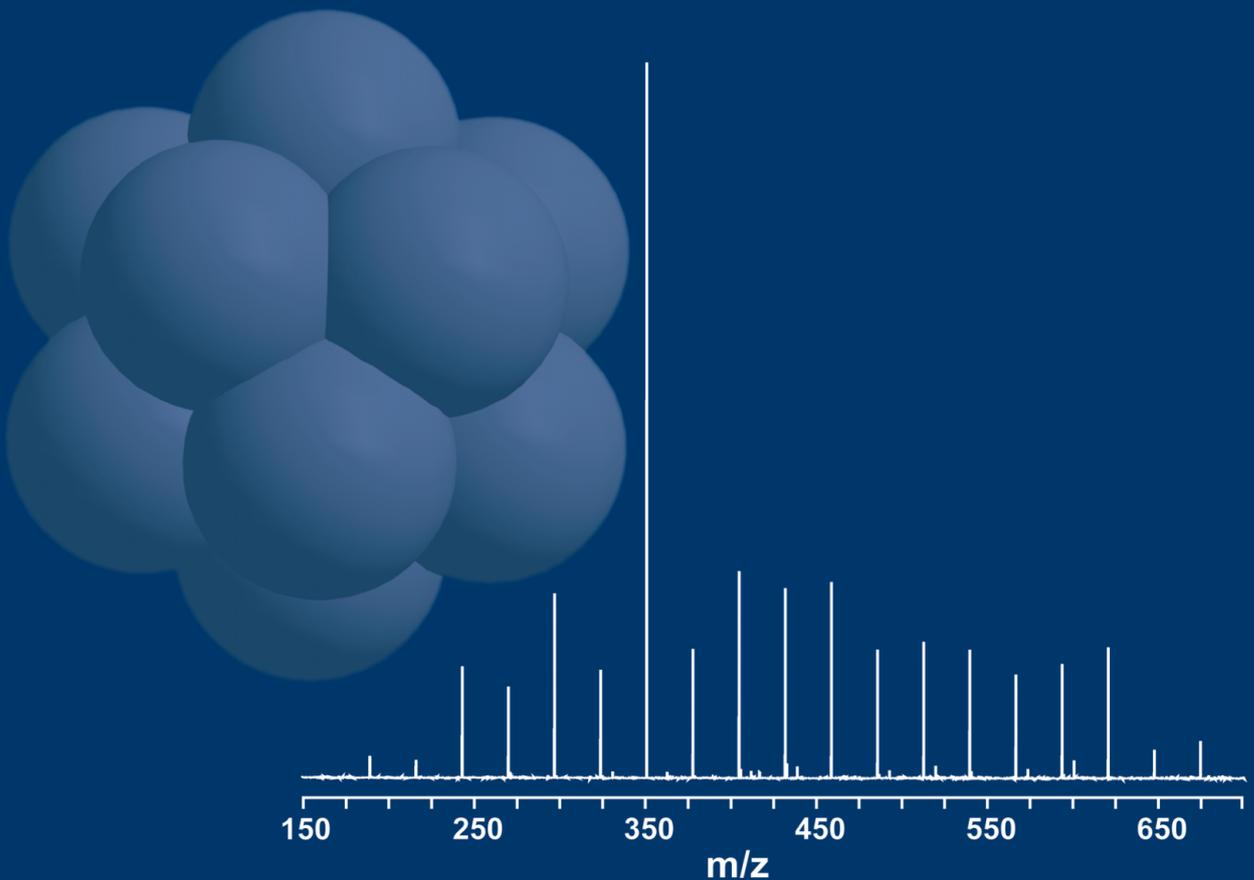


Ralf Burgert

FT-ICR-massenspektrometrische Untersuchungen zur Reaktivität von Aluminiumclusteranionen in der Gasphase



Ralf Burgert

**FT-ICR-massenspektrometrische Untersuchungen zur Reaktivität
von Aluminiumclusteranionen in der Gasphase**

FT-ICR-massenspektrometrische Untersuchungen zur Reaktivität von Aluminiumclusteranionen in der Gasphase

von
Ralf Burgert



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2007

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 2007
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-143-9

FT-ICR-massenspektrometrische Untersuchungen zur Reaktivität von Aluminiumclusteranionen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

Dissertation

von
Diplom-Chemiker

Ralf Burgert

aus Offenburg

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Schnöckel

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Olzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 2007

für Kerstin

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Februar 2003 bis April 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. Hansgeorg Schnöckel. Ihm danke ich ganz herzlich für die Themenstellung, für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, für die vielen hilfreichen und anregenden Diskussionen, insbesondere für seinen unerschöpflichen Vorrat an immer neuen Ideen und Visionen, sowie für die mir gewährten Freiräume.

Allen Personen, die mich unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle aufrichtig danken.

Dr. Katharina Koch, für die Einführung in die Welt der FT-ICR-Massenspektrometrie und für die schöne gemeinsame Zeit. Dieter Müller, ebenfalls für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für seine stete Hilfsbereitschaft. Dr. Ralf Köppe, der bei technischen Problemen immer ein offenes Ohr hatte sowie stets konstruktive Vorschläge machte. Den Mitarbeitern der Werkstatt Bernd Schucker, Frank Rieß, Werner Kastner und Jenz Schendzielorz, die ich vor immer neue Herausforderungen stellte und die immer prompt erledigt wurden.

Prof. Dr. Matthias Olzmann, für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei den Reaktionskinetiken, außerdem für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr. Kit Bowen, für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Aluminiumcluster und für die Aufenthalte in Baltimore (Johns Hopkins University) und Ventura (*Gordon Research Conference of Molecular and Ionic Clusters*). Außerdem danke ich der „Bowen group“ Sarah Stokes, Xian Li, Andrej Grubisic und Soren Eustis für die herzliche Aufnahme in Baltimore.

Dr. Kiran Boggavarapu (Virginia Commonwealth University, Richmond), für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Aluminiumclusterhydride und für seine quantenchemischen Rechnungen hierzu.

Prof. Dr. Robert T. McIver, Dr. Richard Hunter und Dr. Robert Williams von der Firma *Ionspec*, für die beiden Besuche bei derselben und für die Zeit, die sie sich nahmen, um technische Probleme zu diskutieren.

Weiterhin danke meinen Korrekturlesern Mattias Kordel und Dr. Katharina Koch.

Mein besonderer Dank gilt allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Schnöckel für die gute Stimmung in einer freundschaftlichen und hilfsbereiten Atmosphäre: Dr. Taike Duan, Dr. Gunar Hadiprono, Dr. Jens Hartig, Petra Hauser, Patrick Henke, Michael Huber, Bettina Jee, Monika Kayas, Dr. Harald Köhnlein, Juliane Novack, Sibylle Schneider, Sylvia Soldner, Dr. Jochen Steiner, Dr. Anna Stöber, Dr. Gregor Stöber, Nadja Tröndle, Dr. Jean Vollet, Evelyn Wurster.

Außerdem danke ich Prof. Dr. Hans-Jörg Himmel, Dr. Benjamin Gaertner, Melle Schroeder, Nicole Hebben sowie Dr. Andreas Schnepf, Florian Henke, Christian Schenk. Desweiteren danke ich Prof. Dr. Ingo Krossing, Dr. Marcin Gonsior, Lutz Müller, Dr. Ines Raabe, Dr. Andreas Reisinger, Nils Trapp.

Vielen Dank auch den festangestellten Mitarbeitern in der Anorganischen Chemie, Helga Berberich, Sibylle Böcker, Kalam Keilhauer, Gabi Kuhne, Dr. Eberhard Matern und Dr. Ewald Sattler.

Meinen Eltern danke ich für die stetige und liebevolle Unterstützung, einfach für alles.

Kerstin, für Dein Verständnis (insbesondere für manche geistige und physische Abwesenheit meinerseits), für Deine Geduld und Deine Liebe.

Nun sei bedankt, mein lieber Schwan!

(Lohengrin, erster Akt, Szene III, Richard Wagner)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Experimentelle Grundlagen	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Ionenquellen	5
	Elektrospray-Ionisation (ESI).....	6
	Matrix-unterstützte-Laser-Desorption/Ionisation (MALDI).....	8
2.3	Die Fouriertransform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie	9
2.3.1	Physikalische Grundlagen	9
2.3.2	Die ICR-Zelle	11
2.3.3	Detektion	13
2.3.4	Massenselektion	14
2.4	Stoßinduzierte Dissoziation.....	15
2.5	Reaktionen in der Gasphase	17
2.6	Aufbau und Durchführung der Experimente.....	19
2.7	Quantenchemische Methoden	21
	Hartree-Fock Verfahren	22
	Dichtefunktionaltheorie (DFT).....	22
3	Untersuchungen zur Dissoziation von $C@W_6Cl_{17}^-$ Ionen in der Gasphase	23
3.1	Voruntersuchungen	24
3.2	Stoßinduzierte Dissoziationsexperimente	25
3.3	Quantenchemische Rechnungen.....	27
3.4	Diskussion	28
	Die stabilisierende Funktion des Kohlenstoffs.....	29
3.5	Zusammenfassung	31
4	Untersuchungen an Aluminiumclustern	33
4.1	Erzeugung von Aluminiumclustern (Al_n).....	34
4.2	Al_n^- -Clusteranionen durch Laser-Desorption/Ionisation von $LiAlH_4$	35
5	Reaktionen von Al_{13}^- mit Chlor	39
5.1	Reaktionen mit Chlor	39
5.2	Diskussion der Ergebnisse.....	41
5.3	Interpretation als molekulare Modellreaktion	49
5.4	Anhang: Die Strukturen der $Al_nCl_2^-$ -Cluster	51

6	Reaktionen von Al_{13}^- mit Chlorwasserstoff	53
6.1	Voruntersuchungen	53
6.2	Reaktionen mit HCl.....	53
6.3	Diskussion	56
6.3.1	Kommentierung der experimentellen Ergebnisse	56
6.3.2	Vergleich mit älteren Ergebnissen aus der Literatur.....	58
6.3.3	Interpretation und Perspektiven für eine molekulare Modellreaktion.	61
7	Reaktionen der Al_n^--Cluster mit Iodwasserstoff	63
7.1	Experimentelle Befunde	64
7.2	Diskussion der Ergebnisse.....	68
7.2.1	Das Auftreten der wasserstofftragenden Cluster Al_nH^- und $Al_nH_2^-$	68
7.2.2	Die Besonderheiten der Al_{13}^- - und Al_{13}^- -verwandten Cluster	68
7.2.3	Reaktionen von Al_{13}^- mit HI und I_2	69
7.2.4	Vergleich der Reaktionen von Al_{13}^- mit Cl_2 und I_2	71
7.2.5	Zusammenfassung und Ausblick	73
8	Reaktionen der Al_n^--Cluster mit Wasserstoff	75
8.1	Reaktionen mit H-Atomen	76
8.2	Reaktionen mit H_2	76
8.3	Reaktionen der kohlenstoffhaltigen Aluminiumcluster Al_nC^- mit Wasserstoff....	77
8.4	Die Strukturen der Al_nH_m -Cluster	78
9	Reaktionen der Al_n^--Cluster mit Sauerstoff und Ozon	83
9.1	Reaktionen mit Sauerstoff - Ergebnisse und Diskussion	85
9.1.1	Der gerade/ungerade Effekt	85
9.1.2	Reaktionen der Al_n^- -Cluster	87
9.1.3	Reaktionen von massenselektierten Clustern.....	87
9.1.4	Die Erhaltung der Spinmultiplizität als Arbeitshypothese.....	88
9.1.5	Vorgehensweise	90
9.1.6	Reaktionen der Al_nH^- -Cluster.....	90
9.2	Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff	92
9.3	Reaktionen mit Ozon.....	94
9.4	Zusammenfassung und Ausblick.....	97
10	Reaktionen der Al_n^--Cluster mit N_2O und NO	99
10.1	Reaktionen mit Distickstoffmonoxid (N_2O).....	99
10.1.1	Vergleich der Reaktivität der Al_n^- mit O_3 und N_2O	99
10.2	Reaktionen mit Stickstoffmonoxid (NO)	101
10.2.1	Reaktionen der Al_nH^- mit NO	104
10.2.2	Zusammenfassung und Ausblick.....	105

11	Zusammenfassung	107
A	Anhang	109
	Typische FT-ICR-MS-Parameter	109
B	Literatur	121
C	Publikationen und Tagungsbeiträge	128
	Publikationsliste	128
	Tagungsbeiträge (Auswahl)	130
	Lebenslauf	131

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die frühen Untersuchungen von Kolloiden und Aerosolen in der Mitte des 19. Jahrhunderts können als Wurzeln der Metallclusterchemie und -physik angesehen werden. Im Jahre 1857 demonstrierte *Michael Faraday* in seiner berühmten Vorlesung „*Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*“ eindrucksvoll die Eigenschaften von Goldpartikeln.^[1] In einer Reihe von Experimenten zeigte er die verschiedenen Farben von kolloidal gelöstem Gold sowie von Gold, das aus der Gasphase auf eine Glasoberfläche abgeschieden wurde. „...it is clear that the metal, reduced to small dimensions by mere mechanical means, can appear of two colours by transmitted light, whatever the cause of the difference may be. The occurrence of these two states may prepare one's mind for the other differences with respect to colour, and the action of the metallic particles on light, which have yet to be described.“ Damit konnte er die beobachteten Effekte den fein verteilten Goldpartikeln zuschreiben, ohne Kenntnis davon zu haben, dass es sich dabei um Goldcluster handelte.

Die intensive wissenschaftliche Auseinandersetzung mit Clustern fand erst in den letzten Jahrzehnten statt. Das besondere Interesse an Metallatomclustern beruht darauf, dass diese mit Ausdehnungen bis zu hundert Nanometern in einem Größenbereich liegen, der die Übergangsphase von isolierten Atomen zum Festkörper darstellt und der lange Zeit als weißer Fleck auf der Landkarte galt. Wegen der in diesem Grenzbereich zu erwartenden außergewöhnlichen Eigenschaften üben Cluster eine zunehmende Anziehungskraft auf Chemiker und Physiker aus. Von einem molekularen Standpunkt aus können Fragestellungen zur Struktur, zu thermochemischen Eigenschaften, zur Reaktivität sowie zu elektronischen Anregungs- und Relaxationsdynamiken untersucht werden.

Die Definition für „Cluster“ (*engl. cluster = Traube, Haufen, Klumpen*) ist sehr weit gefasst und führt manchmal zu Missverständnissen. Wenn Physiker von Metallatomclustern sprechen, so meinen sie Cluster, die nur aus einer Atomsorte bestehen. Oft wird auch der Begriff „nackte“ Metallcluster gebraucht. Diese werden beispielsweise durch Laserverdampfung des entsprechenden Metalls erzeugt und mit verschiedenen spektroskopischen Methoden in der Gasphase untersucht.

Auf der anderen Seite befassen sich Chemiker überwiegend mit Verbindungen in Lösung und im festen Zustand. Die meisten der oben beschriebenen „nackten“ Metallcluster würden sich in Lösung oder im Festkörper aufgrund ihrer Reaktionsfreudigkeit sofort zersetzen. Einen Ausweg liefern geeignete (organische) Liganden und/oder Halogene, die den metallischen Clusterkern nach außen hin abschirmen und damit eine kinetische Stabilisierung der Cluster bewirken. Somit ist zu verstehen, dass die Cotton'sche Definition für Metallatomcluster die Anwesenheit von Nichtmetallen (auch im Clusterkern!) ausdrücklich beinhaltet.^[2, 3]

„Metal atom cluster compounds contain a finite group of metal atoms which are held together entirely, mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms, even though some nonmetal atoms may be associated intimately with the cluster.“

Schnöckel et al. haben mit den „*metalloiden Clustern*“ eine Einschränkung dieser Definition durchgeführt, um damit Verbindungen abzugrenzen, die im Clusterkern ausschließlich aus Metallatomen bestehen, und nur nach außen hin durch eine (meist organische) Ligandenhülle geschützt werden.^[4, 5] In den *metalloiden Clustern* übersteigt die Zahl der Metall-Metall-Kontakte die Anzahl der Metall-Nichtmetall-Kontakte. Darüber hinaus stellen die Metallatome im Clusterkern bis zu einem bestimmten Grad einen Ausschnitt aus der Festkörperstruktur des entsprechenden Metalls dar.

In den vergangenen 20 Jahren haben sich Physiker und Chemiker gleichermaßen mit Aluminiumclustern beschäftigt. Neben den vielen experimentellen und theoretischen Untersuchungen an sogenannten „nackten“ Aluminiumclustern in der Gasphase ist es gelungen, metalloide Aluminiumcluster auch präparativ darzustellen und strukturell zu charakterisieren.^[6-24] Im Gegensatz zu den „nackten“ Aluminiumclustern, bei denen keine gesicherten Informationen zur Struktur vorliegen, können die meisten metalloiden Cluster kristallographisch untersucht werden. Nach diesen Ergebnissen erscheint es realistisch, derartig charakterisierte Cluster unzersetzt in die Gasphase zu bringen, um daran Abbauexperimente oder weiterführende Untersuchungen zur Reaktivität durchzuführen. Erste Beispiele für solche Untersuchungen gibt es bereits.^[25, 26]

Im Rahmen dieser Arbeit sollten massenspektrometrische Untersuchungen an metalloiden und „nackten“ Metallatomclustern durchgeführt werden. Hierfür wurde ein Fouriertransform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) verwendet, das sowohl über eine Elektrospray-Ionenquelle (ESI) als auch über eine Matrix-unterstützte-Laser-Desorptions/Ionisations (MALDI)-Ionenquelle verfügt. Die Elektrospray-Ionisierung ist eine der schonendsten Methoden, um Moleküle unzersetzt in die Gasphase zu bringen.^[27] Da die meisten metalloiden Cluster empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind, sollte die bestehende Elektrospray-Ionenquelle dahingehend verbessert werden, dass der Sprühprozess zur Ionisierung metalloider Cluster auch unter einer Schutzgasatmosphäre möglich ist.

Desweiteren sollten massenspektrometrische Untersuchungen an „nackten“ Aluminiumclusteranionen durchgeführt werden. Unter Ultrahochvakuumbedingungen werden Reaktionsgeschwindigkeiten extrem verlangsamt, sodass mit dieser Methode viele Zwischenstufen einer komplexen Reaktionskaskade aufgedeckt werden können. Im Besonderen sollten verschiedene Oxidationsreaktionen durchgeführt werden, um solche elementaren Reaktionsprozesse auf molekularer Ebene zu verfolgen. Diese Untersuchungen

können (bis zu einem gewissen Grad) als Modellreaktionen für die Reaktionen des Volumenmetalls interpretiert werden.

Zunächst werden in Kapitel 2 die experimentellen Grundlagen und Versuchsbedingungen sowie die Veränderungen an der Elektrospray-Ionenquelle vorgestellt. Die Funktionsfähigkeit dieser Ionenquelle wird in Kapitel 3 anhand von Dissoziationsexperimenten an Wolframcarbidclustern demonstriert. In Kapitel 4 wird eine neue Methode präsentiert, wie durch Laser-Desorption/Ionisation von Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) Aluminiumclusteranionen (Al_n^-) in der Gasphase erhalten werden können. In den nachfolgenden Kapiteln werden Ergebnisse zu den Reaktionen der Al_n^- -Ionen mit verschiedenen Reaktionspartnern wie Chlor, Chlorwasserstoff, Iodwasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Stickstoffmonoxid und Distickstoffmonoxid vorgestellt und diskutiert.

2 Experimentelle Grundlagen

2.1 Einleitung

Zwei Dinge haben die moderne Hochleistungsmassenspektrometrie entscheidend mitgeprägt, zum einen die Entwicklung der Fouriertransform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS), zum anderen die Entwicklung neuer Ionisierungsmethoden wie der Elektrospray-Ionisation (ESI) und der Matrix-unterstützten-Laser-Desorption/Ionisation (MALDI).

Das Prinzip der ICR-MS war seit den 1950er Jahren bekannt, doch 1974 stellten Melvin B. Comisarow und Alan G. Marshall wegweisende Verbesserungen vor.^[28-30] Im Lauf der nächsten 20 Jahre wurden, dank den enormen Fortschritten in der Hochfrequenztechnik (maßgeblich durch die aufkommende Mobilfunkindustrie) und durch die Entwicklung immer leistungsfähigerer Computer zur Datenverarbeitung, zuverlässige kommerzielle Geräte verfügbar. Verglichen mit den bisher bekannten Methoden der Massenspektrometrie wurden mit der FT-ICR-MS entscheidende Verbesserungen in Bezug auf Empfindlichkeit, Auflösungsvermögen und Massengenauigkeit erreicht.

In den 1980er Jahren wurden mit ESI und MALDI zwei Ionisierungsmethoden entwickelt, die es erlauben, schwere Moleküle mit einem Gewicht bis zu 50.000 Dalton in die Gasphase zu bringen. Die Kombination mit diesen modernen Ionenquellen hat der FT-ICR-MS schließlich zum Durchbruch verholfen. Ein weiterer, entscheidender Aspekt ist die Möglichkeit der Strukturaufklärung mittels stoßinduzierter Dissoziationsexperimente. Von all diesen Errungenschaften haben die Biowissenschaften in besonderer Weise profitiert, da in den letzten Jahren schwierige analytische Probleme, wie z. B. die Strukturaufklärung von DNA-Bausteinen sowie die Sequenzanalyse von Peptiden und Proteinen bewältigt werden konnten. In der jüngsten Vergangenheit konnte das Fragmentierungsverhalten eines metalloiden Clusters in der Gasphase untersucht werden, und so hat diese Methode auch ihre Anwendung in der anorganischen Chemie gefunden.^[25]

2.2 Ionenquellen

Der Nobelpreis des Jahres 2002 für Chemie wurde „für die Entwicklung von Methoden zur Identifikation und Strukturanalyse von biologischen Makromolekülen“ vergeben.^[a] John B.

^[a] Pressemitteilung der königlich schwedischen Akademie der Wissenschaften vom 9. Oktober 2002.

Fenn und an Koichi Tanaka wurden „für ihre Beiträge zur Entwicklung von weichen Desorptions/Ionisations-Methoden zur massenspektrometrischen Analyse von biologischen Makromolekülen“ ausgezeichnet.^[b] Damit würdigte das Nobelkomitee den Durchbruch in der Elektrospray-Ionisation (ESI) durch J. B. Fenn im Jahre 1988, sowie die Einführung der Soft-Laser-Desorption (SLD) Technik im Jahre 1987 durch K. Tanaka.^[31, 32] Im Jahre 1988 stellten M. Karas und F. Hillenkamp die „Matrix-unterstützte-Laser-Desorption/Ionisation“ (MALDI) vor, welche nach ähnlichen Prinzipien wie SLD funktioniert, und sich bis heute durchgesetzt hat.^[33] Obwohl die Massenspektrometrie in der Analytik immer schon eine wichtige Rolle spielte, war sie mit den konventionellen Ionenquellen nur begrenzt einsetzbar, da nur leichte Verbindungen mit einem Gewicht bis maximal 2000 Dalton ionisiert werden konnten. Nun wurde es möglich, auch schwere Moleküle mit einem Gewicht von bis zu 50.000 Dalton in die Gasphase zu bringen. „How to make elephants fly“ war das von J. B. Fenn oft zitierte Motto seiner Arbeit. Seinem Nobelvortrag gab er den Titel „*Electrospray Wings for Molecular Elephants*“.^[27] ESI (und MALDI) haben die Massenspektrometrie in der Tat beflügelt.

Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit werden beide Methoden (mit Anpassungen) eingesetzt, um schwere Clustermoleküle zu ionisieren. Im Folgenden sollen daher die wichtigsten Prinzipien im Allgemeinen sowie die experimentellen Besonderheiten beschrieben werden.

Elektrospray-Ionisation (ESI)

Mithilfe der Elektrospray-Ionisation lassen sich Proben analysieren, bei denen die zu untersuchenden Verbindungen in Lösung vorliegen.^[34] Durch das starke elektrische Feld am Ausgang einer Kapillare wird ein Fluss einer leitfähigen polaren Flüssigkeit in geladene Tröpfchen zerstäubt (Abbildung 2.1). Aufgrund der entgegengesetzt wirkenden Oberflächenspannung und der Wechselwirkung der Dipole in der Flüssigkeit mit dem elektrischen Feld bildet die Flüssigkeit beim Austreten aus der Kapillare einen konischen Meniskus, den Taylor-Kegel.^[35] Leitet die Flüssigkeit den elektrischen Strom, so bildet sich ausgehend von der Kegelspitze ein dünner Flüssigkeitsstrahl. Durch Wechselwirkungen der Oberflächenspannung und der Viskosität entstehen so genannte variköse Wellen, deren Amplitude stetig ansteigt, bis der Strahl letztlich unterbrochen wird. Es bilden sich Segmente gleicher Länge,

^[b] Den Nobelpreis des Jahres 2002 teilten sich John B. Fenn und Koichi Tanaka zur einen Hälfte, die andere Hälfte des Preises ging an Kurt Wüthrich, „für seine Entwicklung der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie zur Bestimmung der dreidimensionalen Struktur von biologischen Makromolekülen in Lösung“.

die unter der Wirkung der Oberflächenspannung zu nahezu einheitlichen Primärtropfen aggregieren.^[36] Ein zentrales Merkmal ist die Gegenstromführung des Badgases (üblicherweise N_2 bei $200^\circ C$), die eine weitgehende Abtrennung des Lösungsmittels aus dem Ionen/Solvens-Gemisch bei Normaldruck ermöglicht. Durch die Verdampfung des Lösungsmittels aus den geladenen Tröpfchen wird deren Radius kleiner, und die Ladungen rücken auf der Oberfläche näher zusammen. Übersteigt die Coulomb-Abstoßung die Oberflächenspannung, wird der Tropfen so stark destabilisiert, dass er unter Bildung von vielen kleinen geladenen Tropfen auseinanderbricht (Rayleigh-Grenze). Für die weiteren Prozesse gibt es zwei unterschiedliche Theorien.

a) Dole und seine Mitarbeiter nehmen an, dass die Tröpfchen, die in einer ersten Rayleigh-Instabilität gebildet werden, durch Verdampfung von Lösungsmittel weiter schrumpfen und eine zweite Rayleigh-Instabilität erreichen, die ihrerseits zur Bildung noch kleinerer geladener Tröpfchen führt.^[37] Wenn stark verdünnte Lösungen des Analyten verwendet werden, sollte der wiederholte Prozess von Verdampfung, Rayleigh-Instabilität, Bildung von Mikrotröpfchen letztlich sehr kleine Tropfen erzeugen, die nur noch ein gelöstes Analytmolekül enthalten. Mit dem Verdampfen der letzten Lösungsmittelmoleküle werden Ladungsträger von der Oberfläche auf das Analytmolekül übertragen, wobei ein gasförmiges ein- oder mehrfach geladenes Analytion entsteht. Diese Abfolge von Einzelschritten der Ionenbildung beim Elektrospray-Prozess wird als „Modell des geladenen Rückstands“ (*Charged Residue Model, CRM*) bezeichnet.

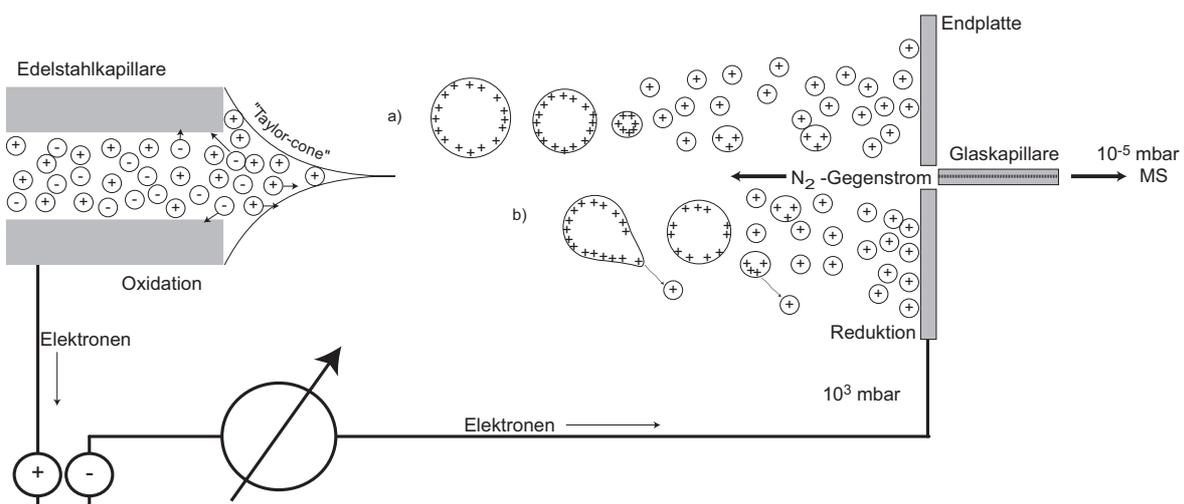


Abbildung 2.1: Prinzipieller Aufbau einer Elektrospray-Ionenquelle und Darstellung der Tröpfchenbildung gemäß dem Modell des geladenen Rückstands (a) und dem Ionen-Verdampfungsmodell (b).

b) Iribarne und Thomson haben als Alternative das „Ionen-Verdampfungsmodell“ (*Ion Evaporation Model*) vorgestellt. Es beruht auf der Annahme, dass das elektrische Feld hinreichend stark ist, um im Tropfen gelöste Ionen aus der Tropfenoberfläche herauszuziehen und damit in die Gasphase zu befördern.^[38]

Beide Modelle schließen sich gegenseitig nicht aus und beide erklären plausibel, wie das Analyt von seiner Solvenshülle befreit wird. Im Gegensatz zu anderen Verfahren beobachtet man bei der Elektrospray-Ionisierung kaum Fragmentierungsreaktionen. Diese Methode ist daher hervorragend dazu geeignet, um gelöste Analytmoleküle weitgehend unzersetzt in die Gasphase bringen.

Matrix-unterstützte-Laser-Desorption/Ionisation (MALDI)

Konventionelle Laserverdampfungsquellen haben den Nachteil, dass die zu untersuchende Verbindung bei direkter Bestrahlung mit Laserlicht leicht Schaden nimmt und gegebenenfalls nur noch Fragmentationen nachgewiesen werden. Die Verwendung einer Matrix stellt eine entscheidende Verbesserung in Hinblick auf die Ionisierung empfindlicher Substanzen dar. Die zu untersuchende Verbindung wird mit einer niedermolekularen Matrix (z. B. Dihydroxybenzoesäure, DHB) auf einem Probenträger (Target) kokristallisiert.^[39] Die Matrix liegt dabei in einem ca. 10^4 fachen molaren Überschuss vor und hat die Aufgabe, die Energie des eingestrahnten Laserpulses zu absorbieren und an die Analytmoleküle weiterzugeben. Hierzu wird in der Regel ein gepulster Stickstofflaser bei $\lambda = 337$ nm verwendet. Man nimmt an, dass bei der Bestrahlung mit Laserlicht die Matrix schlagartig verdampft und dabei die Analytmoleküle mitreißt. In der expandierenden Matrixwolke (*expanding plume*) finden zahlreiche Sekundärreaktionen von Matrixfragmenten statt, die zur Ionisierung des Analyten führen (Abbildung 2.2). Insbesondere Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen sind bekannt und wurden in der Vergangenheit untersucht.^[40] Zeitgleich mit dem Laserpuls wird über ein Pulsventil Argon in das Hochvakuum eingelassen, sodass der Druck kurzzeitig von 10^{-9} mbar auf 10^{-6} mbar ansteigt. Dies ist notwendig, damit die Ionen einen Teil ihrer hohen kinetischen Energie durch Stöße abgeben können.

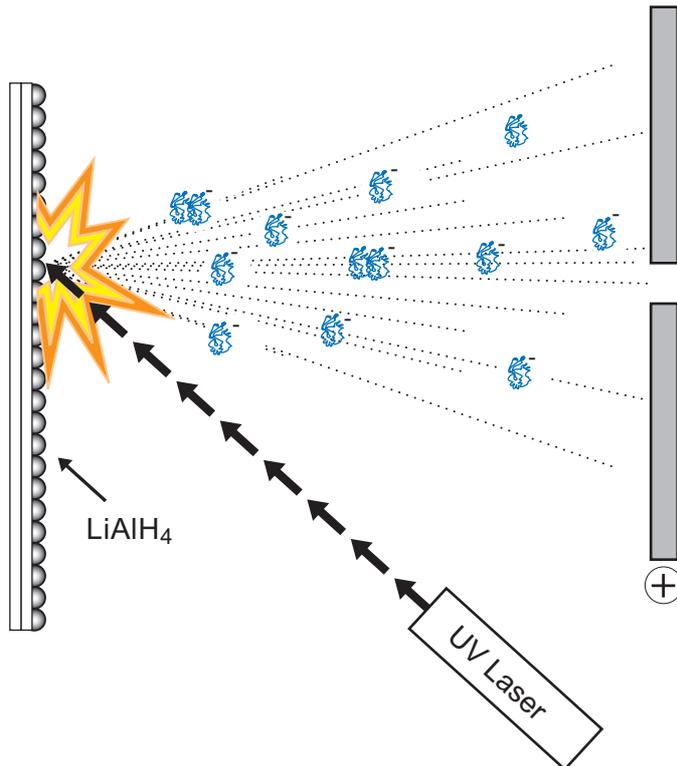


Abbildung 2.2: Prinzipieller Aufbau einer MALDI-Ionenquelle. Die zu untersuchende Verbindung wird zusammen mit einer niedermolekularen Matrix kokristallisiert und mithilfe eines UV-Lasers verdampft.

2.3 Die Fouriertransform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie

Die Funktionsweise eines FT-ICR-Massenspektrometers wird in der Literatur^[41, 42] mehrfach beschrieben, daher werden hier nur die wichtigsten Prinzipien erklärt, sofern diese zum Verständnis der Experimente beitragen. Im Folgenden wird dargestellt, wie man Ionen speichert, massenselektiert und detektiert. Außerdem wird erläutert, wie Dissoziationsexperimente und Reaktionen in der Gasphase durchgeführt werden.

2.3.1 Physikalische Grundlagen

Bewegt sich ein geladenes Teilchen in einem homogenen Magnetfeld und besitzt dabei eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Feldrichtung, so wirkt auf dieses Teilchen die Lorentzkraft F gemäß^[41, 43]

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} = m \frac{d\vec{v}}{dt} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnen m , q und \vec{v} die Masse, Ladung und Geschwindigkeit des geladenen Teilchens, \vec{B} ist die Magnetfeldstärke (für die folgende Betrachtung in z-Richtung). Als Folge der Lorentzkraft wird das geladene Teilchen auf eine Kreisbahn in der xy-Ebene gezwungen (Zyklotronbewegung^[c]). Dabei ändert sich nur die Richtung, nicht aber der Betrag des Geschwindigkeitsvektors. Das Magnetfeld leistet keine Arbeit am Teilchen und hat keinen Einfluss auf seine kinetische Energie.^[44]

Die Berechnung des Radius r der Zyklotronbewegung erfolgt über das zweite Newtonsche Bewegungsgesetz: Man setzt die Zentripetalkraft der Kreisbewegung mit der Lorentzkraft gleich.

$$F = qv \cdot B_0 = \frac{mv^2}{r} \quad (2.2)$$

Aus Gleichung 2.2 ergibt sich der Radius der Zyklotronbahn zu

$$r = \frac{mv}{qB_0} \quad (2.3)$$

Ändert sich das äußere Magnetfeld nicht, so hängt der Zyklotronradius nur noch vom Impuls des Ions in der xy-Ebene und von seiner Ladung ab. Die Zyklotronfrequenz $\omega_c = v/r$ erhält man durch Umformung von Gleichung 2.3:

$$\omega_c = \frac{qB_0}{m} \quad (2.4)$$

Bemerkenswert ist, dass die Zyklotronfrequenz nur vom Verhältnis der Masse zur Ladung und vom äußeren Magnetfeld abhängt.

Setzt man in Gleichung 2.3 für ein Ion mit $m/z = 1000$ eine Geschwindigkeit von $v = 300$ m/s ein, so ergibt sich für die Kreisbahn ein Durchmesser von 0,44 mm. Die Zyklotronfrequenz für dieses Teilchen in einem 7 Tesla starken Magnetfeld beträgt 67,5 kHz.

^[c] Die Wort „Zyklotron“ wird gebildet aus „Zyklus“ und „Isotron“ und geht zurück auf Ernest O. Lawrence und Nels Edlefsen, die 1930 das erste Zyklotron in Berkeley/USA bauten. Sie machten sich die Prinzipien der Magnetresonanz zunutze, um Teilchen auf sehr hohe kinetische Energien (einige MeV) zu beschleunigen. Durch Kollisionen hochenergetischer Teilchen (hier Deuteronen) erhielten sie eine intensive Neutronenquelle, die essentiell für ihre Experimente zur Entdeckung neuer Elemente (z. B. Californium) war.

2.3.2 Die ICR-Zelle

Wie oben beschrieben, werden die Ionen im Magnetfeld auf eine Kreisbewegung in der xy -Ebene gezwungen, sie haben aber noch einen Freiheitsgrad der Translation in z -Richtung. Um die Bewegung der Ionen in z -Richtung einzuschränken (*Trapping*), legt man ein elektrostatisches Feld an. Dazu bringt man zwei Platten, die typischerweise auf gleichem und zur Ionenladung gleichnamigem Potential V_z liegen, so in das Magnetfeld ein, dass ihre Flächen senkrecht zum Magnetfeld stehen. Idealisiert nimmt man für diese Platten unendliche Ausdehnungen an. Experimentell ist es nicht möglich, ein ausschließlich in z -Richtung wirkendes Potential $V(z)$ zu erzeugen, das die Ionen in der Falle hält. Daher kann man die Laplace-Gleichung in Abwesenheit von Ladung in der Falle

$$\Delta V(x, y, z) = 0 \quad (2.5)$$

mit Ausnahme der trivialen Lösung nur lösen, wenn das Potential von Null verschiedene Anteile in x - und y -Richtung hat. Der tatsächliche Potentialverlauf lässt sich zumindest im Zentrum der Zelle in guter Näherung durch ein quadrupolares Potential beschreiben: ^[44]

$$\Delta V(x, y, z) = V_T \left[\gamma - \frac{\alpha}{a^2} (x^2 + y^2 - 2z^2) \right] \quad (2.6)$$

Hierbei ist V_T das an die Trapping-Elektroden angelegte Potential, γ und α sind Parameter, die die Fallengeometrie berücksichtigen, und a ist eine charakteristische Fallendimension. Unter Berücksichtigung des resultierenden elektrischen Feldes

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V(x, y, z) \quad (2.7)$$

lautet die vollständige Bewegungsgleichung für die Ionen in der ICR-Zelle

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.8)$$

Der Ansatz aus Gleichung 2.6 führt auf drei lineare Differentialgleichungen (DGL) zweiter Ordnung, wobei man die Gleichung in z separat lösen kann. Man erhält eine harmonische Schwingung in z -Richtung mit der Trapping-Frequenz

$$v_T = \sqrt{\frac{q\alpha V_T}{\pi^2 m a^2}} \quad (2.9)$$

Die Bewegung in x - und y -Richtung wird durch die verbleibenden zwei gekoppelten DGLs beschrieben, deren Lösung auf zwei linear unabhängige zyklische Bewegungsformen führt.

Die Bewegung mit der Kreisfrequenz

$$\omega_+ = \frac{1}{2} \left[\omega_c + \omega_c \sqrt{1 - \frac{m}{m_{\text{crit}}}} \right] \quad (2.10)$$

ist die frequenzverschobene Zyklotronbewegung, der dritte Freiheitsgrad mit der Kreisfrequenz

$$\omega_- = \frac{1}{2} \left[\omega_c - \omega_c \sqrt{1 - \frac{m}{m_{\text{crit}}}} \right] \quad (2.11)$$

heißt Magnetronbewegung. Sie hat typischerweise einen größeren Radius als die Zyklotronbewegung. Das Verhältnis m/z , für das gerade noch Ionen in der Falle gespeichert werden können, bezeichnet man mit m_{crit} und ist gegeben durch

$$m_{\text{crit}} = \frac{qa^2B^2}{8\alpha V_T} \quad (2.12)$$

Die relativ komplizierte Bewegung der Ionen in der ICR-Zelle resultiert aus der Überlagerung der Trappingbewegung ν_T (also der Schwingung in z -Richtung), der Zyklotronbewegung ω_+ und der Magnetronbewegung ω_- (beide in xy -Richtung).^[d] Für die Detektion der Ionen ist aber nur die Zyklotronbewegung in der xy -Ebene von Bedeutung.

Realisiert wird ein derartiger Ionenkäfig durch eine sogenannte Penningfalle. In der Praxis haben sich zylindrische Zellen bewährt. In Abbildung 2.3 ist eine solche Penningfalle mit insgesamt sechs Elektroden abgebildet. Die beiden Trapping-Elektroden begrenzen die Beweglichkeit der Ionen in z -Richtung. Außerdem erkennt man zwei Paare gegenüberliegender Elektroden, die den zylindrischen Mantel der Zelle bilden. Ein Paar dient der dipolaren Anregung der nachzuweisenden Ionen, das andere Paar der Detektion des durch die umlaufenden Ionen erzeugten Bildstromes. Dieser von den umlaufenden Ionen induzierte Bildstrom mit der Zyklotronfrequenz ω ist die einzige Messgröße, die von den Empfangselektroden detektiert wird.

^[d] Die Frequenz der Trappingbewegung liegt mit 2 kHz in der gleichen Größenordnung wie die Zyklotronfrequenz (2 kHz bis 10 MHz). Die Magnetronbewegung ist mit etwa 10 Hz sehr viel langsamer.

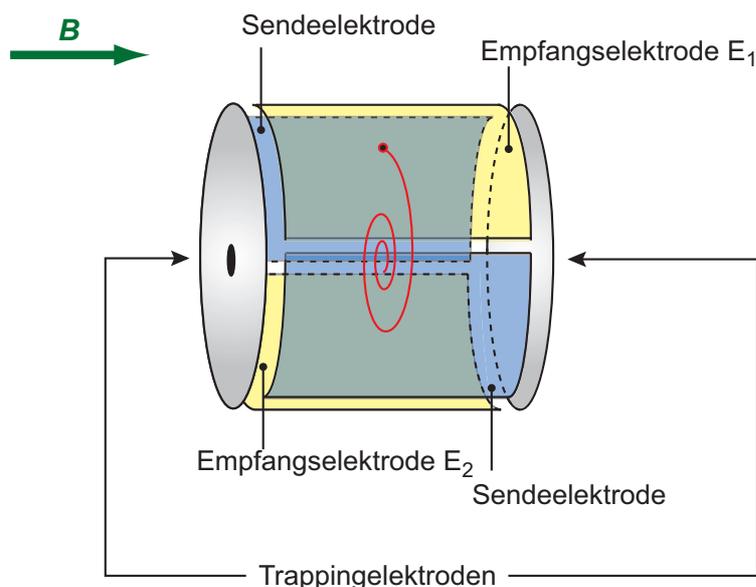


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer zylindrischen Penningfalle.

2.3.3 Detektion

Für die Detektion der Ionen ist ausschließlich deren Kreisbewegung in der xy -Ebene mit der Zyklotronfrequenz ω von Bedeutung. Nach Einlass in die ICR-Zelle bewegen sich alle Ionen statistisch verteilt auf einer vergleichsweise kleinen Kreisbahn. Unter „physikalische Grundlagen“ wurde in einem Beispiel für ein Ion mit $m/z = 1000$ der Kreisdurchmesser zu 0.74 mm berechnet (bei einer Magnetfeldstärke $B = 7.0$ T und Zimmertemperatur). Legt man an die Sendeelektroden ein äußeres, oszillierendes elektrisches Feld im Radiofrequenzbereich (RF) an, so werden die Ionen, sofern sie die Resonanzbedingungen erfüllen, beschleunigt und die Kreisbahn vergrößert sich (der Kreisdurchmesser wird typischerweise auf etwa 2 cm vergrößert). Unmittelbar nach der dipolaren Anregung befinden sich alle Teilchen in einem Ionenpaket auf der stark vergrößerten Kreisbahn. Die Zyklotronfrequenz wird durch den Anregungsprozess nicht beeinflusst, da sie unabhängig von der kinetischen Energie der Ionen ist und nur vom Verhältnis m/z abhängt. Nähert sich ein Ionenpaket einer der Empfangselektroden an, so wird ein Bildstrom induziert, welcher detektiert werden kann. Im Laufe der Zeit lösen sich die Pakete auf, und die Bewegung der Ionen verliert ihre Kohärenz. Diesen Effekt beobachtet man in der Abnahme des Detektionssignals (*Free Induction Decay*, FID). Liegt nur eine Ionensorte vor, so hat der detektierte Bildstrom den Verlauf einer (gedämpften) Sinuswelle und oszilliert mit der Zyklotronfrequenz. In der Realität hat man in der Ionenfalle viele Ionen unterschiedlicher Massen und Ladungszustände, und infolgedessen misst man eine Überlagerung (Interferenz) aller Zyklotronfrequenzen. Über eine

Fouriertransformation erhält man aus dem gemessenen Detektionssignal ein Spektrum in der Frequenzdomäne, und daraus schließlich die jeweiligen m/z -Verhältnisse.

Der Detektionsprozess besteht also aus drei Ereignissen: der Anregung der Ionen (mit einem RF-Breitbandpuls), Aufnahme des freien Induktionsabfalls und der Analyse des Detektionssignals mittels einer Fouriertransformation.

2.3.4 Massenselektion

Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften der ICR-Methode ist die Möglichkeit, Ionen selektiv aus der Messzelle zu entfernen. Parisod und Comisarow haben diese Eigenschaft erstmalig angewendet, um Ionen/Molekülreaktion erfolgreich aufzuklären.^[45] Die Kreisbahn eines Ions in einer Penningfalle vergrößert sich, falls eine dipolare Anregung erfolgt, deren Frequenz genau der Zyklotronfrequenz entspricht. Marshall und Roe^[46] haben gezeigt, dass der resultierende Radius r der Kreisbahn nach der Anregung in Abwesenheit von Stößen folgendermaßen berechnet werden kann:

$$r = \frac{V_0(p-p)t}{2Bd} \quad (2.13)$$

Dabei bezeichnet $V_0(p-p)$ die Amplitude der Spannung, die an zwei parallelen (unendlich ausgedehnten) Platten der Entfernung d angelegt wird. Weitere Parameter sind die Magnetfeldstärke B und die Anregungsdauer t . Der Radius r der Kreisbahn wird dabei durch die Größe der Messzelle (bzw. durch den Abstand d der Detektorplatten) limitiert, sodass r höchstens den Wert $d/2$ annehmen kann. Die maximale Anregungsdauer t_{\max} kann leicht berechnet werden:

$$t_{\max} = \frac{2r_{\max}Bd}{V_0(p-p)} = \frac{Bd^2}{V_0(p-p)} \quad (2.14)$$

Regt man ein Ion für längere Zeit als t_{\max} an, so wird es aus der ICR-Zelle herausbeschleunigt, bzw. es kollidiert mit den Detektorplatten und wird entladen. Beträgt der Plattenabstand $d = 2,54$ cm und die Magnetfeldstärke $B = 7.0$ T, so wird das Ion bereits nach $452 \mu\text{s}$ bei Anregung mit $V_0(p-p) = 10$ V soweit beschleunigt, dass es die ICR-Zelle verlässt. Nach diesem Prinzip lassen sich einzelne, unerwünschte Ionen entfernen. Möchte man viele verschiedene Ionen gleichzeitig entfernen, so verwendet man einen Anregungspuls, der alle Zyklotronfrequenzen der unerwünschten Ionen enthält. Die Massenselektion und damit die Isolierung von ausgewählten Ionen in der ICR-Zelle erfolgt beispielsweise nach der SWIFT-Methode (Stored-Waveform Inverse Fourier Transformation).^[47, 48] Mithilfe einer inversen

Fouriertransformation kann man einen RF-Anregungspuls so berechnen, dass damit nur die Ionen beschleunigt werden, die aus der ICR-Zelle entfernt werden sollen. Dieses Verfahren ist so präzise, dass selbst Ionen mit einem Massenunterschied von weniger als einem Dalton voneinander getrennt werden. Im Idealfall bleiben aus einem Gemisch ursprünglich vieler unterschiedlicher Ionen nur die Ionen übrig, die man für weitere Untersuchungen verwenden will.

Festzuhalten bleibt, dass die Penningfalle mehrere Funktionen erfüllt: Hier werden die Ionen gespeichert, massenselektiert und detektiert. Ehe die Detektion der Ionen erfolgt, können diese beliebig lange in der Penningfalle gehalten werden. In dieser Zeit stehen die massenselektierten/gespeicherten Ionen für stoßinduzierte Dissoziationsexperimente oder Reaktionen in der Gasphase zur Verfügung.

2.4 Stoßinduzierte Dissoziation

Im vorangehenden Kapitel wurde beschrieben, wie durch dipolare Anregung mit einem äußeren elektrischen Wechselfeld die Ionen aus der ICR-Zelle herausbeschleunigt werden können. Prinzipiell ist es natürlich auch möglich, die Dauer der Anregung kürzer als t_{\max} (vgl. Gleichung 2.14) zu wählen, sodass die Ionen nur auf eine größere Kreisbahn beschleunigt werden. Durch die Anregung erhöht sich die kinetische Energie, nicht aber die Zyklotronfrequenz (s. o.). Weil die Zahl der Umläufe pro Zeit gleich bleibt, bewirkt eine Erhöhung der kinetischen Energie, dass die Ionen auf der stark vergrößerten Kreisbahn einen viel weiteren Weg zurücklegen und sich entsprechend schneller bewegen. Findet die Anregung in Gegenwart eines Stoßpartners wie Argon oder Stickstoff statt, so wird bei den Kollisionen ein Teil der Translationsenergie in innere Energie überführt. Wenn die innere Energie des Teilchens dabei zu gross wird, werden in der Folge Bindungen gebrochen und Fragmentierungsreaktionen treten auf. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Dissoziationsexperimenten mit resonanter und mit nicht-resonanter Anregung.

Bei der resonanten Anregung entspricht die Anregungsfrequenz exakt der Zyklotronfrequenz der zu fragmentierenden Ionen und üblicherweise spricht man hier von *Collision Induced Dissociation* (CID). Die kinetische Energie E_{kin} der Ionen kann durch folgenden Ausdruck berechnet werden:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m(\omega r)^2 = \frac{q^2 r^2 B^2}{2m} \quad (2.15)$$

q bezeichnet den Ladungszustand des Ions. Ersetzt man r aus Gleichung 2.13, so erhält man

$$E_{\text{kin}} = \frac{q^2 V_0^2 (p - p_0) t^2}{8 m d^2} \quad (2.16)$$

Bei stoßinduzierten Dissoziationsexperimenten erhöht man in Anwesenheit eines Stoßpartners wie Argon die kinetische Energie der Ionen solange, bis Fragmentierungsreaktionen einsetzen. Wenn man die kinetische Energie der Ionen zum Zeitpunkt der Dissoziation kennt, kann man daraus die Fragmentierungsenergien ableiten.

Bei nicht-resonanter Anregung wählt man die Anregungsfrequenz etwa 100-1000 Hz niedriger als die eigentliche Zyklotronfrequenz der zu fragmentierenden Ionen. Diese Methode wird als *Sustained Off Resonance Irradiation-Collision Activated Dissociation* (SORI-CAD) bezeichnet.^[49] Da die Ionen die Resonanzbedingungen hier nicht exakt erfüllen, finden bei der dipolaren Anregung komplexe Vorgänge statt, bei denen abwechselnd konstruktive und destruktive Interferenzen auftreten, die ihrerseits zu Anregungs- und Abbremszyklen der Ionen führen.^[50] Im Gegensatz zur resonanten Anregung hängt die Energie nicht mehr quadratisch von der Anregungsdauer t ab, sondern von $\sin^2(t/T)$. Durch diese Abhängigkeit kann man die Dauer der Anregung sehr lange (einige Sekunden) wählen (*sustained*), ohne dass die Ionen aus der Zelle herausbeschleunigt werden. Die zugeführte kinetische Energie wird durch einen Maximalwert limitiert. Während der langen Anregungszeit kann eine Vielzahl an Stößen mit den Stoßpartnern stattfinden, sodass die Besetzung aller Energiefreiheitsgrade im anzuregenden Molekül erreicht wird. Ist dies gewährleistet, so werden bei hinreichender Anregung Dissoziationsreaktionen induziert, bei denen die schwächsten Bindungen zuerst gebrochen werden. SORI-CAD eignet sich daher ausgezeichnet, um das Fragmentierungsverhalten einer Verbindung zu studieren.

Bei CID sind die Anregungszeiten (auf der Resonanzfrequenz) extrem kurz, und stellen dadurch hohe Anforderungen an den Frequenzgenerator. Im oben genannten Beispiel wurde das Ion bereits nach 452 μs aus der ICR-Zelle herausbeschleunigt. Hier besteht die Gefahr, dass aufgrund der sehr kurzen Anregungsdauer die Energie sich nicht sofort auf alle Freiheitsgrade bzw. Koordinaten verteilt und deshalb möglicherweise ein anderes Fragmentierungsverhalten resultiert.

Die Quantifizierung der Fragmentierungsenergien ist für beide Anregungsmethoden prinzipiell möglich, aber die Auswertung bei resonanter Anregung gestaltet sich deutlich einfacher. Für die Analyse der Fragmentierungsenergien nach resonanter Anregung wurde eine Reihe von Modellen (wie z. B. die rein empirische *Energy Deposition Function*) vorgeschlagen.^[51] Die genaue Quantifizierung nach nicht-resonanter Anregung ist sehr aufwendig.^[52, 53] Letztlich ist es so, dass man für aussagekräftige Ergebnisse zu den Dissoziationsenergien immer Experimente mit resonanter und mit nicht-resonanter Anregung durchführen muss, um die Skala der inneren Energie experimentell zu kalibrieren.^[54] Für sehr große Moleküle kann es je nach Fragmentierungsdynamik und Freiheitsgraden zusätzlich

geschehen, dass man mehr Energie zuführen muss, als zum Bindungsbruch eigentlich notwendig ist. Man bezeichnet dies als „kinetischen Shift“. Den ermittelten Wert für die Fragmentierungsenergie muss man daher nochmals mit einem Faktor korrigieren.^[51]

Die quantitative Bestimmung der Dissoziationsenergien mit experimentellen Methoden wurde aus verschiedenen Gründen in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Stattdessen wurde mithilfe von SORI-CAD-Experimenten das Fragmentierungsverhalten anorganischer Cluster qualitativ studiert und daraus Informationen über den strukturellen Aufbau abgeleitet.

2.5 Reaktionen in der Gasphase

Reaktionen in der Gasphase bei sehr niedrigem Druck unterscheiden sich wesentlich von Reaktionen bei Normaldruck bzw. von Reaktionen in Lösung. Reagiert ein Teilchen A^- mit Teilchen B in Abwesenheit eines Badgases, so gibt es keine Möglichkeit zu Stößen oder Wechselwirkungen mit anderen Teilchen.



In der Beispielreaktion Gleichung 2.17 ist eine Ionen-Molekülreaktion dargestellt, welche über die Bildung des Zwischenproduktes $[AB^-]^*$, zu den Produkten C^- und D verläuft. Bei niedrigem Druck ist während des Reaktionsprozesses ein stabilisierender Effekt auf $[AB^-]^*$ durch Stöße mit anderen Teilchen oder durch koordinierende Lösungsmittelmoleküle (wie bei Reaktionen in Lösung) ausgeschlossen. Eine exotherme Reaktion führt daher unmittelbar zu einem Anstieg der inneren Energie im gebildeten Ionen-Molekülkomplex $[AB^-]^*$, der - ähnlich wie bei den stoßinduzierten Dissoziationsreaktionen - zur sofortigen Weiterreaktion führt. Die Reaktionsenergie kann unter Hochvakuumbedingungen nicht durch Stöße mit anderen Teilchen abgegeben werden, d. h. im gegebenen Beispiel müssen die Reaktionsprodukte C^- und D diese vollständig aufnehmen.

Massenspektrometrische Untersuchungen von Ionen-Molekülreaktionen bieten sich an, da die geladenen Teilchen eine observable Größe darstellen. Im Beispiel von Gleichung 2.17 stellt die neutrale, gasförmige Verbindung B den Reaktionspartner dar, dessen Druck direkt gemessen werden kann. Verglichen mit der Konzentration der Ionen (hier A^-) liegt B im großen Überschuss vor und die Konzentrationsänderung von B während der gesamten Reaktion ist nicht feststellbar. Man findet daher eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz lautet

$$\frac{d[A^-]}{dt} = -nk[A^-] \quad (2.18)$$

Dabei ist n die Anzahldichte von Verbindung B , welche proportional zum Partialdruck von B ist, k ist die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante und t ist die Reaktionszeit. Die Integration von Gleichung 2.18 liefert

$$[A^-]_t = [A^-]_0 e^{-nkt} \quad (2.19)$$

Ähnliche Betrachtungen können für das Produkt C^- angestellt werden und man erhält

$$[C^-]_t = [C^-]_\infty (1 - e^{-nkt}) \quad (2.20)$$

Über die Abnahme der Konzentration von A^- (oder über die Zunahme von C^-) kann die Geschwindigkeitskonstante k durch logarithmische Auftragung ermittelt werden.

P. Langevin hat bereits im Jahre 1905 Ionen-Molekülreaktionen beschrieben.^[55, 56] In einem einfachen Modell betrachtet man das reagierende Ion als Punktladung, welche mit einem neutralen Teilchen zusammentrifft, dessen Masse ebenfalls kugelsymmetrisch verteilt ist und eine isotrope Polarisierbarkeit aufweist. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass jeder Stoß, dessen Relativenergie das Zentrifugalpotential übersteigt, tatsächlich eine Reaktion nach sich zieht. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Langevin-Geschwindigkeitskonstante k_L ermitteln, die man als Richtwert für die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante k heranziehen kann.

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

$$k_L = \sqrt{\frac{4\pi^2 q_A^2 e^2 \alpha}{\mu_{AB}}} \quad (2.21)$$

(Hierbei ist q_A die Ladung des Ions, e die Elementarladung, α die isotrope Polarisierbarkeit des Neutralteilchens, und μ_{AB} die reduzierte Masse der Teilchen A und B)

Interessanterweise ist die Langevin Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_L unabhängig von der kinetischen Energie der Reaktanden und somit auch unabhängig von der Reaktionstemperatur.

Bei einer überschaubaren Anzahl an Reaktionspartnern und Parametern kann man Ionen-Molekülreaktionen in der Theorie häufig modellieren. Es gibt verschiedene Methoden, um Zerfallsprozesse von Molekülen zu beschreiben, z. B. das RRKM-Modell, benannt nach den Autoren Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus, oder die Phasenraumtheorie (PST) um die Lebensdauern der angeregten Komplexe abzuschätzen.^[56-59] Massenspektrometrische Untersuchungen können Voraussagen aus solchen Modellen bestätigen. Umgekehrt sind

Abschätzungen aus der Theorie hilfreich, um experimentell gefolgerte Reaktionskanäle auf ihre Plausibilität zu überprüfen. Die Kombination von experimentellen und theoretischen Befunden ist in der Praxis daher unbedingt erforderlich.

2.6 Aufbau und Durchführung der Experimente

Sämtliche massenspektrometrischen Experimente wurden an einem kommerziellen *Ultima FT-ICR-MS* der Firma *IonSpec™* (Lake Forest, California) durchgeführt. Das System besteht aus einem 7.0 T Magneten (*Cryomagnetics Inc.*, Oak Ridge, Tennessee), einer zentralen Datenverarbeitungsstation und aus zwei komplett unabhängigen Massenspektrometereinheiten, deren Analysatorbereiche je nach Bedarf in das Magnetfeld eingebracht werden. Jede Einheit verfügt über eine fest installierte Ionenquelle, im einen Fall eine Elektrospray-Ionenquelle, im anderen Fall eine MALDI-Ionenquelle. Jedes Massenspektrometer hat ein eigenes, differenzielles Pumpsystem, welches aus einer Drehschieberölpumpe (*Edwards*), einer Turbomolekularpumpe (*Pfeiffer*) und einer Kryopumpe mit zwei Kaltköpfen (*Sumitomo Heavy Industries*) besteht. Im Analysatorbereich kann dadurch jeweils ein Druck von 10^{-10} mbar realisiert werden. Die Gaseinlasssysteme bestehen aus zwei Pulsventilen (*Parker*) und einem Leckventil (*Huntington*) (Abbildung 2.4).

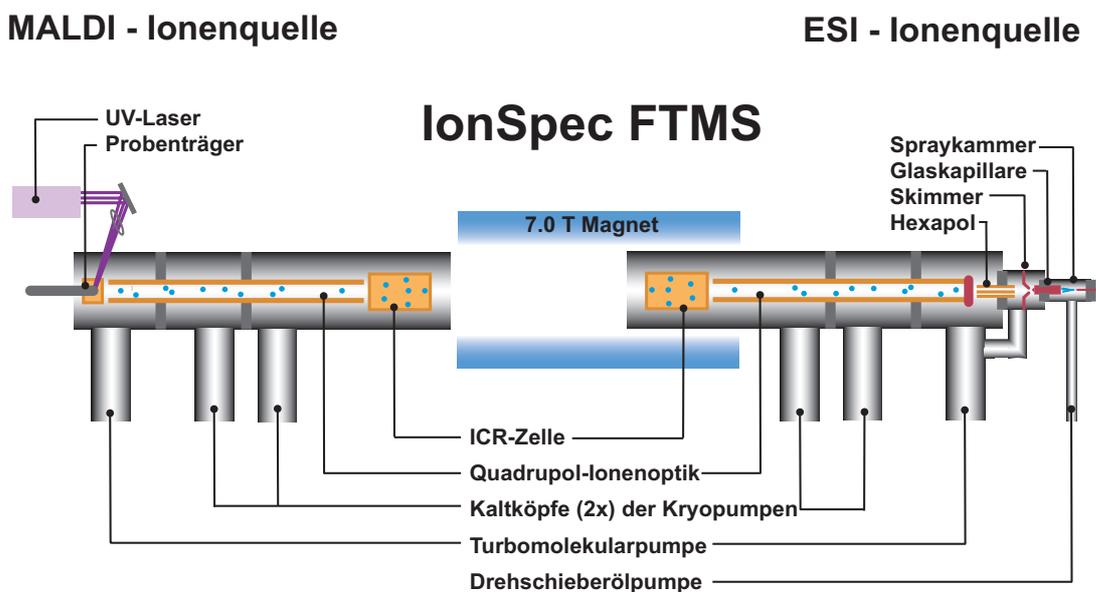


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des IonSpec Ultima FT-ICR-MS mit zwei separaten Massenspektrometereinheiten.

Die ursprüngliche **Elektrospray-Ionenquelle** (*Analytica of Branford, Connecticut*) wurde im vorderen Quellenbereich durch eine selbstgebaute Sprühkammer ersetzt, welche gegenüber der Umgebungsatmosphäre luftdicht abgeschlossen ist. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Stickstoff kann eine inerte Atmosphäre erreicht werden, in der empfindliche Verbindungen beim Sprühvorgang vor Feuchtigkeit und Sauerstoff (und damit vor Zersetzungsreaktionen) geschützt sind.

Beim Ionisierungsprozess wird die verdünnte Lösung eines Analyten in einem kontinuierlichem Strom durch eine (geerdete) Edelstahlkapillare (Innendurchmesser ca. 100 μm) mit einer Rate von 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ in eine Stickstoffatmosphäre (bei Normaldruck) versprüht. Die Ionen werden in Richtung der Endplatte (deren Potential auf etwa 3600 V liegt) bzw. zur Glaskapillare beschleunigt, an deren mit Palladium überzogenem Ende ein Potential von 3900 V anliegt. Da der Druck am anderen Ende der Glaskapillare etwa 10^{-5} mbar beträgt entsteht ein Sog, der die Ionen durch die Glaskapillare in den Vakuumbereich zieht. Am anderen Ende der Glaskapillare liegt ein Potential von typischerweise 120 V an. Durch den Skimmer (20 V) gelangen die Ionen in einen Hexapol, der für 2-3 s Ionen sammelt, bevor diese über eine Quadrupol-Ionenoptik in den Analysatorbereich gelangen.

Eine Herausforderung war die Wahl des geeigneten Lösungsmittels. Je polarer das Lösungsmittel, desto besser funktioniert der Sprühvorgang. In den meisten Anwendungen der Biowissenschaften verwendet man daher Methanol-Wasser-Gemische. Diese Kombination ist allerdings für die meisten anorganischen Cluster ungeeignet. Geeignet sind nur mäßig polare, aprotische Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril und Dichlormethan. Unpolare Lösungsmittel sind für die Elektrospray-Ionisierung untauglich, da diese die Ladungstrennung in den Tröpfchen beim Sprühvorgang nicht stabilisieren. Neutrale Verbindungen in polaren, aprotischen Lösungsmitteln konnten nicht ionisiert werden, sofern in Lösung keine Ladungsträger wie H^+ oder Cl^- für etwaige (geladene) Additionsprodukte zur Verfügung standen. Bedingt durch den Aufbau der Elektrospray-Ionenquelle ist die Potentialdifferenz zwischen Edelstahlkapillare und Endplatte mit 4 kV nicht ausreichend, um die Ausgangsverbindung direkt zu ionisieren. O. Hampe et al. gelang die Erzeugung von Fullerendianionen über eine Reduktion von neutralen Fullerenen mit dem Reagens TDAE (Tetrakis(dimethylamino)ethylen).^[60] In eigenen Experimenten mit neutralen Aluminiumclustern versagte diese Methode jedoch. Auch der Versuch einer elektrochemischen Reduktion scheiterte: Die Probenlösung wurde durch Anlegen eines entsprechenden Potentials an der Edelstahlkapillare direkt vor dem Sprühvorgang elektrolysiert, außerdem wurde zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Lösung ein Leitsalz (Tetrabutylammoniumchlorid) zugegeben.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass nach eigenen Erfahrungen aus mäßig polaren, aprotischen Lösungsmitteln nur ionische Verbindungen (d. h. Verbindungen, die bereits in Lösung eine Ladung tragen) erfolgreich analysiert werden konnten.

An der **MALDI-Ionenquelle** (*IonSpec*TM) wurden keine baulichen Veränderungen vorgenommen. Ein gepulster Stickstofflaser (*Spectra Physics*) mit $\lambda = 337$ nm (10^7 W/cm² bei 3-5 ns Pulsdauer) verdampft die zu untersuchende Verbindung in Gegenwart eines Argonpulses, um die heißen Ionen zu thermalisieren. Durch Einlass von Argon über eines der Pulsventile steigt der Druck kurzzeitig von 10^{-9} mbar auf 10^{-6} mbar an. Mittels einer Beschleunigungsspannung (100 V) werden die Ionen zu einer Lochplatte beschleunigt und anschließend über eine Quadrupol-Ionenoptik in die ICR-Zelle transferiert.

Für die Erzeugung von Aluminiumclustern aus Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄) konnte auf eine Matrix verzichtet werden und LiAlH₄ wurde direkt auf den Probenträger (Target) aufgebracht. In diesem Zusammenhang wird in den folgenden Kapiteln entsprechend nur von Laser-Desorption/Ionisation (LDI) gesprochen.

Detaillierte Informationen zu den Geräteeinstellungen und -parametern sind im Anhang zu finden.

Die **stoßinduzierten Dissoziationsexperimente** wurden ausschließlich mittels nicht-resonanter Anregung durchgeführt (SORI-CAD). Ausgewählte Ionen wurden in Gegenwart von Argon bei 10^{-6} mbar typischerweise für 1000 ms mit einem RF-Signal angeregt, dessen Frequenz etwa 200 Hz niedriger war als die Zyklotronfrequenz und dessen Amplitude $V_{0(b-p)} = 2-10$ V betrug.

Für die **Gasphasenreaktionen** wurden die Reaktionsgase wahlweise mithilfe eines der Pulsventile oder über das Leckventil eingelassen. Die Reaktionsdrücke betragen typischerweise 10^{-8} mbar. Die Reaktionszeiten wurden zwischen 2 s und 100 s variiert.

2.7 Quantenchemische Methoden

Die vorgestellten massenspektrometrischen Untersuchungen geben Einblicke in die Reaktionsabläufe. Leider sind Informationen zu Bindungs- bzw. Dissoziationsenergien, sowie zu Reaktionsenthalpien auf experimentellem Weg nicht zu ermitteln. Im Rahmen dieser Arbeit werden daher Dichtefunktionalmethoden (DFT) verwendet, um sowohl elektronische Eigenschaften als auch Strukturdaten von Molekülen zu bestimmen.

Hartree-Fock Verfahren

Die elektronische Wellenfunktion wird unter Annahme der Gültigkeit der *Born-Oppenheimer-Näherung*^[61] bei festgehaltenen Kernkoordinaten optimiert. Vielelektronensysteme lassen sich am einfachsten mit dem *Hartree-Fock*-Verfahren beschreiben. Die Gesamtwellenfunktion wird hier mit einer einzigen Determinante beschrieben, die zugehörige Energie wird iterativ nach dem Variationsverfahren optimiert und man spricht vom sogenannten „selbstkonsistenten Feld“ (*self-consistent-field*, SCF). Elektronen-korrelationen werden hier nicht berücksichtigt, da in dieser Betrachtung die Elektronen nur mit dem mittleren Feld der anderen Elektronen wechselwirken. Den Unterschied zwischen der mit der *Hartree-Fock*-Wellenfunktion ermittelten Energie und der tatsächlichen (also mit der exakten Wellenfunktion berechneten) Energie bezeichnet man als *Korrelationsenergie*. Verwendet man atomzentrierte Basisfunktionen zur Darstellung der Wellenfunktionen („*LCAO-Ansatz*“), so spricht man vom *Roothan-Hall*-Verfahren. Die Gesamtheit der Basisfunktionen bezeichnet man als Basissatz.

Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Bei der Dichtefunktionaltheorie wird die Energie als Funktional der Elektronendichte behandelt. Man verwendet hierzu meist das *Kohn-Sham*-Verfahren^[62, 63], welches man als modifiziertes Hartree-Fock-Verfahren betrachten kann. Im *Fock*-Operator wird dabei der Austausch-Operator ganz oder teilweise durch ein effektives, dichteabhängiges Ein-Elektronenpotential ersetzt, welches auch Korrelationseffekte genähert berücksichtigt (Austausch-Korrelations-Potential). Es gibt eine Reihe von Funktionalen, die ein solches Austausch-Korrelations-Potential definieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Becke-Perdew-86-Funktional (BP-86)^[64-68], sowie das B3-LYP^[64-66, 68-70] verwendet. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[71] durchgeführt. Coulomb-Wechselwirkungen wurden innerhalb der RI-Näherung^[72] (RI = *resolution of identity*) berücksichtigt. Das Raster für die numerische Integration war von mittlerer Feinheit (m3^[73]), als Basis wurde entweder eine SVP- (*split valence polarization*) oder eine TZVP- (*triple zeta valence polarization*) Basis verwendet.^[74] [62-68, 71-73]

3 Untersuchungen zur Dissoziation von $C@W_6Cl_{17}^-$ Ionen in der Gasphase

Die gezielte Synthese und Strukturbestimmung von $[HNb_6I_{11}]$ durch Simon^[75] sowie der Nachweis von $[Ru_6C(CO)_{17}]$ ^[76-78] waren die ersten Schritte in das Gebiet der Metallatomclusterverbindungen mit endohedralen Heteroatomen. Inzwischen sind besonders die $[M_6X_{12}]$ -Cluster der Übergangselemente und deren substituierte Varianten ausführlich diskutiert worden.^[79-81] Bei jüngst publizierten Experimenten zur Synthese oktaedrischer Wolframhalogenidcluster wurden als Nebenprodukte erstmals die kohlenstoffzentrierten Verbindungen $[C@W_6Cl_{16}]$ (**1**) und $[C@W_6Cl_{18}]$ (**2**) beobachtet.^[82] Als Quelle für Kohlenstoffatome diente 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, das neben WCl_5 und $WOCl_4$ als Verunreinigung in WCl_4 enthalten war. Mit dieser Kenntnis wurde die Synthese von **1** und **2** optimiert und die Bindungsverhältnisse auf der Grundlage einer Kristallstrukturuntersuchung ausführlich beschrieben.^[82] Dort wurden insbesondere die Strukturen der Clustereinheiten mit und ohne endohedralem C-Atom sowie die drastischen Änderungen in der Symmetrie (von quasioktaedrisch nach trigonal-prismatisch) ausführlich diskutiert.^[e]

M. Weisser und H.-J. Meyer entwickelten eine verbesserte Synthese, die zum Lithium- oder Cäsiumsalz des Dianions $[C@W_6Cl_{18}]^{2-}$ (**2²⁻**) führt.^[83] Unabhängig von diesen Untersuchungen beschrieben E. Welch und J. Long kürzlich, dass bei der Synthese aus WCl_6 und CCl_4 mit elementarem Bismut als Reduktionsmittel neben $[C@W_6Cl_{16}]$ (**1**) ebenfalls das Dianion $[C@W_6Cl_{18}]^{2-}$ (**2²⁻**) entsteht.^[84] Hierbei wurden neben strukturellen auch cyclovoltammetrische Untersuchungen zur Stabilität der Anionen $[C@W_6Cl_{18}]^{n-}$ (**2ⁿ⁻**; n = 1, 2, 3) durchgeführt und auf deren Grundlage die Bindungsverhältnisse dieser Clusterspezies diskutiert.^[84]

In diesem Kapitel wird über Untersuchungen berichtet, die an einer im Festkörper strukturell charakterisierten, molekularen endohedralen Clusterspezies durchgeführt wurden, bei denen **2²⁻** oder das durch Cl^- -Verlust entstandene Clusteranion $[C@W_6Cl_{17}]^-$ (**3⁻**) zunächst unzersetzt in die Gasphase überführt wurde. Durch verschiedene Isolier- und Stoßexperimente war es möglich, den Abbau von **3⁻** Schritt für Schritt zu beobachten.

^[e] Eigene DFT-Rechnungen zeigen in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass $[W_6Cl_{18}]$ mit oktaedrischem W_6 -Gerüst gegenüber der trigonal-prismatischen Anordnung um ca. 70 kJ mol^{-1} begünstigt ist. Demgegenüber wurde festgestellt, dass im Fall des kohlenstoffzentrierten $[C@W_6Cl_{18}]$ die trigonal-prismatische Anordnung um ca. 260 kJ mol^{-1} günstiger ist als die oktaedrische.

3.1 Voruntersuchungen

Zunächst wurde eine polykristalline Probe aus $[Li_2(2^{2-})]$ nach Laser-Desorption/Ionisierung (LDI) untersucht. Im Massenspektrum konnte eine Vielzahl von Wolframchloridclustern identifiziert werden, jedoch keine Spezies mit der Zusammensetzung von 2^{2-} oder 3^- (Abbildung 3.1). Da bei der Ionisierung keine Matrix verwendet wurde, sind die vielen verschiedenen Wolframchloridcluster, die hier erzeugt wurden, auf Fragmentierungs- und Sekundärreaktionen zurückzuführen.

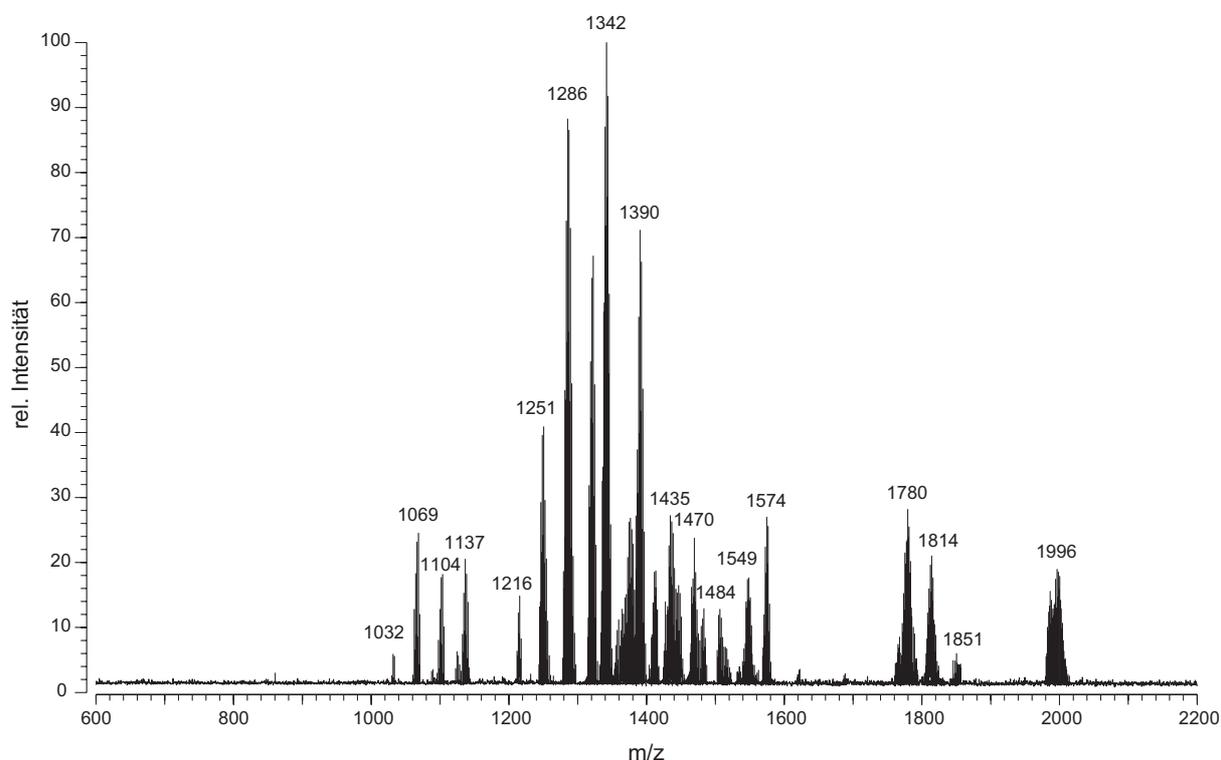


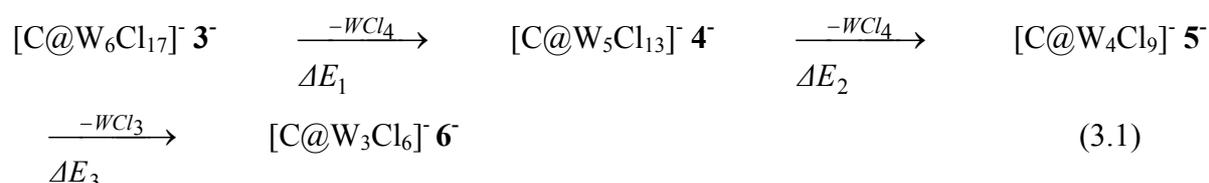
Abbildung 3.1: Nach Laser-Desorption/Ionisation (LDI) von $[Li_2(2^{2-})]$ zeigt das FT-ICR-Massenspektrum eine Vielzahl von Wolframchloridclustern.

Als hilfreicher erwies sich die Elektrosprayionisierung (ESI).^[27, 34, 85] In Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen von Welch et al.^[84] ließen sich auch hier die empfindlichen Clusterionen unzersetzt in die Gasphase bringen und untersuchen.^[25] Abbildung 3.2 zeigt das Anionenspektrum einer frisch bereiteten grünen Lösung von $Li_2(2^{2-})$ in Methanol. Man sieht hier ausschließlich das von 3^- stammende Isotopomerenmuster. Lässt man diese Lösung etwa 30 Minuten ruhen, so beobachtet man das Auftreten neuer Signale (Abbildung 3.3), die dem Dianion 2^{2-} , sowie den (im Folgenden beschriebenen) Zerfallsprodukten 4^- und 5^- zugeordnet werden. Dass die Zerfallsprodukte tatsächlich durch Prozesse in Lösung entstanden sind (und

nicht während der Ionisierung) ist plausibel, denn die experimentellen Parameter an der Ionenquelle waren immer gleich. Etwaige Fragmentierungen durch die Potentialdifferenz zwischen dem Ende der Glaskapillare und dem Skimmer konnten daher ausgeschlossen werden, (vgl. Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3). Um Einblicke in diese Zersetzungsprozesse zu erhalten, wurden Gasphasenuntersuchungen an $\mathbf{3}^-$ und an dessen Abbauprodukten durchgeführt.

3.2 Stoßinduzierte Dissoziationsexperimente

Die einzelnen Schritte des Abbaus von $\text{C@W}_6\text{Cl}_{17}^-$ ($\mathbf{3}^-$) in der Gasphase werden mit verschiedenen Isolier- und Stoßexperimenten untersucht. Zunächst kann aus den vielen Isotopomeren von $\mathbf{3}^-$ selektiv das intensivste Signal bei $m/z = 1718$ isoliert werden (Abbildung 3.4). Durch Zufuhr von kinetischer Energie mithilfe von RF-Anregung und stoßinduzierter Dissoziation (SORI-CAD)^[49] nach Einlass von Argon erfolgt die Fragmentierung von $\mathbf{3}^-$. Man beobachtet drei neue Signalgruppen, die den Verbindungen $[\text{C@W}_5\text{Cl}_{13}]^-$ ($\mathbf{4}^-$), $[\text{C@W}_4\text{Cl}_9]^-$ ($\mathbf{5}^-$) und $[\text{C@W}_3\text{Cl}_6]^-$ ($\mathbf{6}^-$) zugeordnet werden. Um experimentell nachzuweisen, dass der Zerfall von $\mathbf{3}^-$ nach einem konsekutiven Mechanismus erfolgt, bei dem nacheinander zweimal WCl_4 und einmal WCl_3 abgespalten werden, wird wie folgt vorgegangen: Jede der Spezies $\mathbf{4}^-$, $\mathbf{5}^-$ und $\mathbf{6}^-$ wird erneut isoliert und stoßinduziert dissoziiert, wobei als Fragmente wiederum $\mathbf{5}^-$ und $\mathbf{6}^-$ bzw. nur $\mathbf{6}^-$ resultieren (Abbildung 3.4). Bei der Fragmentierung von $\mathbf{6}^-$ beobachtet man nur noch das Auftreten von Cl^- . Aus diesen experimentellen Befunden ergibt sich der Reaktionskanal in Gleichung 3.1.



Die Klärung des Abbauweges von $\mathbf{6}^-$ mit massenspektrometrischen Methoden war nicht möglich, da kein weiterer Zerfall von $\mathbf{6}^-$ zu kleineren anionischen Einheiten $[\text{C@W}_x\text{Cl}_y]^-$ beobachtet wurde. Auch zur stabilisierenden Funktion des Kohlenstoffs sowie zu den Strukturen aller am Abbauprozess beteiligter Fragmente bleiben Fragen offen. Ebenso wenig lassen sich die für die Dissoziation aufzubringenden Energiebeträge ΔE_1 , ΔE_2 und ΔE_3 durch CAD experimentell ermitteln. Um diese Fragen zur Struktur der Intermediate sowie zur Energiebilanz bei den Dissoziationsprozessen dennoch mit vertretbarem Aufwand zuverlässig beantworten zu können, wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt.

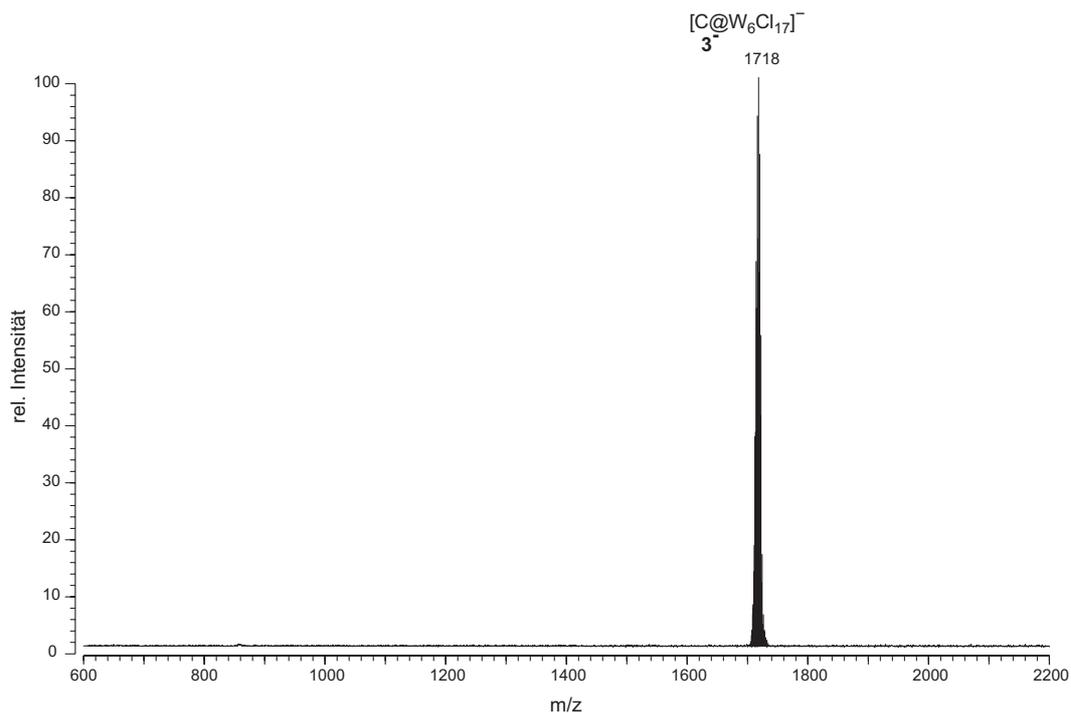


Abbildung 3.2: Typisches FT-ICR-Massenspektrum einer frisch bereiteten Lösung von $[Li_2(2^-)]$ in Methanol durch Elektrosprayionisierung. Zu sehen ist die durch Cl-Verlust entstandene Verbindung $C@W_6Cl_{17}^-$ (**3**).

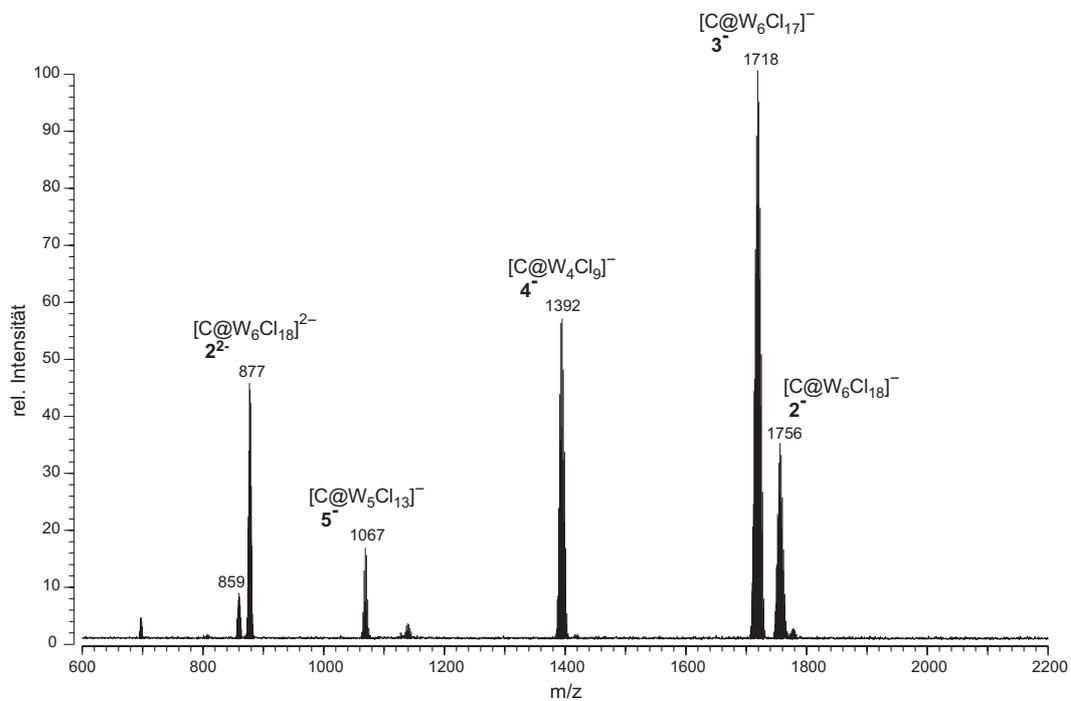


Abbildung 3.3: Typisches FT-ICR-Massenspektrum einer gealterten Lösung von $[Li_2(2^-)]$ in Methanol (unter identischen Aufnahmebedingungen wie in Abbildung 3.2).

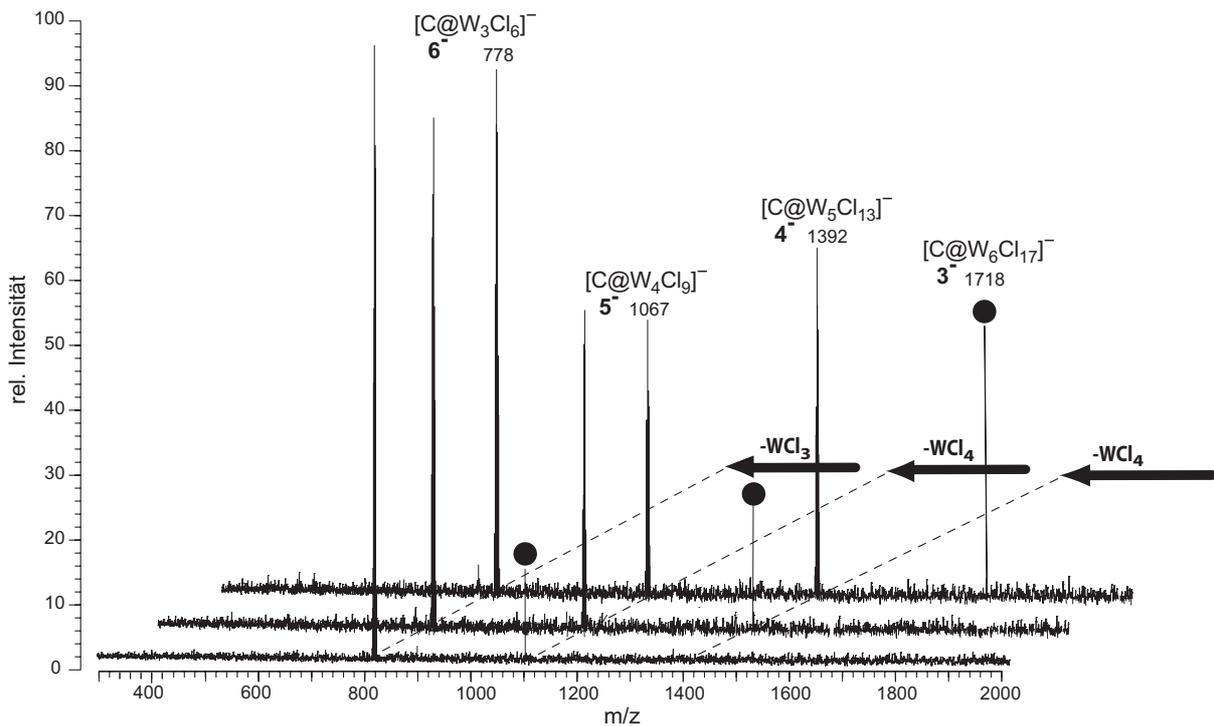


Abbildung 3.4: SORI-CAD-Experimente: Die Abbildung zeigt die Produkte nach stoßinduzierter Dissoziation von 3^- , 4^- und 5^- . Die markierten Signale (•) wurden zuvor isotopomerenselektiv isoliert.

3.3 Quantenchemische Rechnungen

Obwohl sich Verbindungen der schweren Übergangsmetalle auf diese Weise nur in beschränktem Umfang richtig beschreiben lassen, berichteten Schimmelpfennig et al. kürzlich über DFT-Rechnungen für verschiedene Wolframchloride, die im Einklang zu experimentellen Daten sind.^[86] Durch Orientierung an diesen Methoden (B3LYP-Funktional mit quasi-relativistischen Kernpotential (ecp) in Kombination mit TZVPP-Basissatz) konnten die Bindungsabstände aus den Kristallstrukturdaten von $[C@W_6Cl_{18}]$ bestätigt werden.^[64-66, 68-70]

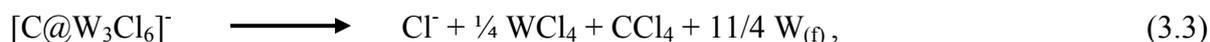
Die Zuverlässigkeit der Rechenverfahren in energetischer Hinsicht wurde durch einen Vergleich der Ergebnisse für die isodesmische Disproportionierung von $WCl_{4(g)}$ untersucht (Gleichung 3.2).



Aus hochkorrelierten CCSD(T)/TZVPP-Methoden^[87] wurde mit 337 kJ mol^{-1} nahezu die gleiche Reaktionsenergie erhalten wie mit der genannten DFT-Methode (334 kJ mol^{-1}). Für die Reaktionsenergie der Testreaktion gibt es nur sehr ungenaue experimentelle Daten: ΔH_R wird in der Literatur^[88, 89] mit 166 kJ mol^{-1} bei einer Fehlergrenze von $\pm 190 \text{ kJ mol}^{-1}$ (!) angegeben und ist damit für die Beurteilung der Qualität der Rechenverfahren völlig unbrauchbar.

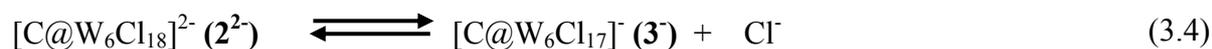
3.4 Diskussion

Für die Diskussion der vorgestellten experimentellen Ergebnisse sollten die mit DFT-Methoden ermittelten Dissoziationsenergien in Gleichung 3.1 zumindest eine angemessene Grundlage darstellen: $\Delta E_1 = 196 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E_2 = 63 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta E_3 = 256 \text{ kJ mol}^{-1}$. In Abbildung 3.5a–d sind die berechneten Strukturen von **3**⁻, **4**⁻, **5**⁻ und **6**⁻ gezeigt. Wie bereits erwähnt konnte die Frage nach dem Zerfall von $[C@W_3Cl_6]^-$ (**6**⁻) mit massenspektrometrischen Methoden nicht geklärt werden, da kein weiterer Abbau zu kleineren $[C@W_xCl_y]^-$ -Einheiten beobachtet wird. Ein plausibler Reaktionskanal könnte daher eine Einelektronenoxidation von **6**⁻ sein. Die Elektronenaffinität von $[C@W_3Cl_6]^-$ wurde zu 332 kJ mol^{-1} berechnet. Die ausschließliche Detektion von Cl^- bei Dissoziationsexperimenten von **6**⁻ deutet jedoch auf einen anderen Reaktionskanal. Unter präparativen Bedingungen wie bei der beschriebenen Synthese von **2**²⁻ wäre ein Abbau denkbar, bei dem außer Cl^- nur die neutralen Ausgangsverbindungen entstehen (Gleichung 3.3). Für diesen hypothetischen Zerfallsweg wurde ein Energiebetrag von $+306 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet. Für $W_{(f)}$ wurde in Gleichung 3.3 die Verdampfungsenergie aus der Literatur eingesetzt, und damit die durch Rechnungen zugängliche Reaktionsenergie für $W_{(g)}$ entsprechend korrigiert.



Diese Hypothese wird durch Überschlagsrechnungen gestützt, die für alternative Zerfallswege mit Produkten wie $[C@W_2]$, $[C@W_2Cl_2]$ und $[W_3Cl]$ eine weitaus größere Energiezufuhr voraussagen. Gleichung 3.3 stellt deshalb aus konzeptioneller Hinsicht, besonders unter dem Aspekt der Retrosynthese, einen plausiblen Vorschlag dar. Die aus experimentellen und quantenchemischen Methoden erhaltenen Ergebnisse für den Abbau von **3**⁻ über **6**⁻ zeigen, dass der kleinste experimentell beobachtete C-haltige Wolframcluster $[C@W_3Cl_6]^-$ auch einer

der ersten Cluster sein könnte, die bei der Synthese aus Wolfram, WCl_4 und CCl_4 entstehen. Diese Abbauxperimente sind besonders deshalb interessant, da die Abgangsgruppen WCl_4 und WCl_3 als Reaktanden bei der Synthese von 2^{2-} Verwendung finden. Die Tatsache, dass die Spezies 4^- und 5^- (nicht aber 6^-) in einer gealterten methanolhaltigen Lösung auftauchen, zeigt eindeutig, dass sie Zwischenstufen beim Abbau und damit wahrscheinlich auch beim Aufbau von 3^- darstellen. Das Fehlen von 6^- in diesem Zusammenhang belegt, dass Abbildung 3.3 tatsächlich die Zusammensetzung der gealterten Lösung wiedergibt, und die Zersetzungsprodukte 4^- und 5^- keine Folge von Fragmentierungen im Mitteldruckbereich durch die Potentialdifferenz zwischen Glaskapillare und Skimmer sind. Die Befunde lassen sich so deuten, dass beim Lösungsprozess von festem 2^{2-} zunächst Cl^- und 3^- entstehen (Abbildung 3.2). Dass man in einer gealterten Lösung auch das Dianion 2^{2-} beobachtet, kann durch folgende Gleichgewichtsreaktion erklärt werden:



Zu Beginn liegt das Gleichgewicht ausschließlich auf der Seite von 3^- und Cl^- . Durch eine (experimentell bestätigte) starke Erhöhung der Cl^- -Konzentration wird das Gleichgewicht zugunsten von 2^{2-} verschoben. Die benötigten Cl^- -Ionen werden bei den Alterungsprozessen freigesetzt, die zu den Fragmenten 4^- und 5^- führen. Diese Schlussfolgerung wird dadurch gestützt, dass 3^- nach Zusatz von $[\text{NBu}_4]\text{Cl}$ nicht mehr detektiert werden konnte, während 2^{2-} weiterhin beobachtet wurde.

Die stabilisierende Funktion des Kohlenstoffs

Die hier erzielten Ergebnisse werfen die prinzipiellen Fragen auf, in welchem Ausmaß der Einbau eines Kohlenstoffatoms sich bei den untersuchten Clustern in der Energiebilanz niederschlägt und wie fest das Kohlenstoffatom gebunden ist. Da die Experimente mit dem neutralen Cluster $[\text{C@W}_4\text{Cl}_8]$ (**7**), der sich vom Anion $[\text{C@W}_4\text{Cl}_9]^-$ (**5**) ableitet, eine gute Modellverbindung für solche Untersuchungen liefern, wurde folgende DFT-gestützte Überlegung angestellt: Die Entfernung eines Kohlenstoffatoms aus **7**, bei der das hypothetische $[\text{W}_4\text{Cl}_8]$ -Molekül entsteht (**8**, Abbildung 3.5e), erfordert 699 kJ mol^{-1} . Dieser Energiegewinn beim Einbau eines Kohlenstoffatoms in ein molekulares Gerüst aus Wolframatomen entspricht auch dem experimentell bestimmten Betrag, der bei der Bildung von festem Wolframcarbid WC aus Wolframmetall und Kohlenstoffatomen frei wird (752 kJ mol^{-1}).^[88, 89] Kohlenstoffzentrierte Metallatomcluster wie **1** sind daher geeignete

molekulare Modelle für die topologische und energetische Situation in den entsprechenden Festkörperverbindungen. Die stabilisierende Funktion von Kohlenstoffatomen als Zentren in Metallatomclustern konnte kürzlich auch bei Reaktionen von nackten Metallatomclustern mit CH_4 durch FT-ICR-MS-Untersuchungen nachgewiesen werden.^[90]

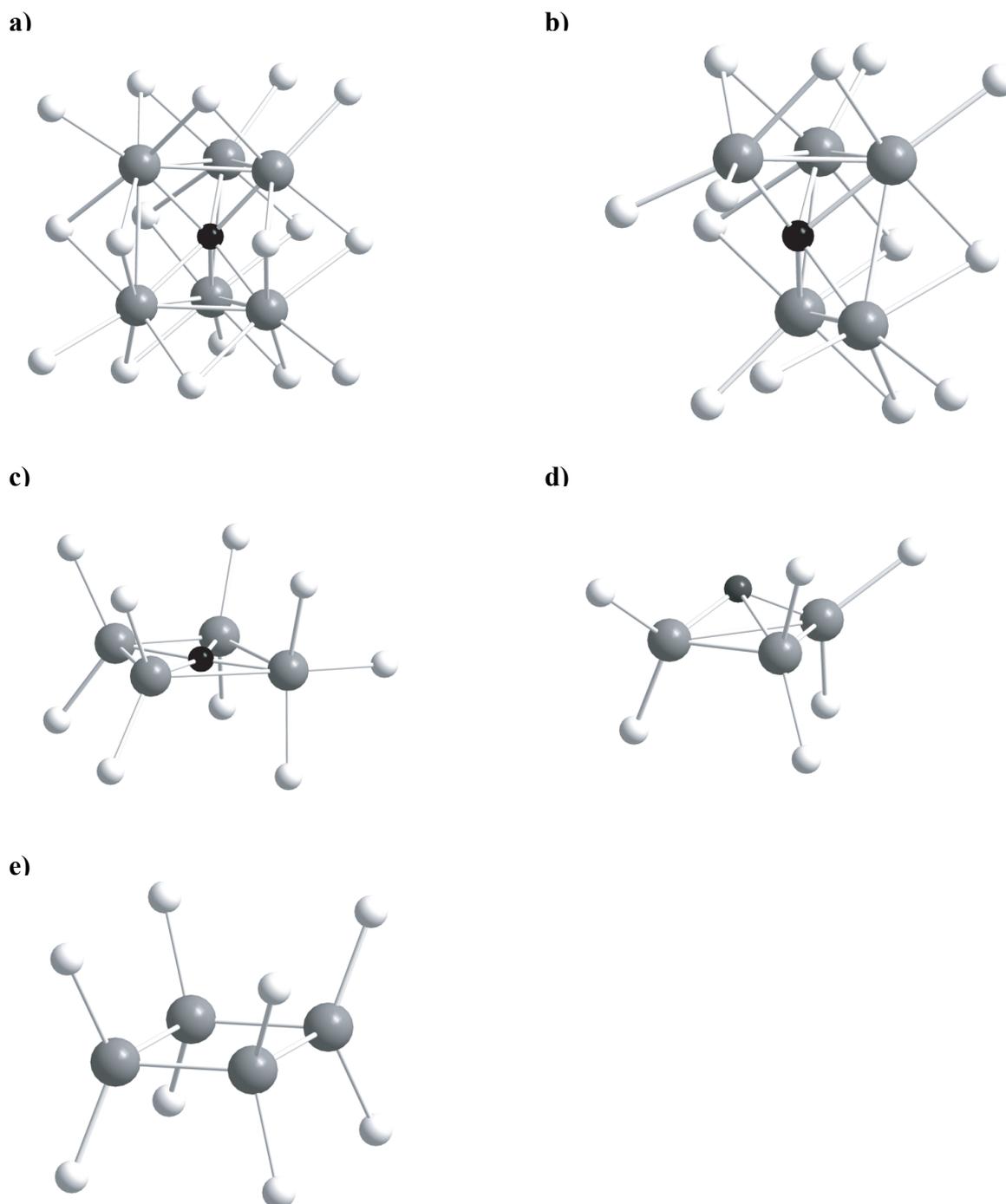


Abbildung 3.5: Darstellung der mit DFT-Methoden berechneten Strukturen der Fragmentionen: a) 3^- , b) 4^- , c) 5^- , d) 6^- und e) des hypothetischen $[W_4Cl_8]^-$ -Moleküls **8**.

3.5 Zusammenfassung

Neben den Ergebnissen zur Bindungsenergie des Kohlenstoffs in den vorgestellten endohedralen Wolframclustern konnte durch die Abbauxperimente von **3**⁻, **4**⁻ und **5**⁻ in der Gasphase sowie durch begleitende quantenchemische Rechnungen plausibel gemacht werden, dass auch die vor kurzem vorgestellte Synthese von **2** und **2**²⁻ über die beobachteten Zwischenstufen verläuft, insbesondere da mit WCl₄ und WCl₃ die Ausgangsverbindungen der Synthese freigesetzt wurden. Diese Schlussfolgerung wird auch dadurch gestützt, dass die Zwischenprodukte **4**⁻ und **5**⁻ in einer methanolhaltigen Lösung von [Li₂(**2**²⁻)] detektiert werden können, sofern man die Lösung altern lässt. Da bisher nur **2** und Salze von **2**ⁿ⁻ (n = 1, 2, 3) in kristalliner Form erhalten wurden, gilt es, die hier vorgestellten Clusterfragmente in zukünftigen präparativen Untersuchungen zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Durch den Vergleich dieser experimentellen Daten mit quantenchemischen Rechnungen ließe sich die Tragfähigkeit einfacher Bindungsbeschreibungen^[91, 92] für die Strukturen überprüfen.

4 Untersuchungen an Aluminiumclustern

In den letzten 20 Jahren waren „nackte“ Aluminiumcluster (Al_n) Gegenstand zahlreicher theoretischer^[6-13] und experimenteller^[14-23] Untersuchungen. Die intensive wissenschaftliche Auseinandersetzung mit diesem System ist auf ganz unterschiedliche Motivationen zurückzuführen. Aluminium ist eines der leichtesten Metalle und besitzt nur ein Isotop, daher können auch große Al_n -Cluster problemlos massenspektrometrisch charakterisiert werden. In den frühen Arbeiten konnten experimentell zunächst fundamentale Fragestellungen zu den Eigenschaften der „nackten“ Aluminiumcluster geklärt werden, z. B. die Bestimmung von magnetischen Eigenschaften durch Cox^[16] oder stoßinduzierte Dissoziationsexperimente zur Untersuchung der Stabilität einzelner Cluster durch Jarrold.^[15] Außerdem wurden die Reaktivitäten der Al_n mit verschiedenen Reaktionspartnern wie Methan^[93], Deuterium^[94], Halogenen^[95-97] und Sauerstoff^[17, 94, 98-101] untersucht. Bei den zahlreichen Reaktionen mit Sauerstoff wurden interessante Effekte beobachtet, z. B. einen Zusammenhang zwischen der Reaktivität und der Clustergröße. Insbesondere findet man eine starke Abhängigkeit von der Anzahl der Elektronen im System, welche man als gerade/ungerade-Effekt bezeichnet: Cluster mit offenschaligen elektronischen Systemen reagieren sehr viel schneller mit Triplett-Sauerstoff als diejenigen mit abgeschlossener Elektronenschale.^[17, 93, 94, 101-103] Diese Unterschiede in der Reaktivität beobachtet man bei Reaktionen mit Chlor nicht.^[f] Von besonderer Bedeutung sind heute daher Untersuchungen mit quantenchemischen Methoden, die inzwischen in akzeptablen Rechenzeiten bewältigt werden können. Auf diese Weise können elektronische Eigenschaften der Cluster berechnet werden, wie z. B. die Elektronenaffinitäten, die experimentell mithilfe der Photoelektronenspektroskopie^[20, 104] überprüfbar sind.

Neben diesen Aspekten zur elektronischen Struktur eignen sich Al_n -Cluster auch als molekulare Modellverbindungen für Oberflächenprozesse. Die Oberfläche größerer Cluster ist in ihrer Topologie dem Volumenmetall sehr ähnlich, sofern man eine idealisierte Oberfläche ohne Stufen und Unregelmäßigkeiten annimmt. Da die ladungstragenden Cluster eine massenspektrometrisch observable Größe darstellen können Additions- und Eliminierungsreaktionen sehr gut verfolgt werden. Auf diese Weise wurden in der Vergangenheit bereits Chemisorptions- und Physisorptionsprozesse an Al_n -Clustern untersucht.^[93, 105] Aus den gefolgerten Reaktionskanälen zieht man dann Rückschlüsse auf die entsprechenden Prozesse beim Volumenmetall.

^[f] Dieser Befund wird an späterer Stelle ausführlich diskutiert.

4.1 Erzeugung von Aluminiumclustern (Al_n)

Essentiell für alle Experimente ist eine geeignete Methode zur Erzeugung von Clusterionen. Um den jeweiligen experimentellen Ansprüchen (in Bezug auf Clustergröße, Signalintensität, usw.) zu genügen, wurden Ionenquellen verschiedener Bauart entwickelt. Derzeit haben sich hauptsächlich vier Methoden zur Erzeugung von Clustern bewährt: Laserverdampfungs-Ionenquellen in Kombination mit einem Molekularstrahl (LV/MB), Sputtering-Ionenquellen (FAB oder SIMS), die direkte Laserverdampfung (DLV), sowie die Clustererzeugung durch eine Hochspannungsentladung (PACIS, Pulsed Arc Cluster Ion Source). In LV/MB-Ionenquellen verdampft ein Laser festes Targetmaterial in Gegenwart eines Badgases (meist Helium) bei vergleichsweise hohem Druck, um den Prozess der Clusterbildung aus den verdampften Atomen zu unterstützen.^[106-108] Außerdem kühlt üblicherweise eine Überschallexpansion (durch Einsatz eines Pulsventils) die gebildeten Cluster ab. Je nach Aufbau können auf diese Weise auch neutrale Cluster in einem Molekularstrahl erzeugt werden, welche anschließend durch Beschuss mit einem 1-2 keV Elektronenstrahl aus einer Elektronenkanone ionisiert werden. Zur Abkühlung der Ionen kann auch eine RF-Ionenfalle bei einem entsprechenden Druck des Badgases eingesetzt werden.^[14] Laserverdampfungs-Ionenquellen sind für fast alle festen Materialien geeignet und produzieren Cluster mit einer ausgedehnten Größenverteilung. Der Nachteil ist, dass hier wegen des Hochdruckbereichs für die Badgase ein differentielles Pumpsystem benötigt wird. Die Erzeugung von Al_n^- -Clusteranionen durch LV/MB wird in der Literatur mehrfach beschrieben.^[15, 93, 101, 109] Als Target dient normalerweise eine rotierende Scheibe aus Aluminiummetall oder aus einer Aluminiumlegierung. In den meisten Fällen werden gepulste Excimerlaser (bei 200 Hz, $\lambda = 308 \text{ nm}$, 20 mJ/cm^2) oder die zweite Harmonische eines Nd:YAG-Lasers (532 nm, 10-20 mJ/Puls) verwendet. Sputtering-Ionenquellen nutzen einen hochenergetischen Atom- oder Ionenstrahl (FAB bzw. SIMS), um Material von einem festen Target abzulösen.^[102, 110-112] Die Anforderungen an das Pumpsystem sind nicht so aufwendig wie bei den LV/MB-Ionenquellen, außerdem können große Cluster (mit bis zu 100 Atomen) erzeugt werden.^[111, 113] Eine andere Methode zur Clustererzeugung ist die PACIS Ionenquelle (Pulsed Arc Cluster Ion Source), bei der eine Hochspannungsentladung die Funktion des Lasers zur Verdampfung übernimmt.^[114-116] Hier wird ein Lichtbogen zwischen der geerdeten metallischen Probekathode (z. B. aus Al) und der Anode (aus Cu oder W) gezündet. Zeitgleich wird ein Trägergaspulvs (He) eingelassen. Im Trägergasstrom durchläuft das sich abkühlende Metallplasma verschiedene Aggregationsprozesse. Auf diese Weise können hochschmelzende Materialien wie Wolfram erfolgreich verdampft werden, außerdem ist dieses Verfahren vergleichsweise billig, da keine teuren Laser notwendig sind.

Die direkte Laserverdampfung (DLV) ist bisher die einfachste Methode zur Clustererzeugung. Hier wird durch Laserverdampfung Material von einem festen Target

direkt im Hochvakuum verdampft. Ein Stoßgas zur Thermalisierung der Ionen ist nicht unbedingt notwendig. Diese Ionisierungsmethode ist daher besonders geeignet, um mit der FT-ICR-Massenspektrometrie kombiniert zu werden. Das Target kann in unmittelbarer Nähe der ICR-Zelle angebracht werden.^[117] Bach et al. konnten zeigen, dass auf diese Weise durch Einsatz eines Aluminiumnitrid (AlN) Targets erfolgreich Al_n^- -Clusteranionen erzeugt werden konnten.^[118, 119] Der Aufbau der MALDI-Ionenquelle des IonSpec™ Ultima FT-ICR-MS entspricht prinzipiell der einer direkten Laserverdampfungsquelle (DLV). Die Bezeichnung Laser-Desorption/Ionisation (LDI) wird im Folgenden für diese Ionenquelle gebraucht (in Anlehnung an die ursprüngliche Bezeichnung), da auf Matrices verzichtet und außerdem keine baulichen Veränderungen durchgeführt wurden. Anders als bei früheren FT-ICR-Untersuchungen^[118, 120], bei denen die Ionen in direkter Nähe zur ICR-Zelle generiert wurden, werden hier die Ionen durch LDI in einer externen Ionenquelle erzeugt und durch eine etwa 1,5 m lange Quadrupol-Ionenoptik in die ICR-Zelle geleitet. Bei Bedarf kann durch ein gepulstes Ventil ein Stoßgas (Argon) eingelassen werden, um die Ionen zu kühlen. Im vorliegenden Fall reichte die Leistung des MALDI-Stickstofflasers (Spectra Physics, $\lambda = 337 \text{ nm}$, 107 W/cm^2 bei 3-5 ns Pulsdauer) nicht aus, um mithilfe von LDI Al_n^- -Clusteranionen in der vorgestellten Weise aus AlN oder einer metallischen Aluminiumoberfläche zu erzeugen. Somit begann die Suche nach einer alternativen Methode zu deren Erzeugung, in deren Ergebnis sich der Einsatz von LiAlH_4 als besonders geeignet herausstellte. Die Inspiration hierfür lieferten Untersuchungen, in denen Galliumclusteranionen (Ga_n^-) auf ähnliche Weise aus Galliumnitrid (GaN) erhalten wurden.^[25]

4.2 Al_n^- -Clusteranionen durch Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4

Durch Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 in Gegenwart von Argon als Stoßgas erhält man zuverlässig Al_n^- -Clusteranionen bis zu einer Clustergröße von $n = 40$. (Abbildung 4.1) Auffallend sind die intensiven Signale von Al_{13}^- und Al_{23}^- in Abbildung 4.1. Mit massenspektrometrischen Untersuchungen werden so die Voraussagen aus dem Jellium-Modell zur besonderen Stabilität dieser beiden Cluster bestätigt. Das Jellium-Modell wurde vor mehr als 20 Jahren entwickelt, zu einer Zeit als quantenchemische Rechnungen noch sehr zeitaufwendig waren. Trotz vieler Schwächen und basierend auf einfachen Annahmen (die im Folgenden erläutert werden) stellt dieses eine gute Grundlage zur Beschreibung der elektronischen Struktur und damit zur Voraussage der Stabilität von Alkalimetallclustern dar. Die elektronischen Eigenschaften von festem Aluminium sind ähnlich denen von

Alkalimetallen^[121], d. h. die Elektronen bewegen sich relativ frei im Gitter des Festkörpers (Elektronengas).^[122] Unter der Annahme, dass die Anordnung der Atome im Cluster für die elektronische Struktur vernachlässigbar ist, geht man davon aus, dass die positive Ladung (der Atomrümpfe) im Cluster sphärisch verteilt ist. Die frei beweglichen, delokalisierten Valenzelektronen halten sich in diesem Potentialtopf, bestehend aus dem „jelly“ der Atomrümpfe sowie dem mittleren Potential der anderen Valenzelektronen, auf. Ähnlich wie beim Wasserstoffatom werden Elektronenschalen ausgebildet, die je nach Besetzung (genauer bei einer halb- oder vollbesetzten Schale) zu einer besonderen Stabilität des Clusters führt. Bei Al_{13}^- und Al_{23}^- liegen mit 40 bzw. 70 Elektronen jeweils abgeschlossene Elektronenschalen vor.

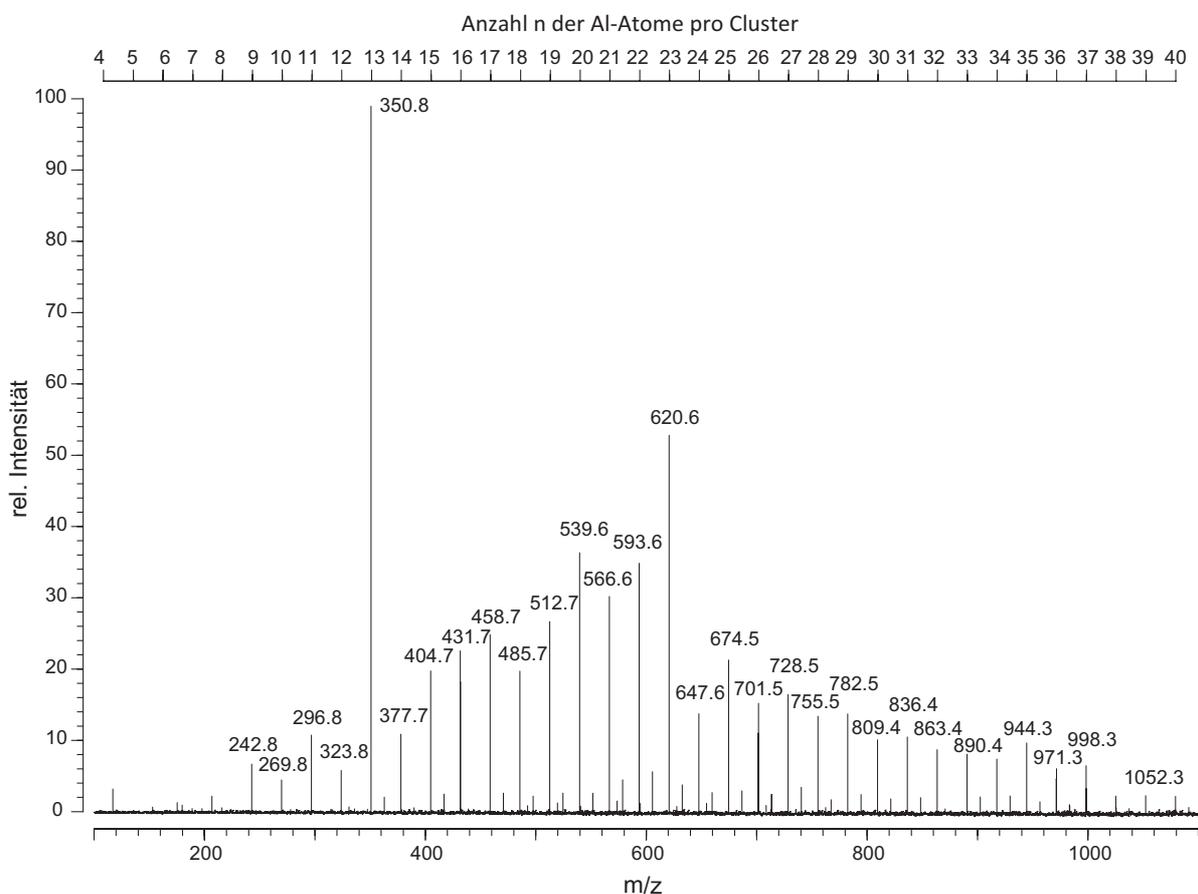


Abbildung 4.1: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 . Neben reinen, „nackten“ Aluminiumclustern sieht man Spuren von kohlenstofftragenden Clustern der Zusammensetzung Al_nC .

Abbildung 4.2 zeigt einen Ausschnitt mit einer Größenverteilung von $n = 7-25$. Auffallend ist, dass keine kleineren Cluster als Al_7^- zu finden sind. Ruatta und Anderson berichten, dass kleine Aluminiumcluster sehr schwache Bindungen aufweisen. Die kleinsten Dissoziationsenergien liegen bei 0.90 bis 2.25 eV für Cluster bis zur Größe von Al_7 .^[112]

Möglicherweise steht bei der Clusterbildung infolge der Laserverdampfung noch soviel Energie zur Verfügung, dass die kleineren Aluminiumcluster -sofern sie überhaupt gebildet werden- beim Thermalisieren mit Argon sofort fragmentieren. Erwartungsgemäß wächst die Stabilität mit der Clustergröße und der kompakten Struktur des Moleküls. In den bisherigen FT-ICR-Untersuchungen stellte die Erzeugung kleinerer Al_n^- -Cluster (ab $n = 3$) jedoch kein Problem dar.^[118-120]

Unklar ist, wie sich überhaupt Al_n^- Cluster aus LiAlH_4 bilden. Zwei Möglichkeiten stehen zur Auswahl. a) Bei der Bestrahlung mit Laserlicht zerfällt LiAlH_4 in Li, Al und H Atome, wobei sich die Al-Atome zu Clustern zusammenfinden. b) Das eingesetzte LiAlH_4 hatte eine graue Farbe (infolge von Zersetzungsreaktionen mit Luft und Feuchtigkeit, reines LiAlH_4 dagegen ist eine weiße Substanz), demnach könnte man spekulieren, ob in dem grauen Pulver bereits Al_n^- -Cluster vorlagen. Dieses Argument wird dadurch gestützt, dass aufgereinigtes, weißes LiAlH_4 zwar auch zur Clustererzeugung eingesetzt werden kann, dabei aber geringere Signalintensivitäten liefert.

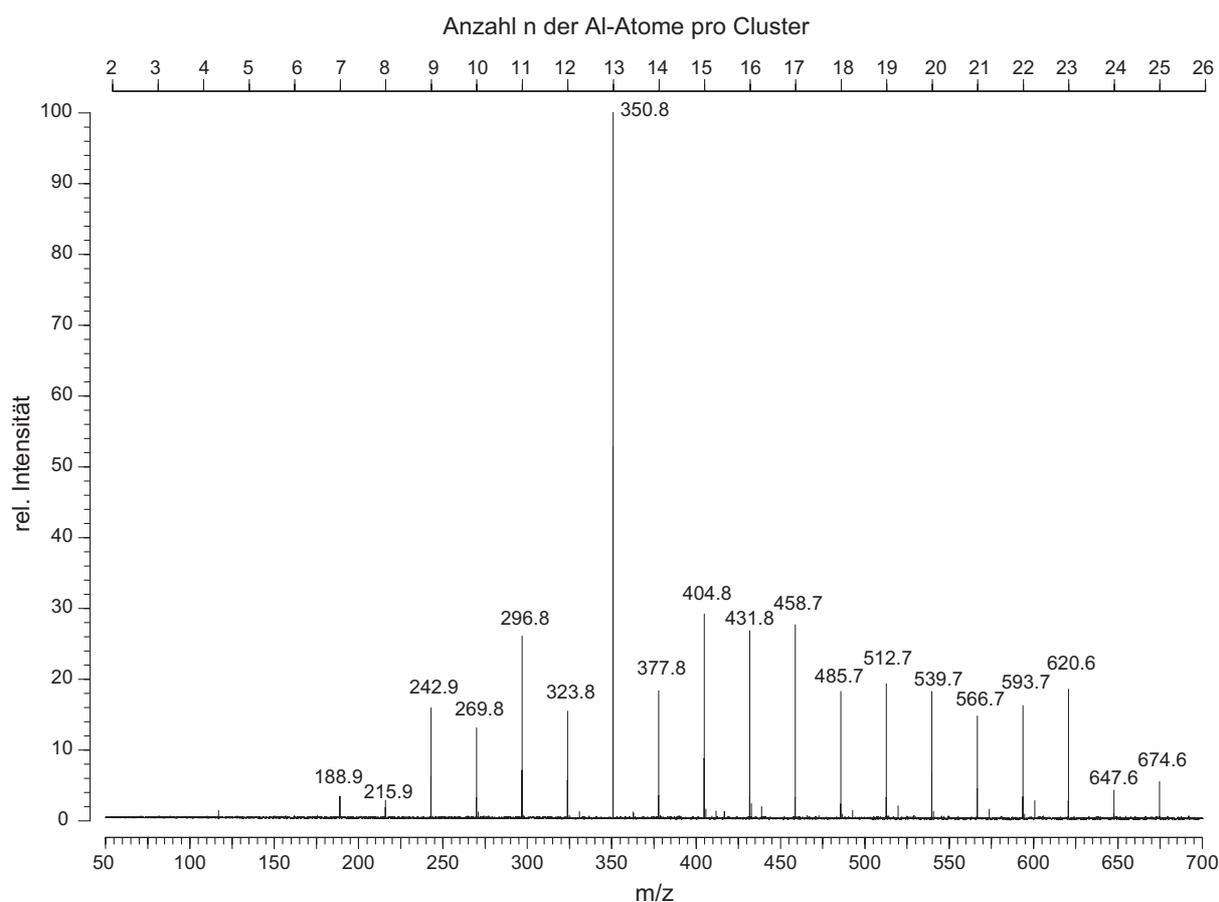


Abbildung 4.2: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 . Hier sind ausschließlich „nackte“ Aluminiumcluster Al_n^- sehen. Im dargestellten Massenbereich konnte der Anteil der kohlenstofftragenden Al_nC^- -Cluster minimiert werden, vgl. Abbildung 4.3.

Weiterhin erhält man ausschließlich Al_n -Clusteranionen, Clusterkationen finden sich keine. Frühere Untersuchungen mit dem Einsatz von AlN bestätigen ebenfalls das Fehlen von Kationen.^[g] Hinweise auf Al_n -Clusteranionen, die zusätzlich Wasserstoff oder Lithium enthalten, finden sich keine. Demgegenüber gibt es viele kohlenstoffhaltige Aluminiumclusteranionen (Al_nC^-), deren Entstehung möglicherweise auf Verunreinigungen (organische Lösungsmittelreste) in kommerziell erhältlichem LiAlH_4 , bzw. auf Reaktionen von Al_n mit Spuren von Fett oder Pumpenöl zurückzuführen ist. Man kann den Anteil der kohlenstoffhaltigen Al_nC^- jedoch minimieren (Abbildung 4.2, Abbildung 4.3).

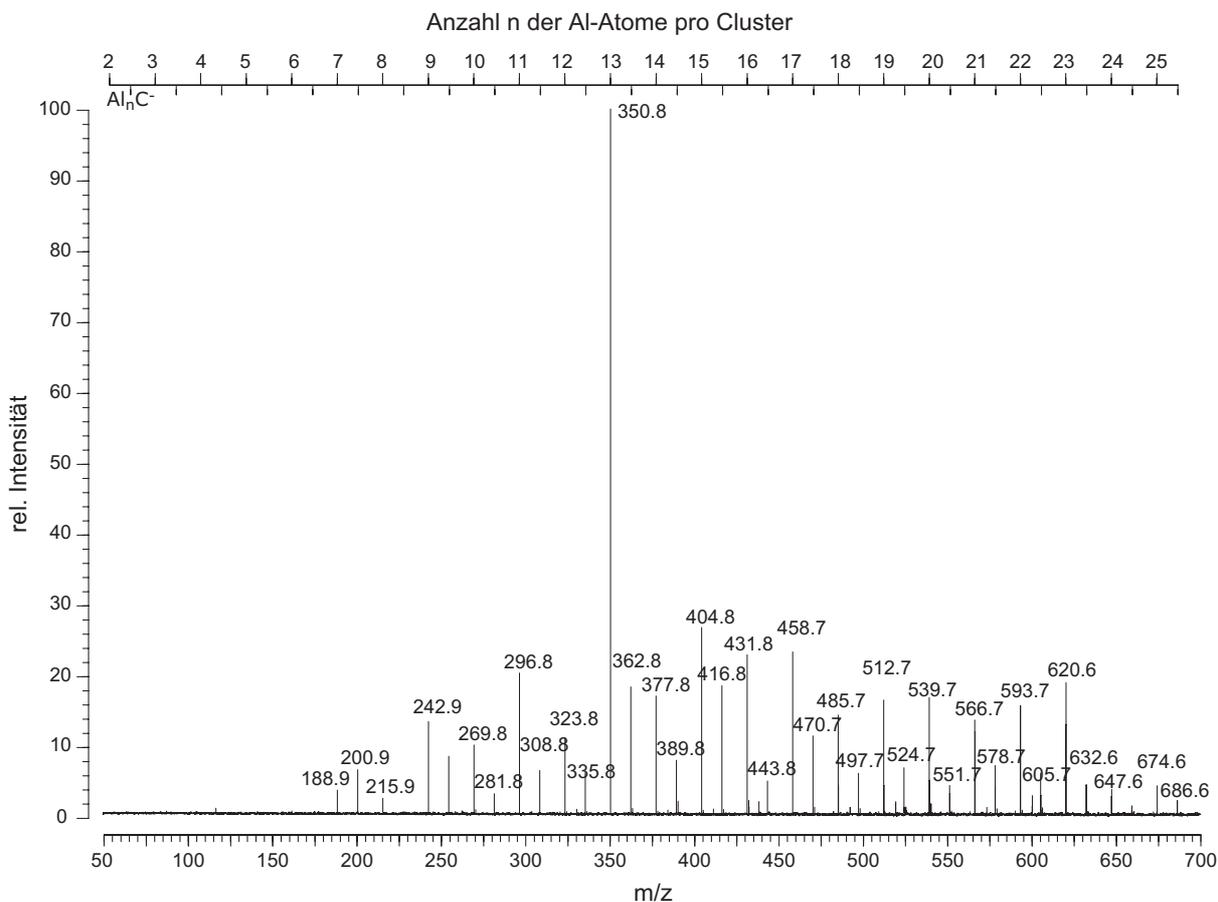


Abbildung 4.3: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 . Deutlich zu sehen sind die kohlenstofftragenden Al_nC^- Cluster, die höchstwahrscheinlich aus Reaktionen mit organischen Verunreinigungen hervorgegangen sind.

^[g] Für Targets aus metallischem Aluminium in anderen Untersuchungen stellt die Darstellung von Al_n^+ generell aber kein Problem dar.

5 Reaktionen von Al_{13}^- mit Chlor

Die Chlorierung des Al_{13}^- -Clusters und der stufenweise Abbau über Al_{11}^- - Al_9^- - und Al_7^- - Intermediate. Eine Modellreaktion für die Oxidation von Metallen ?

Leitet man Chlorgas über festes Aluminium bei einer Temperatur von mehr als $100\text{ }^\circ\text{C}$, so bildet sich unter Normalbedingungen gasförmiges AlCl_3 : $\text{Al}_{(\text{fest})} + 3/2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_{3(\text{gas})}$. Die experimentell bestimmte Reaktionsenthalpie beträgt -585 kJ mol^{-1} .^[123] Um diesen fundamentalen Prozess der Auflösung eines Metalls in einer oxidierenden Atmosphäre besser zu verstehen - analoges gilt für den Lösungsprozess eines Metalls in einer wässrigen Säure - müssen Zwischenprodukte für die einzelnen Reaktionsschritte an der Metalloberfläche identifiziert werden. Für die dafür notwendigen Untersuchungen bietet sich die Verwendung „nackter“ Aluminiumcluster (Al_n) als definierter molekularer Modellverbindung an, da sich so Probleme durch die Oberflächenbeschaffenheit von Metallen und den damit verbundenen unterschiedlichen lokalen Reaktivitäten umgehen lassen. Besonders geeignet hierzu ist der experimentell leicht zugängliche Al_{13}^- -Cluster, dessen Reaktionen mit Iod und Iodwasserstoff in jüngster Zeit für großes Aufsehen sorgten.^[95, 96] In diesem Kapitel wird über FT-ICR-massenspektrometrische Untersuchungen an isolierten Al_{13}^- -Clustern und deren Reaktionen mit Chlor berichtet. Erstmals ist es gelungen, Zwischenprodukte bei einer solchen Reaktion zeitaufgelöst nachzuweisen und damit einzelne Elementarschritte dieser Oxidationsprozesse zu identifizieren. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen und auf begleitenden quantenchemischen Rechnungen wird ein plausibler Reaktionsablauf für die einzelnen Schritte des Clusterabbaus vorgeschlagen. Diese Elementarschritte für das Auflösen „nackter“ Metallatomcluster in der Gasphase in Gegenwart von Chlor liefern zum ersten Mal topologische und energetische Argumente für das Verständnis von analogen Oxidationsprozessen beim Volumenmetall.

5.1 Reaktionen mit Chlor

Wie im letzten Kapitel bereits beschrieben, kann nach Laser-Desorption/Ionisation (LDI) von Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) ein Gemisch von Al_n^- -Clusteranionen massenspektrometrisch nachgewiesen werden, das von einem intensiven Signal bei $m/z = 350.8$ (Al_{13}^-) dominiert wird. Im vorgestellten Experiment werden Al_{13}^- Ionen in der Penningfalle eines FT-ICR-Massenspektrometers isoliert (SWIFT), nochmals mit Argon als Stoßgas abgekühlt und gespeichert.^[47, 124] Setzt man diese Al_{13}^- -Ionen einer Chloratmosphäre bei ca. 10^{-8} mbar

aus, so beobachtet man nach einigen Sekunden das Auftreten neuer Signale, die im Wesentlichen Al_{11}^- -, Al_9^- - und Al_7^- -Ionen zugeordnet werden können (Abbildung 5.1).

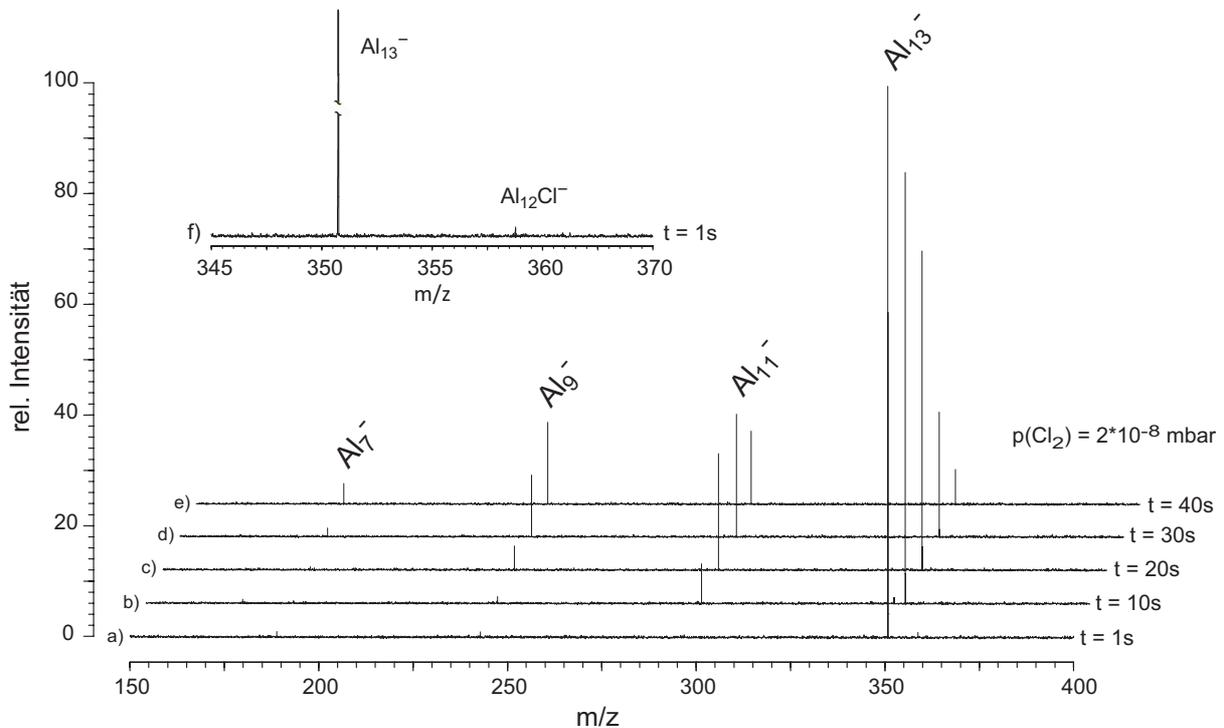
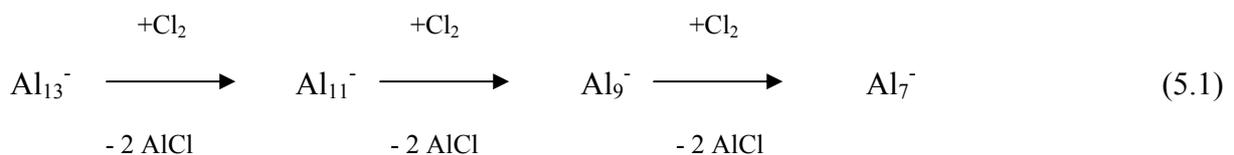


Abbildung 5.1: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation. Al_{13}^- wird zum Zeitpunkt $t = 0$ s isoliert und einer Chloratmosphäre (bei $2 \cdot 10^{-8}$ mbar) ausgesetzt. Gezeigt ist die Abnahme des Al_{13}^- -Signals zugunsten der Signale von Al_{11}^- , Al_9^- und Al_7^- . Bei $t = 1$ s wird $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$ in kleinen Konzentrationen nachgewiesen (a, f). Jedes Einzelspektrum wurde normiert.

Der Al_{13}^- -Cluster wird offensichtlich schrittweise über folgende Reaktionssequenz zu kleineren Aluminiumclustern abgebaut:



Gleichung 5.1 beinhaltet bereits, dass bei jedem Abbauschritt zwei AlCl -Moleküle abgespalten werden, obwohl zunächst auch die Abspaltung von Al_2Cl_2 denkbar wäre. Im

folgenden Unterkapitel wird die Abfolge der Einzelreaktionen genauer analysiert und diskutiert.

Aus den experimentellen Daten konnte weiterhin ein Zeitprofil erstellt werden, aus dem man die relativen Konzentrationen der gemessenen Al_n^- -Cluster (mit $n = 13, 11, 9, 7$) direkt ablesen kann (Al_n^- -Cluster mit $n < 7$ konnten nicht detektiert werden). Für sehr lange Reaktionszeiten detektiert man ausschließlich Cl^- . In Abbildung 5.2 sind neben den experimentell bestimmten Daten bereits die angefitzten Kurven zu sehen. Die Methode zur Erzeugung dieser Kurven wird in Kapitel 5.2 erläutert.

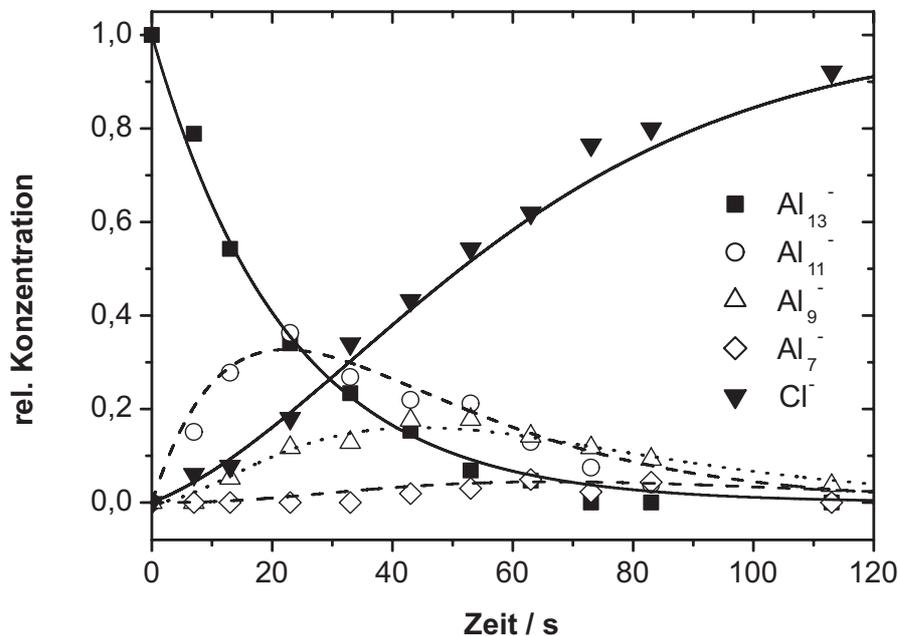
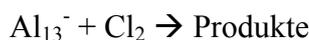


Abbildung 5.2: Zeitprofil der relativen Konzentrationen der Al_n^- mit $n = 13, 11, 9, 7$. Kleinere Al_n^- -Cluster wurden nicht detektiert. Für sehr lange Reaktionszeiten beobachtet man ausschließlich Cl^- .

5.2 Diskussion der Ergebnisse

Der Clusterabbau lässt sich über Additions- und Eliminierungsschritte erklären. Zunächst addiert in einer Ionen-Molekül-Reaktion ein Cl_2 -Molekül an den entsprechenden Al_n^- -Cluster, und das entstandene Zwischenprodukt Al_nCl_2^- reagiert weiter zu den Folgeprodukten. Um zu klären, welche Reaktionsschritte nacheinander erfolgen, wurden verschiedene Methoden angewendet, die im Folgenden erläutert werden.

a) Das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz für die Reaktion



lautet

$$\frac{d[Al_{13}^-]}{dt} = -k_{13}[Cl_2][Al_{13}^-] = -k_{13}^{pseudo}[Al_{13}^-]$$

Da sich die Cl_2 -Konzentration aufgrund des großen Chlorüberschusses während des Experiments nicht messbar ändert, findet man eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Die Daten für die Abnahme der Al_{13}^- -Konzentration können direkt dem Experiment entnommen werden. Aus dem exponentiellen Abfall für die Al_{13}^- -Konzentration ermittelt man die Pseudogeschwindigkeitskonstante $k_{13}^{pseudo} = 0.045 \text{ s}^{-1}$. Über die grundlegende Beziehung $\tau = 1/k$ ergibt sich daraus die mittlere Lebensdauer zu etwa $\tau = 20 \text{ s}$. Aus den experimentellen Befunden trifft im zeitlichen Mittel also alle 20 s ein Cl_2 -Molekül auf einen Al_{13}^- -Cluster und zieht eine Reaktion nach sich. Bei einer Cl_2 -Konzentration von $[Cl_2] = 2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ findet man die experimentell abgeleitete Geschwindigkeitskonstante $k_{13} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Unter „Experimentelle Grundlagen“ wurde die Langevin-Geschwindigkeitskonstante k_L vorgestellt, mit der sich Geschwindigkeitskonstanten für Ionen-Molekül-Reaktionen im einfachsten Fall abschätzen lassen.^[55, 125]

$$k_L = \left(\frac{4\pi^2 z_A^2 e^2 \alpha_B}{\mu_{AB}} \right)^{1/2}$$

Für $Al_{13}^- + Cl_2$ mit der reduzierten Masse $\mu_{AB} = 59.0 \text{ g mol}^{-1}$ und der Polarisierbarkeit $\alpha(Cl_2) = 4.61 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ^[126] erhält man $k_L = 6.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Der experimentell ermittelte Wert für $k_{13} = 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ stellt somit eine vernünftige Größe dar.

b) Für alle beteiligten Moleküle wurden Strukturoptimierungen auf DFT-Niveau durchgeführt.^[62-68, 71-74] Daneben wurden die Energien der einzelnen Moleküle ermittelt, um die Reaktionsenergien abschätzen zu können. Weiterhin wurden Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten bestimmt.

c) Die Assoziationsreaktionen sind exoergisch. Unter stoßfreien Bedingungen bleibt die Energie im Addukt-Cluster, d. h. bei der Reaktion eines Al_n^- mit Cl_2 zu $Al_n Cl_2^-$ kann die Reaktionsenergie nicht durch Stöße mit anderen Teilchen abgegeben werden. Anschließend werden in konsekutiven Schritten zwei $AlCl$ -Moleküle eliminiert. Eine simultane Abspaltung ist nicht zu erwarten, da dann die Rückreaktion für diesen Elementarschritt trimolekular sein

müsste. Da die Cluster hoch angeregt (und nicht thermisch) vorliegen, müssen die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall energieabhängig (mikrokanonisch) und nicht für thermische Bedingungen (kanonisch) berechnet werden. Dazu kann im Fall der Dissoziation eines Ions in ein Ion und ein Neutalmolekül (Umkehrreaktion einer Ionen-Molekül-Assoziation, langreichweitiges Ion-induzierter Dipol-Potential, kein ausgeprägter Übergangszustand) die Phasenraumtheorie^[56, 126-128] benutzt werden:

$$k_{Diss(i)}(E, J) = \frac{W_i(E - E_{0(i)}, J)}{h\rho(E, J)}$$

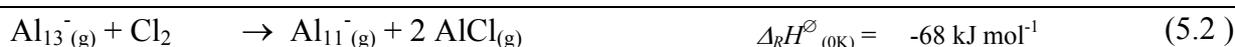
Dabei ist $W_i(E - E_{0(i)}, J)$ die kombinierte Summe der Zustände für das separierte Fragmentpaar der Dissoziationsreaktion i bei einer verfügbaren Energie $E - E_{0(i)}$ und dem Gesamtdrehimpuls J . Die Größe $\rho(E, J)$ ist die Zustandsdichte des Addukt-Clusters mit der Anregungsenergie E , h ist das Planck'sche Wirkungsquantum und $E_{0(i)}$ die Schwellenenergie für die Dissoziationsreaktion i . Die Zustandsdichte ρ und die Summe der Zustände W_i werden aus den Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten direkt ausgezählt.^[56, 129, 130] Aus der Geschwindigkeitskonstante für die Assoziationsreaktion lässt sich für alle Cluster eine mittlere Drehimpulsquantenzahl von $J \approx 200$ abschätzen.^[131] Die mittleren Lebensdauern ergeben sich wiederum über die Beziehung $\tau = 1/k_{Diss}$.

Anhand des Abbaus von Al_{13}^- zu Al_{11}^- soll im Folgenden verdeutlicht werden, welche Schritte nacheinander ablaufen. Abbildung 5.3 zeigt die ablaufenden Reaktionen, wie sie sich aus den Experimenten, quantenchemischen Rechnungen und oben genannten Methoden zur Abschätzung der mittleren Lebensdauern ergeben: Im ersten Schritt findet die Oxidation an der Al_{13}^- -Clusteroberfläche unter Ausbildung des Zwischenproduktes $[Al_{13}Cl_2]^*$ - statt,^[h] d. h. bei der Reaktion eines Clusters mit Chlor werden zwei Al-Cl-Bindungen zu Aluminiumatomen des ikosaedrischen Al_{12} -Gerüsts geknüpft und die Cl-Cl-Bindung wird gebrochen. Die bei dieser Chlorierung freiwerdende Energie (nach Dichtefunktionalrechnungen (DFT)^[62-68, 71-74] etwa -450 kJ mol^{-1}) führt zu Schwingungs- und Rotationsanregung des Clusters (Symbol*), die bei einem Druck um 10^{-8} mbar jedoch nicht durch Stöße mit anderen Teilchen abgegeben werden kann (Gleichung 5.2a). Das führt im zweiten Schritt zur Fragmentierung (Abspaltung von AlCl) des $[Al_{13}Cl_2]^*$ -Clusters (Gleichung 5.2b). Bezüglich dieser Weiterreaktion zu $Al_{12}Cl^*$ unter Abspaltung von AlCl wurde für $[Al_{13}Cl_2]^*$ eine mittlere Lebensdauer im Nanosekundenbereich ermittelt, wie mithilfe der Phasenraumtheorie (PST)^[56] errechnet wurde. Wegen dieser kurzen Lebensdauer wird $[Al_{13}Cl_2]^*$ im Experiment nicht beobachtet. Im dritten Schritt spaltet $Al_{12}Cl^*$ erneut AlCl

^[h] Die Schreibweise in eckigen Klammern kennzeichnet alle Zwischenprodukte, die experimentell nicht beobachtet wurden.

ab und bildet Al_{11}^- (Gleichung 5.2c). Für diesen Reaktionskanal liegt die abgeschätzte Lebensdauer von $\text{Al}_{12}\text{Cl}^*$ im Bereich einiger Zehntelsekunden.

Der direkte Zerfall von $[\text{Al}_{13}\text{Cl}_2]^*$ zu Al_{11}^- und Al_2Cl_2 ist nicht möglich, da für diesen Reaktionskanal die mittlere Lebensdauer von $[\text{Al}_{13}\text{Cl}_2]^*$ auf einige Jahre (!) abgeschätzt wurde.



Der $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$ -Cluster wird in den massenspektrometrischen Experimenten nur in kleinen Mengen nachgewiesen (Abbildung 5.1). Anhand eines Doppelresonanzexperiments konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Zwischenstufe in der Tat durchlaufen wird: Entfernt man kontinuierlich $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$ durch RF-Anregung, so wird kaum noch Al_{11}^- gebildet, d. h. die Reaktionsfolge wird dadurch unterbrochen.^[45, 132] Die Langevin-Geschwindigkeitskonstante k_L wurde für sämtliche Ionen-Molekülreaktionen^[i] im verwendeten Druckbereich zu $k_L = 0.13 \text{ s}^{-1}$ ermittelt.^[55, 125] Somit trifft ein Al_n^- -Clustermolekül im zeitlichen Mittel etwa alle 10 s auf ein Chlormolekül und reagiert nach den Abschätzungen der Lebensdauern innerhalb von 0.1 s zu einem Al_{n-2}^- -Cluster. Ein stoßinduzierter Zerfall von Al_{13}^- kann ausgeschlossen werden, da entsprechende Experimente mit Argon als Stoßgas (in Abwesenheit von Chlor) keine der oben beschriebenen Fragmentierungsreaktionen nach sich ziehen. Führt man eine stoßinduzierte Fragmentierung von Al_{13}^- durch zusätzliche RF-Anregung (SORI-CAD Experimente) aus, so ergibt sich ein gänzlich anderes Fragmentierungsmuster. Damit konnte gezeigt werden, dass die beobachteten Abbauprodukte auch wirklich aus den Reaktionen mit Chlor hervorgegangen sind.

Insgesamt resultiert für den Abbau von Al_{13}^- zu Al_{11}^- durch Reaktion mit Chlor eine Standardreaktionsenthalpie von -68 kJ mol^{-1} . Die entsprechenden Reaktionen der Al_{11}^- - und Al_9^- -Cluster verlaufen prinzipiell in analoger Weise, sind aber mit -176 kJ mol^{-1} und -279 kJ mol^{-1} deutlich exothermer (Gleichung 5.3, Gleichung 5.4).

^[i] Die Langevin-Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Ionen-Molekül-Reaktionen unterscheiden sich nur minimal, da $k_L \sim \mu^{-1/2}$. Die Unterschiede der reduzierten Massen μ der betrachteten $\text{Al}_n^- + \text{Cl}_2$ sind gering, daher sind auch die jeweiligen k_L nicht signifikant anders.

Bei langen Reaktionszeiten (mehr als 60 s bei einem Chlorderuck von 10^{-8} mbar) detektiert man überwiegend Cl^- als Produkt (Abbildung 5.4). Bei der Auswertung des Zeitprofils in Abbildung 5.2 wird zunächst von einer Reihe von Folgereaktionen ausgegangen, bei der die Al_n^- -Cluster zu immer kleineren Einheiten abgebaut werden und erst gegen Ende Cl^- gebildet wird. Dieses Modell steht jedoch nicht in Einklang mit den experimentellen Daten, da Cl^- schon sehr früh detektiert wird (Abbildung 5.2). Neben dem Hauptreaktionskanal, in dem die Al_n^- -Cluster in der vorgestellten Weise zu immer kleineren Einheiten abgebaut werden, gibt es demnach noch weitere Reaktionskanäle, die zur Bildung von Cl^- führen. Experimentell lässt sich dieser Verzweigungsgrad aus den Fitparametern der Kurven in Abbildung 5.2 ermitteln. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei jedem Abbauschritt jeweils zwei Reaktionskanäle möglich sind: a) Der erste Kanal führt zum Clusterabbau, b) der zweite Kanal produziert Cl^- (Tabelle 5.1). Bei der Reaktion von Al_{13}^- mit Cl_2 entstehen beispielsweise Al_{11}^- und Cl^- im Verhältnis 8:1. Bei den nachfolgenden Abbaureaktionen kehrt sich dieses Verhältnis langsam um, sodass beim Abbau von Al_7^- das Verhältnis von Al_5^- zu Cl^- bereits 1:3 beträgt. Während die Geschwindigkeitskonstante k_{13} experimentell direkt ermittelt werden konnte, werden für die Folgereaktionen jeweils Abschätzungen nach der Langevin-Beziehung (s. o.) verwendet.

Reaktion	k	Verzweigungsgrad	
$\text{Al}_{13}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Al}_{11}^- + 2 \text{AlCl}$	$k_{13(a)}$	$k_{13} = k_{13(a)} + k_{13(b)}$	Exp. Daten für Al_{13}^-
$\rightarrow \text{Al}_{12} + \text{AlCl} + \text{Cl}^-$	$k_{13(b)}$	$k_{13(a)}/k_{13(b)} = 8$	Fitparameter
$\text{Al}_{11}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Al}_9^- + 2 \text{AlCl}$	$k_{11(a)}$	$k_{11} = k_{11(a)} + k_{11(b)}$	Langevin
$\rightarrow \text{Al}_{10} + \text{AlCl} + \text{Cl}^-$	$k_{11(b)}$	$k_{11(a)}/k_{11(b)} = 2$	Fitparameter
$\text{Al}_9^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Al}_7^- + 2 \text{AlCl}$	$k_{9(a)}$	$k_9 = k_{9(a)} + k_{9(b)}$	Langevin
$\rightarrow \text{Al}_8 + \text{AlCl} + \text{Cl}^-$	$k_{9(b)}$	$k_{9(a)}/k_{9(b)} = 0.5$	Fitparameter
$\text{Al}_7^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Al}_5^- + 2 \text{AlCl}$	$k_{7(a)}$	$k_7 = k_{7(a)} + k_{7(b)}$	Langevin
$\rightarrow \text{Al}_6 + \text{AlCl} + \text{Cl}^-$	$k_{7(b)}$	$k_{7(a)}/k_{7(b)} = 0.3$	Fitparameter

Tabelle 5.1: Experimentell bestimmte Verzweigungsverhältnisse aus der Modellierung, siehe gefittete Kurven in Abbildung 5.2.

Die Frage nach der Herkunft von Cl^- konnte nicht abschließend geklärt werden. Denkbar wären die nachfolgenden Reaktionen.

		Dissoziationsenergie D_e	$k(E^*, J=200)$	
$\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^-$	$\rightarrow \text{Al}_{13}\text{Cl} + \text{Cl}^-$	408 kJ mol^{-1}	$6 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}$	(5.5)
$\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^-$	$\rightarrow \text{Al}_{12}\text{Cl}^- + \text{AlCl}$	191 kJ mol^{-1}	$5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	(5.6a)
	$\text{Al}_{12}\text{Cl}^- \rightarrow \text{Al}_{12} + \text{Cl}^-$	177 kJ mol^{-1}	$7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	(5.6b)

Das Auftreten von Cl^- nach Gleichung 5.5 ist ausgeschlossen, da die Dissoziationsenergie D_e zu groß und die Reaktionsgeschwindigkeit viel zu langsam ist. Gleichung 5.6 wäre zunächst denkbar, aber damit wäre nur die Bildung von Cl^- zu einem frühen Zeitpunkt zu erklären. Analoge Reaktionen der kleineren Al_nCl^- -Cluster (vgl. Tabelle 5.1) sind aus thermochemischer Sicht wieder sehr viel ungünstiger und somit fehlt eine plausible Erklärung für die anderen Verzweigungsreaktionen.

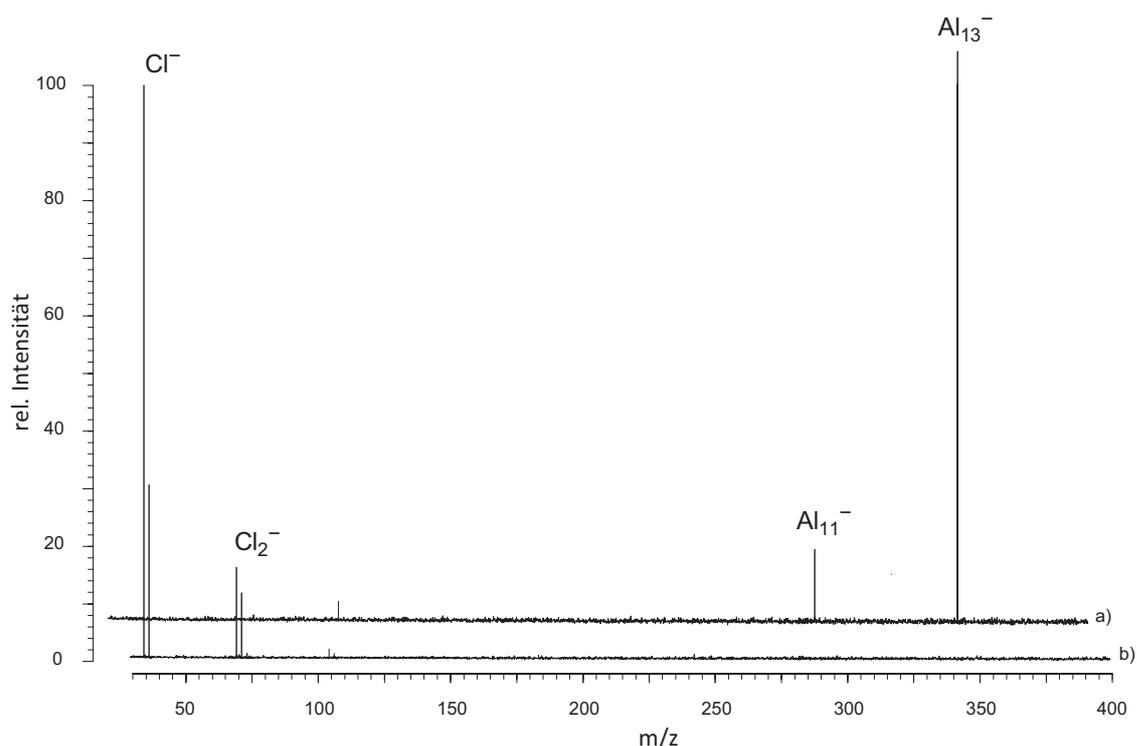


Abbildung 5.4: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation. Al_{13}^- wird zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ isoliert und einer Chloratmosphäre (bei $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) ausgesetzt. a) Nach wenigen Sekunden bildet sich Al_{11}^- als Reaktionsprodukt des Clusterabbaus (vgl. Abbildung 5.1). b) Für sehr lange Reaktionszeiten (mehr als 60 s) detektiert man ausschließlich Cl^- sowie Cl_2^- .

Wang et al. haben experimentell die Elektronenaffinitäten (EA) für verschiedene Aluminiumcluster bestimmt (Tabelle 5.2).^[23] Ausgehend von Al_{13} beobachtet man, dass die

Elektronenaffinität der Al_n mit abnehmender Clustergröße ebenfalls kleiner wird. Diejenige von $\text{Cl}^{[133]}$ ist mit 3.61 eV annähernd so groß wie die von Al_{13} (3.62 eV). Die Elektronenaffinität von $\text{Cl}_2^{[134]}$ ist mit 2.50 eV größer als die von Al_9 (2.35 eV), d. h. es ist plausibel, dass Al_9^- (sowie alle kleineren Al_n^-) durch Reaktion mit Cl_2 oder Cl entladen werden können.

	EA [eV]	
Al_{13}	3.620 ± 0.06	[23]
Al_{11}	2.870 ± 0.06	[23]
Al_9	2.350 ± 0.06	[23]
Al_7	2.430 ± 0.06	[23]
Al_5	2.230 ± 0.05	[23]
Cl_2	2.50 ± 0.20	[134]
Cl	3.6144 ± 0.0002	[133]

Tabelle 5.2 Elektronenaffinitäten der Al_n^- -Cluster sowie von Cl_2 und Cl .

Die experimentellen Befunde zu den Verzweigungsreaktionen können aber auch durch den Vergleich mit den Elektronenaffinitäten nicht befriedigend erklärt werden.

Die genaue Quantifizierung des Abbaus von Al_{13}^- einschließlich der Folge- und Nebenreaktionen erweist sich als sehr komplex. Hier soll daher eine qualitative Beschreibung gegeben werden: Im Wesentlichen reagieren Al_n^- -Cluster mit Chlor unter zweimaliger Abspaltung von AlCl zu Al_{n-2}^- , also jeweils zu einem um zwei Aluminiumatome ärmeren Cluster. In einem konkurrierenden Reaktionskanal werden die Al_n^- entladen (d. h. oxidiert) und es wird Cl^- sowie in kleinen Mengen Cl_2^- gebildet. Auf der einen Seite steht also die Reaktionsfolge, bei der die Al_n^- -Cluster zu immer kleineren Einheiten abgebaut werden. Parallel dazu finden auf der anderen Seite in verschiedenem Ausmaß Entladungsreaktionen der Al_n^- -Cluster unter Bildung von Cl^- und Cl_2^- statt.

Zusammenfassend muss eingeräumt werden, dass es noch offene Fragen zu den Nebenreaktionen gibt, welche mit massenspektrometrischen Methoden alleine nicht geklärt werden können.

5.3 Interpretation als molekulare Modellreaktion

Der hier vorgestellte Reaktionsablauf für die Reaktionen von Al_n^- -Clusteranionen mit Chlor unter Abspaltung von AlCl als Hauptprodukt ist ein plausibles Modell für die entsprechende Reaktion von Al-Volumenmetall mit Chlor. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit sonstigen Experimenten: Sowohl bei der Chlorierung von Aluminium in Matrixisolationsexperimenten als auch bei Versuchen im Synthesemaßstab entsteht bei niedrigen Chlordrücken ausschließlich AlCl .^[135] Die hier aus massenspektrometrischen Untersuchungen an Al_n^- -Clustern abgeleiteten Reaktionspfade liefern damit ein plausibles Modell für Primärschritte bei der Oxidation von festem Aluminium, wie im Folgenden anhand eines Gedankenexperiments mit topologischen und thermodynamischen Argumenten erläutert werden soll.

Da die Topologie des Al_{13}^- -Clusters mit einem zwölfmal koordinierten zentralen Aluminiumatom ähnlich derjenigen in der dichtesten Packung der Aluminiumatome im Volumenmetall ist, verhält sich dieser Cluster auch in energetischer Hinsicht (nicht unerwartet) ähnlich wie festes Aluminium: Entfernt man aus der dichtesten Kugelpackung von festem Aluminium zwei Al-Atome (Gleichung 5.7b), so erfordert dies 654 kJ mol^{-1} , d. h. die zweifache Sublimationsenthalpie. Nach Dichtefunktionalrechnungen erfordern die analogen Reaktionen der anionischen und neutralen Al_{13} -Cluster (Gleichung 5.7a und 5.7c) 690 bzw. 638 kJ mol^{-1} . Obwohl der Unterschied dieser Enthalpiewerte (52 kJ mol^{-1}) im Hinblick auf die üblichen Fehlergrenzen bei Dichtefunktionalrechnungen (ca. 10%) nicht überrascht, wird aus dem signifikant größeren Enthalpiewert für die Fragmentierung des Al_{13}^- -Clusters auch dessen besondere Stabilität deutlich.



Diese Ähnlichkeiten zwischen dem Volumenmetall und den Al_{13}^- -Clustern bei der Entfernung von jeweils zwei Al-Atomen (Gleichung 5.7a, b, c) spiegeln sich konsequenterweise auch bei den entsprechenden Chlorierungsreaktionen (Gleichung 5.8a, b, c) wider. Sowohl der neutrale als auch der hier untersuchte anionische Al_{13}^- -Cluster kann somit als geeignete molekulare Modellverbindung für die Untersuchung von Primärreaktionen auf der Oberfläche von festem Aluminium angesehen werden.



Aufgrund des großen Chlorüberschusses wird das in den beschriebenen Experimenten gebildete AlCl sofort stark exotherm zu AlCl_3 als Endprodukt der Chlorierung weiterreagieren ($\text{AlCl}(\text{g}) + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3(\text{g})$, $\Delta_R H^\ominus = -534 \text{ kJ mol}^{-1}$ [123]). Somit liegt es nahe, dass auch die Chlorierung des Aluminiummetalls primär über die Addition von Chlor und Abspaltung von AlCl verläuft, und dass erst anschließend die Weiterreaktion von AlCl zu AlCl_3 unter Freisetzung einer etwa zehnfach größeren Reaktionswärme (-534 kJ mol^{-1}) stattfindet. Folglich zeigen auch die Gesamtreaktionen (Gleichung 5.9a, b, c) mit AlCl_3 als Endprodukt den Modellcharakter des Al_{13} -Clusters für das Volumenmetall auf molekularer Ebene.



Neben der Abbaureaktion des Al_{13}^- -Clusters zu Al_{11}^- und zwei AlCl dürften auch die umgekehrten Schritte (Bruttoreaktion Gleichung 5.10) z. B. für das Verständnis der Bildung metalloider Cluster im Synthesemaßstab^[24, 135] von Bedeutung sein:



So kann Gleichung 5.10 als vereinfachtes Modell für einen Teilschritt bei der Disproportionierung von z. B. AlCl -Lösungen ($3 \text{AlCl} \rightarrow 2 \text{Al} + \text{AlCl}_3$) angesehen werden, bei denen sich als Intermediate metalloide $\text{Al}_n(\text{AlR})_m$ -Cluster und schließlich metallisches Aluminium bilden. Diese Betrachtung (im Sinne einer Retrosynthese, also einer Umkehr der in Abbildung 5.3 beschriebenen Reaktionsfolge) erscheint plausibel, denn im Gegensatz zu den hier vorgestellten massenspektrometrischen Gasphasenexperimenten ist die AlCl -Konzentration in den präparativ dargestellten AlCl -Lösungen hoch,^[24, 135] d. h., hier können tatsächlich Teilschritte analog zu Gleichung 5.10 ablaufen, da diese Reaktion mit ca. 467 kJ mol^{-1} exotherm ist.

5.4 Anhang: Die Strukturen der Al_nCl_2^- -Cluster

Für die Berechnung der Energiebilanzen mussten unter anderem die Strukturen der $\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^-$, $\text{Al}_{11}\text{Cl}_2^-$ und Al_9Cl_2^- -Cluster berechnet werden. Dabei stellte sich die Frage, ob die beiden Cl-Atome in direkter Nachbarschaft auf der Clusteroberfläche sitzen oder möglichst weit voneinander entfernt sind. Für den $\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^-$ -Cluster konnte gezeigt werden, dass es drei verschiedene Isomere gibt, bei denen jeweils das eine Cl-Atom an die Spitze des Ikosaeders gebunden ist, während das zweite Cl-Atom (a) am Fuß des Ikosaeders sitzt ($\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^- \text{ iso1}$) bzw. (b) an das übernächste Al-Atom (von der Ikosaederspitze aus gesehen) gebunden ist ($\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^- \text{ iso2}$) oder aber (c) am zur Ikosaederspitze unmittelbar benachbarten Al-Atom sitzt ($\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^- \text{ iso3}$). $\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^- \text{ iso1}$ stellt dabei die energetisch günstigste Struktur dar. $\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^- \text{ iso2}$ und $\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^- \text{ iso3}$ sind jeweils um 54 kJ mol^{-1} bzw. 67 kJ mol^{-1} ungünstiger (Abbildung 5.5).

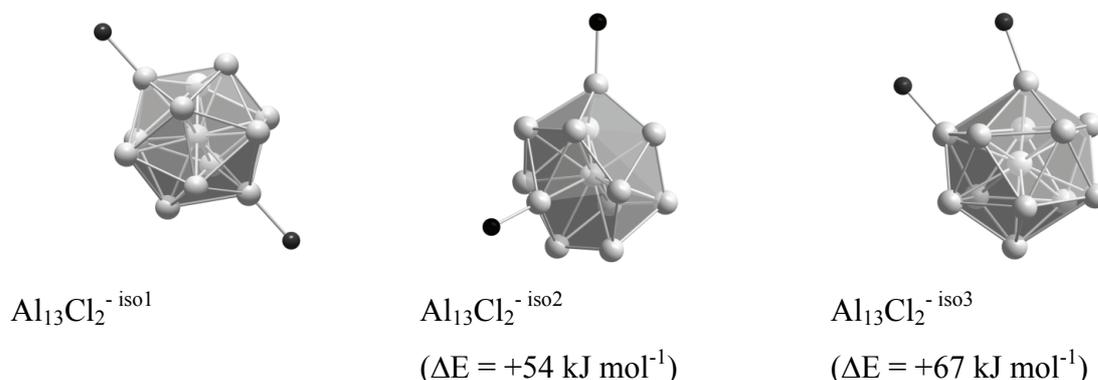


Abbildung 5.5: Darstellung der berechneten Strukturen der drei $\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^-$ -Isomere.

Desweiteren wurde ein $\text{Al}_{13}\text{Cl}_2^-$ -Isomer berücksichtigt, dessen Struktur aus einem Al_{12} -Ikosaeder mit einer exoständigen AlCl_2 -Einheit besteht, das aber energetisch sehr viel ungünstiger ist.

Die Isomere der $\text{Al}_{11}\text{Cl}_2^-$ - und Al_9Cl_2^- -Zwischenprodukte wurden in gleicher Weise berechnet. Allgemein wurde festgestellt, dass die berechneten Al_nCl_2^- -Cluster sich energetisch nur wenig unterscheiden. Die absoluten Energien machen sich nur in der Tiefe der Potentialtöpfe bei Bildung der Al_nCl_2^- -Zwischenprodukte bemerkbar (vgl. Abbildung 5.3) und wirken sich nicht auf die Gesamtenergiebilanz aus.

6 Reaktionen von Al_{13}^- mit Chlorwasserstoff

6.1 Voruntersuchungen

Speichert man Al_n^- -Anionen in der Penningfalle eines FT-ICR-MS und setzt diese Cluster einer Chlorwasserstoffatmosphäre (HCl) bei 10^{-8} mbar aus, so beobachtet man das Auftreten neuer Signale, die u. a. Al_{14}H^- , Al_{15}H^- und Al_{16}H^- zugeordnet werden können. Um die Entstehung der wasserstoffhaltigen Aluminiumcluster Al_nH^- zu klären, wurde Al_{15}^- isoliert und mit HCl zur Reaktion gebracht. Es wurde die Bildung von Al_{14}H^- beobachtet, und zwar als alleinigem Reaktionsprodukt. Dieser Befund legt nahe, dass die folgende Reaktion stattgefunden hat:



Al_{15}H^- und Al_{16}H^- konnten durch entsprechende Reaktionen von Al_{16}^- und Al_{17}^- erhalten werden.

6.2 Reaktionen mit HCl

Im Gegensatz zu den oben vorgestellten Ergebnissen zeigt Al_{13}^- keine spontane Reaktion mit HCl: Im Massenspektrum bleibt das zu Al_{13}^- zugehörige Signal auch bei langer HCl-Exposition nahezu unverändert, die Signalintensität ändert sich bei Variation des Detektionszeitpunktes (und damit bei langen Reaktionszeiten) nicht. Demzufolge kann auch die konkurrierende^[k] Protontransfer-Reaktion $\text{Al}_{13}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Al}_{13}\text{H} + \text{Cl}^-$ ausgeschlossen werden.

Erhöht man jedoch die kinetische Energie der Al_{13}^- Anionen durch Einstrahlung eines Radiofrequenzpulses, so treten neue Signale auf, die Al_{12}H^- , $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$, $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ und Al_{11}^- zugeordnet werden. Um diesen Befund genauer zu untersuchen, wird im Folgenden die

^[k] Vergleicht man die Aciditäten von HCl und HAl_{13} , so konnten eigene DFT-Rechnungen zeigen, dass HAl_{13} in der Gasphase eine stärkere Säure ist als HCl. Die Reaktionsenthalpie für $\text{Al}_{13}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{Al}_{13}\text{H} + \text{Cl}^-$ wurde zu $\Delta_R H_{(0\text{K})}^0 = +266 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt, die Reaktion ist also endotherm. In Übereinstimmung dazu zeigt das Experiment keine Bildung von Cl^- .

Anregungsdauer^[1] variiert. Für kurze Bestrahlungszeiten (~ 5 s) beobachtet man nur das Auftreten von Al_{12}H^- (Abbildung 6.1b). Nach 15 s Bestrahlung sieht man bereits weitere Reaktionsprodukte (Abbildung 6.1c). Schließlich tauchen nach 40 s alle Reaktionsprodukte auf (Abbildung 6.1d).

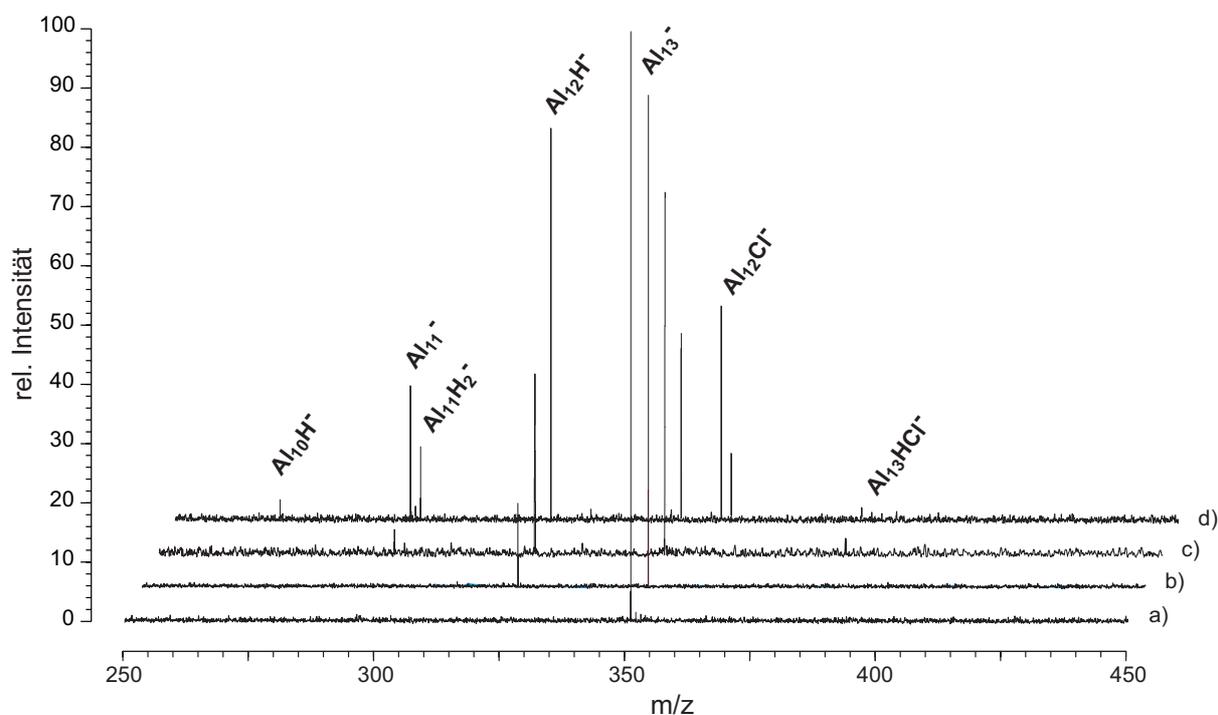
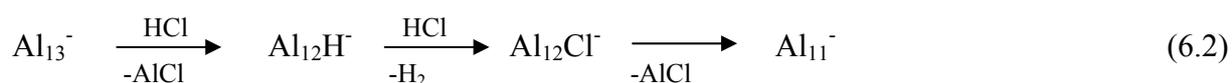


Abbildung 6.1: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation. Al_{13}^- wird zum Zeitpunkt $t = 0$ s isoliert und einer HCl-Atmosphäre (bei 2×10^{-8} mbar) ausgesetzt. Gezeigt ist die Abnahme des Al_{13}^- -Signals zugunsten der Signale von Al_{12}H^- , $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$, $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ und Al_{11}^- nach Einstrahlung eines RF-Pulses der Länge a) 0 s, b) 5 s, c) 15 s und d) 40 s.

Um den Reaktionsweg genauer zu untersuchen, wurde Al_{12}H^- isoliert und mit HCl zur Reaktion gebracht; hierbei entstanden sowohl $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$ als auch $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$. Durch ein Doppelresonanzexperiment, bei dem entstehendes $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$ kontinuierlich aus der Ionenfalle entfernt wurde, konnte gezeigt werden, dass $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ trotzdem gebildet wird. $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$ und $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ entstehen demnach unabhängig aus der Reaktion von Al_{12}H^- mit HCl. Der Reaktionsweg für den Abbau von Al_{13}^- in einer HCl-Atmosphäre verzweigt sich also in zwei Reaktionskanäle (Gleichung 6.2 und Gleichung 6.3):

^[1] Unter „Experimentelle Grundlagen“ wird erklärt, dass bei SORI-Experimenten nicht exakt mit der Resonanzfrequenz (Zyklotronfrequenz der Ionen) angeregt wird, sondern mit einem kleinen Offset von 100-1000 Hz. Durch resultierende Anregungs- und Abbremszyklen wird die zugeführte Energiemenge limitiert, sodass lange Bestrahlungszeiten nicht zum Verlust von Ionen aus der Falle führen.



Eine zusätzliche Bestätigung des vorgestellten Reaktionsweges konnte durch ein weiteres Doppelresonanzexperiment erbracht werden, indem durch kontinuierliches Entfernen von Al_{12}H^- als essentiellm Zwischenprodukt die gesamte Reaktionskaskade unterbrochen wurde. Im Folgenden wird der Reaktionsweg genauer analysiert. Betrachtet man den ersten Reaktionsschritt in Gleichung 6.2, also die Reaktion von Al_{13}^- mit HCl zu den Produkten Al_{12}H^- und AlCl, so wird ein Additions-Eliminierungsmechanismus angenommen, bei dem sich zunächst HCl auf die Al_{13}^- Clusteroberfläche setzt und sich das Zwischenprodukt $\text{Al}_{13}\text{HCl}^-$ ausbildet, welches anschließend in die Reaktionsprodukte Al_{12}H^- und AlCl dissoziiert. In gleicher Weise werden die weiteren Einzelschritte der Reaktionskaskade aufgedeckt, um die Ergebnisse genauer zu beleuchten. Die folgenden Gleichungen enthalten alle möglichen und notwendigen Reaktionsschritte für den Abbau von Al_{13}^- . Für jeden Schritt wurde die Reaktionsenthalpie mit DFT-Methoden berechnet. Weiterhin sind die Ergebnisse graphisch dargestellt (Abbildung 6.2).



Insgesamt ist die Reaktion von Al_{13}^- mit HCl zu den Produkten Al_{11}^- , AlCl und H_2 endotherm.



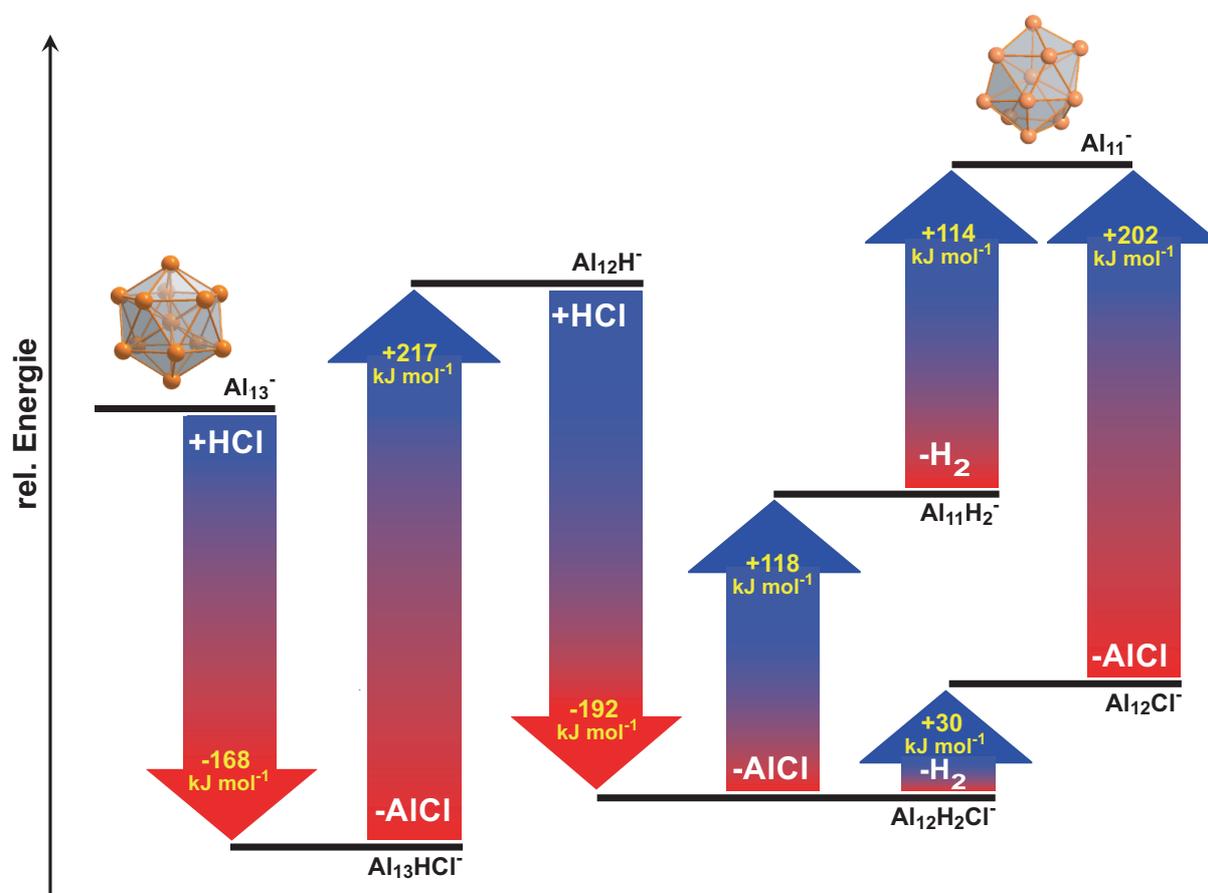


Abbildung 6.2: Energiediagramm des Clusterabbaus. Im ersten Schritt erfolgt die Reaktion von Al_{13}^- mit HCl unter Ausbildung eines $\text{Al}_{13}\text{HCl}^-$ -Clusters. Unter Zufuhr von kinetischer Energie durch RF-Anregung kann sofort die endotherme Abspaltung von AlCl erfolgen. Im nächsten Schritt reagiert Al_{12}H^- mit HCl weiter zu $\text{Al}_{12}\text{H}_2\text{Cl}^-$. Nach weiterer Energiezufuhr erfolgt die endotherme Abspaltung von AlCl und H_2 , wobei man beide möglichen Zwischenprodukte $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ und $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$ beobachtet. Beim Zerfall von $\text{Al}_{12}\text{H}_2\text{Cl}^-$ zum Endprodukt Al_{11}^- kann abwechselnd zuerst AlCl oder H_2 abgespalten werden.

6.3 Diskussion

6.3.1 Kommentierung der experimentellen Ergebnisse

Keines der Zwischenprodukte $[\text{Al}_{13}\text{HCl}]^-$ und $[\text{Al}_{12}\text{H}_2\text{Cl}]^-$ konnte eindeutig im Experiment nachgewiesen werden. $[\text{Al}_{12}\text{H}_2\text{Cl}]^-$ wurde definitiv nicht beobachtet, während $[\text{Al}_{13}\text{HCl}]^-$ in kleinen Mengen auftrat. (Die Schreibweise mit eckigen Klammern soll diesem Befund Rechnung tragen). Es wird postuliert, dass die Bildung des $[\text{Al}_{13}\text{HCl}]^-$ -Komplexes aus Al_{13}^-

und HCl der erste Reaktionsschritt sein muss (Gleichung 6.4.1). Die bei dieser Reaktion freiwerdende Energie (nach DFT-Rechnungen etwa -168 kJ mol^{-1}) führt zu Schwingungs- und Rotationsanregung des $[\text{Al}_3\text{HCl}]^*$ -Clusters (Symbol*), die jedoch nicht durch Stöße mit anderen Teilchen abgegeben werden kann, da aufgrund der Ultrahochvakuumbedingungen (bei einem Druck von ca. 10^{-8} mbar) kein Badgas zur Verfügung steht. Die Lebensdauer eines solchen hoch angeregten Clusters ist erwartungsgemäß sehr kurz, denn das System hat zwei Möglichkeiten sich zu stabilisieren: die sofortige Weiterreaktion (hier Fragmentierung) zu den Folgeprodukten, oder die Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen. Die Fragmentierung von $[\text{Al}_3\text{HCl}]^*$ zu Al_2H^- und AlCl (gemäß Gleichung 6.4.2) ist mit $+217 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark endotherm und erfordert mehr Energie, als die Bildung von $[\text{Al}_3\text{HCl}]$ liefert (-168 kJ mol^{-1}). Die Reaktion zu Al_2H^- unter Abspaltung von AlCl kann also nur erfolgen, wenn dem System zusätzlich Energie von außen zugeführt wird, z.B. durch RF-Anregung. Steht diese zusätzliche Energie nicht zur Verfügung, kann $[\text{Al}_3\text{HCl}]^*$ nur in seine Edukte Al_3^- und HCl zurückreagieren. Dies mag der Grund sein, warum Al_3^- in einer HCl-Atmosphäre scheinbar keine spontane Reaktion zeigt. Mit RF-Anregung konnte im Experiment der Reaktionskanal zur Weiterreaktion (Gleichung 6.4.2) geöffnet werden. Eine weitere Folge des extrem niedrigen Druckes in diesem Experiment ist, dass die gebildeten Zwischenprodukte, wie z.B. $[\text{Al}_3\text{HCl}]$ und $[\text{Al}_2\text{H}_2\text{Cl}]$, bereits fragmentieren, lange bevor ein Zusammenstoß mit einem weiteren HCl-Molekül möglich ist. Die Langevin-Geschwindigkeitskonstante k_L für Ionen-Molekülreaktionen wurde im verwendeten Druckbereich zu $k_L = 0.11 \text{ s}^{-1}$ ermittelt.^[55] Damit trifft ein Clusterion im zeitlichen Mittel etwa alle 10 s auf ein HCl-Teilchen. Mithilfe der Phasenraumtheorie (PST) kann man abschätzen, dass die Lebensdauern der gebildeten Zwischenprodukte (bezüglich der genannten Zerfallskanäle) etwa einige Zehntelsekunden betragen.^[56, 136] Sobald HCl auf Al_3^- oder auf Al_2H^- trifft, reagieren die gebildeten Cluster-HCl-Additionsprodukte praktisch sofort weiter und zerfallen. $[\text{Al}_3\text{HCl}]$ und $[\text{Al}_2\text{H}_2\text{Cl}]$ leben also gar nicht lange genug, um mit einem weiterem HCl-Molekül zu reagieren. Damit ergeben sich zwei Konsequenzen: a) Eine stoßinduzierte Fragmentierung durch Kollisionen mit HCl-Molekülen kann ausgeschlossen werden. b) Andere Reaktionskanäle, in deren Verlauf mehrere HCl-Moleküle gleichzeitig beteiligt sind und mit einem Cluster reagieren, sind unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ebenfalls nicht möglich. Ähnliche Überlegungen gelten für Al_2Cl^- und Al_2H^- in Gleichung 6.4.5a und Gleichung 4.5b: Auch hier ist die Lebensdauer so kurz, dass die Eliminierung von AlCl bzw. H_2 längst erfolgt ist, wenn (statistisch gesehen) der nächste Stoß mit einem weiteren HCl-Teilchen passiert. Betrachtet man die gesamte Reaktionskaskade, so sind die endothermen Schritte, die zur Abspaltung von AlCl (4.2, 4.4b und 4.5a) und zur Abspaltung von H_2 (4.4a, 4.5b) führen, als Schlüsselstellen im Reaktionsmechanismus anzusehen, denn hier verfolgt man die Bildung und Abspaltung von AlCl und Wasserstoffgas. Die Eliminierung von Wasserstoff erfolgt über zwei Routen: In Gleichung 6.4.4a spaltet $[\text{Al}_2\text{H}_2\text{Cl}]$ zunächst H_2 unter Bildung von Al_2Cl^-

ab. Es ist aber auch möglich, dass $[\text{Al}_{12}\text{H}_2\text{Cl}]^-$ zunächst AlCl eliminiert (Gleichung 6.4.4b), und das entstehende (und experimentell beobachtbare) $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ anschließend zu Al_{11}^- und H_2 fragmentiert (Gleichung 6.4.5b). Der Energiewert für $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ basiert auf der Annahme, dass die beiden Wasserstoffatome kovalent an den Al_{11}^- Clusterkern gebunden sind. Wang et al. haben jedoch kürzlich mittels Photoelektronenspektroskopie herausgefunden, dass H_2 auf Al_{11}^- physisorbiert sein kann.^[105] Abhängig von der Bindungssituation der Wasserstoffatome muss die Position von $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ and $\text{Al}_{12}\text{H}_2\text{Cl}^-$ im Energiediagramm daher eventuell verschoben werden. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf die prinzipiellen Schlussfolgerungen dieses Kapitels.

Die Gesamtreaktion von Al_{13}^- mit HCl zu den Produkten Al_{11}^- , AlCl und H_2 ist endotherm ($+89 \text{ kJ mol}^{-1}$ nach DFT-Rechnung). Betrachtet man die Reaktionskaskade, so findet man abwechselnd exotherme und endotherme Reaktionsschritte. Die endothermen Reaktionsschritte und die Möglichkeit im Experiment, dem System kontrolliert Energie zuzuführen (durch RF-Anregung), sind essentielle Voraussetzungen dafür, dass der Reaktionsablauf gezielt angehalten werden kann, um Zwischenprodukte sichtbar zu machen. Für eine mechanistische Studie ist Al_{13}^- ein Glücksfall, da es sich in seiner Reaktivität aufgrund von seiner besonderen Stabilität deutlich von anderen Aluminiumclustern unterscheidet: Die endothermen Reaktionsschritte überwiegen und können von den exothermen Teilreaktionen nicht vollständig kompensiert werden. Anders als bei den übrigen Aluminiumclustern kann bei Al_{13}^- der Ablauf der Reaktion mit HCl daher hervorragend untersucht und dokumentiert werden.

6.3.2 Vergleich mit älteren Ergebnissen aus der Literatur.

Bergeron und Castleman haben bereits in der Vergangenheit Reaktionen von Aluminiumclustern (Al_n^-) mit Halogenwasserstoffen HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) massenspektrometrisch untersucht.^[95] Dabei fanden sie Al_nCl^- Cluster als Produkte der Reaktionen von Al_n^- mit HCl und ermittelten die Größenverteilung (Parameter n) der gebildeten Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom HCl -Druck. Begleitende quantenchemische Untersuchungen wurden von Khanna durchgeführt, um die Reaktionswege zu klären. Ebenso wurden die Reaktionsprodukte mit Sauerstoff behandelt („oxygen etching“), um daraus Rückschlüsse auf die Stabilität der Reaktionsprodukte zu ziehen.^[17]

Im Folgenden werden diese Ergebnisse mit eigenen Resultaten verglichen und beurteilt. Mit den ICR-Experimenten besteht die Möglichkeit, Al_{13}^- (oder jedes andere, beliebige Clusterion) aus einem Gemisch von Clusteranionen (Al_n^-) zu isolieren. Bevor die isolierten

Al_{13}^- Cluster mit HCl in der Ionenfalle zur Reaktion gebracht werden, werden diese nochmals mit einem Argonstoß auf Zimmertemperatur abgekühlt. Somit weist das Experiment wohldefinierte Reaktionsbedingungen auf (betreffend Massenselektion, Druck und Temperatur). In Bergerons Experiment fand keine Massenselektion der Aluminiumclusteranionen vor der Reaktion statt.

Die Ultrahochvakuumbedingungen in der Penningfalle (10^{-8} mbar) erlauben es, fast alle Teilreaktionen Schritt für Schritt zu beobachten. Es wurde abgeschätzt, dass im zeitlichen Mittel jeder Cluster nur etwa alle 10 s mit einem HCl-Molekül zusammenstößt. Da Bergerons Experimente in einem Stoßrohr bei etwa 1 mbar durchgeführt wurden, war die Anzahl an Stößen auf jeden Fall wesentlich größer. Der HCl-Partialdruck kann hier nicht exakt quantifiziert werden, da Helium als Trägergas eingesetzt wurde und daher ein Gasgemisch vorlag. Der HCl-Partialdruck war jedoch deutlich kleiner als 1 mbar.

Zusätzlich zu den ICR-Experimenten haben Bowen und Mitarbeiter Molekularstrahl-experimente an Al_n^- Clustern durchgeführt (jedoch ohne Massenselektion), bei deren Durchführung der Strahlengang eine HCl-Wolke (bei 10^{-4} mbar) durchquerte.^[m] Obwohl dieser Versuchsaufbau zumindest schematisch dem von Bergeron ähnelt, sind die Drücke hier doch signifikant kleiner und die Interaktionszeiten kürzer. Die Reaktionsprodukte hier waren Al_nH^- Cluster, chlorierte Aluminiumcluster Al_nCl^- dagegen wurden nicht detektiert. Alle drei vorgestellten Experimente wurden in unterschiedlichen Druckbereichen durchgeführt und haben jeweils zu verschiedenen Reaktionsprodukten geführt. Im Folgenden wird gezeigt, dass die experimentellen Befunde jedoch nicht zwangsläufig im Widerspruch zueinander stehen, sondern vielmehr Teilschritte desselben Prozesses sind. Mit einem Blick auf den vorgeschlagenen Reaktionsweg lassen sich beispielsweise Al_nCl^- und Al_nH^- leicht einordnen. Durch die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Drücke) wurde die Reaktionskaskade einfach an anderer Stelle angehalten, und somit traten nur scheinbar verschiedene Reaktionsprodukte auf. Während die experimentellen Befunde der anderen Arbeitsgruppen in das hier vorgestellte Bild passen, gibt es doch signifikante Unterschiede in der Interpretation der Ergebnisse. Insbesondere unterscheiden sich die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen.

Die große Stärke von ICR Untersuchungen besteht darin, reaktive Zwischenstufen (unter Ultrahochvakuumbedingungen) sichtbar zu machen. Mechanistische Details der Reaktion von Al_{13}^- mit HCl werden dadurch aufgeklärt. Die Experimente haben Al_{12}H^- und $\text{Al}_{12}\text{Cl}^-$ als

^[m] Diese Experimente wurden in Zusammenarbeit mit Kit Bowen an der Johns Hopkins University in Baltimore, Maryland, USA durchgeführt.

essentielle Zwischenstufen auf dem Weg von Al_{13}^- zu Al_{11}^- identifiziert.^[114] ^[n] Zusammengefasst untermauern alle diese Beobachtungen den in 6.4.1 – 6.4.5 gefolgerten Mechanismus. Darin eingeschlossen ist auch die Erkenntnis, dass AlCl eine ausgezeichnete Abgangsgruppe ist. Weiterhin wurden keinerlei Hinweise gefunden, dass auch AlH eine gute Abgangsgruppe sein könnte: Die spontane Fragmentierung von Al_{12}H^- zu Al_{11}^- und AlH wurde nicht beobachtet, auch nicht in Abwesenheit von HCl und bei stoßinduzierter Dissoziation. Bergeron hat den folgenden Mechanismus für die Bildung von Al_nI^- vorgeschlagen:



In diesem Fall ist AlH die Abgangsgruppe. Eigene Ergebnisse für Untersuchungen von Aluminiumclusteranionen mit Iodwasserstoff (HI) anstelle von HCl zeigen jedoch einen anderen Reaktionsverlauf. Da die Bildung von Al_nH^- beobachtet wird (bei einem HI -Druck von 10^{-8} mbar), wird stattdessen ein Mechanismus vermutet, der ähnlich zur Reaktion von Al_n^- mit HCl ist. Dementsprechend wird vorgeschlagen, dass zur Bildung von Al_nI^- zwei Reaktionsschritte notwendig sind:



Die Reaktivität von Aluminiumclustern Al_n^- ist mit Sicherheit sehr stark abhängig von der Clustergröße (und vom Ladungszustand). Daher ist es schwierig, einen allgemein gültigen Mechanismus für Reaktionen aller Al_n^- mit HX vorherzusagen.

Die Absicht hier war, sich auf die Reaktionen von Al_{13}^- mit HCl zu beschränken. Mit der Aufdeckung des Reaktionsweges von Al_{13}^- nach Al_{11}^- wurde der experimentelle Beweis erbracht, wie AlCl und H_2 gebildet werden. Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit die Ergebnisse als molekulare Modellreaktionen für den Auflösungsprozess von Aluminium in einer HCl -Atmosphäre herangezogen werden können.

^[n] Al_{12}H^- wurde übrigens auch in Molekularstrahlexperimenten von Ganteför und Seifert als hervortretende Spezies gefunden; die Cluster wurden hier durch eine gepulste Clusterionenquelle (PACIS: pulsed arc cluster ion source) erzeugt. Bergeron berichtet dagegen nicht von wasserstofftragenden Aluminiumclustern Al_nH^- als Reaktionsprodukte.

6.3.3 Interpretation und Perspektiven für eine molekulare Modellreaktion.

Die Bildung von AlCl aus festem Aluminium und HCl ist in der anorganischen Chemie eine lange bekannte, endotherme Reaktion:



Um AlCl für präparative Zwecke (oder auch für matrixisolationsspektroskopische Untersuchungen) zu erhalten, sind hohe Temperaturen (um 1000°C) und niedrige Drücke (weniger als 10^{-3} mbar) notwendig.^[135] Weil bisher keine Informationen über die mechanistischen Abläufe dieser Reaktion vorliegen, sollen nun Argumente angeführt werden, warum Al_{13}^- als Modellverbindung auf molekularer Ebene für festes Aluminium angesehen werden kann. Auf den ersten Blick scheint es erstaunlich, dass die Bildung von zwei AlCl Molekülen aus festem Aluminium und HCl, dargestellt in Gleichung 6.6, fast die gleiche Energiemenge erfordert ($+81 \text{ kJ mol}^{-1}$) wie die Reaktion von Al_{13}^- mit zwei HCl-Molekülen ($+89 \text{ kJ mol}^{-1}$, nach DFT-Abschätzung). Die topologischen Ähnlichkeiten (und damit die Vergleichbarkeit) von Al_{13}^- und festem Aluminium $\text{Al}_{(\text{bulk})}$ sind jedoch leicht einzusehen: Die Anordnung von zwölf Al Atomen um ein zentrales Al Atom ist in beiden Fällen vorzufinden, wie der Vergleich der dichtesten Kugelpackung von festem Aluminium und der Struktur des Al_{13}^- Clusters zeigt. Diese strukturellen Ähnlichkeiten sind sicherlich auch verantwortlich für die vergleichbaren Al-Al Bindungsenergien. Es ist daher nicht sonderlich überraschend, dass das Entfernen von zwei Al Atomen, sowohl aus Al_{13}^- als auch aus festem Aluminium, nahezu die gleiche Energiemenge (Sublimationsenergie) erfordert (Gleichung 6.7 und Gleichung 6.8).^[o]



Aus energetischer Sicht liegt der Unterschied zwischen Al_{13}^- und $\text{Al}_{(\text{bulk})}$ ausschließlich in den leicht verschiedenen Sublimationsenergien: Gleichung 6.7 und Gleichung 6.8 stellen für die Reaktionen von $\text{Al}_{13}^-/\text{Al}_{(\text{bulk})}$ mit HCl (Gleichung 6.4 und Gleichung 6.6) jeweils einen imaginären ersten Reaktionsschritt dar, denn in einem Gedankenexperiment kann man sich

^[o] Bergeron et al. gehen bei solche Betrachtungen einen anderen Weg und verwenden die Fragmentierungsenergien des ganzen Clusters. Beispielsweise haben sie die Fragmentierungsenergie von Al_{13}^- zu 36.51 eV bestimmt, das sind 2.8 eV (270 kJ mol^{-1}) pro Al. Diese Methode ist jedoch fragwürdig, da der Wert von 2.8 eV lediglich einen durchschnittlichen Wert darstellte. Sie ist insofern ungeeignet, als der Energiebetrag, den man für das Entfernen eines einzelnen Al Atoms aus einem Clusterverband aufwenden muss, extrem von der Clustergröße (und damit von der Anzahl der verbleibenden Al im Clusterkern) abhängig ist.

vorstellen, dass zunächst Aluminium verdampft wird und anschließend die gasförmigen Aluminiumatome $\text{Al}_{(g)}$ mit HCl zu den Produkten H_2 und AlCl weiterreagieren.

Bei großem HCl -Überschuss reagiert AlCl (unter Standardbedingungen) zu AlCl_3 weiter:



Gleichung 6.6 und Gleichung 6.9 können zu der Gesamtreaktion (Gleichung 6.10) kombiniert werden:



Die außerordentliche Exothermizität von Gleichung 6.9 kann problemlos die leicht endotherme Bildung von AlCl (Gleichung 6.6) kompensieren. Deshalb entsteht bei Standarddruck und einer Temperatur bis zu wenigen hundert Grad Celsius auch immer AlCl_3 .

Die gleichen thermodynamischen Betrachtungen sind für den Al_{13}^- Cluster gültig. Die Kombination von Gleichung 6.4 und Gleichung 6.9 liefert Gleichung 6.11:



In der Tat sind die $\Delta_R H_{(0K)}^\ominus$ Werte von Gleichung 6.10 und Gleichung 6.11 im Wesentlichen identisch. Demzufolge enthalten diese Ergebnisse eine wichtige Botschaft: Der Abbau von Al_{13}^- zu Al_{11}^- ist eine geeignete Modellreaktion für entsprechende Prozesse bei festem Aluminium. Konsequenterweise ist die Annahme plausibel, dass die Reaktionskaskade, wie sie für Reaktionen mit Al_{13}^- Cluster beobachtet wurde, in ähnlicher Weise auch bei festem Aluminium so abläuft. Genauso wie beim Al_{13}^- -Cluster findet ein Additions-Eliminierungsmechanismus statt, bei dem zuerst Al-Cl und Al-H Bindungen geknüpft werden, um anschließend AlCl und H_2 abzuspalten. Die weitere Oxidation von AlCl zu AlCl_3 vervollständigt die komplexe Reaktionskaskade an der Oberfläche.^[p] Da die letzten Reaktionsschritte von AlCl zu AlCl_3 bereits in der Vergangenheit beschrieben wurden und nicht massenspektrometrisch untersucht werden konnten, konzentriert sich das hier vorgestellte Kapitel auf die wesentlichen Primärschritte.

^[p] Details dieser Reaktion von HAICl_2 wurden in einer Matrixisoliations-Untersuchung diskutiert: Schnöckel, H., Matrix reaction of aluminum monochloride (AlCl) with hydrogen chloride.^[137]

7 Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit Iodwasserstoff

Bergeron et al. sorgten in jüngster Zeit für großes Aufsehen mit Reaktionen von Al_n^- -Clustern mit Iodwasserstoff (HI), indem sie mithilfe von massenspektrometrischen Untersuchungen die herausragenden Eigenschaften von Al_{13}^- erneut demonstrierten.^[95-97] Insbesondere wurde die Frage aufgeworfen, ob Al_{13}^- als „Pseudo-“ oder „Superhalogen“^[q] angesehen werden kann, da dessen Elektronenaffinität mit 3.61 eV unerwartet groß ist und darüber hinaus Al_{13}H in der Gasphase eine ähnlich starke Säure wie HI sein sollte. Neben diesen Aspekten wurden verschiedene Reaktionsmechanismen diskutiert, nach welchen Al_n^- -Cluster mit HI reagieren.

Die Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit HCl und HI sollten prinzipiell ähnlich verlaufen, auch wenn unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten zu erwarten sind. Bei der Diskussion der eigenen HCl-Reaktionen wurden im letzten Kapitel bereits Vergleiche mit Bergerons HI-Reaktionen gezogen. Dabei wurde festgestellt, dass die Beobachtungen und Schlussfolgerungen für die Reaktionen mit HCl sich zunächst signifikant von den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen für HI unterscheiden. Diese Abweichungen konnten dadurch plausibel gemacht werden, dass in Bergerons Untersuchungen wegen der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (verschiedene Reaktionsdrücke) die hoch angeregten Zwischenprodukte z. B. durch Stöße einen Teil ihrer Energie abgeben konnten und so eine Stabilisierung erfuhren, die zu einer längeren Lebensdauer führte. Infolgedessen wurden andere Zwischenprodukte detektiert, die zu abweichenden Schlussfolgerungen führten. Im letzten Kapitel konnte gezeigt werden, dass die experimentellen Befunde sich nicht widersprechen, sondern vielmehr von den Versuchsbedingungen abhängig sind und Teilschritte derselben Prozesse darstellen. Schließlich konnte ein Reaktionsmechanismus gefolgert werden, der auch das Auftreten von Al_nI^- in Bergerons Experimenten plausibel macht (Gleichung 7.1).



Gleichung 7.1 wurde aus den Beobachtungen für die Reaktionen mit HCl gefolgert. Dass dieser Mechanismus tatsächlich für die Reaktionen mit HI Gültigkeit besitzt (unter

^[q] Als „Superhalogen“ bezeichnet man ein Molekül oder einen Cluster, dessen Elektronenaffinität in der Größenordnung von der eines Halogens liegt oder diese sogar übersteigt.^[138]

Ultrahochvakuumbedingungen) und analoge Zwischenstufen durchlaufen werden, soll im Folgenden durch eigene Experimente überprüft werden.

7.1 Experimentelle Befunde

Durch Laser-Desorption/Ionisation von $LiAlH_4$ wurden Al_n^- -Clusteranionen in der oben vorgestellten Weise erhalten. Zunächst wurde keine Massenselektion vorgenommen, sondern alle Cluster einem HI-Partialdruck von $p = 2.8 \times 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Abbildung 7.1 zeigt die Reaktionsprodukte nach 40 s HI-Exposition von Al_n^- und Al_nC^- . Deutlich zu sehen sind die vielen wasserstofftragenden Cluster der Zusammensetzung Al_nH^- und Al_nCH^- . Teilweise findet man auch $Al_nH_2^-$ und $Al_nCH_2^-$. Untersuchungen an massenselektierten Clustern zeigten (analog zu den HCl-Experimenten), dass beispielsweise $Al_{14}H^-$ aus der Reaktion von Al_{15}^- mit HI hervorging (vgl. Gleichung 7.1).

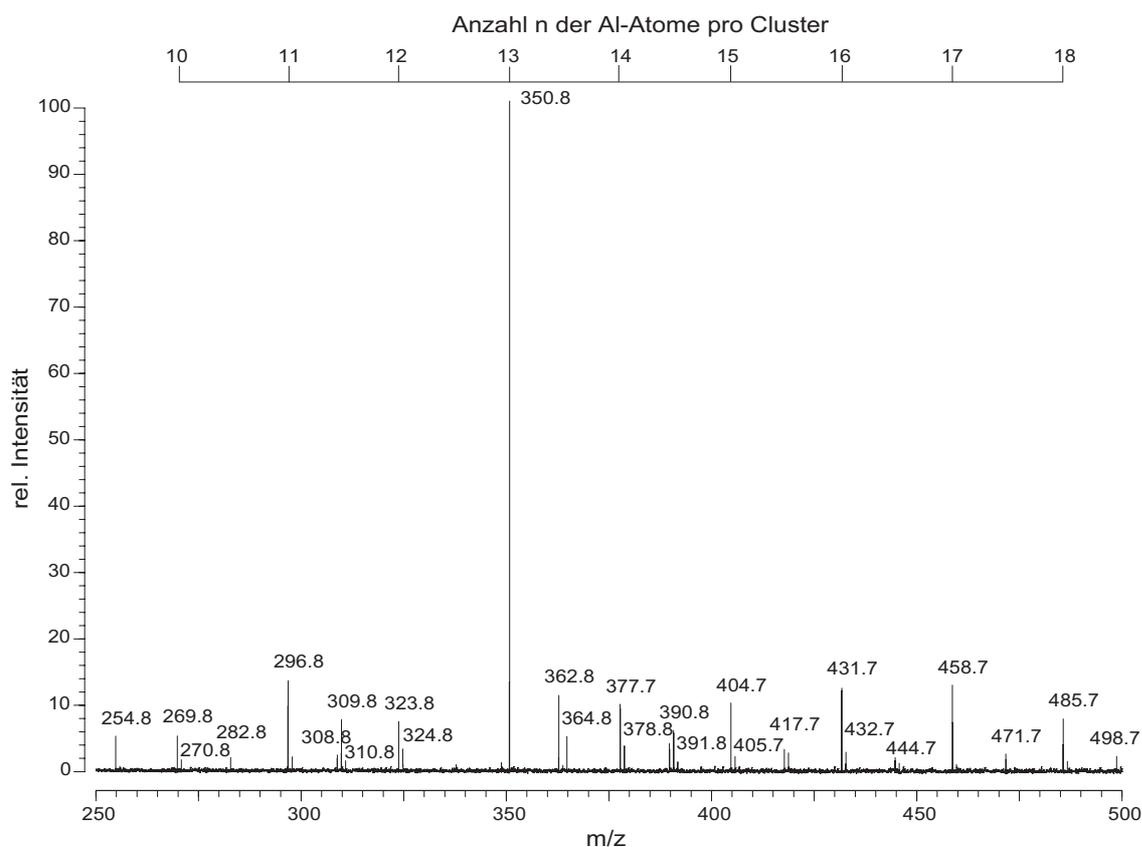


Abbildung 7.1: Das FT-ICR-Massenspektrum zeigt die Reaktionsprodukte Al_nH^- und Al_nCH^- nach 40 s Iodwasserstoff-Exposition bei $p(HI) = 2.8 \times 10^{-8}$ mbar.

Abbildung 7.2 zeigt die Reaktionsprodukte nach 200 s unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen. Neben Al_{13}^- , Al_{13}H^- und $\text{Al}_{13}\text{H}_2^-$ findet man $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ und Al_{13}I^- . Alle übrigen Cluster weisen zu diesem Zeitpunkt vergleichsweise geringe Intensitäten auf und wurden durch Reaktionen mit HI bereits abgebaut.

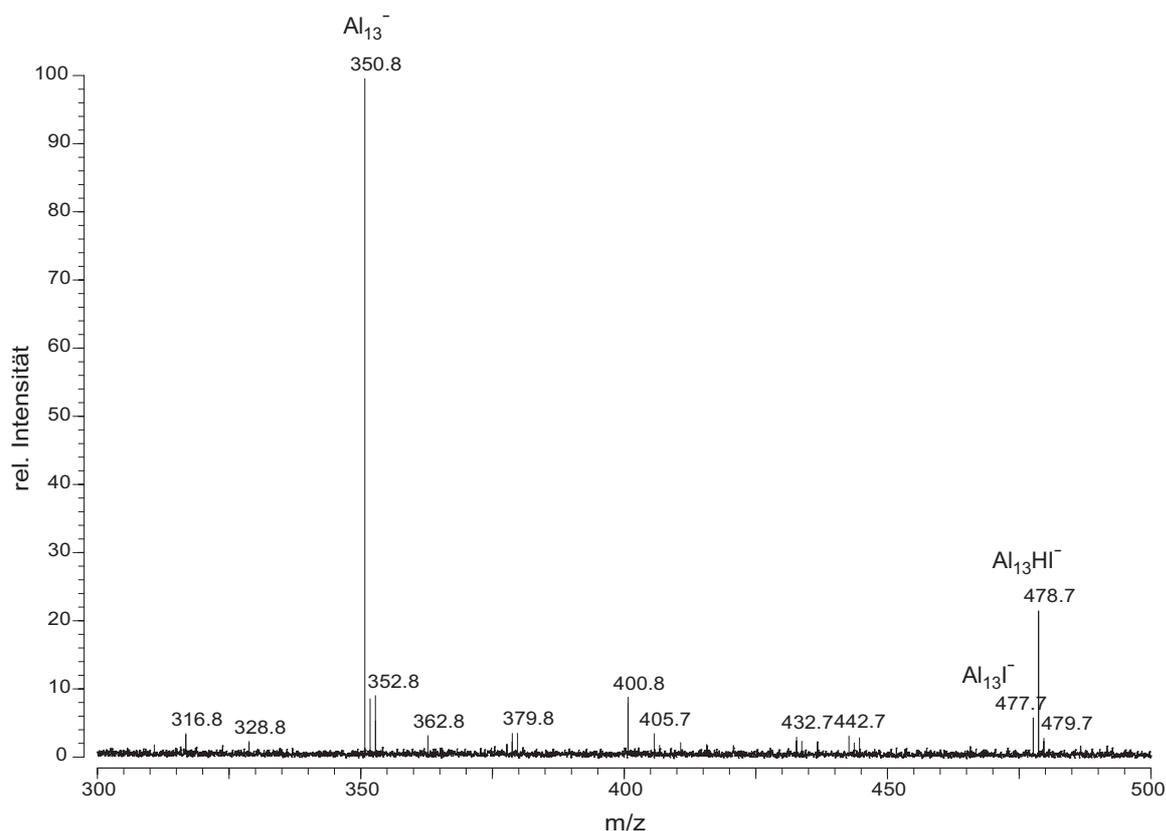
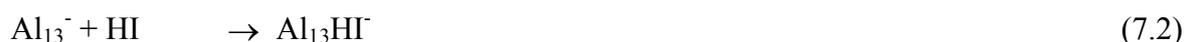


Abbildung 7.2: Das FT-ICR-Massenspektrum zeigt die Reaktionsprodukte nach 200 s bei einem HI-Partialdruck von $p = 2.8 \times 10^{-8}$ mbar. Neben Al_{13}^- , Al_{13}H^- und $\text{Al}_{13}\text{H}_2^-$ findet man $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ und Al_{13}I^- . Alle übrigen Cluster wurden zu diesem Zeitpunkt durch Reaktionen mit HI bereits abgebaut.

Um die Bildung von $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ genauer zu untersuchen, wurde Al_{13}^- massenselektiert und mit HI zur Reaktion gebracht. Abbildung 7.3 zeigt das Zeitprofil für diese Assoziierungsreaktion (Gleichung 7.2) bei Reaktionszeiten bis zu 490 s.



Obwohl in Abbildung 7.3 nur die Abnahme des Al_{13}^- -Signals zugunsten von $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ gezeigt wird, wurde auch das Auftreten von I^- beobachtet. Aus Übersichtsgründen wurde auf die Darstellung von I^- in Abbildung 7.3 bewusst verzichtet. Um die Reaktion von Al_{13}^- mit HI zu

den Produkten $Al_{13}HI^-$ bzw. I^- genauer zu untersuchen, wurden die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zu verschiedenen Zeiten bestimmt, normiert und in einem Zeitprofil graphisch dargestellt (Abbildung 7.4).

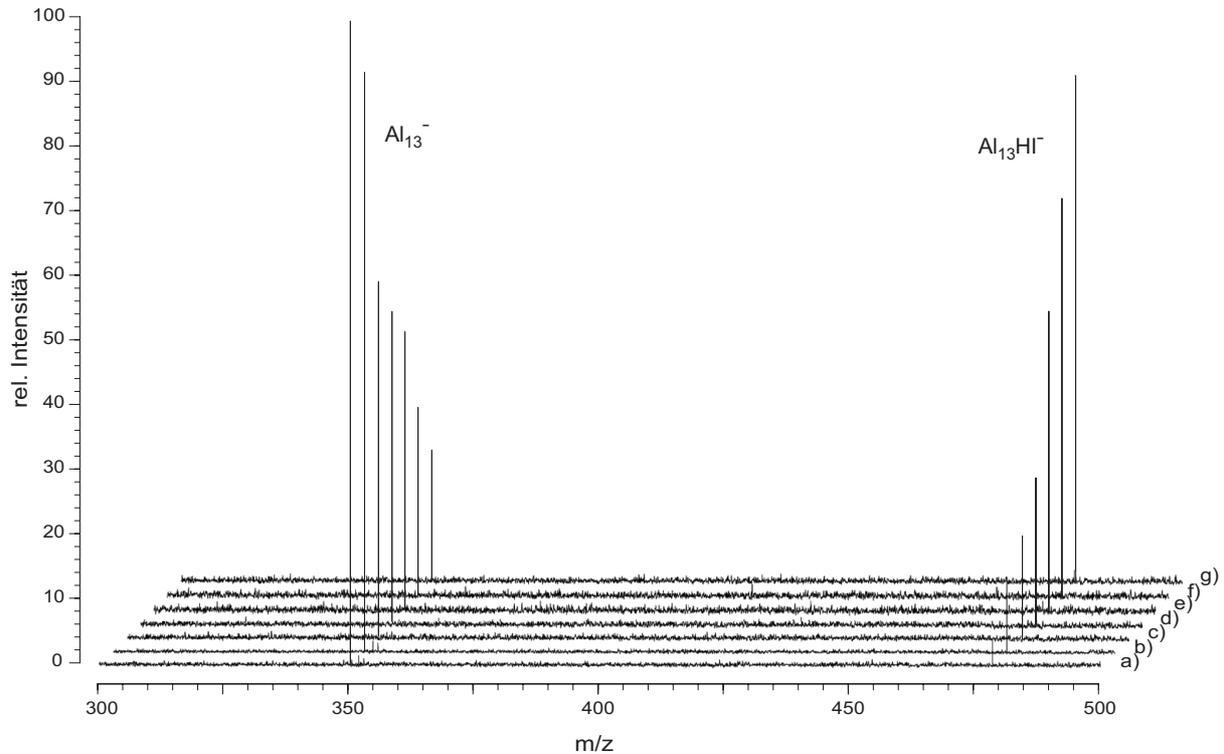


Abbildung 7.3: Die FT-ICR-Massenspektren zeigen die Konzentrationen von Al_{13}^- und $Al_{13}HI^-$ zum Zeitpunkt $t = 40$ s (a), 90 s (b), 140 s (c), 190 s (d), 290 s (e), 390 s (f), 490 s (g).

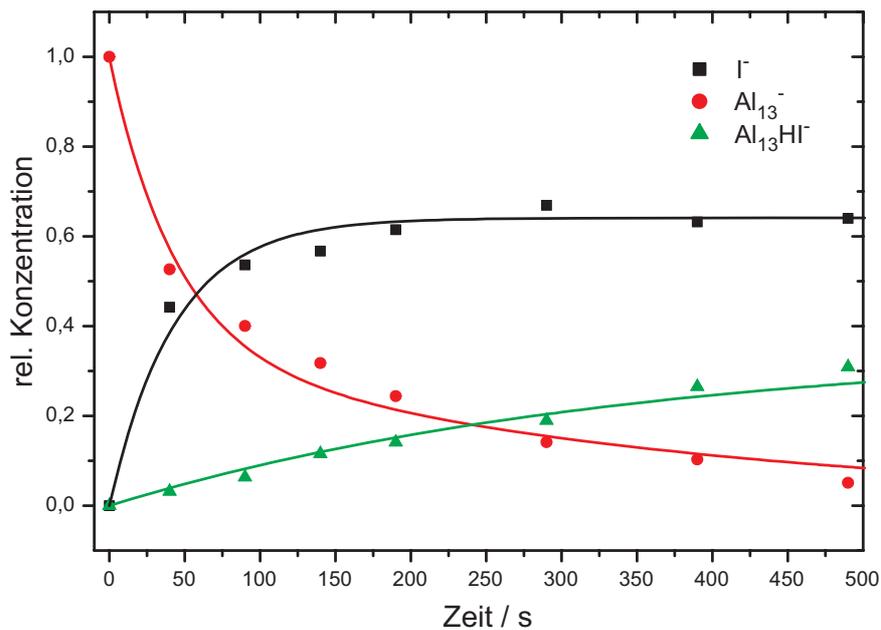


Abbildung 7.4: Zeitprofil für die Konzentrationsänderung von Al_{13}^- zugunsten von $Al_{13}HI^-$ und I^- .

Die Kurven in Abbildung 7.4 wurden berechnet, indem die Geschwindigkeitskonstanten in den Zeit-Gesetzen solange iterativ optimiert wurden, bis die Kurven mit dem Verlauf der experimentell bestimmten Messpunkte übereinstimmten (vgl. Diskussion).

Abbildung 7.5 zeigt, dass für sehr lange Reaktionszeiten ($t = 490$ s) auch $\text{Al}_{13}(\text{HI})_2^-$ und $\text{Al}_{13}\text{I}_2^-$ entsteht (bei $m/z = 606.6$ bzw. $m/z = 604.6$).

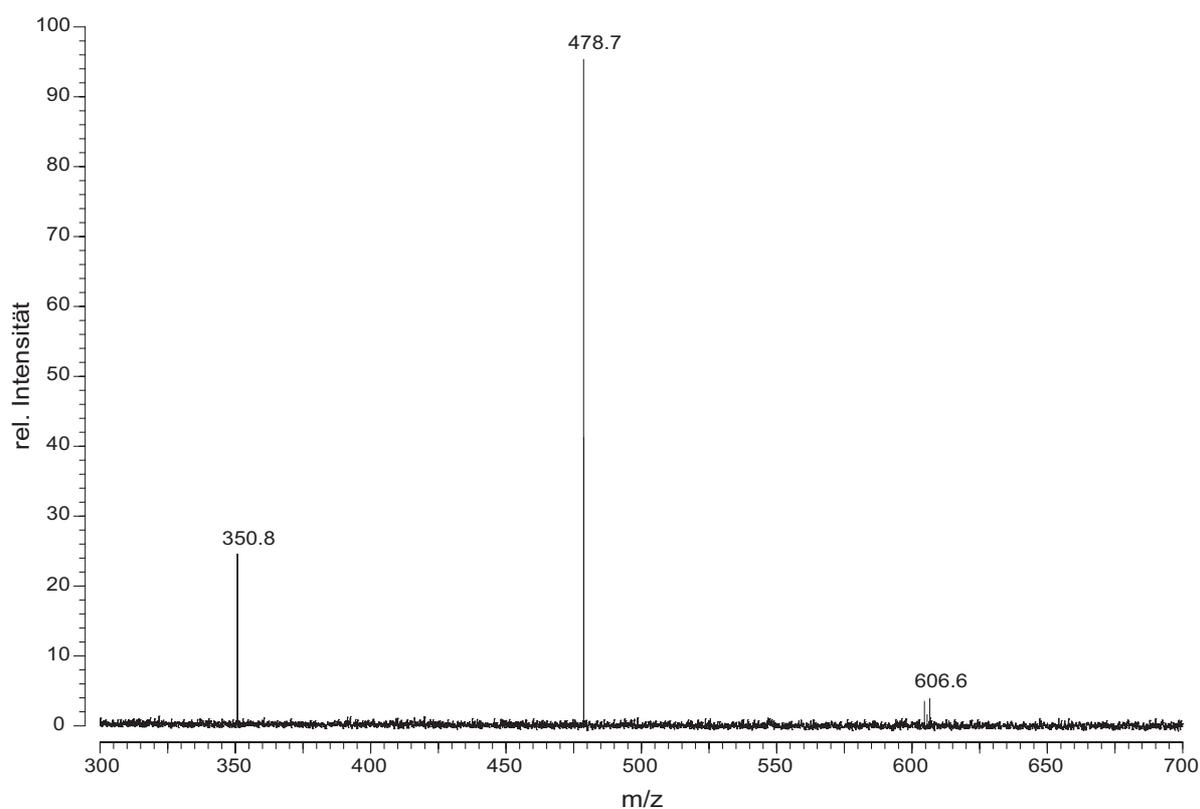
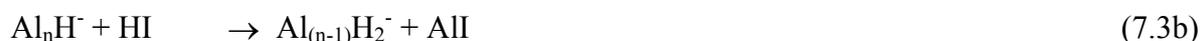


Abbildung 7.5: Für lange Reaktionszeiten ($t = 490$ s) detektiert man auch $\text{Al}_{13}(\text{HI})_2^-$ und $\text{Al}_{13}\text{I}_2^-$ bei $m/z = 604.6$ bzw. $m/z = 606.4$.

7.2 Diskussion der Ergebnisse

7.2.1 Das Auftreten der wasserstofftragenden Cluster Al_nH^- und Al_nH_2^-

Bereits nach einer HI-Exposition von 40 s beobachtet man das Auftreten vieler wasserstofftragender Cluster wie Al_nH^- oder Al_nH_2^- (Abbildung 7.1), ähnlich wie bei den Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit HCl. Es gibt folglich erste Hinweise darauf, dass der Mechanismus gemäß Gleichung 7.1 für die Reaktion mit HI in der Tat gültig ist. Die Bildung von Al_nH^- erfolgt wie erwartet (vgl. HCl-Reaktionen im letzten Kapitel), so konnte beispielsweise die Bildung von Al_{14}H^- aus massenselektierten Al_{15}^- -Clustern und Reaktion mit HI verfolgt werden. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 7.1 fällt auf, dass keine Cluster der Zusammensetzung Al_nH_m^- auftreten, die mehr als zwei Wasserstoffatome ($m > 2$) tragen. Aus den Reaktionen mit HCl wurde erkennbar, dass die Reaktion eines Al_nH^- mit HCl zur Bildung von $\text{Al}_{(n-1)}^-$, AlCl und H_2 führt. Während in Gleichung 7.1b/c zuerst H_2 und dann AlI eliminiert wird, gibt es (analog zu den Reaktionen mit HCl) auch die Möglichkeit, dass zuerst AlI abgespalten wird und das Zwischenprodukt $\text{Al}_{(n-1)}\text{H}_2^-$ entsteht. Unter H_2 -Eliminierung entsteht anschließend $\text{Al}_{(n-1)}^-$ (Gleichung 7.3).



Diese Verzweigung der Reaktionsroute (Gleichung 7.3b/c, 7.3b/c) wurde für die Reaktionen mit HCl ausführlich diskutiert. Der Energiebedarf für die endotherme Abspaltung von H_2 aus $\text{Al}_{11}\text{H}_2^-$ (Gleichung 7.3c, $n = 12$) beträgt nach DFT-Abschätzungen $+114 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Reaktionsenergie für die Assoziierung von HI an den Al_{13}^- -Cluster wurde zu -150 kJ mol^{-1} berechnet. Da die Assoziierungsenergien der anderen Al_n^- - und $\text{Al}_n\text{H}/\text{Al}_n\text{H}_2^-$ -Cluster mit HI sicherlich ebenfalls in dieser Größenordnung liegen, steht dem System durch die (exotherme) Reaktion mit einem weiteren HI ausreichend Energie zur Verfügung, um H_2 abzuspalten. Damit leuchtet ein, warum man neben Al_nH^- oder Al_nH_2^- keine weiteren wasserstofftragenden Cluster der Zusammensetzung Al_nH_m^- (mit $m > 2$) beobachtet.

7.2.2 Die Besonderheiten der Al_{13}^- - und Al_{13}^- -verwandten Cluster

In Übereinstimmung mit den HCl-Experimenten ist das Al_{13}^- -Signal auch nach 200 s HI-Exposition immer noch dominant, während die meisten der übrigen Al_n^- -Cluster reagiert haben (Abbildung 7.2). Al_{13}H^- und $\text{Al}_{13}\text{H}_2^-$, welche sicherlich gemäß Gleichung 7.3

entstanden sind, erweisen sich als ähnlich reaktionsträge wie Al_{13}^- , die zusätzlichen H-Atome ändern das Reaktionsverhalten also nicht wesentlich. Besondere Beachtung verdient das Signal bei $m/z = 478.7$, welches $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ zugeordnet werden kann. Daneben findet man Al_{13}I^- bei $m/z = 477.7$, das sehr wahrscheinlich aus der Reaktion von Al_{14}^- mit zwei HI-Molekülen hervorgegangen ist (Gleichung 7.1a/b). Die besondere Stabilität von Al_{13}^- spiegelt sich also auch hier wider, denn nach 200 s Reaktionszeit findet man die verwandten Cluster Al_{13}I^- , $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$, Al_{13}H^- und $\text{Al}_{13}\text{H}_2^-$, die alle nur langsame Folgereaktionen eingehen. Wegen dieser langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten ist Al_{13}^- ein Glücksfall für mechanistische Untersuchungen.

7.2.3 Reaktionen von Al_{13}^- mit HI und I_2

Um die Reaktion von Al_{13}^- mit HI genauer zu untersuchen, wurden Al_{13}^- -Cluster massenselektiert und einer HI-Atmosphäre mit unterschiedlichen Reaktionszeiten ausgesetzt (Abbildung 7.3). Dabei wurden $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ und I^- als einzige Reaktionsprodukte detektiert. Das Zeitprofil für diese Reaktion ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Bildung von I^- stellt einen Reaktionskanal dar, der zunächst durch folgende Protonierungsreaktion denkbar wäre (Gleichung 7.4).

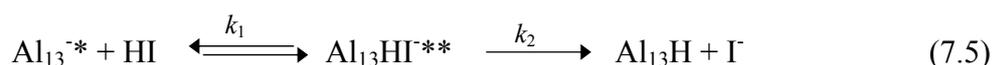


Gleichung 7.4 sollte nach DFT-Abschätzungen jedoch mit $+50 \text{ kJ mol}^{-1}$ endotherm sein, daher ist zu klären, ob I^- wirklich auf diese Weise gebildet wird.^[1] Möglicherweise lagen nicht alle Al_{13}^- -Cluster im thermischen Gleichgewicht vor (bedingt durch die Laser-Desorption/Ionisation zur Clustererzeugung), sodass diese heißen Cluster in den ersten 50 s mit HI gemäß Gleichung 7.4 reagiert haben. Diese These wird dadurch gestützt, dass sich anschließend eine Sättigung einstellte und kaum noch I^- nachgebildet wurde (bei konstantem HI-Druck, vgl. Abbildung 7.4). Dies bedeutet, dass die Messdaten für Al_{13}^- , $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ und I^- zwei parallele Prozesse wiedergeben: (a) Die vergleichsweise schnelle Reaktion der heißen

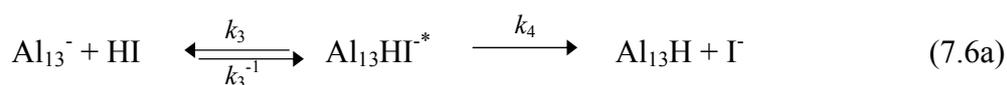
^[1] Es ist bemerkenswert, dass die entsprechende Protonierungsreaktion mit HCl zu Al_{13}H und Cl^- mit $+266 \text{ kJ mol}^{-1}$ noch sehr viel endothermer ist und die Aciditäten von Al_{13}H und HI demnach durchaus in der gleichen Größenordnung sind. Quantenchemische Rechnungen und photoelektronenspektroskopische Untersuchungen haben übrigens gezeigt, dass Al_{13}H keine ionische Verbindung ist.^[114]

Al_{13}^{-*} -Cluster^[5] mit HI zu den Reaktionsprodukten Al_{13}H und Γ , (Gleichung 7.4) sowie (b) die (scheinbar) langsame Entstehung von $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ (Gleichung 7.2). In beiden Reaktionskanälen wird im ersten Schritt zunächst das Assoziierungsprodukt $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ gebildet, welches im Gleichgewicht mit den Edukten Al_{13}^- und HI steht. Das hochangeregte $\text{Al}_{13}\text{HI}^{-**}$ ist dabei zu kurzlebig, um detektiert werden zu können, denn es erfolgt entweder die Rückreaktion zu den Edukten oder die Weiterreaktion zu den Produkten Al_{13}H und Γ . Insbesondere die heißen Al_{13}^{-*} -Cluster (a) sollten diesen Reaktionsweg beschreiten. Ein zweiter Reaktionskanal stellt die Stabilisierung des $\text{Al}_{13}\text{HI}^{-*}$ zu $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ (b) unter Emittierung von IR-Strahlung dar. Da dieser Prozess sehr langsam erfolgt, detektiert man konsequenterweise nur eine langsame Zunahme der $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ -Konzentration. Die nachfolgenden Teilgleichungen geben diese Befunde wieder.

a) Die heißen Al_{13}^{-*} -Cluster reagieren mit HI zu $\text{Al}_{13}\text{HI}^{-**}$, welches zu Al_{13}H und Γ weiterreagiert:



b) Die thermischen Al_{13}^- -Cluster reagieren mit HI zu $\text{Al}_{13}\text{HI}^{-*}$, welches entweder ebenfalls zu Al_{13}H und Γ weiterreagiert oder sich unter Abstrahlung elektromagnetischer Strahlung (Lumineszenz) zu $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ stabilisiert:



Aus den experimentellen Daten ließen sich die (Pseudo-)Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen bestimmen, indem die Werte der k in den Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzen solange iterativ variiert wurden, bis die resultierenden Kurven den Verlauf der Messpunkte in Abbildung 7.4 wiedergaben. Die Ergebnisse sind nachfolgend aufgelistet (Tabelle 7.1).

^[5] Der Asterisk * kennzeichnet rotatorisch und vibratorisch hochangeregte Moleküle.

k	$in\ s^{-1}$
k_1	0.1
k_1^{-1}	100
k_2	30
k_3	0.1
k_3^{-1}	10
k_4	< 0.01
k_5	0.3

Tabelle 7.1: Ergebnisse der angepassten Pseudogeschwindigkeitskonstanten.

Neben den eben vorgestellten Befunden könnte es noch eine andere Erklärung für das Auftreten von I^- geben, denn es ist nicht auszuschließen, dass während der Experimente neben HI eventuell auch Iod (I_2) anwesend war. Obwohl bei Zimmertemperatur der spontane Zerfall von HI zu I_2 und H_2 nur sehr langsam verläuft, könnte die Zersetzungsreaktion möglicherweise durch katalytische Mengen an Rost (in Kombination mit evt. Spuren von Feuchtigkeit in den Leitungen des Gaseinlasssystems) beschleunigt worden sein. Nach DFT-Abschätzungen sollte die Reaktion von Al_{13}^- mit I_2 zu den Produkten $Al_{13}I$ und I^- mit $-61\ kJ\ mol^{-1}$ exotherm sein.



Demnach sollte man in Anwesenheit von I_2 die Bildung von I^- aus der Reaktion mit Al_{13}^- erwarten (Gleichung 7.7).

7.2.4 Vergleich der Reaktionen von Al_{13}^- mit Cl_2 und I_2

Während bei den Reaktionen mit Chlor der Al_{13}^- -Cluster zu immer kleineren Einheiten abgebaut wurde und Cl^- zunächst nur als Nebenprodukt entstand, erwartet man bei den Reaktionen von Al_{13}^- mit I_2 keinen Clusterabbau; stattdessen entsteht überwiegend I^- als Reaktionsprodukt (vgl. Gleichung 7.7). In Übereinstimmung mit dem Experiment sagen DFT-Rechnungen voraus, dass die Reaktion von Al_{13}^- mit Cl_2 zu den Produkten Al_{11}^- und $AlCl$ führt (unter Clusterabbau, Gleichung 7.8a) während die Reaktion von Al_{13}^- mit I_2 zu den Produkten AlI und Al_{11}^- nicht begünstigt ist (Gleichung 7.9a). Die Interpretation von Al_{13}^- als molekularer Modellverbindung für das Volumenmetall wurde in den vergangenen Kapiteln mehrfach diskutiert und wird auch hier erneut bestätigt: Vergleicht man die Standardbildungsenthalpien von $AlCl$ und AlI , so stellt man fest, dass die Bildung von $AlCl$

schwach exotherm (-52 kJ mol^{-1}) ist, während die Bildung von AlI unter Standardbedingungen endotherm ($+68 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist (Gleichung 7.8b, Gleichung 7.9b).



Bei der Reaktion von Al_{13}^- mit I_2 ist zunächst zu erwarten, dass $Al_{13}I_2^-$ entsteht, welches im darauf folgenden Schritt zu $Al_{13}I$ und I^- dissoziiert. Gleichung 7.7 lässt sich daher in folgende Teilgleichungen unterteilen:



Der analoge Zerfall von I_3^- zu I_2 und I^- würde 252 kJ mol^{-1} erfordern, sodass man spekulieren könnte, ob $Al_{13}I_2^-$ als I_3^- , bzw. $Al_{13}I$ als I_2 -ähnlich anzusehen ist (nach dem Konzept der Pseudohalogene).

Verglichen mit den HCl -Reaktionen fällt auf, dass das entsprechende Zwischenprodukt $Al_{13}HCl^-$ nur in ganz kleinen Konzentrationen nachgewiesen wurde. Um die Frage nach den Ursachen dafür zu klären, wurden die Assoziierungsenergien mit DFT-Methoden abgeschätzt. Die Bildung von $Al_{13}HI^-$ aus Al_{13}^- und HI (Gleichung 7.2) sollte mit -150 kJ mol^{-1} etwa genauso exotherm sein wie die Bildung von $Al_{13}HCl^-$ mit -168 kJ mol^{-1} .



Im Falle von $Al_{13}HCl^-$ wurde so argumentiert, dass die Gleichgewichtsreaktion hauptsächlich auf der linken Seite liegt, da die Reaktionswärme nicht durch Stöße mit anderen Teilchen abgegeben werden kann und das Assoziierungsprodukt $Al_{13}HCl^-$ nicht genug Freiheitsgrade besitzt, um diese Energie aufnehmen zu können (Gleichung 7.10). Eine Weiterreaktion zu $Al_{12}H^-$ und $AlCl$ ist nicht möglich, da dieser Schritt wegen der besonderen Stabilität von Al_{13}^- mit $+217 \text{ kJ mol}^{-1}$ endotherm ist und damit mehr Energie erfordert, als die Assoziierungsreaktion liefert (-168 kJ mol^{-1}). Die $Al-I$ -Schwingung in $Al_{13}HI^-$ könnte

eventuell einen Teil der Reaktionswärme aufnehmen, sodass sich das Gleichgewicht der Reaktion mehr auf die rechte Seite verlagert und $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ deswegen sichtbar wird. Eine stoßinduzierte Stabilisierung von $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ steht in Einklang mit den langen Reaktionszeiten (bis zu 500 s), da bei einem Druck um 10^{-8} mbar nur wenige Stöße pro Minute stattfinden.

7.2.5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Al_n^- -Cluster mit HI ähnlich reagieren wie mit HCl und somit ähnliche Zwischenstufen durchlaufen werden. Die Assoziierungsreaktion zu $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ konnte dabei detailliert untersucht werden; bei den HCl-Reaktionen war dies nicht möglich. Der Vergleich der Reaktionen von Al_{13}^- mit Cl_2 und I_2 hat gezeigt, dass mit I_2 kein Clusterabbau zu erwarten ist, im Gegensatz zu den Reaktionen mit Cl_2 . Stattdessen wird I eliminiert und es resultiert ein ungeladener Al_{13}I -Cluster.

Neben $\text{Al}_{13}\text{HI}^-$ konnte auch $\text{Al}_{13}(\text{HI})_2^-$ nach 490 s Reaktionszeit detektiert werden (Abbildung 7.5), sodass die wiederholte Anlagerung von HI an Al_{13}^- möglicherweise zu den polyiodierten Aluminiumclustern führt, welche Bergeron et al. in ihren Experimenten vorfanden.^[95-97] Da nach obigen Überlegungen die endotherme Abspaltung von H_2 mit $+114 \text{ kJ mol}^{-1}$ weniger Energie kostet als die exotherme Anlagerung von HI liefert (-150 kJ mol^{-1}), könnte man sich einen Reaktionsmechanismus ähnlich wie in Gleichung 7.11 vorstellen.



Entsprechende Überlegungen könnte man zu den Reaktionen der Al_n -Cluster mit I_2 anstellen, vgl. Gleichung 7.7a/b. Unter Ultrahochvakuumbedingungen konnte die Bildung von polyiodierten Al_nI_m^- -Clustern nach Gleichung 7.11c/d allerdings nicht beobachtet werden. Hier zeigt sich erneut, welchen entscheidenden Einfluss die experimentellen Bedingungen (insbesondere der Hintergrunddruck) haben.

Leider waren die HI-Experimente mit großen Schwierigkeiten verbunden, da sich das entstehende I_2 bzw. I⁻ nach Versuchsende nur schwer aus der ICR-Zelle entfernen ließ. Auf weitere, ausführlichere HI-Experimente musste daher verzichtet werden.

8 Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit Wasserstoff

Mit der Synthese und Charakterisierung der Borane B_nH_m vor fast 100 Jahren wurde eine neue Verbindungsklasse entdeckt, die sich mit den damaligen Vorstellungen zur chemischen Bindung nicht in Einklang bringen ließ.^[139-141] Neue Konzepte wie die Wade-Mingos-Regeln wurden daraufhin entwickelt, um verlässliche Voraussagen zu den Strukturen der Borhydride zu machen.^[142, 143] Da diese Konzepte nichts anderes als Elektronenabzählregeln darstellen, sollten diese zunächst auch für die homologen Elemente der 13. Gruppe gelten. Boranalogue Hydride des Aluminiums waren jedoch lange Zeit unbekannt. Die meisten Aluminiumverbindungen, darunter auch die wenigen bekannten Aluminiumhydride AlH_3 und die Alkalisalze wie $LiAlH_4$, lassen sich überwiegend mit klassischen Bindungsmodellen beschreiben.^[144, 145] Eine Ausnahme stellt allerdings das durch Matrixisoliations-Spektroskopie kürzlich charakterisierte Al_2H_6 dar.^[146]

Auf der Suche nach neuen wasserstoffhaltigen Aluminiumclusterverbindungen $Al_nH_m^-$ wurden zahlreiche massenspektrometrische, photoelektronenspektroskopische und begleitende quantenchemische Untersuchungen durchgeführt. Dabei gilt es, Gemeinsamkeiten und Unterschiede zur Verbindungsklasse der Borane B_nH_m festzustellen. Weiterhin lassen sich die Konzepte zur Vorhersage von Strukturen und zur Stabilität einzelner Cluster auf ihre Gültigkeit überprüfen.^[142, 143, 147] Durch massenspektrometrische Untersuchungen sollten sich beispielsweise besonders stabile Verbindungen durch auffallend intensive Signale auszeichnen.

Um $Al_nH_m^-$ -Anionen in der Gasphase zu erhalten, wurden Al_n^- -Clusteranionen unmittelbar nach deren Erzeugung mit Wasserstoff (H_2) zur Reaktion gebracht. Bei der von Ganteför und Mitarbeiter verwendeten PACIS (pulsed arc cluster ion source)^[114-116] Ionenquelle wird bei der Erzeugung des Metallplasmas neben dem Trägergas Helium zusätzlich H_2 eingebracht, sodass sich während des anschließenden Abkühlungs- und Aggregationsprozesses Wasserstoff- und Aluminiumatome zu vielen unterschiedlichen Clustern der Zusammensetzung Al_nH_m zusammenfinden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass wasserstoffhaltige Aluminiumclusteranionen $Al_nH_m^-$ auch mit dem derzeitigen Aufbau des Ionspec MALDI FT-ICR-Massenspektrometers erhalten werden können. Zur Erzeugung der $Al_nH_m^-$ wurden zwei verschiedene Verfahren ausprobiert, die im Folgenden vorgestellt werden.

8.1 Reaktionen mit H-Atomen

Nach Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 werden die heißen Al_n^- -Ionen zunächst mit Argon als Stoßgas thermalisiert und anschließend mit H_2 zur Reaktion gebracht, der Wasserstoffpartialdruck wird über ein Leckventil reguliert und beträgt 10^{-8} mbar. Man beobachtet zunächst keine nennenswerte Reaktion. Unter Zuhilfenahme des Filaments werden jedoch (durch die thermische Energie der glühenden Wolframwendel) H-Atome in ausreichender Anzahl erzeugt, um die Bildung von Al_nH_m^- zu ermöglichen. Für kurze Reaktionszeiten (bis 10 s) beobachtet man hauptsächlich die Reaktionsprodukte mit $m = 1$, also Al_nH^- . Reaktionsprodukte mit $m > 1$ können durch längere Interaktionszeiten erreicht werden.

8.2 Reaktionen mit H_2

Alternativ zu der eben vorgestellten Methode, bei der ein konstanter H_2 -Druck herrscht, kann über eines der Pulsventile Wasserstoff eingelassen werden, um den Druck kurzzeitig (für 1-3 s) auf 10^{-6} mbar zu erhöhen.

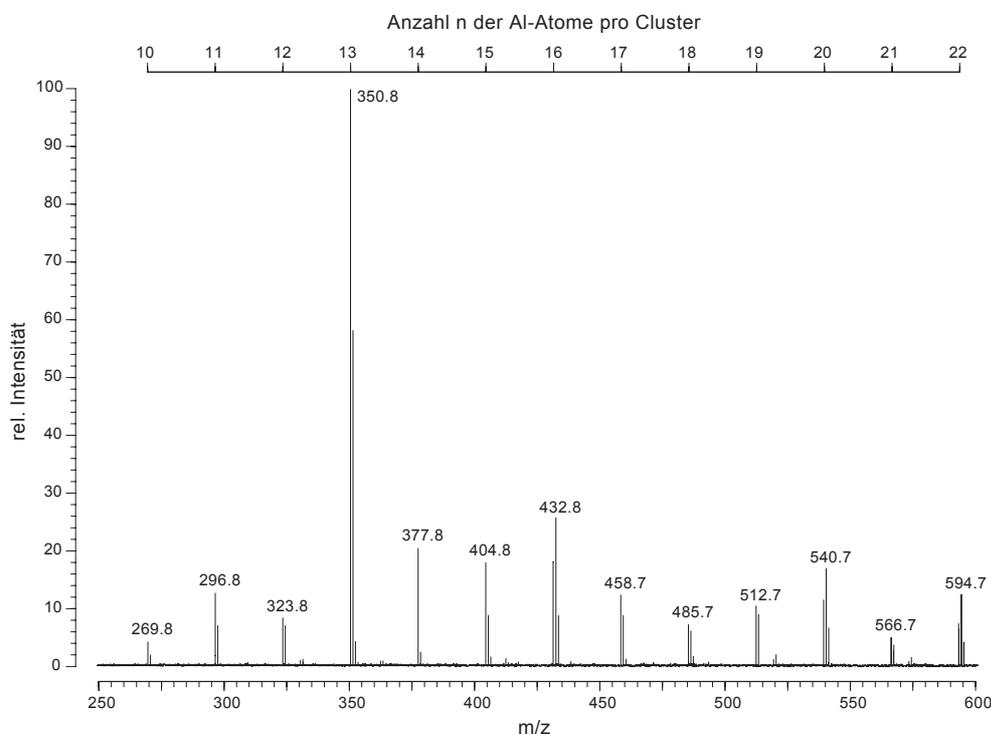


Abbildung 8.1: Das Massenspektrum zeigt die Reaktionsprodukte Al_nH_m^- nach Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 in Gegenwart von H_2 als Stoßgas.

In diesem Fall findet eine spontane Reaktion der Al_n^- -Cluster mit H_2 statt, und auf die Glimmentladung des Filaments kann verzichtet werden. Anstelle von Argon kann von Beginn an Wasserstoff als Stoßgas zum Thermalisieren der heißen Ionen eingesetzt werden. Dadurch werden die Al_n^- ausreichend gekühlt und gleichzeitig entstehen die $Al_nH_m^-$ ($n = 7-25$, $m = 1-3$). Da in der vorliegenden Gerätekonfiguration insgesamt nur zwei Pulsventile vorhanden sind, steht das zweite Pulsventil (anstatt für Argon) für einen anderen Reaktionspartner (wie z. B. Sauerstoff) zur Verfügung. Weil beide Verfahren vergleichbare Ausbeuten an $Al_nH_m^-$ liefern, empfiehlt sich daher die letztere Methode.

8.3 Reaktionen der kohlenstoffhaltigen Aluminiumcluster Al_nC^- mit Wasserstoff

Abbildung 8.1 zeigt die Reaktionsprodukte $Al_nH_m^-$ für den Fall, dass sauberes (kohlenstofffreies) $LiAlH_4$ eingesetzt wurde. Demgegenüber zeigt Abbildung 8.2, dass auch die kohlenstoffhaltigen Al_nC^- bereitwillig mit H_2 reagieren.

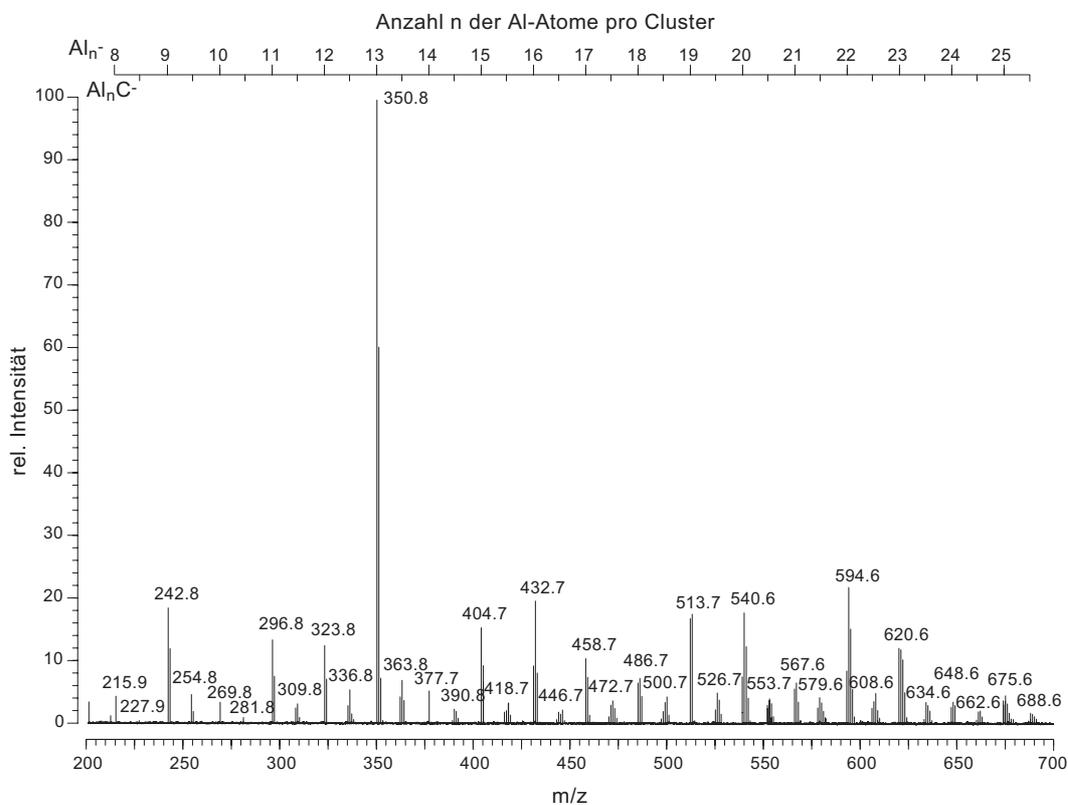


Abbildung 8.2: Das FT-ICR-Massenspektrum zeigt die Reaktionsprodukte $Al_nH_m^-$ und $Al_nCH_m^-$ nach Laser-Desorption/Ionisation von verunreinigtem $LiAlH_4$ in Gegenwart von H_2 als Stoßgas.

8.4 Die Strukturen der Al_nH_m -Cluster

Bisher wurden Methoden vorgestellt, wie Al_nH_m -Cluster in der Gasphase erzeugt werden können, um daran verschiedene massenspektrometrische oder photoelektronenspektroskopische Untersuchungen durchzuführen. Während auf diese Art die Reaktivität oder die elektronische Struktur der Al_nH_m^- -Clusteranionen untersucht werden kann, gibt es keine direkte experimentelle Methode, um Informationen über die Bindungssituation bzw. über die Struktur dieser Cluster zu erhalten. Zu diesem Zweck helfen quantenchemische Methoden weiter, denn diese beschreiben die Strukturen der Aluminiumcluster recht zuverlässig.^[6-13]

Auf der Suche nach „magischen“ Clustern haben Kawamura^[148] et al. Dichtefunktionalrechnungen an neutralen Al_nH_m -Clustern ($n = 1-8, 13$; $m = 1, 2$) durchgeführt und konnten klären, wie der Wasserstoff in solchen Clustersystemen gebunden ist.^[†] Abhängig von der Al_n -Clustergröße werden verschiedene Bindungstypen realisiert: Neben der klassischen Zweielektronen-Zweizentren-Al-H-Bindung findet man Mehrzentrenbindungen, bei denen das H-Atom eine verbrückende Funktion hat und an zwei oder drei Al-Atome gebunden ist. Eigene exemplarische Rechnungen auf DFT-Niveau (BP-86, SVP) mit dem Programmpaket TURBOMOLE haben diese Ergebnisse von Kawamura bestätigt.^[62-68, 71-73]

Tabelle 8.1 und Abbildung 8.3 fassen die Befunde zu den Al_n , Al_nH und Al_nH_2 mit $n = 5-8$ zusammen. Abhängig von der Position der H-Atome resultierten mehrere Isomere, die berücksichtigt werden mussten. Für die untersuchten Cluster war manchmal (aber nicht immer) eine verbrückende Position der H-Atome bevorzugt. Weiterhin ließen sich keine allgemein gültigen Tendenzen ableiten; jeder Cluster musste explizit berechnet werden, denn bei diesen Clustersystemen waren keine Voraussagen zur Struktur möglich.

Desweiteren wurde der Al_{13} - und Al_{13}H -Cluster näher untersucht. Für beide Cluster ist prinzipiell eine Konfiguration mit ikosaedrischer oder dekaedrischer Anordnung der Al-Atome denkbar, daher wurden beide Struktur motive untersucht. Hier wurde festgestellt, dass die zweifache Verbrückung der H-Atome im ikosaedrischen Al_{13}H^b und im dekaedrischen Al_{13}H^d jeweils die energetisch bevorzugten Isomere sind (die ikosaedrische Struktur ist etwas günstiger als die dekaedrische) (Tabelle 8.2, Abbildung 8.4). Im Gegensatz zur neutralen Al_{13}H^b -Verbindung ist beim Al_{13}H^- -Clusteranion interessanterweise die Anordnung mit der dreifachen H-Brücke energetisch am günstigsten.

^[†] Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian-98-Programmpaket^[87] (Gaussian 98 (Revision A.7) unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[69, 149] zusammen mit den Standard 6-31G*-Basissätzen für H- und Al-Atome durchgeführt. Alle Strukturen wurden vollständig optimiert.

Cluster	Verbrückungsgrad der H	BE (eV)	d_{Al-H}
Al_5		-9.623	
Al_5H^a	1	-12.547	1.59
Al_5H^b	1	-12.524	1.60
Al_5H^c	3	-12.423	1.91
Al_5H^d	4	-12.380	2.03
Al_5H^e	2	-12.262	1.81
$Al_5H_2^a$	1, 1	-15.206	1.59
$Al_5H_2^b$	2, 2	-15.082	1.81
$Al_5H_2^c$	3, 3	-14.780	1.93
$Al_5H_2^d$	2, 1	-14.773	1.82, 1.59
$Al_5H_2^e$	3, 2	-14.650	1.94, 1.83
Al_6		-12.863	
Al_6H^a	3	-15.688	1.90
$Al_6H_2^a$	3, 3	-18.761	1.91
$Al_6H_2^b$	1, 1	-18.226	1.58
$Al_6H_2^c$	3, 3	-17.916	1.89
$Al_6H_2^d$	2, 2	-17.111	1.74
Al_7		-16.435	
Al_7H^a	1	-19.612	1.59
$Al_7H_2^a$	2, 1	-21.570	1.59, 1.77
$Al_7H_2^b$	3, 1	-21.333	1.58, 1.92
$Al_7H_2^c$	3, 3	-20.866	1.91
$Al_7H_2^d$	2, 2	-20.655	1.80, 1.89
$Al_7H_2^e$	3, 3	-20.617	1.94
Al_8		-18.977	
Al_8H^a	1	-21.744	1.59
Al_8H^b	2	-21.592	1.80
Al_8H^c	2	-21.592	1.80
Al_8H^d	3	-20.576	1.91
$Al_8H_2^a$	2, 2	-24.625	1.74
$Al_8H_2^b$	2, 2	-23.860	1.77
$Al_8H_2^c$	2, 3	-23.632	1.85, 1.75

Tabelle 8.1: Tabellarische Aufstellung der Bindungsenergien (BE in eV) und Al-H-Abstände der berechneten Isomere Al_n , Al_nH und Al_nH_2 mit $n = 5-8$, vgl. Abbildung 8.3. Der Verbrückungsgrad zeigt an, ob eine klassische Al-H-Bindung vorliegt (1), oder ob das H-Atom eine zweifache (2) oder dreifache (3) Brückenbindung zu den benachbarten Al-Atomen eingeht.

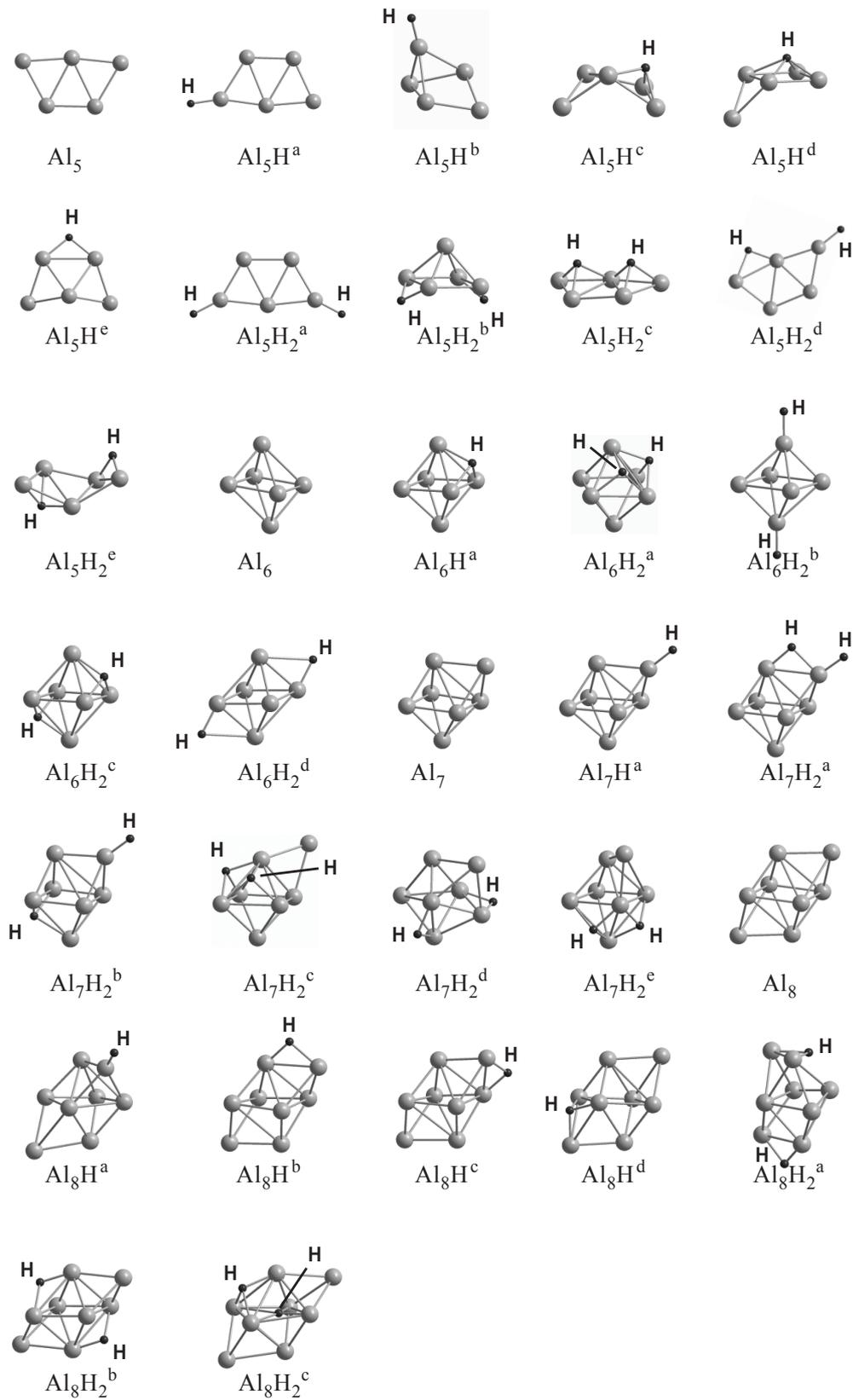


Abbildung 8.3: Strukturen der berechneten Al_n , Al_nH und Al_nH_2 mit $n = 5-8$. Die Bindungsenergien und Al-H-Abstände sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

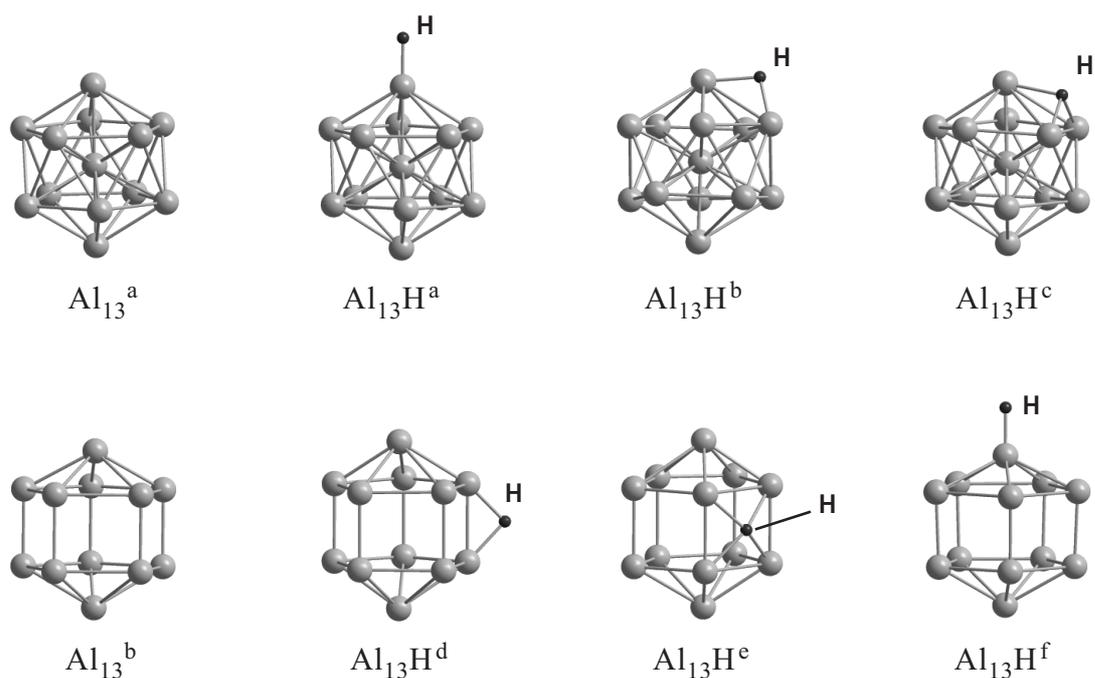


Abbildung 8.4: Vergleich der Al_{13} - und $Al_{13}H$ -Cluster mit ikosaedrischer (obere Zeile) und dekaedrischer (untere Zeile) Anordnung der Al-Atome.

Cluster	Verbrückungsgrad der H	BE (eV)	d_{Al-H}
Al_{13}^a (Ikosaeder)		-34.847	
$Al_{13}H^a$ (Ikosaeder)	1	-37.579	1.57
$Al_{13}H^b$ (Ikosaeder)	2	-37.866	1.79
$Al_{13}H^c$ (Ikosaeder)	3	-37.859	1.94
Al_{13}^b (Dekaeder)		-34.691	
$Al_{13}H^d$ (Dekaeder)	1	-37.727	1.78
$Al_{13}H^e$ (Dekaeder)	2	-37.288	2.04
$Al_{13}H^f$ (Dekaeder)	3	-36.954	1.58

Tabelle 8.2: Tabellarische Aufstellung der Bindungsenergien (BE in eV) und Al-H-Abstände der Al_{13} - und $Al_{13}H$ - Isomere mit ikosaedrischer und dekaedrischer Anordnung der Al-Atome.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass mit der Laser-Desorption/Ionisation von $LiAlH_4$ in Gegenwart von Wasserstoff eine geeignete Methode zur Herstellung von $Al_nH_m^-$ - und $Al_nCH_m^-$ -Clusterionen für weitere Experimente in der Gasphase gefunden wurde.

Die Strukturen und elektronischen Eigenschaften dieser Verbindung wurden in der Vergangenheit von Kawamura^[148] et al. untersucht und konnten durch eigene Rechnungen bestätigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf weitergehende Untersuchungen an den $Al_nH_m^-/Al_nCH_m^-$ -Clustern verzichtet, insbesondere wurden die Vorhersagen zur Stabilität einzelner Cluster aus Elektronenabzählregeln aus verschiedenen Gründen nicht weiter verfolgt. Stattdessen werden Reaktionen der $Al_nH_m^-$ mit Sauerstoff in Kapitel 9 untersucht.

9 Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit Sauerstoff und Ozon

Mit der Entwicklung von Laserverdampfungs-Ionenquellen (LV) zur Clustererzeugung in den 1980er Jahren durch R. E. Smalley und Mitarbeiter wurde die Grundlage für massenspektrometrische Untersuchungen an „nackten“ Aluminiumclusterionen (Al_n^\pm) geschaffen.^[106-108] Schon damals wurden Reaktionen von Al_n -Clustern mit Sauerstoff (O_2) durchgeführt und die vielen Beiträge und Veröffentlichungen bis heute zeigen die außerordentliche Bedeutung dieses Systems.^[15, 17, 93, 94, 98-102, 112, 118, 119, 150]

Die frühen Untersuchungen von L. Hanley, S. Ruatta und S. L. Anderson^[102, 112, 150] bzw. von M. Jarrold und J. E. Bower^[15, 93, 94, 98-100] waren erste Schritte in dieses Gebiet. Anderson und Mitarbeiter untersuchten ab 1986 zunächst die Reaktivität der kleinen Al_n^- -Cluster ($n = 1-8$). Nach der Erzeugung durch Laserverdampfung wurden die Cluster mit Helium als Trägergas bei einem Druck von 10^{-2} mbar in einer Gaszelle thermalisiert, um definierte Translations- und innere Energien zu erhalten. Nach Einlass von O_2 und Reaktion erfolgte die Detektion der Produkte mithilfe eines Quadrupolmassenspektrometers. Abhängig von der Clustergröße und der Kollisionsenergie konnten die jeweiligen Stoßquerschnitte ermittelt werden. Insbesondere wurden Verzweigungsverhältnisse zwischen den oxidischen Reaktionsprodukten AlO^+ , Al_2O^+ , Al_nO_2^+ und den Clusterabbauprodukten Al_{n-m}^+ aufgeklärt. Zur gleichen Zeit führten Jarrold und Bower ebenfalls Reaktionen an massenselektierten Al_n^+ -Clustern ($n = 4-25$) mit O_2 durch.^[99, 100] Durch Experimente an verschiedenen, ausgewählten Clustern konnten sie zeigen, dass Al_n^+ unter anderem zu Al_{n-4}^+ und Al_{n-5}^+ abgebaut wird (Gleichung 9.1). In Übereinstimmung mit Anderson konnte ein Additions-Eliminierungsmechanismus gefolgert werden, in dessen Verlauf zunächst Al_nO_2^+ entsteht, dessen Bildung mit ca. $10 \text{ eV}^{[102]}$ äußerst exotherm ist (Gleichung 9.1a), und welches zu Al_{n-4}^+ unter zweimaliger Abspaltung von Al_2O weiterreagiert (Gleichung 9.1b).^[u] Die endotherme Abspaltung pro Al_2O kostet 2-4 eV (der Energiebedarf für diesen Schritt hängt sehr stark von der Clustergröße ab). Die Herkunft von Al_{n-5}^+ wird dadurch plausibel, dass nach der Eliminierung von Al_2O noch genug Energie zur Verfügung steht, um ein weiteres Al-Atom abzuspalten (Gleichung 9.1c). Die Dissoziationsenergie für die Eliminierung eines Al-Atoms aus Al_{n-4}^+ liegt im Bereich zwischen 0.90 eV und 2.25 eV und ist damit vergleichsweise niedrig.^[112] Insbesondere bei kleinen Al_n -Clustern (mit $n < 13$) ist dieser Schritt begünstigt, da die Al-Atome im Gerüst dieser Cluster schwächer gebunden sind als in den größeren Al_n -Clustern.^[100, 112]

^[u] Während in den eigenen Ergebnissen und Diskussionen die Energien/Enthalpien bisher in kJ mol^{-1} angegeben wurden (da dies für den Vergleich mit den thermodynamischen Größen des Volumenmetalls zweckmäßiger war), wurde hier die Energieeinheit Elektronenvolt (eV) aus den Originalpublikationen übernommen



Die anionischen Aluminiumcluster Al_n^- reagieren in ähnlicher Weise (gemäß Gleichung 9.1), wie Castleman und Mitarbeiter sowie eigene Experimente gezeigt haben.^[17, 101] Im Gegensatz zu Anderson konnten Jarrold und Bower keine sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte Al_nO_m^+ beobachten.^[99, 102] [v] Hier zeigt sich erneut die Bedeutung der experimentellen Randbedingungen: Obwohl die Prozesse ähnlich sind und die gleichen Zwischenstufen durchlaufen werden sollten, offenbarten sich andere Reaktionsprodukte (vgl. Diskussionen in den vergangenen Kapiteln). Bei allen Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Clustergröße bei den Reaktionen mit O_2 einen großen Einfluss auf die Produktverteilung und die Reaktionsgeschwindigkeit hat, insbesondere wurde bei den Clusteranionen ein alternierender *gerade/ungerade-Effekt* beobachtet, d. h. Al_n^- mit geradem n reagierten deutlich schneller als solche mit ungeradem n .^[17, 94, 101, 102, 118-120, 150] Als Ursachen dafür wurden zunächst Aktivierungsbarrieren, thermochemische oder sterische Argumente angenommen.^[102]

Castleman und Mitarbeiter berichteten 1989 über das Reaktionsverhalten von Aluminiumclustern mit O_2 und stellten den *gerade/ungerade-Effekt* in den Mittelpunkt ihrer Untersuchungen.^[17, 101] Bei diesen Experimenten beobachteten sie, dass die Al_n^- -Cluster mit geradem n in Gegenwart von O_2 aus den Massenspektren verschwanden, während die Al_n^- -Cluster mit ungeradem n erhalten blieben; darüberhinaus nahm die Intensität von Al_7^- , Al_{13}^- , Al_{15}^- und Al_{17}^- sogar zu. In diesen detaillierten Untersuchungen spiegelte sich dieser Effekt konsequenterweise in den bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten des Al_n^-/O_2 -Systems wider: Al_n^- -Cluster mit geradzahligem n reagierten signifikant schneller.^[101] Als bevorzugtes Reaktionsprodukt wurde ebenfalls Al_2O bestimmt.

R. Hettich berichtete 1989 erstmals über FT-ICR-Untersuchungen an Aluminiumclusteranionen (Al_n^-). Mit dieser vergleichsweise jungen massenspektrometrischen Methode konnte neuen Fragestellungen wie z. B. zu den Elektronenaffinitäten der Al_n^- für $n = 1-13, 23$ durch Reaktionen mit NO_2 und p-Benzochinon unter Hochvakuumbedingungen bei einem Druck von ca. 10^{-6} mbar nachgegangen werden. Außerdem gaben stoßinduzierte Dissoziationsexperimente Einblicke in das Fragmentierungsverhalten und lieferten so Informationen zur strukturellen Stabilität dieser Cluster. Schließlich wurden Reaktionen mit O_2 durchgeführt, in deren Ergebnis sowohl die Entstehung von anionischen oxidischen

[v] In späteren Experimenten war es jedoch möglich, gezielt Aluminiumcluster mit chemisorbiertem Sauerstoff herzustellen, indem während der Clustererzeugung dem Trägergas Spuren von O_2 beigemischt wurde und durch die vielen Stöße während der Hochdruckphase genug Al_nO^+ und Al_nO_2^+ stabilisiert werden konnten.^[98]

Reaktionsprodukten wie AlO^- und AlO_2^- als auch Clusterabbaureaktionen (unter Abspaltung von Al_2O) beobachtet wurden. Die Aktivierungsbarrieren und der *gerade/ungerade-Effekt* wurden auch hier erwähnt. Hettich gab weiterhin an, dass sich in seinen Experimenten die kleinen Al_n -Cluster als unreaktiv gegenüber CH_4 oder N_2O erwiesen.

Einen umfassenden Überblick über alle diese Befunde geben D. Parent und S. Buckner in ausführlichen FT-ICR-Studien an massenselektierten Al_n^- Clustern.^[118, 119]

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die Reaktionen der Al_n -Clusterionen mit O_2 in der Vergangenheit ausführlich untersucht wurden und viele Fragen bereits erschöpfend beantwortet wurden. Während sich für die kleineren Al_n^+ (mit $n < 13$) kein einheitlicher Trend zu den Reaktionskanälen und -Produkten abzeichnete, wurde bei den Reaktionen der größeren Cluster mit O_2 hauptsächlich Al_{n-4}^+ gebildet (unter Abspaltung von Al_2O , Gleichung 9.1a, Gleichung 9.1b). Viele Autoren berichten übereinstimmend über den gerade/ungerade-Effekt, der nicht nur bei Al, sondern auch bei den Münzmetallclustern wie Au, Ag (und weniger ausgeprägt bei Cu) festgestellt wurde.^[151, 152] Als Ursache für diesen Effekt werden die unterschiedlichen Elektronenaffinitäten (EAs) angegeben, da diese in Abhängigkeit von der Anzahl n der Metallatome im Cluster ebenfalls ein alternierendes Verhalten zeigen, offenschalige Clustersysteme zeichnen sich durch durchgängig niedrigere EAs aus als geschlossenschalige. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass für die unterschiedlichen Reaktivitäten die Kinetik eine viel entscheidendere Rolle spielt als diese thermodynamischen Argumente.

9.1 Reaktionen mit Sauerstoff - Ergebnisse und Diskussion

9.1.1 Der gerade/ungerade Effekt

In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten konnte bei den Reaktionen der Aluminiumcluster mit Sauerstoff (O_2) festgestellt werden, dass die Al_n^- -Cluster mit geradem n signifikant schneller reagieren als solche mit ungeradem n (Abbildung 9.1, Abbildung 9.2).^[17, 94, 101, 102, 118-120, 150] Aus Übersichtsgründen soll für die weiteren Betrachtungen die nachfolgende Schreibweise eingeführt werden:

Definition: $\text{Al}_g^- = \text{Al}_n^-$ mit $n =$ gerader Anzahl an Al-Atomen

$\text{Al}_u^- = \text{Al}_n^-$ mit $n =$ ungerader Anzahl an Al-Atomen

Bemerkung: Die Anzahl der Elektronen in den Al_g^- -Clustern ist immer ungerade, entsprechend ist die Anzahl der Elektronen in den Al_u^- -Clustern immer gerade.

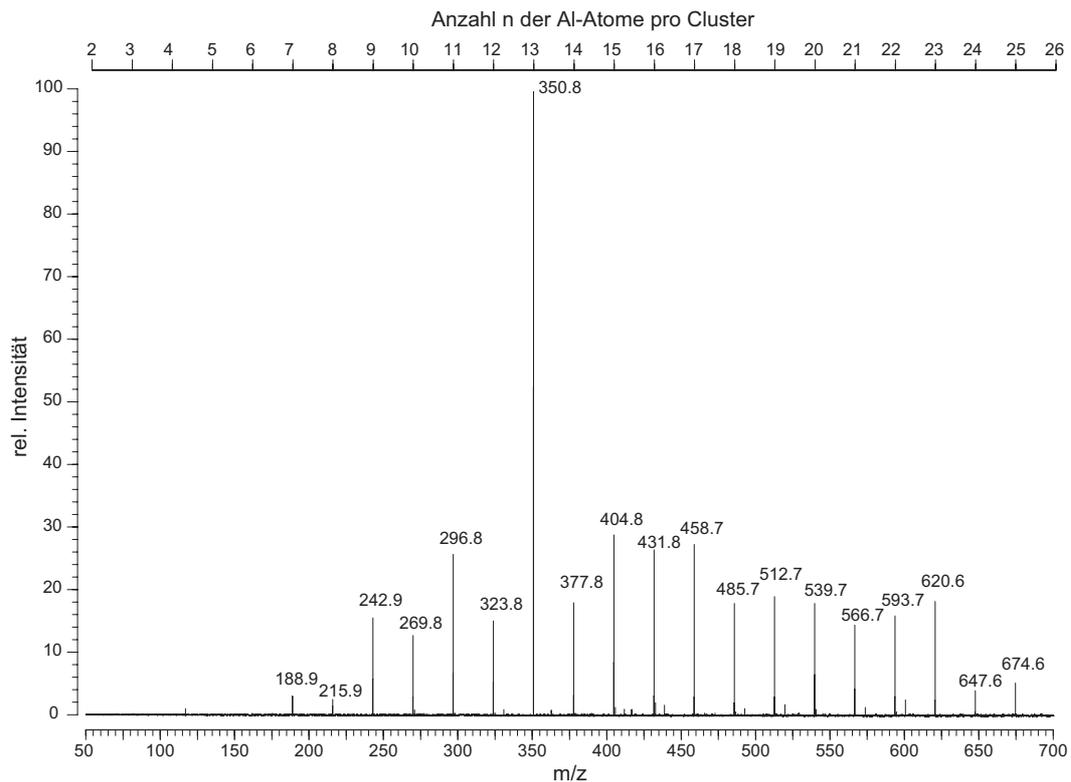


Abbildung 9.1: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation von $LiAlH_4$; dargestellt ist die Verteilung der Aluminiumclusteranionen Al_n^- .

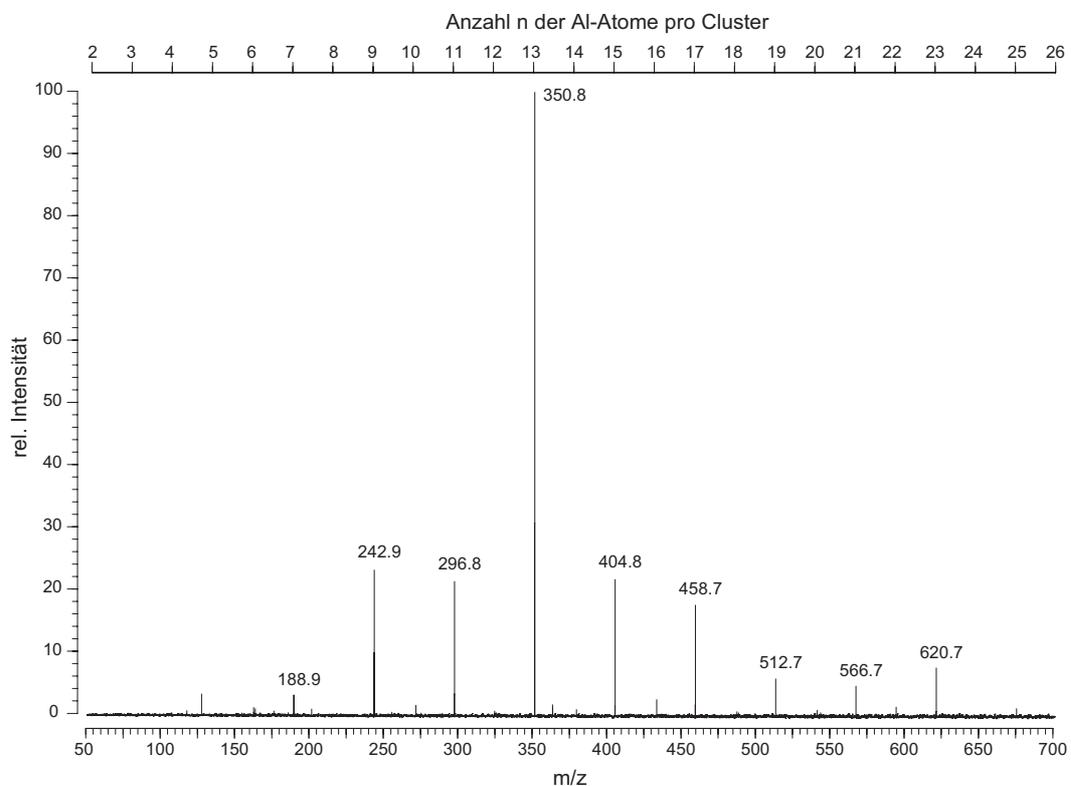


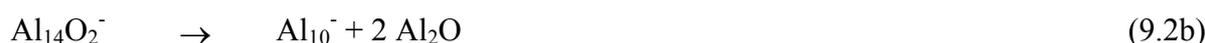
Abbildung 9.2: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation von $LiAlH_4$ und 50 s Reaktionszeit bei einem O_2 -Druck von $9 \cdot 10^{-9}$ mbar; sämtliche Al_g^- -Cluster wurden abgebaut.

9.1.2 Reaktionen der Al_n^- -Cluster

Zunächst wurden Al_n^- -Cluster in der oben dargestellten Weise durch Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 erzeugt und anschließend für 50 s einer O_2 -Atmosphäre bei $9 \cdot 10^{-9}$ mbar ausgesetzt. Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2 zeigen im direkten Vergleich, dass die Al_g^- in dieser Zeitspanne nahezu vollständig reagiert haben, während die Al_u^- erhalten blieben. Dieser allgemeine Befund soll im Folgenden an zwei ausgewählten Clustern näher untersucht werden.

9.1.3 Reaktionen von massenselektierten Clustern

Um die eben vorgestellten Effekte zur Reaktivität der „nackten“ Aluminiumcluster mit Sauerstoff näher zu beleuchten, wurden in den eigenen Experimenten exemplarisch Al_{14}^- und Al_{13}^- als Modellverbindungen für die Al_g^- und die Al_u^- ausgewählt. Dabei konnte gezeigt werden, dass Al_{14}^- spontan mit O_2 gemäß der Vorhersage aus Gleichung 9.1 reagiert (bei einem Druck um 10^{-8} mbar). Wie bei allen Clustern mit $n > 13$ erfolgte ausschließlich die zweimalige Eliminierung von Al_2O . Obwohl nur Al_{10}^- (und kein $\text{Al}_{14}\text{O}_2^-$ oder Al_{12}O^-) als Reaktionsprodukt detektiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass Gleichung 9.2 gültig ist (vgl. Einleitung).



In einem entsprechenden Experiment wurde Al_{13}^- isoliert. Dabei stellte sich heraus, dass auch bei langer O_2 -Exposition (bis 600 s und bei einem Druck um 10^{-8} mbar) keine Reaktionsprodukte detektiert werden konnten. Obwohl der Al_{13}^- -Cluster sehr viel langsamer als die übrigen Al_u^- reagiert und eine Sonderstellung einnimmt, sollte er trotzdem ein geeigneter Vertreter der Al_u^- -Cluster sein, wie noch gezeigt werden wird (Gleichung 9.3).



Durch einfache Überlegungen zur Erhaltung der Spinmultiplizität soll nun erläutert werden, wie die Befunde aus Gleichung 9.2 und Gleichung 9.3 eingeordnet werden können.

9.1.4 Die Erhaltung der Spinnmultiplizität als Arbeitshypothese

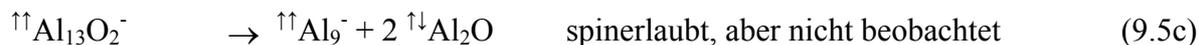
Vorbemerkung: Im Folgenden wird ein Zusammenhang zwischen den Spinzuständen der beteiligten Verbindungen und der Reaktivität hergestellt. Aus Übersichtsgründen wird eine einheitliche Schreibweise in den Gleichungen und Texten verwendet, bei der die Spinzustände durch hochgestellte Pfeile gekennzeichnet werden, beispielsweise wird Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) in der Form „ $^{\uparrow\uparrow}\text{O}_2$ “ geschrieben. Obwohl diese Schreibweise eigentlich nicht üblich ist, hilft sie dem Leser und trägt zum besseren Verständnis bei.

Al_{14}^- besitzt 43 freie Elektronen (wenn man die Valenzelektronen und die negative Ladung zusammenzählt) und hat somit - wie alle Al_g^- - mindestens ein ungepaartes Elektron, daher die Schreibweise $^{\uparrow}\text{Al}_{14}^-$.^[w] Der Triplett-Sauerstoff $^{\uparrow\uparrow}\text{O}_2$ verfügt naturgemäß über zwei ungepaarte Elektronen. Gleichung 9.2 lässt sich daher in folgender Form darstellen (Gleichung 9.4):



Bei der Bildung des Zwischenproduktes $\text{Al}_{14}\text{O}_2^-$ in Gleichung 9.4a wird davon ausgegangen, dass die niedrigste Spinnmultiplizität realisiert wird und infolgedessen $^{\uparrow}\text{Al}_{14}\text{O}_2^-$ im Dublettzustand vorliegt. Prinzipiell wäre aus der Interkombination der Spinzustände von $^{\uparrow}\text{Al}_{14}^-$ und $^{\uparrow\uparrow}\text{O}_2$ auch ein $^{\uparrow\uparrow\uparrow}\text{Al}_{14}\text{O}_2^-$ (Quartettzustand) denkbar, diese Möglichkeit wird aber ausgeschlossen. Der Zerfall von $^{\uparrow}\text{Al}_{14}\text{O}_2^-$ zu den Produkten $^{\uparrow}\text{Al}_{10}^-$ und $^{\uparrow\downarrow}\text{Al}_2\text{O}$ erfolgt unter Spinerhaltung (Gleichung 9.4b). Somit bleibt die Spinnmultiplizität bei allen Reaktionsschritten in Gleichung 9.4 erhalten.

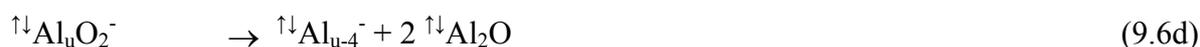
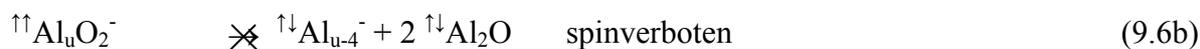
Der Al_{13}^- -Cluster besitzt 40 Elektronen (nach obiger Zählweise) und hat - wie alle Al_u^- - keine ungepaarten^[w] Elektronen. Folglich lässt sich Gleichung 9.5 entsprechend formulieren.



Aus Gründen der Spinerhaltung ist in Gleichung 9.5a nur die Bildung des $^{\uparrow\uparrow}\text{Al}_{13}\text{O}_2^-$ (Triplettzustand) möglich. Eine direkte Weiterreaktion zu $^{\uparrow\downarrow}\text{Al}_9^-$ und $^{\uparrow\downarrow}\text{Al}_2\text{O}$ wie in Gleichung 9.5b ist spinverboten und kann daher nicht erfolgen. Eine spinerlaubte

^[w] In der Regel streben die Aluminiumclusteranionen Al_n^- mit $n > 3$ die niedrigste Spinnmultiplizität an.^[13, 122, 153]

Weiterreaktion wäre der Abbau zu ${}^{\uparrow\uparrow}\text{Al}_9^-$ (Gleichung 9.5c). Da im Experiment aber kein Al_9^- detektiert werden konnte, ist dieser Zerfallskanal nicht begünstigt. Weiterhin sollte aber ${}^{\uparrow\downarrow}\text{Al}_{13}\text{O}_2^-$ (Singulettzustand) problemlos zu den Folgeprodukten ${}^{\uparrow\downarrow}\text{Al}_9^-$ und ${}^{\uparrow\downarrow}\text{Al}_2\text{O}$ (beide im Singulettzustand) reagieren (Gleichung 9.5d), für diesen Schritt müsste zuvor jedoch ein Triplett-Singulett-Übergang (${}^{\uparrow\uparrow}\text{Al}_{13}\text{O}_2^- \rightarrow {}^{\uparrow\downarrow}\text{Al}_{13}\text{O}_2^-$) erfolgt sein. Da experimentell keine Weiterreaktion beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass das hochangeregte ${}^{\uparrow\uparrow}\text{Al}_{13}\text{O}_2^-$ weitestgehend in die Edukte ${}^{\uparrow\downarrow}\text{Al}_{13}^-$ und ${}^{\uparrow\uparrow}\text{O}_2$ zurückreagiert. Prinzipiell ist zu erwarten, dass die Reaktionen aller Al_u^- mit O_2 (Gleichung 9.6) in der Weise ablaufen, wie stellvertretend an Al_{13}^- gezeigt wurde.



Hier liegt die Vermutung nahe, dass der notwendige Triplett-Singulett-Übergang (Gleichung 9.6c) eine Barriere darstellt, die als Ursache für die stark verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit der Al_u^- in Frage kommt.

Hypothese: Die experimentell beobachtete Aktivierungsbarriere bei den Reaktionen der Al_u^- mit O_2 ist darauf zurückzuführen, dass das gebildete Zwischenprodukt ${}^{\uparrow\uparrow}\text{Al}_u\text{O}_2^-$ vor der Weiterreaktion einen Triplett-Singulett-Übergang durchlaufen muss, da die Bildung der Folgeprodukte nur im Singulett-Grundzustand möglich ist; ohne diesen Übergang würde das Prinzip der Erhaltung der Spinnmultiplizität verletzt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass (exemplarisch gezeigt für Al_{14}^- und Al_{13}^-) die unterschiedlichen Reaktivitäten der Al_g^- und Al_u^- mit den Spinzuständen in Verbindung gebracht werden konnten: Während die Reaktionen der Al_g^- mit O_2 aus Sicht der Spinerhaltung problemlos ablaufen, muss im Falle der Al_u^- bei dem Zwischenprodukt Al_uO_2^- zunächst ein Übergang des Spinzustands erfolgen, bevor eine Weiterreaktion zu den Produkten ohne Verletzung der Spinnmultiplizität möglich ist. Die nachfolgenden Experimente und Überlegungen sollen diese Hypothese erhärten.

9.1.5 Vorgehensweise

Da der Einfluss des Spins das entscheidende Argument für die unterschiedlichen Reaktivitäten in der oben genannten Hypothese darstellt, gibt es im Wesentlichen zwei Stellschrauben, an denen gedreht werden kann. In den Experimenten soll wahlweise der Spinzustand der Al_n^- -Cluster oder der des Sauerstoffs verändert werden, um die Effekte auf das Reaktionsverhalten zu untersuchen. Für die Al_n^- -Cluster wird zunächst überprüft, wie sich (bei gleich bleibender Anzahl n der Al-Atome) eine Änderung der Elektronen im Clustergerüst auf die Reaktivität auswirkt. Im Falle des Sauerstoffs werden Experimente mit Singulett-Sauerstoff durchgeführt.

9.1.6 Reaktionen der Al_nH^- -Cluster

Da die Al_g^- -Cluster eine ungerade Anzahl an Elektronen besitzen und damit über eine offenschalige elektronische Konfiguration verfügen, wurde zunächst überprüft, ob der beobachtete Effekt auch bei anderen offenschaligen Clustern auftritt. Im Folgenden soll daher die Reaktivität der Al_uH^- - und der Al_gH^- -Cluster untersucht werden. Durch Addition eines H-Atoms an den Cluster ändert sich die Anzahl der Elektronen im Clustergerüst: Entweder wird eine Al-H-Zweielektronen-Zweizentren-Bindung ausgebildet, für die eines der Gerüstelektronen benötigt wird, oder das H gibt sein Valenzelektron an das Clustergerüst ab und koordiniert als H^+ in Form einer Mehrzentrenbindung. Auf jeden Fall besitzen die Al_gH^- einen anderen Spinzustand als die Al_g^- , da sie über eine gerade Anzahl an Elektronen im Clustergerüst verfügen.

In einem Tandemexperiment wurden zunächst Al_n^- und Al_nH^- erzeugt (Abbildung 9.3).^[x] Nach 50 s bei einem O_2 -Druck von $9 \cdot 10^{-9}$ mbar wurde festgestellt, dass erwartungsgemäß alle Al_g^- reagiert haben, während die Al_u^- erhalten blieben (Abbildung 9.4). Ganz anders verhielten sich die Al_nH^- : Hier blieben sämtliche Al_gH^- erhalten, während die Al_uH^- reagiert haben (Abbildung 9.4). Experimentell konnte damit gezeigt werden, dass offenschalige, radikalische Al_g^-/Al_uH^- -Systeme mit O_2 signifikant schneller reagieren (vgl. Gleichung 9.4). Dass offenschalige Reaktanden reaktionsfreudiger sind, mag zunächst zwar nicht verwundern, aber vergleichbare Oxidationsreaktionen der Al_n^- -Cluster mit Chlor zeigen keinen solchen drastischen Unterschied in der Reaktivität! Aus Sicht der Spinerhaltung gibt es auch keinen Grund für eine Reaktionsbarriere bei Reaktionen der Al_u^- mit Chlor (Gleichung 9.7).

^[x] Verwendet man H_2 als Trägergas, so entstehen die Al_nH^- nach einem kurzzeitigen Druckanstieg auf 10^{-6} mbar, vgl. Kapitel „Reaktionen mit H_2 “.

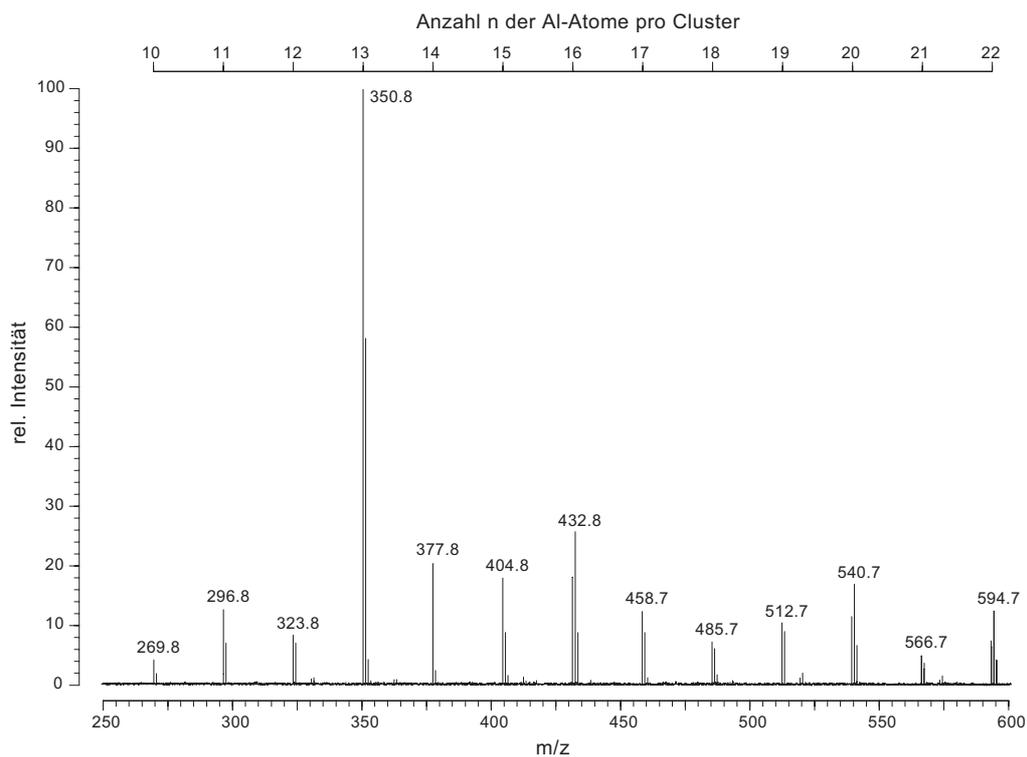


Abbildung 9.3: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 und Verwendung von H_2 als Trägergas; neben den Al_n^- wurden zahlreiche Al_nH^- -Cluster erzeugt.

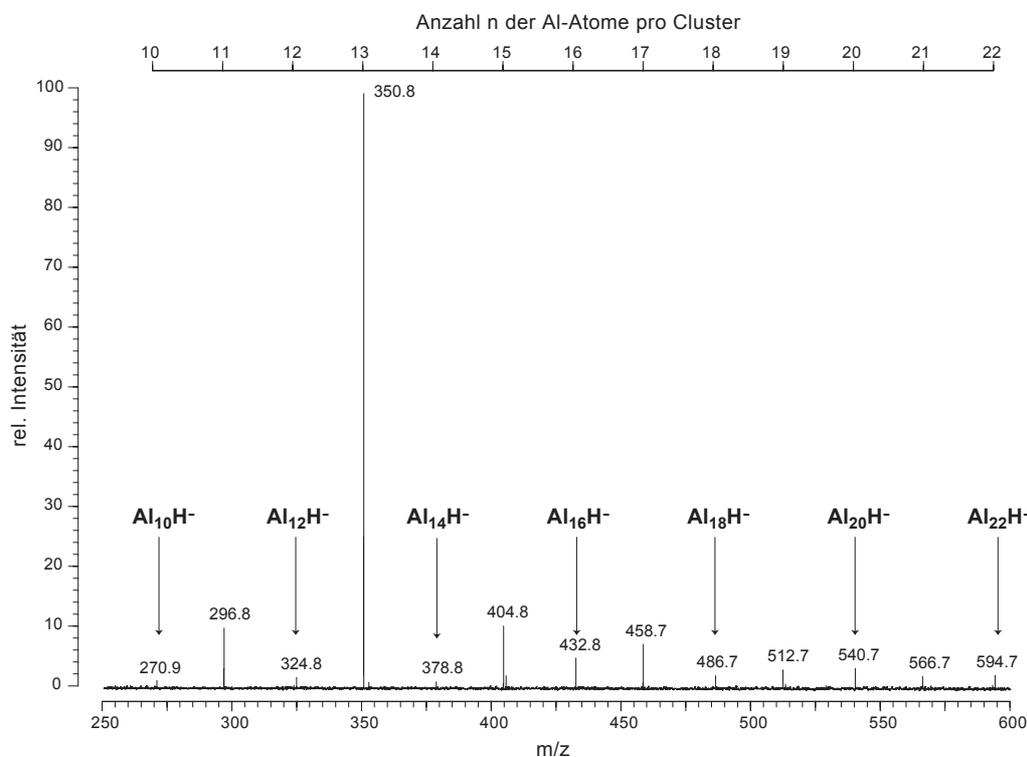
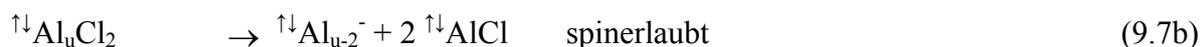


Abbildung 9.4: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 und Verwendung von H_2 als Trägergas zur Erzeugung der Al_nH^- -Cluster, vgl. Abbildung 9.3; nach 50 s Reaktionszeit mit O_2 bei einem Druck von $9 \cdot 10^{-9}$ mbar wurden sämtliche Al_n^- und Al_nH^- abgebaut.



In der Tat beobachtet man beispielsweise, dass Al_{13}^- spontan und ohne Aktivierung mit Chlor reagiert. Abgesehen von den Reaktionen mit Chlor sollten die Al_n^- -Cluster dieses Reaktionsverhalten mit allen Reaktionspartnern im Singulettzustand zeigen.

9.2 Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff

Aus den obigen Überlegungen heraus sollten die Reaktionen der Al_u^- mit Singulett-Sauerstoff ohne Aktivierung ablaufen, insbesondere sollte Al_{13}^- spontan mit 1O_2 reagieren. Singulett-Sauerstoff unterscheidet sich dadurch vom Triplett-Sauerstoff, dass die Spins nicht wie in 3O_2 ungepaart, sondern gepaart vorliegen.^[154, 155] Dabei existiert der Singulett-Sauerstoff seinerseits in zwei unterschiedlichen Formen. Im energieärmeren Zustand besetzen die beiden π^* -Elektronen als Paar ein π^* -Molekülorbital (das zweite π^* -Molekülorbital bleibt elektronenleer), im energiereicheren Zustand werden beide π^* -Molekülorbitale mit je einem Elektron besetzt (bei gepaartem Spin). Die erste Form ($^1\Delta_g$ -Zustand) ist um 95 kJ mol^{-1} , die letztere ($^1\Sigma_g^+$ -Zustand) um 158 kJ mol^{-1} energiereicher als die 3O_2 -Form. Unter Normaldruck ist wegen der extrem kurzen Lebensdauer von 1O_2 im $^1\Sigma_g^+$ -Zustand ($\tau_{1/2} < 10^{-9} \text{ s}$) davon auszugehen, dass 1O_2 im vergleichsweise langlebigen $^1\Delta_g$ -Zustand ($\tau_{1/2} = 10^{-4} \text{ s}$) vorliegt. Unter stoßfreien Bedingungen (Ultrahochvakuumbedingungen, also Drücken um 10^{-8} mbar) verlängert sich die mittlere Lebensdauer des $^1\Delta_g$ -Zustand auf $3 \cdot 10^3 \text{ s}$.^[156]

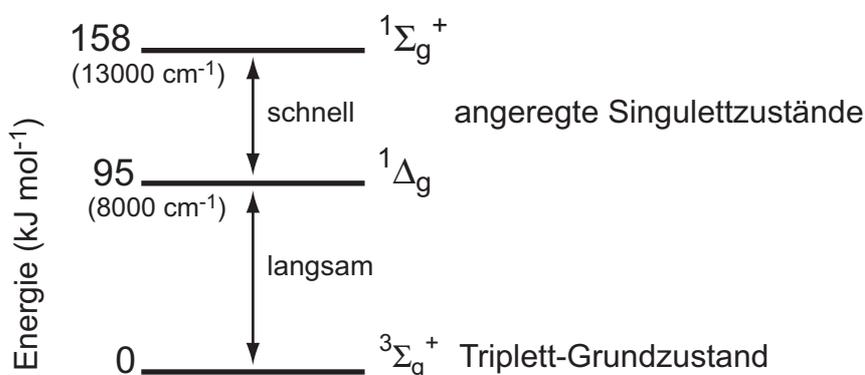


Abbildung 9.5: Das Energiediagramm zeigt die Lage der unterschiedlichen Spinzustände bzw. elektronischen Zustände des Sauerstoffs.

In der Literatur werden zahlreiche physikalische und chemische Methoden zur Erzeugung von $^1\text{O}_2$ beschrieben, z. B. durch eine Mikrowellenentladung oder durch die Zersetzung von NO_2 .^[157-162] Im vorliegenden Fall wurde eine Hochspannungsentladung (erzeugt durch einen Bandgenerator) in einer Quarzröhre durchgeführt, die als Verbindungsstück zum Gaseinlasssystem diente und in der bereits ein Druck von 10^{-8} mbar herrschte. Mit diesem Aufbau gelang es, das durchströmende $^3\text{O}_2$ partiell anzuregen, sodass ein $^1\text{O}_2/^3\text{O}_2$ -Gemisch entstand. Der Anteil an $^1\text{O}_2$ konnte zwar nicht quantifiziert werden, doch für die weiteren Untersuchungen war dies unerheblich: Die Wahl von Al_{13}^- erwies sich als Glücksfall, denn Al_{13}^- zeigte keine nennenswerte Reaktion mit $^3\text{O}_2$ und somit war der große $^3\text{O}_2$ -Überschuss im resultierenden $^1\text{O}_2/^3\text{O}_2$ -Gemisch unproblematisch.

Die Abbildung 9.6 zeigt die Reaktionsprodukte von massenselektierten Al_{13}^- -Clustern, sowohl mit reinem $^3\text{O}_2$ als auch mit dem $^1\text{O}_2/^3\text{O}_2$ -Gemisch. Man erkennt deutlich, dass in Gegenwart von $^1\text{O}_2$ verstärkt Al_{13}^- abgebaut bzw. Al_9^- gebildet wird. Die Reaktionszeiten sind mit bis zu 400 s sehr lang, daher sollte der Anteil an $^1\text{O}_2$ im Gasgemisch nur wenige Prozent betragen. Qualitativ geht eindeutig hervor, dass Al_{13}^- deutlich schneller mit dem $^1\text{O}_2/^3\text{O}_2$ -Gasgemisch reagiert.

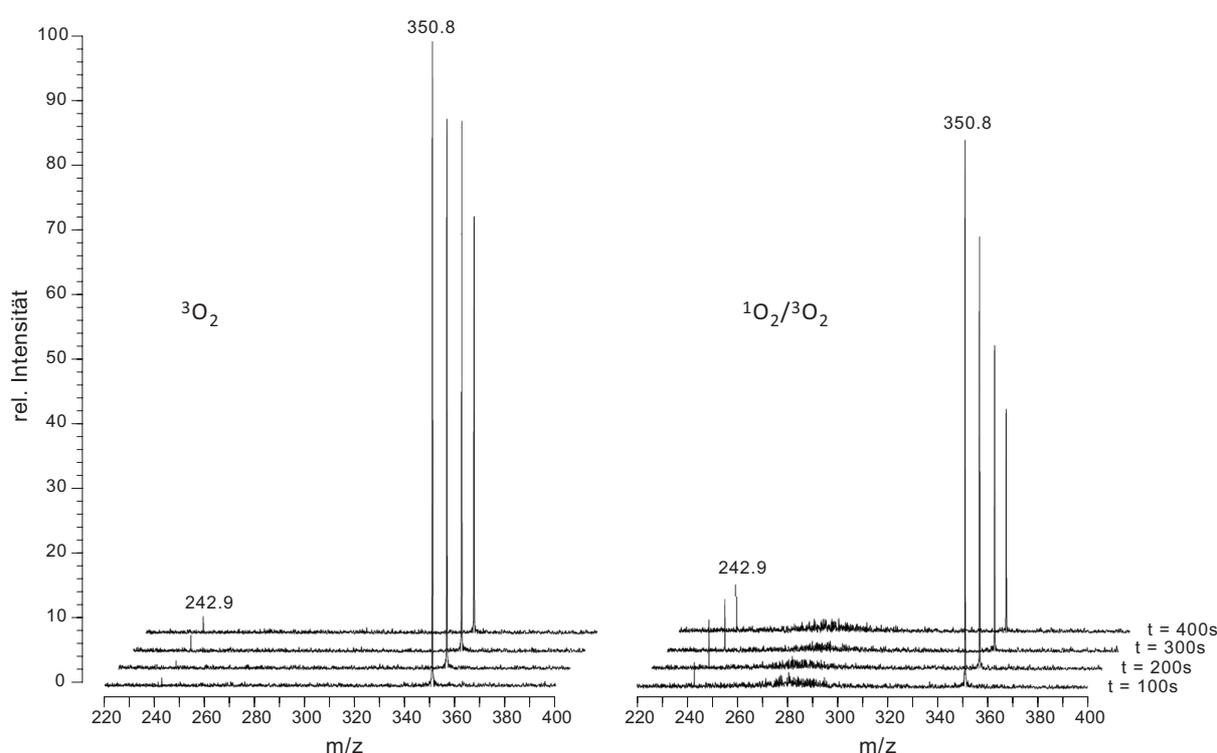


Abbildung 9.6: Reaktionen von massenselektierten Al_{13}^- -Clustern mit $^3\text{O}_2$ (links) und $^1\text{O}_2/^3\text{O}_2$ (rechts) im direkten Vergleich. Die FT-ICR-Massenspektren zeigen jeweils das Reaktionsprodukt Al_9^- bei $m/z = 242.9$ nach 100 s -400 s $^3\text{O}_2$ - bzw. $^1\text{O}_2/^3\text{O}_2$ -Exposition.

Bei der Erzeugung von 1O_2 durch eine Hochspannungsentladung konnte zunächst nicht ausgeschlossen werden, dass neben Singulett-Sauerstoff auch O-Atome und Ozon gebildet wurden. Wie sich jedoch gezeigt hat, verlaufen die Reaktionen dieser beiden Nebenprodukte mit Al_{13}^- ganz anders als die Reaktionen mit 1O_2 .

Die Reaktion von Al_{13}^- mit O-Atomen sollte zur Bildung von Al_{11}^- und Al_2O führen (Gleichung 9.8).



Da bei den Reaktionen von Al_{13}^- mit 1O_2 jedoch kein Al_{11}^- als Reaktionsprodukt detektiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass auch keine O-Atome entstanden sind, bzw. (falls doch) die ICR-Zelle nicht erreicht haben.

Das Reaktionsverhalten von Ozon (O_3) war nicht direkt vorhersehbar, sodass in einem gesonderten Experiment zunächst Ozon hergestellt wurde, um damit die Reaktivität von Al_{13}^- zu überprüfen.

9.3 Reaktionen mit Ozon

Vor den eigentlichen massenspektrometrischen Untersuchungen an den Aluminiumclustern musste Ozon hergestellt werden. Dazu wurde ein mit einem Kühlfinger ausgestatteter Reaktionskolben zunächst mit Sauerstoff befüllt (Volumen = 1 L, $p(O_2) = 100$ Torr). Mithilfe einer Hochspannungsentladung (erzeugt durch einen Bandgenerator) konnten im oberen Kolbenbereich Sauerstoffatome erzeugt werden, die mit O_2 zu O_3 weiterreagierten. In kurzer Zeit kondensierte das entstandene Ozon als dunkelblaue Flüssigkeit bei -178 °C im Kühlfinger (Abbildung 9.7). Bei etwa 1-2 cm Füllhöhe an flüssigem Ozon wurde die Reaktion unterbrochen und der Kolben evakuiert, um nicht verbrauchten Sauerstoff abzupumpen. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur stand O_3 für zahlreiche Experimente zur Verfügung und konnte aufgrund der geringen Zerfallsgeschwindigkeit auch an den folgenden Tagen noch verwendet werden.

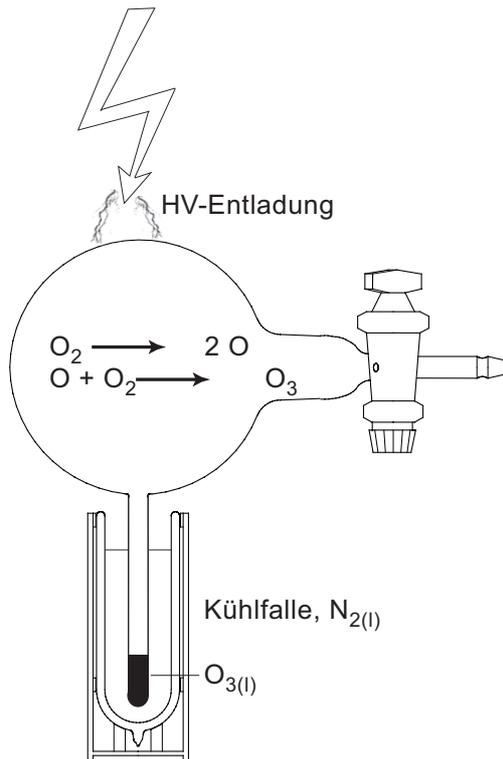


Abbildung 9.7: Versuchsaufbau zur Darstellung von Ozon. Mithilfe einer Hochspannungsentladung werden O-Atome erzeugt, welche mit O_2 zu O_3 weiterreagieren. Das entstandene Ozon kondensiert bei -178 °C im Kühlfinger.

Für die weiteren massenspektrometrischen Untersuchungen zur Reaktivität der Aluminiumcluster mit Ozon wurden massenselektierte Al_{13}^- -Cluster in der Pennigfalle gespeichert und bei $p(O_3) = 1.5 \cdot 10^{-8}$ mbar zur Reaktion gebracht. Dabei zeigte sich, dass Al_{13}^- spontan, d. h. ohne Aktivierung mit O_3 , reagiert und dabei Al_{11}^- und Al_9^- bildet (Abbildung 9.8). Aufgrund des Singulett-Grundzustands des Ozons war diese Reaktionsfreudigkeit nach den obigen Überlegungen keine Überraschung. Die Reaktionsprodukte Al_{11}^- und Al_9^- waren nicht unbedingt zu erwarten, offensichtlich hat folgende Reaktion stattgefunden (Gleichung 9.9):



Damit erhält man die gleichen Produkte wie bei den Reaktionen mit Chlor. Wie dort beschrieben, kann man eine Abschätzung der Langevin-Geschwindigkeitskonstante durchführen und kommt dabei zu dem Schluss, dass unter den Ultrahochvakuumbedingungen jeder Stoß eines Ozonmoleküls mit einem Al_{13}^- -Teilchen eine Reaktion nach sich zieht.

Weiterhin ist festzuhalten, dass die Reaktionen mit Cl_2 und O_3 bei vergleichbaren Reaktionsdrücken stattfanden und im Wesentlichen auch mit denselben Reaktionsgeschwindigkeiten abliefen.

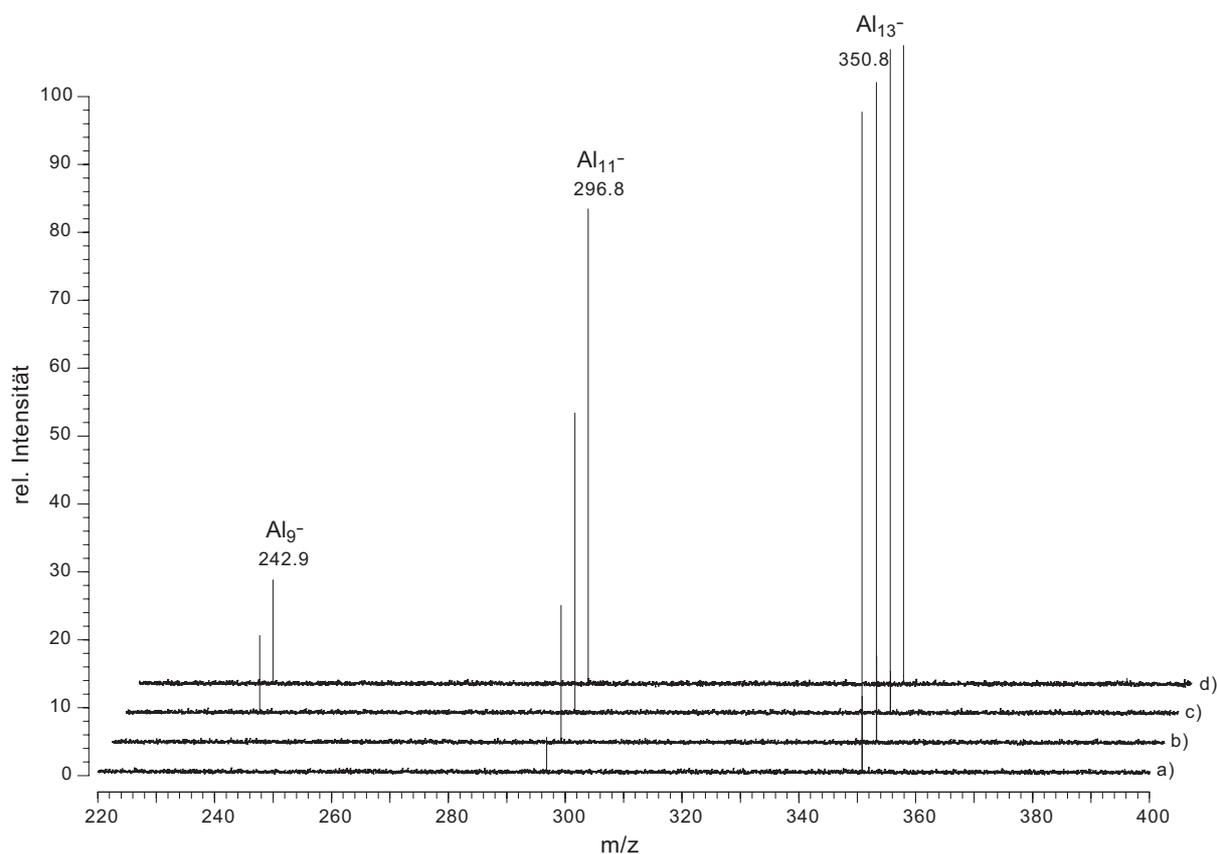


Abbildung 9.8: Die FT-ICR-Massenspektren zeigen die Konzentrationen der Reaktionsprodukte Al_{11}^- und Al_9^- , die aus der Reaktion von Al_{13}^- mit Ozon bei $p(O_3) = 1.5 \cdot 10^{-8}$ mbar hervorgegangen sind. (a) $t = 10$ s, (b) $t = 15$ s, (c) $t = 20$ s, (d) $t = 25$ s.

Die Reaktionen mit O_3 wurden hauptsächlich durchgeführt, um zu überprüfen, ob bei den Reaktionen von Al_{13}^- mit 1O_2 nicht unbeabsichtigt O_3 anwesend war und dadurch das Ergebnis verfälscht wurde. Da bei den Reaktionen von Al_{13}^- mit 1O_2 nur Al_9^- und kein Al_{11}^- detektiert werden konnte, kann dieser Einwand entkräftet werden. Die 1O_2 -Reaktionen liefen demnach wirklich so ab wie oben beschrieben.

9.4 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend vom *gerade/ungerade-Effekt*, der bei den Reaktionen von Al_n^- -Clustern mit O_2 beobachtet wurde, konnte gezeigt werden, dass dieser Befund in Verbindung mit den Spinzuständen der Reaktionsteilnehmer gebracht werden kann. Diese These konnte durch Variation der Spinzustände in jeweils einem der Reaktionspartner gestützt werden, indem Reaktionen von Al_nH^- mit $^3\text{O}_2$ und Reaktionen von Al_{13}^- mit $^1\text{O}_2$ durchgeführt wurden. Desweiteren wurden Reaktionen mit O_3 durchgeführt, um etwaige Bedenken zu den Reaktionen mit $^1\text{O}_2$ zu entkräften.

Von besonderer Bedeutung sind Reaktionen des Aluminium-Volumenmetalls mit Sauerstoff.^[163-167] Untersuchungen an der Al(111)-Oberfläche mithilfe von Rastertunnel-Methoden (STM, scanning tunneling microscopy) haben ungewöhnliche Effekte gezeigt: Die Anhaftwahrscheinlichkeit für O_2 ist mit 10^{-3} äußerst gering, wobei dieser Prozess stark von der Orientierung der Oberfläche abhängt.^[168] Dies ist insofern bemerkenswert, als z. B. die Anhaftwahrscheinlichkeit für NO mit 0.33 sehr viel größer ist.^[169] Bei der Reaktion mit O_2 beobachtet man überraschenderweise, dass O_2 auf einer Al(111)-Oberfläche dissoziiert und ein O-Atom abstrahiert wird. Behler et al. haben in diesem Zusammenhang die Rolle von Spinauswahlregeln mit DFT-Methoden genauer untersucht und sind zu dem Schluss gekommen, dass das abstrahierte O-Atom in einer Triplet-Spinkonfiguration vorliegen muss.^[165] Der Spin spielt also nicht nur bei den Reaktionen von molekularen Al_n^- -Clustern mit O_2 eine entscheidende Rolle. Die Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit NO sind in allen Fällen spinerlaubt, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird. Konsequenterweise verlaufen auch die Reaktionen von NO mit dem Volumenmetall auf einer Al(111)-Oberfläche etwa 100x schneller als die Reaktionen mit O_2 .^[167]

10 Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit Distickstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Spinzustand des Sauerstoffs einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der Aluminiumclusteranionen Al_n^- hat. Durch Experimente mit Triplett- und Singulett-Sauerstoff konnte dies bestätigt werden. Ein anderes System für derartige Untersuchungen stellen Reaktionen mit Stickstoffmonoxid (NO) dar, da aufgrund des Dublett-Grundzustands von 2NO keine Restriktionen in der Reaktivität der Al_n^- -Clusteranionen zu erwarten sind. Desweiteren sind auch Reaktionen mit Distickstoffmonoxid (N_2O) von Interesse, um eventuelle Analogien zu den Reaktionen mit Ozon aufzudecken.

In der Vergangenheit waren neben den reinen Aluminiumclustern Al_n^- auch Cluster mit Heteroatomen (wie zum Beispiel Al_nH^- und Al_nC^-) Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Das System Aluminium-Stickstoff bildet dabei keine Ausnahme und so wurden die Eigenschaften der Al_nN^- -Cluster bereits intensiv untersucht.^[170-174] Die Erzeugung der Al_nN^- -Cluster erfolgte dabei überwiegend aus Reaktionen der Al_n^- mit Stickstoff (N_2). Wang et al. haben überwiegend photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an $Al_nN_m^-$ -Clustern durchgeführt, während Castleman et al. die Reaktivität dieser Cluster mit Sauerstoff untersucht haben.

10.1 Reaktionen mit Distickstoffmonoxid (N_2O)

Ebenso wie Ozon verfügt Distickstoffmonoxid (N_2O) über einen Singulett-Grundzustand. Aus den obigen Überlegungen heraus sollten die Al_n^- -Cluster daher spontan, d. h. ohne Aktivierungsbarriere mit N_2O reagieren. Tatsächlich wurde festgestellt, dass die Al_n^- ausnahmslos mit N_2O reagieren (Abbildung 10.1).

10.1.1 Vergleich der Reaktivität der Al_n^- mit O_3 und N_2O

Wie man dem Zeitprofil in Abbildung 10.1 entnehmen kann, reagieren sämtliche Al_n^- -Cluster mit N_2O , d. h. man beobachtet keine Selektivität der Al_g^- oder Al_u^- gegenüber N_2O . Der Vergleich von Abbildung 10.1a und Abbildung 10.1d zeigt, dass sich die Intensitäten der Signale innerhalb von 50 s in etwa halbieren. Aus mechanistischer Sicht verlaufen die

Reaktionen mit N_2O ähnlich wie die Reaktionen mit O_3 , d. h. es konnte gezeigt werden, dass die Al_n^- -Cluster zu Al_{n-2}^- -Clustern abgebaut werden (Gleichung 10.1). Im Unterschied zu den Reaktionen mit Ozon verlaufen die Reaktionen mit N_2O allerdings wesentlich langsamer.

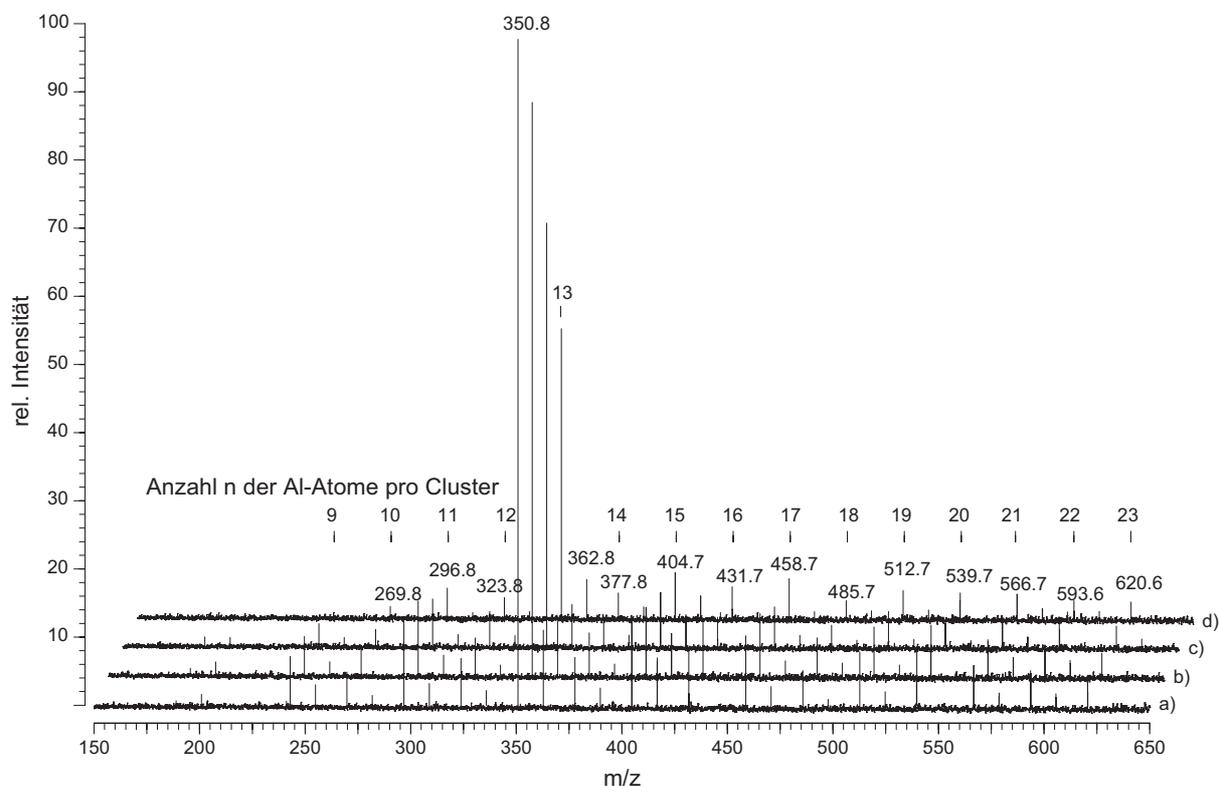


Abbildung 10.1: Typisches FT-ICR-Massenspektrum. Nach der Erzeugung der Al_n^- durch Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 wurden diese einer N_2O -Atmosphäre bei $2 \cdot 10^{-8}$ mbar für a) 15 s, b) 30 s, c) 45 s, d) 60 s ausgesetzt.



An dieser Stelle muss eingeräumt werden, dass Gleichung 10.1 aus den Ergebnissen zu den Reaktionen mit Sauerstoff abgeleitet wurde. Da Al_{n-2}^- (neben Al_n^-) die einzige Messgröße war, kann nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass möglicherweise auch andere Produkte als Al_2O und N_2 entstanden sind. Hunt et al. haben sich intensiv mit dem Reaktionsverhalten von N_2O auf einer Aluminiumoberfläche beschäftigt und kamen zu dem Schluss, dass dabei ausschließlich $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gebildet wurde.^[175] (Da unter Normaldruck gearbeitet wurde, ist plausibel, dass kein subvalentes Al_2O nachgewiesen werden konnte.) Entscheidend ist, dass keine Hinweise auf Aluminiumnitrid oder stickstoffhaltige Aluminiumverbindungen gefunden wurden, und sehr wahrscheinlich Stickstoff als Nebenprodukt freigesetzt wurde. Aus diesen Befunden heraus sollten die Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit N_2O tatsächlich gemäß Gleichung 10.1 verlaufen. Für eingehendere Betrachtungen wären

quantenchemische Rechnungen und kinetische Modelle notwendig. Weitere Untersuchungen an diesem System sind daher Gegenstand aktueller Experimente.

10.2 Reaktionen mit Stickstoffmonoxid (NO)

Obwohl in der Vergangenheit bereits Reaktionen der Al_n^- -Clusteranionen mit allen denkbaren Reaktionspartnern durchgeführt wurden, unter anderem auch mit N_2 und N_2O , gibt es keine Berichte zu Reaktionen von Al_n^- -Clustern mit NO. Demgegenüber gibt es Untersuchungen zur Reaktivität von NO und O_2 an einer Al(111)-Oberfläche, bei denen mithilfe von Rastertunnel-Methoden (STM, scanning tunneling microscopy) festgestellt wurde, dass NO ca. 100x schneller reagiert als O_2 .^[168] Im Folgenden soll geklärt werden, inwieweit dieser Effekt auch bei Reaktionen der Al_n^- auftritt.

Zunächst wurden Al_n^- -Clusteranionen einer NO-Atmosphäre bei $p(NO) = 1.8 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Abbildung 10.3 zeigt die Produkte nach 10 s Reaktionszeit. Zunächst fällt auf, dass viele Al_n^- abgebaut wurden, insbesondere die Al_g^- -Cluster (also die Al_n^- -Cluster mit geradzahligem n). Weiterhin sieht man im direkten Vergleich von Abbildung 10.2 und Abbildung 10.3, dass neue Signale entstanden sind, die den Clustern der Zusammensetzung Al_nN^- zugeordnet werden können ($n = 2, 3, 7, 8, 9$ usw.). Neben den resultierenden Al_nN^- konnten keine weiteren Reaktionsprodukte detektiert werden (abgesehen von den Al_{n-x}^- durch Clusterabbau), insbesondere konnten keine sauerstofftragenden Cluster nachgewiesen werden, wie beispielsweise Al_nO^- .

Um zu klären, wie der Clusterabbau erfolgt und auf welchem Wege Al_nN^- gebildet wird, wurden Reaktionen an massenselektierten Al_{16}^- -Clustern mit NO durchgeführt (Abbildung 10.4).

Aus diesem Experiment geht hervor, dass bei der Reaktion von Al_{16}^- mit NO zunächst $Al_{14}N^-$ gebildet wird, welches anschließend zu Al_{11}^- weiterreagiert (Gleichung 10.2).



Gleichung 10.2 bestätigt die Vermutung, dass Al_nN^- aus der Reaktion eines Al_{n+2}^- mit NO hervorgegangen ist (unter Eliminierung von Al_2O).

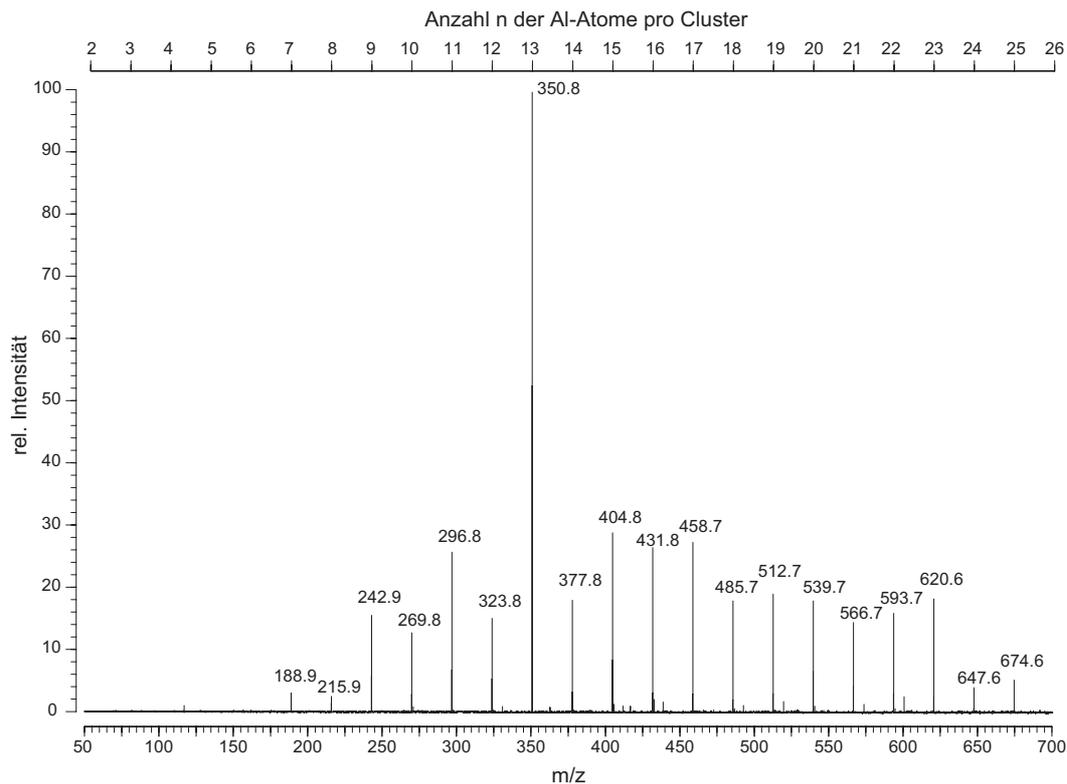


Abbildung 10.2: Das FT-ICR-Massenspektrum zeigt die Verteilung der Al_n^- -Cluster nach Laser-Desorption/Ionisation von $LiAlH_4$.

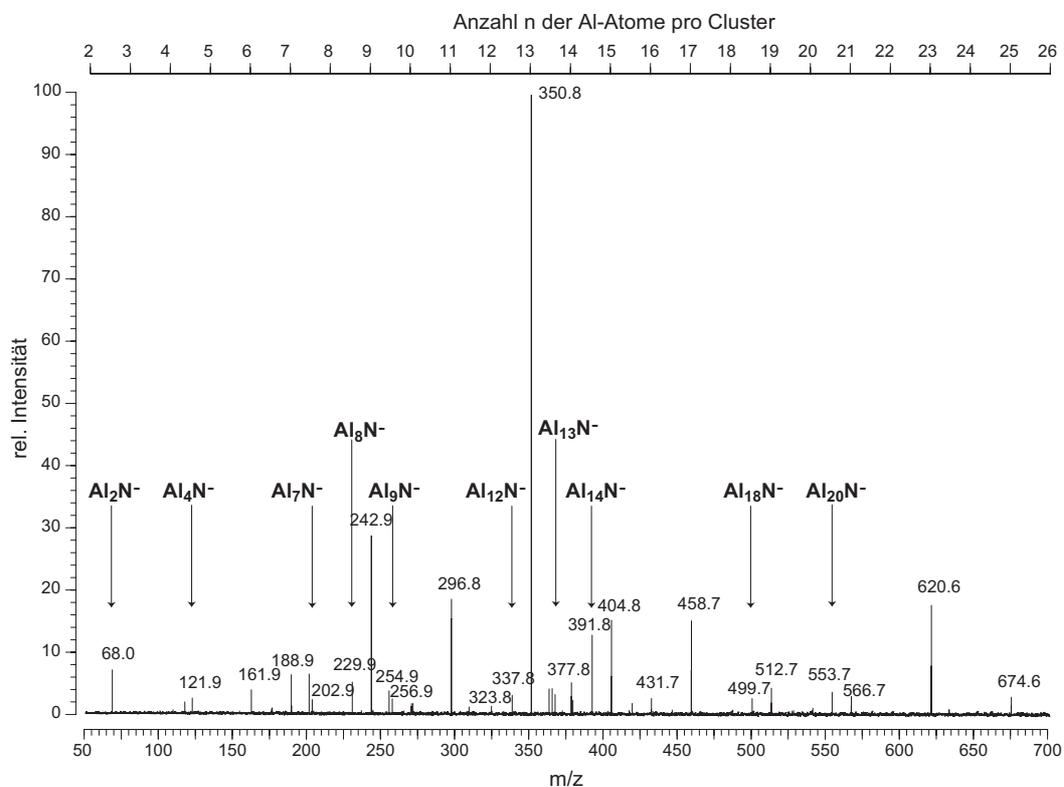


Abbildung 10.3: Das FT-ICR-Massenspektrum zeigt die Reaktionsprodukte nach 10 s NO-Exposition ($p(NO) = 1.8 \cdot 10^{-8}$ mbar), ausgehend von der Al_n^- -Clusterverteilung in Abbildung 10.2.

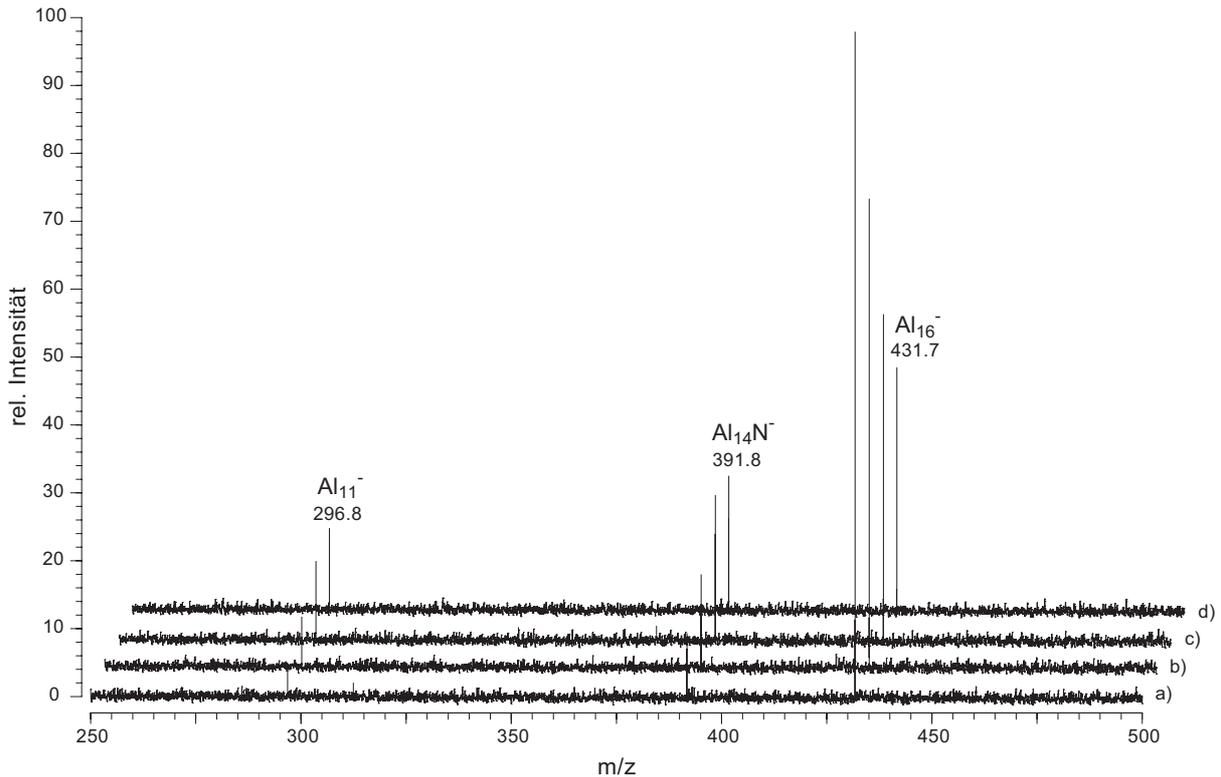


Abbildung 10.4: Das FT-ICR-Massenspektrum zeigt die Reaktion eines massenselektierten Al_{16}^- -Clusters mit NO, ($p(\text{NO}) = 1.8 \cdot 10^{-8}$ mbar). Unter Abspaltung von Al_2O wird zunächst Al_{14}N^- gebildet, welches anschließend unter Al_3N -Eliminierung zu Al_{11}^- weiterreagiert. Dauer der NO-Exposition: a) $t = 5$ s, b) $t = 8$ s, c) $t = 11$ s, d) $t = 14$ s.

NO und O_2 liegen in unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen vor, ^2NO besitzt einen Dublett-Grundzustand, während $^3\text{O}_2$ über einen Triplet-Grundzustand verfügt. Bei den Reaktionen mit den Al_n^- -Clusteranionen sollte sich dieser Unterschied bemerkbar machen, denn die Reaktionen der Al_n^- mit NO sollten alle spinerlaubt sein. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Al_g^- und Al_u^- jeweils unter Spinerhaltung zu den Produkten reagieren (Gleichung 10.3, Gleichung 10.4).



Aus diesen Befunden heraus ist keine Aktivierungsbarriere bei den Reaktionen der Al_u^- mit NO zu erwarten, im Gegensatz zu den Reaktionen mit 3O_2 (vgl. letztes Kapitel). Tatsächlich wurde jedoch festgestellt, dass nach 10 s noch deutlich mehr Al_u^- als Al_g^- vorhanden waren (vgl. Abbildung 10.3). Eine mögliche Erklärung wäre, dass das verwendete NO mit O_2 verunreinigt war und diesen Effekt verursacht hat. Für diese These spricht, dass sowohl Al_gN^- als auch Al_uN^- gebildet wurden und diese vergleichbar intensive Signale zeigten. Falls es tatsächlich eine bevorzugte Reaktion der Al_g^- mit NO zu $Al_{g-2}N^-$ gegeben hätte, so wäre zu erwarten gewesen, dass man nach der Interaktion mit NO ausschließlich die geradzahlig Reaktionsprodukte $Al_{g-2}N^-$ vorgefunden hätte. Da die Al_u^- viel unreaktiver hätten sein sollen, hätte man keine $Al_{u-2}N^-$ -Cluster erwartet; tatsächlich wurden jedoch die Reaktionsprodukte Al_7N^- , Al_9N^- und $Al_{13}N^-$ mit ähnlich intensiven Signalen wie die geradzahlig $Al_{g-2}N^-$ detektiert.

Vergleicht man die Reaktionsgeschwindigkeiten der Al_n^- -Cluster mit 2NO und 3O_2 , so stellt man fest, dass die Reaktionen der Al_g^- mit 3O_2 ungefähr genauso schnell erfolgen wie die Reaktionen der Al_g^- (und Al_u^-) mit 2NO . Eine weitere Bestätigung für diesen Befund liefern vergleichende Experimente mit Reaktionen der Al_n^- und der Al_nH^- mit NO (vgl. Reaktionen mit O_2 , Kapitel 8).

10.2.1 Reaktionen der Al_nH^- mit NO

Nach den obigen Befunden sollte NO keinen Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten mit den Al_g^- und den Al_u^- zeigen, obgleich in Abbildung 10.3 zu erkennen ist, dass vermehrt Al_g^- abgebaut wurde. Diese Tatsache wurde mit eventuellen Verunreinigungen mit O_2 begründet (s. o.). Um zu zeigen, dass NO keine Präferenz gegenüber Clustern im Singulett- oder Dublettzustand zeigt, wurden Reaktionen der Al_n^-/Al_nH^- mit NO durchgeführt. In Abbildung 10.5 ist deutlich zu erkennen, dass nach 10 s Reaktionszeit die Al_n^-/Al_nH^- -Cluster gleich schnell abgebaut wurden, im Gegensatz zu den Reaktionen mit O_2 (vgl. Abbildung 8.4).

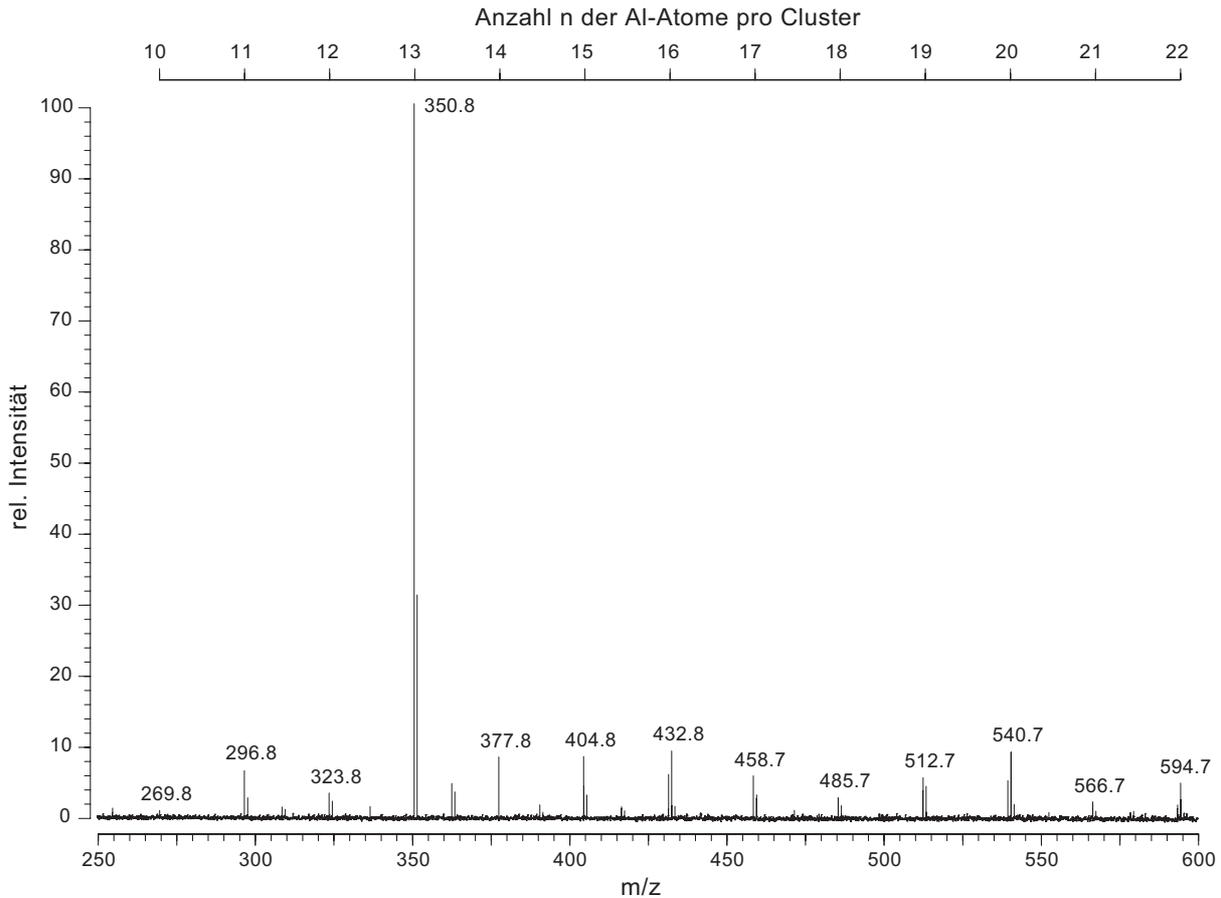


Abbildung 10.5: Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 und Verwendung von H_2 als Trägergas zur Erzeugung der Al_nH^- : nach 10 s Reaktionszeit mit NO bei einem Druck von $1.8 \cdot 10^{-8}$ mbar wurden die Al_n^- und Al_nH^- gleichermaßen abgebaut vgl. Abbildung 9.4.

10.2.2 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Al_n^- -Cluster mit N_2O ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen wie mit O_3 , allerdings mit etwas langsameren Reaktionsgeschwindigkeiten. Hettich berichtete 1989, dass er keine Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit N_2O in seinen Untersuchungen beobachtet hat; eigene Untersuchungen mit N_2O waren dagegen erfolgreich.^[120]

Desweiteren wurden erstmalig Reaktionen mit NO durchgeführt, bei denen der schrittweise Abbau über $\text{Al}_{n-2}\text{N}^-$ -Intermediate und anschließender Al_3N -Eliminierung verfolgt werden konnte.

Eingangs wurde über Reaktionen an einer $\text{Al}(111)$ -Oberfläche berichtet, bei denen festgestellt wurde, dass NO etwa 100x schneller reagiert als O_2 .^[168] Die eigenen Untersuchungen an den Al_n^- -Clustern haben gezeigt, dass die Al_n^- keinen Unterschied in den Reaktions-

geschwindigkeiten mit O_2 und NO zeigen, während die Al_n^- deutlich langsamer mit 3O_2 reagieren. Dies konnte auch durch Reaktionen von Al_n^-/Al_nH^- mit NO bestätigt werden.

Für zukünftige Untersuchungen wäre eventuell von Interesse, wie subvalentes Al_3N zu Aluminiumnitrid (AlN) weiterreagiert. AlN wird großtechnisch aus Aluminium und Ammoniak (NH_3) hergestellt, daher wären Reaktionen von Al_n -Clustern mit NH_3 sicherlich geeignet, um Elementarschritte bei der Bildung von AlN aufzuklären.

11 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Untersuchungen zur Reaktivität von verschiedenen Metallatomclustern in der Gasphase durchgeführt. FT-ICR-massenspektrometrische Untersuchungen sind hierzu besonders prädestiniert, da die Massenselektion sowie die Ionenspeicherung sich vergleichsweise einfach gestalten und die UHV-Bedingungen eine ideale Voraussetzung für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen darstellen. Darüber hinaus ist die Kombination mit Elektrospray- und Laserdesorptions-Ionenquellen möglich.

Zunächst sollten luft- und feuchtigkeitsempfindliche Cluster aus methanolhaltigen Lösungen untersucht werden. Um diesen anspruchsvollen Verbindungen gerecht zu werden, musste die ursprüngliche Elektrospray-Ionenquelle (ESI) derart umgebaut werden, dass sie unter inerten Bedingungen betrieben werden konnte. Die Funktionsfähigkeit dieser modifizierten Ionenquelle wurde anhand von Untersuchungen an $C@W_6Cl_{17}^-$ -Clustern demonstriert. Durch stoßinduzierte Dissoziationsexperimente (SORI-CAD) konnte dabei ein Abbauweg unter Abspaltung von WCl_4 und WCl_3 aufgezeigt werden, der im Sinne einer Retrosynthese möglicherweise auch bei der Clusterbildung durchlaufen wird.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen Untersuchungen an „nackten“ Aluminiumclusteranionen (Al_n^-) in der Gasphase. Unter Verwendung der kommerziellen *Ionspec*-MALDI-Ionenquelle wurde mit der Laser-Desorption/Ionisation (LDI) von Lithiumaluminiumhydrid ($LiAlH_4$) eine neue und zuverlässige Methode zur Erzeugung von Al_n^- -Clusterionen etabliert. An den massenselektierten Al_n^- -Clustern wurden verschiedene Oxidationsreaktionen mit Chlor, Chlorwasserstoff, Iodwasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Distickstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid durchgeführt. Unter Ultrahochvakuumbedingungen betrug der Reaktionsdruck typischerweise 10^{-8} mbar (bei sämtlichen Experimenten), sodass die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr stark verlangsamt waren. Auf diese Weise konnten erstmals viele Einzelschritte bei Clusterabbaureaktionen sichtbar gemacht werden. Neben diesen qualitativen Aspekten konnten die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktionen des Al_{13}^- -Clusters mit Chlor und Iodwasserstoff erstmals quantifiziert werden. Desweiteren konnte demonstriert werden, dass der Al_{13}^- -Cluster als molekulare Modellverbindung für das Aluminium-Volumenmetall angesehen werden kann, da in diesem speziellen Fall die Topologie der Al-Atome und die thermodynamischen Größen bei o. g. Reaktionen von Cluster und Metall sehr ähnlich sind. Aus den massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben sich erstmals Einblicke in die Komplexität von Primärschritten bei Prozessen, wie sie wahrscheinlich auch bei der Verbrennung von Aluminium mit Chlor- oder Chlorwasserstoff stattfinden.

In der Vergangenheit wurden Reaktionen von Aluminiumclustern mit Sauerstoff schon mehrfach untersucht. Dabei wurde ein sogenannter *gerade/ungerade-Effekt* festgestellt, der besagt, dass die offenschaligen Al_n^- -Clusteranionen signifikant schneller mit O_2 reagieren als

diejenigen mit einer abgeschlossenen Elektronenschale. Eigene Überlegungen haben gezeigt, dass dieser Effekt in Zusammenhang mit den Spinzuständen der Reaktionspartner steht. Diese These basiert auf dem Prinzip der Spinerhaltung, da die Al_n^- -Cluster mit abgeschlossener Elektronenschale mit Triplett-Sauerstoff (3O_2) nur dann zu den Clusterabbauprodukten (im Singulettzustand) reagieren können, wenn zuvor ein Triplett-Singulett-Übergang in einem der Zwischenprodukte erfolgt ist. Bei den Reaktionen der offenschaligen Al_n^- -Clustern mit 3O_2 sind dagegen alle Reaktionsschritte spinerlaubt. Um diese Hypothese experimentell zu überprüfen, wurden zwei verschiedene Strategien angewendet, bei denen die Spinzustände beider Substrate manipuliert wurden: Zunächst wurden aus Al_n^- -Clustern durch Reaktion mit Wasserstoff Al_nH^- -Cluster erzeugt und mit 3O_2 zur Reaktion gebracht. Al_nH^- -Cluster unterschieden sich in ihrer Reaktivität erwartungsgemäß von den Al_n^- -Clustern (mit identischem n), da durch das zusätzliche H-Atom offenschalige Al_n^- -Cluster zu Clusterverbindungen mit abgeschlossener Elektronenschale wurden (und umgekehrt). In einem zweiten Experiment wurden Reaktionen mit Singulett-Sauerstoff (1O_2) durchgeführt, da nach obigen Überlegungen sämtliche Reaktionen der Al_n^- -Cluster mit 1O_2 spinerlaubt sind. Am Beispiel von massenselektierten Al_{13}^- -Clustern konnte gezeigt werden, dass mit einem $^1O_2/^3O_2$ -Gasgemisch eine spontane Reaktion einsetzt, während mit reinem 3O_2 kaum Reaktionsprodukte beobachtet werden. Um auszuschließen, dass die beobachteten Effekte durch Reaktionen mit sekundär erzeugten Sauerstoffatomen oder mit Ozon verursacht wurden, wurden weitergehende Überlegungen angestellt bzw. Reaktionen mit Ozon durchgeführt. Weitere Untersuchungen durch Reaktionen von Al_n^- -Clustern mit N_2O und NO bestätigten sämtliche Beobachtungen und zeichneten ein geschlossenes Bild.

A Anhang

Typische FT-ICR-MS-Parameter

Beispiel: Elektrosprayionisation einer Lösung von $C@W_6Cl_{17}^-$, Anionen

Experiment Setup Summary

Setup File:
RB20031117_Schering_A024_ISOSORI_ESI.trans

Time Printed: 13-MAR-2007 15:44:09

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: 400.000 ms

Width: 106.000 ms

Frequency: 1478.000 kHz

Amplitude: 75.000 Volts (b-p)

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: 2037.072 ms

Width: 2000.000 ms

m/z: 1718.000

Offset Freq.: 250 Hz

Amplitude: 7.300 Volts (b-p)

Event [02]: 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: 4525.000 ms

Width: 4.000 ms

Starting m/z: 100.000

Ending m/z: 2000.000

Amplitude: 120.000 Volts (b-p)

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: 1756.000 ms

Width: 131.072 ms

Amplitude: 90.000 Volts (b-p)

DAC Rate: 4000000 Hz

Sample Points: 524288

Filter Setting: 5

Waveform Description...

Add Power m/z: 100.000 to 2000.000 @ 100%

Remove Power m/z: 1718.000 ± 30.000

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: 350.000 ms

Width: 170.000 ms

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: 2037.072 ms

Width: 20.000 ms

Inner Trapping Rings

Event [00]: DAC Init to -0.510 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

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 beginning of the Quad. Trapping [03] event.

Delta Delay: 0.000 ms

Absolute Delay: 4100.000 ms

Width: 400.000 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: 498.000 ms

Width: 3.600 ms

Event [03]: DAC Ramp to -0.500 V

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

Delta Delay: 3600.000 ms

Absolute Delay: 4100.000 ms

Width: 400.000 ms

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: 500.000 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: 500.000 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: 550.000 ms

Shutter Potential

Event [00]: DAC Init to 25.000 V

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 [02] (RF Sweep)

Detect: m/z 100.000 to 2000.000

Start Time: 4533.096 ms

Acquisition Time: 524.288 ms

ADC Rate: 4000000 Hz

Transient Points: 2097152

ADC Gain: 1

Experiment Timeline Summary

Setup File:
RB20031117_Schering_A024_ISOSORI_ESI.trans

Initialize DAC Channels

- Init: Inner Rings [00] (DAC Init to -0.510 V)
- Init: Fil. Trapping [00] (DAC Init to -20.000 V)
- Init: Quad. Trapping [00] (DAC Init to -20.000)
- Init: Elec. Energy [00] (DAC Init to 0.000 V)
- Init: Capillary Exit [00] (DAC Init to -140.000 V)
- Init: Skimmer Volts [00] (DAC Init to -20.000 V)
- Init: Hexapole Offs [00] (DAC Init to -1.000 V)
- Init: Hexapole Exit [00] (DAC Init to -20.000 V)
- Init: Interlock [00] (DAC Init to 60.000 V)
- Init: Shutter Volts [00] (DAC Init to 25.000 V)
- Init: Quad Offset [00] (DAC Init to 30.000 V)
- Init: Capillary HV [00] (DAC Init to 3800.000 V)
- Init: End Plate HV [00] (DAC Init to 3600.000 V)
- Init: Pos/Neg Ions [00] (DAC Init to 0.000 V)

Time = -5.000 ms

Begin: Inner Rings [01] (Pulse DAC -0.510 V to 9.000 V)

Begin: Fil. Trapping [01] (Pulse DAC -20.000 V to -30.000 V)

Begin: Quad. Trapping [01] (Pulse DAC -20.000 V to 30.000 V)

Time = -3.000 ms

End: Fil. Trapping [01] (End Pulse. Voltage now = -20.000 V)

End: Quad. Trapping [01] (End Pulse. Voltage now = -20.000 V)

Time = 0.000 ms

End: Inner Rings [01] (End Pulse. Voltage now = -0.510 V)

Begin: Hexapole Offs [01] (Pulse DAC -1.000 V to 3.000 V)

Time = 400.000 ms

Begin: Synthesizer [00] (Assert Quad RF Burst, 1478000 Hz)

Time = 498.000 ms

Begin: Quad. Trapping [02] (Pulse DAC -20.000 V to 0.000 V)

Time = 500.000 ms

End: Hexapole Offs [01] (End Pulse. Voltage now = -1.000 V)

Step: Hexapole Exit [01] (Step DAC -20.000 V to 1.000 V)

Time = 501.600 ms

End: Quad. Trapping [02] (End Pulse. Voltage now = -20.000 V)

Time = 506.000 ms

End: Synthesizer [00] (Turn off Quad RF Burst)

Time = 550.000 ms

Step: Interlock [01] (Step DAC 60.000 V to 0.000 V)

Time = 1756.000 ms

Begin: Arb. Waveform [00] (Begin Arbitrary Waveform Event)

Time = 1887.072 ms

End: Arb. Waveform [00] (End of Arbitrary Waveform)

Time = 2037.072 ms

Begin: Synthesizer [01] (Assert SORI RF Burst, m/z 1718.000)

Time = 4037.072 ms

End: Synthesizer [01] (End of SORI RF Burst)

Time = 4100.000 ms

Begin: Fil. Trapping [02] (Begin Ramp -20.000 V to -0.500 V)

Begin: Quad. Trapping [03] (Begin Ramp -20.000 V to -0.500 V)

Time = 4500.000 ms

End: Fil. Trapping [02] (End Ramp. Voltage now = -0.500 V)

End: Quad. Trapping [03] (End Ramp. Voltage now = -0.500 V)

Time = 4525.000 ms

Begin: Synthesizer [02] (Begin RF Sweep, m/z 100.000-2000.000)

Time = 4529.000 ms

End: Synthesizer [02] (End of RF Sweep)

Time = 4533.096 ms

Begin: Signal Acquisition (2097152 points @ 4000.0000 kHz)

Time = 5057.384 ms

End: Signal Acquisition Completed

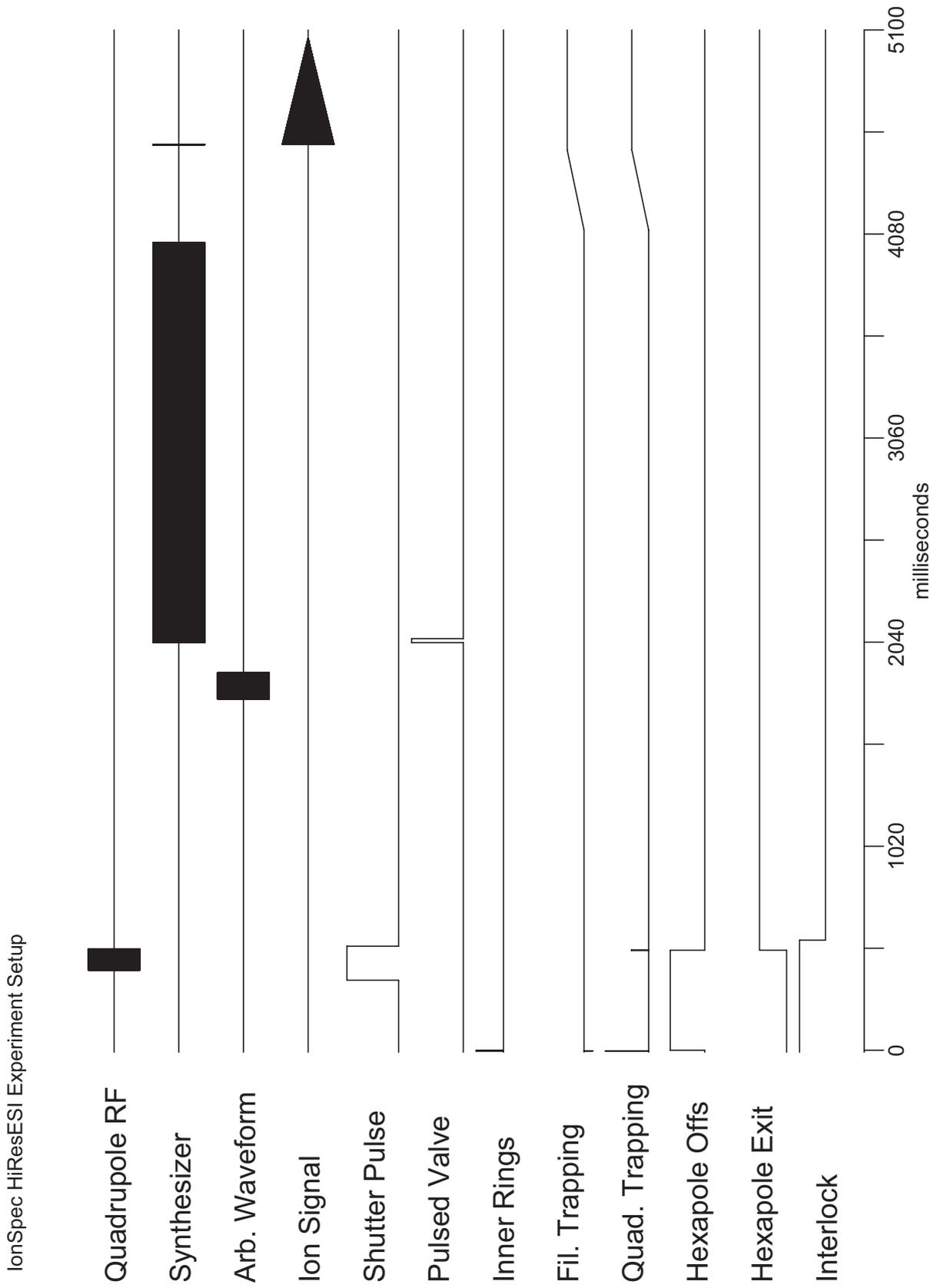


Abbildung A.1: Typisches Zeitprofil für die Aufnahme eines ESI-Massenspektrums

Beispiel: Laser-Desorption/Ionisation von LiAlH_4 zur Erzeugung von Al_n^- -Anionen

Experiment Setup Summary

Setup File: RB20061208_0001_MALDI.trans

Synthesizer Trigger

Event [00]: Quad RF Burst

Delay: 70.000 ms

Width: 70.000 ms

Frequency: 1476.000 kHz

Amplitude: 200.000 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: 0.000 ms

Absolute Delay: 5400.000 ms

Width: 4.000 ms

Starting m/z: 20.000

Ending m/z: 2000.000

Amplitude: 120.000 Volts (b-p)

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

Pulsed Valve

Event [00]: TTL Pulse

Delay: 100.000 ms

Width: 4.000 ms

Inner Trapping Rings

Event [00]: DAC Init to -2.000 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

Event [01]: DAC Pulse to -30.000 V

Delay: -5.000 ms

Width: 1.000 ms

Event [02]: DAC Ramp to -0.500 V

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

Delta Delay: 0.000 ms

Absolute Delay: 5000.000 ms

Width: 400.000 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: 1.000 ms

Event [02]: DAC Pulse to 0.000 V

Delay: 98.000 ms

Width: 2.383 ms

Event [03]: DAC Ramp to -0.500 V

Delay: 5000.000 ms

Width: 400.000 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

Extractor Plate

Event [00]: DAC Init to 100.000 V

Quadrupole Offset

Event [00]: DAC Init to 30.000 V

Detection Event

Direct Mode (Broadband) Detection

Excitation Event: Synthesizer [01] (RF Sweep)

Detect: m/z 30.000 to 700.000

Start Time: 5408.096 ms

Acquisition Time: 131.072 ms

ADC Rate: 16000000 Hz

Transient Points: 2097152

ADC Gain: 1

Experiment Timeline Summary

Setup File: RB20061208_0001_MALDI.trans

Initialize DAC Channels

Init: Inner Rings [00] (DAC Init to -2.000 V)

Init: Fil. Trapping [00] (DAC Init to -20.000 V)

Init: Quad. Trapping [00] (DAC Init to -20.000 V)

Init: Elec. Energy [00] (DAC Init to 2.000 V)

Init: Left [00] (DAC Init to -100.000 V)

Init: Right [00] (DAC Init to -100.000 V)

Init: Extractor [00] (DAC Init to 100.000 V)	
Init: Quad Offset [00] (DAC Init to 30.000 V)	
Time = -5.000 ms	
Begin: Inner Rings [01] (Pulse DAC -2.000 V to 9.000 V)	
Begin: Fil. Trapping [01] (Pulse DAC -20.000 V to -30.000 V)	
Begin: Quad. Trapping [01] (Pulse DAC -20.000 V to 30.000 V)	
Time = -4.000 ms	
End: Fil. Trapping [01] (End Pulse. Voltage now = -20.000 V)	
End: Quad. Trapping [01] (End Pulse. Voltage now = -20.000 V)	
Time = 0.000 ms	
Begin: Laser Pulse [00] (Assert TTL Pulse)	
End: Inner Rings [01] (End Pulse. Voltage now = -2.000 V)	
Time = 1.000 ms	
End: Laser Pulse [00] (Release TTL Pulse)	
Time = 70.000 ms	
Begin: Synthesizer [00] (Assert Quad RF Burst, 1476000 Hz)	
Time = 98.000 ms	
Begin: Quad. Trapping [02] (Pulse DAC -20.000 V to 0.000 V)	
Time = 100.000 ms	
Begin: Laser Pulse [01] (Assert TTL Pulse)	
Time = 100.383 ms	
End: Quad. Trapping [02] (End Pulse. Voltage now = -20.000 V)	
Time = 101.000 ms	
End: Laser Pulse [01] (Release TTL Pulse)	
Time = 140.000 ms	
End: Synthesizer [00] (Turn off Quad RF Burst)	
Time = 5000.000 ms	
Begin: Fil. Trapping [02] (Begin Ramp -20.000 V to -0.500 V)	
Begin: Quad. Trapping [03] (Begin Ramp -20.000 V to -0.500 V)	
Time = 5400.000 ms	
Begin: Synthesizer [01] (Begin RF Sweep, m/z 20.000-2000.000)	
End: Fil. Trapping [02] (End Ramp. Voltage now = -0.500 V)	
End: Quad. Trapping [03] (End Ramp. Voltage now = -0.500 V)	
Time = 5404.000 ms	
End: Synthesizer [01] (End of RF Sweep)	
Time = 5408.096 ms	
Begin: Signal Acquisition (2097152 points @ 16000.0000 kHz)	
Time = 5539.168 ms	
End: Signal Acquisition Completed	

IonSpec HiResMALDI Experiment Setup

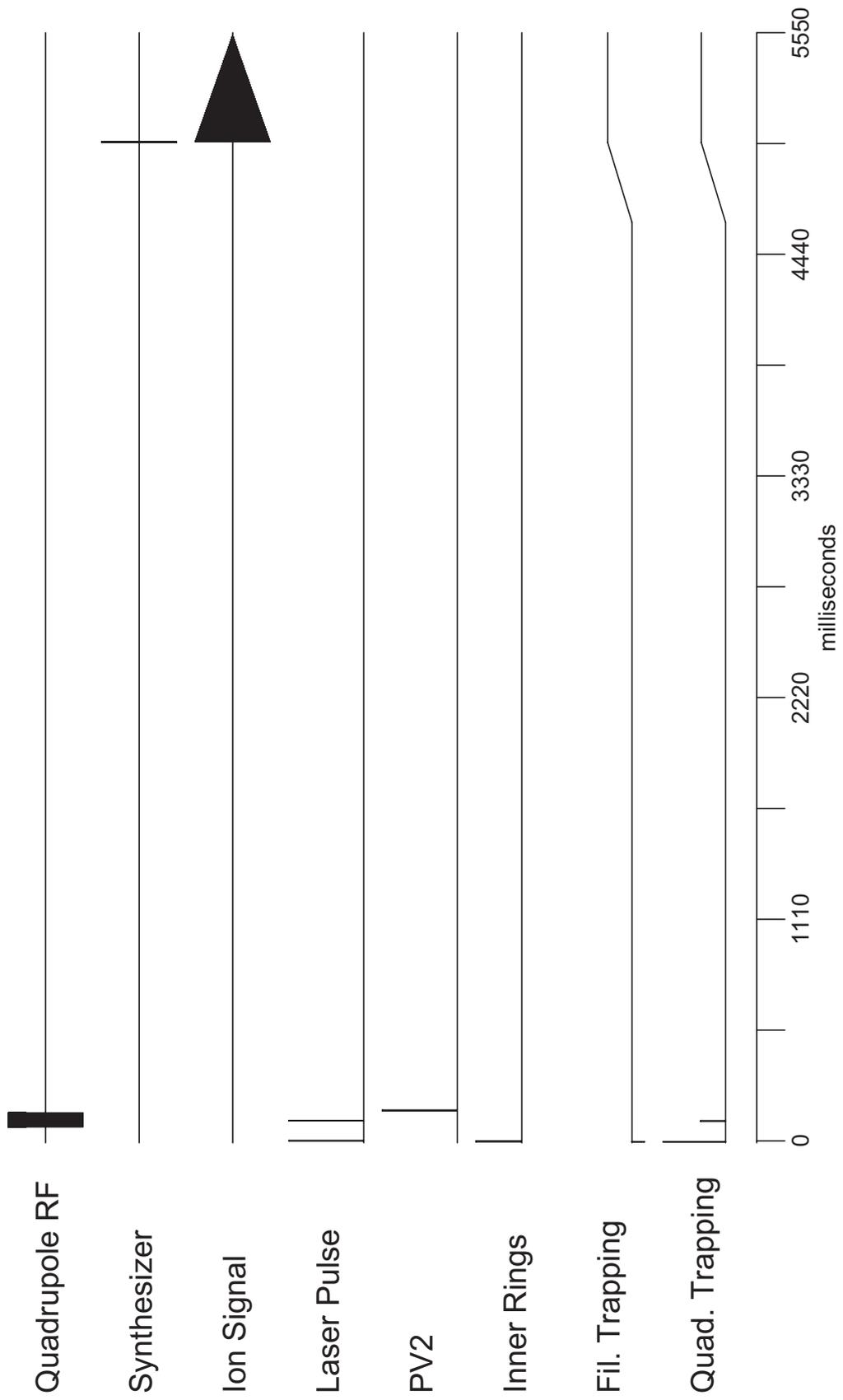


Abbildung A.2: Typisches Zeitprofil für die Aufnahme eines MALDI-Massenspektrums.

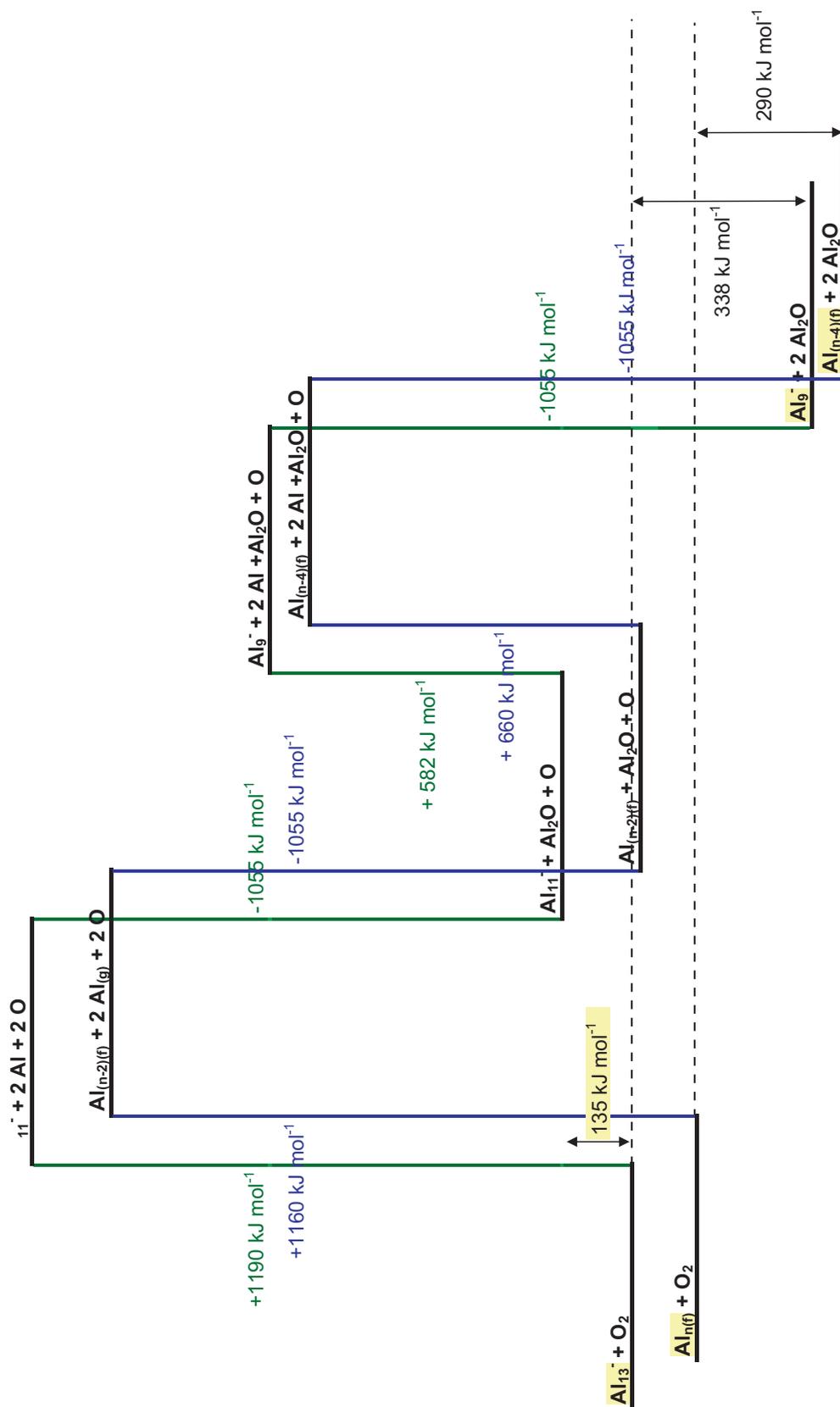


Abbildung A.3: Energiediagramm für die hypothetischen Zwischenschritte bei der Reaktion von Al_{13}^- bzw. von festem Aluminium mit O_2 im Sinne eines Kreisprozesses.

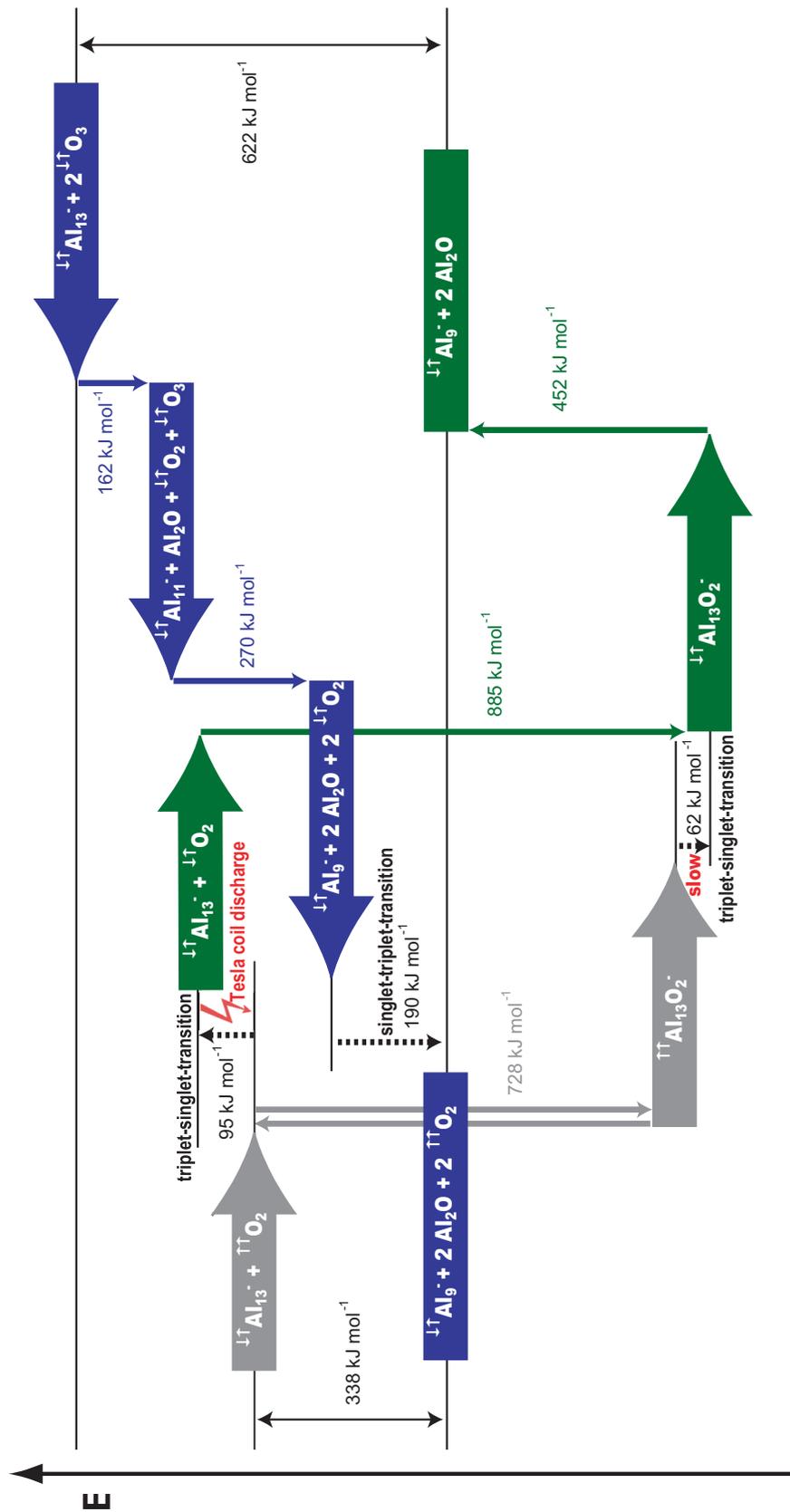


Abbildung A.4: Energiediagramm für die hypothetischen Zwischenschritte bei der Reaktion von Al_{13}^- mit O_2 bzw. mit O_3 .

B Literatur

- [1] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, 147, 145-181.
- [2] F. A. Cotton, *Inorg. Chem* **1964**, 3, 1217.
- [3] F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 20, 397.
- [4] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 3138, 2926.
- [5] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9178-9181.
- [6] M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Physics Letters A* **1986**, 113A, 420-424.
- [7] T. H. Upton, *Journal of Chemical Physics* **1987**, 86, 7054-7064.
- [8] L. G. M. Pettersson, C. W. Bauschlicher, Jr., T. Halicioglu, *Journal of Chemical Physics* **1987**, 87, 2205-2213.
- [9] H. P. Cheng, R. S. Berry, R. L. Whetten, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1991**, 43, 10647-10653.
- [10] J. Y. Yi, D. J. Oh, J. Bernholc, *Physical Review Letters* **1991**, 67, 1594-1597.
- [11] R. O. Jones, *Journal of Chemical Physics* **1993**, 99, 1194-1206.
- [12] J. Akola, H. Hakkinen, M. Manninen, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, 58, 3601-3604.
- [13] R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, 1, 13-21.
- [14] L. Hanley, S. A. Ruatta, S. L. Anderson, *Journal of Chemical Physics* **1987**, 87, 260-268.
- [15] M. F. Jarrold, J. E. Bower, J. S. Kraus, *Journal of Chemical Physics* **1987**, 86, 3876-3885.
- [16] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, A. Kaldor, *Journal of Chemical Physics* **1986**, 84, 4651-4656.
- [17] R. E. Leuchtner, A. C. Harms, A. W. Castleman, Jr., *Journal of Chemical Physics* **1989**, 91, 2753-2754.
- [18] K. E. Schriver, J. L. Persson, E. C. Honea, R. L. Whetten, *Physical Review Letters* **1990**, 64, 2539-2542.
- [19] W. A. De Heer, P. Milani, A. Chatelain, *Physical Review Letters* **1989**, 63, 2834-2836.
- [20] G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer, H. O. Lutz, *Zeitschrift fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters* **1988**, 9, 253-261.
- [21] K. J. Taylor, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, O. Chesnovsky, R. E. Smalley, *Chemical Physics Letters* **1988**, 152, 347-352.
- [22] A. Nakajima, K. Hoshino, T. Naganuma, Y. Sone, K. Kaya, *Journal of Chemical Physics* **1991**, 95, 7061-7066.
- [23] X. Li, H. Wu, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Physical Review Letters* **1998**, 81, 1909-1912.
- [24] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 3533-3552.
- [25] K. Weiss, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1175-1183.
- [26] K. Koch, A. Schnepf, H. Schnöckel, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2006**, 632, 1710-1716.

- [27] J. B. Fenn, *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 3871-3894.
- [28] M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *Chemical Physics Letters* **1974**, *25*, 282-283.
- [29] J. D. Baldeschwieler, *Science (Washington, DC, United States)* **1968**, *159*, 263-273.
- [30] R. T. McIver, Jr., *Review of Scientific Instruments* **1970**, *41*, 555-558.
- [31] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64-71.
- [32] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yohida, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1988**, *2*, 151-153.
- [33] M. Karas, F. Hillenkamp, *Analytical Chemistry* **1988**, *60*, 2299-2301.
- [34] R. B. Cole, Editor, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, and Applications*, **1997**.
- [35] G. Taylor, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1964**, *280*, 383-&.
- [36] J. W. Strutt, *The Theory of Sound, 2nd ed.*, (Lord Rayleigh), Dover, New York, **1945**.
- [37] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 2240-2249.
- [38] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 2287-2294.
- [39] K. Tanaka, *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 3861-3870.
- [40] A. Vertes, G. Irinyi, R. Gijbels, *Analytical Chemistry* **1993**, *65*, 2389-2393.
- [41] A. G. Marshall, *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *200*, 331-356.
- [42] R. T. McIver, Editor, *Fourier Transform Mass Spectrometry, Principles and Applications*, **2006**.
- [43] A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrometry Reviews* **1998**, *17*, 1-35.
- [44] A. G. Marshall, P. B. Grosshans, *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 215A-229A.
- [45] M. B. Comisarow, V. Grassi, G. Parisod, *Chemical Physics Letters* **1978**, *57*, 413-416.
- [46] A. G. Marshall, D. C. Roe, *Journal of Chemical Physics* **1980**, *73*, 1581-1590.
- [47] A. G. Marshall, T. C. L. Wang, T. L. Ricca, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 7893-7897.
- [48] S. Guan, A. G. Marshall, *Analytical Chemistry* **1993**, *65*, 1288-1294.
- [49] J. W. Gauthier, T. R. Trautman, D. B. Jacobson, *Analytica Chimica Acta* **1991**, *246*, 211-225.
- [50] M. W. Senko, J. P. Speir, F. W. McLafferty, *Analytical Chemistry* **1994**, *66*, 2801-2808.
- [51] P. B. Armentrout, D. A. Hales, L. Lian, *Advances in Metal and Semiconductor Clusters* **1994**, *2*, 1-39.
- [52] E. M. Marzluff, S. Campbell, M. T. Rodgers, J. L. Beauchamp, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 6947-6948.
- [53] P. D. Schnier, J. C. Jurchen, E. R. Williams, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 737-745.
- [54] X. Guo, M. C. Duursma, A. Al-Khalili, R. M. A. Heeren, *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, *225*, 71-82.

- [55] P. Langevin, in *A fundamental formula of kinetic theory*, *Annales de Chimie et de Physique*, Vol. 5, **1905**, pp. 245-288.
- [56] T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, Oxford University Press, New York, **1996**.
- [57] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *Journal of the American Chemical Society* **1927**, 49, 1617-1629.
- [58] L. S. Kassel, *Journal of Physical Chemistry* **1928**, 32, 225-242.
- [59] R. A. Marcus, *Journal of Chemical Physics* **1952**, 20, 359-364.
- [60] O. Hampe, M. Neumaier, M. N. Blom, M. M. Kappes, *Chemical Physics Letters* **2002**, 354, 303-309.
- [61] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik (Berlin, Germany)* **1927**, 84, 457-484.
- [62] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, 140, A1133 LP - A1138.
- [63] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, 136, B864 LP - B871.
- [64] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1929**, A123, 714-733.
- [65] J. C. Slater, *Physical Review* **1951**, 81, 385-390.
- [66] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, 58, 1200-1211.
- [67] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, 8822.
- [68] A. D. Becke, *Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics* **1988**, 38, 3098-3100.
- [69] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648-5652.
- [70] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Theochem* **1988**, 40, 305-313.
- [71] O. Treutler, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics* **1995**, 102, 346-354.
- [72] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1995**, 240, 283-290.
- [73] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theoretical Chemistry Accounts* **1997**, 97, 119-124.
- [74] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, 2571-2577.
- [75] A. Simon, H. G. Schnering, H. Schaefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 295-310.
- [76] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *Chemical Communications (London)* **1967**, 1057.
- [77] A. Sirigu, M. Bianchi, E. Benedetti, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1969**, 596.
- [78] C. E. Housecroft, in *Structural and Electronic Paradigms in Cluster Chemistry*, Vol. 87 (Ed.: D. M. P. Mingos), Heidelberg, **1997**, pp. 137-156.
- [79] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833-849.
- [80] B. F. G. Johnson, C. M. Martin, in *Metal Clusters in Chemistry*, Vol. 2, Braunstein, P., **1998**, p. 877.
- [81] J. Robert, J. Goudsmit, D. H. Farrar, in *Metal Clusters in Chemistry* (Ed.: M. Moskovits), Wiley, New York, **1986**, p. 29.
- [82] Y. Q. Zheng, H. G. von Schnering, J. H. Chang, Y. Grin, G. Engelhardt, G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1256-1264.
- [83] M. Weisser, M. Ströbele, H. J. Meyer, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8, 1820-1826.

- [84] E. J. Welch, N. R. M. Crawford, R. G. Bergman, J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11464-11465.
- [85] D. Schröder, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 1329-1331.
- [86] B. Schimmelpfennig, U. Wahlgren, O. Gropen, A. Haaland, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 1616-1620.
- [87] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. B. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barona, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liaskjenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Lahma, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzales, M. Head-Gordon, E. S. Repogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Inc., Pittsburg, PA* **2001**.
- [88] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds, Vol. 2*, Wiley, VCH, Weinheim, **2002**.
- [89] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. Part II, chromium-zirconium, Vol. 14*, **1985**.
- [90] C. P. G. Butcher, A. Dinca, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, P. R. R. Langridge-Smith, J. S. McIndoe, *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 5752-5755.
- [91] D. M. P. Mingos, *Accounts of Chemical Research* **1984**, *17*, 311-319.
- [92] D. M. P. Mingos, Editor, *Structural and Electronic Paradigms in Cluster Chemistry., Vol. 87*, Berlin and Heidelberg, **1997**.
- [93] M. F. Jarrold, J. E. Bower, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6706-6716.
- [94] M. F. Jarrold, J. E. Bower, *Chemical Physics Letters* **1988**, *144*, 311-316.
- [95] D. E. Bergeron, A. W. Castleman, T. Morisato, S. N. Khanna, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 10456-10466.
- [96] D. E. Bergeron, A. W. J. Castleman, T. Morisato, S. N. Khanna, *Science* **2004**, *304*, 84-87.
- [97] D. E. Bergeron, P. J. Roach, A. W. Castleman, N. Jones, S. N. Khanna, *Science* **2005**, *307*, 231-235.
- [98] M. F. Jarrold, J. E. Bower, *Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 1610-1619.
- [99] M. F. Jarrold, J. E. Bower, *Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 5373-5375.
- [100] M. F. Jarrold, J. E. Bower, *Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 5728-5738.
- [101] R. E. Leuchtner, A. C. Harms, A. W. Castleman, Jr., *Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 1093-1101.
- [102] S. A. Ruatta, L. Hanley, S. L. Anderson, *Chemical Physics Letters* **1987**, *137*, 5-9.
- [103] B. D. Leskiw, A. W. Castleman, Jr., *Clusters and Nanostructure Interfaces, [Proceedings of the International Symposium on Clusters and Nanostructure Interfaces], Richmond, VA, United States, Oct. 25-28, 1999* **2000**, 517-521.

- [104] J. Akola, M. Manninen, H. Hakkinen, U. Landman, X. Li, L.-S. Wang, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *62*, 13216-13228.
- [105] L.-F. Cui, X. Li, L.-S. Wang, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 054308/054301-054308/054305.
- [106] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *Journal of Chemical Physics* **1981**, *74*, 6511-6512.
- [107] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse, R. E. Smalley, *Journal of Chemical Physics* **1983**, *78*, 1627-1637.
- [108] P. J. Brucat, L. S. Zheng, C. L. Pettiette, S. Yang, R. E. Smalley, *Journal of Chemical Physics* **1986**, *84*, 3078-3088.
- [109] K. Kaya, K. Fuke, S. Nonose, N. Kikuchi, *Zeitschrift fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters* **1989**, *12*, 571-573.
- [110] R. E. Honig, *Advan. Mass Spectrometry, Proc. Conf., 2nd, Oxford* **1963**, 1961, 25-37.
- [111] M. P. Irion, A. Selinger, R. Wendel, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1990**, *96*, 27-47.
- [112] S. A. Ruatta, S. L. Anderson, *Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 273-286.
- [113] A. Selinger, P. Schnabel, W. Wiese, M. P. Irion, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1990**, *94*, 1278-1282.
- [114] S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Muller, G. Ganteför, G. Seifert, *Chemical Physics Letters* **1999**, *301*, 546-550.
- [115] H. R. Siekmann, C. Lueder, J. Faehrmann, H. O. Lutz, K. H. Meiwes-Broer, *Zeitschrift fuer Physik D: Atoms, Molecules and Clusters* **1991**, *20*, 417-420.
- [116] G. Ganteför, H. R. Siekmann, H. O. Lutz, K. H. Meiwes-Broer, *Chemical Physics Letters* **1990**, *165*, 293-296.
- [117] M. L. Mandich, W. D. Reents, Jr., V. E. Bondybey, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 2315-2319.
- [118] S. B. H. Bach, S. W. McElvany, N. M. Wong, D. C. Parent, *Chemical Physics Letters* **1993**, *209*, 57-62.
- [119] B. T. Cooper, D. Parent, S. W. Buckner, *Chemical Physics Letters* **1998**, *284*, 401-406.
- [120] R. L. Hettich, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8582-8588.
- [121] W. D. Knight, W. A. De Heer, W. A. Saunders, K. Clemenger, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Chemical Physics Letters* **1987**, *134*, 1-5.
- [122] B. K. Rao, P. Jena, *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 1890-1904.
- [123] M. W. Chase, Jr., in *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, **J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9**, **1998**, pp. 1-1951.
- [124] X. G. Gong, D. Y. Sun, X.-Q. Wang, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2000**, *62*, 15413-15416.
- [125] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics Dynamics, Second Edition*, **1999**.
- [126] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75 th Edition*, CRC Press, Boca Raton, **1994**.
- [127] P. Pechukas, J. C. Light, *Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 3281-3291.
- [128] W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *Gas Phase Ion Chem.* **1979**, *1*, 119-151.

- [129] T. Beyer, D. F. Swinehart, *Comm. Assoz. Copmut. Mach* **1973**, *16*, 379.
- [130] D. C. Astholz, J. Troe, W. Wieters, *Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 5107-5116.
- [131] M. Olzmann, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1997**, *101*, 533-537.
- [132] L. R. Anders, J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar, J. D. Baldeschwieler, *Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 1062-1063.
- [133] J. D. D. Martin, J. W. Hepburn, *Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 8139-8142.
- [134] K. H. Bowen, G. W. Liesegang, B. S. Sanders, D. R. Herschbach, *Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 557-565.
- [135] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129-149.
- [136] R. Burgert, H. Schnoeckel, M. Olzmann, K. H. Bowen, Jr., *Angewandte Chemie, International Edition* **2006**, *45*, 1476-1479.
- [137] H. Schnöckel, *Journal of Molecular Structure* **1978**, *50*, 275-280.
- [138] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, *Uspekhi Khimii* **1987**, *56*, 889-910.
- [139] A. Stock, C. Massenez, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1912**, *45*, 3539-3568.
- [140] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements, 2nd Edition*, **1997**.
- [141] W. N. Lipscomb, Jr., *Boron Hydrides*, **1963**.
- [142] K. Wade, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* **1976**, *18*, 1-66.
- [143] R. E. Williams, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 177-207.
- [144] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text. 2nd ed*, **1966**.
- [145] F. A. Kurth, R. A. Eberlein, H. Schnöckel, A. J. Downs, C. R. Pulham, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1993**, 1302-1304.
- [146] L. Andrews, X. Wang, *Science (Washington, DC, United States)* **2003**, *300*, 741.
- [147] X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert, H. Schnöckel, *Science* **2007**, *315*, 356-358.
- [148] H. Kawamura, V. Kumar, Q. Sun, Y. Kawazoe, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2002**, *65*, 045406/045401-045406/045411.
- [149] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785 LP - 789.
- [150] L. Hanley, S. L. Anderson, *Chemical Physics Letters* **1986**, *129*, 429-432.
- [151] T. H. Lee, K. M. Ervin, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 10023-10031.
- [152] Y. D. Kim, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *238*, 17-31.
- [153] J. Sun, W. C. Lu, H. Wang, Z.-S. Li, C.-C. Sun, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 2729-2738.
- [154] W. Adam, *Chemie in Unserer Zeit* **1981**, *15*, 190-196.
- [155] A. Greer, *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39*, 797-804.
- [156] H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, **1978**.
- [157] T. C. Frankiewicz, R. S. Berry, *Journal of Chemical Physics* **1973**, *58*, 1787-1795.
- [158] I. T. N. Jones, K. D. Bayes, *Journal of Chemical Physics* **1973**, *59*, 3119-3124.
- [159] D. S. Stafford, M. J. Kushner, *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 073303/073301-073303/073312.

- [160] D. L. Carroll, J. T. Verdeyen, D. M. King, J. W. Zimmerman, J. K. Laystrom, B. S. Woodard, G. F. Benavides, K. Kittell, D. S. Stafford, M. J. Kushner, W. C. Solomon, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 111104/111101-111104/111103.
- [161] D. S. Stafford, M. J. Kushner, *Journal of Applied Physics* **2004**, *96*, 2451-2465.
- [162] R. Arakoni, D. S. Stafford, N. Y. Babaeva, M. J. Kushner, *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 073304/073301-073304/073307.
- [163] J. Harris, G. S. Painter, *Physical Review Letters* **1976**, *36*, 151-154.
- [164] P. S. Bagus, C. R. Brundle, F. Illas, F. Parmigiani, G. Polzonetti, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1991**, *44*, 9025-9034.
- [165] J. Behler, B. Delley, S. Lorenz, K. Reuter, M. Scheffler, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 036104/036101-036104/036104.
- [166] I. P. Batra, L. Kleinman, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1984**, *33*, 175-241.
- [167] J. Z. Sexton, A. C. Kummel, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 6518-6524.
- [168] M. Binetti, O. Weisse, E. Hasselbrink, G. Katz, R. Kosloff, Y. Zeiri, *Chemical Physics Letters* **2003**, *373*, 366-371.
- [169] A. J. Komrowski, H. Ternow, B. Razaznejad, B. Berenbak, J. Z. Sexton, I. Zoric, B. Kasemo, B. I. Lundqvist, S. Stolte, A. W. Kleyn, A. C. Kummel, *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 8185-8189.
- [170] S. K. Nayak, S. N. Khanna, P. Jena, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **1998**, *57*, 3787-3790.
- [171] S. K. Nayak, B. K. Rao, P. Jena, X. Li, L.-S. Wang, *Chemical Physics Letters* **1999**, *301*, 379-384.
- [172] P. v. R. Schleyer, A. I. Boldyrev, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 1536-1538.
- [173] B. D. Leskiw, A. W. Castleman, Jr., C. Ashman, S. N. Khanna, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 1165-1169.
- [174] X. Li, L. S. Wang, *European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2005**, *34*, 9-14.
- [175] G. L. Hunt, I. M. Ritchie, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1972**, *68*, 1423-1434.

C Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationsliste

M. Albrecht, J. Zauner, R. Burgert, H. Röttele, R. Fröhlich, Synthesis of tweezer-type receptors for the recognition of anions: observation of an additive effect of hydrogen bonds on nitrate binding, *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems* **2001**, C18, 185.

T. Duan, E. Baum, R. Burgert, H. Schnöckel, The polyhedral gallium subhalide [Ga₂₄Br₂₂]⁻·10THF: The first step on the path to a new modification of gallium?, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2004**, 43, 3190. *Angewandte Chemie* **2004**, 116(24), 3252.

K. Koch, R. Burgert, H. Schnöckel, Structure and reactivity of Al₂Cp*⁺ in the gas phase. Experiments on the problematic nature of the aluminum-aluminum-multiple bond, *Zeitschrift fuer Naturforschung, B: Chemical Sciences* **2004**, 59, 1512.

R. Burgert, K. Koch, H. Schnöckel, M. Weisser, H.-J. Meyer, H. G. von Schnering, Mass spectrometric investigations of the dissociation of [C@W₆Cl₁₇]⁻ ions in the gas phase, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2004**, 44, 265. *Angewandte Chemie* **2004**, 117(2), 270.

K. Koch, R. Burgert, G. Stösser, H. Schnöckel, Understanding of the structure, bonding, formation and decomposition of metalloid aluminum clusters-a Fourier transform ion cyclotron resonance study of solid AlCp*⁺, *European Journal of Mass Spectrometry* **2005**, 11, 469.

J. Vollet, R. Burgert, H. Schnöckel, Al₂₀Cp*₈X₁₀ (X = Cl, Br): Snapshots of the formation of metalloid clusters from polyhedral AlnXm molecules?, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, 44, 6956. *Angewandte Chemie* **2005**, 117(42), 7117.

R. Burgert, H. Schnöckel, M. Olzmann, K. H. Bowen, Jr., The chlorination of the $[\text{Al}_{13}]^-$ cluster and the stepwise formation of its intermediate products, $[\text{Al}_{11}]^-$, $[\text{Al}_9]^-$, and $[\text{Al}_7]^-$: a model reaction for the oxidation of metals?, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, 45, 1476. *Angewandte Chemie* **2006**, 118(9), 1505.

R. Burgert, S. T. Stokes, K. H. Bowen, H. Schnöckel, Primary Reaction Steps of Al_{13}^- Clusters in an HCl Atmosphere: Snapshots of the Dissolution of a Base Metal, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 7904.

X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert, H. Schnöckel, Unexpected Stability of Al_4H_6 : A Borane Analog?, *Science (Washington, DC, United States)* **2007**, 315, 356.

B. Kiran, P. Jena, X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, R. Burgert, and H. Schnöckel, A magic rule for magic clusters, *Physical Review Letters*, **2007**, 98, 256802.

A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert and H. Schnöckel, Closo-alanes (Al_4H_4 , $\text{Al}_n\text{H}_{n+2}$, $4 \leq n \leq 8$): opening a new chapter in aluminum hydride chemistry, *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129, 5969.

K. Koch, R. Burgert, H. Schnöckel, Von ikosaedrischen Bor- zu metalloiden Aluminium- und Galliumsubhalogeniden: Quo vadis Wade-Regel? *Angewandte Chemie, in press*.

Tagungsbeiträge (Auswahl)

08.03. - 12.03.2003 36. Diskussionstagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie, Münster (Poster: FT/ICR-MS als Werkzeug zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse in metalloiden Clustern; K. Weiß, R. Burgert, H. Schnöckel).

28.03. - 02.04.2004 7th European workshop on Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Konstanz, Germany (Poster: Characterization of Transition Metal-Carbido Species: Assembly and Decomposition of the new Carbon-Centered Tungsten Cluster $[CW_6Cl_{18}]^{n-}$ ($n = 1,2$) R. Burgert, K. Weiß, H. Schnöckel).

04.03. - 09.03. 2005 Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) (Vortrag: Zerfall und Reaktivität metalloider Cluster, R. Burgert, K. Koch und H. Schnöckel).

11.09. - 14.09. 2005, GDCH-Jahrestagung 2005, Düsseldorf (Poster: Struktur und Reaktivität metalloider Cluster in der Gasphase. R. Burgert, J. Hartig und H. Schnöckel).

19.02. - 24.02. 2006 Gordon Research Conference on Molecular and Ionic Clusters, Ventura, CA (USA). (Poster: Watch Your Step: the Oxidation of the Al_{13}^- Cluster and Photoelectron Studies of $M^+Al_{13}^-$ R. Burgert, S. Stokes, W. Zheng, X. Li, K. Bowen, and H. Schnöckel).

05.03. - 8.03. 2006 39. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS), Mainz (Poster: Untersuchungen zur Reaktivität von Aluminiumclustern: Ein molekulares Modell für Reaktionen auf einer Metalloberfläche? R. Burgert, K. Koch und H. Schnöckel).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ralf Ulrich Burgert

Wohnort: Draisstr. 15, 76135 Karlsruhe

Geburtsdaten: 01.08.1975 in Offenburg

Familienstand: ledig

Promotion

27.04.2007 Promotionsprüfung.

02/2003 Beginn der vorliegenden Dissertation am Institut für Anorganische Chemie (Arbeitskreis Prof. Dr. H. Schnöckel) der Universität Karlsruhe (TH).

Studium

10/1996 – 12/2002 Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Karlsruhe (TH).
Diplom am 17.12.2002.

07-09/1996: Praktikum bei der BASF Magnetics in Willstätt.

07/1995 - 06/1996 Zivildienst bei der Lebenshilfe Offenburg.

Schulbildung

1982 - 1986 Lorenz-Oken-Grundschule in Offenburg-Bohlsbach

1986 - 1995 Okengymnasium Offenburg

Abitur am 05.06.1995

Nebentätigkeiten

10/1993 – 10/1995 C-Ausbildung als nebenberuflicher Organist in der Erzdiözese Freiburg.

seit 07/1993 Organist an der evangelischen Stadtkirche Offenburg.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen Untersuchungen an „nackten“ Aluminiumclustern (Al_n^-) in der Gasphase. Unter Verwendung der kommerziellen *Ionspec*-MALDI-Ionenquelle stand mit der Laser-Desorption/Ionisation (LDI) von Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) eine zuverlässige Methode zur Erzeugung von Al_n^- -Clusteranionen zur Verfügung. An den massenselektierten Al_n^- -Clustern wurden verschiedene Oxidationsreaktionen mit Chlor, Chlorwasserstoff, Iodwasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Distickstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid durchgeführt. Unter Ultrahochvakuumbedingungen betrug der Reaktionsdruck typischerweise 10^{-8} mbar (bei sämtlichen Experimenten), sodass die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr stark verlangsamt waren. Auf diese Weise konnten viele Einzelschritte bei Clusterabbaureaktionen sichtbar gemacht werden. Neben diesen qualitativen Aspekten konnten die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktionen des Al_{13}^- -Clusters mit Chlor und Iodwasserstoff quantifiziert werden. Desweiteren konnte demonstriert werden, dass der Al_{13}^- -Cluster als molekulare Modellverbindung für das Aluminium-Volumenmetall angesehen werden kann, da in diesem speziellen Fall die Topologie und die thermodynamischen Größen von Cluster und Metall sehr ähnlich sind. Aus den massenspektrometrischen Untersuchungen ergaben sich Einblicke in Prozesse, wie sie wahrscheinlich auch bei der Verbrennung von Aluminium mit Chlor- oder Chlorwasserstoff stattfinden.