: B. Schucker und W. Kastner (Mechanische Werkstatt), G. Kuhnert und A. Ballof (Chemikalienausgabe), C. Schlachter (Elektrische Werkstatt), K. Keilhauer (Glasbläserei), H. Berberich und Dr. E. Matern (NMR-Abteilung) und ganz besonders meinem Kollegen im Labor für Massenspektrometrie, Dieter Müller, für die vielen arbeitsreichen und unterhaltsamen Stunden;

den Mitarbeitern anderer Institute und Universitäten für die konstruktive wissenschaftliche Zusammenarbeit: Dr. F. Weigend und Prof. Dr. R. Ahlrichs (quantenchemische Rechnungen), Prof. Dr. U. Olzmann (Kinetik), Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg (Reaktionen im FT/ICR-Massenspektrometer)

Dr. H. Sievers von der Firma GSG für die Einführung in die Grundlagen der FT/ICR-Massenspektrometrie.



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Experimentelle Grundlagen.....	4
2.1	Die Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie.....	4
2.1.1	Prinzip der Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie	4
2.1.2	Ionenquellen .....	6
2.1.3	Stoßexperimente.....	8
2.1.4	Gasphasenreaktionen – double-well potential model.....	11
	Exkurs: Die atomare Masseneinheit.....	13
2.1.5	Experimentelle Parameter .....	14
2.2	Quantenchemische Methoden .....	16
2.3	Metalloide Cluster – Synthese und Charakterisierung.....	18
3	Ergebnisse und Interpretation.....	20
3.1	Metalloide Galliumcluster.....	20
3.1.1	Struktur, Bindung, Bildung und Zersetzung des metalloiden Clusters $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$ ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ).....	20
	a) Untersuchungen an kristallinem $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^- [\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$ ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) .....	21
	b) Untersuchungen einer Lösung von $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^- [\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$ ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) in THF .....	26
3.1.2	Untersuchungen an festem Galliumnitrid .....	35
3.1.3	Sonstige Untersuchungen metalloider Galliumcluster.....	39
	a) Untersuchungen des metalloiden Clusters $\text{Ga}_{22}\text{Br}_{12}\text{R}_{10}^{2-}$ ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ).....	39
	b) Untersuchungen von GaBr-Stammlösungen.....	40
3.2	Metalloide Aluminiumcluster .....	42
3.2.1	Struktur, Bindung, Bildung, Zersetzung und Reaktionen metalloider Aluminiumcluster ausgehend von kristallinem $\text{AlCp}^*$ .....	42
	a) Untersuchungen einer kristallinen Probe von $\text{AlCp}^*$ .....	42
	Exkurs: Die Aluminium-Aluminium- und die Gallium-Gallium-Mehrfachbindung... 50	
	b) Reaktion von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ mit Chlor in Gasphase.....	52
3.2.2	Untersuchungen an kristallinem $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$ .....	60
	Exkurs: Magische Zahlen.....	63
3.2.3	Sonstige metalloide Aluminiumcluster - Untersuchung einer Lösung von $\text{Al}_4\text{Hyp}_4$ in THF.....	66

3.3	Metalloide Germaniumcluster.....	68
3.3.1	Struktur, Bindung, Bildung, Zersetzung der metalloiden Clusterverbindung [Ge <sub>9</sub> R <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> [Li(THF) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> (R = Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ).....	68
3.3.2	Untersuchungen weiterer metalloider Germaniumcluster.....	80
a)	Der metalloide Germaniumclusters Ge <sub>8</sub> R <sub>6</sub> (R = N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).....	80
b)	Untersuchungen einer Lösung von GeBr, Co <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> und Li(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) in THF ...	81
3.4	Quantenchemische Betrachtungen „nackter“ Metallatomcluster.....	84
3.4.1	Reine Gallium-, Aluminium- und Siliziumcluster.....	84
a)	Die Galliumcluster Ga <sub>13</sub> <sup>-</sup> und Ga <sub>13</sub> – Struktur, Eigenschaften und Vergleich mit metalloiden Galliumclustern.....	85
b)	Die Galliumcluster Ga <sub>23</sub> <sup>-</sup> und Ga <sub>23</sub> – Struktur, Eigenschaften und Vergleich mit metalloiden Galliumclustern.....	90
c)	Die Aluminium- und Siliziumcluster Al <sub>13</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>13</sub> , Al <sub>23</sub> <sup>-</sup> , Al <sub>23</sub> , Si <sub>13</sub> <sup>-</sup> , Si <sub>13</sub> , Si <sub>23</sub> <sup>-</sup> und Si <sub>23</sub> – Struktur, Eigenschaften und Vergleich mit den entsprechenden Galliumclustern.....	92
3.4.2	Binäre Gallium-Silizium- und Aluminium-Siliziumcluster.....	95
a)	Die Gallium-Siliziumcluster Ga <sub>12</sub> Si <sup>-</sup> und Ga <sub>12</sub> Si – Struktur und Eigenschaften.....	95
b)	Die binären Gallium-Siliziumcluster Ga <sub>13-x</sub> Si <sub>x</sub> <sup>-</sup> (x = 2, 3), Ga <sub>13-x</sub> Si <sub>x</sub> (x = 2, 3, 12), Ga <sub>23-x</sub> Si <sub>x</sub> <sup>-</sup> (x = 1, 2) und Ga <sub>23-x</sub> Si <sub>x</sub> (x = 1, 2).....	99
c)	Binäre Aluminium-Siliziumcluster.....	102
3.5	Abschließende Bemerkungen – ein Modellvorschlag für die beim Auflösen von Metallen ablaufenden Elementarreaktionen.....	105
4	Zusammenfassung.....	108
5	Literaturverzeichnis.....	109
6	Anhang.....	116
6.1	Typische FT/ICR-MS-Parameter.....	116
6.2	Die Strukturen der Cluster Al <sub>m</sub> Cp* <sub>n</sub> <sup>-/+</sup> .....	120
6.3	Daten zu den „nackten“ Metallatomclustern, optimierte Strukturen.....	129
6.4	Abkürzungsverzeichnis.....	135
6.5	Publikationen.....	136
6.6	Tagungsbeiträge (Auswahl).....	137



# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Seit der Einführung des Begriffes der **Metallatomcluster** durch *Cotton* im Jahre 1964 <sup>[1]</sup> (vgl. Abbildung 1.1) hat die Zahl der Verbindungen, die auf diese Art und Weise beschrieben werden können, explosionsartig zugenommen. Das große Interesse der Naturwissenschaften an Metallatomclustern rührt größtenteils daher, dass ihre Erforschung die Lücke zwischen dem Wissen über metallreiche Volumenphasen und demjenigen über einzelne Metallatome in Verbindungen zu schließen vermag.

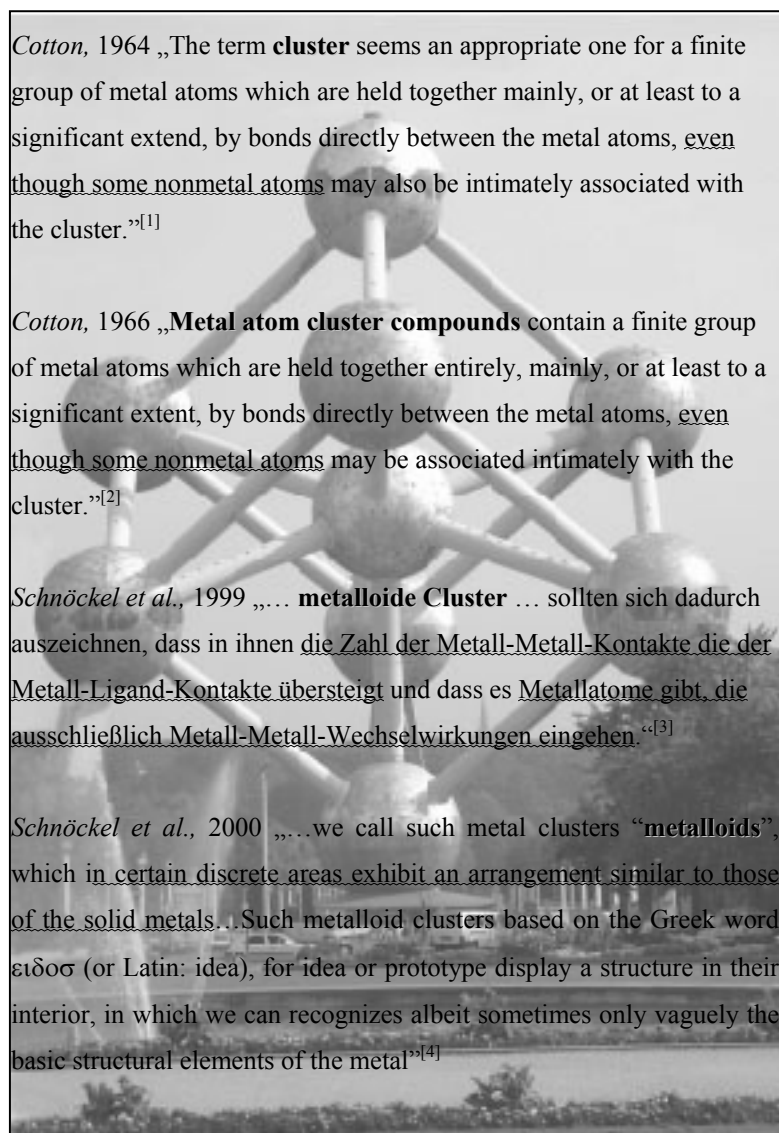


Abbildung 1.1 Ursprüngliche Definition der Begriffe Metallatomcluster und metalloide Cluster.

Ein besonders einprägsames Symbol hierfür ist das „Atomium“ in Brüssel (siehe Abbildung 1.1), das zur Weltausstellung 1958 von dem Architekten *André Waterkeyn* als Symbol für das Atomzeitalter und die friedliche Nutzung der Kernenergie errichtet wurde.

Das 102 m hohe Bauwerk stellt ein Eisenmolekül in 165-milliardenfacher Vergrößerung dar, in der Annahme, dass ein solches gerade die Struktur eines Ausschnittes aus der Festkörperstruktur des Eisens besitzt. Da aber „nackte“ Metallatomcluster wie das Fe<sub>9</sub>-Molekül, also Metallatomcluster, die ausschließlich aus Metallatomen bestehen, nur in der Gasphase existieren, können sie mit Hilfe anderer physikalischer Methoden als den spektroskopischen strukturell detailliert nur untersucht werden, wenn es gelingt, sie in Lösung oder als Feststoff zu stabilisieren. Die derzeit einzige Möglichkeit, dies zu erreichen, ist ihre kinetische Stabilisierung mit Hilfe von geeigneten Liganden. Für solche Metallatomcluster, in denen eine kleine Anzahl direkt aneinander gebundener Metallatome durch meist organische Liganden stabilisiert wird, wurde von *Schnöckel et al.* der Begriff **metalloide Cluster** eingeführt (siehe Abbildung 1.1).<sup>[3]</sup> Im Unterschied zu den Metallatomclustern, die zwar der Definition von *Cotton* genügen, aber nicht dazu geeignet sind, als Modell für die „nackten“ Metallatomcluster wie dem Fe<sub>9</sub>-Molekül zu dienen, weil in ihnen Nichtmetallatome wie z. B. Sauerstoff oder Schwefel vorkommen, besitzen metalloide Cluster Metallatome, die ausschließlich Bindungen zu weiteren Metallatomen ausbilden. Diese Metallatome werden als „nackte“ Metallatome bezeichnet.

Der bisher größte strukturell charakterisierte metalloide Cluster ist der Palladiumcluster Pd<sub>145</sub>(CO)<sub>60</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>30</sub> (**0-1**).<sup>[5]</sup> Die 145 Palladiumatome dieses metalloiden Clusters sind hier von insgesamt 90 Liganden so umgeben, dass 55 Palladiumatome ausschließlich Bindungen zu anderen Palladiumatomen aufweisen. Der Palladiumcluster (**0-1**) besitzt also 55 „nackte“ Metallatome. Der größte metalloide Cluster, was die Anzahl der „nackten“ Metallatome betrifft, ist der Galliumcluster Ga<sub>84</sub>(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>20</sub> (**0-2**)<sup>[6]</sup> mit 64 „nackten“ Metallatomen.

Die „nackten“ Metallatomcluster M<sub>x</sub> stellen in gewisser Weise Zwischenstufen bei der Bildung von Metallen aus einzelnen Metallatomen dar:



Die Bedeutung der metalloiden Cluster M<sub>x</sub>R<sub>y</sub> liegt im Gegensatz dazu darin, dass sie als Zwischenstufen bei der Bildung von Metallen aus Metallverbindungen bei chemischen Prozessen aufgefasst werden können:





Für das Verständnis solcher Prozesse, die z. B. in Metallsalzlösungen oder Schmelzen bei der Metallherstellung auftreten, ist es wichtig, die Bildung und den Abbau metalloider Cluster zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher strukturell bekannte metalloide Cluster in der Gasphase mit Hilfe der Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT/ICR-MS) untersucht werden. Es sollten zum ersten Mal metalloide, ligandengeschützte Cluster, die mehrere „nackte“ Metallatome enthalten und strukturell bekannt sind, unzersetzt in die Gasphase transferiert werden. Diese Experimente stehen im Gegensatz zu der Vielfalt an massenspektrometrischen Untersuchungen mit „nackten“ Metallatomclustern, für die jedoch außer spektroskopischen Hinweisen keine experimentell gesicherten Strukturdaten bekannt sind (z. B. für Gallium <sup>[7-9]</sup> oder für Aluminium <sup>[10-12]</sup>, siehe auch <sup>[13-15]</sup>). Ziel dieser Arbeit war es, ein Modell für die bei der Bildung und dem Abbau metalloider Cluster ablaufenden Prozesse zu entwickeln, um damit der Frage nach den beim Auflösen bzw. Abscheiden von Metallen ablaufenden Reaktionen nachzugehen.

Nach einer Vorstellung der experimentellen Grundlagen und Versuchsbedingungen in Kapitel 2, werden in Kapitel 3 die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse vorgestellt. Hierbei wird zunächst auf Experimente eingegangen, in denen metalloide Galliumcluster vorkommen (Kapitel 3.1), dann auf Untersuchungen metalloider Aluminiumcluster (Kapitel 3.2) und schließlich auf metalloide Germaniumcluster (Kapitel 3.3). Sofern quantenchemische Rechnungen direkt zur Interpretation der Ergebnisse verwendet wurden, sind sie in den entsprechenden Kapiteln mit aufgeführt. In Kapitel 3.4 wird dann mit Bezug auf die im Experiment gewonnenen Ergebnisse gesondert auf quantenchemische Rechnungen zu reinen und siliziumdotierten Gallium- und Aluminiumclustern eingegangen. In den abschließenden Bemerkungen in Kapitel 3.4 werden die aus den Untersuchungen dieser Arbeit abgeleiteten Modelle für die Bindungsverhältnisse metalloider Cluster und die beim Auflösen von Metallen auftretenden Reaktionen vorgestellt. Eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse findet sich in Kapitel 4. Da die Versuchsbedingungen schon in Kapitel 2 aufgeführt werden, finden sich im Anhang nur Daten, die aus Platz- und Übersichtsgründen nicht in den entsprechenden Kapiteln aufgenommen werden konnten.

## 2 Experimentelle Grundlagen

### 2.1 Die Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie

Die Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT/ICR-MS) hat in den letzten Jahren das Gebiet der Massenspektrometrie um eine der leistungsstärksten Methoden überhaupt ergänzt. Ein sehr hohes Auflösungsvermögen ( $> 100\,000$  u/z bei 1000 u), hohe Massengenauigkeit (Fehler im ppm-Bereich), sehr hohe Empfindlichkeit (Detektion im Subatomol-Bereich), sehr großer Messbereich (bis zu  $10^8$  u), Kombinierbarkeit mit nahezu jeder beliebigen Art von Ionenquellen, leichter Wechsel zwischen der Detektion von Kationen und Anionen und insbesondere die Möglichkeit der Durchführung von Ionen-Molekül-Reaktionen bzw. Stoßexperimenten lassen diese Methode als die am besten geeignete für die Untersuchung der Bildung metalloider Cluster erscheinen.

Im Folgenden werden nur die wichtigsten Grundlagen der FT/ICR-Massenspektrometrie vorgestellt. Besonderes Augenmerk wird dabei auf eine zwar häufig verwendete, aber in der Literatur nur wenig theoretisch untersuchte Form von Stoßexperimenten gelegt, der Methode der nicht-resonanten Anregung SORI-CAD („sustained off-resonance irradiation- collision activated dissociation“).

#### 2.1.1 Prinzip der Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie

Das Prinzip der FT/ICR-Massenspektrometrie ist mehrfach beschrieben worden (z. B. <sup>[16, 17]</sup>). Demnach lautet die vollständige Bewegungsgleichung geladener Teilchen in einem Magnetfeld unter Berücksichtigung elektrostatischer Felder:

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} \quad [1]$$

(Hierbei ist  $\vec{F}$  der Kraftvektor;  $m$  die Masse der Ionen,  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit der Ionen,  $t$  die Zeit,  $q$  die Ladung der Ionen,  $\vec{E}$  der Vektor des elektrostatischen Feldes und  $\vec{B}$  der Vektor des Magnetfeldes)

Um die Ionen in der Messzelle zu speichern, wird in Richtung des Magnetfeldes ein elektrostatisches Feld angelegt. Dieses kann mit Hilfe eines quadrupolaren Potentials beschrieben werden:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V(x, y, z) \quad [2a]$$

$$V(x, y, z) = V_T \left( \gamma - \frac{\alpha}{a^2} (x^2 + y^2 - 2z^2) \right) \quad [2b]$$

(Hierbei sind  $\gamma$  und  $\alpha$  Faktoren, die von den spezifischen Bauweise der Messzelle abhängen,  $V_T$  das Potential auf jeder der beiden Elektroden,  $m$  die Masse der Ionen und  $a$  der Abstand der Elektroden)

Damit liefert die Lösung von Gleichung 1 eine harmonische Schwingung der Ionen in Richtung des Magnetfeldes mit der „Trapping-Frequenz“  $\omega_T$ , sowie zwei zyklische Bewegungsformen senkrecht zum Magnetfeld, die Magnetronbewegung mit der Frequenz  $\omega_-$  und die Zyklotronbewegung mit der reduzierten Zyklotronfrequenz  $\omega_+$ . Letztere kann durch Erzeugung eines spiegelbildlichen Wechselstroms in einem äußeren Stromkreis gemessen und zur Bestimmung der Masse der Ionen herangezogen werden.

$$\omega_T = \sqrt{\frac{4\alpha q V_T}{ma^2}} \quad [3a]$$

$$\omega_+ = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_T^2}{2}}; \quad \omega_- = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_T^2}{2}} \quad [3b]$$

$$\omega_c = \frac{B_0}{m/q} = \text{Zyklotronfrequenz} \quad [3c]$$

(Hierbei ist  $B_0$  die Stärke des Magnetfeldes und  $q$  die Ladung der Ionen)

Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Wechselfeldes in der gleichen Richtung wie die Zyklotronbewegung der Ionen können diese auf eine größere Kreisbahn beschleunigt werden. Dies kommt in der FT/ICR-Massenspektrometrie verschiedentlich zur Anwendung: Zum einen ist es dadurch überhaupt erst möglich, die Ionen zu detektieren, zum anderen kann dadurch die kinetische Energie der Ionen erhöht werden, so dass es bei Kollisionen mit neutralen Gasmolekülen zu verschiedenen Reaktionen kommen kann (siehe Kapitel 2.1.3 und 2.1.4).

### 2.1.2 Ionenquellen

Elektrospray-Ionisation (ESI) und „Matrix-unterstützte Laserdesorptions-Ionisation“ (MALDI) können in ihrer Bedeutung für den Durchbruch der Massenspektrometrie in der Biochemie und Biomedizin kaum überschätzt werden. Die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahre 2002 unter anderem an Fenn und Tanaka ist ein Ausdruck dafür, wie wichtig es war, Techniken zu entwickeln, mit denen nicht nur kleine Moleküle sondern auch solche von der Größe von Proteinen massenspektrometrisch untersucht werden können. Beide Ionisationsmethoden werden inzwischen routinemäßig für die Untersuchung von Proteinen, Oligosacchariden, Oligonukleotiden oder anderen, biologisch bedeutsamen Verbindungen verwendet. Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Systemen handelt es sich dagegen um stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen. Daher mussten entsprechende Modifikationen an der Elektrospray- und Laserdesorptions-Ionisationsquelle vorgenommen werden.

#### Die Elektrospray-Ionisation (ESI)

Die Elektrospray-Ionisation ist eine der wenigen Ionisationsmethoden, bei der die eigentliche Ionisierung unter Normaldruck stattfindet. Üblicherweise wird eine hochverdünnte Lösung des Analyten durch eine dünne Kapillare in ein Hochspannungsfeld (3...4 kV) hinein gesprüht (siehe Abbildung 2.1). Dabei muss die Lösung eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen, was entweder dadurch gewährleistet ist, dass der Analyt an sich schon ionisch ist oder der Lösung ionische Additive zugesetzt werden, manche Lösungsmittel liegen schon protolysiert vor, was ebenfalls ausreichend ist. Die Probe ist so starken elektrostatischen Kräften ausgesetzt, dass an der Lösungsmitteloberfläche eine Ladungstrennung stattfindet. Der austretende Tropfen weist dadurch eine charakteristische Form auf („Taylor cone“). Da die Tropfen einen Überschuss an Ladung einer einzigen Sorte aufweisen, werden sie zur Gegenelektrode hin beschleunigt und schrumpfen dabei durch Verdampfen von Lösungsmittel in einem beheizten Stickstoff-Gegenstrom. Für die anschließend ablaufenden Vorgänge gibt es momentan zwei unterschiedliche Theorien. Die eine geht davon aus, dass die Erhöhung der Ladungsdichte in den Tropfen zu wiederholten *Coulomb*-Explosionen führt. Dabei entstehen immer kleinere Tropfen, so dass sich schließlich nur noch ein einziges Molekül der zu untersuchenden Verbindung und einige wenige Lösungsmittelmoleküle in ihnen befinden. („charged residue model“, *Dole*,<sup>[18]</sup> Abbildung 2.1a). Demgegenüber werden nach der anderen

Theorie aus den hoch geladenen Tropfen einzelne geladene Moleküle der zu untersuchenden Verbindung herausbeschleunigt, um die hohe Ladungsdichte in den Tropfen zu verringern („ion evaporation model“, *Iribarne und Thomson*,<sup>[19]</sup>Abbildung 2.1b). Auf alle Fälle werden die aus der Kapillare austretenden Tropfen sehr fein zerstäubt und es entstehen meist hoch geladene Moleküle des Analyten.

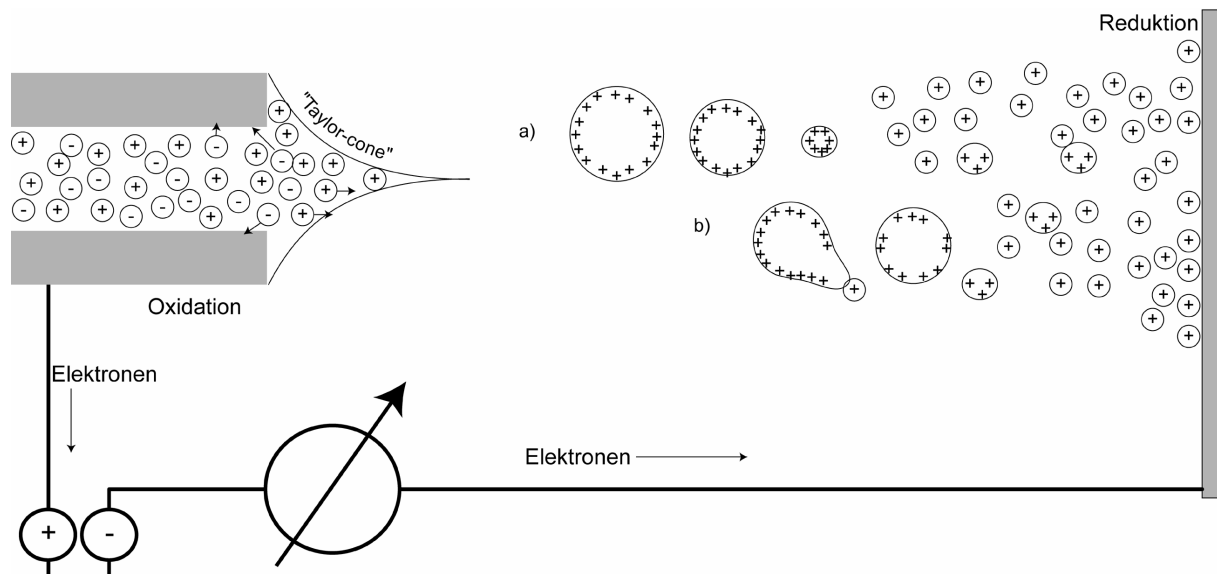


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung der bei der Elektro spray-Ionisation auftretenden Vorgänge, a) „charged residue model“ und b) „ion evaporation model“.

Im Falle anorganischer Cluster, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, besteht das Problem darin, dass diese, wenn überhaupt, nur in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. Mittels Elektro spray können sie daher nur ionisiert werden, wenn sie selbst geladen sind. Zahlreiche Untersuchungen mit unterschiedlichsten Additiven bei neutralen Clustern führten nicht zum Ziel. Auf Grund ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff muss außerdem auf inerte Bedingungen geachtet werden. Dies bedeutet, dass die Spritze und die Kapillare ausgeheizt und mit absolut trockenem Lösungsmittel vorgespült werden müssen, die Quelle selbst muss ebenfalls mit Inertgas gespült werden.

MALDI (“matrix assisted laser desorption ionisation”)

Bei der „Matrix-unterstützten Laserdesorptions-Ionisation“ (MALDI, siehe z. B. <sup>[20]</sup>) wird üblicherweise ein gepulster UV-Laser (3...5 ns, 337 nm,  $10^7$  W/cm<sup>2</sup>) dazu verwendet, Moleküle einer festen Probe zu desorbieren und zu ionisieren. Eine geeignete Matrix dient dazu, zunächst einmal die Energie des Lasers aufzunehmen um sie dann schonend auf die meist großen Moleküle der eigentlichen Probe zu übertragen, so dass diese ohne zu fragmentieren in die Gasphase transferiert werden. Der Laserpuls erzeugt auf der Oberfläche der Probe ein Plasma, das in das Vakuum hinein expandiert („laser plume“). Aus diesem Plasma können je nach Analyt positive oder negative Ionen entweichen, die mit Hilfe einer Ionenoptik zur Messzelle hin transportiert werden. Problematisch bei dieser Ionisierungsart ist die hohe kinetische Energie der Ionen, was dadurch gemildert wird, dass für kurze Zeit der Druck in der Messzelle durch Einlassen eines Inertgases erhöht wird, so dass die Ionen durch Stöße einen Teil ihrer kinetischen Energie wieder abgeben können. Da metalloide Cluster im UV-Bereich bereits selbst Licht absorbieren, wurde hier meist auf die Verwendung einer Matrix verzichtet (daher Laserdesorptions-Ionisation, LDI, und nicht MALDI).

### 2.1.3 Stoßexperimente

Wesentliche Erkenntnisse dieser Arbeit wurden mit Hilfe von Stoßexperimenten nach nicht-resonanter Anregung SORI-CAD („sustained-off-resonance-irradiation collision-activated-dissociation“) gewonnen. Bei SORI-CAD werden die Ionen mit einem äußeren elektromagnetischen Wechselfeld angeregt, dessen Frequenz etwas niedriger ist als die Zyklotronfrequenz der Ionen selbst. Die kinetische Energie der Ionen wird daher nicht, wie bei resonanter Anregung (CID, „collision induced dissociation“) kontinuierlich erhöht, sondern die Ionen werden abwechselnd angeregt und wieder abgebremst. Bei eingeschaltetem äußeren elektromagnetischen Wechselfeld durchlaufen die Ionen kontinuierlich Beschleunigungs- und Abbrems-Zyklen. Die Zeit für die Anregung kann daher beliebig lange gewählt werden. Dies bietet eine Reihe von Vorteilen.<sup>[21]</sup>

Bei nicht-resonanter Anregung durch ein elektromagnetisches Wechselfeld wird die kinetische Energie durch folgenden Ausdruck beschrieben:<sup>[22]</sup>

$$E_{kin} = \left( \frac{\beta 2V_{b-p}}{d} \right)^2 \frac{q^2}{2m\Delta\omega^2} \sin^2 \frac{\Delta\omega t_{rf}}{2} \quad [4]$$

(Hierbei ist  $\beta$  der Geometriefaktor der Messzelle,  $V_{b-p}$  die Amplitude (“base to peak”) des Radiofrequenzsignals,  $d$  der Durchmesser der Messzelle,  $q$  die elektrische Ladung der Ionen,  $t_{rf}$  die Länge des Anregungspulses,  $\Delta\omega$  der Unterschied zwischen der Zyklotronfrequenz der ausgewählten Ionen und der Frequenz des angelegten Radiofrequenzfeldes)

Für die kinetische Energie des Ions ist also von Bedeutung, wieviel Zeit seit dem Anlegen des äußeren elektromagnetischen Feldes vergangen ist. Maximal beträgt sie:

$$E_{kin,max} = \left( \frac{\beta 2V_{b-p}}{d} \right)^2 \frac{q^2}{2m\Delta\omega^2} \quad [5]$$

Die Schwerpunktsenergie (“center-of-mass energy“)  $E_{cm}$  ist abhängig von der Masse der Ionen und der Masse des neutralen Stoßgases. Sie berechnet sich aus der im Bezugssystem Labor berechneten Energie  $E_{lab}$ :

$$E_{lab} = E_{kin} + E_{therm} \approx E_{trans}$$

$$E_{cm} = \frac{m_t}{m_t + m_p} E_{lab} \quad [6]$$

(Hierbei ist  $E_{therm}$  die thermische Energie der Ionen,  $m_t$  die Masse des neutralen Gases („target“) und  $m_p$  die Masse des ausgewählten Ions („parent ion“))

Bei SORI-CAD Experimenten erfährt das ausgewählte Ion viele Stöße nacheinander. Bei einer unendlichen Anzahl von Stößen wäre die Schwerpunktsenergie des Systems dann:<sup>[22]</sup>

$$E_{cm} = \frac{m_t + m_p}{m_t + 2m_p} E_{lab} \quad [7]$$

Der Anteil der kinetischen Energie, der durch inelastische Stöße in innere Energie umgewandelt werden kann, ist durch diese Schwerpunktsenergie  $E_{cm}$  bestimmt. Bei resonanter Anregung (CID) wird ihr genauer Anteil mit Hilfe einer “energy deposition

function” modelliert, woraus die Dissoziationsenergien erhalten werden können. Diese Funktion ist rein empirischer Art.<sup>[23]</sup>

$$P(E) = \frac{P_0(E-E_0)^N}{E} \quad [8]$$

(Hierbei stellen  $P_0$  und  $N$  Parameter dar, die jeweils angepasst werden müssen,  $E$  ist die relative kinetische Energie (entweder im Bezugssystem Labor oder im inneren Bezugssystem),  $E_0$  ist die Dissoziationsenergie)

Bei nicht-resonanter Anregung, also SORI-CAD, stellen sich die Verhältnisse wesentlich komplizierter dar. *Beauchamp* und Mitarbeiter<sup>[24]</sup> schlugen vor, den SORI-CAD Prozess ebenfalls zu modellieren, um damit die Dissoziationsenergien zu erhalten. Allerdings zeigten sorgfältige Charakterisierungen der effektiven Temperatur wie sie von *Williams* und Mitarbeitern<sup>[25]</sup> durchgeführt wurden, dass die Fragmentierung großer Ionen wie z. B. biochemischer Makromoleküle durch komplizierte Mechanismen zur Verteilung und Abführung der Wärme gekennzeichnet ist. Ein Prozess, der in den einfachen Gleichungen 5 und 6 nicht berücksichtigt wird. Mit anderen Worten, eine Erhöhung der inneren Energie der Ionen auf eine Energie oberhalb der Dissoziationsenergie kann, muss aber nicht zu einem Bindungsbruch führen. Was tatsächlich passiert, hängt von der unimolekularen Fragmentierungsdynamik ab, die durch eine Vielzahl ausgereifter Theorien modelliert wird.<sup>[26]</sup> Von Bedeutung für die vorliegende Arbeit ist hierbei nur, dass bei großen Ionen der beobachtete Schwellenwert für die Fragmentierung signifikant mit der molekularen Dissoziationsenergie steigt. Der so genannte „kinetische Shift“ reicht aber von vernachlässigbaren Korrekturen (wenige %) bis hin zu einem Faktor von zwei und mehr.<sup>[23]</sup>

*Heeren* und Mitarbeiter<sup>[27]</sup> schlugen vor, die innere Energie der Ionen nicht durch eine Änderung der Differenz zwischen der Frequenz des äußeren Radiofrequenzfeldes und der Zyklotronfrequenz der Ionen zu verändern, auch nicht durch eine Änderung der Amplitude, mit der Ionen angeregt werden, sondern allein durch eine Änderung der Aktivierungszeit  $t_{\text{rf}}$ . Die Skala der inneren Energie könne dann experimentell kalibriert werden, was aber vergleichende Experimente mit resonanter Anregung unabdingbar macht.

Auf alle Fälle führt die langsame Anregung in SORI-CAD Experimenten durch viele inelastische Stöße dazu, dass die schwächste Bindung des Moleküls zuerst gebrochen wird.



Die SORI-CAD Experimente stehen also in unmittelbarer Beziehung zur Struktur der Potentialenergiehyperfläche.

#### 2.1.4 Gasphasenreaktionen – double-well potential model

Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen in der Messzelle eines FT/ICR-Massenspektrometers sind unter den gegebenen experimentellen Bedingungen immer exotherm oder wenigstens thermoneutral, da die Reaktanden isoliert in der Gasphase vorliegen. Sie haben nicht die Möglichkeit durch Stöße mit z. B. Lösungsmittelmolekülen Energie aufzunehmen oder überschüssige Energie abzugeben. Zudem sind Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase normalerweise wesentlich schneller als in Lösungen. Dies liegt größtenteils an den weitreichenden Ionen-Dipol- bzw. Ionen-induzierter-Dipol-Wechselwirkungen. Im Experiment wird allerdings für eine Vielzahl von ähnlichen Reaktionen eine große Bandbreite von Geschwindigkeitskonstanten beobachtet, was qualitativ mit einem sehr einfachen Modell erklärt werden kann, dem Modell des Doppelminimumpotentials (z. B. <sup>[28, 29]</sup>, siehe Abbildung 2.2). Die Ionen-Dipol- bzw. Ionen-induzierter-Dipol-Wechselwirkungen treten demnach vor der eigentlichen Reaktion ein. Die Energie des Systems sinkt dabei ab. Der schwach gebundene Ionen-Molekül-Komplex, von dem angenommen wird, dass er eine vergleichsweise lange Lebensdauer besitzt, zerfällt dann entweder wieder in die Ausgangsverbindungen, oder er nimmt die Konfiguration eines Übergangszustandes an. Die Energie dieses internen Übergangszustandes ist sowohl geringer als diejenige der Ausgangsverbindungen als auch geringer als die Energie der Produkte. Im weiteren Reaktionsverlauf entsteht ein zweiter, schwach gebundener Ionen-Molekül-Komplex, der schließlich weiter in die Produkte zerfällt. Mit Hilfe der internen Aktivierungsbarriere können die meisten der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten qualitativ erklärt werden.

Theoretisch wurden Ionen-Molekül-Reaktionen erstmals von *Langevin* betrachtet.<sup>[30, 31]</sup> Dabei wurde davon ausgegangen, dass das reagierende Ion eine Punktladung darstellt, das mit einem neutralen Teilchen mit einer punktförmig verteilten Masse und isotropen Polarisierbarkeit stößt. Die so abgeleitete Geschwindigkeitskonstante kann zumindest als ungefähre Richtwert für experimentell zugängliche Geschwindigkeitskonstanten  $k$  dienen. Sie hängt nur von der (relativen) kinetischen Energie und der Polarisierbarkeit der stoßenden Teilchen ab.

Für eine Reaktion  $A^{\pm z} + B \rightarrow \text{Produkte}$  beträgt sie:

$$k = \sqrt{\frac{4\pi^2 z_A^2 e^2 \alpha}{\mu_{AB}}} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0}} \quad [9]$$

(Hierbei ist  $z_A$  die Ladung des Ions,  $e$  die Elementarladung,  $\alpha$  die isotrope Polarisierbarkeit des Neutralteilchens,  $\mu_{AB}$  die reduzierte Masse der Teilchen A und B und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante)

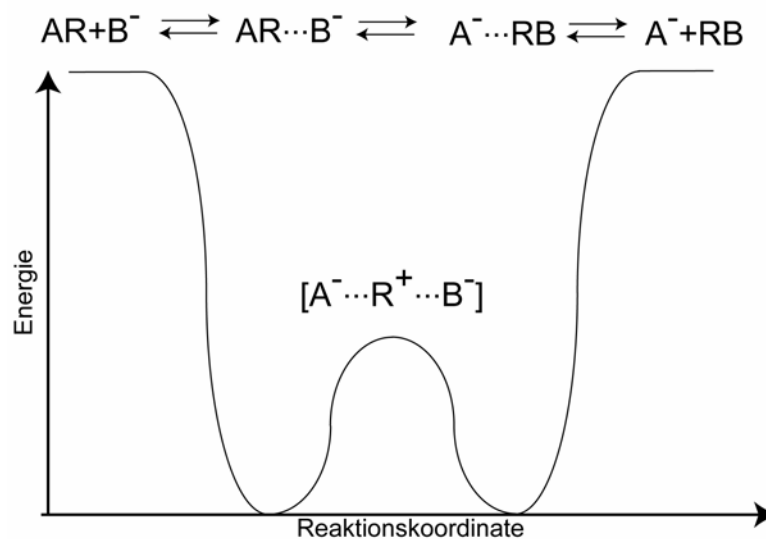


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung des Doppelminimumpotentials, mit dessen Hilfe die bei Ionen-Molekülreaktionen in der Gasphase auftretenden Geschwindigkeitskonstanten erklärt werden.

## Exkurs: Die atomare Masseneinheit

Die atomare Masse wird seit 1961 als Vielfaches von 1/12 der Masse eines Atoms des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$  definiert. Dies ist eine relative Masse und besitzt damit keine Einheit. Wird also die Masse eines Teilchens angegeben, so hat dies nichts mit der tatsächlichen Masse dieses Teilchens zu tun, sondern ist die relative Masse einer bestimmten Zahl dieser Teilchen verglichen mit 1/12 der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen des Isotops  $^{12}\text{C}$ . Üblicherweise wird die Masse eines Teilchens dennoch mit einer Einheit versehen, der atomaren Masseneinheit (amu oder u, häufig auch Da, Dalton), dies bezeichnet dann aber immer noch eine relative Masse. Beschreibungen, in denen die atomare Masse durch die Zahl  $u = 1,660\,538\,86(28) \cdot 10^{-27}$  kg angegeben wird, sind im Grunde weniger exakt, da nach wie vor kein physikalisches Prinzip existiert, mit dessen Hilfe die Einheit der Masse an sich bestimmt werden kann. Während alle anderen physikalischen Einheiten wie beispielsweise Länge, Zeit, elektrische Spannung inzwischen auf physikalischen Prinzipien basieren (vgl. Abbildung 2.3), ist das Kilogramm nach wie vor die einzige Einheit, die durch einen Prototypen definiert ist. Der internationale Prototyp des Kilogramms ist ein kleiner Zylinder aus Platin mit zehn Prozent Iridium, er ist 39 Millimeter hoch, 39 Millimeter im Durchmesser und wird im Jagdschlösschen von Breteuil, in der Nähe von Paris aufbewahrt. (vergleiche z. B. <sup>[32]</sup>).

SI-Basiseinheiten			
Basisgröße	Name	Basiseinheit Zeichen	Definition (siehe auch DIN 1301)
Länge	Meter	m	Das Meter ist die Länge der Strecke, die Licht im Vakuum während der Dauer von (1/299792 458) Sekunden durchläuft.
Masse	Kilogramm	kg	Das Kilogramm ist die Einheit der Masse; es ist gleich der Masse des Internationalen Kilogrammprototyps.
Zeit	Sekunde	s	Die Sekunde ist das 9192 631 770fache der Periodendauer der dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustandes von Atomen des Nuklids $^{133}\text{Cs}$ entsprechenden Strahlung.
elektrische Stromstärke	Ampere	A	Das Ampere ist die Stärke eines konstanten elektrischen Stromes, der, durch zwei parallele, geradlinige, unendlich lange und im Vakuum im Abstand von einem Meter voneinander angeordnete Leiter von vernachlässigbar kleinem, kreisförmigem Querschnitt fließend, zwischen diesen Leitern je einem Meter Leiterlänge die Kraft $2 \cdot 10^{-7}$ Newton hervorrufen würde.
Temperatur	Kelvin	K	Das Kelvin, die Einheit der thermodynamischen Temperatur, ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers.
Stoffmenge	Mol	mol	Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensovielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0,012 Kilogramm des Kohlenstoffnuklids $^{12}\text{C}$ enthalten sind. Bei Benutzung des Mol müssen die Einzelteilchen spezifiziert sein und können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen sowie andere Teilchen oder Gruppen solcher Teilchen genau angegebener Zusammensetzung sein.
Licht	Candela	cd	Die Candela ist die Lichtstärke in einer bestimmten Richtung einer Strahlungsquelle, die monochromatische Strahlung der Frequenz $540 \cdot 10^{12}$ Hertz aussendet und deren Strahlstärke in dieser Richtung (1/683) Watt durch Steradian beträgt.

Abbildung 2.3 Die SI-Basiseinheiten und ihre aktuelle Definition (aus <sup>[32]</sup>).

### 2.1.5 Experimentelle Parameter

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden alle mit dem FT/ICR-Massenspektrometer ULTIMA FT/ICR MS der Firma IonSpec (Lake Forest, Kalifornien) durchgeführt, das sowohl über eine MALDI-Quelle als auch über eine Elektrospray-Quelle (Analytica, Branford, Connecticut) verfügt und mit einem 7 T Magneten (Cryomagnetics Inc., Oak Ridge, Tennessee) ausgestattet ist. Jede der beiden Ionisationsquellen besitzt ein eigenes unabhängiges Vakuumsystem, wobei jede über ein vierstufiges Pumpensystem (eine Drehschieberölpumpe, eine Turbomolekularpumpe und zwei Kryopumpen), eine eigene Ionenfalle und die zugehörige Elektronik verfügt. Der Druck in der Messzelle beträgt üblicherweise zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-10}$  mbar.

Für die Laserdesorptions-Ionisation (LDI) wurde die Probe durch Bestrahlung mit einem gepulsten Stickstoff-Laser ( $\lambda = 337,1$  nm) ionisiert. Durch eine kurzzeitige Erhöhung des Drucks in der Messzelle auf etwa  $10^{-6}$  mbar mit Hilfe eines Pulsventils, durch das Stickstoff eingelassen wird, werden die Ionen vor der eigentlichen Messung abgekühlt.

Für die Elektrospray-Ionisation wurde eine Lösung des jeweiligen metalloiden Clusters in z. B. THF langsam (2 bis 15  $\mu\text{l}/\text{min}$ ) durch die Öffnung einer Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  in eine Inertgasatmosphäre (Stickstoff) hinein versprüht. Das Pumpensystem dient dazu, die Ionen von der Ionenquelle durch eine Glaskapillare, deren Enden mit Palladium überzogen sind, in den Hochvakuumbereich zu transferieren. Am äußeren Ende der Glaskapillare lag eine Spannung von typischerweise 3900 V an, am Ausgang zum Hochvakuumbereich waren es typischerweise  $-140$  V, am Skimmer  $-20$  V. Bevor die Ionen mit Hilfe einer Ionenoptik in die ICR-Zelle überführt wurden, wurden sie in einer Innenoptik (Hexapol) gesammelt.

Für die SORI-CAD-Experimente wurden ausgewählte Ionen isoliert (mittels SWIFT „stored waveform inverse fourier transform“, siehe z.B. <sup>[33]</sup>) und dann in Gegenwart von Argon bei  $10^{-6}$  mbar mittels eines Radiofrequenzsignals mit einer Frequenz, die üblicherweise 1,5 % niedriger als die Zyklotronfrequenz der Ionen liegt, und einer Amplitude zwischen 2 und 21 V für eine Zeit von typischerweise 750 ms beschleunigt.

Für die Gasphasenreaktionen wurde das neutrale Gas mit Hilfe eines Leckventils in die Messzelle eingelassen. Dadurch erhöhte sich der Druck in der Messzelle von typischerweise  $10^{-10}$  mbar um etwa eine Größenordnung. Anschließend wurden ausgewählte Ionen isoliert. Die Reaktionszeit, also die Zeit zwischen dem Isolieren der Ionen und dem Messsignal wurde typischerweise zwischen 5 und 75 s variiert.

Die Zuordnung sämtlicher Signale erfolgte stets durch Bestimmung der exakten Masse nach externem Kalibrieren und durch Vergleich des gemessenen Isotopomerenmusters mit dem berechneten. Interne Kalibrierung wurde dazu genutzt, um die beim Isolieren einzelner Ionen oder bei Stoßexperimenten auftretende Massenverschiebung zu korrigieren.

## 2.2 Quantenchemische Methoden

Da mit Hilfe der Massenspektrometrie keine Aussagen über die Struktur und elektronischen Eigenschaften der gemessenen Teilchen getroffen werden können, wurden mittels quantenchemischer Rechnungen die im Rahmen dieser Arbeit auftretenden Spezies genauer charakterisiert.

### Hartree-Fock-Verfahren

Unter Annahme der Gültigkeit der *Born-Oppenheimer-Näherung* <sup>[34]</sup> wird bei festgehaltenen Kernkoordinaten die elektronische Wellenfunktion optimiert. Vielelektronensysteme werden dabei am einfachsten mit dem *Hartree-Fock-Verfahren* beschrieben, in welchem die Gesamtwellenfunktion mit einer Determinante beschrieben und die zugehörige Energie nach dem Variationsverfahren iterativ optimiert wird. Dies führt zum sogenannten „selbstkonsistenten Feld“ („self-consistent-field“; SCF). Die Wechselwirkung der Elektronen wird im mittleren Feld der übrigen betrachtet, Elektronenkorrelationen werden also nicht berücksichtigt. Der Energieunterschied zwischen der mit der exakten Wellenfunktion berechneten Energie und der mit der *Hartree-Fock-Wellenfunktion* ermittelten, wird als Korrelationsenergie bezeichnet. Werden zur Darstellung der Wellenfunktion atomzentrierte Basisfunktionen („LCAO-Ansatz“) verwendet, spricht man vom *Roothaan-Hall-Verfahren*. Die pro Atom verwendeten Basisfunktionen werden als Basissatz bezeichnet. (zu den Details zum *Hartree-Fock-Verfahren* siehe z. B. *Condon* und *Odabasi* <sup>[35]</sup>).

### Dichtefunktionaltheorie

Bei der Dichtefunktionaltheorie (DFT) werden die Moleküleigenschaften als Funktion der Elektronendichte beschrieben. Heutzutage wird meist das *Kohn-Sham-Verfahren* <sup>[36, 37]</sup> angewandt, das als modifiziertes *Hartree-Fock-Verfahren* bezeichnet werden kann. Im *Fock-Operator* wird dabei der Austausch-Operator ganz oder teilweise durch ein effektives, dichteabhängiges Ein-Elektronen-Potential ersetzt, welches auch Korrelationseffekte genähert berücksichtigt (Austausch-Korrelations-Potential). Es existiert eine Reihe von Funktionalen, die ein solches Austausch-Korrelations-Potential definieren.

Die in dieser Arbeit durchgeführten DFT-Rechnungen wurden im Wesentlichen unter Verwendung des *Becke-Perdew-86-Funktional* (BP86)<sup>[38-42]</sup> mit dem Programmpaket TURBOMOLE<sup>[43]</sup> durchgeführt. Coulomb-Wechselwirkungen wurden innerhalb der RI-Näherung (RI = „resolution of the identity“)<sup>[44]</sup> berücksichtigt. Das Raster für die numerische Integration der Austausch- und Korrelationsterme war von mittlerer Feinheit (m3<sup>[45]</sup>), als Basis wurde entweder eine SVP- („split valence polarization“) oder eine TZVP- („triple zeta valence polarization“) Basis verwendet.<sup>[46]</sup>

Molekülvolumina wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN 98<sup>[47]</sup> auf SCF-Niveau mit einem 3-21G\* Basissatz berechnet. Hierzu wurde nach der IPCM-Methode („isodensity polarizable continuum model“)<sup>[48]</sup> eine Hülle gleicher Elektronendichte ( $4 \cdot 10^{-3} \text{ e\AA}^{-3}$ ) um das Molekül gelegt.

## 2.3 Metalloide Cluster – Synthese und Charakterisierung

Die hier untersuchten metalloiden Cluster und ihre Vorstufen wurden alle mit Hilfe eines Syntheseverfahrens hergestellt, bei dem bei ca. 1000 °C hergestellte gasförmige Metallmonohalogenide in metastabiler Lösung bei –78 °C isoliert werden (**Kokondensationstechnik**).<sup>[6, 49-54]</sup> Ausgehend von diesen Monohalogeniden werden durch Substitution der Halogenatome durch sterisch anspruchsvolle Reste und durch gleichzeitige Disproportionierung in die dreiwertigen Verbindungen und metallreichen Volumenphasen (siehe Abbildung 2.4) größere Metallatomcluster erhalten. Meist spiegelt die Struktur dieser Metallatomcluster die Topologie der Metalle in ihrer Elementform wider. Im Sinne der 1999 von *Schnöckel et al.* eingeführten Definition handelt es sich also um metalloide Cluster (siehe Abbildung 1.1, Einleitung). Üblicherweise erfolgt die Charakterisierung der so erhaltenen metalloiden Cluster mittels Röntgenstrukturanalyse der Kristalle.

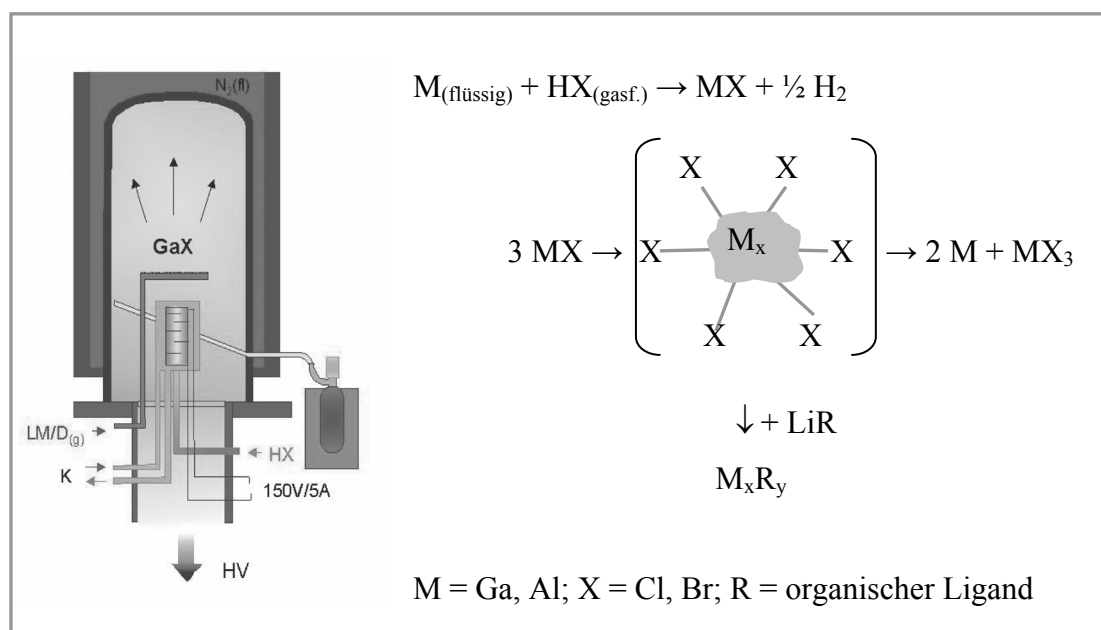


Abbildung 2.4 Die Synthese metalloider Cluster.

Zur Synthese der Verbindung  $[Ga_{19}(C(SiMe_3)_3)_6][Li_2Br(THF)_6]$  (siehe Kapitel 3.1) wurden beispielsweise zu 1,5 g  $LiC(SiMe_3)_3$  in etwa 25 ml Toluol bei –78 °C 15 ml eine 0,3 molare durch Kokondensationstechnik hergestellte Lösung von GaBr in Toluol/THF (3:1) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei sie sich schwarz färbte. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein schwarzer



Rückstand erhalten, der mit Toluol extrahiert wurde. Hierbei wurde ein dunkelbraunes Extrakt erhalten, aus dem im Laufe mehrerer Tage schwarze, stäbchenförmige Kristalle der Verbindung  $[\text{Ga}_{19}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_6][\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]$  sowie dunkelrote Kristalle von  $[\text{Ga}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)]_4$  ausfielen. Die Charakterisierung der Kristalle erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse, UV-VIS Spektren ergaben außerdem eine breite Absorptionsbande im gesamten Messbereich.

Die exakte Synthesevorschrift der einzelnen in dieser Arbeit untersuchten Systeme kann der jeweils angegebenen Literatur entnommen werden.

## 3 Ergebnisse und Interpretation

### 3.1 Metalloide Galliumcluster

#### 3.1.1 Struktur, Bindung, Bildung und Zersetzung des metalloiden Clusters $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$ ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ )

Der metalloide Cluster  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**)<sup>[4]</sup> ist auf Grund seiner Struktur und Eigenschaften einer der ungewöhnlichsten metalloiden Cluster überhaupt. Er kristallisiert in der Verbindung  $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^-[\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$ . Seine Struktur weist ein zentrales Galliumatom auf, das eine Koordinationszahl von 12 besitzt, also von 12 „nackten“ Galliumatomen umgeben ist, d. h. von Galliumatomen, die ausschließlich an andere Galliumatome gebunden sind (siehe Abbildung 3.1). Dieses für Metallgitter allgemein ganz typische Strukturmotiv ist für Gallium eher ungewöhnlich.<sup>[53]</sup> Darüber hinaus ist (**1-1**) der einzige metalloide Galliumcluster, der in aprotischen polaren Lösungsmitteln wie THF löslich ist, weshalb er auch der einzige metalloide Galliumcluster darstellt, von dem jemals ein  $^{71}\text{Ga}$  NMR Spektrum in Lösung aufgenommen wurde. Der Vergleich dieser Daten mit den Vorhersagen aus quantenchemischen Rechnungen belegte die Sonderstellung metalloider Cluster im Gegensatz zum festen Metall auf der einen Seite und zu „nackten“ Metallatomclustern auf der anderen Seite. Die genaue Untersuchung von (**1-1**) in der Gasphase mit Hilfe der FT/ICR-Massenspektrometrie sollte daher einen Beitrag zum Verständnis für die Bindungsverhältnissen in und den besonderen Eigenschaften von metalloiden Clustern ganz allgemein liefern. In diesem Kapitel werden zunächst vorbereitende Untersuchungen ausgehend vom Kristall vorgestellt, bei denen als Ionisationsmethode die Laserdesorptions-Ionisation verwendet wurde. Anschließend wird beschrieben, welche Ergebnisse die erste Untersuchung einer Lösung des wasser- und luftempfindlichen, aber in aprotischen organischen Lösungsmitteln löslichen metalloiden Clusters (**1-1**) erbrachten.

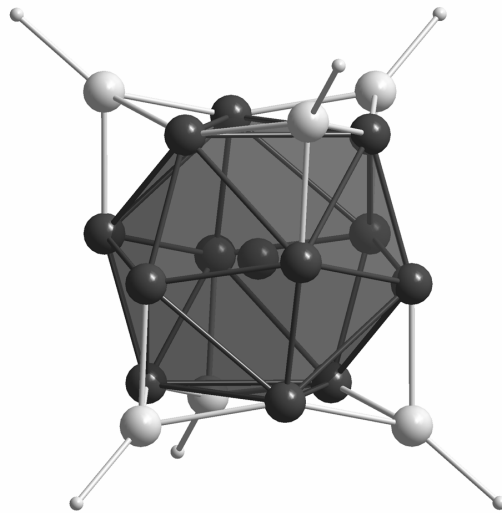


Abbildung 3.1 Struktur des metalloiden Clusters  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  (**1-1**) in der Verbindung  $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^- [\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ).

**a) Untersuchungen an kristallinem  $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^- [\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ )**

Die Verbindung  $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^- [\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) wurde zunächst mit Hilfe von Laserdesorptions-Ionisation als Ionisierungsmethode untersucht. Abbildung 3.2 zeigt ein typisches auf diese Weise erhaltenes Massenspektrum. Das Spektrum, das über einen Massenbereich von fast 4000 u reicht, ist aus mehreren einzelnen Spektren zusammengesetzt. Die intensivsten Signale können verschiedenen reinen Galliumclustern  $\text{Ga}_n^-$  ( $n = 4 \dots 50$ ) zugeordnet werden. Weitere Signale mit durchgehend geringerer Intensität gehören zu gemischten Gallium-Siliziumclustern  $\text{Ga}_n\text{Si}_m^-$  ( $n = 5 \dots 43$ ;  $m = 1 \dots 3$ ).

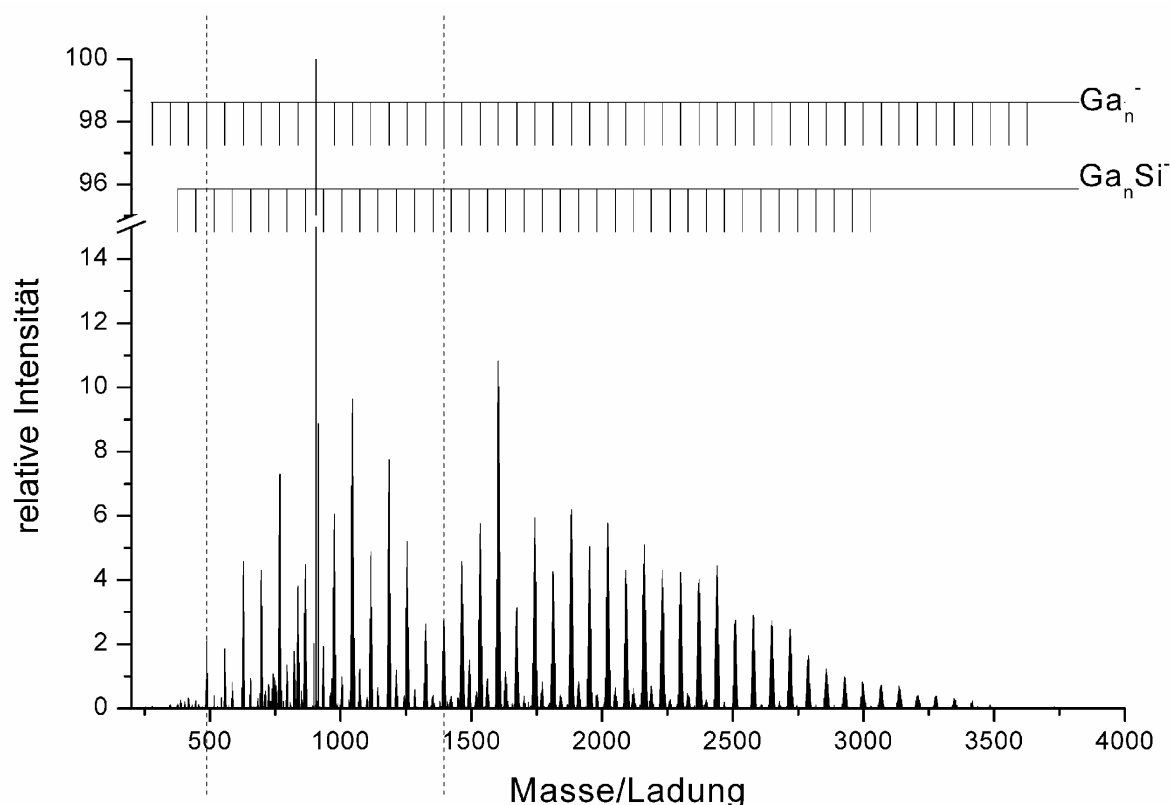


Abbildung 3.2 Typisches Massenspektrum von  $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^{-}[\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^{+}$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) nach Laserdesorptions-Ionisation, Anionen (das Spektrum ist aus mehreren einzelnen Massenspektren zusammengesetzt, was durch gestrichelte Linien markiert ist).

Abbildung 3.3 zeigt das gleiche Spektrum wie Abbildung 3.2, jedoch aufgetrennt in die Teilspektren, die den reinen Galliumclustern  $\text{Ga}_n^{-}$  bzw. den Gallium-Siliziumclustern mit einem Siliziumatom  $\text{Ga}_n\text{Si}^{-}$  zugeordnet werden. Die Teilspektren sind normiert, so dass das intensivste Signal 100% Signalintensität entspricht. Im Originalspektrum, in dem sowohl die reinen Galliumcluster  $\text{Ga}_n^{-}$  als auch die gemischten Gallium-Siliziumcluster  $\text{Ga}_n\text{Si}^{-}$  vorkommen, ist das intensivste Signal aus der Reihe der reinen Galliumcluster um einen Faktor 22 intensiver als das intensivste Signal aus der Reihe der gemischten Gallium-Siliziumcluster. Der Galliumcluster mit der größten Häufigkeit in der Gasphase ist  $\text{Ga}_{13}^{-}$  (**1-2**). Das zu diesem Cluster gehörende Signal ist durchschnittlich zehnmal so intensiv wie dasjenige, das dem Galliumcluster mit der zweitgrößten Häufigkeit,  $\text{Ga}_{23}^{-}$  (**1-3**), zugeordnet wird. Wie den Spektren zu entnehmen ist, ist die Intensität der Signale von Galliumclustern mit einer ungeraden Anzahl von Galliumatomen stets größer als diejenige der benachbarten Galliumclustern mit einer geraden Anzahl von Galliumatomen.

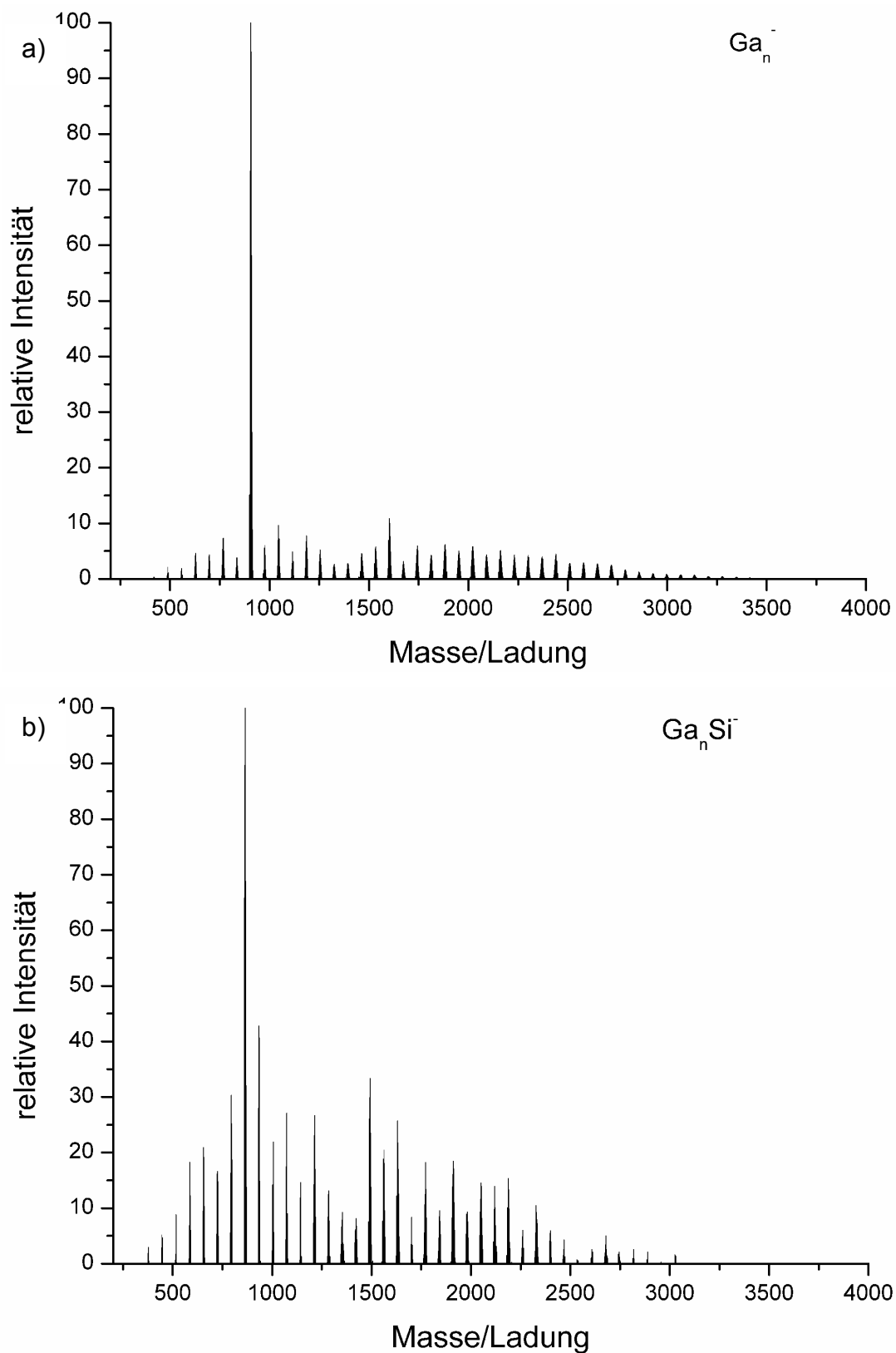


Abbildung 3.3 Das gleiche Spektrum wie in Abbildung 3.2, aufgetrennt nach den Signalen, die der homologen Reihen  $\text{Ga}_n^-$  zugeordnet werden (a) und den Signalen, die der homologen Reihe  $\text{Ga}_n\text{Si}^-$  (b) zugeordnet werden, die Teilspektren sind normiert, im Originalspektrum ist das intensivste Signal von (b) um einen Faktor 22 kleiner als das intensivste Signal von (a).

Da die Galliumcluster einfach negativ geladen sind, entspricht eine ungerade Anzahl von Galliumatomen einer geraden Anzahl von Elektronen. Das intensivste Signal aus Abbildung 3.3b wird dem Cluster  $\text{SiGa}_{12}^-$  (**1-4**) zugeordnet. Es ist in etwa 20 mal schwächer als das intensivste Signal aus der Reihe der  $\text{Ga}_n^-$  Cluster, dasjenige von  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**). Das Intensitätsverhältnis der Signale eines Clusters  $\text{Ga}_n^-$  und des entsprechenden Clusters  $\text{SiGa}_n^-$  variiert zwischen 50:1 ( $\text{Ga}_{13}^-$  im Verhältnis zu  $\text{SiGa}_{13}^-$ ) und 5:6 ( $\text{Ga}_{12}^-$  im Verhältnis zu  $\text{SiGa}_{12}^-$ ). Im Allgemeinen ist die Intensität der Cluster  $\text{SiGa}_n^-$  aber sehr viel geringer als diejenige der reinen Galliumcluster. Gemischte Gallium-Siliziumcluster mit zwei oder drei Siliziumatomen können ebenfalls nachgewiesen werden, die zugehörigen Signale sind jedoch sehr schwach. Der Galliumcluster  $\text{Ga}_4^-$  ist der kleinste reine anionische Galliumcluster, der nachgewiesen werden kann. Das Kationenspektrum gibt keinerlei Hinweise auf Galliumcluster. Es weist nur diejenigen Signale auf, die den beiden Isotopen des Galliums,  $^{69}\text{Ga}$  und  $^{71}\text{Ga}$ , zugewiesen werden können, sowie dem Liganden  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3^+$  und seinen Fragmenten.

Dass das intensivste Signal im Massenspektrum von  $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6][\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) nach Laserdesorptions-Ionisation zum Galliumcluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) gehört, ist zunächst nicht weiter verwunderlich, da  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) mit 40 Elektronen eine elektronisch vollständig abgeschlossene Schale besitzt (vergleiche den Exkurs zum Jellium-Modell in Kapitel 3.2). Dieser Cluster sollte vergleichsweise stabil sein. Massenspektrometrische Untersuchungen an Elementen der dritten Hauptgruppe stellen stets ein Intensitätsmaximum bei denjenigen Clustern fest, deren elektronische Struktur nach den Vorhersagen aus dem Jellium-Modell abgeschlossen ist (siehe z. B. <sup>[7-10, 12, 55]</sup>). Dies ist bei anionischen Clustern der dritten Hauptgruppe aber auch für 23 Atome der Fall. Das Signal dieses Clusters ist in den hier aufgenommenen Massenspektren zwar das zweitintensivste, aber bei weitem nicht so stark wie dasjenige von  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**). Üblicherweise wird bei den Untersuchungen zu Metallatomclustern in der Gasphase vom Metall oder einer Legierung als Quelle für die Cluster ausgegangen, dies ist auch der Fall bei den wenigen überhaupt zu Gallium durchgeführten Untersuchungen (z. B. <sup>[7-9]</sup>). Im Gegensatz dazu wurde hier von einem definierten, strukturell bekannten metalloiden Cluster ausgegangen. Der Kern dieses Clusters besteht aus 13 Galliumatomen. Der reine Galliumcluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) ist in diesem metalloiden Cluster sozusagen schon vorgeformt, was für den größeren Galliumcluster  $\text{Ga}_{23}^-$  (**1-3**) nicht der Fall ist. Dass das Signal für (**1-2**) gerade im Vergleich mit demjenigen für

(1-3) so überaus stark ist, lässt sich damit erklären, dass die sechs GaR-Einheiten der Ausgangsverbindung (1-1) durch Bestrahlung mit dem UV-Laser sehr leicht entfernt werden:



Dieser Bildungsmechanismus von (1-2) leuchtet auch deshalb ein, da neutrale GaR-Einheiten bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen thermodynamisch stabil sind, was beispielsweise für GaCl, GaBr und GaCp\* (Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>) ausführlich gezeigt wurde.<sup>[56, 57]</sup> Diese Beschreibung des metalloiden Clusters (1-1) als einen Cluster, der aus einem einfach negativ geladenem Clusterkern Ga<sub>13</sub><sup>-</sup> besteht, der von neutralen GaR-Einheiten umgeben ist, wird durch quantenchemische Rechnungen unterstützt, was im nächsten Abschnitt genauer ausgeführt werden wird.

Das charakteristische Aussehen des Spektrums, wonach diejenigen Cluster mit einer geraden Elektronenzahl immer intensivere Signale im Massenspektrum ergeben als diejenigen mit einer ungeraden Elektronenzahl, ist unter Berücksichtigung des Jellium-Modells einsichtig. Weit problematischer ist die Tatsache zu erklären, dass das intensivste Signal aus der Reihe der Cluster des Typs Ga<sub>n</sub>Si<sup>-</sup> dasjenige ist, das dem binären Gallium-Siliziumcluster Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup> (1-4) zugeordnet wird. Seine Entstehung kann nicht aus der Struktur von (1-1) erklärt werden. Die Ausgangsverbindung (1-1) weist nämlich keinerlei Gallium-Silizium-Bindungen auf. Allerdings kann bei dem Versuch, die Häufigkeit des Cluster Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup> (1-4) zu erklären, auch nicht das einfache Jellium-Modell zu Hilfe genommen werden, da (1-4) mit 41 Elektronen ein Elektron mehr besitzt, als für die Ausbildung einer Struktur mit abgeschlossenen Schalen notwendig sind. Solche Cluster sind eigentlich sehr instabil. Allerdings veröffentlichten *Bowen* und Mitarbeiter Untersuchungen zu einem dem Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup> (1-4) ganz ähnlichen Cluster, der ebenfalls 41 Elektronen aufweist und dessen Signal im entsprechenden Massenspektrum trotzdem ein Intensitätsmaximum darstellt. Es handelt sich um den Cluster CuAl<sub>13</sub><sup>-</sup>.<sup>[10]</sup> Die Stabilität von CuAl<sub>13</sub><sup>-</sup> wird damit erklärt, dass das Kupferatom in der Mitte des Cluster auf Grund seiner großen positiven Ladungsdichte eine energetische Absenkung der s-ähnlichen Orbitale des Clusters bewirkt.<sup>[58]</sup> Die Reihenfolge der Orbitale im Metallatomcluster ist dann (1s),(1p),(2s,1d),(1f,2p),(3s,1g,2d),... (zur Reihenfolge der Orbitale im Metallatomcluster nach dem einfachen Jellium-Modell vergleiche den Exkurs in Kapitel 3.2). Damit wird 42 zu einer neuen magischen Zahl, weil dann genau die ersten vier Schalen und das s-ähnliche

Orbital der 5. Schale voll besetzt werden. Mit 41 Elektronen ist das s-ähnliche Orbital der fünften Schale gerade halb besetzt – was wiederum ein vergleichsweise stabiler Zustand sein sollte. Metallatomcluster, die einen solchen elektronischen Zustand aufweisen, ergeben im entsprechenden Massenspektrum oft ein Signalmaximum. Quantenchemische Rechnungen zur Struktur und Energie der Molekülorbitale in  $\text{Ga}_{12}\text{Si}^-$  (siehe Kapitel 3.4) ergeben tatsächlich, dass das Orbital, in dem sich das 41. Elektron befindet, energetisch stark abgesenkt ist. Eine ausführliche Diskussion der Struktur und Eigenschaften der binären Gallium-Siliziumcluster findet sich in Kapitel 3.4.

### **b) Untersuchungen einer Lösung von $[\text{Ga}_{19}\text{R}_6]^- [\text{Li}_2\text{Br}(\text{THF})_6]^+$ ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) in THF**

Die auffallende Häufigkeit des Galliumclusters  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) in der Gasphase nach Laserdesorptions-Ionisation von  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) hatte zu dem Schluss geführt, dass die sechs GaR-Einheiten von (**1-1**) vergleichsweise schwach an den Clusterkern gebunden sind. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde (**1-1**) daher mit der schonenden Ionisierungsmethode Elektrospray untersucht. Dies war möglich, da (**1-1**) im Gegensatz zu nahezu allen anderen strukturell charakterisierten metalloiden Clustern in aprotischen organischen Lösungsmitteln wie THF löslich ist. Allerdings musste die Ionisationsart, Elektrospray, zu diesem Zweck auf die speziellen Anforderungen der Probe, nämlich Luft- und Wasserempfindlichkeit sowie THF als einzig mögliches Lösungsmittel, angepasst werden.

Abbildung 3.4a zeigt das Massenspektrum einer Lösung von (**1-1**) in THF nach Elektrospray-Ionisation. Das einzige auf diese Art und Weise in der Gasphase nachweisbare Anion ist das intakte Anion  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) mit seinen Isotopomeren. Die Zuordnung erfolgte durch Bestimmen der exakten Masse nach externem Kalibrieren und durch den Vergleich des gemessenen (Abbildung 3.5a) mit dem theoretisch bestimmten (Abbildung 3.5b) Isotopomerenmuster. Dies ist das erste Massenspektrum eines intakten metalloiden Clusters, der zuvor strukturell charakterisiert worden war.



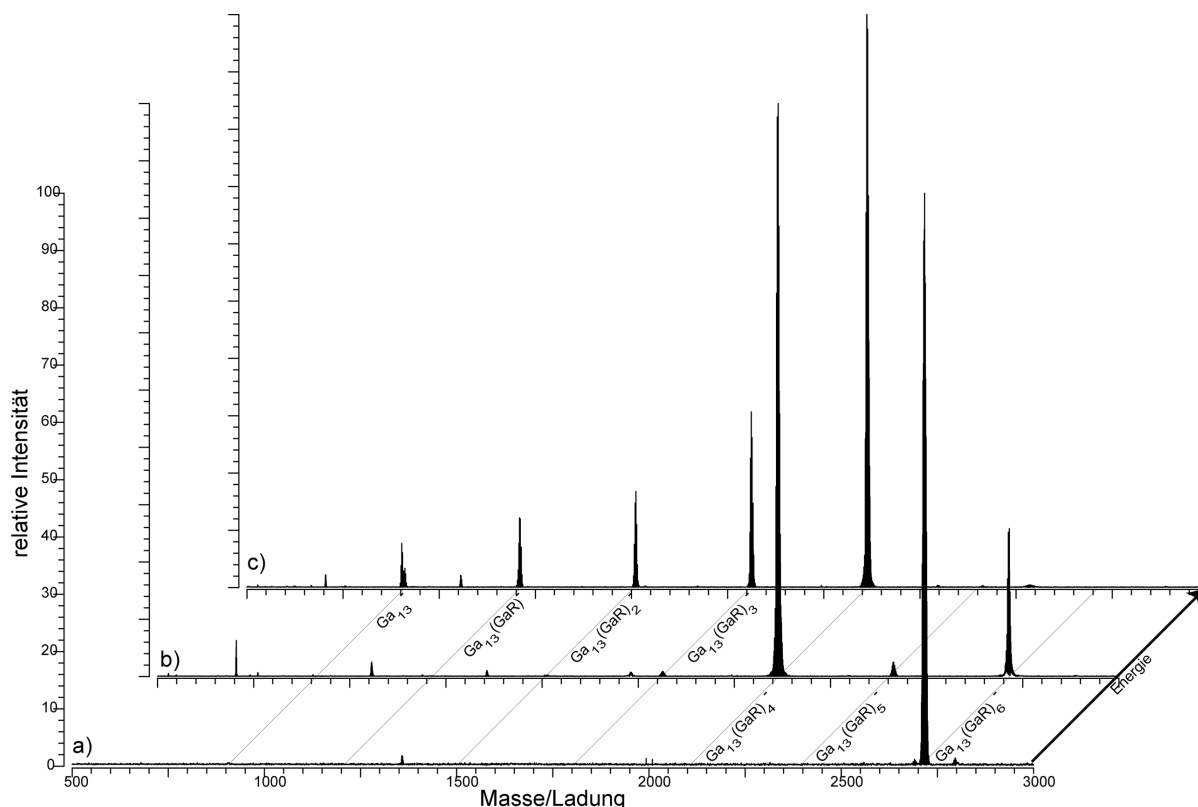


Abbildung 3.4 (a) FT/ICR-Massenspektrum, Anionen, einer Lösung von  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) in THF nach Elektrospray-Ionisation. Das einzige Signal, das im Spektrum auftaucht, ist dasjenige des Anions von (**1-1**). In Dissoziationsexperimenten (SORI-CAD) fragmentiert die Ausgangsverbindung (**1-1**) in die Fragmentationen  $\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_x^-$  ( $x = 5, 4, 3, 2, 1, 0$ ). Die relative Intensität der Fragmentationen hängt dabei von der kinetischen Energie von (**1-1**) vor der Fragmentierung ab. Niedrigere Energie führt dabei zu den schwereren Fragmentationen (b), höhere Energie auch zu den leichteren (c).

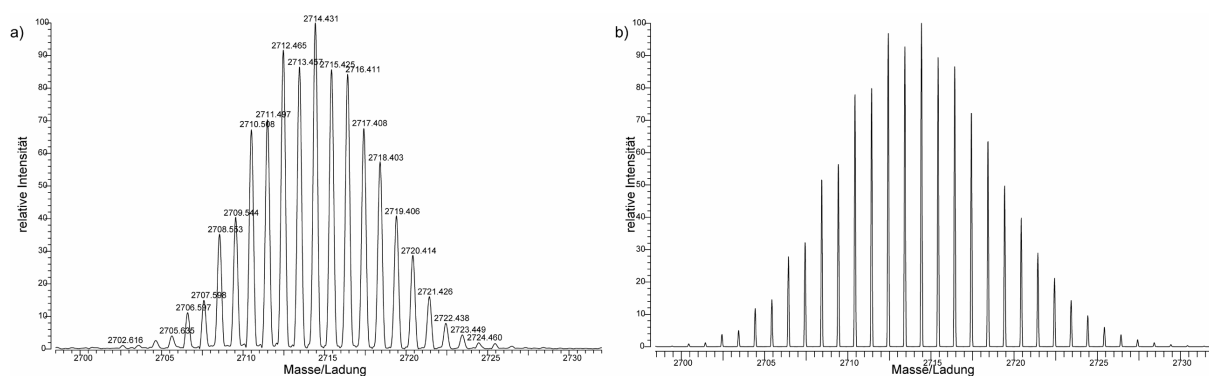


Abbildung 3.5 Vergleich des gemessenen (a) mit dem berechneten (b) Isotopomerenmuster von  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**).

Die Dissoziationsexperimente (SORI-CAD) ergaben, dass (**1-1**) ausschließlich durch Abspaltung neutraler GaR-Einheiten fragmentiert. Die Intensität der Fragmentationen  $\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_x^-$  ( $x = 5, 4, 3, 2, 1, 0$ ) hängt dabei von der kinetischen Energie der

Ausgangsverbindung (**1-1**) vor der Fragmentierung ab. Niedrigere Energie führt dabei zu den schwereren Fragmentionen (Abbildung 3.4b), höhere Energie auch zu den leichteren (Abbildung 3.4c). Durch Isolieren eines ausgewählten Fragmentions und erneutem Dissoziationsexperiment konnte gezeigt werden, dass die sechs GaR-Einheiten von (**1-1**) nacheinander entfernt werden können. Es resultiert schließlich das gleiche Anion  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**), das nach den Experimenten mit Laserdesorptions-Ionisation mit der größten Häufigkeit in der Gasphase nachgewiesen wurde (Abbildung 3.6). Dies führt zu einem experimentell begründeten Verständnis der Bindungsverhältnisse in dem metalloiden Cluster (**1-1**). Dieser besteht demnach nicht aus einem positiv geladenen Galliumkern aus Galliumatomen  $\text{Ga}_{19}^{5+}$ , der von negativ geladenen Liganden  $\text{R}^-$  umgeben ist, sondern aus einem Clusterkern aus 13 Galliumatomen, der von neutralen GaR-Einheiten umgeben ist. Die negative Ladung ist im Clusterkern lokalisiert (siehe auch die theoretischen Betrachtungen weiter unten). In dem metalloiden Cluster (**1-1**) treten also zwei verschiedene Arten von Galliumatomen auf, die 13 Galliumatome des Clusterkerns und die sechs Galliumatome aus den GaR-Einheiten. Letztere sind vergleichsweise stark an den organischen Liganden gebunden, bilden aber recht schwache Bindungen zum Clusterkern aus.

In Abbildung 3.7 ist die Summe der Intensitäten aller Signale, die einer der Verbindungen  $\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_x^-$  ( $x = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ ) zugeordnet werden im Verhältnis zur Gesamtintensität gegen die maximale Energie der Ausgangsverbindung (**1-1**) aufgetragen. Die Energie der Ausgangsverbindung wurde direkt aus Gleichung 5 und Gleichung 6 (Kapitel 2.1.3) berechnet, einmal als maximale kinetische Energie und einmal als Schwerpunktsenergie. Die kinetische Energie der Ausgangsverbindung wurde dabei durch Ändern der Amplitude des Radiofrequenzsignals, das zur Anregung der Ionen verwendet wird, variiert. Da es sich hierbei um SORI-CAD Experimente handelt, ist es nicht möglich, hieraus auf die innere Energie der Ionen zu schließen (siehe ausführliche Diskussion in Kapitel 2.1.3). Zusammen mit der Tatsache, dass es bei Ionen mit einer so großen Masse auf Grund der instrumentellen Gegebenheiten nicht möglich war, Dissoziationsexperimente durchzuführen, bei denen die Ionen resonant angeregt werden, konnten experimentell keine quantitativen Werte für die Bindungsenergien in diesem großen metalloiden Cluster bestimmt werden. Das Bild, dass diese Experimente von den Bindungsverhältnissen in (**1-1**) und damit in metalloiden Clustern ganz allgemein ergeben, wurde daher durch quantenchemische Rechnungen ergänzt.

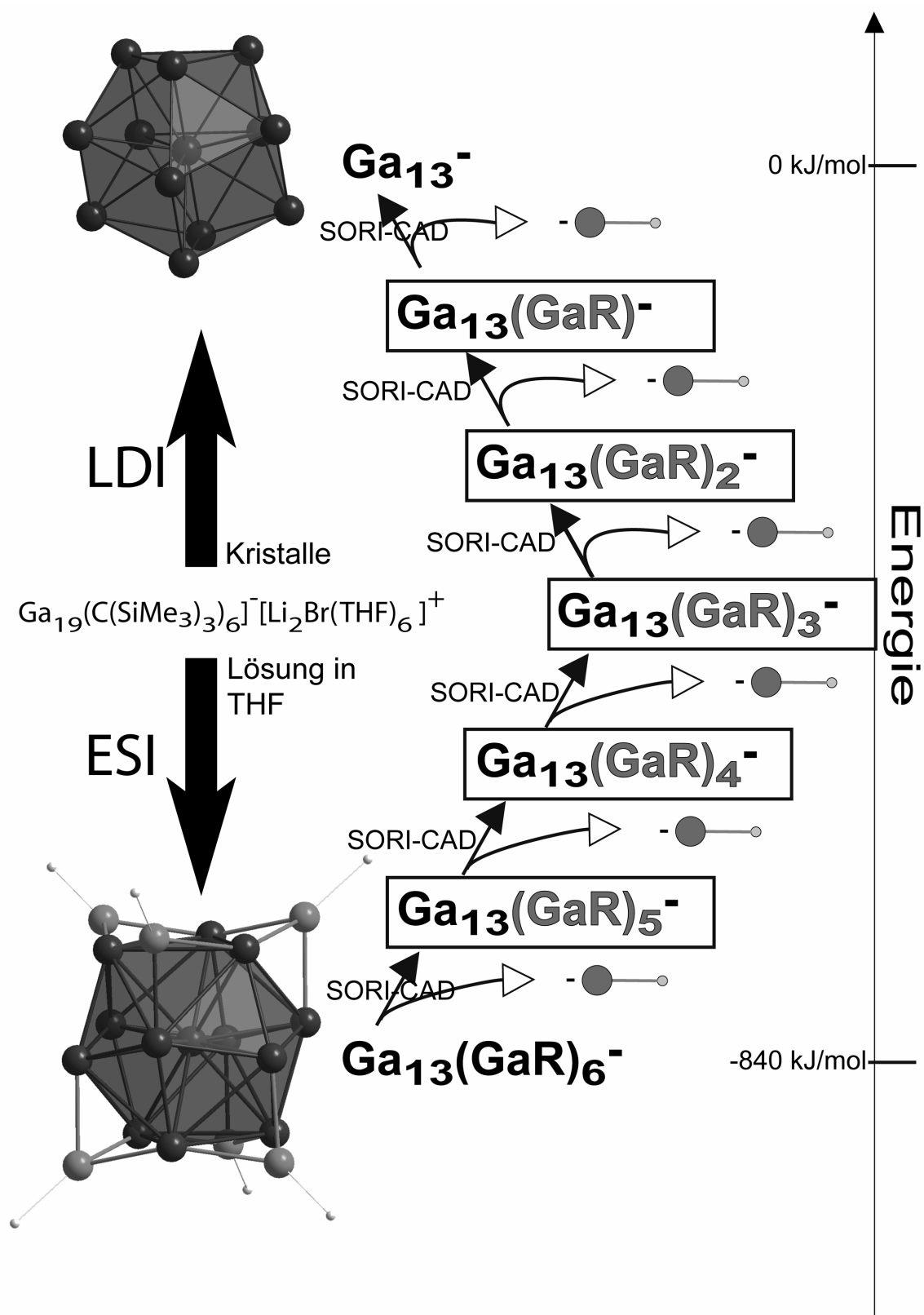


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Spektrum von (1-1) nach Laserdesorptions-Ionisation und nach Elektrospray-Ionisation. Der Cluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (1-2), der nach Laserdesorptions-Ionisation mit der größten Häufigkeit in der Gasphase nachzuweisen ist, ist der gleiche, der durch sukzessive Dissoziationsexperimente von (1-1) nach Elektrospray-Ionisation erhalten wird.

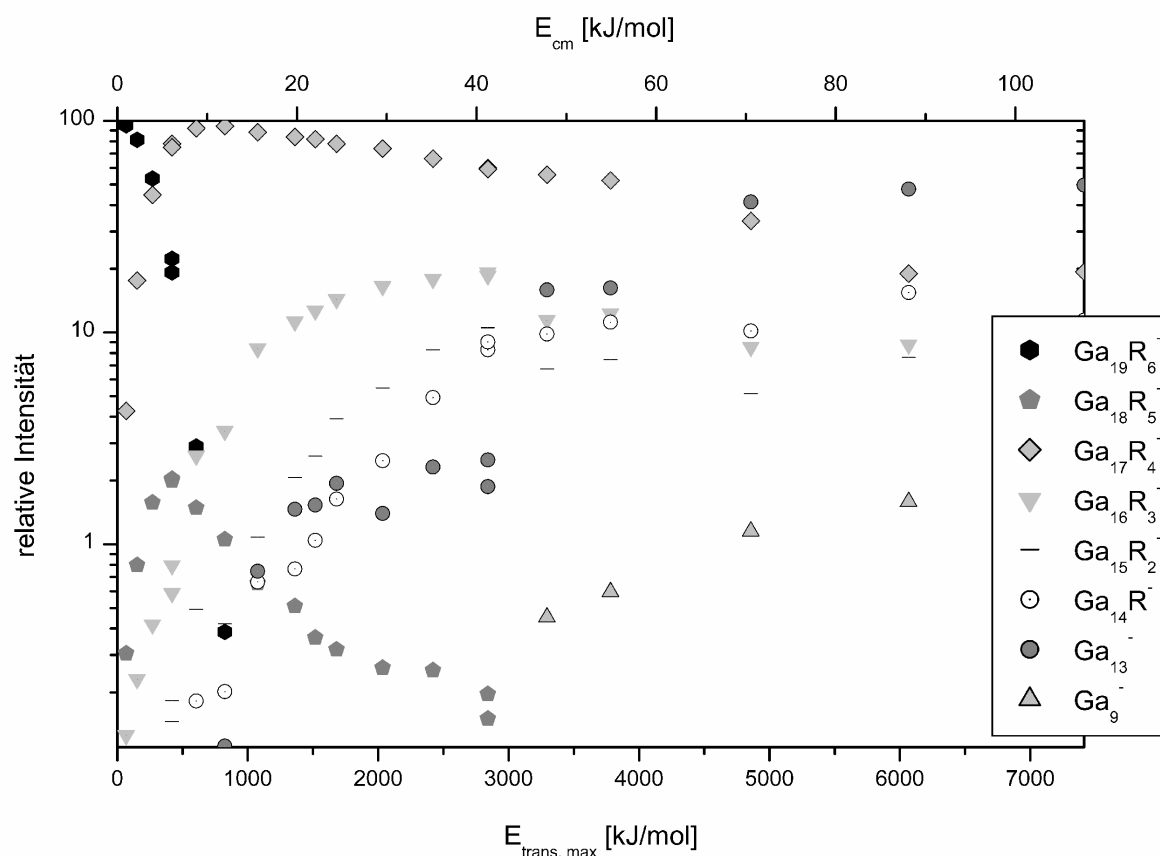
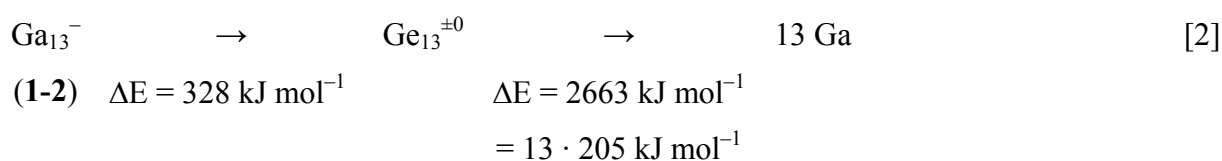


Abbildung 3.7 Änderung der Summe der Intensitäten aller Signale, die einer der Verbindungen  $\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_x^-$  ( $x = 6, \dots, 0$ ) zugeordnet werden, im Verhältnis zur Gesamtintensität gegen die maximale Energie der Ausgangsverbindung (1-1) (vgl. Gleichung 5 und Gleichung 6 in Kapitel 2.1.3).

Der  $\text{Ga}_{13}^-$ -Kern des Anions  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  (1-1) weist nach Kristallstrukturbestimmung die Struktur eines verzerrten Kuboktaeders mit  $D_{3d}$ -Symmetrie auf. Im Gegensatz dazu favorisiert der reine Galliumcluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (1-2) nach quantenchemischen Rechnungen (DFT, BP86, SVP-Basis) ein zweifach überkapptes pentagonales Prisma mit  $D_{5h}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 1a in Kapitel 3.4), das im Folgenden wie in der Literatur üblich als (abgeschnittenes) Dekaeder bezeichnet wird.<sup>[59, 60]</sup> Dieser Kern aus 13 Galliumatomen ist durch vergleichsweise starke Metall-Metall-Bindungen gekennzeichnet. Die mittlere Bindungsenergie pro Galliumatom beträgt  $205 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



Im Vergleich dazu werden für die Abspaltung von sechs GaR-Einheiten aus der Modellverbindung  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiH}_3)_3$ ) (**1-1'**) insgesamt  $840 \text{ kJ mol}^{-1}$  benötigt. Die mittlere Bindungsenergie zwischen einem Galliumatom aus dem Clusterkern und einem Galliumatom, das an einen organischen Liganden gebunden ist, beträgt also nur  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>i</sup>



$$\Delta E = 840 \text{ kJ mol}^{-1} = 6 \cdot 140 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Für eine Abschätzung der Energie, die dazu benötigt wird, eine einzelne GaR-Einheit abzuspalten, wurde die Energiehyperfläche entlang der Reaktionskoordinate für die Abspaltung der letzten GaR-Einheit aus der Modellverbindung  $\text{Ga}_{19}\text{H}_6^-$  berechnet. Demnach beträgt die Aktivierungsenergie für diese Reaktion maximal  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Betrag verringert sich noch einmal um etwa  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wenn berücksichtigt wird, dass der reine Galliumcluster (**1-2**) sehr viel kleiner ist, als die entsprechende  $\text{Ga}_{13}$ -Einheit in (**1-1**) (siehe weiter unten). Insgesamt ist dies sehr viel weniger als zur Spaltung der Gallium-Kohlenstoff-Bindung in der GaR-Einheit benötigt wird. In der Modellverbindung  $\text{Ga}(\text{C}(\text{SiH}_3)_3)$  sind dies nach Rechnungen beispielsweise  $270 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die quantenchemischen Rechnungen ergeben, dass die negative Ladung von (**1-1**) tatsächlich im Clusterkern der 13 „nackten“ Galliumatome lokalisiert ist.

Der „nackte“ Metallatomcluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) mit seinen 13 Galliumatomen steht in seinen Eigenschaften zwischen gasförmigen Metallatomen und Gallium im Metallverband. Der metalloide Cluster  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) hingegen stellt eine Zwischenstufe zwischen vollständig oxidierten Gallium(III)-Verbindungen und Galliummetall dar (vergleiche Einleitung). Da beide Spezies also eine Art Zwischenstufe zwischen einer gasförmigen Phase bzw. einer Lösung und dem festen Metall darstellen, liegt es nahe, die 13 „nackten“ Metallatome in dem metalloiden Cluster (**1-1**) mit dem reinen Metallatomcluster (**1-2**) zu vergleichen. Beide können außerdem mit einer Modifikation des festen Galliummetalls verglichen werden, die ebenfalls ein  $\text{Ga}_{13}$ -Strukturmotiv enthält, der vierten Hochtemperaturmodifikation GaIV mit ihrer leicht verzerrten kubisch flächenzentrierte Packung der Galliumatome.<sup>[62]</sup>

<sup>i</sup> Der Ga-C-Abstand in der GaR-Einheit ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) in (**1-1**) beträgt 204 pm und ist damit signifikant kürzer als in einer isolierten GaR-Einheit (209,9 pm). Die stimmt mit den Beobachtungen bei der vergleichbaren Verbindung GaCp und ihrer oligomeren Spezies bzw. der analogen Aluminiumverbindung überein.<sup>[61]</sup>

Zunächst wird das Volumen der verschiedenen Ga<sub>13</sub>-Einheiten betrachtet. Dieses wurde nach der IPCM Methode („isodensity polarizable continuum model“) bestimmt. Dazu wurde im Falle des metalloiden Clusters **(1-1)** und des Festkörpers von den experimentellen Daten ausgegangen, im Falle des reinen Galliumclusters **(1-2)** liegen keine experimentellen Daten vor, für die rechnerische Bestimmung des Volumens wurde daher von den Strukturdaten ausgegangen, die sich aus den quantenchemischen Rechnungen ergaben. Demnach ist das Volumen der Ga<sub>13</sub><sup>-</sup>-Einheit im Festkörper (GaIV) kleiner als dasjenige des reinen Galliumclusters Ga<sub>13</sub><sup>-</sup> **(1-2)**, beide wiederum sind kleiner als die 13 „nackten“ Galliumatome im metalloiden Cluster **(1-1)**. Dies entspricht in gewisser Weise den Erwartungen. Der reine Metallatomcluster **(1-2)** kann als teilweise verdampfetes Metall aufgefasst werden, wobei der Abstand zwischen den Atomen größer wird. Der Unterschied zwischen **(1-2)** und **(1-1)** besteht darin, dass in letzterem der reine Metallatomcluster von Spezies umgeben ist, die ein positiv polarisiertes Galliumatom enthalten,



Bereits für den metalloiden Aluminiumclusters Al<sub>22</sub>X<sub>20</sub> (X = Cl, Br) **(1-5)**<sup>[63, 64]</sup> und den entsprechenden Galliumclusters Ga<sub>24</sub>Br<sub>22</sub> **(1-6)**<sup>[65]</sup> die jeweils zwölf „nackte“ Metallatome enthalten, wurde gezeigt, dass sich ein Rumpf aus Metallatomen häufig weitet, wenn er von Spezies umgeben wird, die positiv polarisierte Metallatome enthalten.

Abbildung 3.8 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen metalloiden und reinen Galliumclustern. Die metalloiden Cluster sind Zwischenstufen der Disproportionierung subvalenter Galliumhalogenide in Galliummetall und dreiwertige Galliumverbindungen. Umgekehrt können sie auch als Zwischenstufe bei der Oxidation von Galliummetall verstanden werden. Die in Abbildung 3.8 aufgeführten Modellverbindungen wurden von den metalloiden Clustern Ga<sub>84</sub>R<sub>20</sub> (R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) **(0-2)**,<sup>[61]</sup> Ga<sub>19</sub>R<sub>6</sub><sup>-</sup> (R = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) **(1-1)** und Al<sub>22</sub>X<sub>20</sub> (X = Cl, Br) **(1-5)**<sup>[63]</sup> abgeleitet. Die dem Aluminiumcluster **(1-5)** entsprechende Galliumverbindung ist der Galliumcluster Ga<sub>24</sub>Br<sub>20</sub> **(1-6)**<sup>[65]</sup>, der allerdings schon vier verbrückende Bromatome enthält. Entsprechend der Annäherung an den Zustand im Metall, sinkt die mittlere Oxidationszahl der Metallatome mit der Zunahme an „nackten“ Metallatomen in den Clustern.

Wird berechnet, inwieweit sich die Energie der  $\text{Ga}_{13}^-$ -Einheit ändert, wenn sie die Struktur besitzt, die sie in der Gasphase und in dem metalloiden Cluster (**1-1**) aufweist, so stellt sich heraus, dass die energetisch günstigste Struktur diejenige der Gasphase ist. Um die  $\text{Ga}_{13}^-$ -Einheit von der Gasphasenstruktur zu derjenigen zu expandieren, die sie in dem metalloiden Cluster (**1-1**) besitzt, werden  $250 \text{ kJ mol}^{-1}$  benötigt. Dies zeigt, dass die bei den Dissoziationsexperimenten beobachtete Fragmentierung von (**1-1**) in den reinen Galliumcluster (**1-2**) und sechs GaR-Einheiten nicht nur auf Grund der schwachen Gallium-Gallium-Bindung beobachtet wird, sondern auch durch den Energiegewinn bei der Neuordnung des  $\text{Ga}_{13}^-$ -Rumpfes begünstigt wird.

Diese Untersuchungen liefern ein Verständnis für die Bindungssituation im metalloiden Cluster (**1-1**) und damit in metalloiden Clustern allgemein. Sie setzen sich aus einem Kern aus „nackten“ Metallatomen zusammen, in dem die Metallatome ähnlich wie im Festkörper gebunden sind. Dieser Kern aus Metallatomen ist durch vergleichsweise schwache Metall-Metall-Bindungen an  $\text{MR}_x$ -Einheiten ( $\text{M}$  = Metallatom,  $\text{R}$  = organischer Ligand oder Halogen,  $x = 1, 2$ ) gebunden. Die stärksten Bindungen innerhalb eines metalloiden Clusters sind diejenigen der ligandtragenden Metallatome in den  $\text{MR}_x$ -Einheiten an den organischen Liganden oder das Halogen. In einer Halbstrukturformel wird der metalloide Cluster (**1-1**) daher am besten als  $[\text{Ga}_{13}(\text{GaR})_6]^-$  beschrieben (vergleiche auch die abschließenden Betrachtungen in Kapitel 3.5).

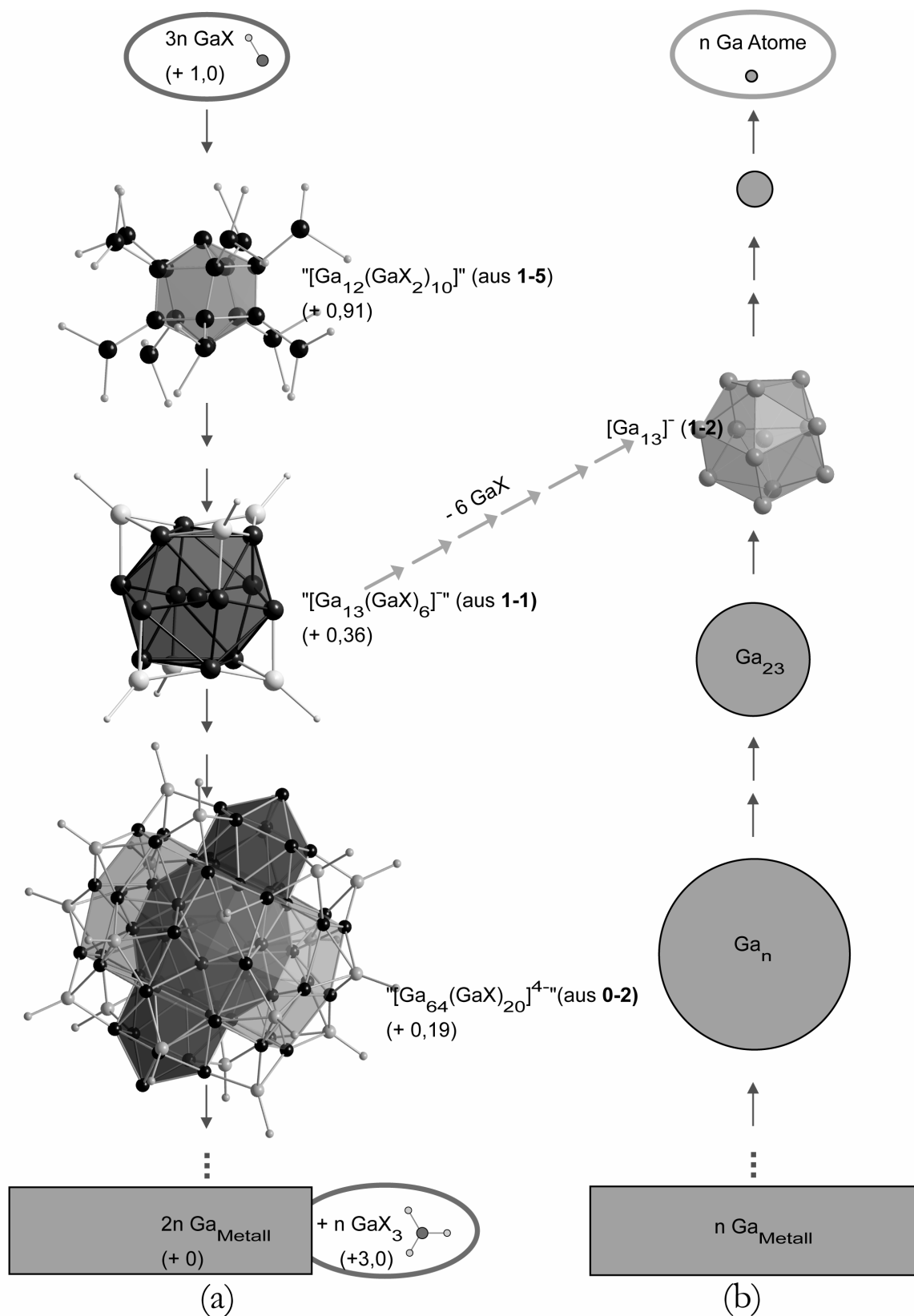


Abbildung 3.8 Schematische Darstellung der Entstehung metalloider Cluster (a) und des Zusammenhangs zwischen metalloiden Clustern und reinen Metallatomclustern (b). Die hier dargestellten metalloiden Cluster (in Klammern die mittlere Oxidationszahl) sind aus experimentell erhaltenen, mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisierten, metalloiden Clustern abgeleitet, den Clustern  $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$  (X = Cl, Br) (1-5),<sup>[63]</sup>  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  (R = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (1-1) und  $\text{Ga}_{84}\text{R}_{20}$  (R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (0-2).<sup>[6]</sup>



### 3.1.2 Untersuchungen an festem Galliumnitrid

Sollen reine Metallatomcluster in der Gasphase untersucht werden, so werden diese üblicherweise durch Laserablation ausgehend vom Metall oder einer Legierung hergestellt. Im Falle von Gallium ist dies aber problematisch, da Gallium bereits bei 30 °C schmilzt. Verglichen mit den zahlreichen Studien, die es zu den Metallatomclustern des leichteren Homologen Aluminium gibt, gibt es daher bemerkenswert wenig Untersuchungen zu Galliumclustern (z. B. [7, 66, 67]). Bei den Untersuchungen einer kristallinen Probe der subvalenten Galliumverbindung  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  (**1-1**) hatte sich herausgestellt, dass diese bei Bestrahlung mit einem UV-Laser als Quelle für reine Galliumcluster sowie gemischte Gallium-Siliziumcluster dienen kann. Bei der Suche nach weiteren Galliumverbindungen, die unter Umständen als Quelle für Galliumcluster dienen könnten, stellte sich nun heraus, dass hierfür festes Galliumnitrid hervorragend geeignet ist.

Abbildung 3.9 zeigt ein typisches Massenspektrum von festem GaN nach Laserdesorptions-Ionisation. Das Spektrum ist aus mehreren einzelnen Spektren zusammengesetzt. Die im Spektrum auftretenden Signale können den reinen Galliumclustern  $\text{Ga}_n^-$  zugeordnet werden, wobei der leichteste Galliumcluster vier Galliumatome enthält, der schwerste 52.

In verschiedene Versuche wurde die Probe mit unterschiedlichsten Matrizen (Titandioxid, Dithranol, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, Graphit, Silizium, Aluminium) fein zermörsert und erneut untersucht. Abgesehen davon, dass dadurch die Spektren im Allgemeinen qualitativ schlechter wurden, hatten die verschiedenen Matrizen keinerlei Einfluss auf das Erscheinungsbild des Spektrums. Lediglich im Falle von Silizium konnten die gleichen gemischten Gallium-Siliziumcluster beobachtet werden, die schon bei der Untersuchung einer Probe von  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  (**1-1**) aufgetreten waren.

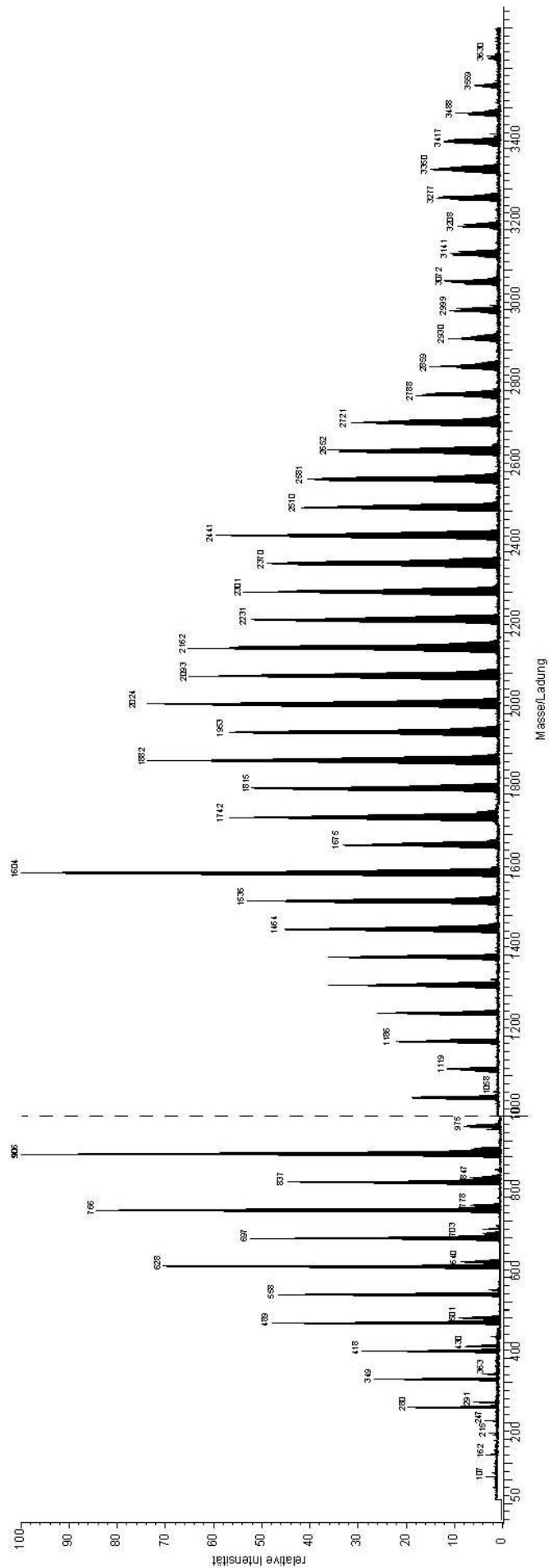


Abbildung 3.9 Typisches FT/ICR-Massenspektrum von festem GaN nach Laserdesorptions-Ionisation, Anionen, die schraffierte Linie markiert die Stelle, an der das Spektrum aus mehreren Spektren zusammengesetzt wurde.

In Abbildung 3.10 ist ein solches Spektrum für den tiefen Massenbereich aufgeführt. Neben den reinen Galliumclustern  $\text{Ga}_n^-$  ( $n = 4, \dots, 7$ ) sind die Signale zu erkennen, die Gallium-Siliziumclustern mit bis zu vier Siliziumatomen zugeordnet werden können. Der Unterschied zwischen einem Gallium-Siliziumclusters  $\text{Ga}_n\text{Si}_m^-$  und einem hypothetischen Gallium-Stickstoffcluster  $\text{Ga}_n\text{Si}_{m-1}\text{N}_2^-$  beträgt lediglich 0,029 Masseneinheiten. Dass jedoch ausschließlich die Siliziumcluster in der Gasphase vorliegen, konnte mittels interner Kalibrierung zweifelsfrei nachgewiesen werden.

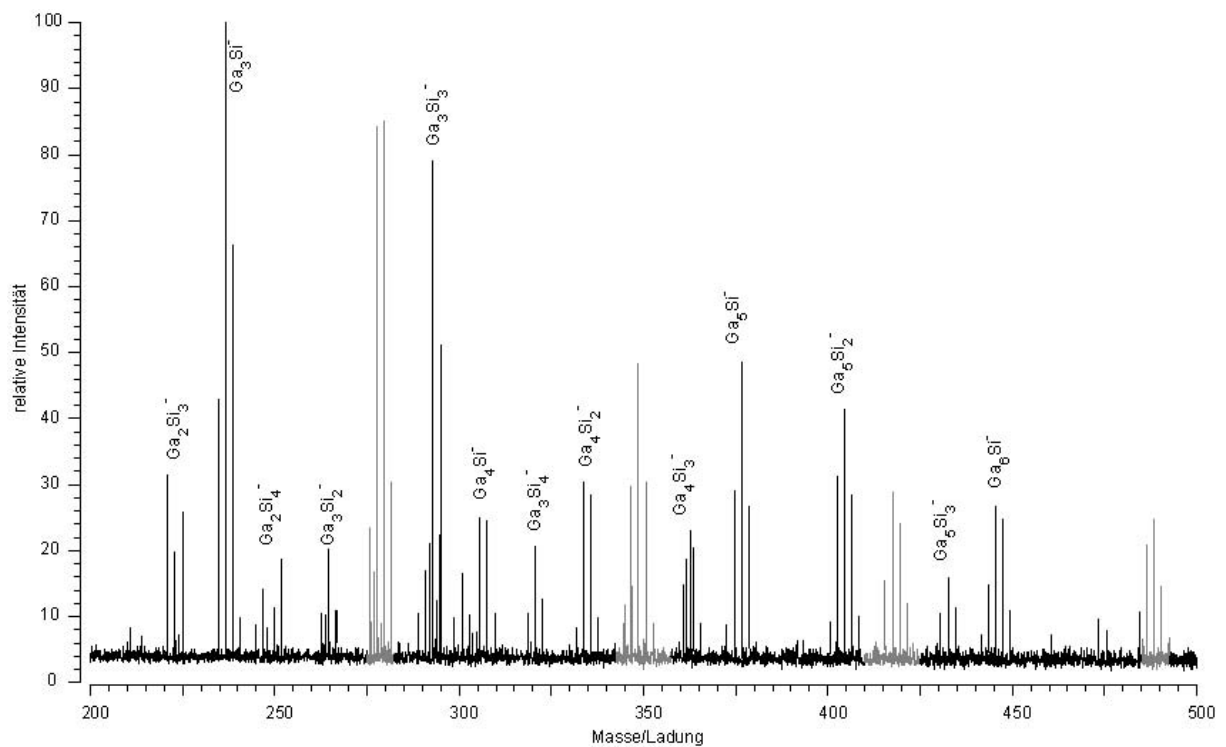


Abbildung 3.10 Spektrum einer Probe von GaN mit Silizium, Anionen, grau hinterlegt sind die Signale, die den reinen Galliumclustern  $\text{Ga}_n^-$  ( $n = 4, \dots, 7$ ) zugeordnet werden.

Abbildung 3.11 zeigt ein Spektrum einer Probe von Galliumnitrid mit Silizium für den mittleren Massenbereich, es ist zu erkennen, dass bei Laserdesorptions-Ionisation zu jedem reinen Galliumcluster  $\text{Ga}_n^-$  ( $n = 5, \dots, 21$ ) der entsprechende Cluster mit einem Siliziumatom  $\text{Ga}_n\text{Si}^-$  ( $n = 5, \dots, 21$ ) entsteht, außerdem können einige Gallium-Siliziumcluster mit mehr als einem Siliziumatom nachgewiesen werden.

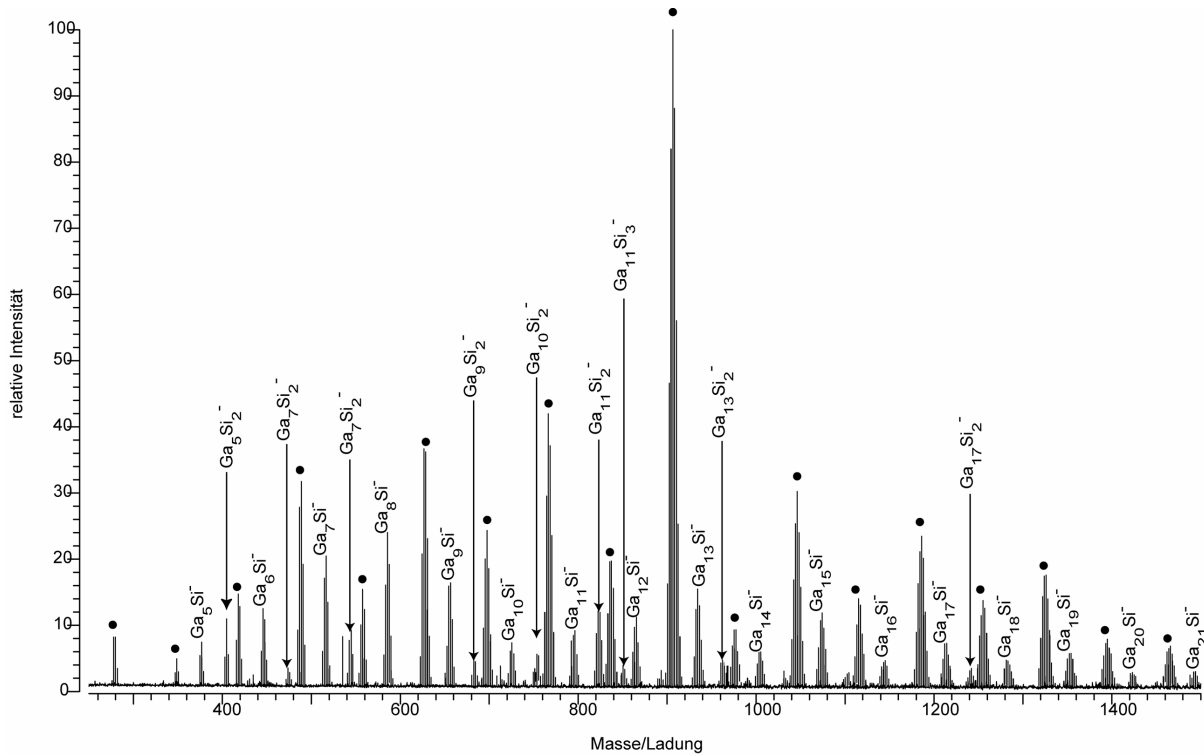


Abbildung 3.11 Spektrum einer Probe von GaN mit Silizium, Anionen, mittlerer Massenbereich, die Signale, die den reinen Galliumclustern  $\text{Ga}_n^-$  ( $n = 4, \dots, 7$ ) zugeordnet werden, sind mit einem Punkt versehen.

Neben den theoretischen Überlegungen zur Verteilung von reinen Galliumclustern und gemischten Gallium-Siliziumclustern in der Gasphase, wie sie auch schon anhand der Spektren von  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  (1-1) angestellt wurden (vergleiche vorangegangenes Kapitel und Kapitel 3.4), eröffneten diese Experimente einen einfachen Zugang zu reinen Galliumclustern sowie gemischten Gallium-Siliziumclustern, was in weiteren Untersuchungen genutzt werden kann.

### 3.1.3 Sonstige Untersuchungen metalloider Galliumcluster

#### a) Untersuchungen des metalloiden Clusters $\text{Ga}_{22}\text{Br}_{12}\text{R}_{10}^{2-}$ ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ )

Die Untersuchung einer Lösung, aus der die metalloide Cluster  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{Br}_{11}^{3-}$  und  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{Br}_{12}^{2-}$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) kristallisiert wurden,<sup>[68]</sup> zeigte, dass in der Gasphase neben anderen das Anion  $\text{GaR}_2\text{Br}_2^-$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) vorliegt. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 3.12 wiedergegeben. Die übrigen Signale konnten trotz guter Reproduzierbarkeit, Messen der exakten Masse und Durchführen von Dissoziationsexperimenten nicht zugeordnet werden. Hier zeigte sich das Problem, dass die Masse alleine nicht dazu ausreicht, Spezies zweifelsfrei zu charakterisieren. Da es sich bei den übrigen in der Gasphase nachgewiesenen Spezies nicht um Fragmente der metalloiden Cluster  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{Br}_{11}^{3-}$  bzw.  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{Br}_{12}^{2-}$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) handelt, ist die Anzahl der Kombinationen aus den in der Lösung vorkommenden Atome, die zu einer gegebenen Masse passen, zu groß, um eindeutige Zuordnungen zu treffen.

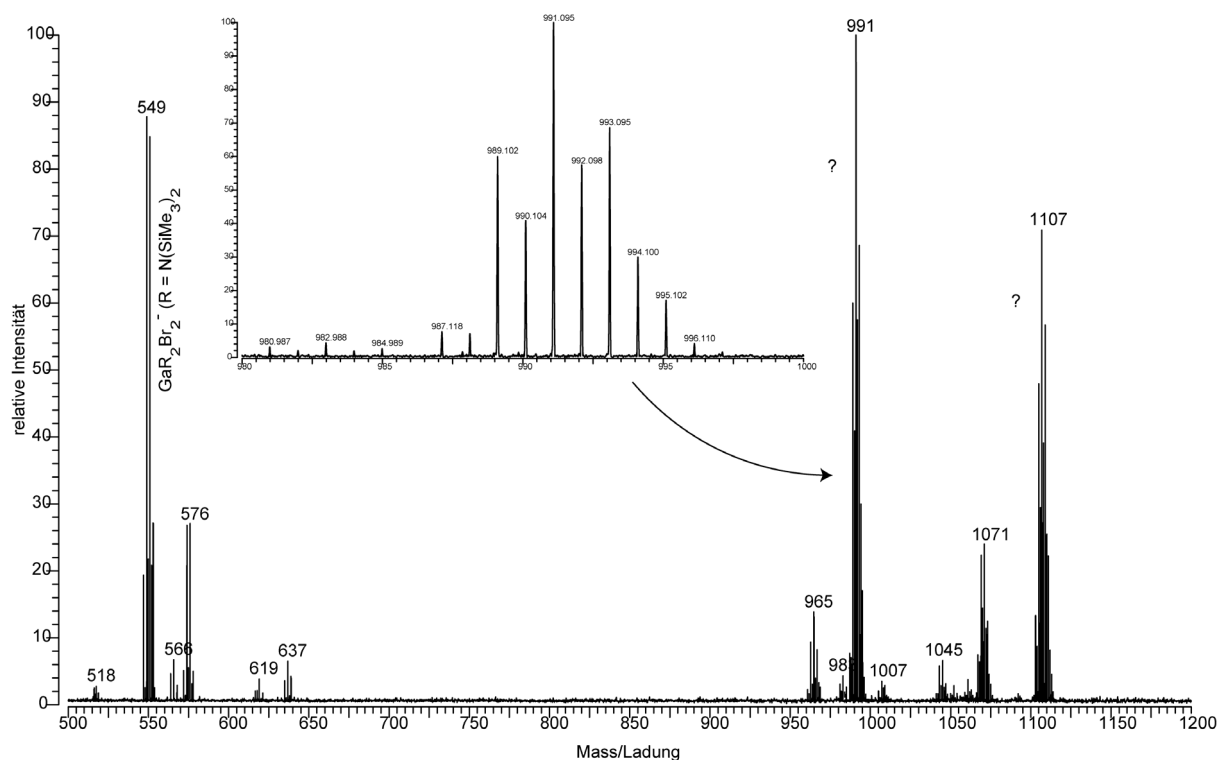


Abbildung 3.12 Spektrum einer Lösung, aus der die metalloide Cluster  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{Br}_{11}^{3-}$  und  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{Br}_{12}^{2-}$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ )<sup>[68]</sup> kristallisiert wurden (Anionen).

## b) Untersuchungen von GaBr-Stammlösungen

Zu Beginn der Arbeiten mit dem FT/ICR-Massenspektrometer war davon ausgegangen worden, dass diese Methode insbesondere Aufschluss über die Zusammensetzung der Lösungen von Gallium- oder Aluminiummonohalogeniden geben könnte, die zur Darstellung der metalloiden Cluster verwendet werden. Neben den bereits erwähnten Schwierigkeiten, die die große Empfindlichkeit dieser Lösungen gegenüber Wasser und Luft mit sich bringen, stellte sich dabei aber das Problem, dass die subvalenten Gallium- oder Aluminiumspezies nur in aprotischen Lösungsmitteln wie THF löslich sind. Neutrale Spezies können in diesen daher mit Elektrospray als Ionisationsmethode nicht nachgewiesen werden. Hinzu kommt, dass, wie im vorangegangenen Beispiel bereits dargestellt, die Masse alleine nicht ausreichend ist, eine Spezies zweifelsfrei zu charakterisieren.

Modellhaft für die Schwierigkeiten, die die Untersuchung der Lösungen von monovalenten Gallium- und Aluminiumspezies mit sich brachten, ist in Abbildung 3.13 das Massenspektrum einer Lösung von GaBr in THF nach Elektrospray-Ionisation aufgeführt. Das Spektrum wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Das einzige Ion, das in der Gasphase zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte, ist  $\text{GaBr}_4^-$ . Sehr viel schwächere Signale aus dem Massenspektrum können den Verbindungen  $\text{Ga}_2\text{Br}_5^-$  und eventuell  $\text{Ga}_3\text{Br}_8^-$  zugeordnet werden.

Diese Art von Untersuchungen stellt also keine Möglichkeit dar, nachzuprüfen, ob in Lösungen subvalenter Galliumspezies bereits metalloide Cluster vorliegen. Ob also ursprüngliche Gallium(I)bromid-Spezies durch die fortschreitende Disproportionierung in Metall und Gallium(III)bromid in Form von Zwischenstufen als metalloide Cluster in Lösung vorliegen (vgl. Abbildung 5, Kapitel 2).

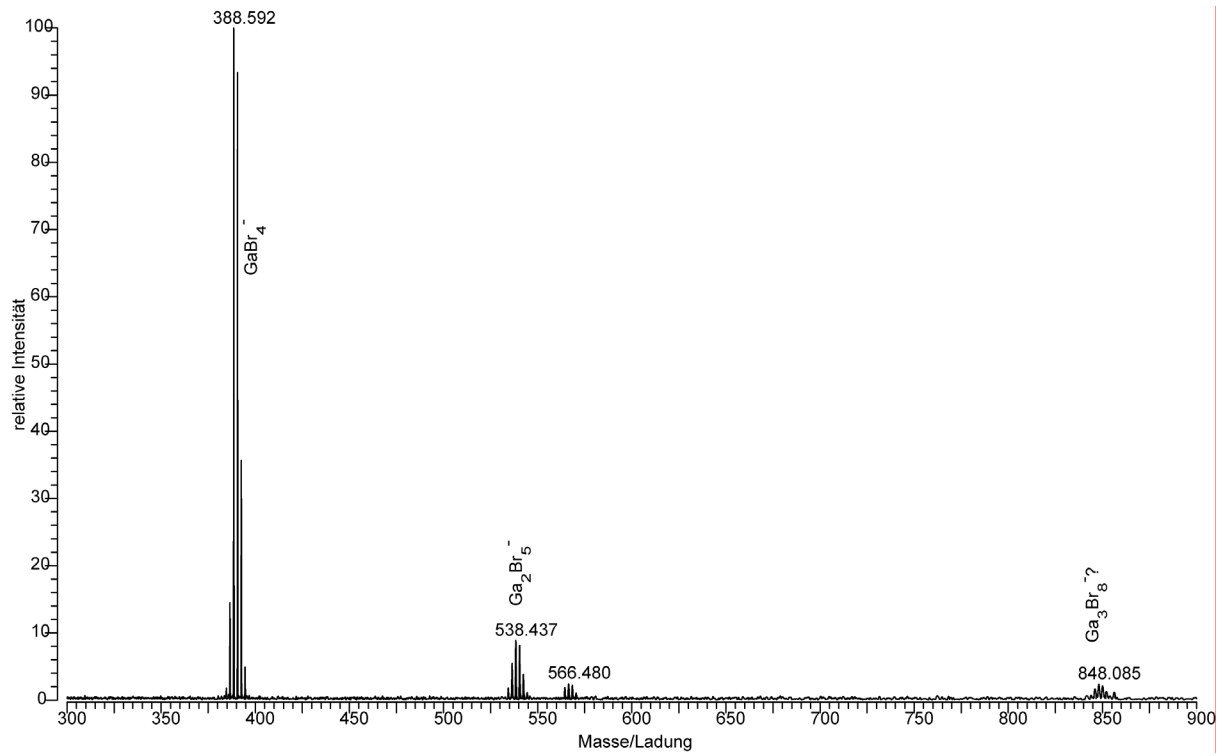


Abbildung 3.13 Typisches Massenspektrum, Anionen, einer Lösung von monovalentem GaBr in THF nach Elektrospray-Ionisation.

## 3.2 Metalloide Aluminiumcluster

### 3.2.1 Struktur, Bindung, Bildung, Zersetzung und Reaktionen metalloider

#### Aluminiumcluster ausgehend von kristallinem AlCp\*

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse entstanden in Zusammenarbeit mit J. Vollet (Synthese von AlCp\*) und G. Stöber (quantenchemische Rechnungen).

#### a) Untersuchungen einer kristallinen Probe von AlCp\*

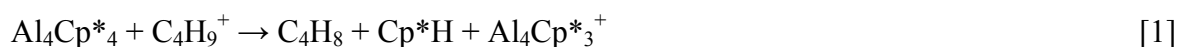
Die erste unter Normalbedingungen stabile kristalline Al(I)-Verbindung, AlCp\* (**2-1**) (Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl, C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>), wurde 1991 aus MgCp\* und einer bei -78 °C metastabilen Lösung von AlCl<sub>3</sub> in Toluol/Diethylether hergestellt und sorgfältig charakterisiert.<sup>[64, 69]</sup> In der Gasphase liegt AlCp\* (**2-1**) monomer vor, die Struktur des Moleküls weist eine C<sub>5v</sub>-Symmetrie auf. Im Festkörper werden tetramere (AlCp\*)<sub>4</sub> Einheiten beobachtet, wobei sich der zentrale Al<sub>4</sub> Tetraeder durch vergleichsweise schwache Aluminium-Aluminium Wechselwirkungen auszeichnet.<sup>ii</sup> Das tetramere (AlCp\*)<sub>4</sub> (**2-1**) ist kein metalloider Cluster in dem strengen Sinne, wie dieser Begriff von Schnöckel et al. eingeführt wurde (siehe Einleitung). Es ist bisher zwar gelungen, zahlreiche metalloide Cluster des Aluminiums zu synthetisieren,<sup>[54]</sup> darunter jedoch keine mit Cp\* als stabilisierenden Liganden. Die FT/ICR-Massenspektrometrie wurde nun dazu verwendet, um, ausgehend von tetramerem (AlCp\*)<sub>4</sub> (**2-1**), zu untersuchen, ob prinzipiell die Bildung metalloider Aluminiumcluster möglich ist. Außerdem sollten die Bildung, Zersetzung und Reaktivität solcher metalloider Aluminiumcluster mit η<sup>5</sup>-Cp\* als stabilisierenden Liganden untersucht werden.

Erste massenspektrometrische Untersuchungen (CI-Messungen)<sup>[73]</sup> gingen davon aus, dass es möglich sein sollte, (AlCp\*)<sub>4</sub> (**2-1**) unzersetzt in der Gasphase zu untersuchen, da es anders als polymeres TICp\* und hexameres (InCp\*)<sub>6</sub> geringere ionische Bindungsanteile zwischen Metall und Ligand aufweist. Bei chemischer Ionisation mit Butan konnte folglich auch als

<sup>ii</sup> Der Abstand zweier Aluminiumatome im zentralen Al<sub>4</sub>-Tetraeder von tetramerem (AlCp\*)<sub>4</sub> beträgt 277 pm. Dies ist zwar wesentlich kürzer als der Abstand im Metall (289 pm), aber verglichen mit dem Abstand zweier Aluminiumatome in typischen Verbindungen, die eine solche Bindung aufweisen, doch wiederum sehr lang. Beispielsweise beträgt der Abstand der beiden Aluminiumatome im Disyldialan R<sub>2</sub>Al-AlR<sub>2</sub> (R = CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 266 pm. Eine weitere Verbindung, die typische Aluminiumbindungen aufweist, ist das Aluminium-Ikosaeder in Al<sub>12</sub>R<sub>12</sub><sup>2-</sup> (R = CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>) mit Aluminiumabständen zwischen 268 und 270 pm. Ramanmessungen zeigten außerdem, dass die Streckschwingung im (AlCp\*)<sub>4</sub> bei einer Wellenzahl von 373 cm<sup>-1</sup> liegt, woraus sich eine vergleichsweise schwache Kraftkonstante von 1,1 Ncm<sup>-1</sup> ableitet.<sup>[70-72]</sup>



schwerstes Ion in der Gasphase  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_3{}^+$  beobachtet werden. Dieses entsteht aus  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  gemäß



Außerdem konnten die Ionen  $\text{Al}_2\text{Cp}^*_2\text{H}^+$ ,  $\text{Al}_2\text{Cp}^*_2{}^+$ ,  $\text{Al}_2\text{Cp}^*{}^+$ ,  $\text{AlCp}^*\text{H}^+$  nachgewiesen werden. Diese Untersuchungen belegten zwar die relative Stabilität des  $\text{Al}_4$ -Tetraeders in  $(\text{AlCp}^*)_4$ , geben allerdings keinen Hinweis auf die Existenz metalloider, mit  $\eta^5\text{-Cp}^*$  stabilisierte Aluminiumcluster.<sup>[73]</sup>

Dies änderte sich, nachdem eine feste Probe von (2-1) mit Hilfe von Laserdesorption ionisiert und im FT/ICR-Massenspektrometer untersucht wurde. Abbildung 1 zeigt das zugehörige Massenspektrum (Kationen). Im Spektrum sind verschiedene Signale bei Massen mit bis zu 760 u zu erkennen. Sie alle können Verbindungen des Typs  $\text{Al}_x\text{Cp}^*_y{}^+$  zugeordnet werden, die mindestens genauso viele Aluminiumatome wie  $\text{Cp}^*$ -Gruppen enthalten. Einige dieser Verbindungen könnten also durchaus metalloide Aluminiumcluster sein. Das intensivste Signal ist dasjenige des Kations  $\text{Al}_2\text{Cp}^*{}^+$  (2-2). Im Gegensatz zu den früher durchgeführten CI-Messungen ist die schwerste Verbindung aber nicht  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_3{}^+$ . Diese wird zwar beobachtet, es gibt aber zahlreiche Verbindungen, die eine deutlich größere Masse aufweisen. Teilweise ist diese sogar größer als die der Ausgangsverbindung  $(\text{AlCp}^*)_4$ , darunter befindet sich das Kation  $\text{Al}_8\text{Cp}^*_4{}^+$  (2-3). In Tabelle 3.1 sind alle Verbindungen aufgelistet, die identifiziert werden konnten. Neben der gemessenen Masse ist auch die berechnete angegeben, außerdem ist die Intensität des Signals einer jeden Verbindung in einem typischen Massenspektrum aufgeführt.

Werden die Anionen detektiert, so wird neben einigen sehr schwachen Signalen nur dasjenige beobachtet, das dem Anion  $\text{Al}_2\text{Cp}^*_3{}^-$  zugeordnet werden kann.

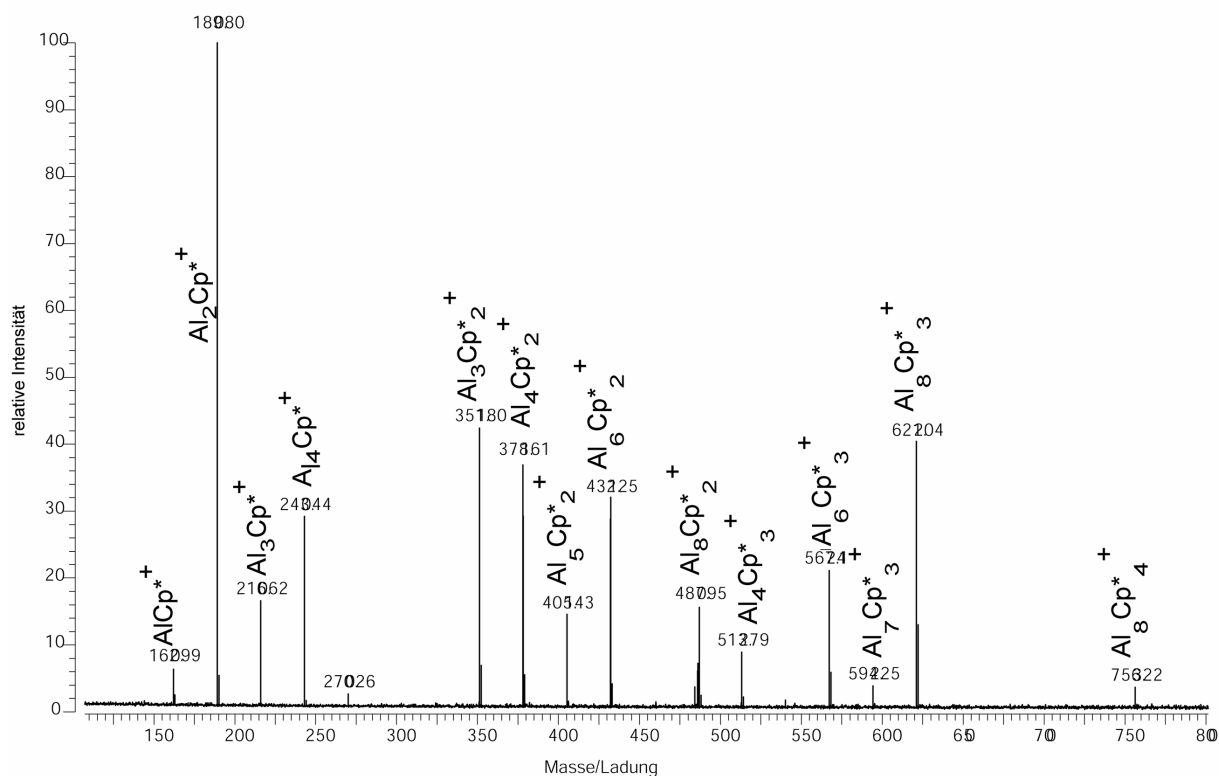


Abbildung 3.14 Typisches Massenspektrum, Kationen, von  $(\text{AlCp}^*)_4$  (**2-1**) nach Laserdesorptions-Ionisation.

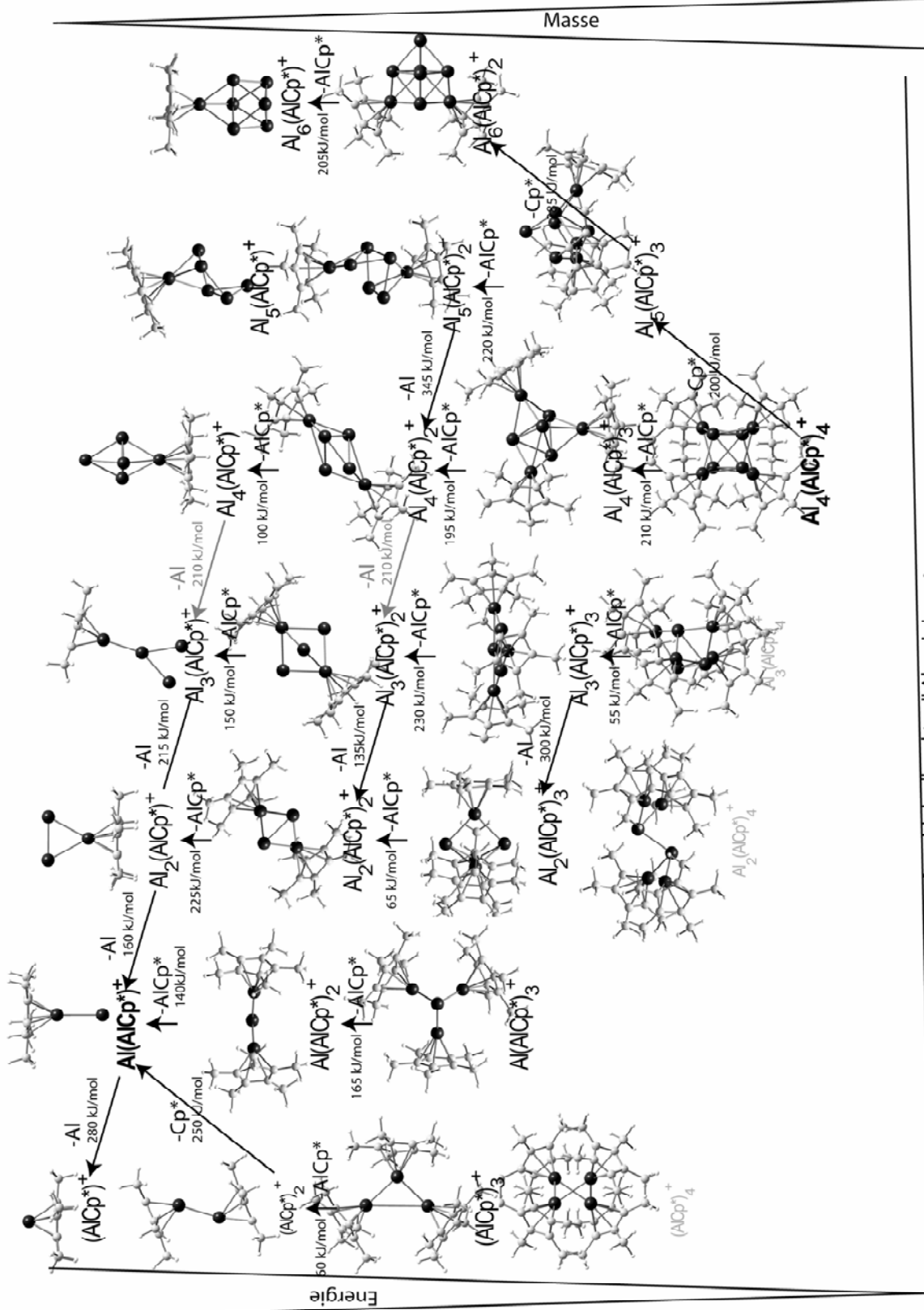
Um eine Vorstellung von der Struktur der gemessenen Ionen zu erhalten und insbesondere um die Frage zu klären, ob sich darunter metalloide Cluster befinden, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die so gewonnenen Minimumstrukturen sind in Abbildung 2 dargestellt. Im Detail sind sie im Anhang aufgeführt. Alle so gefundenen Verbindungen sind stabil gegenüber dem Zerfall in Aluminiumatome und  $\text{Cp}^*$ . Eine Ausnahme bildet hier die Spezies  $\text{Al}_5\text{Cp}^*_4^+$ . Dieses Kation konnte folglich massenspektrometrisch auch nicht nachgewiesen werden. Für die Verbindung mit der größten Häufigkeit, das Kation  $\text{Al}_2\text{Cp}^*_2^+$  (**2-2**), wurde in Abbildung 2 dasjenige Isomer dargestellt, bei dem sich beide Aluminiumatome auf der gleichen Seite der  $\eta^5$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Gruppe befinden  $\text{Al-Al-Cp}^*$  (**2-2a**).<sup>iii</sup>

<sup>iii</sup> Aus den quantenchemischen Rechnungen ergibt sich, dass eigentlich dasjenige Isomer mit den Aluminiumatomen auf gegenüberliegenden Seiten der  $\text{Cp}^*$ -Gruppe  $\text{Al-Cp}^*-\text{Al}^+$  (**2-2b**) stabiler ist, nämlich um  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Beide Verbindungen stellen Minima auf der Potentialenergiehyperfläche dar. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass quantenchemisch berechnete Energien nur recht grobe Abschätzungen darstellen, wurde für Abbildung 2 das Isomer mit der Bindung zwischen den beiden Aluminiumatomen  $\text{Al-Al-Cp}^*_2^+$  (**2-2a**) ausgewählt. Die Entstehung von (**2-2**) aus  $(\text{AlCp}^*)_4$  (**2-1**) mit seinem zentralen  $\text{Al}_4$ -Tetraeder spricht jedenfalls dafür, dass das Isomer (**2-2a**) zu einem gewissen Anteil in der Gasphase vorliegen sollte. Unter Umständen besteht zwischen den beiden Isomeren ein Gleichgewicht, wobei sich das eine in das andere umwandeln kann.

Um zu verstehen, inwiefern die einzelnen gefundenen Spezies miteinander zusammenhängen und von welcher Art die Bindungen in ihnen sind, wurden Dissoziationsexperimente durchgeführt (SORI-CAD). Die Ergebnisse der MS<sup>n</sup>-Experimente sind in Abbildung 2 zusammengefasst. Demnach ist der bevorzugte Abbauweg die Dissoziation einer neutralen AlCp\*-Einheit:



Quantenchemische Rechnungen (DFT, BP86, SVP-Basis) dienen wiederum dazu, die experimentellen Ergebnisse besser zu verstehen. In Tabelle 1 sind zu jeder gefundenen Spezies die Energien aufgeführt, die rechnerisch dazu notwendig sind, entweder eine AlCp\*-Einheit, eine einzelne Cp\*-Gruppe oder ein Aluminiumatom abzuspalten. Demnach ist tatsächlich die Abspaltung einer ganzen AlCp\*-Einheit derjenige Schritt, für den die wenigste Energie aufgebracht werden muss. Abgesehen von den Spezies  $\text{Al}_x(\text{AlCp}^*)^+$  ( $x = 6, \dots, 0$ ), bei denen keine AlCp\*-Einheit mehr abgespalten werden kann, weil das Produkt dann nur noch aus Aluminiumatomen bestehen würden, bilden die einzigen Ausnahmen hierbei die Spezies  $\text{Al}_8\text{Cp}_4^+$  (**2-3**),  $\text{Al}_7\text{Cp}_3^+$  und  $\text{Al}_5\text{Cp}^+$ . Bei ersterer ist die Abspaltung einer Cp\*-Einheit derjenige Reaktionsweg, der am wenigsten Energie benötigt, bei den letzten beiden ist es die Abspaltung eines Aluminiumatoms.



Anzahl der "nackten" Aluminiumatome

Abbildung 3.15 Berechnete Strukturen aller nach Laserdesorptions-Ionisation massenspektrometrisch nachgewiesenen Spezies  $\text{Al}_x\text{Cp}_y^+$  ( $x > y$ ) und ihre Beziehungen zueinander wie sie sich auf Grund der Dissoziationsexperimente darstellen.

	$\text{Al}_8\text{Cp}^{*4+}$	$\text{Al}_8\text{Cp}^{*3+}$	$\text{Al}_8\text{Cp}^{*2+}$	$\text{Al}_8\text{Cp}^{*1+}$	$\text{Al}_7\text{Cp}^{*4+}$	$\text{Al}_7\text{Cp}^{*3+}$	$\text{Al}_7\text{Cp}^{*2+}$	$\text{Al}_7\text{Cp}^{*1+}$	$\text{Al}_6\text{Cp}^{*4+}$
$m_{\text{th}}$	756,321	621,204	486,087	350,969	729,340	594,222	459,105	323,988	702,358
$m_{\text{exp.}}$	756,322	621,205	486,088	350,970	729,141	594,225	459,106	323,988	702,199
Typ. Int.	1	12	<1	<<1	<<1	1	<1	<<1	<<1
- Cp*	<b>200</b>	285	270		245	210	240		130
- AlCp*	210	<b>220</b>	<b>205</b>		<b>55</b>	195	<b>205</b>		75
- Al	325	375	295	265	290	<b>170</b>	345	325	

	$\text{Al}_6\text{Cp}^{*3+}$	$\text{Al}_6\text{Cp}^{*2+}$	$\text{Al}_6\text{Cp}^{*1+}$	$\text{Al}_5\text{Cp}^{*4+}$	$\text{Al}_5\text{Cp}^{*3+}$	$\text{Al}_5\text{Cp}^{*2+}$	$\text{Al}_5\text{Cp}^{*1+}$	$\text{Al}_4\text{Cp}^{*4+}$	$\text{Al}_4\text{Cp}^{*3+}$
$m_{\text{th}}$	567,241	432,123	297,006	675,37665	540,259	405,142	270,025	648,395	513,278
$m_{\text{exp.}}$	567,241	432,125	297,110		540,051	405,143	270,026	647,980	513,279
Typ. Int.	6	8	<<1	0	<<1	3	1	<<1	3
- Cp*	385	215			285	255		80	280
- AlCp*	<b>230</b>	<b>100</b>			<b>65</b>	150		<b>75</b>	<b>165</b>
- Al	300	200	240		140	<b>135</b>	250		350

	$\text{Al}_4\text{Cp}^{*2+}$	$\text{Al}_4\text{Cp}^{*1+}$	$\text{Al}_3\text{Cp}^{*3+}$	$\text{Al}_3\text{Cp}^{*2+}$	$\text{Al}_3\text{Cp}^{*1+}$	$\text{Al}_2\text{Cp}^{*2+}$	$\text{Al}_2\text{Cp}^{*1+}$	$\text{AlCp}^{*+}$
$m_{\text{th}}$	378,160	243,043	486,296	351,179	216,061	324,197	189,080	162,098
$m_{\text{exp.}}$	378,161	243,044		351,180	216,062	324,197	189,080	162,099
Typ. Int.	10	7	0	1	4	<1	24	2
- Cp*	370		170	340		250		
- AlCp*	<b>225</b>		<b>60</b>	<b>140</b>		<b>175</b>		
- Al	240	215		250	160		280	

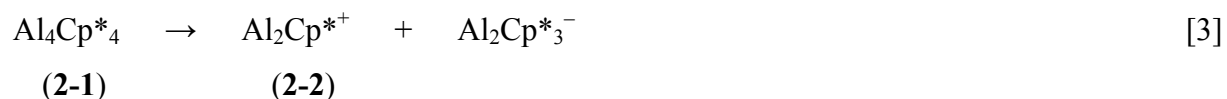
Tabelle 3.1: Alle nach Laserdesorptions-Ionisation von  $(\text{AlCp}^*)_4$  (**2-1**) mittels FT/ICR-Massenspektrometrie identifizierten Spezies. Angegeben sind die gefundenen Massen zusammen mit den theoretisch berechneten. Aufgeführt sind außerdem die nach quantenchemischen Rechnungen (DFT, BP86, SVP-Basis) notwendigen Energien (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) zur Abspaltung einer neutralen Cp\*-Gruppe, einer AlCp\*-Einheit oder eines Aluminiumatoms (fett hervorgehoben jeweils die Energie für die Abspaltung desjenigen Teilchen, für welche die geringste Energie benötigt wird).

Dies stimmt hervorragend mit den im Experiment gefundenen Ergebnissen überein. Nur im Falle von  $\text{Al}_8\text{Cp}^{*4+}$  (**2-3**) und seinen Fragmenten wurde hier die Abspaltung einer einzelnen Cp\*-Gruppe beobachtet. In Abbildung 2 sind zu jedem im Experiment gefundenen Abbauweg nochmals die durch Rechnung gefundenen Dissoziationsenergien aufgeführt.<sup>iv</sup>

Erfahrungsgemäß wird bei Laserdesorptions-Ionisation metalloider Cluster die Ausgangsverbindung vollständig zerstört. In der Gasphase sind dann nur noch eine Reihe „nackter“, also reiner Metallatomcluster zu finden.<sup>[74]</sup> Im Gegensatz hierzu wird bei der

<sup>iv</sup> Die Auflösung und Genauigkeit von FT/ICR-Massenspektren ist gut genug, um bei den Experimenten zwischen einem Kation  $\text{Al}_x\text{Cp}^{*y+}$  und einem Kation  $\text{Al}_{x+5}\text{Cp}^{*(y-1)+}$  zu unterscheiden, das eine ganz ähnliche Masse aufweist. Zum Beispiel hat das Kation  $\text{Al}_3\text{Cp}^{*2+}$  eine Masse von 351,179 au wahren  $\text{Al}_8\text{Cp}^{*+}$  mit 350,969 au nur wenig leichter ist. Beide Kationen konnten im Laufe der Experimente gefunden und richtig zugeordnet werden.

Laserdesorptions-Ionisation von **(2-1)** die Ausgangsverbindung nicht vollständig zerstört. Die Cp\*-Gruppen als solche bleiben erhalten, sie gruppieren sich zusammen mit den Aluminiumatomen nur zu neuen Verbindungen um. Offensichtlich übernehmen die aromatischen Cp\*-Gruppen die Funktion einer Matrix und übertragen die Energie des UV-Lasers moderat auf das Molekül. Dass in der Gasphase trotzdem Verbindungen gefunden werden, deren Masse größer ist als diejenige des eingesetzten **(2-1)**, kann also nicht mit einem vollständigen Umordnen aller Atome der Probe erklärt werden. Wird berücksichtigt, dass im Anionenmodus die einzige Spezies, die in der Gasphase gefunden wird, das Anion  $\text{Al}_2\text{Cp}^*_3$  ist, so ist offensichtlich, dass bei der Bestrahlung mit UV-Licht in der Probe folgende Reaktion stattfindet:



Das Kation  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  **(2-2)** könnte dann mit überschüssigem  $(\text{AlCp}^*)_4$  **(2-1)** reagieren, wobei die schwereren Verbindungen entstehen, z. B. gemäß



Von welcher Art die Reaktionen in der Probe auch sind, im Ergebnis liefern sie Kationen, die schwerer sind als das eingesetzte Molekül  $(\text{AlCp}^*)_4$  **(2-1)**. Eine alternative Erklärung, wonach in der Probe bereits Verbindungen des Typs  $\text{Al}_x\text{Cp}^*_y$  vorliegen, die aus mehr Aluminiumatomen und Cp\*-Gruppen bestehen als die schwerste identifizierte Verbindung  $\text{Al}_8\text{Cp}^*_4^+$  **(2-3)**, ist unwahrscheinlich. Intensive Versuche, eine Verbindung dieser Art zu kristallisieren, führten in einer anderen Arbeit zwar zu  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ ,<sup>[75]</sup> das LDI-Massenspektrum dieser Probe sieht aber vollkommen anders aus als dasjenige von  $(\text{AlCp}^*)_4$  **(2-1)**.

Wie auf Grund der quantenchemischen Untersuchungen offensichtlich ist, sind ein Teil der anhand ihrer Masse charakterisierten Verbindungen  $\text{Al}_x\text{Cp}^*_y$  tatsächlich metalloide Cluster. Sie besitzen eine Reihe von Aluminiumatomen, die ausschließlich an andere Aluminiumatome gebunden sind. Außerdem übersteigt in ihnen die Anzahl der Metall-Metall-Bindungen diejenige der Metall-Ligand-Bindungen. Die Struktur des Kations  $\text{Al}_8\text{Cp}^*_4^+$  **(2-3)**

beispielsweise weist einen Tetraeder von Aluminiumatomen auf, von denen keines an Cp\*-Liganden gebunden ist. Die Aluminium-Aluminium-Abstände liegen zwischen 271 pm und 285 pm. Über den Flächen dieses Tetraeders befindet sich jeweils wieder ein Aluminiumatom. Die Abstände dieses Aluminiumatoms zu den „nackten“ Aluminiumatomen liegen zwischen 265 pm und 275 pm. Dass Verbindungen dieser Art in der Gasphase nachgewiesen werden können, ist ein Hinweis darauf, dass sie vergleichsweise stabil sein sollten, was durch die bereits erwähnte erfolgreiche Kristallisation des metalloiden Clusters  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$  <sup>[75]</sup> bestätigt wurde. Die quantenchemischen Rechnungen machen offensichtlich, dass solche metalloiden Cluster zwei verschiedene Sorten von Aluminiumatomen enthalten. Zum einen die „nackten“ Aluminiumatome. Diese sind ausschließlich an andere Aluminiumatome gebunden. Die Umgebung, in der sie sich befinden, ähnelt also derjenigen im Metall. Die zweite Sorte Aluminiumatome sind diejenigen, die auch Bindungen zu den Cp\*-Liganden ausbilden. Diese teilweise oxidierten Aluminiumatome (mit der Oxidationsstufe +1) besetzen also formal die Oberfläche eines kleinen „Aluminiummetallpartikels“. Die  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten stabilisieren den Kern aus Metallatomen. Ihr chemisches Verhalten ähnelt dem von Carbonylgruppen in Übergangsmetallcarbonylverbindungen wie z. B.  $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ . Wie diese können sie als Ganzes leicht entfernt werden. Die Ähnlichkeit zwischen der  $\text{AlCp}^*$ - und der Carbonylgruppe zeigte sich z. B. im Molekül  $\text{AlCp}^*\text{Cr}(\text{CO})_5$ . <sup>[76]</sup> Dieses ist ein Chromhexacarbonyl, in dem eine Carbonylgruppe gegen eine  $\text{AlCp}^*$ -Gruppe ausgetauscht wurde.

### Exkurs: Die Aluminium-Aluminium- und die Gallium-Gallium-Mehrfachbindung

Die Frage der Mehrfachbindung zwischen schweren Elementen der dritten Hauptgruppe wird in der Literatur vielfach diskutiert (eine aktuelle Übersicht gibt *Power* in <sup>[77]</sup>, siehe auch <sup>[78-80]</sup> und dort zitierte Literatur). Vor etwa 15 Jahren gelang es erstmals, organometallische Verbindungen  $E_2R_4$  ( $E = Al, Ga$ ) herzustellen, die eine Bindung zwischen zwei Aluminiumatomen oder zwei Galliumatomen aufweisen.<sup>[71, 81, 82]</sup> Seitdem wurde eine beeindruckende Zahl von Verbindungen synthetisiert, in denen eine solche Bindung auftritt. Die Dialane und Digallane des Typs  $E_2R_4$  weisen dabei eine typische  $2e2c$ -Bindung auf. Andere Verbindungen, wie die polymeren organometallischen Verbindungen  $(ER)_x$  ( $x = 4, 6, 8, 9, 12$ ) und die metalloide Cluster  $E_nR_{m < n}$ , besitzen Metall-Metall-Bindungen, die nichtklassisch diskutiert werden müssen (eine Übersicht geben z. B. *Linti et al.* in <sup>[83]</sup>). Von großem Interesse ist dabei die Frage, ob es sich bei einigen dieser Verbindungen um solche mit einer Metall-Metall-Mehrfachbindung handelt. Lange Zeit galten Verbindungen mit echten Doppelbindungen, an denen Elemente aus der dritten oder einer höheren Periode beteiligt sind, als nicht existenzfähig. Dies geht auf theoretische Arbeiten von *Pitzer* und *Mulliken* in den 60iger Jahren zurück, aus der sich die sogenannte Doppelbindungsregel ableitet.<sup>[84, 85]</sup> Während es im Falle von z. B. Silizium und Phosphor aber bereits in den 70er und 80er Jahren gelang, Verbindungen mit Metall-Metall-Doppelbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren, ist die Frage, ob es eine Doppelbindung zwischen zwei Aluminium- oder zwei Galliumatomen geben kann, immer noch nicht befriedigend geklärt (eine Übersicht über die ersten Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen zwei Silizium- oder Phosphoratomen gibt z. B. *Kutzelnigg* in einer grundsätzlichen Betrachtung zur chemischen Bindung bei den höheren Hauptgruppenelementen <sup>[86]</sup>). Die einfachste organometallische Verbindung, die eine Doppellbindung zwischen zwei Galliumatomen aufweisen könnte, eine zu Ethen isolobale Verbindung des Typs  $Ga_2R_2$ , wurde inzwischen isoliert und kristallographisch charakterisiert. Es handelt sich um die Verbindung  $Ar'_2Ga_2$  ( $Ar' = 2,6$ -Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Dipp = 2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).<sup>[87]</sup> In dieser Verbindung  $Ar'_2Ga_2$  beträgt der Abstand zwischen den beiden Galliumatomen 263 pm. Das ist ungefähr 10 pm länger als die obere Grenze der Gallium-Gallium-Einfachbindung in Digallanen und ähnlichen Verbindungen (233...254 pm).<sup>[88, 89]</sup> Wie  $Ga_2H_2$  <sup>[90, 91]</sup> besitzt das Molekül eine transgefaltete  $C_{2h}$ -Gerüststruktur. Insgesamt deuten die strukturellen und auch physikalischen Eigenschaften von  $Ar'_2Ga_2$  darauf hin, dass es sich bei der Bindung zwischen den beiden Galliumatomen höchstens um eine Einfachbindung, auf keinen Fall aber um eine Doppelbindung handelt.



Neben vielen anderen Argumenten<sup>v</sup> stellten diese Ergebnisse die von *Robinson et al.* postulierte Dreifachbindung in dem bemerkenswerten Molekül  $\text{Na}_2\text{Ar}^*_2\text{Ga}_2$  ( $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[98]</sup> in Frage, welche ursprünglich auf Grund des kurzen Gallium-Gallium-Abstandes von nur 232 pm postuliert wurde.

Eine Synthese einer zu  $\text{Ar}'_2\text{Ga}_2$  analogen Aluminiumverbindung steht noch aus. Hinweise auf die Existenz einer solchen Verbindung lieferten bislang nur das Verhalten eines Reaktionsproduktes von  $\text{Ar}'\text{AlI}_2$  mit  $\text{KC}_8$ .<sup>[99]</sup> Die zu Ethen isoelektronischen Dianionen  $\text{R}_4\text{E}_2^{2-}$  (E = Ga, Al) sind überhaupt noch nicht bekannt. Die Suche nach Verbindungen, an denen das Problem der Mehrfachbindung zwischen zwei Aluminiumatomen diskutiert werden könnte, ist daher noch immer Gegenstand aktueller Forschung.

---

<sup>v</sup> Die Gründe, aus denen die Existenz der Dreifachbindung in dem Molekül  $\text{Na}_2\text{Ar}^*_2\text{Ga}_2$  ( $\text{Ar}^* = 2,6\text{-Trip}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{Trip} = 2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ) inzwischen stark bezweifelt wird, sind 1.) die transgefaltete Struktur des Moleküls, die die Existenz des freien Elektronenpaars am Gallium betont, 2.) der Natrium-Aryl-Ring und die Natrium-Gallium-Wechselwirkungen, die die Gallium-Gallium-Bindung verkürzen, 3.) die Rolle der para-<sup>i</sup>Pr-Gruppen, welche zu einer Verzerrung des Ga-Ga-C-Winkels führen, was die Gallium-Gallium-Bindung stärkt und 4.) Kraftkonstantenrechnungen, die ebenfalls auf eine schwache Gallium-Gallium-Wechselwirkung hindeuten.<sup>[92-97]</sup>

### b) Reaktion von $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$ mit Chlor in Gasphase

Die in dieser Arbeit bei massenspektrometrischen Untersuchung von (2-1) gefundene Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (2-2) ist das Kation einer hypothetischen Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*}_2$ , die zu der Klasse von Verbindungen  $\text{E}_2\text{R}_2$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$ ) gehört, die eine Doppelbindung zwischen den beiden Aluminiumatomen aufweisen könnte. Eine sorgfältige Untersuchung des Reaktionsverhaltens und der Bindungsverhältnisse dieses Kations sollte daher Aufschlüsse über die Existenz oder Nichtexistenz einer Doppelbindung zwischen Aluminiumatomen geben.

Da bei der Synthese von Verbindungen, die Mehrfachbindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen aufweisen könnten, die anorganische Chemie wesentlich durch die Konzepte der organische Chemie inspiriert wurde, liegt es nahe, auch bei der Klärung der Frage, ob in dem Kation  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (2-2) eine Doppelbindung vorliegen könnte, analoge Untersuchungen durchzuführen, z. B. das Reaktionsverhalten dieser Spezies gegenüber Halogenen zu untersuchen, wie es zur Charakterisierung von ungesättigten Verbindungen mit Hilfe der Jodzahl üblich ist.

Abbildung 3.16 zeigt das FT/ICR-Massenspektrum von  $(\text{AlCp}^*)_4$  (2-1) nach Laserdesorptions-Ionisation, sowie das gleiche Spektrum, wenn es in Anwesenheit von Chlor bei einem Druck von  $10^{-9}$  mbar aufgenommen wird. Es sind deutlich mehrere neue Signale zu erkennen. Diese können Verbindungen zugeordnet werden, die jeweils ein Chloratom enthalten. Anhand der gefundenen Massen können sie den Verbindungen  $\text{AlClCp}^{*+}$  (2-4),  $\text{Al}_2\text{ClCp}^{*+}$  und  $\text{Al}_4\text{ClCp}^{*+}$  zugeordnet werden. Die Abweichung der gemessenen Massen von den theoretischen beträgt weniger als 0,001 u.

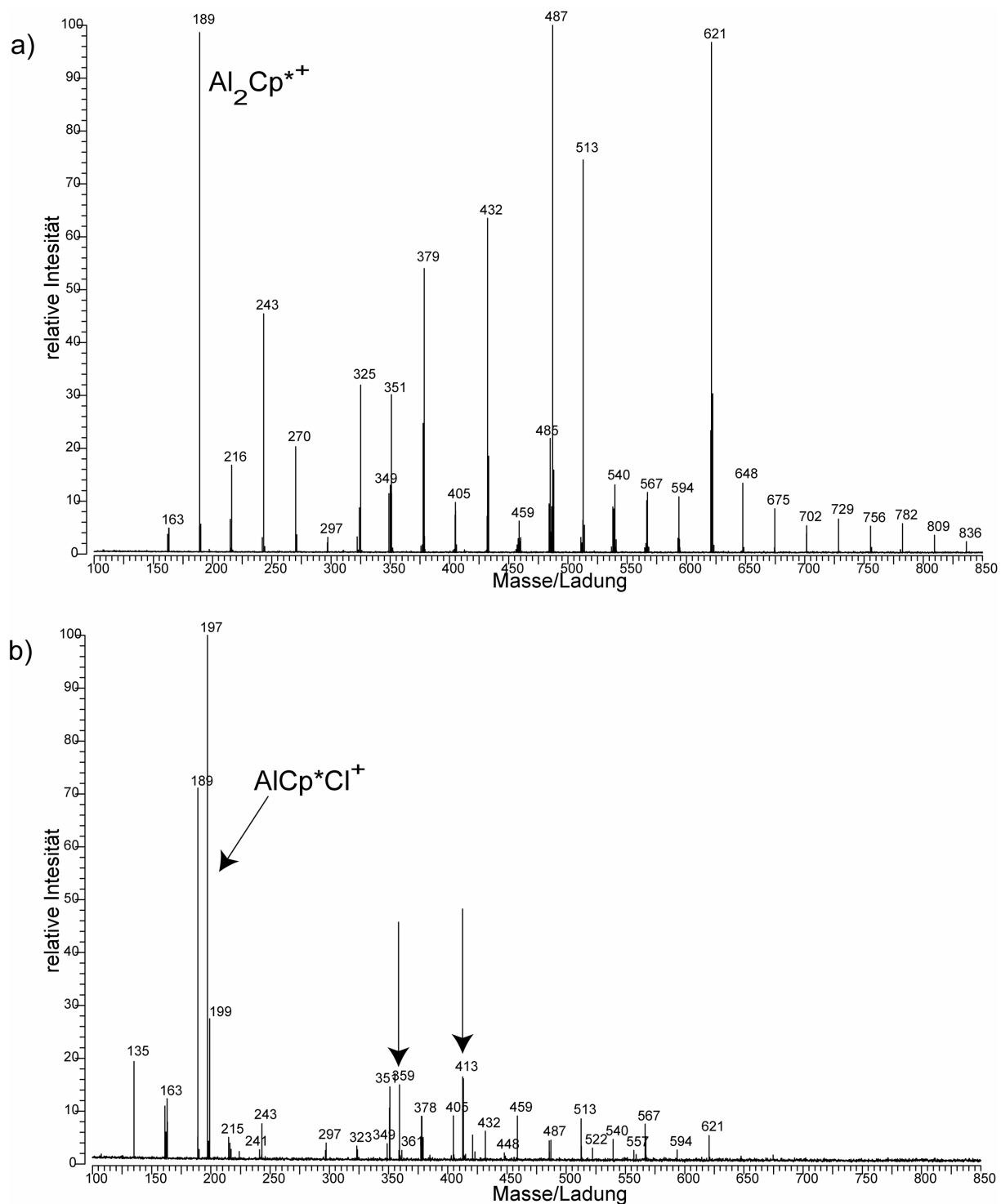
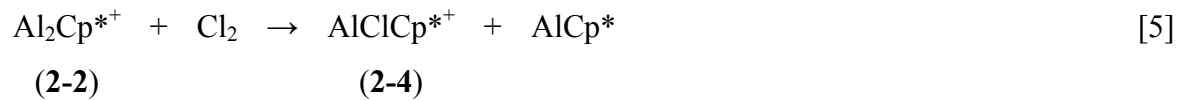


Abbildung 3.16 Typisches FT/ICR-Massenspektrum von  $(\text{AlCp}^*)_4$  (**2-1**) nach Laserdesorptions-Ionisation, Kationen, bei Abwesenheit von Chlor (a) und bei Anwesenheit von Chlor (Hintergrunddruck  $10^{-9}$  mbar).

Wird das Kation  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) isoliert, so kann es einzeln bezüglich seiner Reaktivität gegen Chlor untersucht werden. Dies ergibt, dass das leichteste Ion, das bei der Reaktion mit Chlor überhaupt neu entsteht, nämlich  $\text{AlCp}^*\text{Cl}^+$  (**2-4**) tatsächlich aus der Reaktion mit  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) stammt gemäß



Die neutrale Abgangsgruppe kann zwar massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden, es ist aber plausibel, dass sie unter den vorliegenden Bedingungen auftritt, da ihre Stabilität als monomere Spezies bei niedrigen Drücken bekannt ist.<sup>[73, 100]</sup>

Abbildung 3.17 zeigt die Abnahme der Intensität des Messsignals von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (2-2) im Massenspektrums in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einem Chlordruck von  $1.5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Die Reaktionszeit ist die vom Zeitpunkt der Isolierung der Ausgangsionen  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (2-2) gemessene Zeit. Die Intensität des Signals im Massenspektrum ist direkt proportional zur reduzierten Konzentration der gemessenen Verbindungen:

$$c_{\text{red}}(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}) = \frac{c(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})}{c_0(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})} \quad [6]$$

Damit liefert der Ansatz

$$-\frac{dc(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})}{dt} = k_p (\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})^n p(\text{Cl}_2)^m \quad [7]$$

das Zeitgesetz

$$\frac{1}{n-1} (c_{\text{red}}(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})^{1-n} - 1) = c_0(\text{Al}_2\text{Cp}^{*+})^{n-1} p(\text{Cl}_2)^m k_p t \quad [8]$$

Dabei stellen n und m die Ordnung der Reaktion dar. Da die Konzentration der reagierenden Ionen sehr viel kleiner ist als diejenige der Chloratome, kann durch graphische Auswertung der Messdaten eine Pseudoordnung bestimmt werden (siehe Abbildung 3.17).<sup>vi</sup>

Demnach ist die Reaktion [5] eine Reaktion zweiter Ordnung.

---

<sup>vi</sup> Die Anzahl der Chlormoleküle bei einem Druck von  $10^{-9}$  mbar ist um mehrere Größenordnungen größer als diejenige der Ionen in der Zelle (zur Anzahl der Ionen in der Zelle vergleiche<sup>[101]</sup>).

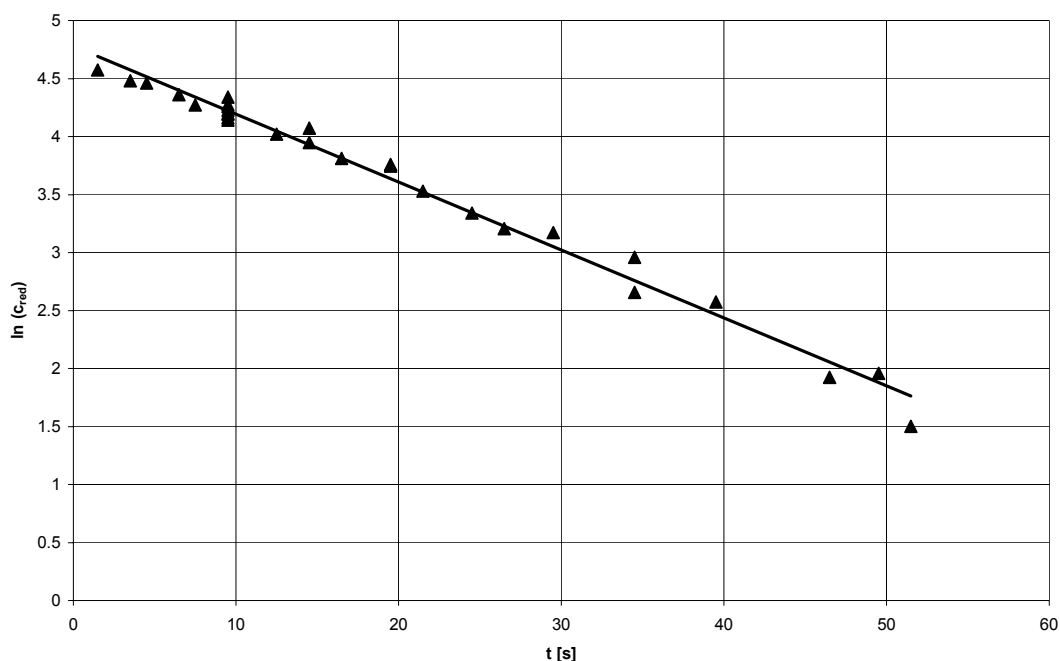


Abbildung 3.17 Abnahme der Konzentration von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) bei der Reaktion mit Chlor in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  konnte ein Wert von  $(363 \pm 34) \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  ermittelt werden. Umgerechnet in die üblichen Einheiten ist das  $k_c = (1,49 \pm 0,14) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Die *Langevin*-Geschwindigkeitskonstante <sup>[30, 31]</sup> (vergleiche Kapitel 2.1.4) für die gleiche Reaktion beträgt  $5,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Zum besseren Verständnis der Reaktion wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Ausgehend von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) wurden verschiedene Ionen-Molekül-Komplexe berechnet und schließlich ihr Zerfall in  $\text{AlClCp}^{*+}$  (**2-4**) und  $\text{AlCl}$ .<sup>vii</sup>

Abbildung 3.18 zeigt die Potentialenergiehyperfläche für die Reaktion von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) mit Chlor. Bei der Bildung des primären Ionen-Molekül-Komplexes  $\text{Cl}_2\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-5**) sinkt die Energie des Systems zunächst um  $515 \text{ kJ mol}^{-1}$  ab. Das System lagert dann um, zur Abspaltung von  $\text{AlCl}$  kommt es, wenn insgesamt wieder  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  aufgewendet werden.

<sup>vii</sup> Die Struktur des reagierenden Kations  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) mit der geringsten Energie ist, wie oben bereits erläutert, diejenige, bei der die  $\text{Cp}^*$ -Gruppe mit einer Haptizität von fünf an jedes der beiden Aluminiumatome gebunden ist,  $\text{Al-Cp}^*\text{-Al}$  (**2-2b**). Das Molekül besitzt dann  $C_{5v}$ -Symmetrie. Die alternative Struktur, bei der nur eines der Aluminiumatome an die  $\text{Cp}^*$ -Gruppe gebunden ist, (**2-2a**), ist allerdings nur  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  energiereicher.

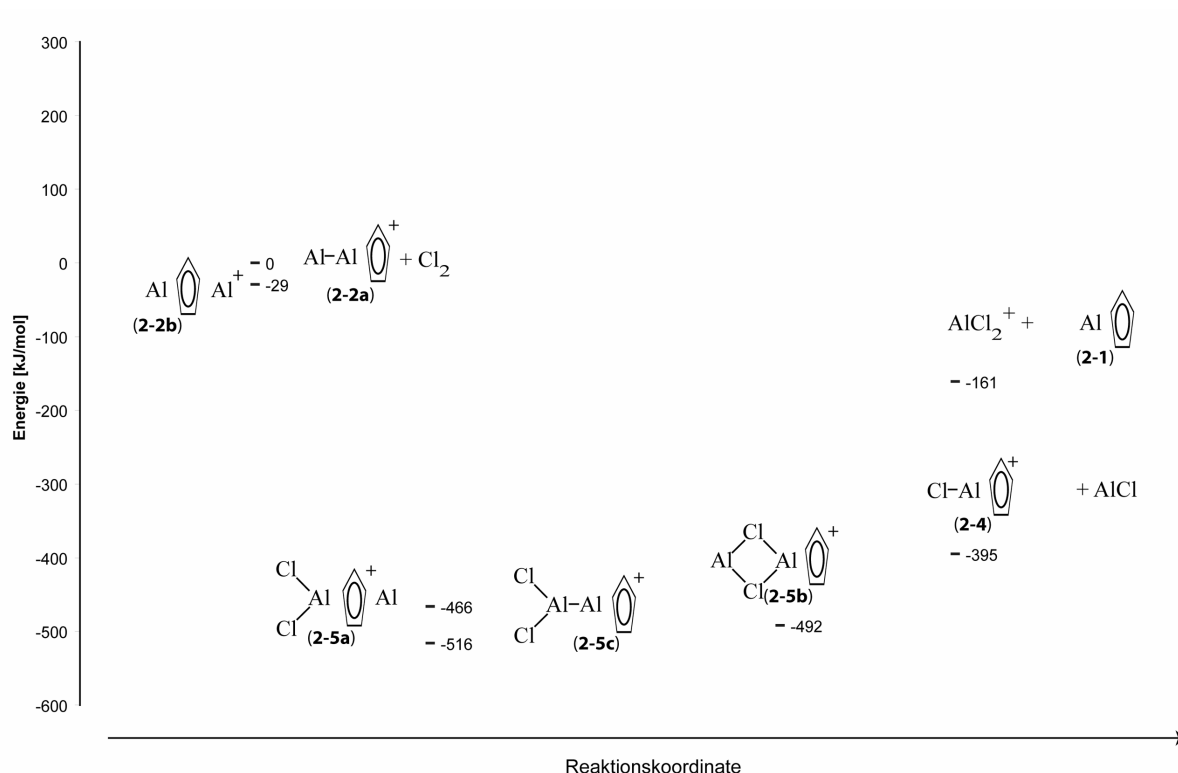


Abbildung 3.18: Reaktionskoordinate der Reaktion von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) mit  $\text{Cl}_2$  wie sie sich aus quantenchemischen Rechnung (DFT, BP86, TZVP-Basis) ergibt.

Die Abspaltung von  $\text{AlCl}$  bei der Reaktion von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) mit Chlor ist erforderlich, da diese Gasphasenreaktion bei niedrigen Drücken nur stattfinden kann, wenn ein Teil der Energie, die bei der Bildung der Ionen-Molekül-Komplexe (**2-5**) frei wird, wieder in die Spaltung einer Bindung investiert werden kann.

Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen wurde der Frage nachgegangen, ob die Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) als Kation zur Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*2}$  eine Aluminium-Aluminium-Doppelbindung aufweist. In einem Gedankenexperiment werden dabei mit Hilfe eines Kreisprozesses zwei Wege aufgezeigt, um den  $\pi$ -Bindungsanteil einer möglichen Aluminium-Aluminium-Mehrfachbindung zu ermitteln (Abbildung 3.19).

Quantenchemische Rechnungen (DFT, BP86, TZVP-Basis) für die in Abbildung 3.19 angegebenen Spezies, deren Strukturdaten in Tabelle 3.2 aufgelistet sind,<sup>viii</sup> ergeben, dass zur Spaltung der Aluminium-Aluminium-Bindung (Schritt a in Abbildung 3.19) von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$

viii In Tabelle 3.2 sind nicht nur die strukturellen Daten zu den hier berechneten, in Abbildung 3.19 aufgeführten Spezies zusammengefasst, sondern auch einige Verbindungen aufgeführt, die in ihrer Art den hier betrachteten sehr ähnlich sind.

(2-2) 275 kJ mol<sup>-1</sup> benötigt werden. Dabei wird der Aluminium-Cp\*-Abstand konstant gehalten (185 pm). Andererseits sollte der Ionen-Molekül-Komplex Cl<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Cp\*<sup>+</sup> (2-5), der sich als Zwischenstufe bei der Reaktion von Al<sub>2</sub>Cp\*<sup>+</sup> (2-2) mit Chlor bildet, zwischen den beiden Aluminiumatomen nur noch eine  $\sigma$ -Bindung aufweisen. Für die Struktur dieses Komplexes wurden verschiedene Isomere (2-5a bis c) berechnet (vergleiche auch Abbildung 3.18), die sich aber alle energetisch kaum unterscheiden. Selbst wenn nur die Chloratome im optimalen Abstand an die Ausgangsverbindung Al<sub>2</sub>Cp\*<sup>+</sup> (2-2) angenähert werden und ansonsten alle Abstände gleich bleiben, hat der Komplex eine ähnliche Energie wie diejenige der optimierten Struktur. Wird aus einem dieser Isomere Aluminiummonochlorid abgespalten (Schritt c in Abbildung 3.19), also auch die  $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden Aluminiumatomen gebrochen, so werden dazu 229 kJ mol<sup>-1</sup> benötigt, wenn der Abstand des verbleibenden Aluminiumatoms zur Cp\*-Gruppe konstant gehalten wird. Verglichen mit den 275 kJ mol<sup>-1</sup>, die insgesamt zur Spaltung der Aluminium-Aluminium-Bindung benötigt werden, ist das ein Unterschied von 46 kJ mol<sup>-1</sup>, der für den  $\pi$ -Bindungsanteil zur Verfügung steht.

	Isomer	Symmetrie	d(Al-C)	d(Al-Cp*)	d(Al-Al)	d(Al-Cl)
AlCp* <sup>a)</sup>			229...238	200...203	(277)	
AlCp*		C <sub>5</sub>	236	202		
AlCp* <sup>+</sup>		C <sub>5</sub>	217	178		
AlCp* <sub>2</sub> <sup>+ b)</sup>			214...217	178		
Al <sub>2</sub> Cp* <sup>+</sup>	Al-Al-Cp* <sup>+</sup>	C <sub>5v</sub>	222	185	291	
	Al-Cp*-Al <sup>+</sup>	C <sub>5v</sub>	249	216		
Al <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cp* <sup>+</sup>	Cl <sub>2</sub> Al-Al-Cp* <sup>+</sup>	C <sub>1</sub>	217	178	256	209
	Cl <sub>2</sub> Al-Cp*t-Al <sup>+</sup>	C <sub>s</sub>	236, 244	212, 198		211
	AlCl <sub>2</sub> Al-Cp* <sup>+</sup>	C <sub>s</sub>	216...218	179		224
ClAlCp* <sup>+</sup>		C <sub>5</sub>	213	173		207
Al <sub>5</sub> I <sub>6</sub> Cp* <sub>3</sub> <sup>d)</sup>			214...227	183...188	252...254	254...320
(AlCp* <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> <sup>e)</sup>			218...228			215...234

Tabelle 3.2 Strukturdaten zu den in Abbildung 3.17 aufgeführten Verbindungen sowie zu einigen aus der Literatur bekannten Spezies (Abstände in pm). <sup>a)</sup> Strukturdaten der kristallinen Verbindung (AlCp\*)<sub>4</sub> (2-1)<sup>[69]</sup>; <sup>b)</sup> Strukturdaten der kristallinen Verbindung [AlCp\*<sub>2</sub>][AlCp\*Cl<sub>3</sub>]<sup>[102]</sup>, <sup>d)</sup> [103], <sup>e)</sup> [104].

Der zweite Weg zur Ermittlung des  $\pi$ -Bindungsanteils in  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) beruht ebenfalls auf dem in Abbildung 3.19 angegebenen Kreisprozess: In Schritt d in Abbildung 3.19 werden zwei Aluminium-Chlor-Bindungen geknüpft und die Bindung im Chlormolekül gebrochen. Hierfür werden  $670 \text{ kJ mol}^{-1}$  benötigt.<sup>ix</sup> Wird dies mit den maximal  $516 \text{ kJ mol}^{-1}$  verglichen, um die die Energie des Systems bei der Bildung des Ionen-Molekül-Komplexes (**2-5**) aus  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) und Chlor absinkt (Schritt b in Abbildung 3.19), so resultiert daraus etwa ein Anteil von  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  für den  $\pi$ -Bindungsanteil in (**2-2**).<sup>x</sup>

Einer  $\sigma$ -Bindung in (**1**) von etwa  $230 \text{ kJ mol}^{-1}$  stehen somit zwischen 46 und  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die  $\pi$ -Bindung gegenüber. Der  $\pi$ -Bindungsanteil in dem Kation zum Dialan  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*2}$  liegt also zwischen 20 und 40% des  $\sigma$ -Bindungsanteils. Das ist, verglichen mit den Verhältnissen bei Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten Periode aber auch einigen schwereren Elementen der höheren Hauptgruppen sehr wenig.<sup>[86]</sup>

<sup>ix</sup> In der Literatur wird die Bindungsenergie im  $\text{Cl}_2$ -Molekül mit  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben,<sup>[105]</sup> die Stärke einer Aluminium-Chlor-Bindung ist unterschiedlich, je nachdem, um welches Molekül es sich handelt, sie beträgt in etwa  $430 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[57]</sup> Bei der Spaltung der Chlorbindung im  $\text{Cl}_2$ -Molekül und gleichzeitigen Knüpfung zweier Aluminium-Chlor-Bindungen werden nach diesen Angaben also ungefähr  $620 \text{ kJ mol}^{-1}$  frei. Dies stimmt in etwa mit der Energiedifferenz zwischen dem dissoziierten  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  sowie Chlor und den Produkten  $\text{AlClCp}^{*+}$  sowie  $\text{AlCl}$  überein (Schritt d in Abbildung 3.19).

<sup>x</sup> Die für die Reaktion von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) mit Chlor berechneten Energien können selbst nicht mit experimentellen Daten verglichen werden. Für die Fluorierung des ungesättigten Kations  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  sind die Standardbildungsenthalpien jedoch tabelliert.<sup>[57]</sup> Die Energie, um die das System bei der Bildung des Ionen-Molekül-Komplexes  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2^+$  absinkt, beträgt demnach  $-626 \text{ kJ mol}^{-1}$  (analog zu Schritt b in Abbildung 3.19). Da die Stärke einer Kohlenstoff-Fluor-Bindung mit  $489 \text{ kJ mol}^{-1}$  und diejenige der Fluor-Fluor-Bindung mit  $160 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben wird, folgen daraus nach den gleichen Überlegungen wie oben für den  $\pi$ -Bindungsanteil  $192 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



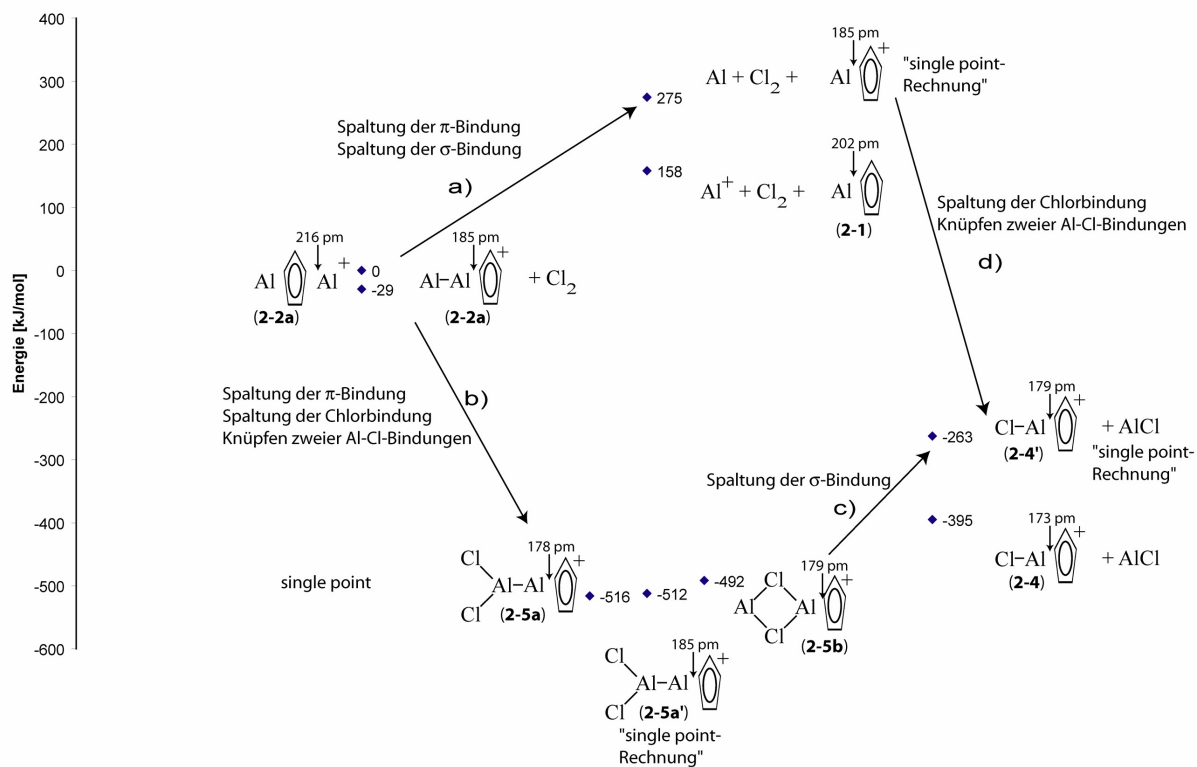


Abbildung 3.19 Gedankenexperiment zum  $\pi$ -Bindungsanteil der Aluminium-Aluminium-Bindung in  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (2-2).

Diese Ergebnisse entsprechen im Großen und Ganzen den Erwartungen und stimmen im Wesentlichen mit den detaillierten Untersuchungen z. B. bei Mehrfachbindungen zwischen Siliziumatomen überein.<sup>[106]</sup> Sie können daher als Anstoß für weiterführende theoretische Untersuchungen verstanden werden.

### 3.2.2 Untersuchungen an kristallinem $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$

Als der metalloide Cluster  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  (**2-6**) 1996 auf der XVII Conference on Organometallic Chemistry in Birbane, Australien, erstmals vorgestellt wurde, war er das erste Beispiel einer unter Normalbedingungen stabilen Verbindung, deren Elektronenkonfiguration und Struktur mit den Vorgaben aus dem Jellium-Modell übereinstimmte. Bei der Verfeinerung der Röntgenstruktur gab und gibt es einige Unstimmigkeiten, weshalb diese Verbindung immer noch Gegenstand aktueller Forschung ist. Unumstritten ist, dass der Clusterkern aus einem Siliziumatom besteht, das kubisch von acht Aluminiumatomen umgeben ist. Sechs  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten umgeben diesen würfelförmigen Clusterkern (siehe Abbildung 3.20).<sup>[107]</sup> Bei der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung stellte sich aber stets das Problem, dass außerhalb des Silizium-Aluminium-Würfels eine Restelektronendichte aufzufinden war, die nicht zugewiesen werden konnte. Auf Grund von EI-Massenspektren und XPS-Messungen wurde diese einer partiellen Besetzung mit Chlor zugeschrieben. Hierdurch ergab sich die Bruttosummenformel  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6\text{Cl}$ , die als Kokristallat von (**2-6**),  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6\text{Cl}_2$  und  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6\text{Cl}_4$  interpretiert wurde.<sup>[107, 108]</sup> Genauere massenspektrometrische Untersuchungen sollten nun helfen, zum einen die Frage der überschüssigen Elektronendichte zu klären, zum anderen neue Einsichten in die Bindungsverhältnisse dieses einmaligen metalloiden Clusters zu gewinnen.

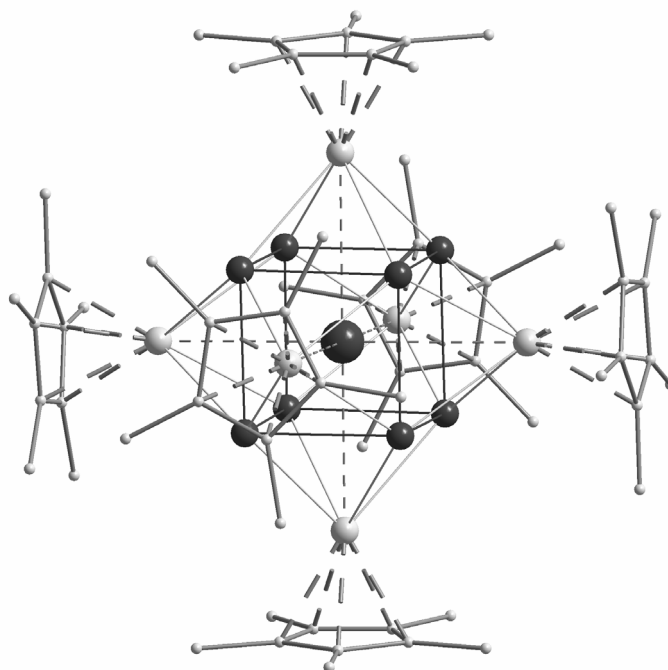


Abbildung 3.20 Struktur des metalloiden Clusters  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  (**2-6**).

Da der metalloide Cluster  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  (**2-6**) in organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, muss bei der massenspektrometrischen Untersuchung auf Ionisierungsmethoden zurückgegriffen werden, die eine feste Probe zulassen. Abbildung 3.21 zeigt ein typisches Massenspektrum einer kristallinen Probe von (**2-6**) nach Laserdesorptions-Ionisation. Nach sorgfältigem externem Kalibrieren konnten die Signale Verbindungen des Typs  $\text{SiAl}_{x+9}\text{Cp}^*_x^+$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ) zugeordnet werden. Diese leiten sich aus dem neutralen Cluster  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  (**2-6**) dadurch ab, dass dieser zunächst durch Abspaltung von  $\text{Cp}^*$  ionisiert und dann durch Entfernen neutraler  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten fragmentiert wird. Weitere Signale im Massenspektrum können Verbindungen des Typs  $\text{Si}_2\text{Al}_{x+8}\text{Cp}^*_x^+$  ( $x = 2, 3, 4, 6$ ) sowie der Verbindung  $\text{SiAl}_{13}\text{Cp}^*_2^+$  zugeordnet werden. Die Abweichung der gemessenen Masse von der theoretisch berechneten betrug dabei maximal 0.006 au, das entspricht 7 ppm. Weitere jedoch deutlich schwächere Signale konnten keinen Verbindungen zugeordnet werden, die Aluminium, Silizium und  $\text{Cp}^*$  in einfachen Verhältnissen enthalten. Insbesondere handelt es sich dabei nicht um diejenigen Aluminium- $\text{Cp}^*$ -Verbindungen, die bei der Untersuchung von  $(\text{AlCp}^*)_4$  (**2-2**) auftraten. Wie anhand der Isotopenverhältnisse leicht festzustellen ist, enthält außerdem keine dieser Spezies Chlor.

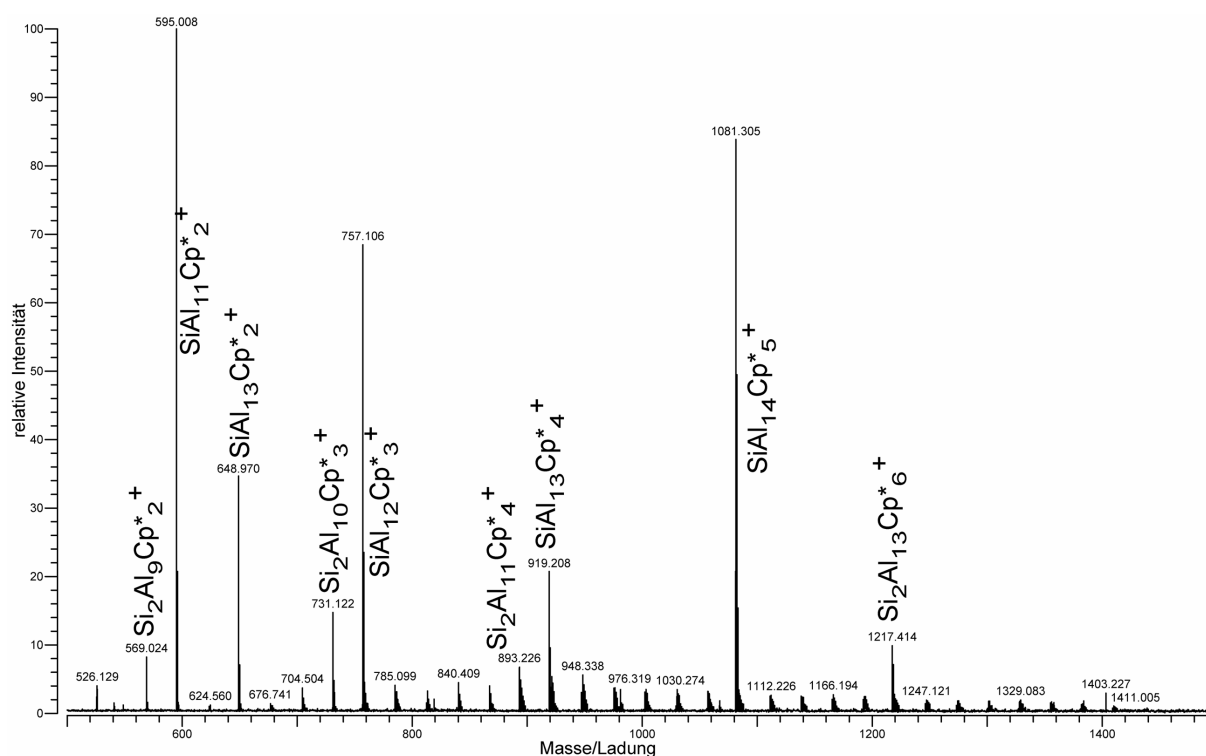


Abbildung 3.21 Typisches Massenspektrum nach Laserdesorptions-Ionisation einer festen Probe von  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^{*6}$  (2-6)

Dissoziationsexperimente (SORI-CAD) mit den Kationen, die sich direkt aus der Ausgangsverbindung  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^{*6}$  (2-6) ableiten, ergeben, dass der einzige Abbauweg die Abspaltung einer neutralen  $\text{AlCp}^*$ -Einheit ist. Die Verbindung  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^{*5+}$  wird also zu  $\text{SiAl}_{13}\text{Cp}^{*4+}$ , diese wiederum zu  $\text{SiAl}_{12}\text{Cp}^{*3+}$ , und diese wiederum zu  $\text{SiAl}_{11}\text{Cp}^{*2+}$  abgebaut. Weitere  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten können jedoch nicht abgespalten werden, die Verbindung  $\text{SiAl}_{11}\text{Cp}^{*2+}$  wird bei diesem Versuch vollständig zerstört.

### Exkurs: Magische Zahlen

Für Metallatome sind Elektronenkonfigurationen mit nur wenigen Elektronen auf der äußersten Schale typisch. Die Struktur der Metalle ist daher durch möglichst dichte Kugelpackungen mit einer großen Anzahl nächster Nachbarn geprägt. Im Falle von Metallatomclustern kommt hierzu noch das Bestreben, ein möglichst kleines Verhältnis der Oberfläche zum Volumen zu bilden. In Tabelle 3.3 sind einige Polyeder aufgeführt, die diese Kriterien erfüllen (die entsprechenden Strukturen können in <sup>[60]</sup> nachgeschlagen werden, siehe auch <sup>[109]</sup>). Aus ihnen lassen sich „**magische Zahlen**“ von Atomen („shells of atoms“) ableiten, für die ein Metallatomcluster besonders stabil sein sollte, eine Übersicht gibt z. B. *Martin* in <sup>[60]</sup>.

Polyeder	„Magische Zahl“ von Atomen
Ikosader	1, <b>13</b> , 55, 147, ...
Dekaeder	1, 7, <b>23</b> , 54, 105,...
Abgeschnittenes Dekaeder	1, <b>13</b> , 55, 147,...
Oktaeder	1, 6, 19, 44, 85, 146,...
Kuboktaeder	1, <b>13</b> , 55, 147,...
Tetraeder	1, 4, 10, 20, 35, 56, 84, 120,..
Rhombendodekaeder	1, 15, 65,...

Tabelle 3.3 Die Bezeichnung und die zugehörigen „magischen Zahlen“ von Atomen (für  $n < 150$ ) einiger Polyeder, die die geometrischen Kriterien für besonders stabile Metallatomcluster erfüllen (nach <sup>[60]</sup>).

Abgesehen von diesen geometrischen Kriterien für die Stabilität von Metallatomclustern liefert das sogenannte Jellium-Modell eine Vorhersage für Stabilität von Metallatomclustern auf der Grundlage ihrer elektronischen Struktur.<sup>[110]</sup> In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die Metallatomcluster kugelförmig sind. Die Ladung der Metallatomrümpfe wird durch ein gleichmäßig positiv geladenes Hintergrundpotential ersetzt, in dem sich die Außenelektronen frei bewegen. Der einfachste Ansatz für ein solches Potential ist der dreidimensionale harmonische Oszillator mit den Energieniveaus  $E = \hbar\omega (n_x + n_y + n_z)$  ( $n_x, n_y, n_z$  bezeichnen dabei die Schwingungsquanten in die drei Raumrichtungen). Entsprechend wird von atomorbitalähnlichen Zuständen gesprochen: (1s) (1p) (2s,1d) (2p,1f) (3s,2d,1g) (3p,2f,1h) .... Metallatomcluster mit einer elektronisch

abgeschlossenen Schale sollten demnach besonders stabil sein, also Metallatomcluster mit einer „**magischen Zahl**“ von Elektronen ( $n_{el} = 2, 8, 20, 40, 70, 112, 168, 240, 330, \dots$ ).

Ergibt eine magische Zahl von Atomen gleichzeitig eine stabile Elektronenkonfiguration („doubly magic“), so sollten besonders stabile Metallatomcluster resultieren, z. B. für das Anion  $\text{Ga}_{13}^-$  ( $13 \cdot 3 + 1 = 40$  Elektronen), wenn es ikosaedrisch, dekaedrisch oder kuboktaedrisch aufgebaut ist oder für den Cluster  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  (mit  $1 \cdot 4 + 8 \cdot 3 + 6 \cdot 1 = 40$  Elektronen, wobei davon ausgegangen wird, dass die sechs ligandtragenden Aluminiumatome ein Elektron zum Cluster beitragen), wenn der  $\text{SiAl}_{14}$ -Kern ein Rhombendodekaeder darstellt.

---

Wie im Falle von  $(AlCp^*)_4$  (**2-1**) wird bei der Laserdesorptions-Ionisation der Cluster  $SiAl_{14}Cp^*_6$  (**2-6**) im Prinzip nur ionisiert und nicht vollständig zerstört. Dies ist erneut ein Hinweis darauf, dass die  $Cp^*$ -Gruppen eine Art Matrix bilden, die die Energie des UV-Lasers aufnehmen und auf eine schonende Art und Weise auf das Molekül übertragen. Dass dies im Falle von  $SiAl_{14}Cp^*_6$  (**2-6**) tatsächlich funktioniert, war bereits von *Friedrich* <sup>[111]</sup> bei der Untersuchung der Verbindung mit Hilfe eines Time-of-flight-Massenspektrometers (TOF-MS) gezeigt worden. Die Auflösung eines solchen Massenspektrometers ist allerdings nicht gut genug, um wirklich zwischen z. B.  $SiAl_{14}Cp^*_6^+$  und  $Si_2Al_{13}Cp^*_6^+$  zu unterscheiden. Die bei den TOF-Massenspektren vorgenommenen Zuordnungen der Signale konnten jetzt präzisiert bzw. neu getroffen werden. Insbesondere muss dabei festgestellt werden, dass das Molekül sich nur unter Abspaltung eines anionischen  $Cp^*$ -Restes ionisieren lässt, bei Laserdesorptions-Ionisation kann im Spektrum kein Molekülsignal  $SiAl_{14}Cp^*_6^+$  zugeordnet werden. Fraglich bleibt, woher die Verbindungen mit zwei Siliziumatomen stammen, die eindeutig in der Gasphase nachgewiesen werden können. Unter Umständen liefert ihre Existenz eine Erklärung für die Probleme, die die Lösung der Kristallstruktur von  $SiAl_{14}Cp^*_6$  (**2-6**) mit sich brachte. Im Gegensatz zu den XPS-Messungen <sup>[107, 108]</sup> konnte auf jeden Fall keinerlei Chlor in der Gasphase nachgewiesen werden, weder bei der Aufnahme eines Anionenspektrums, noch bei der Auswertung der Isotopenmuster im Kationenspektrum.

Wie schon mehrfach gezeigt, ergeben die Dissoziationsexperimente erneute Hinweise auf das Vorliegen unterschiedlicher Metallatome in metalloiden Clustern. Wie in den abschließenden Bemerkungen in Kapitel 3.5 ausführlich dargestellt, müssen die Metallatome aus dem Clusterkern, die „nackten“ Metallatome, von denen unterschieden werden, die an die organischen Liganden gebunden sind. Letztere bilden starke Bindungen zu den organischen Liganden aus und sind vergleichsweise schwach an die Metallatome aus dem Clusterkern gebunden. Erstere bilden für sich eine Einheit, die tatsächlich als eine Art Ausschnitt aus dem Metall betrachtet werden kann.

### 3.2.3 Sonstige metalloide Aluminiumcluster - Untersuchung einer Lösung von $\text{Al}_4\text{Hyp}_4$ in THF

Neben  $(\text{AlCp}^*)_4$  (**2-1**) gibt es nur vier weitere homoleptische Verbindungen, die einen  $\text{Al}_4$ -Polyeder aufweisen. Darunter befindet sich die kürzlich dargestellte Aluminiumverbindung,  $\text{Al}_4\text{Hyp}_4$  ( $\text{Hyp} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**2-7**), die als stabilisierenden Liganden Hypersilyl besitzt.<sup>[112]</sup> Sie löst sich genau wie (**2-1**) in THF und wird ausgehend von einer Aluminiummonobromid-Lösung hergestellt. Bei der Röntgenstrukturlösung der Verbindung stellte sich heraus, dass die korrekte Summenformel der Verbindung  $\text{Al}_4\text{R}_3\text{R}'$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ,  $\text{R}' = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ ) (**2-7'**) ist, also pro Summenformel eine der zwölf Trimethylsilyleinheiten fehlt. Die nicht-vorhandene Trimethylsilyleinheit ist dabei statistisch verteilt. Zur Absicherung der Summenformel (**2-7'**) wurde daher versucht, das Massenspektrum einer Lösung von (**2-7**) in THF mit Elektrospray-Ionisation aufzunehmen. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 3.22 aufgeführt. Die Signalgruppen mit der größten Intensität sind bei einer Masse von 605 u, 924 u und 1126 u anzutreffen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Aluminiumcluster (**2-7**) nicht als intakte Verbindung in der Gasphase vorhanden ist. Das Isotopomer mit der größten Häufigkeit der Verbindung hätte eine Masse von 1098,4011 u als (**2-7**) und von 1024,2550 u als (**2-7'**). Der Vergleich der gemessenen mit den berechneten Isotopenmustern legt außerdem nahe, dass in den in der Gasphase nach Elektrospray-Ionisation vorliegenden Verbindungen ein Bromatom vorkommt. Beispielhaft hierfür ist in Abbildung 3.22 das theoretische Massenspektrum eines Fragments von (**2-7**) der ungefähren Masse 923 u einmal mit der Annahme eines Bromatoms in der Verbindung und einmal ohne aufgeführt. Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass zur Absicherung des bei der Röntgenstrukturanalyse gemachten Vorschlages für die Summenformel von (**2-7**) weitere Massenspektren auch mit anderen Ionisationsarten aufgenommen werden müssen.



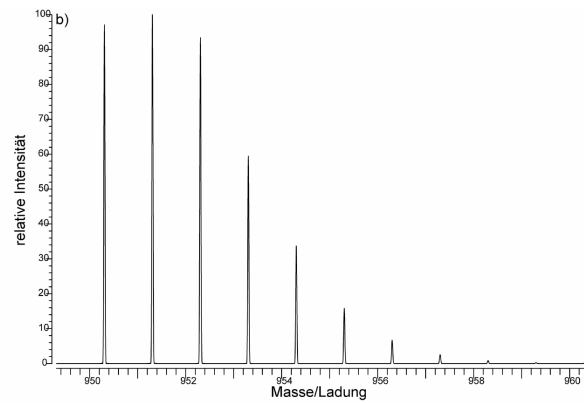
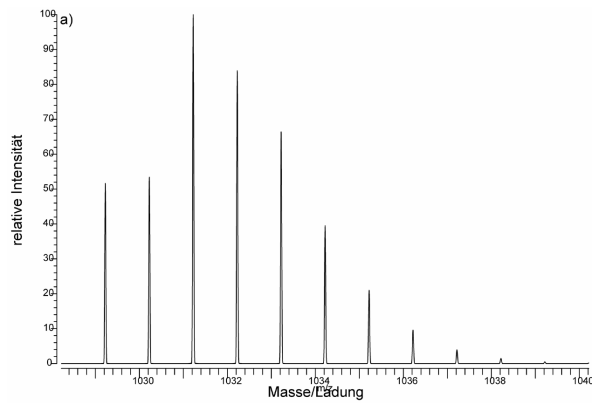
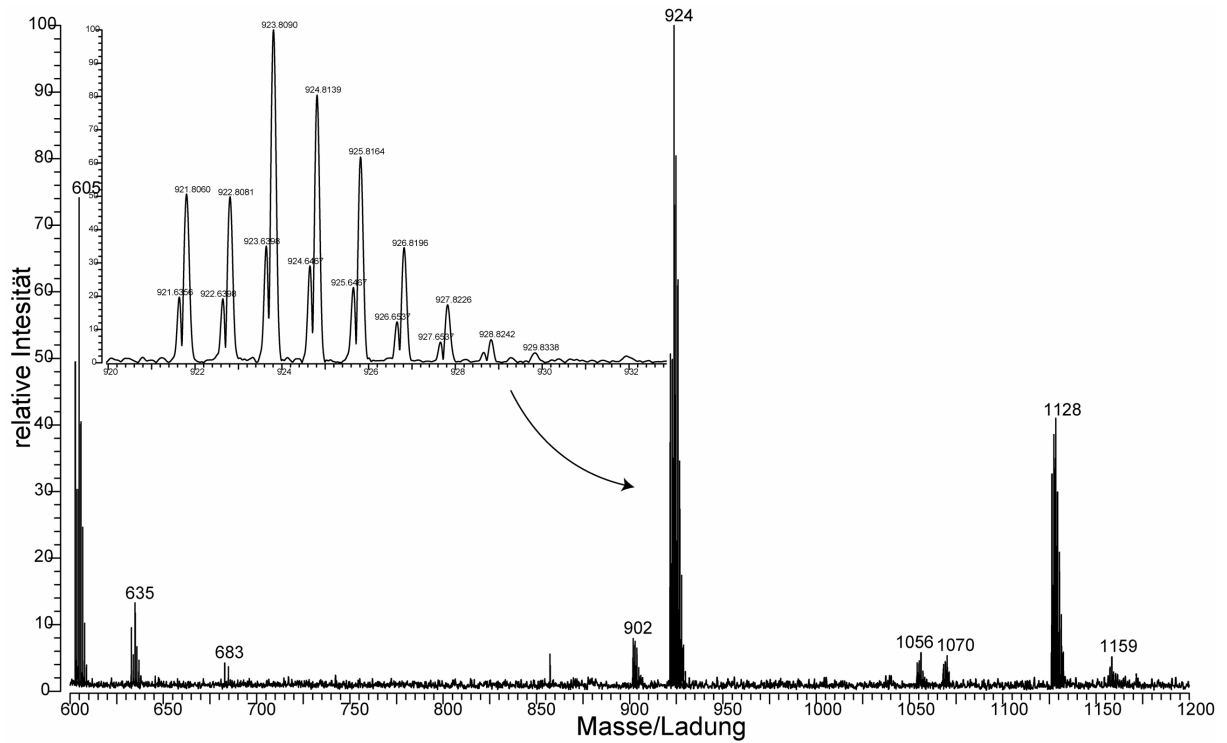


Abbildung 3.22 Typisches FT/ICR-Massenspektrum von  $\text{Al}_4\text{Hyp}_4$ , Anionen, Vergleich des gemessenen Isotopomerenmusters mit den theoretischen Isotopomerenmustern von a)  $\text{BrAl}_4\text{Hyp}_4 - 2 \text{SiMe}_3$  und b)  $\text{Al}_4\text{Hyp}_4 - 2 \text{SiMe}_3$ .

### 3.3 Metalloide Germaniumcluster

Molekulare Clusterverbindungen des Germaniums sind schon seit längerem bekannt. Sie lassen sich grob in drei Gruppen unterteilen. Zum einen gibt es *Zintl*-Anionen wie  $\text{Ge}_5^{2-}$  oder  $\text{Ge}_9^{4-}$  (eine Übersicht gibt z. B. *Corbett* in <sup>[113]</sup>) Daneben existieren eine Reihe polyedrischer Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Ge}_n\text{R}_n$ , die ausschließlich Metallatome aufweisen, welche an einen organischen Liganden gebunden sind (eine Übersicht geben z. B. *Sekiguchi* und *Sakurai* in <sup>[114]</sup>). Seit Kurzem gibt es nun aber auch metalloide Germaniumcluster, die „nackte“ Metallatome aufweisen, also Metallatome, die ausschließlich an andere Metallatome gebunden sind, dieses sind vor allem der anionische Cluster  $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ )<sup>[115]</sup> und der neutrale Cluster  $\text{Ge}_8\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ).<sup>[116]</sup>

#### 3.3.1 Struktur, Bindung, Bildung, Zersetzung der metalloiden Clusterverbindung

##### $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ )

Im Germaniumcluster  $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**3-1**)<sup>[115]</sup> sind nur drei der neun Germaniumatome an jeweils einen Liganden gebunden. Der  $\text{Ge}_9$ -Kern von (**3-1**) lässt sich nach Kristallstrukturbestimmung als dreifach überdachtes trigonales Prisma (annähernd  $C_{3h}$ -Symmetrie) beschreiben. Bemerkenswert an diesem Cluster ist, dass die Kristalle  $[\text{Ge}_9\text{R}_3]^-[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) sehr gut in z. B. THF löslich sind. Dies ermöglicht es unter anderem, als Ionisierungsmethode bei der FT/ICR-Massenspektrometrie die Elektrospray-Ionisation zu verwenden.

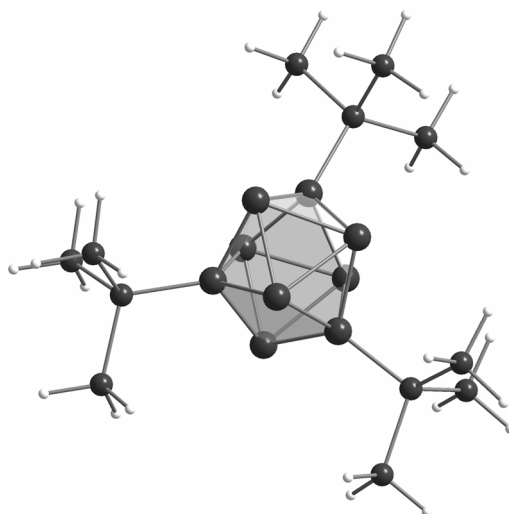


Abbildung 3.23 Struktur des Germaniumclusters  $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**3-1**) im Kristall.

Abbildung 3.24a zeigt ein typisches Massenspektrum von  $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**3-1**) nach Elektrospray Ionisation einer Lösung der Clusterverbindung in THF, gemessen wurden die Anionen. Demnach liegt das im Kristallgitter strukturell charakterisierte Anion (**3-1**) unzerstört in der Gasphase vor. Die Zuordnung erfolgte durch Bestimmen der exakten Masse nach externem Kalibrieren und durch den Vergleich des gemessenen (Abbildung 3.24a) mit dem theoretisch bestimmten (Abbildung 3.24b) Isotopomerenmuster. Nach dem Galliumcluster  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) ist dies das zweite Beispiel für das Vorliegen eines intakten, metalloiden Clusters in der Gasphase, der zuvor im Kristallgitter strukturell charakterisiert worden war.

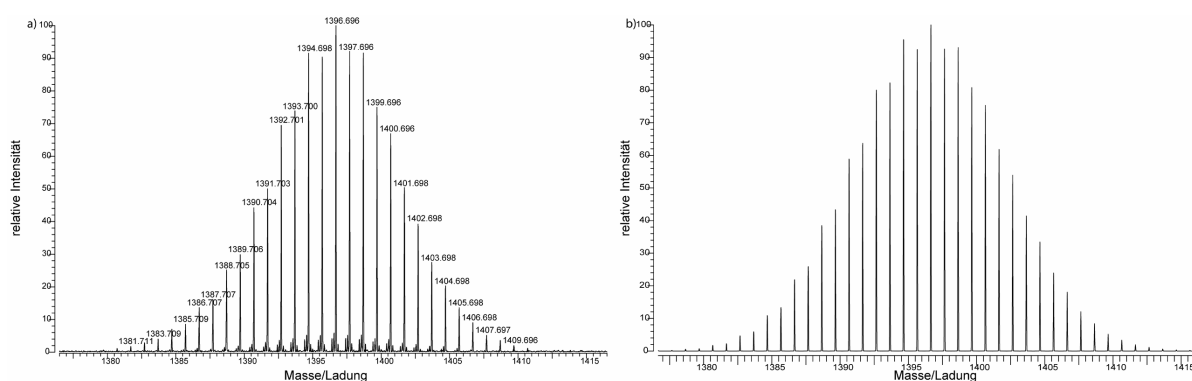
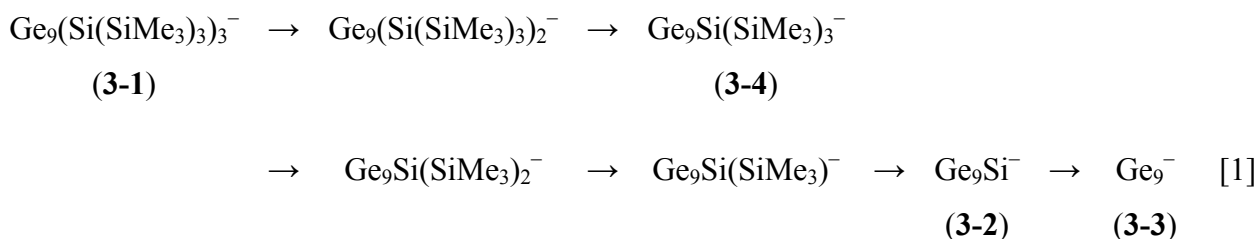


Abbildung 3.24 Hochaufgelöstes FT/ICR-Massenspektrum, Anionen, einer Lösung von  $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**3-1**) in THF nach Elektrospray-Ionisation.

Die Dissoziationsexperimente (SORI-CAD) ergeben, dass (**3-1**) zunächst durch Abspaltung zweier neutraler Hypersilylliganden  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  fragmentiert (siehe Abbildung 3.25). Der dritte Hypersilylligand wird nicht als Ganzes, sondern schrittweise durch Entfernen neutraler Trimethylsilyleinheiten  $\text{SiMe}_3$  aus dem Molekül entfernt, schließlich bleibt ein anionischer gemischter Germanium-Silizium-Cluster  $\text{Ge}_9\text{Si}^-$  (**3-2**) übrig (Abbildung 3.25b und c). Der reine Germaniumcluster  $\text{Ge}_9^-$  (**3-3**) kann nur erhalten werden, wenn eines der Fragmentationen, beispielsweise  $\text{Ge}_9\text{R}^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**3-4**) isoliert und in einem zweiten Dissoziationsexperiment fragmentiert wird (Abbildung 3.25d):



Die Intensität der Fragmentionen  $\text{Ge}_9(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)_x^-$  ( $x = 2, \dots, 0$ ) und  $\text{Ge}_9\text{Si}(\text{SiMe}_3)_x^-$  ( $x = 2, \dots, 0$ ) hängt dabei von der kinetischen Energie der Ausgangsverbindung (**3-1**) vor der Fragmentierung ab (vergleiche Kapitel 2.1.3). Niedrigere Energie ergibt dabei nur die schwereren Fragmentionen (Abbildung 3.25b), höhere Energie auch die leichteren (Abbildung 3.25c).

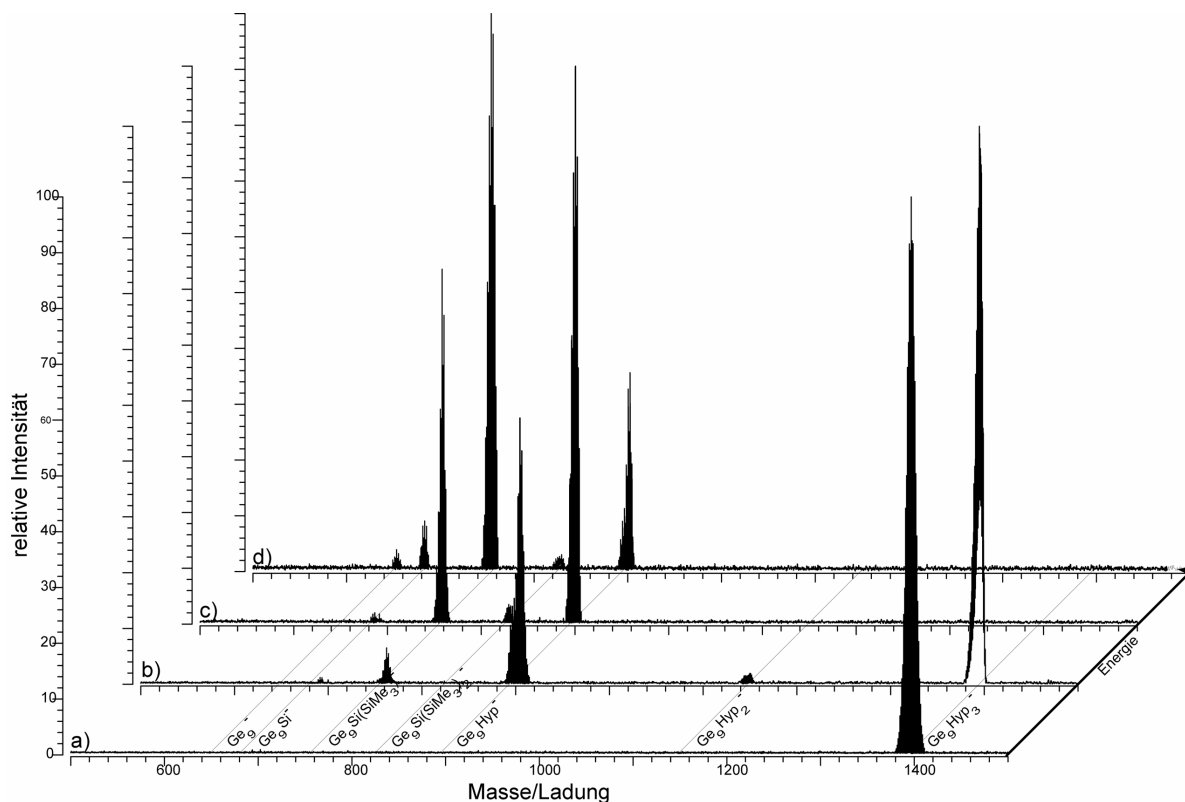


Abbildung 3.25 (a) FT/ICR-Massenspektrum, Anionen, einer Lösung von  $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**3-1**) in THF nach Elektrospray-Ionisation. In Dissoziationsexperimenten (SORI-CAD) fragmentiert die Ausgangsverbindung (**3-1**) in die Fragmentionen  $\text{Ge}_9\text{R}_x^-$  ( $x = 2, 1, 0$ ) und  $\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_x$  ( $x = 2, 1, 0$ ). Die relative Intensität der Fragmentionen hängt dabei von der kinetischen Energie von (**3-1**) vor der Fragmentierung ab. Niedrigere Energie ergibt dabei nur die schwereren Fragmentionen (b), höhere Energie auch die leichteren (c und d).

Da die Masse einer Trimethylsilyleinheit (73,0474 au) in etwa der Masse des häufigsten Germaniumisotops entspricht (73,9256 au), mussten, um die Signale korrekt zuordnen zu können, Dissoziationsexperimente durchgeführt werden, bei denen zuvor ein einziges Isotopomer der Ausgangsverbindung isoliert wurde. Dies ist mit einigem experimentellen Aufwand möglich. Abbildung 3.26 zeigt das Massenspektrum einer Lösung von (**3-1**) in THF nach dem Isolieren des Isotopomers mit der größten Häufigkeit. Es ist zu erkennen, dass bei dieser Art von Experiment die Isolierung eines einzigen Isotopomers in der Gasphase nicht vollständig, aber doch hinreichend gut gelingt.

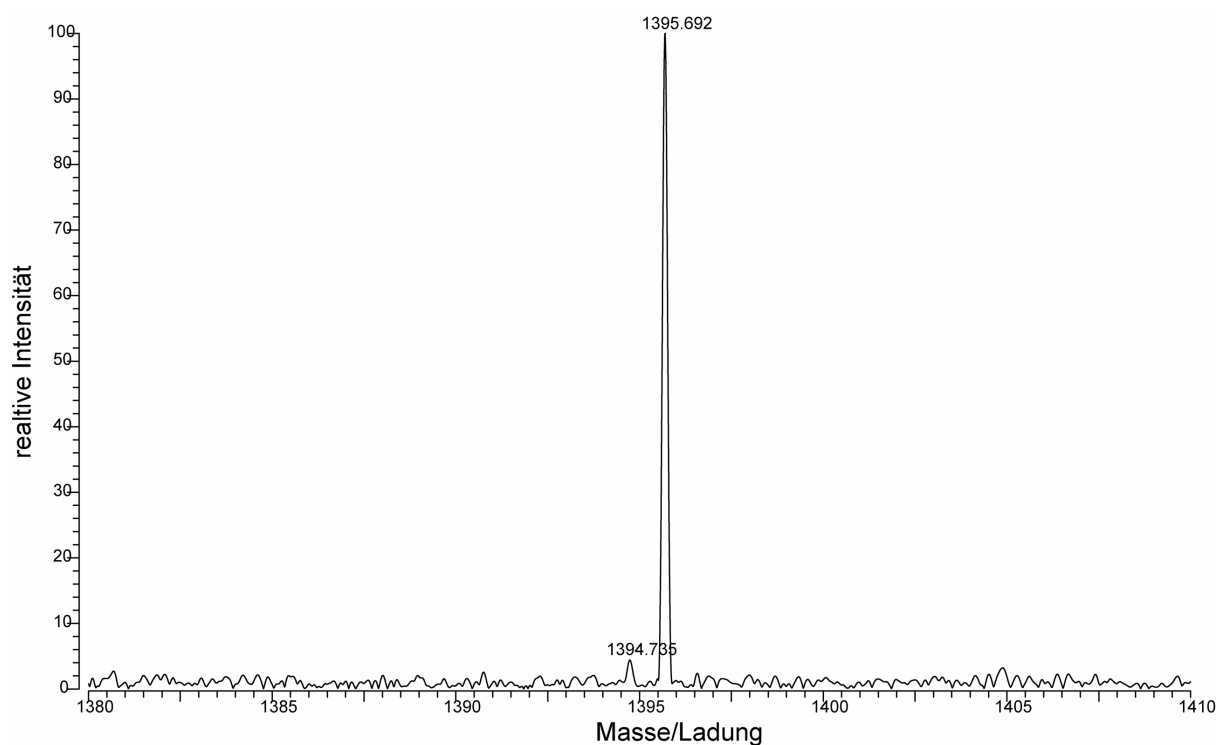


Abbildung 3.26 Massenspektrum von (3-1), Anionen, nach Isolieren eines einzigen Isotopomers des Germaniumclusters.

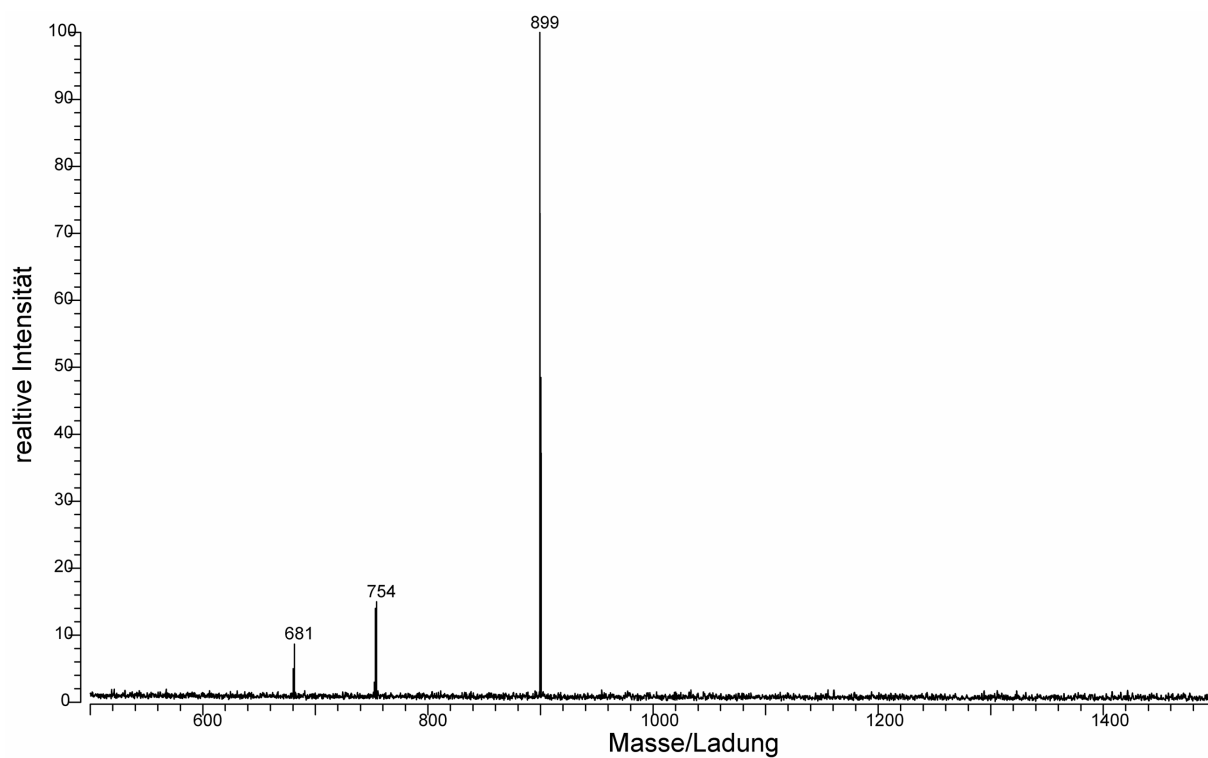


Abbildung 3.27 Massenspektrum von (3-1) nach Dissoziation der Ausgangsverbindung und anschließendem Isolieren eines einzigen Isotopomers des Fragmentions  $\text{Ge}_9\text{R}^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (3-4) ( $m/z = 900$ ).

Abbildung 3.27 zeigt das Massenspektrum einer Lösung von **(3-1)** in THF nach Isolieren der Ausgangsverbindung, Durchführung eines Dissoziationsexperimentes (SORI-CAD) und anschließendem Versuch, ein einziges Isotopomer des Fragmentions  $\text{Ge}_9\text{R}^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) **(3-4)** zu isolieren. Dies gelingt zwar wesentlich schlechter als das Isolieren eines Isotopomers der Ausgangsverbindung, aber immer noch gut genug, um bei weiteren Dissoziationsexperimenten zuverlässige Aussagen über die Abgangsgruppen zu treffen (zu den Parametern für die Durchführung von Isolierungsexperimenten siehe Anhang).

Diese anschließend durchgeführten, von einzelnen isolierten Isotopomeren ausgehenden Dissoziationsexperimente erlaubten die eindeutige Zuordnung der auftretenden Abgangsgruppen. Der metalloide Cluster **(3-1)** dissoziiert demnach sukzessive in der oben angegebenen Art und Weise (Gleichung 1), d. h., nachdem aus der Ausgangsverbindung **(3-1)** zunächst zwei vollständige Hypersilyleinheiten abgehen, werden als nächstes keine Germaniumatome daraus abgespalten, sondern die letzte Hypersilyleinheit wird nach und nach aus dem Molekül entfernt. Abbildung 3.28a zeigt beispielhaft das gemessene Isotopomerenmuster des Fragmentions  $m/z = 753$  nach Dissoziation des Isotopomers mit der größten Häufigkeit (900 au) des Ions  $\text{Ge}_9\text{R}^-$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) **(3-4)**. Der Vergleich mit dem Isotopomerenmuster nach einer theoretischen Abspaltung einer Silyleinheit (Abbildung 3.28b) oder zweier Germaniumatome (Abbildung 3.28c) zeigt eindeutig, dass das Ion nicht durch die Abspaltung von Germaniumatomen, sondern durch Abspaltung einzelner Silyleinheiten dissoziiert.

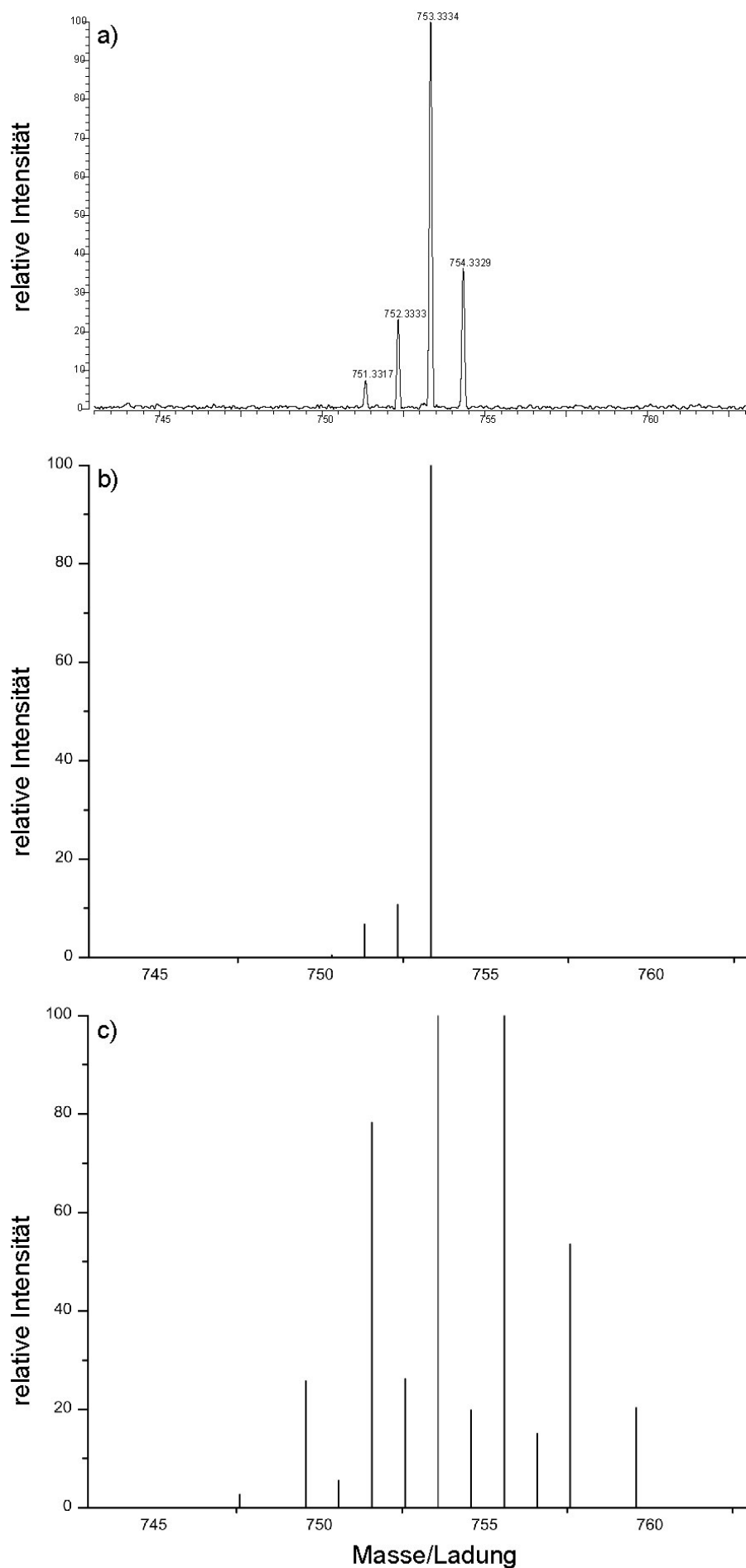
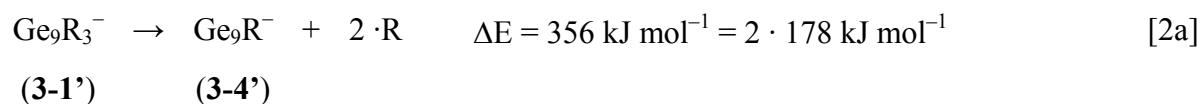


Abbildung 3.28  
 Das Fragmentation der Masse 753 u nach einem Dissoziations-experiment (SORI-CAD) ausgehend von einem einzigen Isotopomer des Ions  $\text{Ge}_9\text{R}^-$ , welches seinerseits wieder durch Dissoziation (SORI-CAD) der Ausgangsverbindung (**3-1**) entstand (a), im Vergleich mit den theoretisch berechneten Spektren für die Abspaltung zweier  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen (b) und zweier Germaniumatome (c).

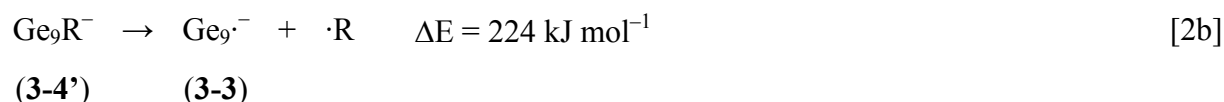
Der Ge<sub>9</sub>-Kern von **(3-1)** lässt sich nach Kristallstrukturbestimmung als dreifach überdachtes trigonales Prisma (annähernd C<sub>3h</sub>-Symmetrie) beschreiben. Die mittlere Länge einer Germanium-Germanium-Bindung beträgt dabei bei den ligandtragenden Germaniumatomen zwischen 258 pm und 261 pm, bei den übrigen Germaniumatomen ist sie größer und liegt zwischen 265 pm und 268 pm. Um nun den im Experiment gefundenen Abbauweg für den Germaniumcluster **(3-1)** besser verstehen zu können, wurden quantenchemische Rechnungen (DFT, BP86, SVP-Basis) für alle gefundenen Fragmente durchgeführt. Im reinen Germaniumcluster Ge<sub>9</sub><sup>-</sup> **(3-2)** ist demnach das Strukturmotiv des Ge<sub>9</sub>-Kerns von **(3-1)** schon sehr stark verzerrt, die Struktur des reinen Germaniumclusters **(3-2)** ähnelt eher derjenigen des *Zintl*-Anions Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup>.<sup>[113]</sup> Die mittlere Länge einer Germanium-Germanium-Bindung liegt dabei bei den Germaniumatomen mit einer Koordinationszahl von fünf zwischen 270 pm und 274 pm, bei den Germaniumatomen mit einer Koordinationszahl von vier ist sie kürzer und liegt zwischen 263 pm und 270 pm.

Für die Abspaltung zweier neutraler Hypersilylliganden aus der Modellverbindung Ge<sub>9</sub>R<sub>3</sub><sup>-</sup> (R = Si(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) **(3-1')** werden nach Rechnungen 356 kJ mol<sup>-1</sup> benötigt. Dies macht pro Bindung 178 kJ mol<sup>-1</sup>.



Bilden die bei der Dissoziation von **(3-1')** abgespaltenen Hypersilylliganden ein Dimer, so reduziert sich der für die Dissoziation benötigte Energiebetrag um 265 kJ mol<sup>-1</sup> auf etwa 90 kJ mol<sup>-1</sup>.

Für die Abspaltung der dritten Hypersilyleinheit werden nach Rechnungen 224 kJ mol<sup>-1</sup> benötigt.



Wird im Vergleich dazu die Dissoziation in den gemischten Germanium-Silizium-Cluster **(3-2)** und drei einzelne neutrale Silyleinheiten betrachtet, so werden hierfür insgesamt 571 kJ mol<sup>-1</sup> benötigt, also pro Silyleinheit 190 kJ mol<sup>-1</sup>.





steht der Germaniumcluster **(3-1)**, genau wie der metalloide Galliumcluster  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) **(1-1)**, zwischen dem reinen Metall und der vollständig oxidierten Metallspezies. In einem ersten Schritt war auf Grund der in Kapitel 3.1 am Beispiel des metalloiden Clusters **(1-1)** getroffenen Schlussfolgerungen davon ausgegangen worden, dass sich die sechs „nackten“ Germaniumatome in dem Cluster **(3-1)** von den drei ligandtragenden unterscheiden. Bei den Dissoziationsexperimenten (SORI-CAD) fragmentiert der Cluster **(3-1)** jedoch nicht durch Abspaltung neutraler GeR-Einheiten, sondern zunächst durch die Abspaltung zweier neutraler Hypersilylliganden. Ob dies tatsächlich in zwei Schritten erfolgt, kann nicht entschieden werden, da die Anzahl der Fragmentionen, aus denen nur ein Hypersilylligand entfernt wurde, so gering ist, dass mit ihnen keine MS-MS-Experimente (Dissoziationsexperimente) durchgeführt werden können. Der dritte Hypersilylligand kann durch ein erneutes Dissoziationsexperiment ebenfalls, wenn auch nur schrittweise, aus dem Molekül entfernt werden, übrig bleibt zunächst der  $\text{SiGe}_9^-$  Cluster **(3-2)**. Nur mit einigem experimentellen Aufwand kann aus diesem der reine Germaniumcluster  $\text{Ge}_9^-$  **(3-3)** erhalten werden.

Dieses zunächst erstaunliche Ergebnis, besonders im Vergleich mit den auf Grund der Dissoziationsexperimenten beim metalloiden Galliumcluster **(1-1)** gezogenen Schlussfolgerungen, findet eine erste Erklärung, wenn der Hypersilylligand  $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$  genauer betrachtet wird. Dieser besteht aus einem zentralen Siliziumatom, das drei Bindungen zu weiteren Siliziumatome (der (Trimethyl-)Silyleinheiten) aufweist, die vierte Bindung besteht zu einem Germaniumatom des Clusterkerns. Im Gegensatz zu Kohlenstoff besitzen Siliziumatome mehr Metallatomcharakter. Dies muss berücksichtigt werden, wenn der Hypersilylligand mit dem Trisilylliganden  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ , der bei der Synthese des metalloiden Galliumcluster **(1-1)** verwendet wurde, verglichen wird. Im Gegensatz zu dem metalloiden Galliumcluster **(1-1)** könnte der Germaniumcluster **(3-1)** nämlich auch als metalloider Germanium-Siliziumcluster beschrieben werden (Abbildung 3.29b). Er würde dann nicht sechs „nackte“ und drei ligandtragende Germaniumatome besitzen, sondern neun gleiche, nämlich „nackte“ Germaniumatome und drei ligandtragende Siliziumatome, nämlich die zentralen Siliziumatome des Hypersilylliganden. Bei der Interpretation von **(3-1)** als Germanium-Siliziumcluster wäre der stabilisierende Ligand nicht die gesamte Hypersilyleinheit, sondern nur die (Trimethyl-)Silylgruppen. In einer Halbstrukturformel würde der metalloide Cluster **(3-1)** dann als  $[\text{Ge}_9(\text{SiR}_3)_3]^-$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) beschrieben werden. Unterstützt wird diese Interpretation von **(3-1)** als Germanium-Siliziumcluster durch die

Populationsanalyse, die tatsächlich ergibt, dass die ligandtragenden Metallatome aus **(3-1)** nicht, wie im Falle des metalloiden Galliumclusters **(1-1)**, positiv polarisiert sind, sondern negativ.

Bei den Dissoziationsexperimenten werden zunächst zwei neutralen Hypersilyleinheiten abgespalten, die bei der Interpretation von **(3-1)** als Germanium-Siliziumcluster als Metall-Ligand-Einheiten aufgefasst werden können. Hierdurch wäre die Analogie zur Abspaltung der GaR-Einheiten im metalloiden Cluster **(1-1)** hergestellt. Das übrig gebliebene Fragmentation **(3-4)** wird in dieser neuen Betrachtungsweise am besten als  $\text{Ge}_9\text{SiR}_3^-$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) beschrieben (Abbildung 3.29b).

Bei weiteren Dissoziationsexperimenten wird nicht der Hypersilylligand als Ganzes abgespalten, sondern **(3-4)** fragmentiert durch Abspaltung neutraler  $\text{SiMe}_3$ -Einheiten. Dies könnte daran liegen, dass das Fragmentation **(3-4)**, das formal aus neun Germaniumatomen und einem Hypersilylliganden besteht, bei den vorangegangenen Dissoziationsexperimenten umlagert. Der entstehende Cluster bestünde aus einem Kern von neun Germanium- und einem Siliziumatom, der von drei (Trimethyl-)Silyleinheiten umgeben ist (vgl. Abbildung 3.29b'). Die Gesamtenergie eines solchen Anions ist nach Rechnungen allerdings in der gleichen Größenordnung wie die der Verbindung, bei der der Hypersilylligand intakt bleibt. Eine Umlagerung könnte aber erklären, warum das Fragmentation **(3-4)** bei den Dissoziationsexperimenten drei neutrale Silylliganden  $\text{SiMe}_3$  abspaltet, diese entsprechen den GaR-Einheiten im metalloiden Galliumcluster **(1-1)**. Übrig bleibt der reine Metallatomcluster  $\text{Ge}_9\text{Si}^-$  **(3-2)** (vgl. Abbildung 3.29).

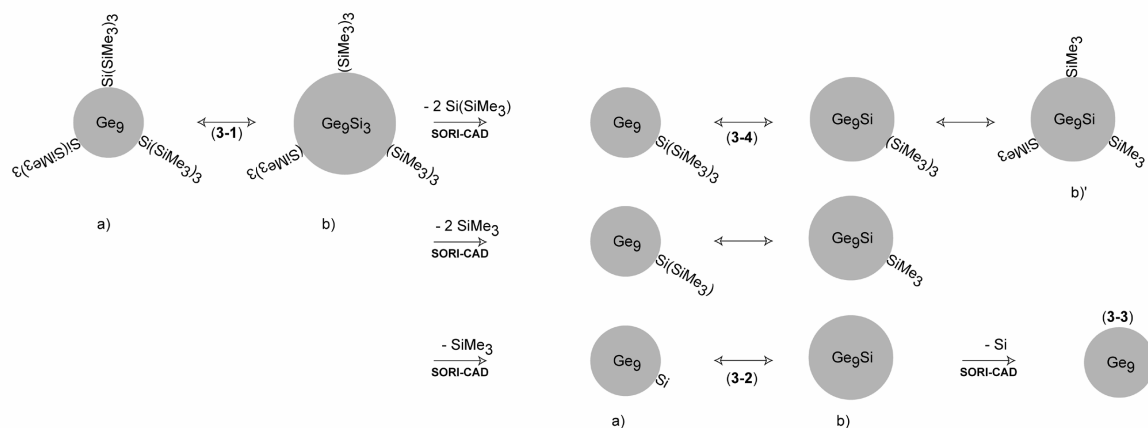


Abbildung 3.29 Abbau des Germaniumclusters **(3-1)**, Interpretation als metalloider Germaniumcluster (a) und Interpretation als metalloider Germanium-Siliziumcluster (b).

Die Interpretation des metalloiden Clusters (**3-1**) als Germanium-Siliziumcluster erscheint vor allem auch auf Grund der Ähnlichkeit dieser beiden Elemente der 14. Gruppe plausibel, so ist beispielsweise die Sublimationsenthalpie von Germanium und Silizium mit  $384 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $450 \text{ kJ mol}^{-1}$  nahezu gleich groß.<sup>[117]</sup> Dass sich die Siliziumatome des Hypersilylliganden tatsächlich an der Bildung eines Metallatomclusterkerns beteiligen, war außerdem bei Synthese der Verbindungen  $\text{Al}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Hyp}_3^-$ <sup>[112]</sup> und  $\text{Ga}_4\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Hyp}_3^-$ <sup>[118]</sup> gezeigt worden.

Eine andere Möglichkeit zur Interpretation der bei den Dissoziationsexperimenten von (**3-1**) gemachten Beobachtungen besteht darin, ausgehend von der mittleren Oxidationszahl der neun Germaniumatome das Verhalten des Clusters zu interpretieren. Die mittlere Oxidationszahl beträgt  $+4/9$  in der Ausgangsverbindung (**3-1**), Null im Fragmention (**3-4**) und  $-1/9$  im reinen Germaniumcluster (**3-3**). Die Germaniumatome ändern ihren Oxidationszustand also von demjenigen üblicher Metallsalzverbindungen über das Element zum *Zintl*-Anion. Solange die Oxidationszahl der Germaniumatome noch positiv ist, sind die schwächsten Bindungen innerhalb dieses Clusters diejenigen zu den Hypersilylliganden. Nach Rechnungen werden für die Abspaltung der ersten beiden Hypersilylliganden insgesamt nur  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$  benötigt, wenn davon ausgegangen wird, dass sie ein Dimer  $\text{Si}_2(\text{SiMe}_3)_6$  bilden.

Das Verhalten des Clusters ändert sich, wenn die Oxidationsstufe der Germaniumatome die gleiche wie im Element ist, nämlich Null. Der Cluster besteht dann formal aus den neun Germaniumatomen und einem Hypersilylliganden. Dieser wird dann nicht mehr auf einmal abgespalten, sondern Schritt für Schritt. Schließlich resultiert der reine Germaniumcluster  $\text{Ge}_9^-$  (**3-3**), in dem die Oxidationsstufe der Germaniumatome negativ ist. Bei der Umwandlung des metalloiden Germaniumclusters (**3-1**) in den reinen Germaniumcluster (**3-3**) ändert sich die Struktur des Kerns aus neun Germaniumatomen. Während im Germaniumcluster (**3-1**) die am höchsten koordinierten Germaniumatome, das sind die ligandtragenden, kürzere Germanium-Germanium-Bindungen aufweisen (zwischen 258 pm und 261 pm) als die weniger hoch koordinierten (zwischen 265 pm und 268 pm), ist dies im reinen Germaniumcluster  $\text{Ge}_9^-$  (**3-3**) genau umgekehrt, hier weisen die höher koordinierten Germaniumatome im Schnitt die längsten Bindungen auf (zwischen 270 pm und 277 pm bei den fünfbindigen Germaniumatomen verglichen mit 263 pm bis 270 pm bei den vierbindigen Germaniumatomen). Dies entspricht den Gegebenheiten in den (eigentlich mehrfach negativ

geladenen) *Zintl*-Anionen, als welcher der reine Germaniumcluster (**3-3**) daher auch aufgefasst werden kann. Im *Zintl*-Anion  $\text{Ge}_9^{3-}$  [119] beispielsweise liegt der mittlere Germanium-Germanium-Abstand bei den vierbindigen Germaniumatomen zwischen 257 pm und 260 pm, bei den fünfbindigen Germaniumatomen zwischen 267 pm und 274 pm. Das Volumen des reinen Germaniumclusters (**3-3**) ist nach Rechnungen (IPCM-Methode) auch genauso groß wie dasjenige des *Zintl*-Anions  $\text{Ge}_9^{3-}$ , nämlich etwa  $300 \text{ \AA}^3$ .

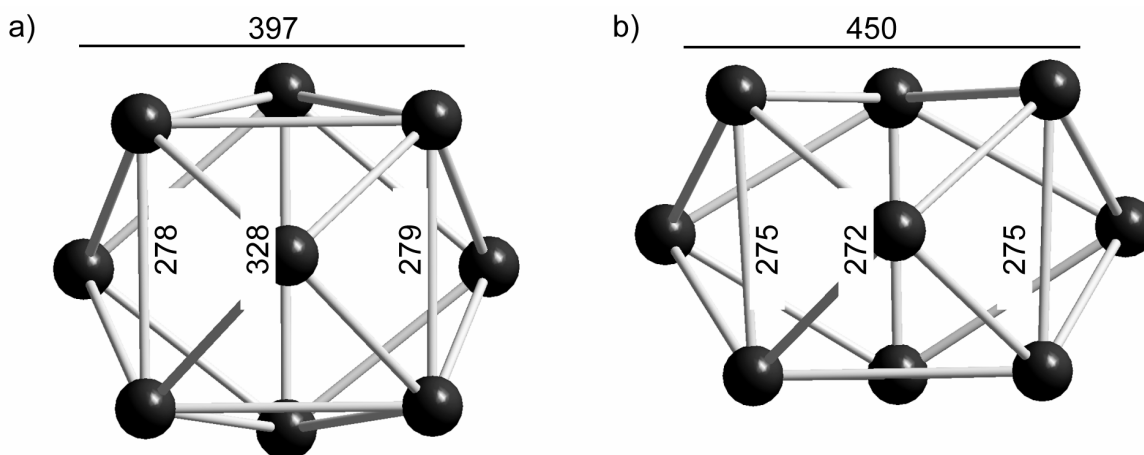


Abbildung 3.30 Vergleich des *Zintl*-Anions  $\text{Ge}_9^{3-}$  [119] (a) mit dem hier berechneten Germaniumcluster  $\text{Ge}_9^-$  (**3-3**) (b) (Abstände in pm).

Diese Interpretation der in den Dissoziationsexperimenten von (**3-1**) gemachten Beobachtungen betont den Unterschied zwischen metalloiden Clustern von Elementen der 14. Gruppe wie (**3-1**) und solchen von Elementen der 13. Gruppe wie (**1-1**). Dieser Unterschied wird bereits bei den unterschiedlichen Eigenschaften der Elemente offensichtlich. Während Germanium als Metall fest und spröde ist (die Mohshärte von Germanium beträgt 6), schmilzt Gallium bereits bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es ist daher nicht verwunderlich, dass in metalloiden Clustern des Germaniums der Kern aus Germaniumatomen durch starke Germanium-Germanium-Wechselwirkungen zwischen allen Germaniumatomen gekennzeichnet ist. Nach Rechnungen beträgt die mittlere Bindungsenergie in einem neutralen Cluster aus neun Germaniumatomen pro Atom  $320 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Gleichung 3), bei dem Galliumcluster (**1-1**) (siehe Kapitel 3.4) nur  $205 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 3.3.2 Untersuchungen weiterer metalloider Germaniumcluster

#### a) Der metalloide Germaniumclusters $\text{Ge}_8\text{R}_6$ ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ )

Der Germaniumcluster  $\text{Ge}_8\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) (**3-5**)<sup>[116]</sup> war der erste polyedrische Germaniumcluster, in dem die mittlere Oxidationsstufe aller Germaniumatome zwischen 0 und +1 liegt. Nach Kristallstrukturbestimmung kann die Struktur der acht Germaniumatome kubanartig beschrieben werden, sechs der acht Germaniumatome sind jeweils an einen Liganden gebunden. Zwei der Germaniumatome sind folglich „nackt“, weisen also ausschließlich Bindungen zu anderen Germaniumatomen auf. Der Germaniumcluster (**3-5**) löst sich in THF, ist aber nicht geladen. Abbildung 3.31 zeigt ein typisches Massenspektrum einer Lösung von (**3-5**) in THF nach Elektrospray-Ionisation. Die erhaltenen Massenspektren konnten trotz sorgfältiger Kalibrierung und zahlreicher Dissoziationsexperimente nicht interpretiert werden. Abbildung 3.32 zeigt das theoretische Massenspektrum, das der metalloide Germaniumcluster  $\text{Ge}_8\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) (**3-5**) besitzen müsste. Es ist offensichtlich, dass bei der Vielzahl von Isotomeren die Interpretation der gemessenen Spektren sehr erschwert ist.

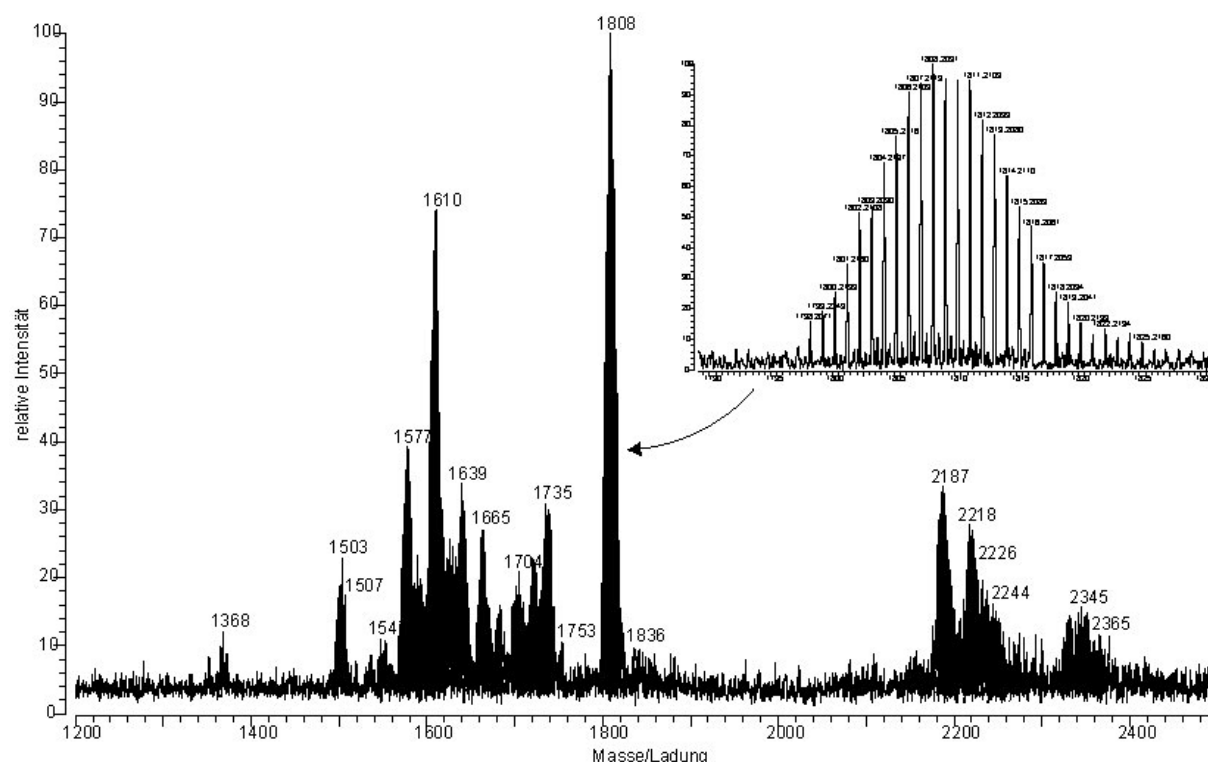


Abbildung 3.31 Typisches Massenspektrum, Anionen, einer Lösung von  $\text{Ge}_8\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) (**3-5**) in THF nach Elektrospray-Ionisation.

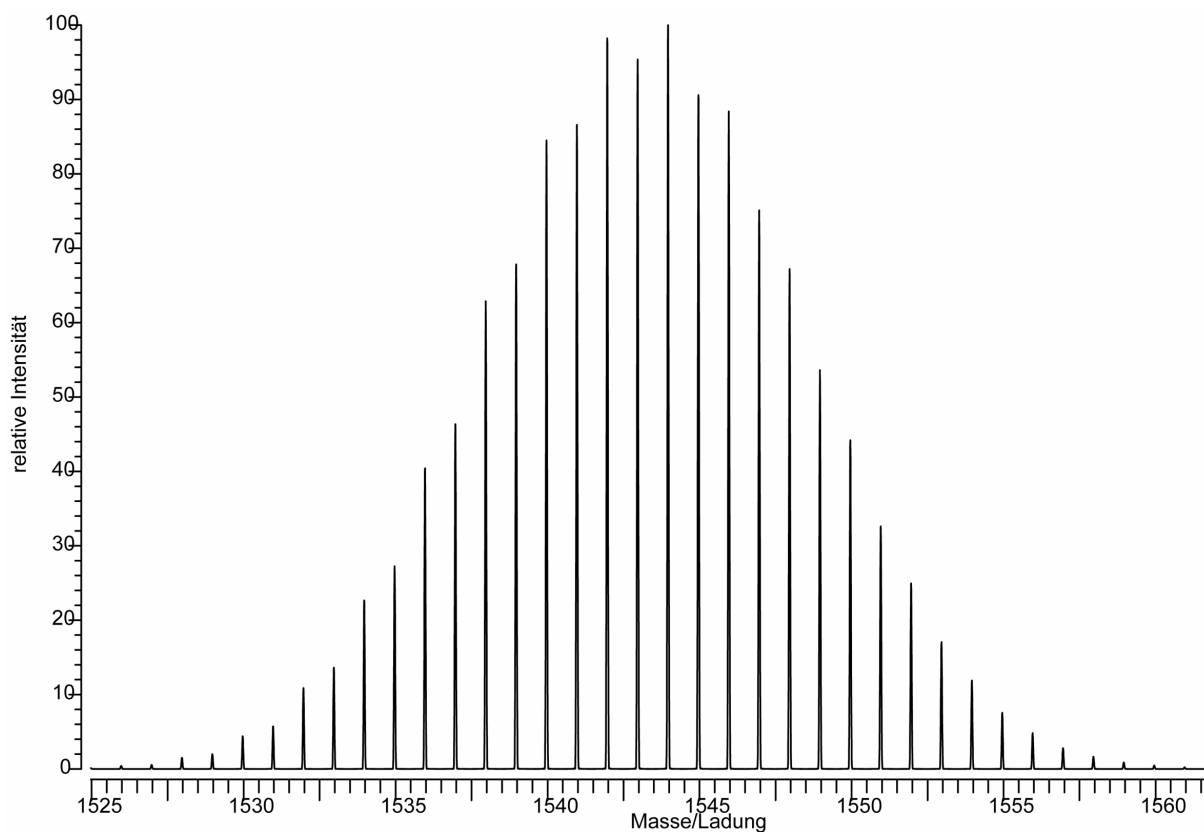


Abbildung 3.32 Theoretisches Massenspektrum des metalloiden Clusters  $\text{Ge}_8\text{R}_6$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) (3-5).

Die Untersuchung des Clusters mit Hilfe der Elektrospray-Ionisation wird hier nur erwähnt, da die Untersuchung dieses Clusters ein Beispiel für den Versuch darstellt, eine neutrale Verbindung, die nur in THF löslich ist, dennoch gezielt zu ionisieren.

### b) Untersuchungen einer Lösung von $\text{GeBr}$ , $\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ in THF

Die systematische Synthese mehrkerniger Metallcarbonylcluster ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[120-122]</sup> Angeregt durch die Synthese mehrkerniger Cobaltcarbonylcluster mit Elementen der 14. Gruppe von *Nicholson* und Mitarbeitern (z. B. <sup>[123-126]</sup>), wurde versucht, eine Lösung von subvalentem Germaniumbromid in THF mit Cobaltcarbonyl  $\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  umzusetzen. Das Ziel war die Synthese von ligandstabilisierten Germanium-Cobaltcarbonylclustern  $\text{Co}_w(\text{CO})_x\text{Ge}_y(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_z$ . Bei der Charakterisierung der Reaktionsprodukte mittels Massenspektrometrie konnte zwar festgestellt werden, dass eine Reaktion stattgefunden hatte, die in der Gasphase nachgewiesenen Verbindungen konnten aber nicht identifiziert werden. Das Problem war hierbei, dass die Masse der nachgewiesenen Verbindungen mit 647 u, 1013 u und 1508 u vergleichsweise hoch liegt. Wegen fehlender

anderer Informationen über die Reaktionsprodukte, der Vielzahl der bei der Reaktion eingebrachten Elemente und der Tatsache, dass Germanium alleine fünf natürliche Isotope besitzt, ist die Anzahl der möglichen Verbindungen, die den gemessenen Massen zugeordnet werden kann, zu groß, um zu entscheiden, welche genau in der Gasphase vorliegt. Dieses Problem konnte auch nicht mit Hilfe von Dissoziationsexperimenten gelöst werden. Abbildung 3.33 zeigt ein typisches Massenspektrum der Reaktionsprodukte, gemessen wurde im Anionenmodus. In Abbildung 3.34 ist im Vergleich dazu das theoretische Massenspektrum eines möglichen Reaktionsproduktes aus GeBr mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  aufgeführt. Es ist offensichtlich, dass anhand des Isotopomerenmusters nicht entschieden werden kann, ob tatsächlich dieses Reaktionsprodukt in der Gasphase vorliegt. Die Reinheit der Spektren regt aber dazu an, weiterhin den Versuch zu unternehmen, die Reaktionsprodukte zu charakterisieren.

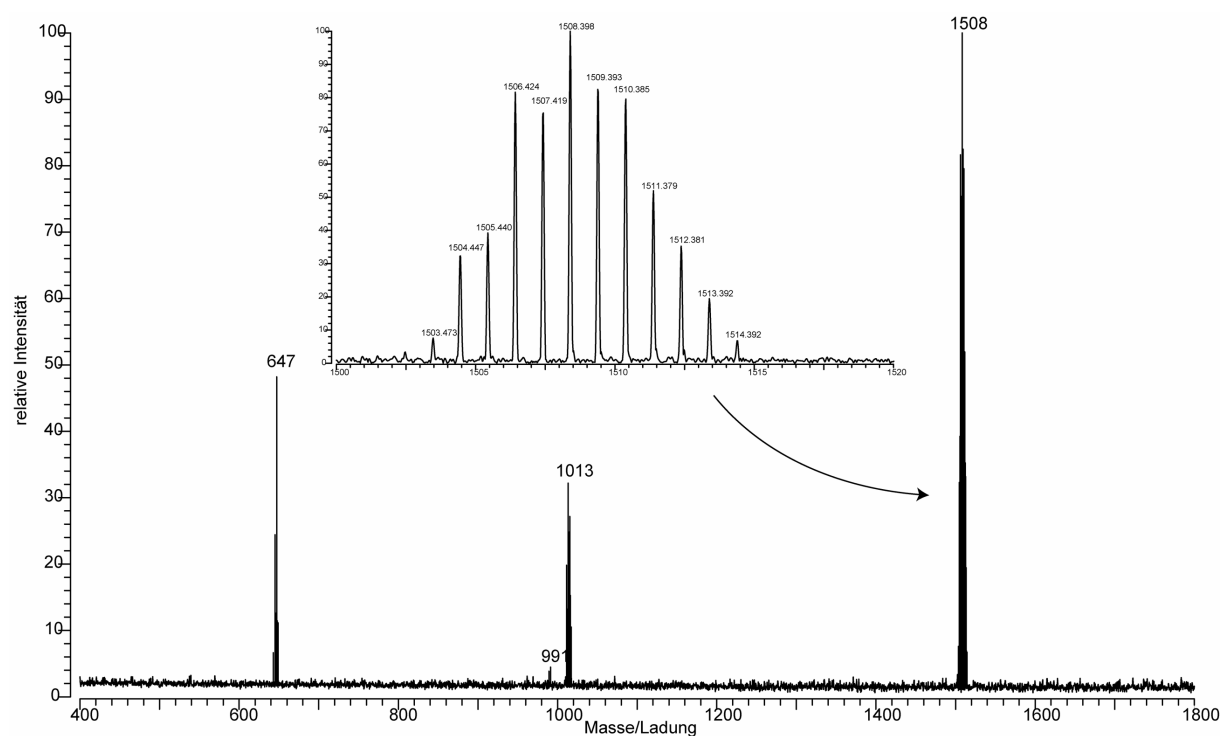


Abbildung 3.33 Typisches FT/ICR-Massenspektrum, Anionen, einer Lösung von GaBr mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  in THF.



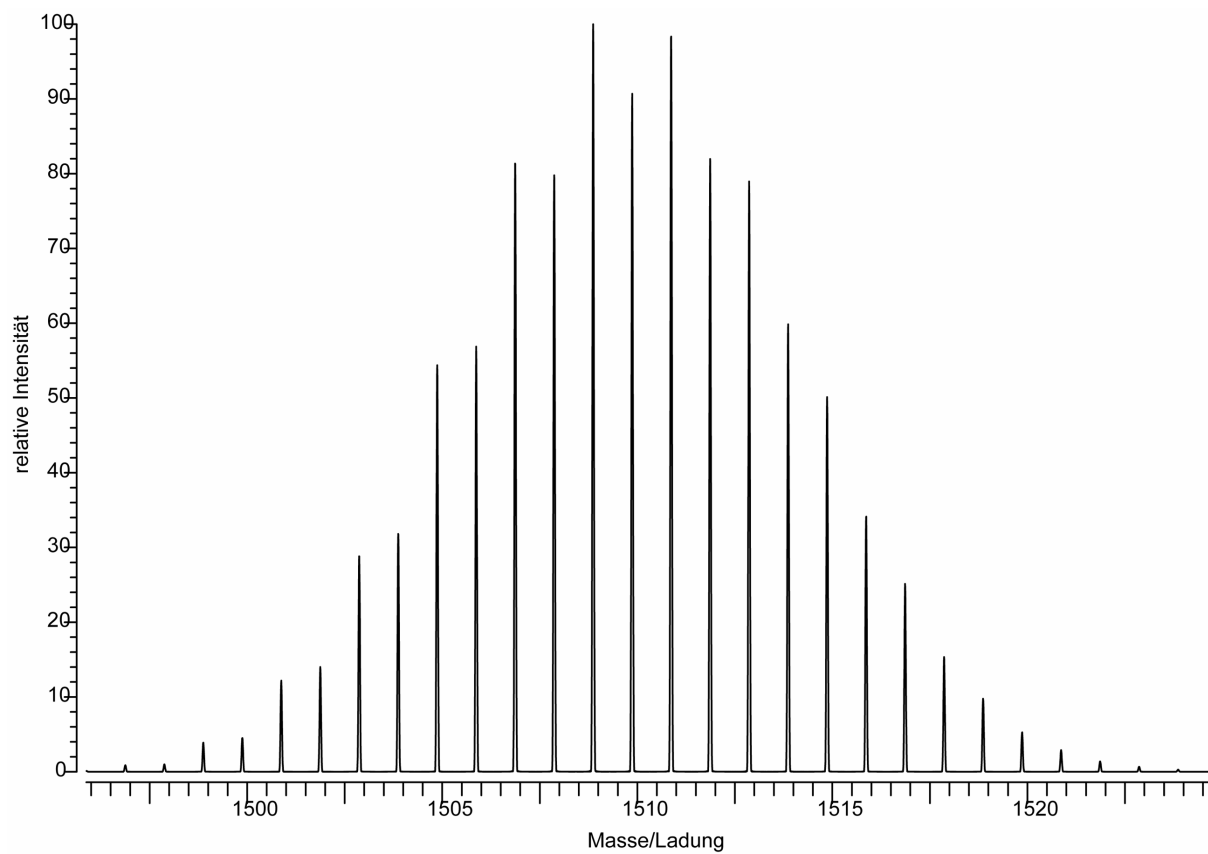


Abbildung 3.34 Theoretisches Massenspektrum eines möglichen Reaktionsproduktes aus GeBr mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$  in THF,  $\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{Ge}_5(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_5^-$ .

### 3.4 Quantenchemische Betrachtungen „nackter“ Metallatomcluster

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse entstanden in Zusammenarbeit mit F. Weigend (Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH).

Metalloide Cluster besitzen stets Metallatome, die ausschließlich an andere Metallatome gebunden sind („nackte“ Metallatome). Weitere Metallatome weisen neben den Metall-Metall-Bindungen auch Bindungen zu geeigneten Liganden auf, was dazu führt, dass die metalloiden Cluster in Lösung und im Kristall stabil sind. „Nackte“ Metallatomcluster, Metallatomcluster, die nur aus Metallatomen bestehen und keine stabilisierenden Liganden besitzen, sind nur in der Gasphase stabil.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung des metalloiden Clusters  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) stellte sich heraus, dass dieser bei Laserdesorptions-Ionisation vollständig zerstört wird. In der Gasphase konnten bei diesem Experiment verschiedene „nackte“ Gallium- und Gallium-Siliziumcluster nachgewiesen werden (siehe Kapitel 3.1). Ergänzend zu den bei den massenspektrometrischen Untersuchungen gemachten Beobachtungen werden im Folgenden einige quantenchemische Rechnungen zu solchen „nackten“ Metallatomclustern vorgestellt. Hierbei wird zwischen reinen Metallatomclustern, die nur Metallatome einer Atomsorte enthalten, und gemischten Metallatomclustern, die Metallatome mehrerer Atomsorten enthalten, unterschieden.

#### 3.4.1 Reine Gallium-, Aluminium- und Siliziumcluster

Die Intensität der beobachtbaren Signale im FT/ICR-Massenspektrum des metalloiden Clusters  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) nach Laserdesorptions-Ionisation korreliert mit der Häufigkeit der dem jeweiligen Signal zuzuordnenden Metallatomcluster in der Gasphase. Diese wiederum erlaubt Rückschlüsse auf die Stabilität des jeweiligen Metallatomclusters in der Gasphase, welche wie bereits in Kapitel 3.1 ausgeführt mit Hilfe des Jellium-Modells vorhergesagt werden kann.

In diesem Kapitel werden quantenchemische Rechnungen zu den beiden Metallatomclustern vorgestellt, die bei den in Kapitel 3.1 vorgestellten Experimenten die größte Häufigkeit aufwiesen. Diese sind der Galliumcluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) mit 40 Elektronen und Galliumcluster  $\text{Ga}_{23}^-$  (**1-3**) mit 70 Elektronen. Die quantenchemischen Rechnungen werden mit den

Vorhersagen aus dem einfachen Jellium-Modell verglichen. Ergänzend hierzu werden quantenchemische Rechnungen zu den entsprechenden neutralen Clustern sowie den analogen Aluminium- und Siliziumclustern vorgestellt. Es wird außerdem versucht, die reinen Gallium- und Aluminiumcluster innerhalb der großen Zahl strukturell charakterisierter metalloider Gallium- und Aluminiumcluster einzuordnen.

### **a) Die Galliumcluster $\text{Ga}_{13}^-$ und $\text{Ga}_{13}$ – Struktur, Eigenschaften und Vergleich mit metalloiden Galliumclustern**

Bei der Berechnung (DFT, BP86, SVP-Basis) des Galliumclusters  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) wurden die hochsymmetrischen Strukturen Ikosaeder, (abgeschnittenes) Dekaaeder, Kuboktaeder und Antikuboktaeder berücksichtigt. Diese sind in Abbildung 3.35 zusammen mit der Struktur des kristallographisch charakterisierten metalloiden Clusters  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) aufgeführt. Dabei zeigte sich, dass (**1-2**) im Grundzustand die Struktur eines (abgeschnittenen) Dekaeders ( $D_{5h}$ -Symmetrie) besitzt (Abbildung 3.35a). Das Dekaaeder ist außerdem die einzige Struktur, die ein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellte, dies ist weder für die anderen hochsymmetrischen noch für einige davon abgeleitete verzerrte Strukturen der Fall. Darüberhinaus ist die Gesamtenergie des Dekaeders etwa  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  geringer als diejenige des Antikuboktaeders, etwa  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  geringer als diejenige des Ikosaeders und etwa  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  geringer als diejenige des Kuboktaeders (vgl. Tabelle 3.4). Die Abstände des zentralen Galliumatoms zu den übrigen Galliumatomen betragen hier 275 pm bzw. 270 pm. Dies ist etwas kürzer als die Abstände innerhalb des Kerns aus 13 Galliumatomen in dem kristallographisch charakterisierten metalloiden Cluster  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) mit einer Struktur zwischen einem Ikosaeder und einem Kuboktaeder. Diese liegen zwischen 284 pm und 296 pm.

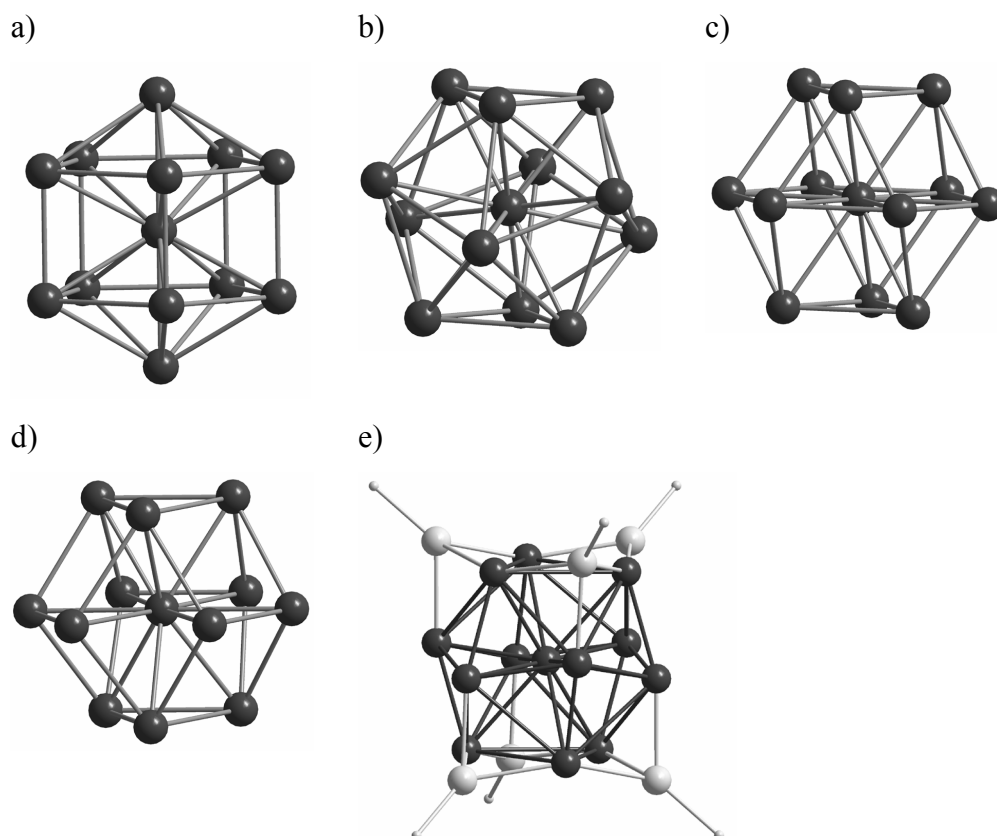


Abbildung 3.35 Die bei der Berechnung des Galliumclusters  $\text{Ga}_{13}^-$  (1-2) berücksichtigten Strukturen, a) (abgeschnittenes) Dekaeder, b) Ikosaeder, c) Kuboktaeder, d) Antikuboktaeder und e) die Struktur des metalloiden Clusters  $\text{Ga}_{10}\text{R}_6^-$  (1-1) (die 13 Galliumatome des Clusterkerns sind dunkelgrau markiert).

$\text{Ga}_{13}^-$ (1-2)	Symmetrie	$\Delta E$	d(Ga-Ga)	$\delta^{71}\text{Ga}$ (zentral)	vgl.
Dekaeder	$D_{5h}$	0	257...286	-510,5	Abbildung 3.35a)
Ikosaeder	$I_h$	34	267	-622.0	Abbildung 3.35b)
Kuboktader	$O_h$	121	275	-644.8	Abbildung 3.35c)
Antikuboktaeder	$D_{3h}$	22	260...284	-502.1	Abbildung 3.35d)
(1-1) (Experiment)			266...330	-134	Abbildung 3.35e)

Tabelle 3.4 Symmetrie, Gallium-Gallium-Abstände (in pm) und  $^{71}\text{Ga}$  NMR Verschiebungen des berechneten dekaedrischen, ikosaedrischen, kuboktaedrischen und antikuboktaedrischen  $\text{Ga}_{13}^-$  (1-2) sowie die experimentell bestimmten Daten für (1-1).  $\Delta E$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ist die Energie des Clusters in der jeweiligen Struktur relativ zum Grundzustand.

Der anionische Galliumcluster (**1-2**) besitzt 40 Elektronen. Damit weist er nach dem Jellium-Modell (vgl. Exkurs zum Jellium-Modell in Kapitel 3.2) eine abgeschlossene elektronische Schale auf und ist daher besonders stabil. In der Tat stimmt die Reihenfolge der Molekülorbitale des Anions (**1-2**) wie sie sich aus den DFT-Rechnungen ergeben, mit der nach dem Jellium-Modell zu erwartenden Abfolge der Molekülorbitale überein (vgl. Abbildung 3.36).

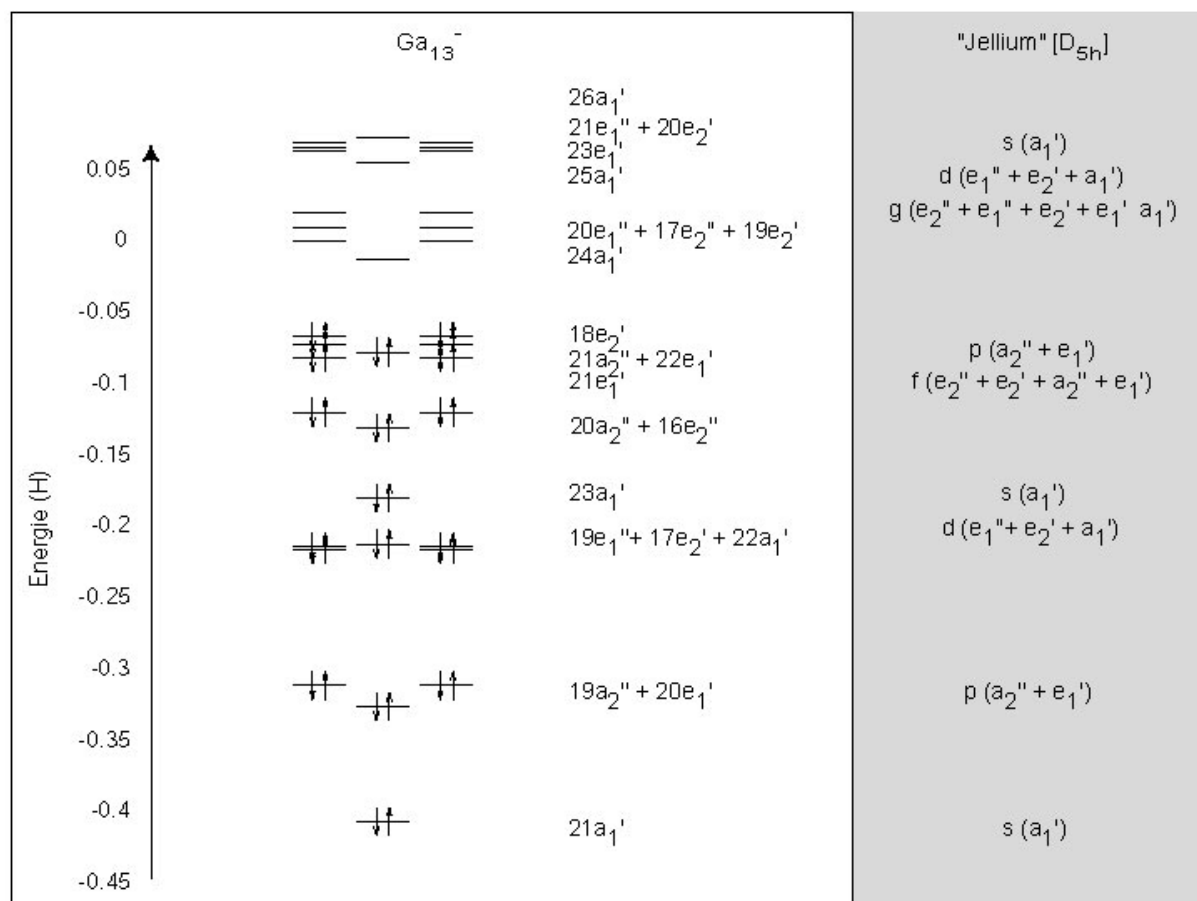


Abbildung 3.36 Molekülorbitale des (dekaedrischen) Galliumclusters  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) und die nach dem Jellium-Modell zu erwartende Molekülorbitalabfolge.

Während für den anionischen Galliumcluster (**1-2**) keinerlei Daten aus der Literatur bekannt sind, kann die hier für den entsprechenden neutralen Galliumcluster  $\text{Ga}_{13}$  (**4-1**) berechnete Struktur mit Literaturdaten verglichen werden (z. B. <sup>[59]</sup>). Der neutrale Galliumcluster mit der geringsten Energie besitzt ebenfalls die Struktur eines (abgeschnittenen) Dekaeders, das jedoch leicht *Jahn-Teller*-verzerrt ist (vgl. Tabelle 3.5). Das verzerrte Ikosaeder und das verzerrte Kuboktaeder sind demgegenüber um etwa  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger begünstigt (um etwa  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  in <sup>[59]</sup>). Wie beim Anion, so ergeben auch

hier die Rechnungen, dass das Dekaeder die einzige Struktur ist, die ein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt.

Die (vertikale) Elektronenaffinität des neutralen Galliumclusters  $\text{Ga}_{13}$  (**4-1**) beträgt etwa  $-350 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das Dekaeder und das Ikosaeder und etwa  $-290 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das Kuboktaeder ( $-350 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $-340 \text{ kJ mol}^{-1}$  in <sup>[59]</sup>). Die Elektronenaffinität von (**4-1**) ist also in etwa genauso groß wie diejenige eines Fluoratoms mit  $-346,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[127]</sup> Im Vergleich dazu beträgt die Elektronenaffinität eines einzelnen Galliumatoms nur  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der neutrale Cluster zeigt also eine starke Tendenz dazu, Elektronen anzuziehen. Dies ist konsistent mit der Tendenz der Elemente der 13. Gruppe, stabile *Zintl*-Anionen zu bilden (z. B. <sup>[113]</sup>).

$\text{Ga}_{13}$ ( <b>4-1</b> )	Symmetrie	$\Delta E$	d(Ga-Ga)	$\delta^{71}\text{Ga}$ (zentral)	EA
(verzerrtes) Dekaeder	$C_{2v}$	0	275...278	-454.6	-346
(verzerrtes) Ikosaeder	$C_3$	36	270...294	-577.8	-346
(verzerrtes) Kuboktaeder	$D_{3d}$	86	275...277	-620.8	-292

Tabelle 3.5 Symmetrie, Gallium-Gallium-Abstände (in pm),  $^{71}\text{Ga}$  NMR Verschiebungen und (vertikale) Elektronenaffinitäten (EA in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) des berechneten (verzerrt) dekaedrischen, (verzerrt) ikosaedrischen und (verzerrt) kuboktaedrischen neutralen Galliumclusters  $\text{Ga}_{13}$  (**4-1**).  $\Delta E$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) ist die Energie des Clusters in der jeweiligen Struktur relativ zum Grundzustand.

In Abbildung 3.37 ist das berechnete Volumen pro Galliumatom der zentralen  $\text{Ga}_{13}$ - bzw.  $\text{Ga}_{12}$ -Einheit einiger kristallographisch charakterisierter metalloider Cluster sowie der Elementmodifikationen aufgeführt, die eine solche Gruppe aufweisen. Das Volumen wurde nach der IPCM Methode bestimmt. Die zum Vergleich herangezogenen Cluster sind die neutralen Cluster  $\text{Ga}_{22}\text{R}_8$  ( $\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**4-1a**)<sup>[49]</sup>,  $\text{R} = \text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$  (**4-1b**)<sup>[128]</sup>  $\text{R} = \text{Si}^t\text{Bu}_3$  (**4-1c**)<sup>[129]</sup> und  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{12}$  ( $\text{R} = \text{P}^t\text{Bu}_2$ ) (**4-2**)<sup>[130]</sup> sowie die anionischen Cluster  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}^{2-}$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) (**4-3**)<sup>[131]</sup> und  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{Br}_{11}^{3-}$  bzw.  $\text{Ga}_{22}\text{R}_{10}\text{Br}_{12}^{2-}$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ )(**1-7**)<sup>[68]</sup>, außerdem die Galliumcluster  $\text{Ga}_{51}\text{R}_{14}\text{Br}_6^{3-}$  (**4-4**)<sup>[132]</sup> und  $\text{Ga}_{24}\text{Br}_{22}$  (**1-6**)<sup>[65]</sup>.

Wie bereits in Kapitel 3.1 ausgeführt, so ist der reine Cluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) kleiner als die entsprechenden 13 Galliumatome im z.B. metalloiden Cluster (**1-1**). Es scheint außerdem ein gewisser Zusammenhang zwischen der mittleren Oxidationsstufe der Galliumatome in den metalloiden Clustern und dem von ihnen eingenommenen Volumen zu bestehen. Beträgt die mittlere Oxidationszahl außerdem mehr als 0,5, so scheint ein  $\text{Ga}_{12}$ -Polyeder als Clusterkern einem solchen aus 13 Galliumatomen vorgezogen zu sein.

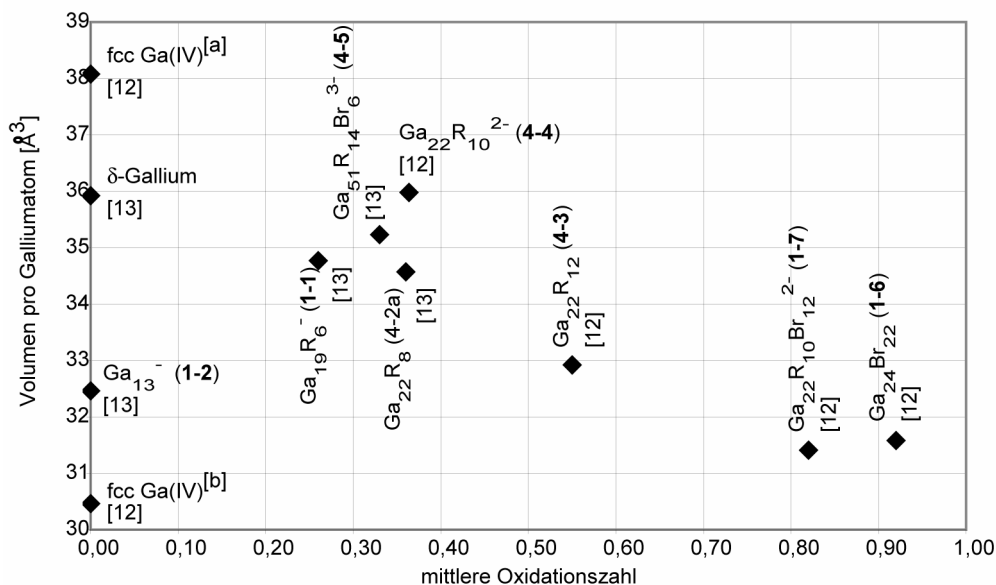


Abbildung 3.37 Berechnetes Volumen (in  $\text{\AA}^3$ ) pro Galliumatom der zentralen Galliumeinheit verschiedener kristallographisch charakterisierter metalloider Galliumcluster bzw. Elementmodifikationen sowie der berechneten reinen Galliumcluster, in eckigen Klammern die Anzahl der Atome, aus denen sich die zentrale Galliumeinheit zusammensetzt, [a]: Volumen des  $\text{Ga}_{13}$ -Kerns auf Normaldruck extrapoliert, [b]: Volumen des  $\text{Ga}_{13}$ -Kerns berechnet aus den Gitterkonstanten bei 68 GPa.

### b) Die Galliumcluster $\text{Ga}_{23}^-$ und $\text{Ga}_{23}$ – Struktur, Eigenschaften und Vergleich mit metalloiden Galliumclustern

Die intensivsten Signale in den in Kapitel 3.1 vorgestellten massenspektrometrischen Experimenten werden neben dem anionischen Galliumcluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) dem Galliumcluster  $\text{Ga}_{23}^-$  (**1-3**) zugeordnet. Dieser Cluster liegt also ebenfalls mit einer großen Häufigkeit in der Gasphase vor, weshalb seine Struktur neben der des Galliumclusters  $\text{Ga}_{13}^-$  genauer untersucht wurde.

Abbildung 3.38 zeigt eine Auswahl der bei der Berechnung (DFT, BP86, TZVP-Basis) des reinen Galliumclusters  $\text{Ga}_{23}^-$  (**1-3**) berücksichtigten Strukturen. Neben dem Dekaaeder (Abbildung 3.38a) handelt es sich hierbei um eine von diesem abgeleitete Struktur in  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abbildung 3.38b)<sup>[133]</sup>, um eine vom Ikosaeder abgeleitete Struktur in  $D_{5d}$ -Symmetrie (Abbildung 3.38c)<sup>[133]</sup> und um einige der Cambridge-Datenbank zur Berechnung von Clustern entnommenen Strukturen.<sup>[134]</sup> Diese sind eine von der Struktur des *Lennard-Jones*-Clusters für Edelgascluster abgeleitete Struktur in  $C_s$ -Symmetrie (Abbildung 3.38d)<sup>[135]</sup>, eine für Argocluster optimierte Struktur in  $D_{3h}$ -Symmetrie<sup>[136]</sup> und die Struktur eines *Sutton-Chen* Clusters (ursprünglich für Nickel- und Kupfercluster optimiert) mit  $C_2$ -Symmetrie.<sup>[137]</sup> Weitere bei der Berechnung des Galliumclusters (**1-3**) berücksichtigte Strukturen, die vorwiegend ebenfalls der Cambridge Datenbank zur Berechnung von Clustern entstammen, besaßen eine signifikant höhere Gesamtenergie und sind daher hier nicht aufgeführt. Die Gesamtenergie der in Abbildung 3.38 aufgeführten Strukturen war insgesamt nahezu gleich, das Dekaaeder stellte jedoch diejenige Struktur mit der geringsten Gesamtenergie dar, sie lag  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  unter derjenigen des *Sutton-Chen*-Clusters mit einer  $C_2$ -Symmetrie. Alle in Abbildung 3.38 aufgeführten Strukturen stellten Minima auf der Energiehyperfläche dar.

Wie der anionische Cluster  $\text{Ga}_{13}^-$  (**1-2**) ist der Galliumcluster  $\text{Ga}_{23}^-$  (**1-3**) nach dem Jellium-Modell besonders stabil, da er mit 70 Elektronen eine abgeschlossene Schale besitzt. Die Abfolge der Molekülorbitale wie sie sich aus den DFT-Rechnungen ergeben zeigt hier aber, dass bei einem so großen Metallatomcluster die Gültigkeit dieses einfachen Modells nicht mehr gegeben ist (vgl. Abbildung 3.39).



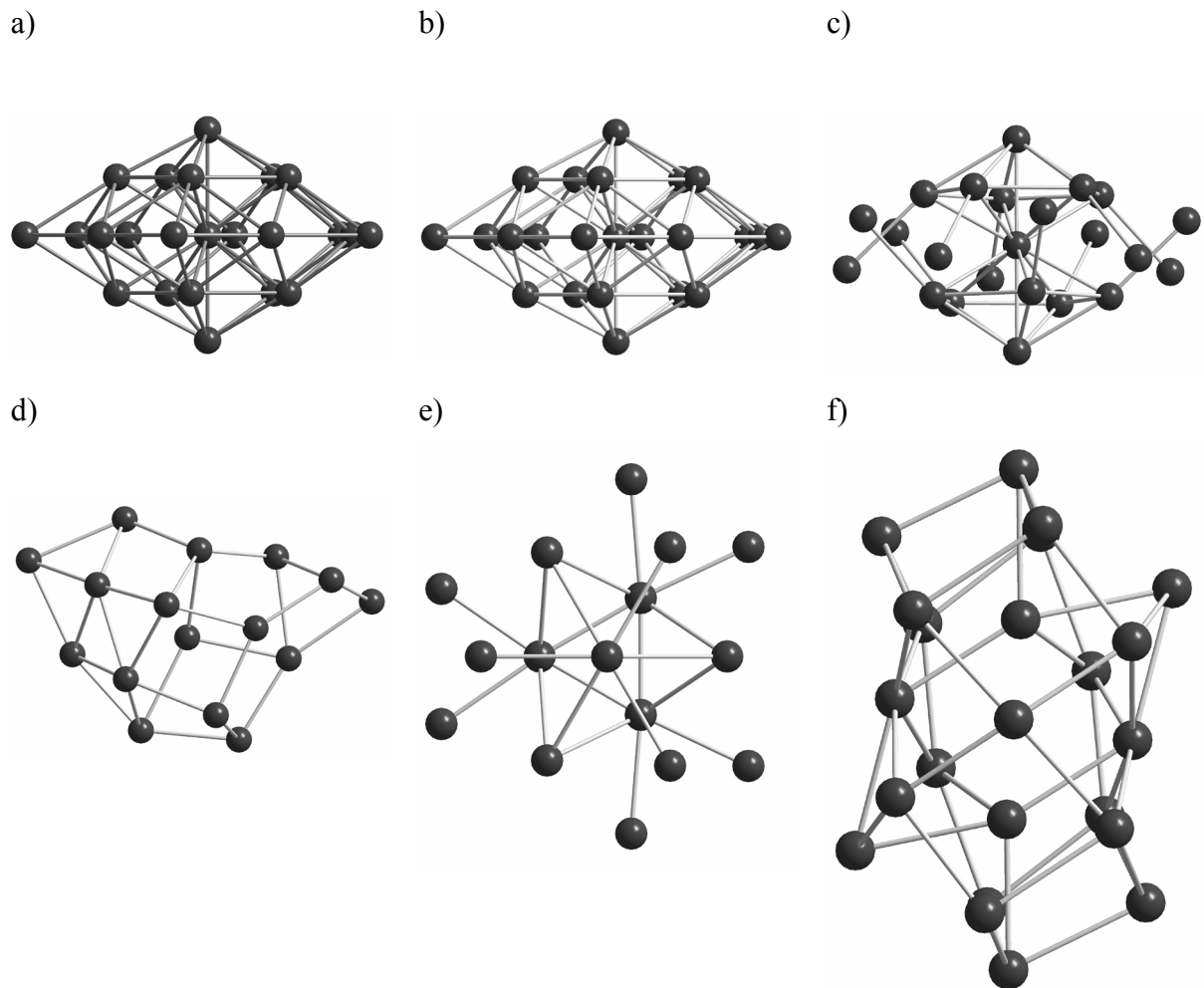


Abbildung 3.38 Eine Auswahl der bei der Berechnung des Galliumclusters  $\text{Ga}_{23}^-$  (1-3) berücksichtigten Strukturen, a) das Dekaeder ( $D_{5h}$ -Symmetrie), b) eine von diesem abgeleitete Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie<sup>[133]</sup>, c) eine vom Ikosaeder abgeleitete Struktur ( $D_{5d}$ -Symmetrie)<sup>[133]</sup>, d) eine von der Struktur des *Lennard-Jones*-Clusters abgeleitete Struktur ( $C_s$ -Symmetrie),<sup>[135]</sup> e) eine für Argon-Cluster optimierte Struktur ( $D_{3h}$ -Symmetrie)<sup>[136]</sup> und f) die Struktur eines *Sutton-Chen*-Clusters ( $C_2$ -Symmetrie)<sup>[137]</sup> (letztere aus der Cambridge Datenband für Cluster<sup>[134]</sup>).

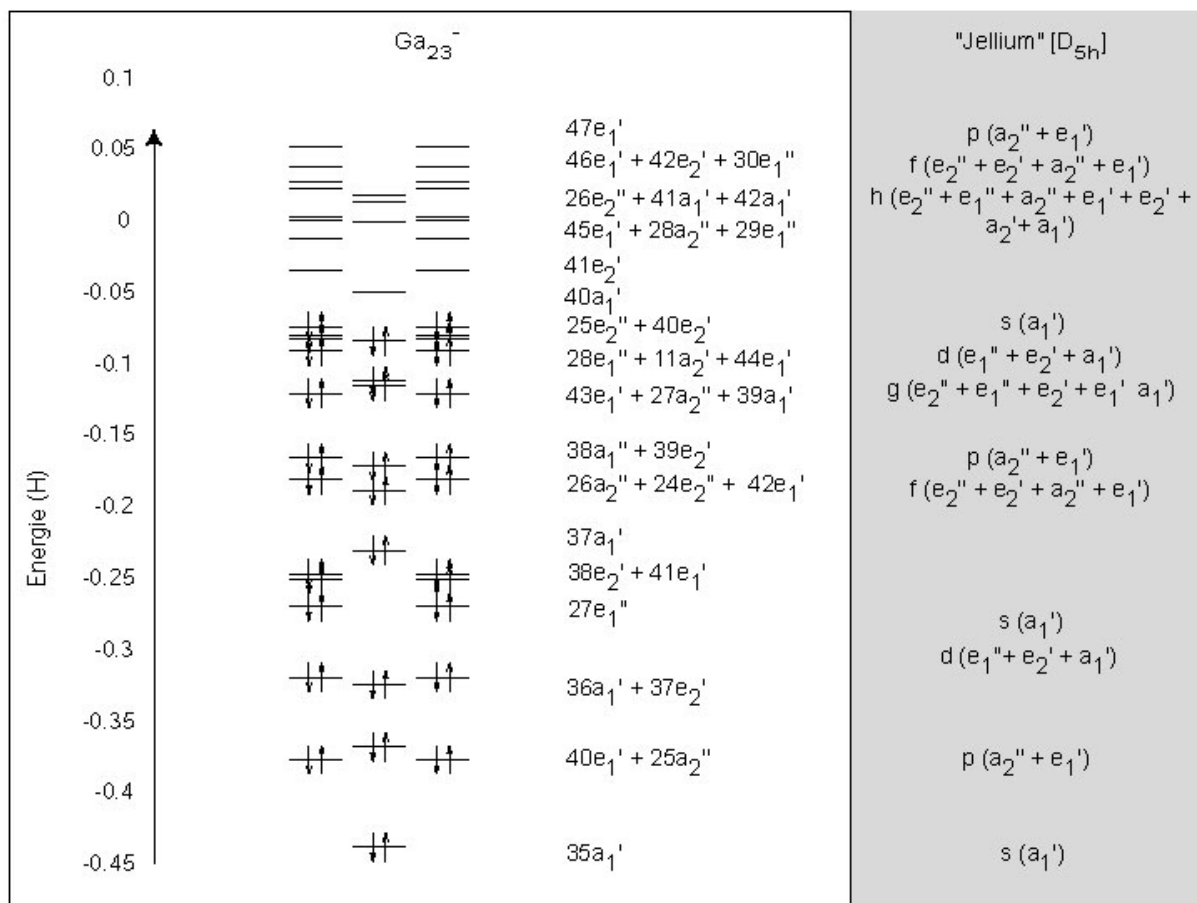


Abbildung 3.39 Molekülorbitale des (dekaedrischen) Galliumclusters  $\text{Ga}_{23}^-$  (1-3) und die nach dem Jellium-Modell zu erwartende Molekülorbitalabfolge.

Der neutrale Galliumcluster  $\text{Ga}_{23}$  (4-10) besitzt nach Rechnungen ebenfalls die Struktur eines Dekaeders, der aber *Jahn-Teller*-verzerrt ist. Seine (vertikale) Elektronenaffinität beträgt  $-194 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Das Volumen der zentralen  $\text{Ga}_{13}$ -Einheit des reinen Galliumclusters  $\text{Ga}_{23}^-$  (1-3) liegt zwischen demjenigen des reinen Galliumclusters  $\text{Ga}_{13}^-$  (1-2) und der entsprechenden Einheit in  $\delta$ -Gallium.

### c) Die Aluminium- und Siliziumcluster $\text{Al}_{13}^-$ , $\text{Al}_{13}$ , $\text{Al}_{23}^-$ , $\text{Al}_{23}$ , $\text{Si}_{13}^-$ , $\text{Si}_{13}$ , $\text{Si}_{23}^-$ und $\text{Si}_{23}$ – Struktur, Eigenschaften und Vergleich mit den entsprechenden Galliumclustern

Zur Berechnung der reinen Aluminium- und Siliziumcluster  $\text{Al}_{13}$  (4-11),  $\text{Al}_{23}$  (4-12),  $\text{Si}_{13}$  (4-13) und  $\text{Si}_{23}$  (4-14) sowie der entsprechenden anionischen Cluster  $\text{Al}_{13}^-$  (4-15),  $\text{Al}_{23}^-$  (4-16),  $\text{Si}_{13}^-$  (4-17) und  $\text{Si}_{23}^-$  (4-18) wurden die gleichen Strukturen herangezogen, wie zur

Berechnung der Galliumcluster (1-2) und (1-3). In Abbildung 3.40 sind die gefundenen Minimumsstrukturen der Cluster (4-11) bis (4-18) aufgeführt. Im Falle der Aluminiumcluster stimmen die gefundenen Strukturen mit den aus der Literatur bekannten (z. B: <sup>[133]</sup>) überein.

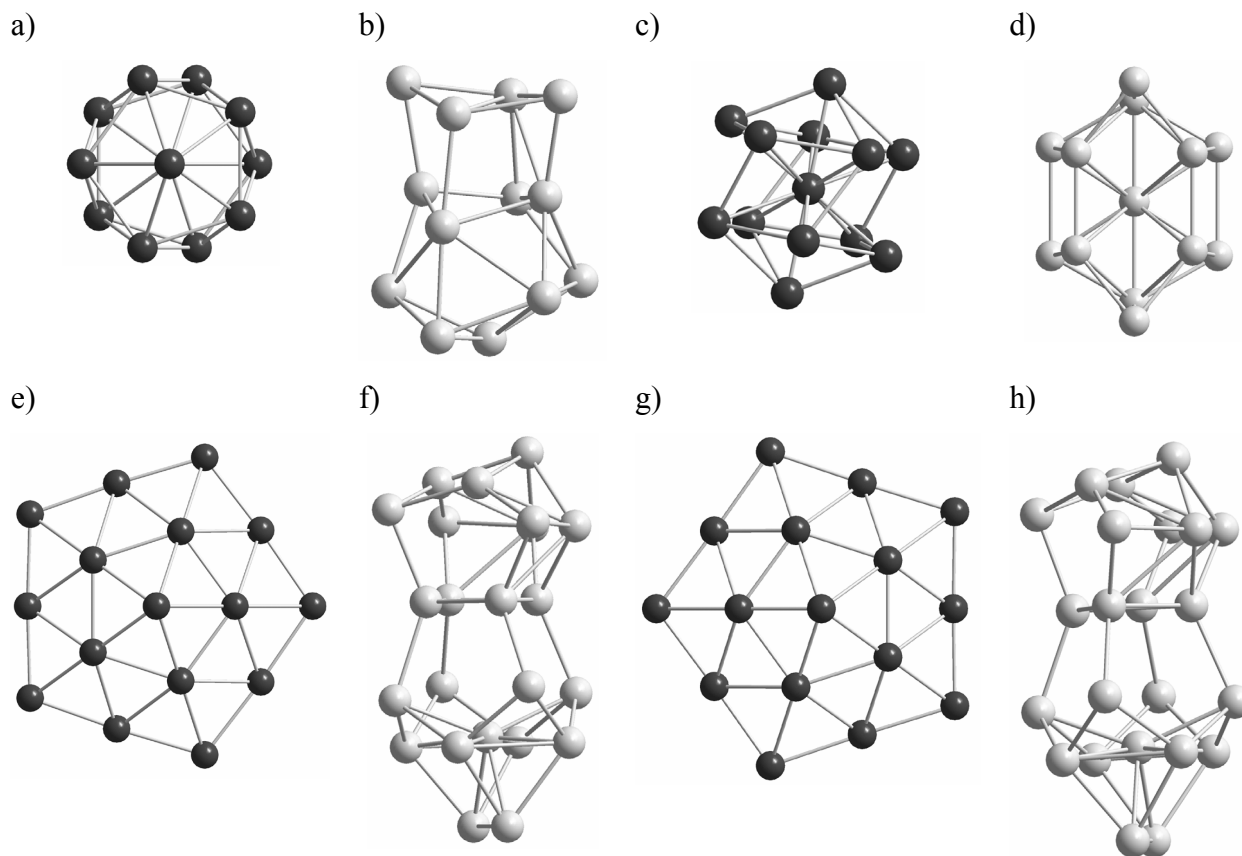


Abbildung 3.40 Optimierte Strukturen der reinen Aluminium- und Siliziumcluster, a)  $\text{Al}_{13}^-$  (4-15), b)  $\text{Si}_{13}^-$  (4-17), c)  $\text{Al}_{13}$  (4-11), d)  $\text{Si}_{13}$  (4-113), e)  $\text{Al}_{23}^-$  (4-16), f)  $\text{Si}_{23}^-$  (4-18), g)  $\text{Al}_{23}$  (4-12), h)  $\text{Si}_{23}$  (4-14).

Während die Galliumcluster dekaedrische Strukturen bevorzugen, zieht der Aluminiumcluster  $\text{Al}_{13}^-$  (4-12) ein Ikosaeder vor. Die reinen Aluminiumcluster mit 23 Atomen  $\text{Al}_{23}^-$  (4-13) und  $\text{Al}_{23}$  (4-9) weisen die gleiche Struktur auf, wie die entsprechenden Galliumcluster, ein hochsymmetrisches Dekaaeder. Die Siliziumcluster hingegen besitzen allesamt mehr oder weniger verzerrte Strukturen.

Wird analog zum Vergleich der reinen Galliumcluster mit metalloiden Galliumclustern der Versuch unternommen, das Volumen der zentralen Einheit aus 12 oder 13 Atomen in metalloiden Aluminiumcluster einzuordnen (siehe Tabelle 3.6), so stellt sich heraus, dass es hier nur drei Beispiele gibt, in denen der metalloide Cluster eine zentrale Aluminiumeinheit aus zwölf oder 13 „nackten“ Aluminiumatomen besitzt. Dieses sind die metalloiden Cluster

$\text{Al}_{22}(\text{Cl}_2)_{10}$  (**1-5**),  $\text{Al}_{69}\text{R}_{18}^{3-}$  (**4-6**) und  $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$  (**4-7**) ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ). Weitere metalloide Aluminiumcluster, in denen zwar eine zentrale Einheit aus zwölf Aluminiumatomen vorkommt, die aber nicht als „nackt“ charakterisiert werden können, sind  $\text{Al}_{20}\text{Cp}^*_8\text{X}_{10}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (**4-8**) und  $\text{Al}_{12}\text{R}_8^-$  ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) (**4-9**). Es stellt sich heraus, dass hier kein Zusammenhang zwischen der mittleren Oxidationszahl und dem berechneten Volumen der zentralen Aluminiumeinheit aus zwölf oder 13 Aluminiumatomen besteht (siehe Tabelle 3.6, eine Übersicht über die aufgeführten Aluminiumcluster befindet sich z. B. in <sup>[53]</sup>).

Verbindung	Mittlere Oxidationszahl	Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	Volumen pro Aluminiumatom [ $\text{\AA}^3$ ]
$\text{Al}_{20}\text{Cp}^*_8\text{X}_{10}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ( <b>4-8</b> ) [12]	0,90	421	35
$\text{Al}_{69}\text{R}_{18}^{3-}$ ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) ( <b>4-6</b> ) [13]	0,30	461	35
$\text{Al}_{12}\text{R}_8^-$ ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) ( <b>4-9</b> ) [12]	0,75	426	35
$\text{Al}_{22}(\text{Cl}_2)_{10}$ ( <b>1-5</b> ) [12]	0,91	437	36
$\text{Al}_{77}\text{R}_{20}^{2-}$ ( $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) ( <b>4-7</b> ) [13]	0,29	485	37

Tabelle 3.6 Berechnetes Volumen (in  $\text{\AA}^3$ ) und Volumen pro Aluminiumatom der zentralen Aluminiumeinheit verschiedener kristallographisch charakterisierter metalloider Aluminiumcluster, in eckigen Klammern die Anzahl der Atome, aus denen sich die zentrale Aluminiumeinheit zusammensetzt.

Die Volumina der metalloiden Aluminiumcluster müssen vielmehr mit Hilfe der mittleren Koordinationszahl diskutiert werden, wobei eine Erhöhung der Koordinationszahl zu einer größeren Dichte führt.<sup>[138]</sup> Das Volumen pro Aluminiumatom der Einheit aus 13 Aluminiumatomen in den reinen Aluminiumclustern (**4-15**) und (**4-16**) ist kleiner, dasjenige im Metall ist größer als dasjenige der betrachteten metalloiden Cluster.

Detaillierte Informationen zu den optimierten Strukturen der reinen Gallium-, Aluminium- und Siliziumcluster befinden sich im Anhang. Insgesamt sollen die Strukturen der hier vorgestellten reinen Cluster helfen, die im nächsten Kapitel vorgestellten gemischten Gallium-Silizium- und Aluminium-Siliziumcluster besser einordnen zu können.

### 3.4.2 Binäre Gallium-Silizium- und Aluminium-Siliziumcluster

Das FT/ICR-Massenspektrum des metalloiden Cluster  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ) (**1-1**) nach Laserdesorptions-Ionisation zeigt, dass in der Gasphase nicht nur reine Galliumcluster vorliegen, sondern auch gemischte Gallium-Siliziumcluster. Normalerweise ist das Signal von Metallatomclustern mit einer geraden Anzahl von Elektronen stets intensiver als die Signale der benachbarten Metallatomcluster mit einer ungeraden Zahl von Elektronen. Einzige Ausnahme hierbei stellt der gemischte Gallium-Siliziumcluster  $\text{Ga}_{12}\text{Si}^-$  (**1-4**) dar, der zwar eine ungerade Anzahl von Elektronen beisiszt, aber in der Reihe der gemischten Gallium-Siliziumcluster mit einem Siliziumatom die größte Häufigkeit besitzt. Ausgehend hiervon werden in diesem Abschnitt gemischte Gallium-Siliziumcluster betrachtet und prinzipielle Überlegungen zu deren Stabilität angestellt. Ergänzt werden diese Untersuchungen durch den Vergleich mit den entsprechenden Clustern des leichteren Homologen Aluminium.

#### a) Die Gallium-Siliziumcluster $\text{Ga}_{12}\text{Si}^-$ und $\text{Ga}_{12}\text{Si}$ – Struktur und Eigenschaften

Die bei der Berechnung (DFT, BP86, SVP-Basis) des Gallium-Siliziumclusters  $\text{Ga}_{12}\text{Si}^-$  (**1-4**) berücksichtigten Strukturen wurden von den hochsymmetrischen Strukturen abgeleitet, die bei der Berechnung des reinen Galliumclusters (**1-2**) verwendet wurden. In diesen wurde nacheinander jeweils auf allen nicht symmetrieäquivalenten Lagen ein Galliumatom durch ein Siliziumatom ersetzt und die resultierende Struktur optimiert. Abbildung 3.41 zeigt für jede der hochsymmetrischen Ausgangsstrukturen Ikosaeder, (abgeschnittenes) Dekaaeder, Kuboktaeder und Antikuboktaeder jeweils die Struktur eines Gallium-Siliziumclusters  $\text{Ga}_{12}\text{Si}^-$  (**1-4**), in dem sich das Siliziumatom in der Mitte befindet und eine solche, in der sich das Siliziumatom außen befindet. Dabei stellte sich heraus, dass (**1-4**) im Grundzustand die Struktur eines (abgeschnittenen) Dekaeders ( $D_{5h}$ -Symmetrie) besitzt, wobei sich das Siliziumatom im Clusterinnern befindet (Abbildung 3.41a).

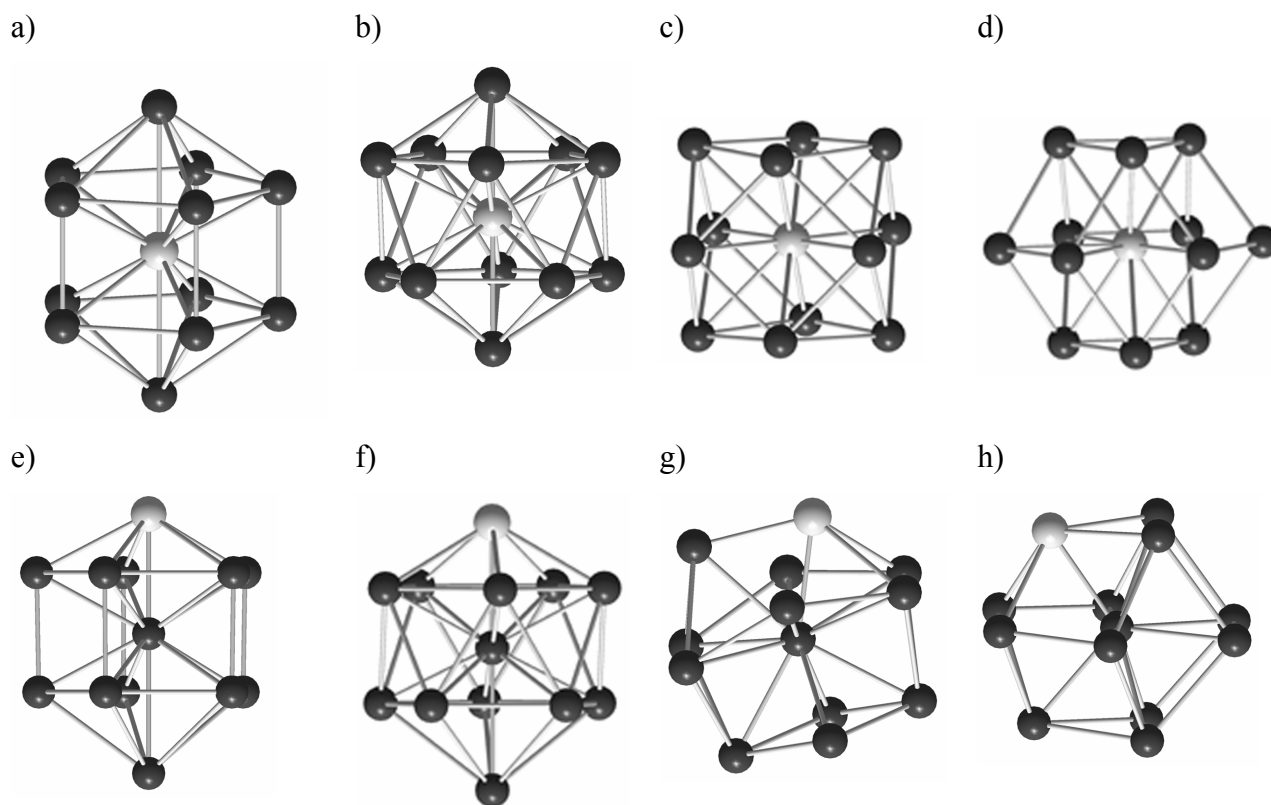


Abbildung 3.41 Eine Auswahl der bei der Berechnung des binären Gallium-Siliziumclusters  $\text{Ga}_{12}\text{Si}^-$  (**1-4**) berücksichtigten Strukturen, a) das Dekaeder ( $D_{5h}$ -Symmetrie), b) das verzerrte Ikosaeder ( $D_{5d}$ -Symmetrie), c) das verzerrte Kuboktaeder ( $D_{4h}$ -Symmetrie), d) das verzerrte Antikuboktaeder ( $C_{2v}$ -Symmetrie) (Siliziumatom in der Mitte des Clusters), e) das verzerrte Dekader ( $C_{5v}$ -Symmetrie), e) das verzerrte Ikosaeder ( $C_{5v}$ -Symmetrie), c) das verzerrte Kuboktaeder ( $C_s$ -Symmetrie), d) das verzerrte Antikuboktaeder ( $C_{5v}$ -Symmetrie) (Siliziumatom am Rande des Clusters).

Die Gesamtenergie des Dekaeders, in welchem sich das Siliziumatom in der Mitte befindet, ist zwischen  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger als diejenige der anderen Strukturen, insbesondere ist die Gesamtenergie immer höher, wenn sich das Siliziumatom nicht in der Mitte des Clusters befindet (vgl. Tabelle 3.7). In Tabelle 3.8 sind die bei Berechnung des entsprechenden neutralen Gallium-Siliziumclusters  $\text{Ga}_{12}\text{Si}$  (**4-19**) berücksichtigten Strukturen sowie die jeweiligen Elektronenaffinitäten (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) aufgeführt, demnach beträgt die Elektronenaffinität des neutralen Gallium-Siliziumclusters  $\text{Ga}_{12}\text{Si}$  (**4-19**) etwa  $-220 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies ist sehr viel weniger als in dem reinen Galliumcluster  $\text{Ga}_{13}$  (**4-1**) ( $-345 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) aber in etwa genauso viel wie im reinen Siliziumcluster  $\text{Si}_{13}$  (**4-13**) ( $-210 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

<b>Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup> (1-4)</b>	Siliziumatom in der Mitte			Siliziumatom am Rand		
	Symmetrie	ΔE	Abbildung	Symmetrie	ΔE	Abbildung
Dekaeder	<i>D</i> <sub>5h</sub>	0	3.41a)	<i>C</i> <sub>5v</sub>	62	3.41e)
Verzerrtes Ikosaeder	<i>D</i> <sub>5d</sub>	45	3.41b)	<i>C</i> <sub>5v</sub>	84	3.41f)
Verzerrtes Kuboktaeder	<i>D</i> <sub>4h</sub>	150	3.41c)	<i>C</i> <sub>s</sub>	64	3.41g)
Verzerrtes Antikuboktaeder	<i>C</i> <sub>2v</sub>	30	3.41d)	<i>C</i> <sub>s</sub>	82	3.41h)

Tabelle 3.7 Symmetrie des berechneten dekaedrischen, (verzerrt) ikosaedrischen und (verzerrt) kuboktaedrischen und (verzerrt) antikuboktaedrischen Gallium-Siliziumclusters Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup> (1-4). ΔE (in kJ mol<sup>-1</sup>) ist die Energie des Clusters in der jeweiligen Struktur relativ zum Grundzustand.

<b>Ga<sub>12</sub>Si (4-19)</b>	Siliziumatom in der Mitte			Siliziumatom am Rand		
	Symmetrie	ΔE	EA	Symmetrie	ΔE	EA
Verzerrtes Dekaeder	<i>D</i> <sub>5h</sub>	0	-218	<i>C</i> <sub>5v</sub>	81	-237
Verzerrtes Ikosaeder	<i>I</i>	36	-209	<i>C</i> <sub>5v</sub>	94	-228
Verzerrtes Kuboktaeder	<i>O</i> <sub>h</sub>	134	-297	<i>C</i> <sub>2v</sub>	116	-270
Verzerrtes Antikuboktaeder	<i>D</i> <sub>3h</sub>	25	-213	<i>C</i> <sub>s</sub>	91	-227

Tabelle 3.8 Symmetrie und (vertikale) Elektronenaffinitäten (EA in kJ mol<sup>-1</sup>) des berechneten (verzerrt) dekaedrischen, (verzerrt) ikosaedrischen und (verzerrt) kuboktaedrischen und (verzerrt) antikuboktaedrischen neutralen Gallium-Siliziumclusters Ga<sub>12</sub>Si (4-19). ΔE (in kJ mol<sup>-1</sup>) ist die Energie des Clusters in der jeweiligen Struktur relativ zum Grundzustand.

Das Signal, das dem Gallium-Siliziumcluster (1-4) im Massenspektrum des metalloiden Clusters (1-1) zugeordnet wurde, war ungewöhnlich intensiv, entsprechend ist die Häufigkeit dieses Clusterions in der Gasphase verhältnismäßig groß, das Gallium-Siliziumclusterion Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup> (1-4) sollte also besonders stabil sein. Der Versuch, diese Stabilität mit Hilfe des einfachen Jellium-Modells zu erklären, ist aber problematisch, da der gemischte Gallium-Siliziumcluster (1-4) 41 Elektronen besitzt.

Ein genauer Blick auf die Abfolge der Molekülorbitale, wie sie sich aus den DFT-Rechnungen ergeben (Abbildung 3.42), zeigt, dass verglichen mit den Verhältnissen im reinen Metallatomcluster Ga<sub>13</sub><sup>-</sup> (1-2) die s-Orbitale in ihrer Energie jedoch deutlich abgesenkt sind. Einem Erklärungsansatz von Bowen *et al.* [10, 58] für den gemischten Aluminium-

Kupfercluster  $\text{Al}_3\text{Cu}^-$  folgend, der ebenfalls 41 Elektronen aufweist, führt dies dazu, dass der Cluster mit 42 Elektronen eine stabile elektronische Konfiguration erhalten würde und mit 41 Elektronen eine stabile, halb besetzte Schale besitzt. Als Ursache für die energetische Absenkung der s-Orbitale im  $\text{Al}_3\text{Cu}^-$  ist die hohe positive Ladungsdichte des Zentralatoms anzusehen.<sup>[10, 58]</sup> Da die Ionisierungsenergien von Silizium und Gallium ( $750 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $580 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) mit denjenigen von Kupfer und Aluminium ( $740 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $580 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) vergleichbar sind, kann als Ursache für die energetische Absenkung der s-Orbitale im Gallium-Siliziumcluster (**1-4**) die gleiche Erklärung herangezogen werden.

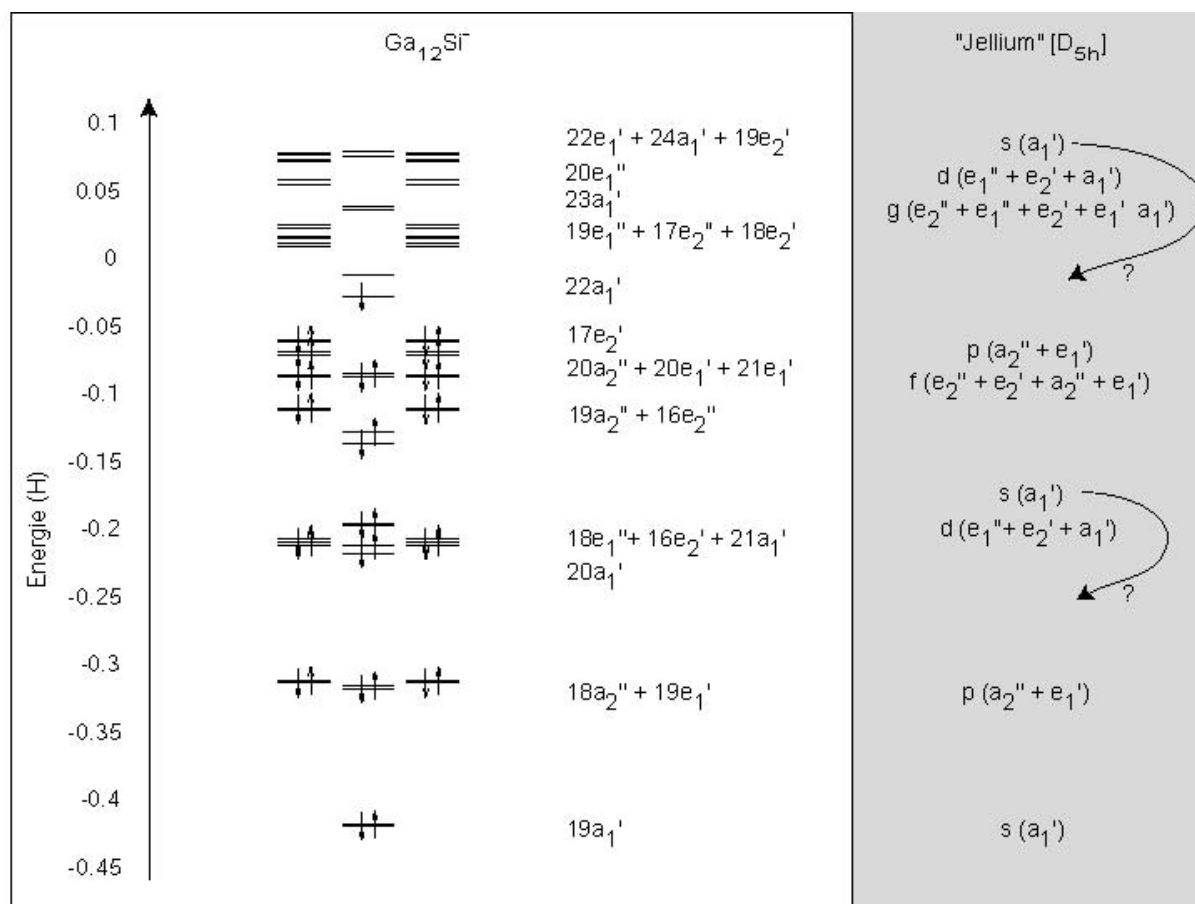


Abbildung 3.42 Molekülorbitale des (dekaedrischen) Gallium-Siliziumclusters  $\text{Ga}_{12}\text{Si}^-$  (**1-4**) und die nach dem Jellium-Modell zu erwartende Molekülorbitalabfolge.



**b) Die binären Gallium-Siliziumcluster  $\text{Ga}_{13-x}\text{Si}_x^-$  ( $x = 2, 3$ ),  $\text{Ga}_{13-x}\text{Si}_x$  ( $x = 2, 3, 12$ ),  $\text{Ga}_{23-x}\text{Si}_x^-$  ( $x = 1, 2$ ) und  $\text{Ga}_{23-x}\text{Si}_x$  ( $x = 1, 2$ )**

Die für den anionischen Gallium-Siliziumcluster (1-4) und sein neutrales Analogon (4-19) gewählte Methode, die optimale Position des Siliziumatoms innerhalb des gemischten Clusters zu finden, nämlich durch Berechnen sämtlicher Möglichkeiten, mag für vergleichsweise kleine und hochsymmetrische gemischte Cluster der Zusammensetzung  $M_xM'_n$  noch praktikabel sein. Für einen beliebigen Cluster  $M_x$  aber beträgt die Anzahl der Möglichkeiten, eine bestimmte Anzahl  $n$  von Atomen durch Fremdatome zu ersetzen (also

für  $M_{x-n}M'_n$ )  $\binom{x}{n} = \frac{x!}{(x-n)!n!}$ . Obwohl sich diese Zahl unter Berücksichtigung

symmetrieäquivalenter Positionen stark reduzieren kann, ist sie zu groß, um noch handhabbar zu sein. Für die übrigen in diesem Kapitel vorgestellten gemischten Cluster wurde daher nach einem von *Weigend et al.* <sup>[139]</sup> entwickelten störungstheoretischen Verfahren vorgegangen. Hierbei wird von einer optimierten Struktur für den reinen, homoatomaren Metallatomcluster ausgegangen und die  $n$  Fremdatome als Störung des homoatomaren Systems betrachtet. Die Energieänderung, die eine solche Störung hervorruft, kann nach der Störungstheorie erster Ordnung einfach berechnet werden. Die relative Stabilität  $\Delta E^{est}$  des heteroatomaren Systems  $M_{x-n}M'_n$  in erster Ordnung Störungstheorie beträgt

$$\Delta E^{est} = \sum_{i=1}^n V(R_i) - \bar{V}, \quad \bar{V} = \sum_{j=1}^x V(R_j)$$

Hierbei bezeichnet  $V(R_i)$  das elektrostatische Potential von Kernen und Elektronen des homoatomaren Systems  $M_x$  an den Kernorten  $R_i$  (ohne die Kernladung an  $R_i$ ).

Konkret wurde für die Berechnung der binären anionischen und neutralen Gallium-Siliziumcluster  $\text{Ga}_{13-x}\text{Si}_x^-$  ( $x = 1, 2, 3$ ) und  $\text{Ga}_{13-x}\text{Si}_x$  ( $x = 1, 2, 3, 12$ ) von  $\text{Ga}_{13}^-$  bzw.  $\text{Ga}_{13}$  in der originalen Topologie ausgegangen, wie für die Berechnung der reinen Galliumcluster. Danach wurde nach dem eben beschriebenen störungstheoretischen Verfahren ermittelt, welche Position für die Substitution eines Galliumatoms durch ein Siliziumatom die günstigste sein sollte und die resultierenden Strukturen optimiert.<sup>[139]</sup> In einzelnen Fällen wurde die optimale Molekülstruktur explizit ermittelt, um die Gültigkeit des o. g. Verfahrens zu überprüfen.

In Abbildung 3.43 sind die optimierten Strukturen der untersuchten Gallium-Siliziumcluster mit 13 Metallatomen im Cluster aufgeführt (Details zu den optimierten Strukturen finden sich im Anhang).

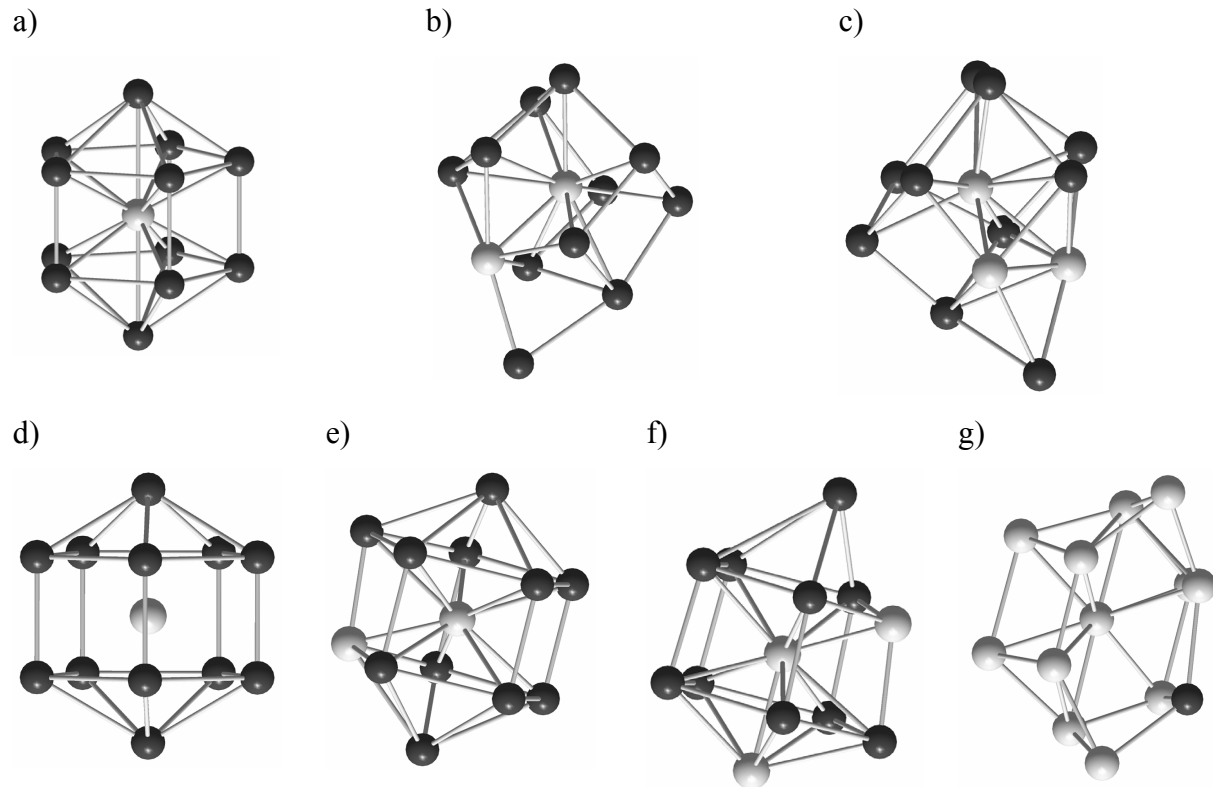


Abbildung 3.43 Optimierte Strukturen der binären Gallium-Silizium-Cluster Ga<sub>13-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3, 12), a) Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup> (D<sub>5h</sub>-Symmetrie), b) Ga<sub>11</sub>Si<sub>2</sub><sup>-</sup> (C<sub>s</sub>-Symmetrie), c) Ga<sub>10</sub>Si<sub>3</sub><sup>-</sup> (C<sub>s</sub>-Symmetrie), d) Ga<sub>12</sub>Si (D<sub>5h</sub>-Symmetrie), e) Ga<sub>11</sub>Si<sub>2</sub> (C<sub>s</sub>-Symmetrie), f) Ga<sub>10</sub>Si<sub>3</sub> (C<sub>s</sub>-Symmetrie), g) GaSi<sub>12</sub> (C<sub>s</sub>-Symmetrie).

In Abbildung 3.44 sind die optimierten Strukturen der nach dem gleichen Verfahren ermittelten Gallium-Siliziumcluster Ga<sub>23-x</sub>Si<sub>x</sub><sup>-</sup> (x = 1, 2) und Ga<sub>23-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 1, 2) aufgeführt (Details zu den optimierten Strukturen finden sich im Anhang).

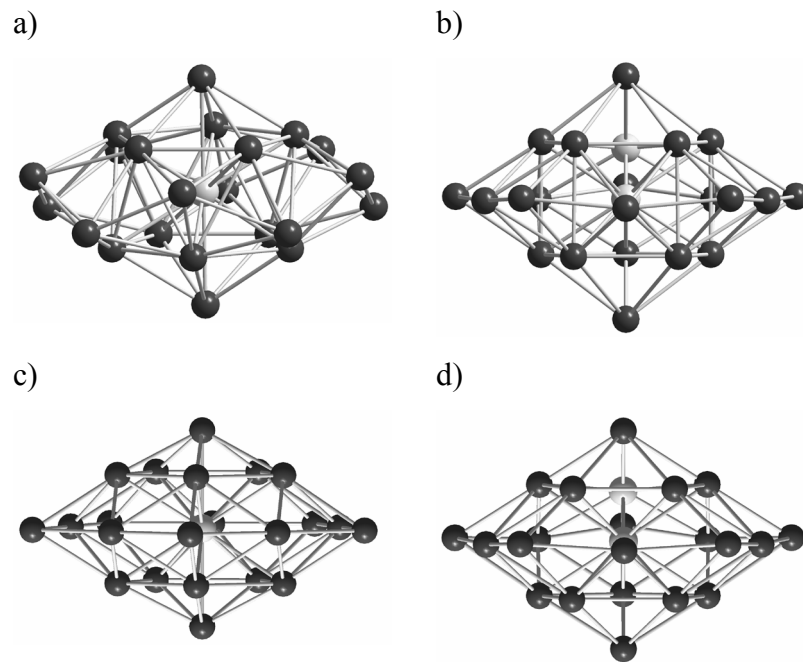


Abbildung 3.44 Strukturen der binären Gallium-Siliziumcluster, a)  $\text{Ga}_{22}\text{Si}^-$  ( $C_{2v}$ -Symmetrie), b)  $\text{Ga}_{21}\text{Si}_2^-$  ( $C_s$ -Symmetrie), c)  $\text{Ga}_{22}\text{Si}$  ( $C_{2v}$ -Symmetrie), d)  $\text{Ga}_{21}\text{Si}_2$  ( $C_s$ -Symmetrie).

Die relative Stabilität der binären Systeme im Vergleich zu den reinen Clustern ist definiert als:<sup>[139]</sup>

$$\Delta E = E(\text{Ga}_m\text{Si}_n) - \frac{mE(\text{Ga}_{m+n}) + nE(\text{Si}_{m+n})}{m+n} \quad [1]$$

In Tabelle 3.9 ist dieser Energieunterschied für jeden der untersuchten gemischten Gallium-Siliziumcluster aufgeführt. Es zeigt sich, dass nahezu alle untersuchten Gallium-Siliziumcluster relativ zu den reinen Galliumclustern stabil sind. Die einzigen Ausnahmen hiervon sind der gemischte anionische Gallium-Siliziumcluster  $\text{Ga}_{10}\text{Si}_3^-$  und der neutrale Gallium-Siliziumcluster  $\text{GaSi}_{12}$ . Es fällt auf, dass der 40-Elektronencluster  $\text{Ga}_{12}\text{Si}$  (**4-19**) mit einem Wert von  $-105 \text{ kJ mol}^{-1}$  besonders stabil ist, was wiederum die Gültigkeit des Jellium-Modells bestätigt.

<b>a)</b>	$\text{Ga}_{13}^-$	$\text{Ga}_{12}\text{Si}^-$	$\text{Ga}_{11}\text{Si}_2^-$	$\text{Ga}_{10}\text{Si}_3^-$	$\text{Si}_{13}^-$	
Symmetrie	$D_{5h}$	$D_{5h}$	$C_s^{\text{a)}$	$C_1$	$C_1$	
$\Delta E$	0	-3	-8	30	0	
Abbildung	3.35a)	3.41a)	3.43b)	3.43c)	3.40c)	
<b>b)</b>	$\text{Ga}_{13}$	$\text{Ga}_{12}\text{Si}$	$\text{Ga}_{11}\text{Si}_2$	$\text{Ga}_{10}\text{Si}_3$	$\text{GaSi}_{12}$	$\text{Si}_{13}$
Symmetrie	$C_{2v}^{\text{a)}$	$D_{5h}^{\text{a)}$	$C_s^{\text{a)}$	$C_s^{\text{a)}$	$C_1^{\text{a)}$	$C_{2v}$
$\Delta E$	0	-105	-64	-49	52	0
<b>c)</b>	$\text{Ga}_{23}^-$	$\text{Ga}_{22}\text{Si}^-$	$\text{Ga}_{21}\text{Si}_2^-$	$\text{Si}_{23}^-$		
Symmetrie	$D_{5h}$	$C_{2v}^{\text{a)}$	$C_s^{\text{a)}$	$C_s$		
$\Delta E$	0	-31	-41	0		
Abbildung	3.38a)			3.40d)		
<b>d)</b>	$\text{Ga}_{23}$	$\text{Ga}_{22}\text{Si}$	$\text{Ga}_{21}\text{Si}_2$	$\text{Si}_{23}$		
Symmetrie	$D_{5h}$	$C_{2v}^{\text{a)}$	$C_s^{\text{a)}$	$C_s$		
$\Delta E$	0	-51	-51	0		

<sup>a)</sup> Struktur ist ein *Jahn-Teller*-verzerrtes Dekaeder

Tabelle 3.9 Symmetrie und relative Stabilität nach Gleichung 1 ( $\Delta E$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) der untersuchten anionischen und neutralen Gallium-Siliziumcluster, die Anzahl der Siliziumatome im Cluster nimmt von links nach rechts zu.

### c) Binäre Aluminium-Siliziumcluster

Um die in den Laserdesorptions-Ionisationsmassenspektren von **(1-1)** oder festem GaN mit elementarem Silizium gefundenen anionischen Gallium-Siliziumcluster besser einordnen zu können, wurden auch die analogen Aluminium-Siliziumcluster berechnet. In Tabelle 3.10 sind die relativen Stabilitäten und Symmetrien der untersuchten binären Aluminium-Siliziumcluster aufgeführt (Details zu den optimierten Strukturen finden sich im Anhang).

<b>a)</b>	$\text{Al}_{13}^-$	$\text{Al}_{12}\text{Si}^-$	$\text{Al}_{11}\text{Si}_2^-$	$\text{Al}_{10}\text{Si}_3^-$	$\text{Si}_{13}^-$
Symmetrie	$I_h$	$D_5$	$C_{5v}$	$C_s$ <sup>b)</sup>	$C_I$ <sup>a)</sup>
$\Delta E$	0	9	30	63	0
Abbildung	3.40a)				3.40c)

<b>b)</b>	$\text{Al}_{13}$	$\text{Al}_{12}\text{Si}$	$\text{Al}_{11}\text{Si}_2$	$\text{Al}_{10}\text{Si}_3$	$\text{AlSi}_{12}$	$\text{Si}_{13}$
Symmetrie	$C_s$ <sup>a)</sup>	$D_{5d}$	$C_{5v}$	$C_s$ <sup>b)</sup>	$C_I$ <sup>a)</sup>	$C_{2v}$ <sup>a)</sup>
$\Delta E$	0	-53	-86	-44	38	0

<b>c)</b>	$\text{Al}_{23}^-$	$\text{Al}_{22}\text{Si}^-$	$\text{Al}_{21}\text{Si}_2^-$	$\text{Si}_{23}^-$
Symmetrie	$D_{5h}$	$D_{5h}$	$C_{2v}$ <sup>a)</sup>	$C_s$ <sup>a)</sup>
$\Delta E$	0	-12	-4	0
Abbildung	3.40b)		3.40d)	

<b>d)</b>	$\text{Al}_{23}$	$\text{Al}_{22}\text{Si}$	$\text{Al}_{21}\text{Si}_2$	$\text{Si}_{23}$
Symmetrie	$D_{5h}$	$C_{2v}$	$C_s$ <sup>a)</sup>	$C_s$ <sup>a)</sup>
$\Delta E$	0	-60	-54	0

<sup>a)</sup> Struktur ist ein *Jahn-Teller*-verzerrtes Dekaaeder

<sup>b)</sup> Struktur ist ein *Jahn-Teller*-verzerrtes Ikosaeder

Tabelle 3.10 Symmetrie und relative Stabilität nach Gleichung 1 (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) der untersuchten anionischen und neutralen Aluminium-Siliziumcluster, die Anzahl der Siliziumatome nimmt von links nach rechts zu.

Bei den aluminiumreichen Clustern ist im Gegensatz zu den galliumreichen Clustern eine Tendenz zu ikosaedrischen Strukturen zu erkennen, was im Falle von  $\text{Al}_{12}\text{Si}$  bereits bekannt war (z. B. <sup>[140]</sup>). Die günstigsten Strukturen sind jeweils diejenigen, in denen das Siliziumatom von möglichst vielen Aluminiumatomen umgeben ist.

Unter Vernachlässigung von Überlegungen, die die Größe der Atome mit derjenigen der bei den verschiedenen Strukturen auftretenden Lücken in Verbindung setzt, sowie Überlegungen zur Ähnlichkeit der Nachbarelemente Aluminium und Silizium kann dies ausgehend von dem störungstheoretischen Verfahren, mit dem die Position der Siliziumatome in den gemischten Clustern berechnet wird, damit erklärt werden, dass Aluminium- und Galliumcluster beides Elektronenmangelverbindungen sind. In solchen Verbindungen ist die Elektronendichte im

Clusterinneren höher als am Rande, das elektrostatische Potential im Inneren ist also niedriger, weshalb ein Atom mit einer höheren Kernladung bevorzugt dort zu finden ist. Andererseits sollten nur solche binären Cluster stabil sein, in denen die Anzahl der Siliziumatome nicht allzu hoch ist. Diese Feststellungen stimmen mit den in den Experimenten gemachten Beobachtungen überein. Zum einen befindet sich das Siliziumatom des metalloiden Cluster  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  (2-6) tatsächlich im Zentrum des Clusters, zum anderen wurden in den in Kapitel 3.1 vorgestellten Massenspektren des metalloiden Clusters (1-1) bzw. einer Mischung aus Silizium und Galliumnitrid Gallium-Siliziumcluster mit höchstens vier Siliziumatomen gefunden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die quantenchemische Berechnung der reinen und gemischten Gallium- und Aluminiumcluster bei der Interpretation der im Experiment gemachten Beobachtungen sehr hilfreich ist. Umgekehrt dienen die experimentellen Ergebnisse immer wieder dazu, die quantenchemischen Methoden zu überprüfen und ihre Gültigkeit festzustellen. Außerdem können die hier erzielten Ergebnisse einen neuen Ansatz dafür liefern, die Stabilität von Carboranen auf der Basis neuer quantenchemischer und vor allem massenspektrometrischer Untersuchungen „nackter“  $\text{B}_m\text{C}_m$ -Cluster zu verstehen.

### 3.5 Abschließende Bemerkungen – ein Modellvorschlag für die beim Auflösen von Metallen ablaufenden Elementarreaktionen

Insgesamt dienten die FT/ICR-massenspektrometrischen Untersuchungen an metalloiden Clustern dazu, eine Vorstellung von den Bindungsverhältnissen metalloider Cluster zu entwickeln und ein Modell für die Reaktionen, bei denen solcher Cluster als Zwischenstufen auftreten, zu entwerfen.

Metalloide Cluster der allgemeinen Formel  $M_{x+y}R_y$  besitzen Metallatome, die ausschließlich Bindungen zu weiteren Metallatomen aufweisen. Diese „nackten“ Metallatome zeigen Verknüpfungsprinzipien, wie sie in den Metallen vorkommen, und sind von Metall-Ligand Einheiten so umgeben, dass eine weitgehend geschlossene Hülle entsteht. Die stärksten Bindungen in solchen metalloiden Clustern sind die 2e-2c-Bindungen der ligandtragenden Metallatome zu den Liganden, die schwächsten Bindungen sind diejenigen zwischen den ligandtragenden Metallatomen und den als „nackt“ charakterisierten (siehe z. B. Kapitel 3.1.1 oder Kapitel 3.2.1). Metalloide Cluster werden in einer Halbstrukturformel am besten mit  $M_x(MR)_y$  beschrieben, beispielsweise  $Pd_{55}(PdR')_{60}(PdR'')_{30}$  ( $R' = CO$ ;  $R'' = PEt_3$ ) (**0-1**),  $(GaR)_6^-$  ( $R = C(SiMe_3)_3$ ) (**1-1**),  $Al_4(AlCp^*)_4^+$  (**2-3**) oder auch  $Ge_9(SiR_3)_3^-$  (**3-1**). Die weitgehend „starre“ Hülle aus Metall-Ligand-Einheiten ist anscheinend eine entscheidende Voraussetzung dafür, dass definierte Clusterspezies in genügend großer Konzentration in Lösung auftreten und so Kristalle ausgebildet werden können, mit denen Strukturuntersuchungen möglich sind. Jede Hülle aus Metall-Ligand-Einheiten kann eine bestimmte Zahl von „nackten“ Metallatomen aufnehmen.<sup>xi</sup>

Es bestehen demnach prinzipielle Unterschiede zu den Edelmetallclustern, z. B. dem  $Au_{55}(PPh)_{12}Cl_6$ -Cluster<sup>[141]</sup>, für den die Bindungsenergien Au-P und Au-Cl im Bereich zwischen 200 – 250 kJ mol<sup>-1</sup> liegen, während die Atomisierungsenergie für die Au-Atome diesen Betrag weit übersteigt (368 kJ mol<sup>-1</sup>).<sup>[57]</sup> Im  $Au_{55}$ -Cluster liegt also ein sehr stark gebundener  $Au_{55}$ -Kern vor, bei dem die direkt gebundenen Liganden nur eine lose gebundene

<sup>xi</sup> So gibt es z. B. bei gleicher Hülle von 8 GaR-Einheiten ( $R = Si(tBu)_3$ ) zwei unterschiedliche Cluster:  $Ga_{10}(GaR)_8$ , d. h.  $Ga_{18}R_8$ , und  $Ga_{14}(GaR)_8$ , d. h.  $Ga_{22}R_8$  (**4-1**). Andererseits ermöglichen weniger sperrige Reste bei ebenfalls 22 Galliumatomen eine Hülle aus 10 GaR-Einheiten ( $R = N(SiMe_3)_2$ ): also  $Ga_{12}(GaR)_{10}^{2-}$ , d. h. der Clusterkern enthält hier nur 12 Galliumatome.<sup>[131]</sup>

Hülle darstellen, die nach Modellrechnungen auch ohne Aktivierungsenergie entfernt werden kann.<sup>xii</sup>

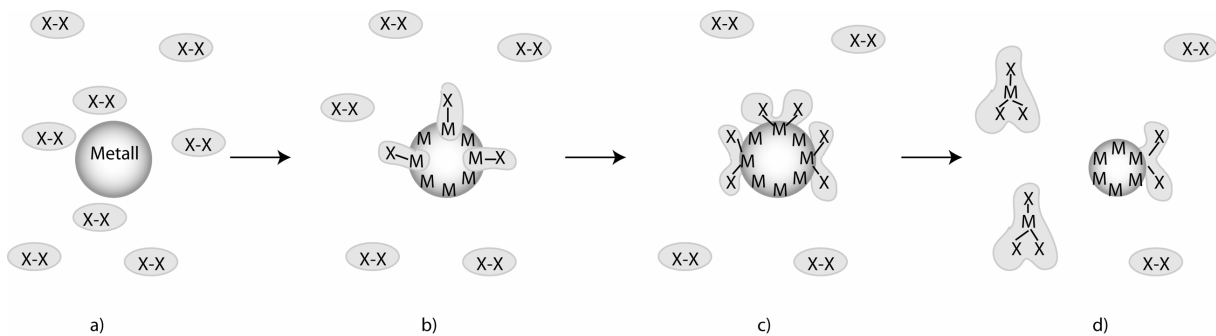


Abbildung 3.45 Das aus den Gasphasenuntersuchungen an metalloiden Clustern entwickelte Modell für die beim Auflösen von Metallen ablaufenden Elementarprozesse, a) ein Stück Metall in einer oxidierenden Umgebung, z. B. in einer Chlorgasatmosphäre, zu b): vergleiche die metalloiden Cluster des Typs  $M_x(MR)_y$ , wie z. B.  $Ga_{13}(GaR)_6^-$  (**1-1**), zu c): vergleiche die metalloiden Cluster des Typs  $M_x(MR_n)_y$  ( $n \geq 2$ ) wie z. B.  $Al_{12}(AlX_2)_{10}$  ( $X=Cl, Br$ ) (**1-5**), zu d): die schwächste Bindung innerhalb eines metalloiden Clusters ist diejenige der ligandtragenden Metallatome zu den „nackten“ Metallatomen.

Abbildung 3.45 zeigt das nach den Untersuchungen dieser Arbeit entwickelte Modell für die beim Auflösen von Metallen ablaufenden Elementarprozesse (zur Entstehung metalloider Cluster vergleiche auch Abbildung 8 in Kapitel 3.1). Die außen liegenden Metallatome werden zunächst einfach oxidiert, in Teilbereichen entsteht aus dem Metall ein metalloider Cluster des Typs  $M_x(MR)_y$  (Abbildung 3.45b). Weitere Oxidation führt dazu, dass metalloide Cluster des Typs  $M_x(MR_n)_y$  ( $n \geq 2$ ) entstehen (Abbildung 3.45c). Es wurde gezeigt, dass die schwächste Bindung innerhalb eines solchen Clusters diejenige der ligandtragenden Metallatome zu den anderen Metallatomen darstellt. Diese Bindung wird bei weiterer Reaktion daher als erstes gespalten (Abbildung 3.45d). Es entstehen vollständig oxidierte Metallverbindungen, übrig bleibt ein insgesamt kleiner gewordener metalloider Cluster. Strukturell charakterisierte metalloide Cluster wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, stellen gewissermaßen Momentaufnahmen dieses Prozesses dar, so z. B. der metalloide Galliumcluster  $Ga_{13}(GaR)_6^-$  (**1-1**) für den ersten Schritt. Die meisten untersuchten metalloiden Cluster sind von diesem Typ. Ein Beispiel für den zweiten Schritt, bei dem die äußersten Metallatome eines kleinen Stückchens Metall stark oxidiert sind, ist der metalloide Cluster  $Al_{12}(AlX_2)_{10}$  ( $X=Cl, Br$ ) (**1-5**). Es gibt aber durchaus auch Zwischenstufen, ein Beispiel

<sup>xii</sup> Modellrechnungen<sup>[142]</sup> wurden am AuCl zur Bestimmung der Au-Cl-Bindungsenergie ( $270 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und am  $H_3P-AuCl$  zur Bestimmung der P-Au-Bindungsenergie ( $204 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) durchgeführt. Der  $PH_3$ -Rest kann demnach ohne Aktivierungsbarriere an AuCl angenähert werden.



hierfür ist der dem metalloiden Aluminiumcluster (**1-5**) entsprechende Galliumcluster  $\text{Ga}_{10}(\text{GaBr}_2)_{10}(\text{GaBr})_2$  (**1-6**), in dem zwei der Galliumatome einen Liganden tragen, während die restlichen noch zwei Bindungen zu einem Bromatom aufweisen. Die Reaktionen metalloider Cluster mit z. B. Chlor (in dieser Arbeit wurde die Reaktion von  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  mit  $\text{Cl}_2$  untersucht) zeigen, wie die schrittweise Oxidation der außen liegenden Metallatome eines kleinen Stückchen Metalls im Detail vonstatten geht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Untersuchung der Bindungsverhältnisse, der Entstehung, der Reaktionen und des Abbaus metalloider Cluster mittels FT/ICR-Massenspektrometrie zusammen mit ergänzenden quantenchemischen Rechnungen tatsächlich wertvolle Einblicke in die beim Auflösen von Metallen auftretenden Reaktionen bietet und auch in Zukunft bestimmt noch viel zum Verständnis dieses ältesten aller chemischen Prozesse, den die Menschheit nutzt, beitragen wird.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues FT/ICR-Massenspektrometer in Betrieb genommen und auf die Besonderheiten beim Messen metalloider Cluster angepasst. Insbesondere wurden verschiedene metalloide Gallium-, Aluminium- und Germaniumcluster untersucht. Die Vorteile der FT/ICR-Massenspektrometrie wurden dazu genutzt, die in der Gasphase vorliegenden Ionen genauestens zu charakterisieren, sie zu fragmentieren und Ionen-Molekül-Reaktionen durchzuführen. Ergänzend hierzu wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

Im Einzelnen erbrachten die hier vorgestellten Untersuchungen neue Erkenntnisse zur Struktur, Darstellung, Stabilität und Verteilung „nackter“ Galliumcluster und binärer Gallium-Siliziumcluster (Kapitel 3.1.1a, 3.1.2 und Kapitel 3.4). Vor allem am Beispiel des metalloiden Galliumclusters  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  (**1-1**) wurde ein Modell für die Bindungsverhältnisse metalloider Cluster abgeleitet (Kapitel 3.1.1). Dies waren außerdem die ersten Massenspektren eines intakten metalloiden Clusters, der zuvor strukturell charakterisiert worden war. Die in der Gasphase nach Laserdesorptions-Ionisation des Aluminiumclusters  $(\text{AlCp}^*)_4$  (**2-1**) vorliegenden Spezies lieferten die ersten Hinweise auf die Stabilität metalloider, mit  $\text{Cp}^*$  stabilisierte Aluminiumcluster, die in einer anderen Arbeit dann auch tatsächlich gefunden wurden (Kapitel 3.2.1a). Außerdem gab die Reaktion von Chlor mit  $\text{Al}_2\text{Cp}^{*+}$  (**2-2**) den Anstoß dazu, über die Existenz der immer noch umstrittenen Doppelbindung zwischen schweren Elementen der 13. Gruppe nachzudenken (Kapitel 3.2.1b). Der Abbau des metalloider Germaniumcluster  $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$  (**3-1**) schließlich machte die Unterschiede zwischen metalloiden Clustern der 14. Gruppe zu solchen der 13. Gruppe deutlich (Kapitel 3.3). Neben diesen Hauptthemen wurde zahlreichen kleineren Fragestellungen nachgegangen, wie z. B. der Frage nach der Zusammensetzung der Lösungen subvalenter Metallatomspezies (Kapitel 3.1.3b oder 3.3.2b) oder nach dem Vorhandensein von Chlor im Kristallgitter von  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  (**2-6**) (Kapitel 3.2.2).

Zusammengenommen dienten all diese Untersuchungen dazu, eine Vorstellung von den Bindungsverhältnissen metalloider Cluster zu entwickeln und ein Modell für die chemischen Prozesse zu entwerfen, bei denen solche Cluster als Zwischenstufen auftreten wie z. B. das Auflösen von Metallen (Kapitel 3.5).

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1217.
- [2] F. A. Cotton, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1966**, 20, 389.
- [3] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3114; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2926.
- [4] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9178.
- [5] N. T. Tran, D. R. Powell, D. L. F., *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4287; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4121.
- [6] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 734; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 712.
- [7] C. Y. Cha, G. Gantefoer, W. Eberhardt, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1992**, 96, 1223.
- [8] F. L. King, B. I. Dunlap, D. C. Parent, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2578.
- [9] Y. Saito, K. Mihama, T. Noda, in *Mesoscopic Materials and Clusters: their physical and chemical properties* (Hrsg.: T. Arai, K. Mihama, K. Yamamoto, S. Sugano), Springer, Berlin, **1999**.
- [10] O. C. Thomas, W. Zheng, K. H. J. Bowen, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 5514.
- [11] R. E. Leuchtner, A. C. Harms, A. W. J. Castleman, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2753.
- [12] B. D. Leskiw, A. W. J. Castleman, C. Ashman, S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 1165.
- [13] G. Pacchioni, S. Krüger, N. Rösch, in *Metal Clusters in Chemistry, Vol. 2* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby.), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [14] M. Moskovits, *Metal Clusters*, John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [15] G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [16] A. G. Marshall, P. B. Grosshans, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 215.
- [17] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 215, 59.
- [18] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2240.
- [19] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 2287.
- [20] K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3989.; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3860.
- [21] M. W. Senko, J. P. Speir, W. McLafferty, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 2801.
- [22] J. W. Gauthier, T. R. Trauthman, D. B. Jacobson, *Anal. Chim. Acta* **1991**, 256, 211.

- [23] P. B. Armentrout, D. A. Hales, L. Lian, in *Advances in Metal and Semiconductor Clusters* (Hrsg.: M. A. Duncan), JAI Press Inc., Greenwich, Connecticut, **1994**.
- [24] E. M. Marzluff, S. Campbell, M. T. Rodgers, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6947.
- [25] P. D. Schnier, J. C. Jurchen, E. R. Williams, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 737.
- [26] T. Bear, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics - Theory and Experiments*, Oxford University Press, New York, **1996**.
- [27] X. Guo, M. C. Duursma, A. Al-Khalili, R. M. A. Heeren, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *225*, 71.
- [28] J. I. Brauman, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 1649.
- [29] J. C. Kleingeld, in *Studies of Gas Phase Ion/Molecule Reactions by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*, Amsterdam, **1984**.
- [30] P. M. Langevin, *Am. Chem. Phys.* **1905**, *5*, 245.
- [31] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1989**.
- [32] P.-T. Bundesanstalt, *Die gesetzlichen Einheiten in Deutschland*, **2002**.
- [33] S. Guan, A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1996**, *157/158*, 5.
- [34] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [35] E. U. Condon, H. Odabasi, *Atomic Structure*, Cambridge University Press, **1980**.
- [36] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [37] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [38] P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A* **1929**, *123*, 714.
- [39] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*.
- [40] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [41] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [42] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [43] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [44] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [45] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [46] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheesman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. M. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, X. Pomelli, C. Adamo, S.

- Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Korokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Pritiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen., M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, W. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh, PA, **2001**.
- [48] J. B. Foresmann, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098.
- [49] A. Schnepf, E. Weckert, G. Linti, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3578; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2281.
- [50] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Adv. Organom. Chem.* **2001**, 235.
- [51] A. Schnepf, G. Stösser, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1709; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1637
- [52] H. Schnöckel, A. Schnepf, *ACS Symposium Series* **2002**, 822, 154.
- [53] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4144; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4170
- [54] H. Schnöckel, H. Köhnlein, *Polyhedron* **2002**, *21*, 489.
- [55] A. K. Gianotto, J. W. Rawlinson, K. C. Cossel, J. E. Olson, A. D. Appelhans, G. S. Groenewold, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8275.
- [56] A. Haaland, K. G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chemica Scandinavica* **1994**, *48*, 172.
- [57] M. W. Chase, *JANAF thermochemical tables*, American Inst. of Physics, New York.
- [58] S. N. Khanna, C. Ashman, B. K. Rao, P. Jena, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9792.
- [59] J.-Y. Yi, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 7277.
- [60] T. P. Martin, *Physics Reports* **1996**, *273*, 199.
- [61] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *159*, 894; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, *36*, 860.
- [62] O O. Schulte, W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 8122.
- [63] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111* 1851; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1740..
- [64] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Haeussermann, G. Stöber, L. van Wuelen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099.
- [65] T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3252; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3190.

- [66] C. Y. Cha, G. Gantefoer, W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 995.
- [67] J.-Y. Yi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 269.
- [68] A. Schnepf, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Chemistry* **2004**, *10*, 1977.
- [69] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angewandte Chemie* **1991**, *103*, 594; siehe auch *Angew Chem Int Ed Engl*, **1991**, *30*, 564
- [70] W. Hiller, K. W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; siehe auch *Angew Chem Int Ed Engl*, **1991**, *30*, 179.
- [71] W. Uhl, *Z. Natur., B.* **1988**, *43*, 1113.
- [72] H. Schnöckel, H. Willner, in *Infrared and Raman Spectroscopy* (Hrsg.: B. Schrader), VCH, Weinheim, **1995**, 223.
- [73] C. Dohmeier, *Organometallische Verbindungen von einwertigem Aluminium : Darstellung und Reaktionen*, Dissertation, Universität München, **1994**.
- [74] K. Weiß, R. Köppe, H. Schnöckel, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 383
- [75] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3248; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *24*, 3087.
- [76] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94..
- [77] P. P. Power, *Structure and Bonding* **2002**, *103*, 57..
- [78] H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Chemistry* **2003**, *9*, 748.
- [79] H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Chemistry* **2002**, *8*, 2397.
- [80] H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2153.
- [81] W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *195*, 1449; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993** *32*, 1386.
- [82] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 141; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.
- [83] G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg, in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 126.
- [84] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 884.
- [85] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 2140.
- [86] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.
- [87] N. J. Hardman, R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, *14*, 2966; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2842.
- [88] W. Uhl, L. M., T. Hildenbrand, *J. Organometal. Chem.* **1989**, *364*, 289.
- [89] D. S. Brown, A. Decken, A. H. Cowley, *J. Organometal. Chem.* **1995**, 117.
- [90] Z. Palagyi, H. F. I. Schaefer, E. Kapuy, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 195.

- [91] H.-J. Himmel, L. Manceron, J. Downs Anthony, P. Pullumbi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4448.
- [92] F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1795.
- [93] T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2000**, 407.
- [94] A. J. Bridgeman, L. R. Ireland, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2841.
- [95] N. Takagi, M. W. Schmidt, S. Nagasc, *Organometallics* **2001**, *20*.
- [96] J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *626*, 1095.
- [97] R. S. Köppe, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1095.
- [98] J. Su, X.-W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5471.
- [99] R. J. Wright, A. D. Phillips, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10784.
- [100] A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3116.
- [101] M. E. Belov, E. N. Nikolaev, G. A. Anderson, K. J. Auberry, R. Harkewicz, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* **2001**, *12*, 38.
- [102] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714, siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1428.
- [103] C. Üffing, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2488; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2397.
- [104] H. J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chemische Berichte* **1992**, *125*, 1107.
- [105] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra an Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1979**.
- [106] D. Danovich, F. Ogliaro, M. Karni, Y. Apeloig, D. L. Cooper, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4146; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4023.
- [107] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6955.
- [108] C. Klemp, *Synthese und Charakterisierung von Aluminiumsubhalogeniden*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2000**.
- [109] A. L. Mackay, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 916.
- [110] W. A. d. Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Solid State Phys.* **1987**, *40*, 93.
- [111] J. Friedrich, *Optimierung der Flugzeitmassenspektrometrie anorganischer Clusterkomplexe*, Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe (TH) **1996**.

- [112] J. Vollet, *Darstellung und strukturelle Charakterisierung neuer polyedrischer und metalloider Al-Cluster*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2004**.
- [113] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 682; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 670.
- [114] A. Sekiguchi, H. Sakurai, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 1.
- [115] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2728; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2624.
- [116] A. Schnepf, R. Köppe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 940; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 911.
- [117] G. H. Aylward, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**.
- [118] G. Linti, W. Köstler, H. Piotrowski, A. Rodig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2331; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2209.
- [119] T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1866.
- [120] P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, Gordon and Breach, Amsterdam, **2000**.
- [121] M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *30*, 123.
- [122] K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *41*, 1.
- [123] C. Evans, G. J. Harfoot, J. S. McIndoe, C. J. McAdam, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, B. H. Robinson, M. L. Van Tiel, *J. Chem. Soc. Dalton Transactions* **2002**, 4678.
- [124] C. Evans, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 1645.
- [125] C. Evans, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Transactions* **2001**, 1645.
- [129] S. G. Anema, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Transactions* **1996**, 3853.
- [127] S. G. Lias, J. E. Barmess, J. F. Liebmann, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Supplement No.1.
- [128] G. Linti, A. Rodig, *Chemical Communications (Cambridge)* **2000**, 127.
- [129] A. Donchev, A. Schnepf, G. Stösser, E. Baum, H. Schnöckel, T. Blank, N. Wiberg, *Chemistry* **2001**, *7*, 3348.
- [130] J. Steiner, G. Stößer, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6712; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6549.



- [131] A. Schnepf, G. Stösser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1959; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1882.
- [132] J. Steiner, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 305; siehe auch *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 302.
- [133] R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 13.
- [134] D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. N. F. Calvo, J. Hernández-Rojas, T. F. Middleton, *The Cambridge Cluster Database*, URL <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
- [135] D. J. Wales, J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5111.
- [136] F. Y. Naumkin, D. J. Wales, *Molecular Physics* **1999**, *96*, 1295.
- [137] J. P. K. Doye, D. J. Wales, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 733.
- [138] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stösser, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4830.
- [139] F. Weigend, C. Schrodtr, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10380.
- [140] V. Kumar, S. Bhattacharjee, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 8541.
- [141] G. Schmid, *Inorg. Synth.* **1990**, *7*, 214.
- [142] K. Weiß, H. Schnöckel, *Zeit. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1175

## 6 Anhang

### 6.1 Typische FT/ICR-MS-Parameter

#### Beispiel: Elektrosprayionisation einer Lösung von $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$ (1-1) in THF, Anionen

##### Synthesizer Trigger

Event [00]: Quad RF Burst

The delay of this event is linked to the end of the Hexapole Offs [01] event.

Delta Delay: -100.000 ms

Absolute Delay: 1400.000 ms

Width: 106.000 ms

Frequency: 1010.000 kHz

Amplitude: 124.000 Volts (b-p)

Event [01]: RF Sweep

The delay of this event is linked to the end of the Quad. Trapping [03] event.

Delta Delay: 25.000 ms

Absolute Delay: 2575.000 ms

Width: 1.000 ms

Starting m/z: 400.000

Ending m/z: 3500.000

Amplitude: 107.000 Volts (b-p)

##### Shutter Pulse

**Event [00]: TTL Pulse**

**The delay of this event is linked to the end of the Hexapole Offs [01] event.**

**Delta Delay: -150.000 ms**

**Absolute Delay: 1350.000 ms**

**Width: 170.000 ms**

##### Inner Trapping Rings

Event [00]: DAC Init to -0.525 V

Event [01]: DAC Pulse to 9.000 V

Delay: -5.000 ms

Width: 5.000 ms

##### Fil. Trapping Plate

Event [00]: DAC Init to -20.000 V

##### Electron Energy

Event [00]: DAC Init to 0.000 V

##### Capillary Exit

**Event [00]: DAC Init to -140.000 V**

##### Skimmer Potential

**Event [00]: DAC Init to -20.000 V**

##### Hexapole Offset

**Event [00]: DAC Init to -1.000 V**

**Event [01]: DAC Pulse to 3.000 V**

**Delay: 0.000 ms**

**Width: 1500.000 ms**

##### Hexapole Exit Lens

Event [00]: DAC Init to -20.000 V

Event [01]: DAC Step to 1.000 V

The delay of this event is linked to the end of the Hexapole Offs [01] event.

Delta Delay: 0.000 ms

Absolute Delay: 1500.000 ms

##### Interlock

Event [00]: DAC Init to -60.000 V

Event [01]: DAC Step to 0.000 V

The delay of this event is linked to the end of the Hexapole Offs [01] event.

Delta Delay: 50.000 ms

Absolute Delay: 1550.000 ms

##### Shutter Potential

Event [00]: DAC Init to 25.000 V

Event [01]: DAC Pulse to -30.000 V

Delay: -5.000 ms

Width: 2.000 ms

Event [02]: DAC Ramp to -0.500 V

The delay of this event is linked to the beginng of the Quad. Trapping [03] event.

Delta Delay: 0.000 ms

Absolute Delay: 2100.000 ms

Width: 450.000 ms

#### Quad. Trapping Plate

Event [00]: DAC Init to -20.000 V

Event [01]: DAC Pulse to 30.000 V

Delay: -5.000 ms

Width: 2.000 ms

Event [02]: DAC Pulse to 0.000 V

The delay of this event is linked to the end of the Hexapole Offs [01] event.

Delta Delay: -2.000 ms

Absolute Delay: 1498.000 ms

Width: 3.600 ms

Event [03]: DAC Ramp to -0.500 V

The delay of this event is linked to the beginng of the Hexapole Exit [01] event.

Delta Delay: 600.000 ms

Absolute Delay: 2100.000 ms

Width: 450.000 ms

Quadrupole Offset

Event [00]: DAC Init to 30.000 V

#### Capillary HV

**Event [00]: DAC Init to 3800.000 V**

#### End Plate HV

**Event [00]: DAC Init to 3600.000 V**

Source: Pos/Neg Ions

Event [00]: DAC Init to 0.000 V

Detection Event

Direct Mode (Broadband) Detection

Excitation Event: Synthesizer [01] (RF Sweep)

Detect: m/z 430.000 to 3500.000

Start Time: 2580.096 ms

Acquisition Time: 524.288 ms

ADC Rate: 500000 Hz

Transient Points: 262144

ADC Gain: 1

**Beispiel: Laserdesorptions-Ionisation von GaN, Anionen**

## Synthesizer Trigger

Event [00]: Quad RF Burst

Delay: 70.000 ms

Width: 50.000 ms

Frequency: 1476.000 kHz

Amplitude: 124.000 Volts (b-p)

Event [01]: RF Sweep

Delay: 10000.000 ms

Width: 4.000 ms

Starting m/z: 100.000

Ending m/z: 1500.000

Amplitude: 120.000 Volts (b-p)

Quad. Trapping Plate

Event [00]: DAC Init to -20.000 V

Event [01]: DAC Pulse to 30.000 V

Delay: -5.000 ms

Width: 1.000 ms

Event [02]: DAC Pulse to 0.000 V

Delay: 98.000 ms

Width: 2.453 ms

Event [03]: DAC Ramp to -0.500 V

Delay: 4500.000 ms

Width: 400.000 ms

**Laser Pulse****Event [00]: TTL Pulse****Delay: 0.000 ms****Width: 1.000 ms****Event [01]: TTL Pulse****Delay: 100.000 ms****Width: 1.000 ms****Electron Energy**

Event [00]: DAC Init to 2.000 V

**Left Source Plate**

Event [00]: DAC Init to -100.000 V

**Right Source Plate**

Event [00]: DAC Init to -100.000 V

**PV2****Event [00]: TTL Pulse****Delay: 100.000 ms****Width: 4.000 ms****Extractor Plate**

Event [00]: DAC Init to 100.000 V

## Inner Trapping Rings

Event [00]: DAC Init to -0.700 V

Event [01]: DAC Pulse to 9.000 V

Delay: -5.000 ms

Width: 5.000 ms

## Quadrupole Offset

Event [00]: DAC Init to 30.000 V

## Detection Event

Direct Mode (Broadband) Detection

Excitation Event: Synthesizer [01] (RF Sweep)

## Fil. Trapping Plate

Event [00]: DAC Init to -20.000 V

Event [01]: DAC Pulse to -30.000 V

Delay: -5.000 ms

Width: 1.000 ms

Event [02]: DAC Ramp to -0.500 V

Delay: 4500.000 ms

Width: 400.000 ms

Detect: m/z 100.000 to 1500.000

Start Time: 10008.096 ms

Acquisition Time: 524.288 ms

ADC Rate: 2000000 Hz

Transient Points: 1048576

ADC Gain: 1

### Zusätzliche Einstellungen zum Isolieren eines Ions mittels SWIFT, Beispiel: Isolieren eines Isotops von $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$ (3-1)

#### Arb Waveform Trigger

Event [00]: Arbitrary Waveform

The delay of this event is linked to the end of the Synthesizer [00] event.

Delta Delay: 1250.000 ms

Absolute Delay: 4856.000 ms

Width: 262.144 ms

Amplitude: 50.000 Volts (b-p)

DAC Rate: 1000000 Hz

Sample Points: 262144

Filter Setting: 3

Waveform Description...

Add Power m/z: 250.000 to 2500.000 @ 100%

Remove Power m/z:  $1396.000 \pm 1.000$

### Zusätzliche Einstellungen für Dissoziationsexperimente (SORI-CAD), Beispiel: Stoß von $\text{Ge}_9\text{R}_3^-$ (3-1)

#### Synthesizer Trigger

Event [01]: SORI RF Burst

The delay of this event is linked to the beginning of the Pulsed Valve [00] event.

Delta Delay: 0.000 ms

Absolute Delay: 5268.144 ms

Width: 750.000 ms

m/z: 1395.000

**Offset Freq.:** 3000 Hz

Amplitude: 10.000 Volts (b-p)

#### Pulsed Valve

Event [00]: TTL Pulse

The delay of this event is linked to the end of the Arb. Waveform [00] event.

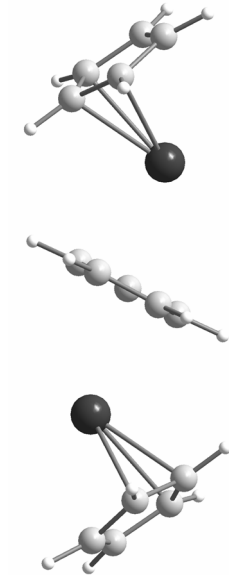
Delta Delay: 150.000 ms

Absolute Delay: 5268.144 ms

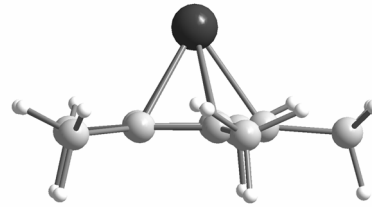
Width: 50.000 ms

## 6.2 Die Strukturen der Cluster $\text{Al}_m\text{Cp}_n^{*/-/+}$

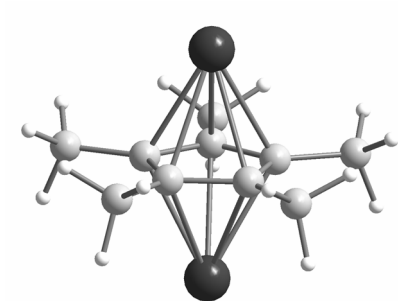
$\text{Al}_2\text{Cp}_3^-$   
Symmetrie:  $C_2$



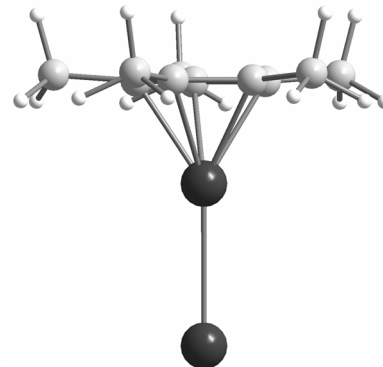
$\text{AlCp}^+$   
Symmetrie:  $C_5$

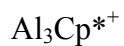


$\text{AlCp}^*\text{Al}^+$   
Symmetrie:  $C_5$



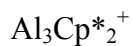
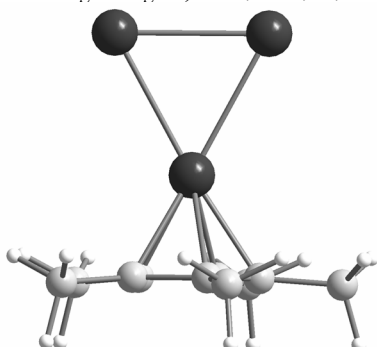
$\text{Al}_2\text{Cp}^+$   
Symmetrie:  $C_{5v}$   
 $d(\text{Al}_{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,908$



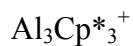
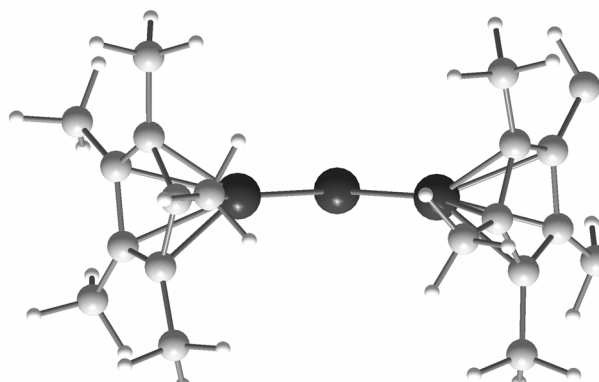
Symmetrie:  $C_1$ 

$$d(\text{Al}^{\text{nackt}^+}-\text{Al}^{\text{nackt}^+}) = 2,775$$

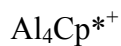
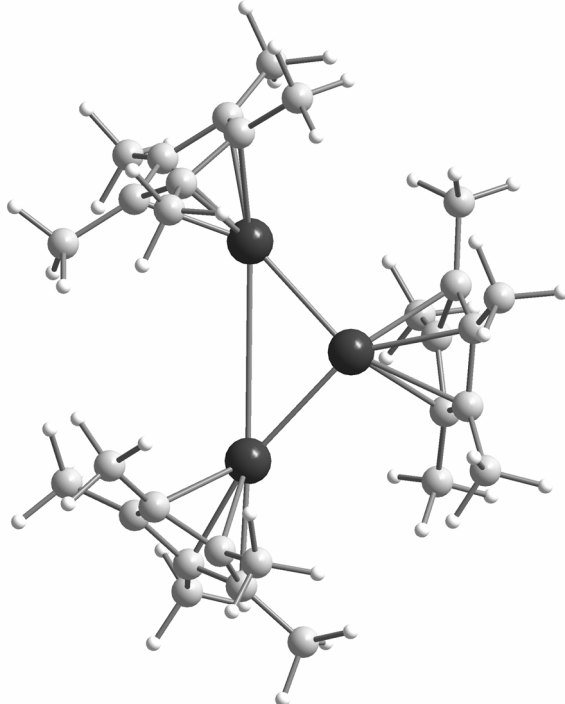
$$d(\text{Al}^{\text{nackt}^+}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,914; 2,898$$

Symmetrie:  $C_1$ 

$$d(\text{Al}^{\text{nackt}^+}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,721; 2,722$$

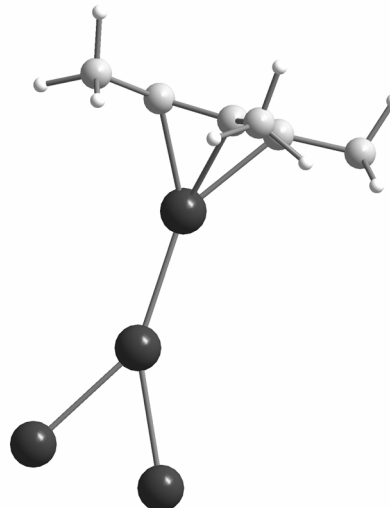
Symmetrie:  $C_1$ 

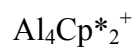
$$d(\text{Al}^{\text{nackt}^+}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,736; 2,733; 3,946$$

Symmetrie:  $C_s$ 

$$d(\text{Al}^{\text{nackt}^+}-\text{Al}^{\text{nackt}^+}) = 2,553; 2,55; 2,42$$

$$d(\text{Al}^{\text{nackt}^+}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,587$$

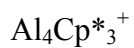
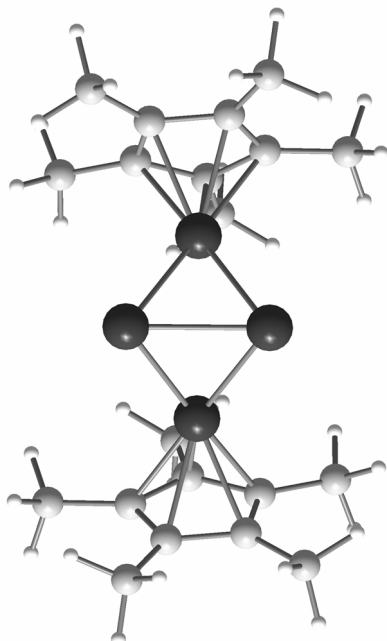




Symmetrie:  $C_2$

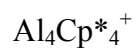
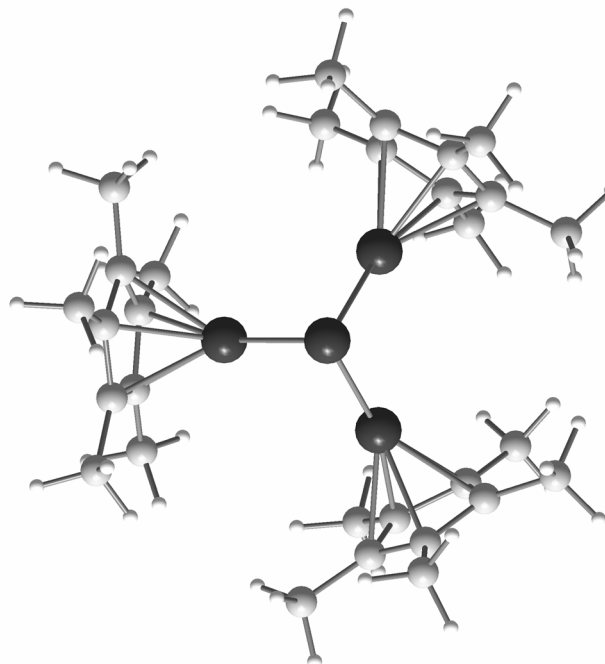
$$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 2,576$$

$$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,708 \text{ (4x)}$$



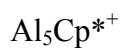
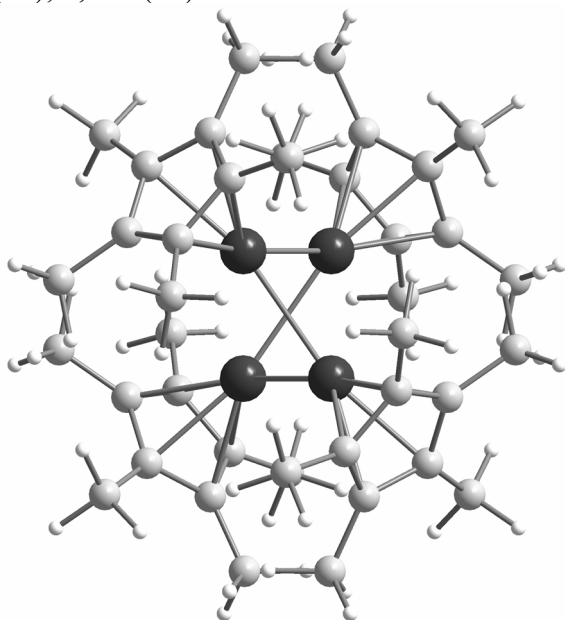
Symmetrie:  $C_3$

$$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2.585 \text{ (3x)}$$



Symmetrie:  $D_2$

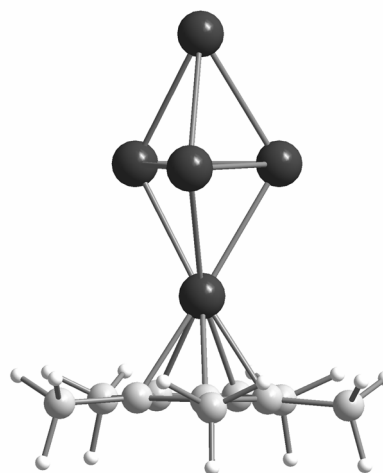
$$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,782 \text{ (2x)}; 2,792 \text{ (2x)}; 3,247 \text{ (2x)}$$



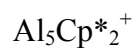
Symmetrie:  $C_s$

$$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 2,803 \text{ (2x)}; 2,62; 2,8;$$

$$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,791; 2,793 \text{ (2x)}$$



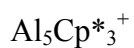
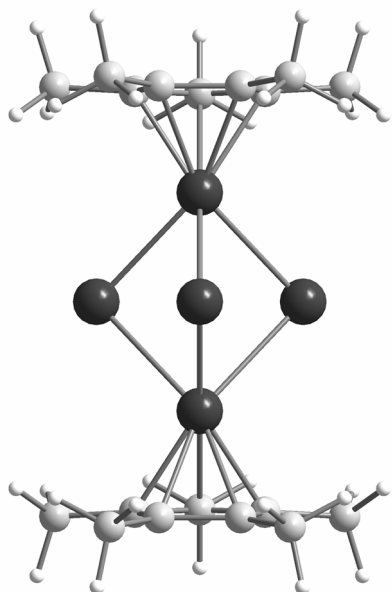




Symmetrie:  $C_{2v}$

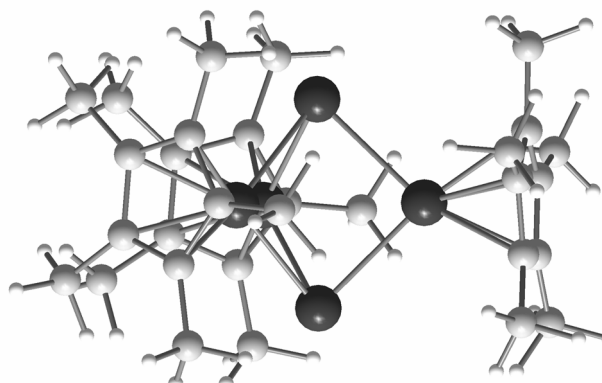
$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 3,129 (2x); 3,71$

$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,854 (4x); 2,528 (2x)$



Symmetrie:  $C_s$

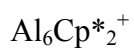
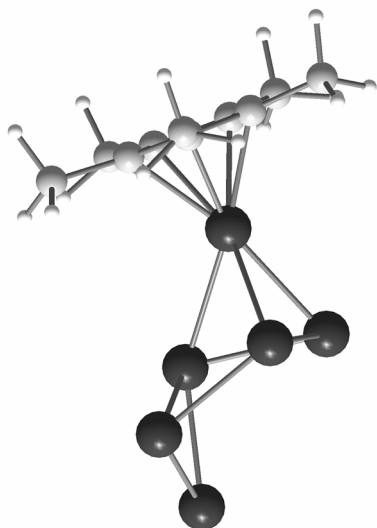
$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,742 (2x); 2,689 (2x); 2,718 (2x)$



Symmetrie:  $C_1$

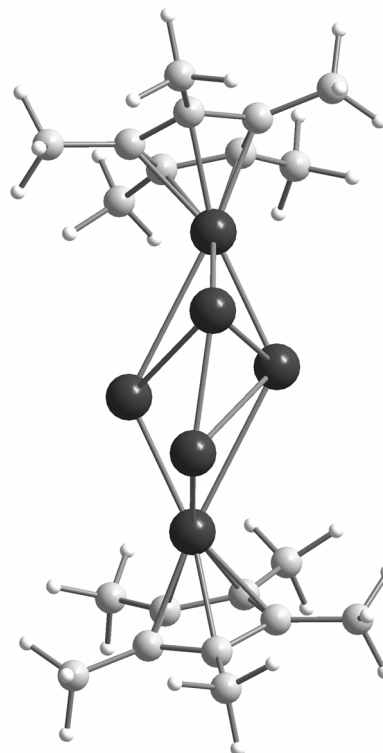
$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 2,714; 2,617; 2,646; 2,622; 2,535; 2,638$

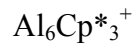
$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,819; 2,659; 2,813$



Symmetrie:  $C_2$

$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 3,159 (2x) 2,766 (2x); 2,586, d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 3,327 (2x); 2,677 (2x); 2,673 (2x)$

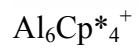
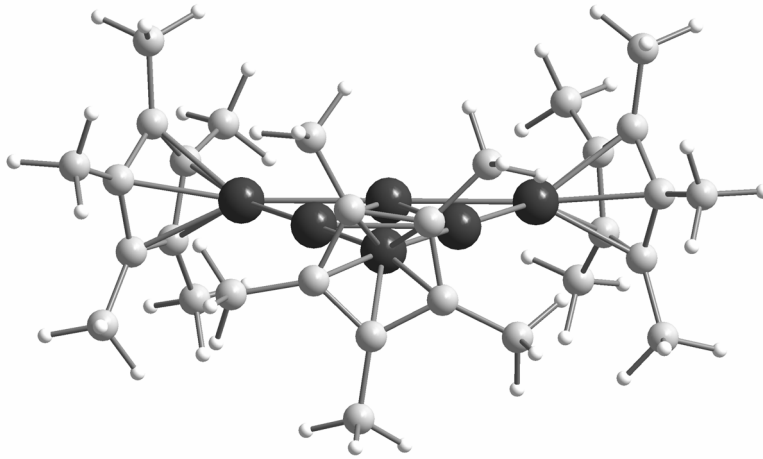




Symmetrie:  $C_1$

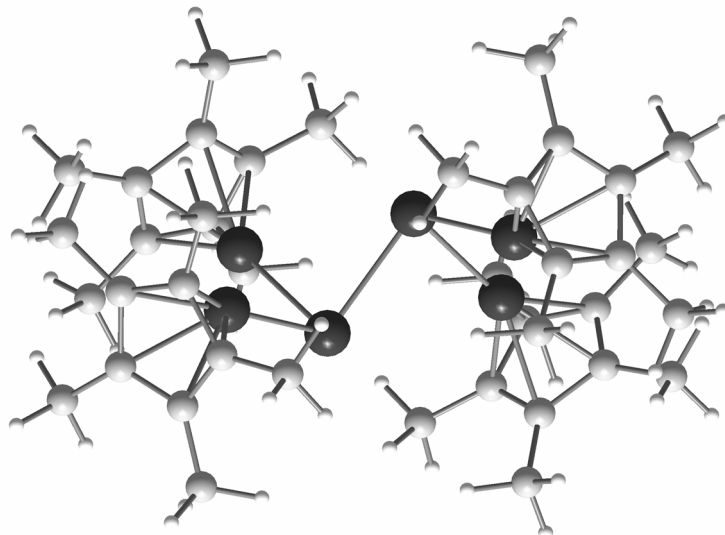
$d(\text{Al}^{\text{nacktf}}-\text{Al}^{\text{nacktf}}) = 2,59; 2,591; 2,591$

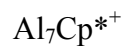
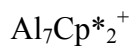
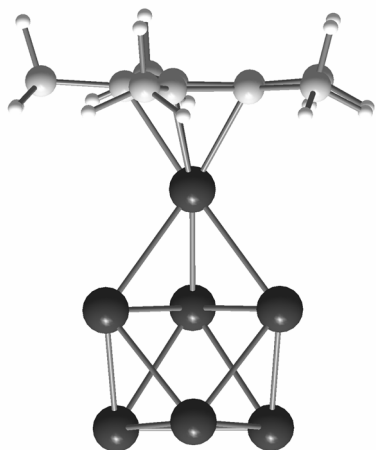
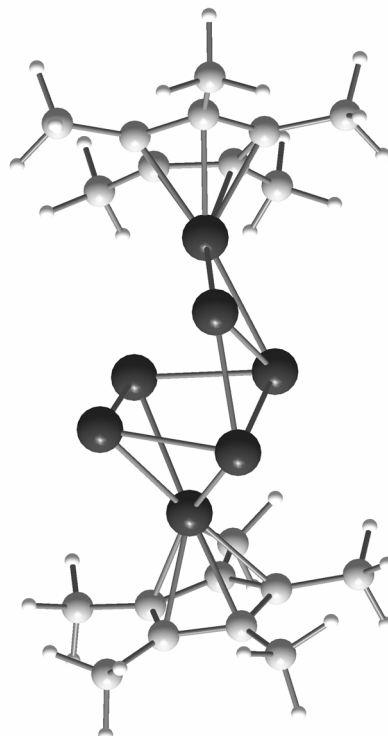
$d(\text{Al}^{\text{nacktf}}-\text{Al}^{\text{ligandtrgend}}) = 2,646; 2,645; 2,644; 2,643; 2,646; 2,643$

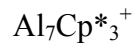


Symmetrie:  $C_2$

$d(\text{Al}^{\text{nacktf}}-\text{Al}^{\text{nacktf}}) = 2,644; d(\text{Al}^{\text{nacktf}}-\text{Al}^{\text{ligandtrgend}}) = 2,602 (2x); 2,593 (2x)$



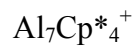
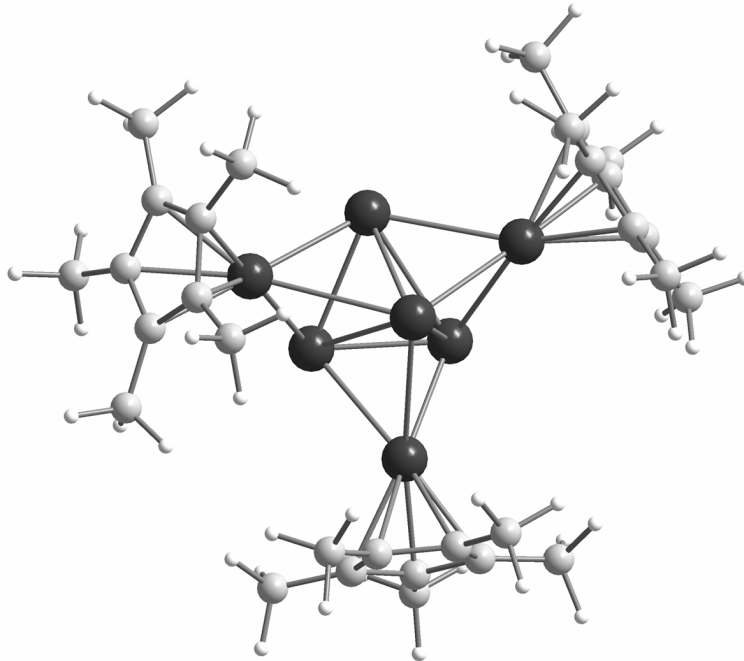
Symmetrie:  $C_1$  $d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 2,702; 2,8; 2,704;$   
 $2,774; 2,725; 2,71; 2,696; 2,72; 2,563; 2,558;$   
 $2,806$  $d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,693; 2,742; 2,752$ Symmetrie:  $C_1$  $d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 2,752; 2,614; 2,871; 2,6;$   
 $2,553; 2,619$  $d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2,686; 2,699; 2,873;$   
 $2,836; 2,71$ 



Symmetrie:  $C_1$

$d(\text{Al}^{\text{“nackt“}}-\text{Al}^{\text{“nackt“}}) = 2,532; 2,845; 2,575; 3,087; 3,049; 3,21$

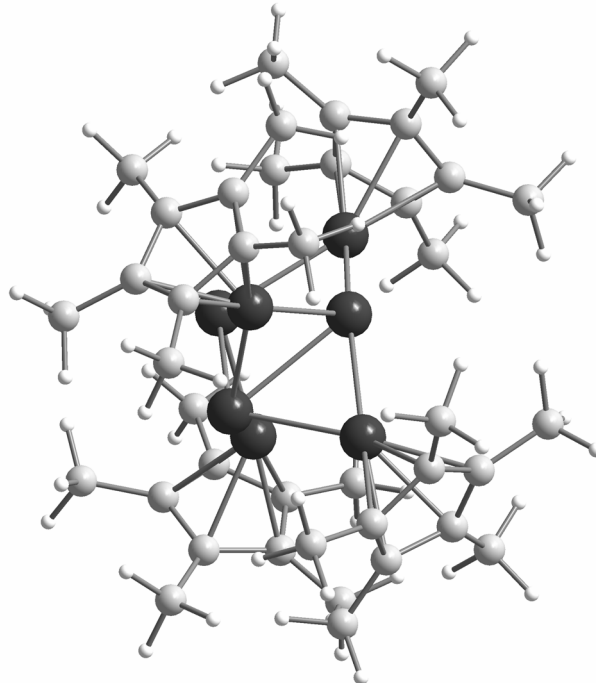
$d(\text{Al}^{\text{“nackt“}}-\text{Al}^{\text{ligandtragend}}) = 2,852; 2,735; 2,65; 2,689; 3,008; 3,065; 2,791; 2,655; 2,811$



Symmetrie:  $C_1$

$d(\text{Al}^{\text{“nackt“}}-\text{Al}^{\text{“nackt“}}) = 2,582; 2,756$

$d(\text{Al}^{\text{“nackt“}}-\text{Al}^{\text{ligandtragend}}) = 2,645; 2,717; 2,728; 2,601; 2,712; 2,728; 2,593$

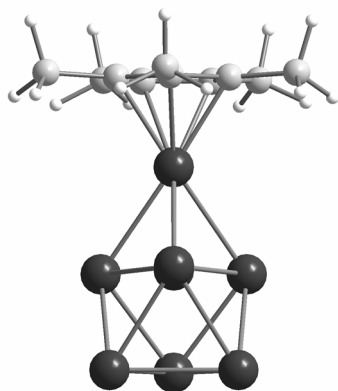




Symmetrie:  $C_1$

$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 2.615; 2.670; 2.695;$   
 $2.593; 2.615; 2.760; 2.761; 2.695; 2.593;$   
 $2.628; 2.629$

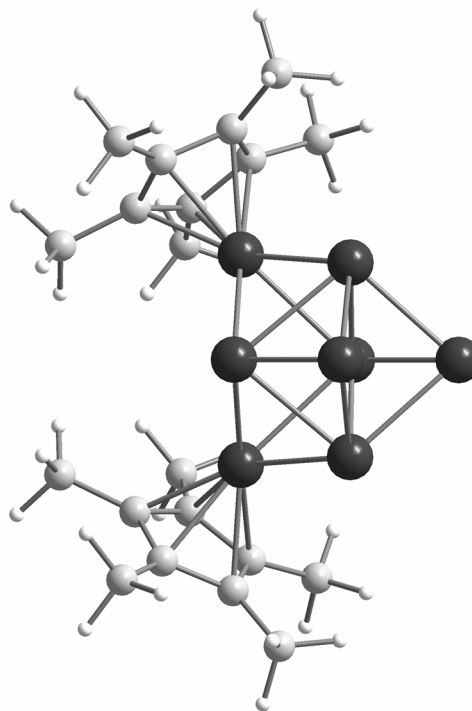
$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2.672; 2.753; 2.751$



Symmetrie:  $C_2$

$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 2.633 (2x); 2.625 (2x);$   
 $2.727 (2x); 2.729 (2x); 2.634 (2x)$

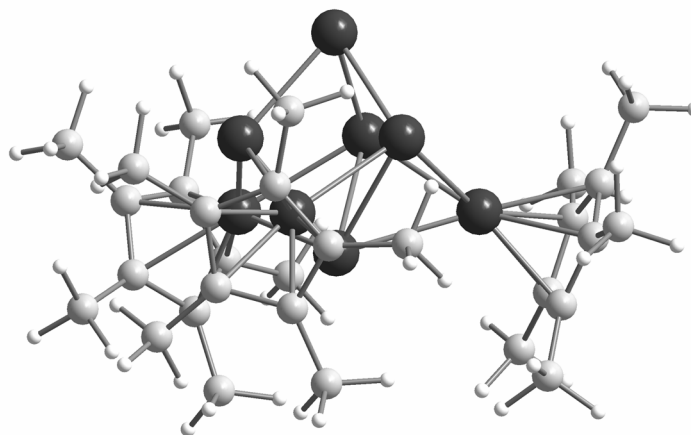
$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2.693 (2x); 2.762$   
 $(2x); 2.757 (2x)$



Symmetrie:  $C_1$

$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}^{\text{nackt}}) = 2.727; 2.569; 2.564; 2.71; 2.713; 2.565$

$d(\text{Al}^{\text{nackt}}-\text{Al}_{\text{ligandtragend}}) = 2.692; 2.693; 2.683; 2.742; 2.688; 2.748; 2.685; 2.691; 2.744$

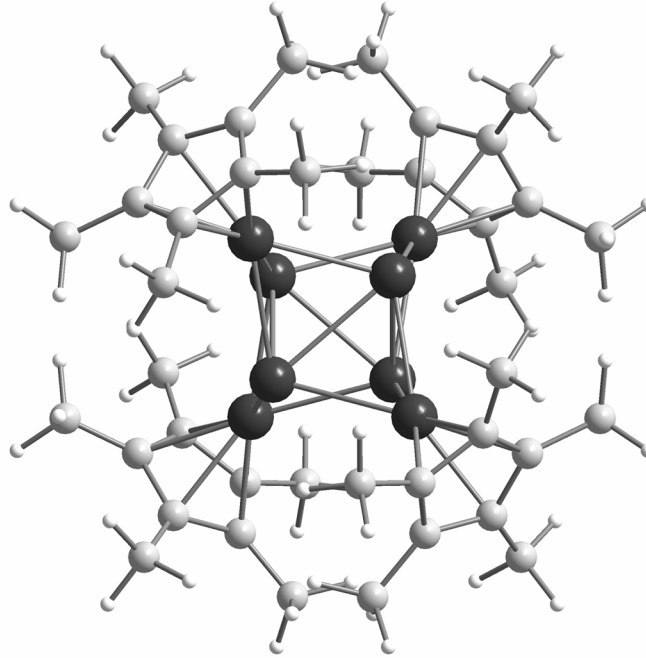


$\text{Al}_8\text{Cp}^*_{4+}$

Symmetrie:  $D_2$

$d(\text{Al}^{\text{“nackt“}}-\text{Al}^{\text{“nackt“}}) = 2.849 (2x); 2.705 (2x)$

$d(\text{Al}^{\text{“nackt“}}-\text{Al}^{\text{ligandtragend}}) = 2.649 (4x); 2.722 (4x); 2.747 (4x)$



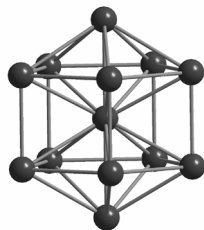
### 6.3 Daten zu den „nackten“ Metallatomclustern, optimierte Strukturen

$\text{Ga}_{13}^-$  (1-2)

Symmetrie:  $D_{5h}$

$d(\text{Ga-Ga}) = 257 \dots 286 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Ga-Ga}) = 277 \text{ pm}$

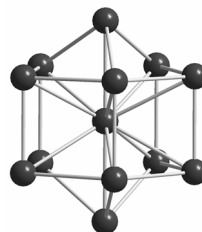


$\text{Ga}_{13}$

Symmetrie:  $C_{2v}$

$d(\text{Ga-Ga}) = 261 \dots 284 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Ga-Ga}) = 275 \text{ pm}$

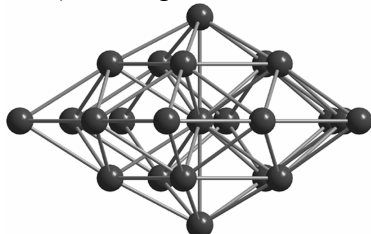


$\text{Ga}_{23}^-$  (1-3)

Symmetrie:  $D_{5h}$

$d(\text{Ga-Ga}) = 270 \dots 285 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Ga-Ga}) = 280 \text{ pm}$

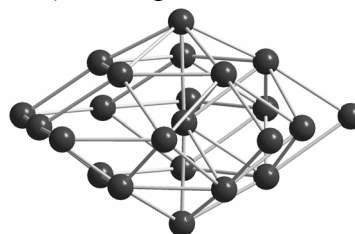


$\text{Ga}_{23}$

Symmetrie:  $C_s$

$d(\text{Ga-Ga}) = 268 \dots 285 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Ga-Ga}) = 277 \text{ pm}$

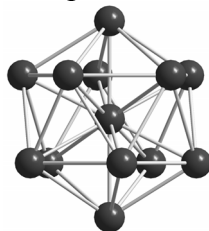


$\text{Al}_{13}^-$  (4-15)

Symmetrie:  $I_h$

$d(\text{Al-Al}) = 268 \dots 281 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 277 \text{ pm}$

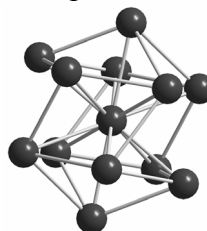


$\text{Al}_{13}$  (4-111)

Symmetrie:  $C_s$

$d(\text{Al-Al}) = 267 \dots 277 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 273 \text{ pm}$

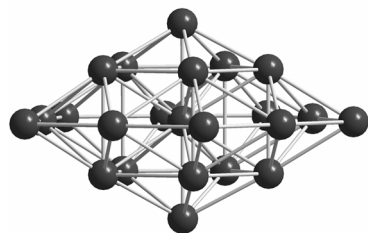


$\text{Al}_{23}^-$  (4-16)

Symmetrie:  $D_{5h}$

$d(\text{Al-Al}) = 266 \dots 284 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 278 \text{ pm}$

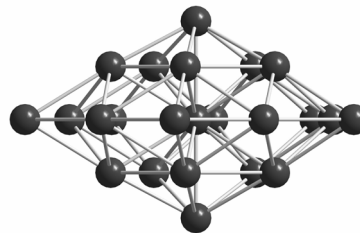


$\text{Al}_{23}$  (4-12)

Symmetrie:  $D_{5h}$

$d(\text{Al-Al}) = 267 \dots 279 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 275 \text{ pm}$

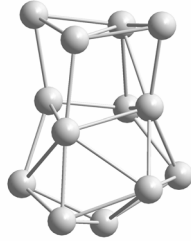


$\text{Si}_{13}^-$  (4-17)

Symmetrie:  $C_1$

$d(\text{Si-Si}) = 237 \dots 274 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Si}) = 251 \text{ pm}$

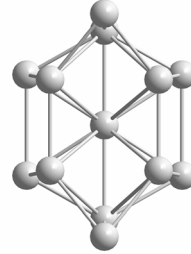


$\text{Si}_{13}$  (4-13)

Symmetrie:  $C_{2v}$

$d(\text{Si-Si}) = 239 \dots 274 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Si}) = 255 \text{ pm}$

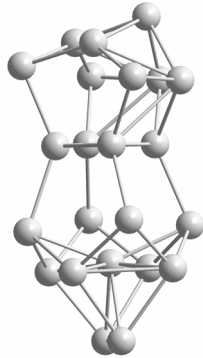


$\text{Si}_{23}^-$  (4-18)

Symmetrie:  $C_s$

$d(\text{Si-Si}) = 234 \dots 275 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Si}) = 250 \text{ pm}$

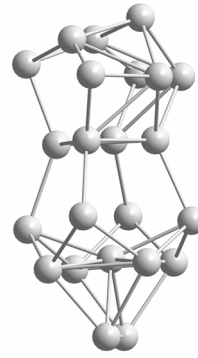


$\text{Si}_{23}$  (4-14)

Symmetrie:  $C_s$

$d(\text{Si-Si}) = 234 \dots 274 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Si}) = 249 \text{ pm}$

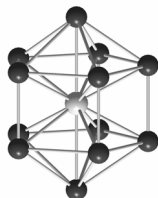




**Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup> (1-4)**Symmetrie: *D*<sub>5h</sub>

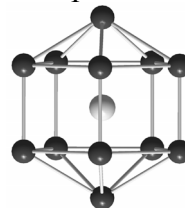
d(Si-Ga) = 271 pm

d(Ga-Ga) = 257...290 pm

d<sub>mittel</sub>(Ga-Ga) = 280 pm**Ga<sub>12</sub>Si (4-19)**Symmetrie: *D*<sub>5h</sub>

d(Si-Ga) = 275 pm

d(Ga-Ga) = 256...285 pm

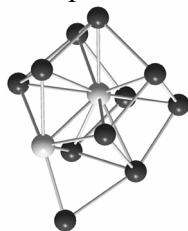
d<sub>mittel</sub>(Ga-Ga) = 278 pm**Ga<sub>11</sub>Si<sub>2</sub><sup>-</sup>**Symmetrie: *C*<sub>s</sub>

d(Si-Si) = 256 pm

d(Si-Ga) = 255...277 pm

d<sub>mittel</sub>(Si-Ga) = 270 pm

d(Ga-Ga) = 259...286 pm

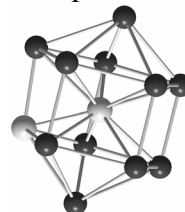
d<sub>mittel</sub>(Ga-Ga) = 272 pm**Ga<sub>11</sub>Si<sub>2</sub>**Symmetrie: *C*<sub>s</sub>

d(Si-Si) = 245 pm

d(Si-Ga) = 249...277 pm

d<sub>mittel</sub>(Si-Ga) = 270 pm

d(Ga-Ga) = 257...293 pm

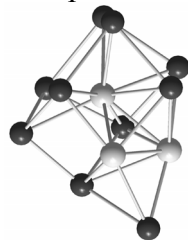
d<sub>mittel</sub>(Ga-Ga) = 282 pm**Ga<sub>10</sub>Si<sub>3</sub><sup>-</sup>**Symmetrie: *C*<sub>1</sub>

d(Si-Si) = 255, 262, 263 pm

d(Si-Ga) = 261...288 pm

d<sub>mittel</sub>(Si-Ga) = 271 pm

d(Ga-Ga) = 259...287 pm

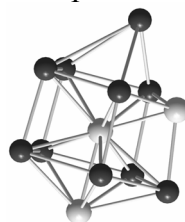
d<sub>mittel</sub>(Ga-Ga) = 272 pm**Ga<sub>10</sub>Si<sub>3</sub>**Symmetrie: *C*<sub>s</sub>

d(Si-Si) = 244, 254 pm

d(Si-Ga) = 263...283 pm

d<sub>mittel</sub>(Si-Ga) = 271 pm

d(Ga-Ga) = 259...330 pm

d<sub>mittel</sub>(Ga-Ga) = 285 pm

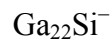
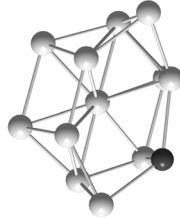


Symmetrie:  $C_s$

$d(\text{Si-Si}) = 237 \dots 275 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Si}) = 254$

$d(\text{Si-Ga}) = 249, 254, 263 \text{ pm}$



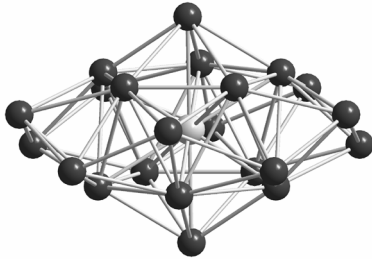
Symmetrie:  $C_{2v}$

$d(\text{Si-Ga}) = 272 \dots 286 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Ga}) = 274 \text{ pm}$

$d(\text{Ga-Ga}) = 275 \dots 305 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Ga-Ga}) = 287 \text{ pm}$



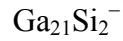
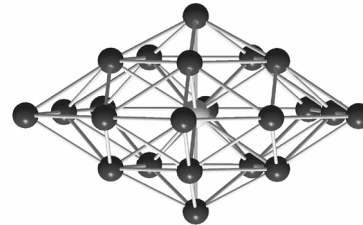
Symmetrie:  $C_s$

$d(\text{Si-Ga}) = 268 \dots 282 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Ga}) = 280 \text{ pm}$

$d(\text{Ga-Ga}) = 269 \dots 283 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Ga-Ga}) = 280 \text{ pm}$



Symmetrie:  $C_{2v}$

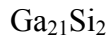
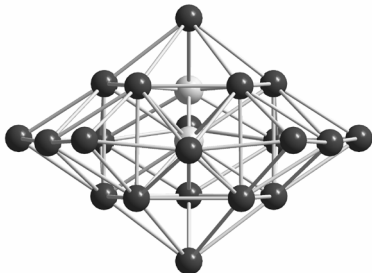
$d(\text{Si-Si}) = 253$

$d(\text{Si-Ga}) = 265 \dots 286 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Ga}) = 276 \text{ pm}$

$d(\text{Ga-Ga}) = 268 \dots 296 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Ga-Ga}) = 283 \text{ pm}$



Symmetrie:  $C_s$

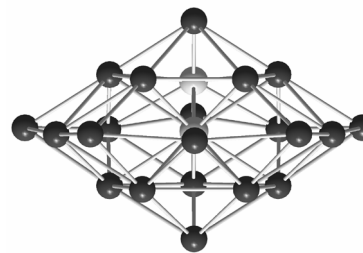
$d(\text{Si-Si}) = 252$

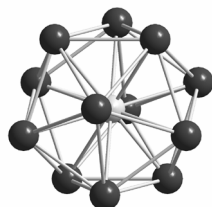
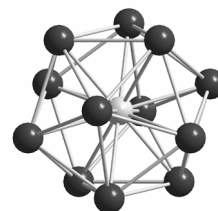
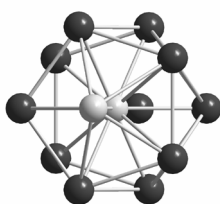
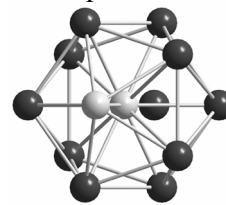
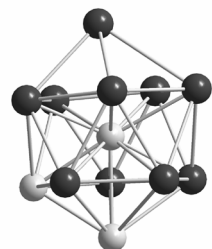
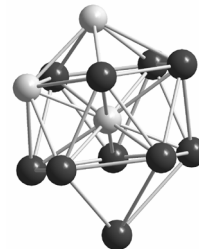
$d(\text{Si-Ga}) = 268 \dots 286 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Ga}) = 278 \text{ pm}$

$d(\text{Ga-Ga}) = 273 \dots 287 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Ga-Ga}) = 280 \text{ pm}$



Symmetrie:  $D_5$  $d(\text{Si-Al}) = 263 \dots 287 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 267 \text{ pm}$  $d(\text{Al-Al}) = 275 \dots 288 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 281 \text{ pm}$ Symmetrie:  $D_{5d}$  $d(\text{Si-Al}) = 266 \text{ pm}$  $d(\text{Al-Al}) = 279 \text{ pm}$ Symmetrie:  $C_{5v}$  $d(\text{Si-Si}) = 273 \text{ pm}$  $d(\text{Si-Al}) = 260 \dots 278 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 267 \text{ pm}$  $d(\text{Al-Al}) = 272 \dots 280 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 277 \text{ pm}$ Symmetrie:  $C_{5v}$  $d(\text{Si-Si}) = 260 \text{ pm}$  $d(\text{Si-Al}) = 263 \dots 283 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 268 \text{ pm}$  $d(\text{Al-Al}) = 277 \dots 278 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 277 \text{ pm}$ Symmetrie:  $C_s$  $d(\text{Si-Si}) = 259, 262, 276 \text{ pm}$  $d(\text{Si-Al}) = 256 \dots 279 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 267 \text{ pm}$  $d(\text{Al-Al}) = 270 \dots 287 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 277 \text{ pm}$ Symmetrie:  $C_s$  $d(\text{Si-Si}) = 245, 266, 277 \text{ pm}$  $d(\text{Si-Al}) = 255 \dots 280 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 267 \text{ pm}$  $d(\text{Al-Al}) = 266 \dots 283 \text{ pm}$  $d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 276 \text{ pm}$ 



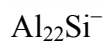
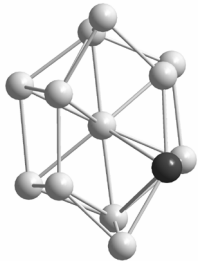
Symmetrie:  $C_1$

$d(\text{Si-Si}) = 228 \dots 276 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Si}) = 252 \text{ pm}$

$d(\text{Si-Al}) = 247 \dots 288 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 266 \text{ pm}$



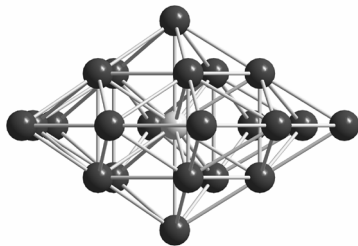
Symmetrie:  $D_{5h}$

$d(\text{Si-Al}) = 274 \dots 284 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 275 \text{ pm}$

$d(\text{Al-Al}) = 273 \dots 282 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 277 \text{ pm}$



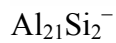
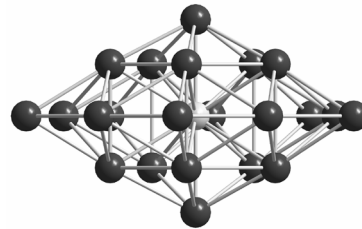
Symmetrie:  $C_{2v}$

$d(\text{Si-Al}) = 261 \dots 276 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 274 \text{ pm}$

$d(\text{Al-Al}) = 267 \dots 283 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 277 \text{ pm}$



Symmetrie:  $C_{2v}$

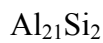
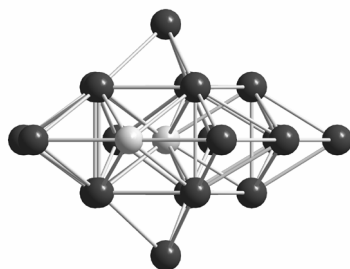
$(d(\text{Si-Si}) = 366 \text{ pm})$

$d(\text{Si-Al}) = 266 \dots 273 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 270 \text{ pm}$

$d(\text{Al-Al}) = 270 \dots 287 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 278 \text{ pm}$



Symmetrie:  $C_{2v}$

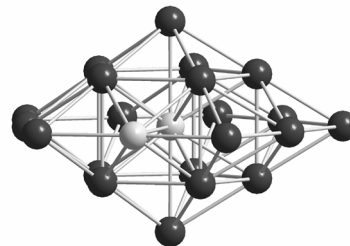
$(d(\text{Si-Si}) = 366 \text{ pm})$

$d(\text{Si-Al}) = 266 \dots 286 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Si-Al}) = 273 \text{ pm}$

$d(\text{Al-Al}) = 273 \dots 286 \text{ pm}$

$d_{\text{mittel}}(\text{Al-Al}) = 277 \text{ pm}$



## 6.4 Abkürzungsverzeichnis

CI	Chemische Ionisation
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-, C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrosprayionisation
FT/ICR	Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz
Hyp	Hypersilyl-, Si(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
IPCM	isodensity polarizable continuum model
LDI	Laserdesorptions-Ionisation
MALDI	Matrix-unterstützten Laserdesorptions-Ionisation („matrix assisted laser desorption ionisation“)
Me	Methyl-
MS	Massenspektrometrie
MS-MS	massenspektrometrisch untersuchte Dissoziationsexperimente (z. B. SORI-CAD)
R	Rest, z. B. Alkyl-, Aryl-, Silyl-, Amid-
SORI-CAD	nicht-resonante Anregung („sustained off-resonance irradiation collision activated dissociation“)
SWIFT	„stored waveform inverse fourier transform“
TOF	Flugzeit („time-of-flight“)
UV	Ultraviolett
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie („X-ray photoelectron spectroscopy“)

## 6.5 Publikationen

Weiß, K., Köppe, R., Schnöckel, H. „*Ga<sub>19</sub>(C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>-</sup> as a precursor for pure and silicon-doped gallium clusters: a mass spectrometric study of Ga<sub>13</sub><sup>-</sup> and Ga<sub>12</sub>Si<sup>-</sup>*” Int. J. Mass Spectrom., 214 (2002), 383-395.

Weiß, K., Schnöckel, H. „*The successive fragmentation of a structurally characterized metalloid cluster anion in the gas phase: [Ga<sub>13</sub>(GaR)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> → ... → [Ga<sub>13</sub>]<sup>-</sup> + 13 GaR*” Z. Anorg. Allgem. Chem., 629 (2003), 1175-1183.

Weiß, K., Schnöckel, H. „*FT/ICR-mass spectrometry in nanotechnology: the investigation of metalloid clusters*” Anal. Bioanal. Chem., 377 (2003), 1098-1101.

Koch, K., Burgert, R., Schnöckel, H. „*Struktur und Reaktivität von Al<sub>2</sub>Cp<sup>\*+</sup> in der Gasphase – ein experimenteller Beitrag zur Problematik der Aluminium-Aluminium-Doppelbindung*“, Z. f. Naturf., 59b (2004), 1512-1518.

Burgert, R.; Koch, K.; Schnöckel, H., Weisser, M.; Meyer, H.-J.; von Schnering, H. G. „*Massenspektrometrische Untersuchungen zur Dissoziation von [C@W<sub>6</sub>Cl<sub>17</sub>]<sup>-</sup>-Ionen in der Gasphase*“, Angew. Chem., 117 (2004), 270-274 (siehe auch Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2004), 265-269).

Weiß, K., Burgert, R., Stößer, G., Schnöckel H. „*Understanding of the Structure, Bonding, Formation and Decomposition of Metalloid Aluminum Clusters – an FT/ICR study of solid AlCp<sup>\*</sup>*” Eur. J. Mass Spec., im Druck.

## 6.6 Tagungsbeiträge (Auswahl)

21. – 23. 5. 2001 Kollegtreffen, Europäisches Graduiertenkolleg „Physikalische Methoden (insbesondere massenspektroskopische) in der strukturellen Erforschung neuer Materialien“, Wissenschaftliches Kolloquienzentrum Spelzenklamm, Homburg (Saar) (Vortrag: Grundlagen der FT/ICR-Massenspektrometrie, Katharina Weiß).

16. – 19.10.2001 6th European workshop on Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Rolduc Monastery, Kerkrade, The Netherlands (Poster: A mass spectrometric study of a metalloid  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$  cluster; Katharina Weiß, Hansgeorg Schöckel).

3. – 6. 3. 2002 35. Diskussionstagung der Deutsche Gesellschaft für Massenspektrometrie, Universität Heidelberg (Poster: Metalloide Cluster im FT/ICR-MS:  $\text{Ga}_{19}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_6^-$  als Precursor für Gallium- und Gallium/Siliziumcluster; Katharina Weiß, Ralf Köppe, Hansgeorg Schnöckel).

21. – 26. 7. 2002 ICC35 – 35. Veranstaltung der Tagungsreihe "International Conferences on Coordination Chemistry", Heidelberg (Poster:  $\text{Ga}_{19}\text{R}_6^-$ : The successive Fragmentation of a structurally characterized metalloid Cluster anion in the gas phase; Ralf Burgert, Katharina Weiß, Hansgeorg Schnöckel).

8.3. - 12.3.2003 36. Diskussionstagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, Münster (Vortrag: FT/ICR-MS als Werkzeug zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in metalloiden Clustern; Katharina Weiß, Ralf Burgert, Hansgeorg Schnöckel).

6. – 11.10.2003 GdCh-Jahrestagung 2003, München (Poster: Pentamethylcyclopentadienylaluminium ( $\text{AlCp}^*$ ) als terminaler und verbrückender Ligand in neuen, aluminiumreichen Clusterverbindungen; Jean Vollet, Katharina Weiß, Hansgeorg Schnöckel).

28.3. - 2.4.2004 7th European workshop on Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Konstanz, Germany (Poster: Answers to fundamental questions concerning the metal-metal bonding-Investigations on binary gallium-silicon clusters an the aluminium-aluminium multiple bond; Katharina Weiß, Ralf Burgert, Hansgeorg Schnöckel).