

*Gasphasen-Erzeugung und Reaktionen  
hochreaktiver Silicium-Fragmente*

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich  
Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Jens Elsner  
aus Bad Soden

Frankfurt 2004  
(D F 1)

vom Fachbereich 14 – Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften – der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. H. Schwalbe

Gutachter: Prof. Dr. N. Auner, Prof. Dr. B. O. Kolbesen

Datum der Disputation: 27. August 2004



Arbeiten, um nicht denken zu müssen, ist auch Faulheit.

*Erhard Bloch*



**INHALTSVERZEICHNIS**

INHALTSVERZEICHNIS .....	I
ABBILDUNGSSVERZEICHNIS .....	II
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	V
Einleitung .....	1
1. Theoretische Grundlagen .....	3
1.1 Die Koordinationszahl 3 des Siliciums .....	4
1.2 Die Koordinationszahl 2 des Siliciums .....	10
1.3 Die Koordinationszahlen 1 und 0 des Siliciums .....	12
1.4 Die Darstellung niedervalenten Siliciums <sup>(III)</sup> .....	13
1.5 Die Reaktionen von Silicium <sup>(I/II)</sup> .....	16
2. Aufgabenstellung .....	18
3. Experimenteller Teil.....	24
3.1 Die Apparatur .....	24
3.1.1. Aufbau des Rezipienten .....	24
3.1.2. Der Pyrolyseofen.....	29
3.1.3. Der Probeneinlass.....	32
3.1.4. Die Aggregate .....	34
3.2 Massenspektrometrie.....	40
3.2.1. Grundlagen der Quadrupol-Massenspektrometrie .....	41
3.2.1.1. Der Ionisierungsprozess .....	42
3.2.1.2. Die Massentrennung.....	48
3.2.1.3. Der Ionennachweis.....	55
3.2.2. Allgemeine Definition des Auflösungsvermögens .....	56
3.2.2.1. Auflösungsvermögen der Quadrupol-Massenspektrometer .....	57
3.3 Allgemeine synthetische Arbeitsmethoden .....	58
3.4 Allgemeine theoretische Arbeitsmethoden .....	58
3.5 Charakterisierung der Substanzen.....	58
3.6 Synthese der Si=Ch-Precursoren (Ch= O,S).....	61
4. Ergebnisse .....	72
4.1 Inbetriebnahme und Einarbeitung in die Pyrolyse-MS-Apparatur .....	72
4.2 Unimolekulare Reaktionen.....	81
4.2.1. Pyrolyse der Si-O Silane .....	81
4.2.2. Pyrolyse der Si-S Silane.....	85
4.3 Bimolekulare Reaktionen.....	95
4.3.1. Pyrolyse von Si und Si=O .....	96
4.3.2. Pyrolyse von NH <sub>3</sub> .....	99
4.3.3. Pyrolyse von SiCl <sub>4</sub> über Siliciumpulver.....	101
4.3.4. Pyrolyse von SiF <sub>4</sub> über Siliciumpulver .....	108
4.3.5. Reaktionen mit :SiCl <sub>2</sub> und :SiF <sub>2</sub> .....	111
4.3.6. Reaktionen von Chlor mit SiO und Si.....	116
5. Zusammenfassung und Ausblick .....	120
Literaturverzeichnis.....	125

## ABBILDUNGSSVERZEICHNIS

Abb. 1: Sterisch stabilisiertes Silathion und Silaselenon.....	5
Abb. 2: Intramolekular stabilisierte Silathione und Silaselenon.....	5
Abb. 3: Trimerisierung von Silanonen zu $D_3$ (Bildung von $D_4$ erfolgt analog).....	6
Abb. 4: berechnete Geometrien von Silathion, Silanon und Formaldehyd (Abstände in Å).....	6
Abb. 5: Dimerisierungsenergien (kcal/mol) von Silanonen mit versch. Substituenten.....	7
Abb. 6: Energieprofile von Formaldehyd, Silanon und Silathion.....	9
Abb. 7: Silylene (mit $\Delta E_{ST}$ ) <sup>[1]</sup> und Carbene.....	10
Abb. 8: Das Arduengo Carben und sein Silicium-Analoges von Denk/West.....	11
Abb. 9: Grenzstrukturen eines stabilisierten Silylens.....	11
Abb. 10: Darstellung von Silanonen in Lösung / Matrix.....	14
Abb. 11: Abfangprodukte von Silanonen.....	14
Abb. 12: Pyrolytische Darstellung von Silanonen in der Gasphase.....	15
Abb. 13: Pyrolytische Darstellung eines Silathions in der Gasphase.....	15
Abb. 14: Reaktionen mit Silylenen.....	16
Abb. 15: Reaktionen mit atomarem Silicium und Beispiele der erhaltenen Produkte.....	17
Abb. 16: Wasserstoffzeugung durch Silicium und seinen Verbindungen.....	18
Abb. 17: Darstellung von Organochlorsilanen aus $SiCl_4$ .....	18
Abb. 18: Darstellung von elementarem Silicium.....	18
Abb. 19: Postulierte Bildung eines Silanons nach Pyrolyse.....	20
Abb. 20: Precursoren zur pyrolytischen Synthese von Silanonen / Silathionen.....	20
Abb. 21: Darstellung und Reaktionen mit monomerem $SiO$ .....	21
Abb. 22: Typische Reaktionen der Silylene.....	22
Abb. 23: Oxidation von Silylenen.....	22
Abb. 24: Reaktionen mit atomarem Silicium.....	22
Abb. 25: Entwurf des Rezipienten.....	25
Abb. 26: Massenspektrometerkopf mit Blende (im Hintergrund).....	26
Abb. 27: Abschlussflansch mit Kühlfalle.....	27
Abb. 28: Der wassergekühlte Sperrschieber.....	27
Abb. 29: Gaseinlass nach der Heizzone.....	29
Abb. 30: Der Anschlussflansch des Ofens.....	29
Abb. 31: CAD-Zeichnung des gesamten Ofens.....	30
Abb. 32: Der fertig gewickelte Ofen (ohne Hitzeschutzschild).....	31
Abb. 33: Blenden für Aus- und Einlass der Pyrolysezone.....	32
Abb. 34: Erster Probeneinlass mit Kapillare.....	33
Abb. 35: Vakuum-Controller (li.) und Controller der Turbopumpe (re.).....	34
Abb. 36: Netzteil für den Ofen.....	35
Abb. 37: Schalttableau (re.) und Controller.....	36
Abb. 38: Blick auf die Elektroverteilung.....	36
Abb. 39: Verteiler für Betriebsgase ( $N_2$ ).....	37
Abb. 40: Schematischer Aufbau der Komponenten eines Quadrupol MS.....	41
Abb. 41: Ionisation durch Elektronenstoß in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.....	42
Abb. 42: Fragmentionenverteilung von $CO_2$ bei 70eV Elektronenenergie.....	44
Abb. 43: Ionisation durch Elektronenbeschuss in der Abhängigkeit von der Elektronenenergie für Argon.....	44
Abb. 44: Spektrum eines Gasgemisches, aufgenommen bei 90eV Ionisierungsenergie.....	45
Abb. 45: Elektrodenanordnung und Potentialverlauf am Beispiel einer Cross-Beam-Ionenquelle.....	46
Abb. 46: Cross-Beam Ionenquelle.....	47
Abb. 47: a) verschiedene Stabsysteme	

<i>b) Equipotentiallinien des elektrischen Quadrupolfeldes</i> .....	48
Abb. 48: <i>Stabilitätsdiagramme</i> .....	51
Abb. 49: <i>Stabilitätsdiagramm mit Arbeitsgeraden</i> .....	51
Abb. 50: <i>Trennung der Ionen nach ihrem m/z Verhältnis</i> .....	52
Abb. 51: <i>Anordnung von Faraday-Cup und C-SEM</i> .....	55
Abb. 52: <i>Aufbau eines C-SEM</i> .....	56
Abb. 53: <i>%-Tal-Definition des Auflösungsvermögens</i> .....	57
Abb. 54: <i>Temperatur/Leistungskurve des Pyrolyseofens</i> .....	73
Abb. 55: <i>Messung der Empfindlichkeit mit dem Faraday-Detektor (<math>Ar^+</math> und <math>Ar^{++}</math>)</i> .....	74
Abb. 56: <i>Messung der Empfindlichkeit mit dem Channeltron-Detektor (<math>Ar^+</math> und <math>Ar^{++}</math>)</i> .....	75
Abb. 57: <i>Stickstoff-Peak gemessen mit Channeltron und Faraday-Cup</i> .....	75
Abb. 58: <i>Messung von <math>H_2O</math> mit verschiedenen Auflösungen</i> .....	76
Abb. 59: <i>Messung von <math>H_2O</math> mit verschiedenen Spannungen des Feldachsenpotentials</i> .....	77
Abb. 60: <i>Spektren von Xe (Luft) mit unterschiedlicher Scan-Geschwindigkeit</i> .....	78
Abb. 61: <i>Probeneinlass mit Kapillare</i> .....	79
<i>Probeneinlass mit Vorvakuumanschluss</i> .....	79
Abb. 62: <i>Massenspektrum von Allyloxydimethylsilan und Tetramethylsiloxan bei RT</i> .....	82
Abb. 63: <i>Simuliertes Massenspektrum mit Werten aus der NIST-Datenbank</i> .....	82
Abb. 64: <i>Massenspektrum von reinem Tetramethylsiloxan bei RT</i> .....	83
Abb. 65: <i>Fragmentierungspfad von Allyloxydimethylsilan bei RT</i> .....	84
Abb. 66: <i>Massenspektrum des Allyloxydimethylsilan bei verschiedenen Temperaturen</i> .....	85
Abb. 67: <i>Fragmentierungspfad von Allylthiodimethylsilan bei RT</i> .....	86
Abb. 68: <i>Massenspektrum von Allylthiodimethylsilan bei RT</i> .....	86
Abb. 69: <i>Massenspektren von Allylthiodimethylsilan bei RT, 700°C und 1000°C</i> .....	87
Abb. 70: <i>Freisetzung von Propen durch Pyrolyse von Allylthiodimethylsilan</i> .....	88
Abb. 71: <i>Dimerisierung von Dimethylsilathion zu Tetramethylcyclodisilthian</i> .....	88
Abb. 72: <i>Strukturparameter des Tetramethylcyclodisilthian</i> .....	89
Abb. 73: <i>Signal des Dimerisierungsproduktes des gebildeten Dimethylsilathions bei 180 amu</i> .....	89
Abb. 74: <i>Bildung von <math>Si=S</math> durch Pyrolyse von Allylthiodimethylsilan</i> .....	90
Abb. 75: <i><math>\pi_{Si=S}</math> MO von <math>Me_2 Si=S</math> und seine berechnete Ionisierungsenergie</i> .....	91
Abb. 76: <i><math>\sigma_{Si-S}</math> MO von <math>Me_4 Si_2S_2</math> und die berechnete Ionisierungsenergie</i> .....	91
Abb. 77: <i>PE-Spektren von Allylthiodimethylsilan und seinen Pyrolyseprodukten</i> .....	92
Abb. 78: <i>PE-Spektren von Propargylthiodimethylsilan und seinen Pyrolyseprodukten</i> .....	93
Abb. 79: <i>Pyrolyse von Propargylthiodimethylsilan im Massenspektrometer und sein Fragmentierungspfad</i> .....	94
Abb. 80: <i>Pyrolyse von Si-Pulver</i> .....	96
Abb. 81: <i>Schiffchen mit getempertem Si-Pulver</i> .....	97
Abb. 82: <i>Pyrolyse von SiO-Pulver</i> .....	98
Abb. 83: <i>Si als <math>H_2</math>-Quelle</i> .....	99
Abb. 84: <i><math>NH_3</math>-Gleichgewichtsreaktion</i> .....	99
Abb. 85a-d: <i>Pyrolyse von <math>NH_3</math></i> .....	100
Abb. 86: <i>Darstellung von <math>Me_2SiCl_2</math> aus Si und MeCl, Direkter Prozess</i> .....	101
Abb. 87: <i>Darstellung von <math>Me_2SiCl_2</math> aus Si und <math>CH_3Cl</math></i> .....	102
Abb. 88a-e: <i>Druckabhängigkeit des Massenspektrums von <math>SiCl_4</math></i> .....	104
Abb. 89: <i>Temperaturabhängigkeit des Massenspektrums von <math>SiCl_4</math> (Übersichtsspektrum)</i> ..	104
Abb. 90: <i>Temperaturabhängigkeit der Entstehung von <math>:SiCl_2</math> [98]</i> .....	105
Abb. 91: <i>Pyrolyseapparatur mit externem Ofen und PE-Spektrometer</i> .....	106
Abb. 92: <i>PE-Spektrum von <math>SiCl_4</math> (RT)</i> .....	106
Abb. 93: <i>PE-Spektrum des gebildeten <math>:SiCl_2</math></i> .....	107
Abb. 94: <i>Entstehung von <math>:SiCl_2</math> als f(p,T; lineare Auftragung)</i> .....	108

Abb. 95a-c: Druckabhängigkeit des Massenspektrums von $\text{SiF}_4$ .....	109
Abb. 96: Temperaturabhängigkeit des Massenspektrums von $\text{SiF}_4$ .....	110
Abb. 97: Temperaturabhängigkeit der Bildung von $:\text{SiF}_2$ .....	111
Abb. 98: Unterschiede von $:\text{SiCl}_2$ und $:\text{SiF}_2$ .....	111
Abb. 99: Produkte der Hydrolyse von $\text{SiX}_4$ und $:\text{SiX}_2$ .....	112
Abb. 100: Hydrolyse von $\text{SiCl}_4$ bei RT und verschiedenen $\text{H}_2\text{O}$ -Flussraten .....	113
Abb. 101: Hydrolyse von $\text{SiF}_4$ bei verschiedenen Temperaturen .....	113
Abb. 102: Oxidation von $:\text{SiX}_2$ .....	114
Abb. 103a-c: Abnahme des Sauerstoff-Signals [16] und mögliche Spuren von Dichlorsilanon [114] und seinem Dimeren [228] durch Oxidation von $:\text{SiCl}_2$ .....	115
Abb. 104: Difluorsilanon durch Pyrolyse von $\text{SiF}_4$ .....	116
Abb. 105a-f: Spektren der Reaktion von $\text{SiO}$ mit $\text{Cl}_2$ .....	118
Abb. 106a-e: Spektren der Reaktion von $\text{Si}$ mit $\text{EtO}$ .....	119
Abb. 107: Silanon und Silathion Precursoren .....	121
Abb. 108: Silathion und sein Dimeres .....	122
Abb. 109: Bildung von $:\text{SiCl}_2$ in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.....	123
Tab. 1: Ladungsseparation bei Formaldehyd, Silathion und Silanon.....	8
Tab. 2: $\pi$ -Bindungsenergien verschiedener Bindungspartner.....	9
Tab. 3: Elektrische Verbraucher mit Leistungsangabe .....	38
Tab. 4: Schaltplan .....	39
Tab. 5: Massen und Intensitäten [%] von Allyloxydimethylsilan und Tetramethyldisiloxan...	83
Tab. 6: Massen und Intensitäten von Propen .....	87
Tab. 7: Intensitäten des Massenspektrums von $\text{SiCl}_4$ bei RT und $1080^\circ\text{C}$ .....	104
Tab. 8: Intensitäten der Massensignale von $\text{SiF}_4$ bei RT und $1080^\circ\text{C}$ .....	110

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**Naturkonstanten

<i>e</i>	Eulersche Zahl
<i>e</i>	elektrische Elementarladung ( $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )
<i>c</i>	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit ( $2,997925 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
<i>h</i>	Planck-Konstante ( $6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )
<i>k<sub>B</sub></i>	Boltzmann-Konstante ( $1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )
<i>N<sub>A</sub></i>	Avogadro-Konstante ( $6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
<i>R</i>	allgemeine Gaskonstante ( $k_B \cdot N_A = 8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Allgemeine und spektrometrische Größen

<i>Å</i>	Ångström; $10^{-10} \text{ m}$
<i>B</i>	magnetische Feldstärke
<i>cm</i>	Zentimeter
$\Delta$	hohe Temperaturen
$\delta$	NMR Verschiebung in ppm
<i>EI</i>	Elektronenstoß Ionisation (standard 70eV)
<i>eV</i>	Elektronenvolt
<i>IR</i>	Infrarot; $\lambda \approx 750 \text{ nm} - 1000 \text{ nm}$
<i>K</i>	Temperatur in Kelvin
<i>kcal</i>	Kilocalorie
<i>kJ</i>	Kilojoule
<i>MHz</i>	Megahertz
<i>min</i>	Minute(n)
<i>m/z</i>	Masse / Ladungsverhältnis
<i>m</i>	Masse
<i>m<sub>r</sub></i>	reduzierte Masse ( $\frac{1}{m_r} = \sum \frac{1}{m_i}$ )
<i>mbar</i>	Millibar
<i>mg</i>	Milligramm
<i>nm</i>	Nanometer; $10^{-9} \text{ m}$
<i>NMR</i>	Nukleare magnetische Resonanz

$p$	Druck in mbar
$ppm$	parts per million
PE	Photoelektron(en)
$q$	elektrische Ladung, SI-Einheiten
UV	Ultraviolett-Bereich; $\lambda \approx 3 - 400$ nm
$u$	atomare Masseneinheit ( $1u = 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 1/N_A = 1,66055 \cdot 10^{-27} \text{ kg } 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ )
$z$	elektrische Ladung eines Ions, Vielfaches von $e$
$\nu$	Frequenz
$\omega$	Kreisfrequenz

### Chemische Abkürzungen

$t^n\text{BuLi}$	<i>tert.</i> / <i>n</i> -Butyl-Lithium
Ch	Chalkogen
$C_{2v}$	Symmetrie Gruppe
$R^D_3$	R-substituiertes Cyclotrisiloxan
$R^D_4$	R-substituiertes Cyclotetrasiloxan
Diglyme	Dimethylenglykoldimethylether
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$^1\Sigma^+$	Termsymbol
E	Element der 14. Gruppe (C und Si)
$e^-$	Elektron
$\Delta E_A$	Aktivierungsenergie
EtO	Ethylenoxid
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
GC/MS	Gas-Chromatographie mit nachgeschaltetem Massenspektrometer
$\Delta H_f$	Bildungsenthalpie
Hal	Halogen
Hex	Hexan
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HV	Hochvakuum; $p < 10^{-4}$ mbar
$h\nu$	Photonenenergie
<i>i</i> -Pr	Isopropyl

---

L	Ligand
M	Übergangsmetallatom
Me	Methyl-
MG	Molgewicht
OTf	Trifluormethansulfonsäure
<sup>3</sup> P	Termsymbol
R	Rest
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl / Tetramethylsilan (NMR)

*sprachliche Abkürzungen*

Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
d. h.	das heißt
sog.	so genannt
Tab.	Tabelle
vergl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

## Einleitung

Die Naturwissenschaft Chemie versucht zu verstehen, wie Moleküle sich verhalten, warum sie dies tun, und wie man dieses Verhalten gezielt beeinflussen kann. Genauer gesagt geht es in der Chemie immer darum, entweder Eigenschaften von Stoffen zu bestimmen oder Stoffe durch Knüpfen und Brechen von Bindungen darzustellen.

Wurden in der klassischen Molekülchemie unter Bindungen ausschließlich Atombindungen verstanden, so gelten seit dem Aufkommen der supramolekularen Chemie auch nichtkovalent gebundene definierte Aggregate als erreichbares Ziel und Gegenstand des Interesses. Dennoch dominiert noch immer das klassische Knüpfen und Brechen kovalenter Bindungen, selbst wenn es in zunehmendem Maße nicht klassisch, sondern mit Hilfe von neuen Synthese- und Reaktionsbedingungen erfolgt. Durch diese neuen Synthesemethoden wurden zunehmend auch Molekülspezies fassbar, welche noch vor einigen Jahrzehnten als unerreichbar bzw. unbeherrschbar galten.

Speziell am Beispiel des Siliciums zeigt sich eine Aufbruchstimmung, wie sie ihresgleichen in der Elementchemie sucht. Klassische Vorstellungen, wie sie auf Grund der Doppelbindungsregel oder der Aussagen über die Nichtexistenz divalenter und hypervalenter Spezies herrschten, mussten neuen Erkenntnissen weichen und die postulierten Eigenschaften der neu zugänglichen Molekülklassen konnten mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Somit trifft die Aussage „Siliciumverbindungen können alles - man muss nur wissen, wie“ zweifellos zu. Allerdings ist das Herausfinden dieses „wie“ ein mühsamer, langwieriger Prozess, der oft mit einer Odyssee verglichen wird und trotz großen personellen wie persönlichen Einsatzes nicht unbedingt zu industriell anwendbaren Verfahren führt.

Sucht man das häufige „Stochern im Nebel“ bei der Entwicklung neuer Methoden zu vermeiden, ist die Vereinfachung des komplexen Systems die Methode der Wahl. Konsequentes Abstrahieren von den normalerweise herrschenden Reaktionsbedingungen führt gerade bei den reaktiven Ablegern des Siliciums auf Untersuchungen in der Gasphase oder einer Tieftemperaturmatrix, bei denen die *intrinsischen* Eigenschaften der reaktiven Spezies untersucht und ihre Eigenschaften mit Hilfe geeigneter Techniken gezielt manipuliert werden können. Dabei sind Reaktionen sowohl in der Gasphase, als auch in der Matrix keineswegs auf „nackte“ Siliciumatome beschränkt; vielmehr können die Teilchen zum einen gezielt mit Molekülen der Wahl zur Reaktion gebracht werden und zum anderen dank neuerer experimenteller Methoden auch Cluster untersucht werden. Selbst supramolekulare Strukturen können in der Gasphase erfolgreich untersucht werden.

Angesichts dieser Möglichkeiten erhebt sich die Frage nach einer den Reaktionen in der Gasphase und den dort vorhandenen geringen Teilchendichten angemessenen Analyseverfahren. Hier bietet sich die Massenspektrometrie an, da sie von vornherein im Vakuum, also in der Gasphase definierter Teilchenkonzentrationen arbeitet, und hinsichtlich ihrer Genauigkeit als Untersuchungsmethode kaum zu übertreffen ist. Wie in Kapitel 3.2 genauer dargelegt wird, können in Standard-Experimenten bereits 100 Ionen, also Stoffmengen im Sub-Attomol-Bereich, detektiert werden. Wenn auch die aus Massenspektren direkt ableitbaren Informationen über die Struktur der Ionen geringer sind als die z. B. aus der FT-NMR-Spektroskopie zugänglichen, sind doch vielfältige massenspektrometrische Techniken entwickelt worden, um Ionen zu selektieren und durch ein- oder mehrfache Elektronenübertragung in verschiedenen Richtungen, gezielte Energiezufuhr sowie Stöße mit anderen Teilchen hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften zu untersuchen. Die oben für Siliciumverbindungen getroffene Aussage gilt also auch für die Massenspektrometrie: sie kann alles (selbst - wenn auch nur indirekt - Neutralmoleküle nachweisen und untersuchen) - man muss nur wissen, wie.

Die Aufklärung von Reaktionsbedingungen und -mechanismen der Reaktionen von Siliciumverbindungen unterschiedlicher formaler Oxidationsstufen bei hohen Temperaturen in der Gasphase bildet damit den Gegenstand dieser Arbeit und hilft, die in der Arbeitsgruppe angewandte Chemie besser zu verstehen und damit auch zu steuern.

## 1. Theoretische Grundlagen

Silicium steht auf Grund seines enormen Vorkommens in der Erdkruste eine Sonderstellung unter den Elementen der 14. Gruppe des PSE zu. Mit 26.3 Gew.-% wird der Anteil von Silicium an der von uns zugänglichen Erdkruste nur von dem des Sauerstoffs (48.9 Gew.-%) übertroffen. So ist es eigentlich verwunderlich, dass ein anderes Element der 14. Gruppe, der Kohlenstoff, trotz seines vergleichsweise geringen Vorkommens (0.02 Gew.-% in der Erdkruste), eine solch dominante Stellung unter allen Elementen einnimmt. Dieser „*Träger des organischen Lebens*“ beschäftigt die Chemiker umso mehr, da die Vielfalt seiner Chemie im ganzen Periodensystem seines Gleichen sucht<sup>[1]</sup>.

So kann man sagen, dass das zweite Element dieser Gruppe lange Zeit eher ein Schattendasein führte, welches sich durch Aufstellung von Statuten wie z.B. der Doppelbindungsregel keineswegs besserte, und sich so dem Interesse der Synthesechemikers entzog. Der Kohlenstoff, bekannt durch seine unzähligen Verbindungen, in denen er zahlreiche Oxidationsstufen (+IV, +II, 0, -II und -IV) anzunehmen vermag, schien ein günstigerer Ausgangspunkt für die Synthese neuer, unbekannter Verbindungen zu sein.

In den letzten Jahrzehnten wurde jedoch immer wieder mit stetig wachsendem Erfolg an den alt hergebrachten Verboten und Postulaten, die die Chemie des Siliciums als unattraktiv gelten ließen, gearbeitet. Neben den aus der Natur bekannten Verbindungen mit den Oxidationszahlen +IV und -IV des tetrakoordinierten Siliciums gelang es, wenn auch mit enormem methodischem Aufwand und durch die Unterstützung von theoretischen Berechnungen, die Chemie des Kohlenstoffs in großem Umfang auf das Silicium zu übertragen. Hierbei zeigte sich jedoch immer wieder der immense Unterschied, der für diese zwei Elemente hinsichtlich ihrer Reaktivität und Stabilität der Verbindungen charakteristisch ist.

Das wohl am deutlichsten differenzierte Merkmal ist die Affinität beider Elemente zum Sauerstoff. Kohlenstoff bildet mit Sauerstoff das bekannte (und mittlerweile nicht mehr unumstrittene) Kohlendioxyd, welches in der Atmosphäre als monomeres Gas vorliegt und täglich von Natur und Mensch im Kilo-Tonnen Maßstab umgesetzt wird. Das Silicium-Analoge  $\text{SiO}_2$  wird ebenfalls in ähnlich großen Mengen umgesetzt, wobei der Hauptanteil des Umsatzes lediglich von der im Wasser gelösten Form des  $\text{SiO}_2$ , nämlich der Kieselsäure  $\text{Si(OH)}_4$ , ausgeht und sie liegt in der Natur ausschließlich in Form ihrer Polymere vor. Physiologisch und umweltbezogen werden Silikate als unbedenklich eingestuft.

Einzig die Silicide (z.B.  $\text{CaSi}_2$ ) finden sich noch als natürlich vorkommende Siliciumverbindungen in der Natur. Andere Arten von Verbindungen des Siliciums mit

Heteroatomen und Oxidationszahlen kleiner / größer 4 sind ausschließlich der Existenz im Labor vorbehalten und zeichnen sich durch ihre extreme Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse, Oxidation und Kondensation aus<sup>[2]</sup>.

Siliciumverbindungen, die eine Koordinationszahl  $>5$  am Silicium-Atom besitzen, wurden bereits in größerer Zahl dargestellt und sind unter Laborbedingungen auch relativ stabil, was ihren Nachweis und die Analytik erheblich vereinfacht<sup>[3]</sup>.

Anders sieht es jedoch bei Verbindungen des Siliciums aus, die formal eine Koordinationszahl kleiner 4 haben. Sie sind durch die extrem hohe Reaktivität nur schwer zu fassen und entsprechend aufwendiger sind die Bedingungen, um sie zu charakterisieren. Trotzdem wird ihnen in den verschiedensten Prozessen eine große Rolle zugesprochen, ohne dies jedoch experimentell verifizieren zu können. So werden sie als Intermediate in der Verbrennung von Silanen<sup>[4]</sup>, bei Oxidation von Silicium-Precursoren in CVD Prozessen der Mikroelektronik<sup>[5]</sup>, bei der Produktion von Keramik-Pulvern<sup>[6]</sup> und Materialien auf Siliciumbasis<sup>[7]</sup> vermutet. Weiterhin deutet alles darauf hin, dass sie ebenfalls in Verfahren wie dem Plasma-Ätzen und der Thin-Film-Deposition beteiligt sind<sup>[8]</sup>. Es wurden auch Hinweise dafür gefunden, dass sich reaktive Doppelbindungen zwischen Silicium und Sauerstoffatomen auf mechanisch aktivierten Quarz Oberflächen befinden<sup>[9]</sup>; und nicht zuletzt wird dem einfachsten Silanon ( $\text{H}_2\text{SiO}$ ) in der Astronomie eine bedeutsame Rolle beigemessen<sup>[10]</sup>.

## 1.1 Die Koordinationszahl 3 des Siliciums

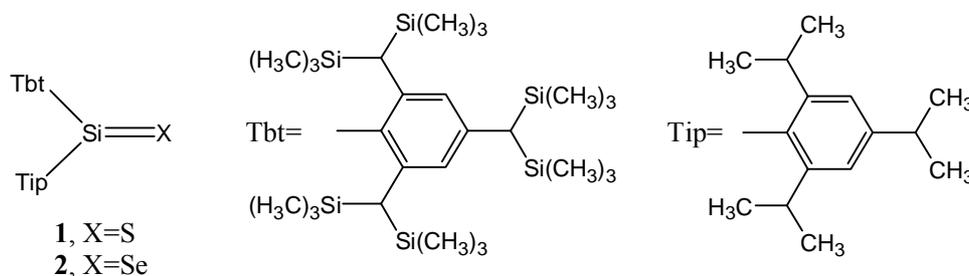
Mit Ausnahme der Silylradikale<sup>[11]</sup> ist das Silicium in Verbindungen mit der Koordinationszahl 3 am Si über eine Doppelbindung mit einem anderen Atom verknüpft. Viele Jahre waren diese Verbindungen nur als Intermediate bekannt und es gelang erst in den letzten zwei Dekaden, stabile Verbindungen mit Mehrfachbindungen zum Silicium zu isolieren und nachzuweisen<sup>[12]</sup>.

Für Mehrfachbindungen zu Atomen der 14. und 15. Hauptgruppe sind zahlreiche Beispiele bekannt, da hier an beiden Atomen Substituenten vorhanden sind, die die Bindung stabilisieren bzw. sterisch abschirmen können. So sind die Disilene ( $\text{Si}=\text{Si}$ )<sup>[13]</sup>, die Silene ( $\text{Si}=\text{C}$ )<sup>[14]</sup>, die Silaimine ( $\text{Si}=\text{N}$ )<sup>[15]</sup> und Silaphosphine ( $\text{Si}=\text{P}$ )<sup>[16]</sup> schon länger bekannte Molekülklassen.

Anfangs waren lediglich die anorganischen Silanone bekannt ( $\text{X}_2\text{Si}=\text{O}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{F}$ ), die in einer Edelgas-Matrix erzeugt und nachgewiesen wurden<sup>[17]</sup>. Später folgte dann der Ansatz, die Substituenten durch organische Reste zu ersetzen. Auch hier wurden die ersten erfolgreichen

Versuche zur Darstellung eines Silanons ( $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ ) in einer Tieftemperatur-Matrix durchgeführt<sup>[18]</sup>.

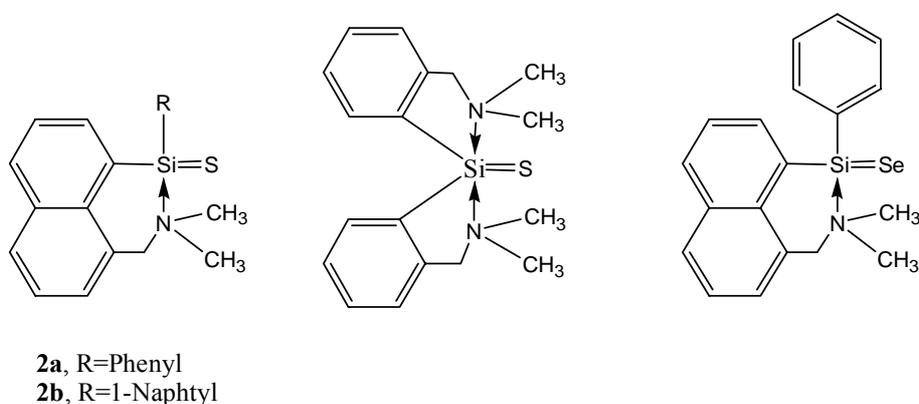
In Lösung wurden aus der Reihe der Chalkogene  $\text{R}_2\text{Si}=\text{X}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) zunächst Silathione<sup>[19]</sup>  $\text{R}_2\text{Si}=\text{S}$  und Silaselenone<sup>[20]</sup>  $\text{R}_2\text{Si}=\text{Se}$  synthetisiert, welche kinetisch durch sperrige Gruppen am Silicium stabilisiert sind (Abb.1).



**Abb. 1:** Sterisch stabilisiertes Silathion und Silaselenon

Andere synthetische Ansätze zur Darstellung von Silathionen oder Silaselenonen mit einem dreifach koordinierten Silicium-Atom lieferten stets instabile Spezies.

Eine weitere Möglichkeit,  $\text{Si}=\text{X}$  Doppelbindungen zu stabilisieren, bietet die Verwendung von Substituenten, die intramolekular über Donoren an das hypovalente Silicium koordinieren. Solche intern koordinierten Silathione wurden erst kürzlich isoliert (Abb.2)<sup>[21]</sup>:

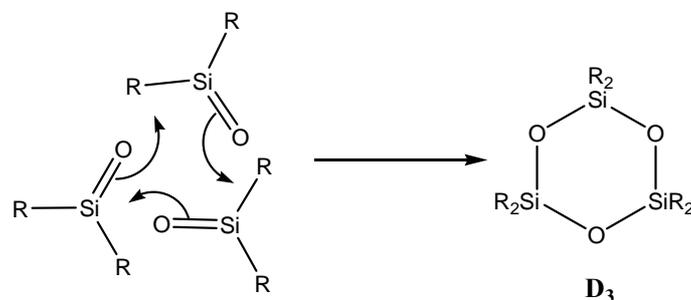


**Abb. 2:** Intramolekular stabilisierte Silathione und Silaselenon

Beide Verbindungen besitzen ein vier bzw. ein fünffach koordiniertes Silicium. Auf die gleiche Weise wurde auch ein intern koordiniertes Silaselenon mit einem vierfach koordiniertem Silicium isoliert<sup>[22]</sup>.

Über die Synthese eines stabilen Silanons mit organischen Substituenten,  $\text{R}_2\text{Si}=\text{O}$  konnte bis dato jedoch nicht berichtet werden (auch nicht als intern durch Koordination stabilisierte Spezies wie in obigen Fällen)<sup>[23]</sup>. Es wurden jedoch verschiedene kurzlebige Spezies

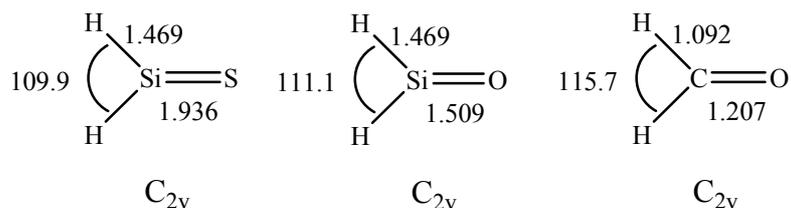
einschließlich des einfachsten Silanons,  $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ , in einer Tieftemperatur-Matrix mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen<sup>[24]</sup>. Sie alle waren jedoch ab Temperaturen oberhalb von 30 Kelvin nicht mehr resistent gegenüber Folgereaktionen. Auch wurden über verschiedene Halogen-substituierte Silanone theoretische Berechnungen angestellt, um diese Molekülklasse zu studieren<sup>[25]</sup>. Der direkte Nachweis in der Gasphase beschränkt sich bis heute jedoch noch immer auf einige wenige durchgeführte Experimente. Es wurden Messungen mit Chemilumineszenz-Spektrometern<sup>[26]</sup> und Millimeter-Rotations-Spektrometern<sup>[27]</sup> aufgenommen, der überwiegende Teil der Nachweise in der Gasphase beschränkt sich jedoch auf die Existenz von Abfangprodukten und den kondensierten Cyclo-Tri- und Tetrameren ( $\text{D}_3$  und  $\text{D}_4$ ; Abb.3) der Silanone<sup>[28]</sup>. Somit besteht hier ein noch erhebliches Bedürfnis nach experimentellen Ergebnissen<sup>[29]</sup>.



**Abb. 3:** Trimerisierung von Silanonen zu  $\text{D}_3$  (Bildung von  $\text{D}_4$  erfolgt analog)

Um ein Verständnis dafür zu bekommen, weshalb Verbindungen mit einer Si-X ( $\text{X}=\text{Chalkogen}$ ) Doppelbindung hochreaktiv sind, hilft es, sich die Bindungsverhältnisse näher zu betrachten.

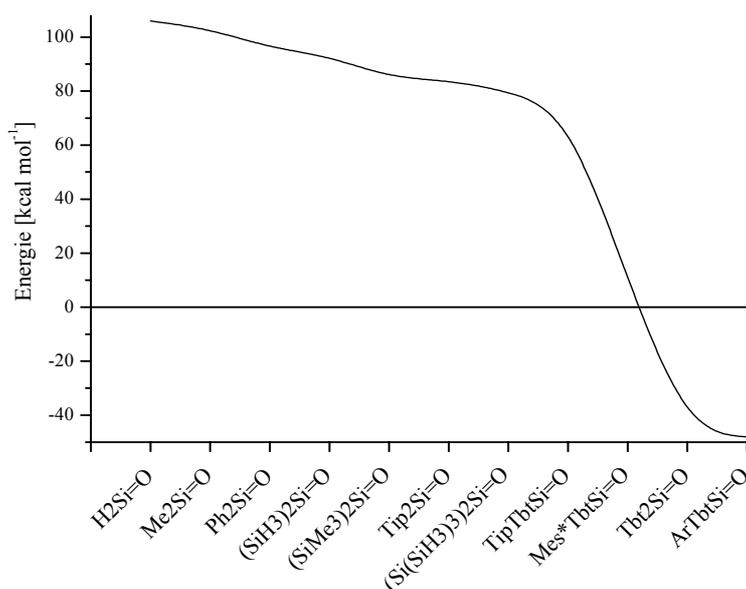
Die Doppelbindungsregel besagt, dass schwerere Elemente der Hauptgruppen keine  $\text{p}\pi\text{-p}\pi$  Doppelbindungen eingehen können, wie dies der Kohlenstoff vermag; stattdessen werden hier polymere Strukturen bevorzugt. Ein Vergleich der Silicium-analogen Moleküle des Kohlenstoffs zeigt die Unterschiede, die sich beim Wechsel von der 2. in die 3. Periode ergeben<sup>[30]</sup>:



**Abb. 4:** berechnete Geometrien von Silathion, Silanon und Formaldehyd (Abstände in Å)

Während die Punktgruppen und damit die Symmetrien der Moleküle noch mit denen des Kohlenstoffs vergleichbar sind, ist eine Zunahme der Bindungslängen zwischen den Partnern der Doppelbindungen zu erkennen (Abb.4). Die Bindungsabstände sind im Vergleich zu den jeweiligen Einfachbindungen (Si-S, Si-O, C-O) erwartungsgemäß kleiner, was den Bindungscharakter einer Mehrfachbindung ( $\pi$ -Bindung) unterstreicht. Die  $sp^2$ -Hybridisierung des Siliciums wird weiterhin durch die Valenzwinkel am Si von  $121^\circ$ - $129^\circ$  bestätigt<sup>[31]</sup>. Die Si-H Bindungslängen bleiben weitgehend unabhängig von der Art des Doppelbindungspartners Schwefel oder Sauerstoff. Eine Substitution der Protonen im Molekül  $H_2Si=X$  durch zwei Methyl-Gruppen wirkt sich ebenfalls nur minimal auf die Geometrie der Si=X Bindung aus, während Phenyl-Substituenten die Si=O Bindung nicht unerheblich (ca. 4pm) verkürzen.

Die Reaktivität der Si=E Doppelbindung (E=O, S) lässt sich im Wesentlichen durch die zwei folgenden Merkmale erklären: Infolge der Größenunterschiede der O- und S-Atomrümpfe erfolgt nur eine ungünstige Überlappung zwischen den  $p_\pi(Si)$  und  $p_\pi(X)$  Orbitalen, was die  $\pi$ -Bindung schwächt. Gleichzeitig bewirkt ein großer Unterschied in den Elektronegativitäten eine Ladungsseparation zwischen den Atomen ( $Si^{\delta+} = X^{\delta-}$ , X=O, S) und erklärt damit die Polarität der Doppelbindung<sup>[32]</sup>. Diese ist in Verbindungen des Siliciums im Vergleich zu entsprechenden Verbindungen des Kohlenstoffs sehr ausgeprägt, was eine sehr hohe Reaktivität zur Folge hat. So existiert beispielsweise für diese Moleküle im Gegensatz zu den Kohlenstoffanalogen keine Energiebarriere für Di- und Trimerisierungs-Reaktionen, die (auch für die Kohlenstoffverbindungen) stark exotherm sind (Abb.5)<sup>[33]</sup>.



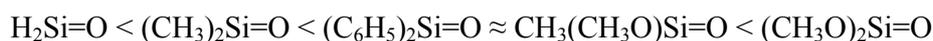
**Abb. 5:** Dimerisierungsenergien (kcal/mol) von Silanonen mit versch. Substituenten

Während im Silanon der größte Anteil der  $\pi$ -Elektronendichte eindeutig am Sauerstoff-Atom lokalisiert ist (80-85%), ist gleichzeitig eine starke Polarisierung der  $\sigma$ -Bindung in Richtung des Sauerstoffatoms festzustellen (70-80%). Dieses semipolare Verhalten beider Bindungen äußert sich darin, dass sie einen partiell ionischen Charakter besitzt (Tab.1)<sup>[34]</sup>.

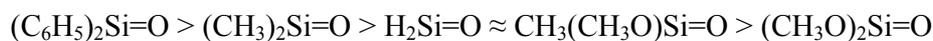


**Tab. 1:** Ladungsseparation bei Formaldehyd, Silathion und Silanon

Diese Ladungstrennung wird nachhaltig von den Substituenten am Silicium beeinflusst. So kann man im Falle der Si-O Doppelbindung durch eine Mulliken-Populations-Analyse die berechnete atomare Ladungsverteilung zwischen den zwei Partnern der  $\pi$ -Bindung in Abhängigkeit der elektronenziehenden bzw. ~schiebenden Wirkung wie folgt aufreihen<sup>[35]</sup>:



Hieraus folgt ebenfalls eine Veränderung des Dipolmoments, welches wie folgt abnimmt:



Eine weitere Destabilisierung der  $\pi$ -Bindung kommt dadurch zustande, dass die Elektronegativität vom Kohlenstoff (2.55) zum Silicium (1.9) drastisch abnimmt und sich damit die Bindungspolarität zwischen Silicium und seinen Substituenten (Si-R) umkehrt.

Vergleicht man das einfachste Silanon ( $\text{H}_2\text{SiO}$ , Silicoformaldehyd) mit dem Silathion ( $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ ) und seinem Kohlenstoff-Analogen, dem Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), so stellt man fest, dass die potentiellen Energiehyperflächen der Moleküle sehr unterschiedlich sind. Für Formaldehyd und das Silathion liegt das Energieminimum in Form der Isomeren  $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$  respektive  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  vor, welche um 54.0 kcal/mol bzw. 8,9 kcal/mol stabiler sind als ihre *trans* Isomere und um 59.1 kcal/mol bzw. 11.4 kcal/mol stabiler als die *cis* Isomere. Im Gegensatz dazu wurde das absolute Minimum für die Silanon-Spezies als *trans*-HSiOH bestimmt, welches nur unwesentlich stabiler ist als sein *cis* Isomer (0.2 - 0.5 kcal/mol) und ca. 2.4 kcal/mol stabiler als das Silanon  $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ . Dies lässt den Schluss zu, dass Formaldehyd, wie auch das Silathion thermodynamisch stabil sind, während das Silanon leicht instabil sein sollte. Ein Vergleich der kinetischen Energien zeigt, dass eine Energie von 60.8 kcal/mol erforderlich ist, um  $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$  in *trans*-HSiOH umzuwandeln. Dieser Wert ist um 26.1 kcal/mol

geringer als der von  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , aber um 6 kcal/mol größer als der vergleichbare von  $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$ . Diese Werte lassen den Schluss zu, dass alle drei Verbindungen kinetisch eine gewisse Stabilität gegen ihre Umlagerung in die Carbene oder ihre analogen Silylene aufweisen (Abb.6)<sup>[36]</sup>.

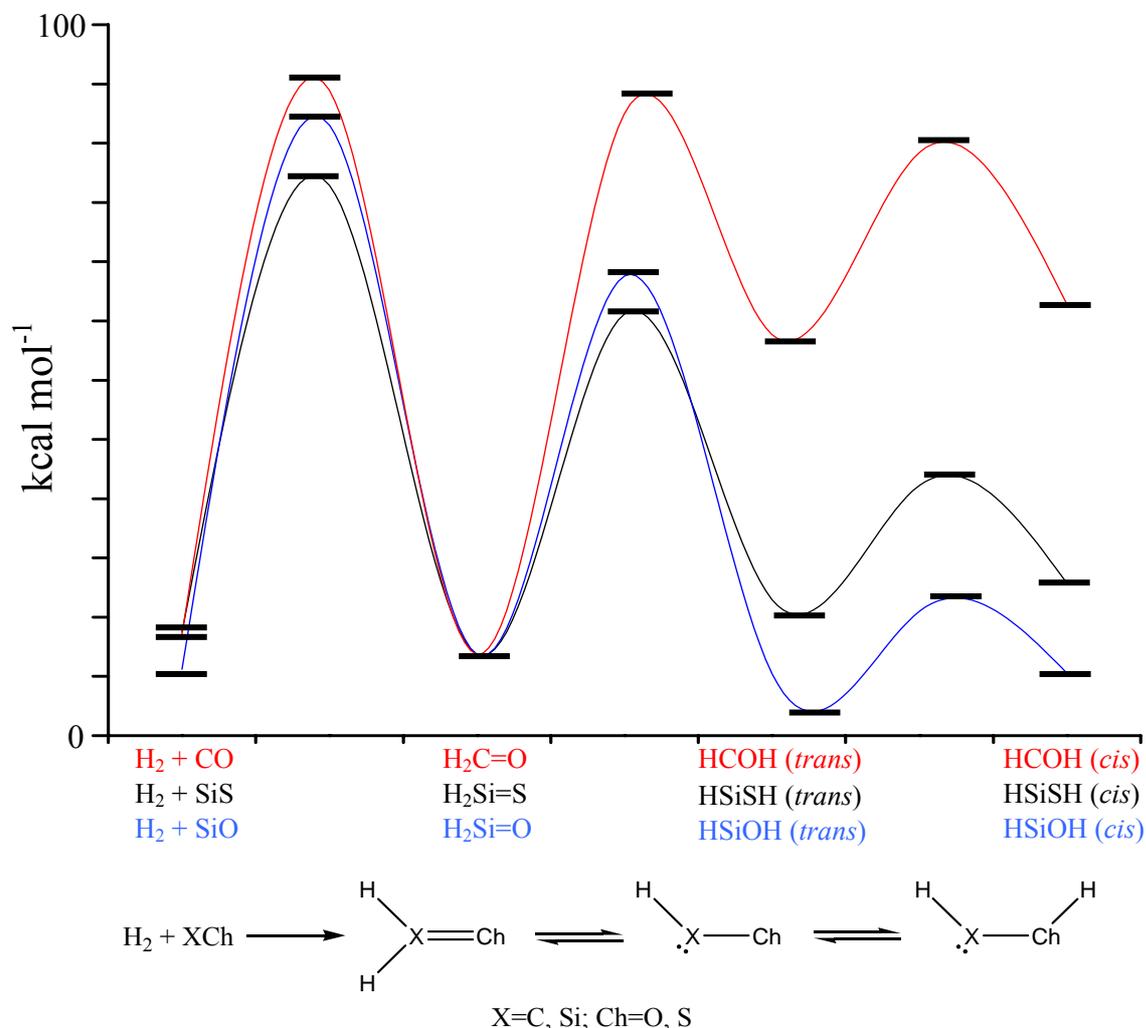


Abb. 6: Energiehyperflächen von Formaldehyd, Silanon und Silathion

Um die Stärke der Si-X bzw. C-O Doppelbindung zu vergleichen, werden die berechneten Energien miteinander korreliert, die durch die Addition von  $\text{H}_2$  freigesetzt werden. Sie betragen 29.6 kcal/mol für  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , 31.4 kcal/mol für  $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$  und 51.6 kcal/mol für  $\text{H}_2\text{Si}=\text{O}$ . Mit Hilfe dieser Hydrierungsenergien lassen sich nun die  $\pi$ -Bindungsenergien berechnen. Als Ergebnis erhält man:

$$E_{\pi}(\text{Si}=\text{S}) = 42 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\pi}(\text{Si}=\text{O}) = 33 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{\pi}(\text{C}=\text{O}) = 63 \text{ kcal/mol}$$

Tab. 2:  $\pi$ -Bindungsenergien verschiedener Bindungspartner

Es zeigt sich demnach, dass die  $\pi$ -Bindung in  $\text{H}_2\text{Si}=\text{S}$  wesentlich stärker ist als die  $\text{Si}=\text{O}$ -Bindung, obwohl letztere mit ihrer Energie noch weit unterhalb der des Formaldehyds liegt. Berücksichtigt man noch die Energien, die nötig sind, die Verbindungen in ihre Radikale ( $\text{H}_2 + \text{SiS}$  und  $\text{H} + \text{HSiS}$ ) zu dissoziieren, so lässt sich vermuten, dass ein Silathion eine Spezies darstellt, welche thermodynamisch zu existieren vermag und gegen unimolekularen Zerfall stabil sein sollte. Andererseits ist für das Silanon lediglich eine kinetische Stabilität vorherzusagen, während es thermodynamisch sehr labil sein sollte.

## 1.2 Die Koordinationszahl 2 des Siliciums

Als Silylene bezeichnet man eine Verbindungsklasse, in der das Siliciumatom divalent gebunden ist. Im Gegensatz zu seinem Kohlenstoffanalogen, dem Carben, liegt das Silylen in seiner elektronischen Konfiguration im Grundzustand normalerweise als Singulett und nicht als Triplett vor (Abb.7), was die Art seiner Reaktionen beeinflusst<sup>[37]</sup>. Zahlreiche Versuche, ein Silylen im Triplett Grundzustand zu erzeugen, scheiterten, so dass erst 2003 durch die Wahl geeigneter Substituenten der Nachweis eines Triplett-Silylens, welches durch UV-Bestrahlung in einer Tieftemperatur-Matrix erzeugt wurde, geliefert werden konnte<sup>[38]</sup>.

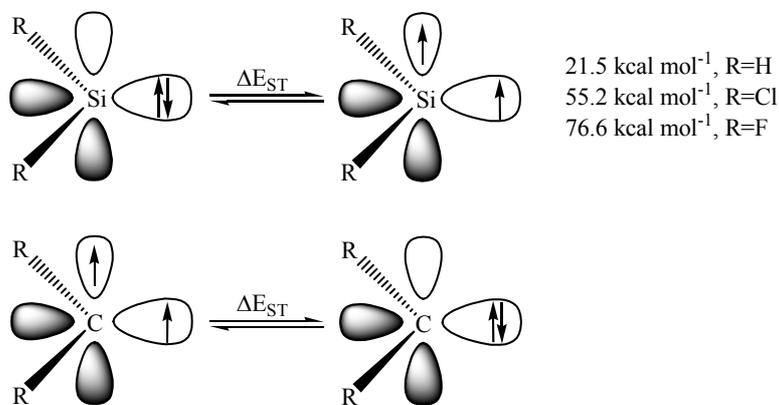
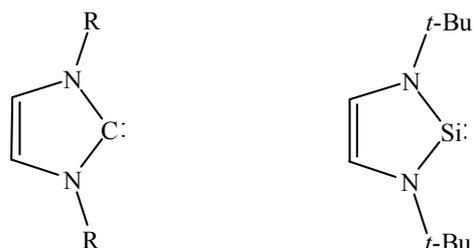


Abb. 7: Silylene (mit  $\Delta E_{ST}$ )<sup>[39]</sup> und Carbene

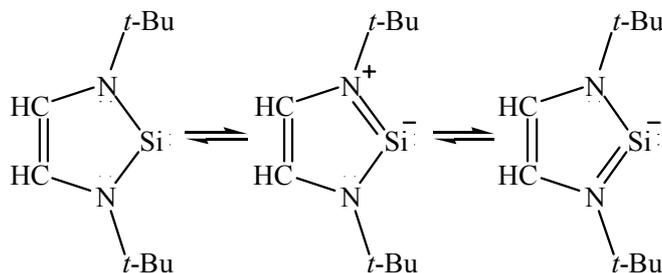
Carbene, wie auch Silylene, sind auf Grund ihrer nicht gebundenen Elektronen sehr reaktive Spezies. Es gelang in den letzten Jahren, die Chemie der Carbene<sup>[40]</sup> auf das Silicium zu übertragen, indem intramolekular stabilisierte Derivate synthetisiert wurden (Abb.8)<sup>[41]</sup>.



R= 1-adamantyl

**Abb. 8:** Das Arduengo Carben und sein Silicium-Analoges von Denk/West

Die erfolgreiche Stabilisierung des Silylens beruht auf der Eigenschaft des Stickstoffs als Elektronen-Donor und wird durch einen partiellen Doppelbindungscharakter der Si-N Bindung wiedergegeben. Durch die Ausprägung dieser Doppelbindungseigenschaften werden die leeren p-Orbitale des Siliciums mit in Anspruch genommen, die den sonst typischen „Ort“ der elektrophilen Reaktivität der Silylene darstellen und damit eine Koordination von Reaktionspartnern an das reaktive Silicium-Zentrum verhindert. Verdeutlicht werden kann dies durch die Formulierung der Grenzstrukturen (Abb. 9)<sup>[42]</sup>.



**Abb. 9:** Grenzstrukturen eines stabilisierten Silylens

Diese Annahme und weitere theoretische Ergebnisse stützen die Vermutung, dass die Elektronen innerhalb des Rings zu einem gewissen Grad delokalisiert sind und das Molekül dadurch ebenfalls eine aromatische Stabilisierung erfährt<sup>[43]</sup>. Durch die starke Wechselwirkung zwischen den freien  $p\pi$ -Orbitalen am zweifach koordinierten Silicium und den besetzten  $\pi$ -Orbitalen des Stickstoffatoms wird die elektronische Natur des Siliciums nachhaltig beeinflusst und unterscheidet sich somit von der der freien divalenten Spezies.

Die Stabilisierung dieser handhabbaren Silylene verringert deren Reaktivität so weit, dass z.B. typische Insertionsreaktionen der Silylene in Si-H Bindungen oder ihre Reaktionen mit  $C\equiv C$  Bindungen nicht mehr statt finden<sup>[44]</sup>. Weiterhin zeigt die obige Verbindung auch keine typische Lewis Acidität gegenüber Basen wie z.B. Pyridin. Neben einer Lebensdauer von bis

zu 4 Monaten reicht die thermische Stabilität solcher Silylene sogar in Temperaturbereiche bis 220°C<sup>[45]</sup>.

Eine andere bemerkenswerte Verbindung mit 2-fach koordiniertem Silicium stellt der  $\pi$ -Komplex  $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}$  dar, dessen Chemie ebenfalls noch heute weiter untersucht wird<sup>[46]</sup>.

Obwohl die sterische Stabilisierung von Molekülen mit Si-X (X=C, N, P, S, Se) Doppelbindung schon längere Zeit bekannt ist, gelang es erst 1999, ein rein sterisch abgeschirmtes Silylen zu erzeugen, welches bei 0°C stabil ist<sup>[47]</sup>.

### 1.3 Die Koordinationszahlen 1 und 0 des Siliciums

Auf der Suche nach Molekülen, in denen das Silicium die Koordinationszahl 1 besitzt und kovalent gebunden ist, kommt man schnell zu dem Schluss, dass sich diese Klasse auf zwei Verbindungen reduziert: das Siliciummonoxid und das Hochtemperaturmolekül Siliciumsulfid (welches ausschließlich in einer Tieftemperatur-Matrix isoliert und charakterisiert werden konnte)<sup>[48]</sup>. Obwohl die Existenz des SiO schon seit einem Jahrhundert bekannt ist, wird immer wieder über dessen Zusammensetzung diskutiert. Bereits 1890 wurde die Existenz von SiO ausgeschlossen, da es selbst bei 1000°C nicht durch die Reduktion von Silicat mit amorphem Silicium dargestellt werden kann<sup>[49]</sup>. Diese Aussage wurde 1907 jedoch korrigiert, indem man das gleiche Experiment bei höheren Temperaturen durchführte. Als Produkt der Reduktion wurde ein brauner Staub nachgewiesen, der wiederum zu SiO<sub>2</sub> verbrannte, sofern man den Ofen nicht in einer inerten Atmosphäre betrieb<sup>[50]</sup>. Die Analyse der braunen Substanz ergab jedoch keinen eindeutigen Beweis für die Existenz des SiO, da man kein Verfahren fand, mit dem sich letztendlich SiO von einem Gemisch aus Silicium und Silicat unterscheiden ließ. 1927 gelang es, ein Absorptionsspektrum des Monoxids in der Gasphase aufzunehmen<sup>[51]</sup>; die Strukturaufklärung mittels Röntgen- bzw. Elektronendiffraktometrie brachten bis heute jedoch keine eindeutigen Ergebnisse<sup>[52]</sup>.

Durch spektroskopische Untersuchungen in der Matrix konnten einige Informationen über das Siliciummonoxid erhalten werden. Die Molmasse des Moleküls mit C<sub>∞v</sub> Symmetrie beläuft sich auf 44.09 g/mol und die berechnete Dichte beträgt 2.13 bis 2.18 g/cm<sup>3</sup>. Bei 1180°C hat das SiO einen Dampfdruck von 10 Pa, der auf 1 Pa bei 1080°C zurückgeht<sup>[53]</sup>. Der experimentell bestimmte Bindungsabstand von  $r_{\text{SiO}} = 1.51 \text{ \AA}$  stimmt mit dem berechneten Wert von 1.5 Å gut überein, woraus sich formal eine Dreifachbindung ableitet (SiO-Einfachbindung  $\approx 1.62\text{-}1.66 \text{ \AA}$ , SiO-Doppelbindung  $\approx 1.599 \text{ \AA}$ ). Auch die sehr hohe Bindungsenergie von 794 kJ/mol spricht für ein starkes Bindungsverhältnis im Molekül. Neuere Messungen am analogen SiS zeigen jedoch, daß hier die Bindungslängen und

Kraftkonstanten gegenüber dem  $\text{SiS}_2$  schwächer sind, wohingegen die Bindungsenergien und die SEN (shared electron number)<sup>[54]</sup> die erwartete Bindungsverstärkung des  $\text{SiS}$  gegenüber dem  $\text{SiS}_2$  zeigen<sup>[55]</sup>. Gemäß dieser Aussage kann man das  $\text{SiO}$ -Molekül als Analogon eines Silylens mit einer Dreifachbindung des Si zum Sauerstoff auffassen. Ab initio SCF-Rechnungen zeigen, daß das in der Natur vorkommende  $\text{SiO}_2$  um 4.7 eV stabiler ist als  $\text{SiO}$  in seinem Grundzustand ( $^1\Sigma^+$ ) und molekularer Sauerstoff ( $^3\text{P}$ )<sup>[56]</sup>.

Trotz der Unklarheit über die genaue Zusammensetzung und strukturelle Beschaffenheit des Siliciummonoxids waren doch zahlreiche praktische Anwendungen aufgezeigt worden, die heute z. T. ein beträchtliches Ausmaß in großindustriellen Prozessen annehmen. So wurde  $\text{SiO}$  zur Produktion von Silicium und Ferrosilicium verwendet. Auch die Darstellung von Siliciumcarbid gelang durch die Reduktion von verkohltem Zucker mit  $\text{SiO}$ . Besondere Aufmerksamkeit erlangten Siliciummonoxid-Filme in letzter Zeit durch ihre guten optischen und elektronischen Eigenschaften<sup>[57]</sup>. Anders sieht die Verwendung des  $\text{SiO}$  in der präparativen Chemie aus. Auf diesem Gebiet wurden bis jetzt nur sehr wenige Anstrengungen unternommen, Reaktionen mit  $\text{SiO}$  zu verfolgen und die Produkte zu charakterisieren.

Die gleiche Art der Reaktionsführung durch Cokondensation der Edukte in einer Tieftemperatur-Matrix wird auch für die Reaktionen von atomarem Silicium verwendet. Das Si wird bei Temperaturen von ca.  $1500^\circ\text{C}$  verdampft und zusammen mit einem Strom aus Inert- und Reaktandgas auf einer kalten Oberfläche (4-12K) ausgefroren. Im Anschluss werden die Reaktionen durch Bestrahlung mit einer Hg-UV-Lampe induziert<sup>[58]</sup>. Als Ergebnis dieser Photolyse erhält man stets die entsprechenden Silylene.

## 1.4 Die Darstellung niedervalenten Siliciums<sup>(III)</sup>

Trotz der oben genannten Schwierigkeiten wurden in den letzten Jahren verschiedene Wege etabliert, auf denen die reaktiven Siliciumverbindungen mit Koordinationszahlen  $<4$  (am Si) quantitativ erzeugt und charakterisiert werden können. Die synthetischen Methoden unterscheiden sich prinzipiell durch die Wahl der Aggregatzustände der Reaktanden (Matrix, Lösung, Gasphase) und der Quelle für ihre nötigen Aktivierungsenergien (Temperatur, Bestrahlung).

Verbindungen mit einer  $\text{Si}=\text{X}$ -Bindung ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) können zum einen in Lösung bzw. in einer Matrix durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe erzeugt werden<sup>[59]</sup>. Als Precursoren werden in dieser Darstellungsweise Cyclosiloxane (Lösung/Matrix), Alkylsiloxane (Lösung) und Siliciumhalogenether (Lösung) verwendet<sup>[60]</sup>. UV-Strahlung liefert die benötigte Energie, die zum Brechen der Bindungen nötig ist. Diese Reaktionen sind jedoch auf Grund der Wahl

ihrer Medien sehr begrenzt, da die erzeugten Spezies im Falle einer Erzeugung in einer flüssigen Phase sofort mit dem Lösungsmittel reagieren oder aber wegen ihrer speziellen Umgebungsbedingungen, wie sie in einer Tieftemperatur-Matrix herrschen, analytisch nur begrenzt zugänglich sind. Aus diesem Grund bedient man sich als Nachweis von Silanonen bzw. Silanionen in Lösung ihrer Oligomere und diverser Fängermoleküle, mit denen sie in einer vorhersehbaren Art und Weise abreagieren (Abb.11). So erhält man zwar Kenntnis darüber, dass diese Verbindungen prinzipiell als Intermediate entstehen und sich ihre Produkte auf dem vorhergesagten Reaktionspfad bilden (Abb. 10)<sup>[61]</sup>; ihr direkter spektroskopischer Nachweis und Fragen nach ihren Eigenschaften bleiben jedoch nach wie vor unbeantwortet. Hierzu kann man sich lediglich auf Ergebnisse von quantenmechanischen Rechnungen stützen.

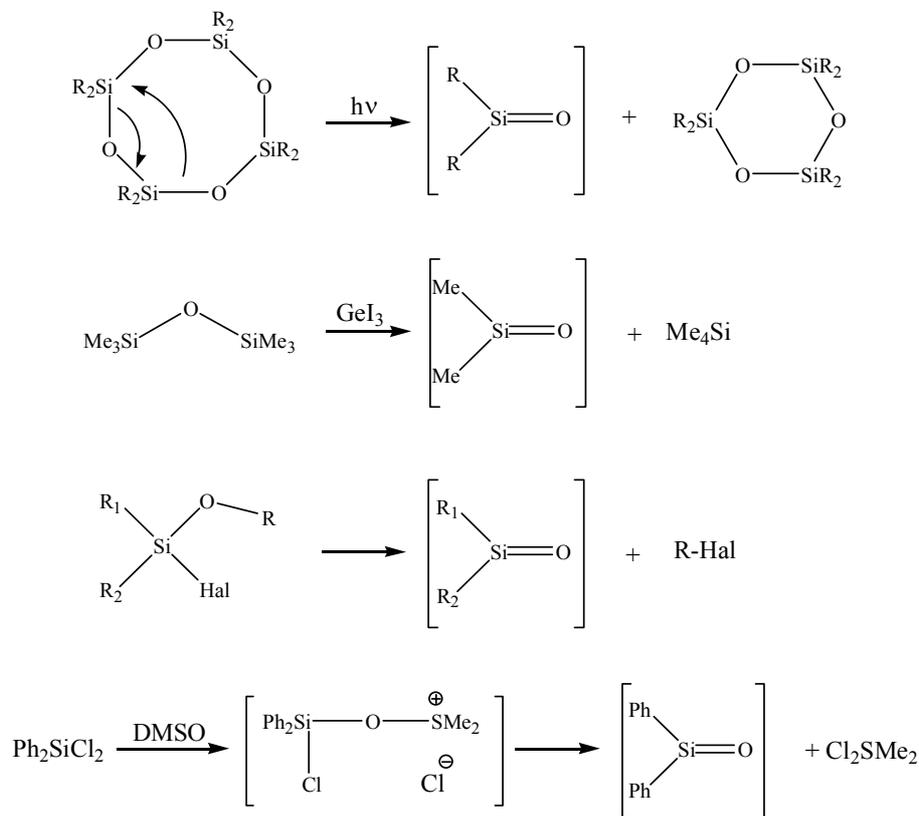


Abb. 10: Darstellung von Silanonen in Lösung / Matrix

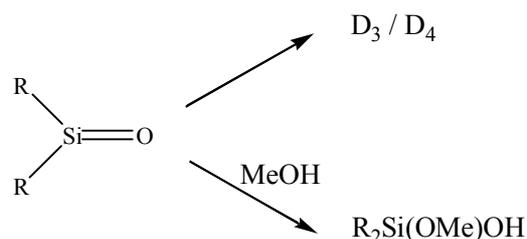
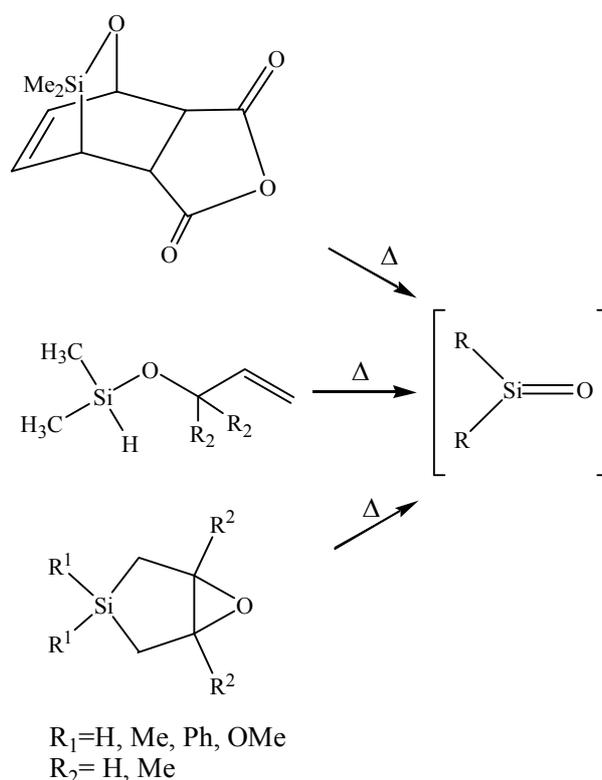


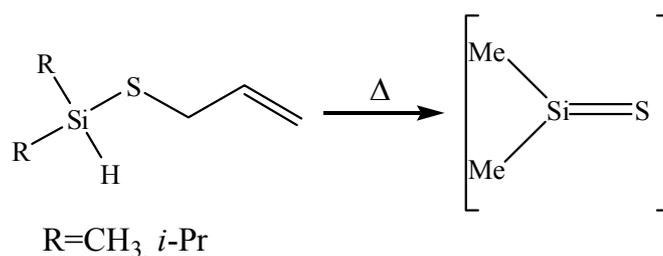
Abb. 11: Abfangprodukte von Silanonen

Ein alternativer Reaktionsweg zur Darstellung solcher Silanone führt über die thermische Bindungsspaltung durch hohe Temperaturen. Die Reaktionen finden hier grundsätzlich in der Gasphase statt. Es ist möglich, mit Hilfe einer Verdünnung (durch Zugabe von Inertgas) oder aber durch geeignete Vakuumbedingungen die Folgereaktionen der erzeugten Teilchen zu unterdrücken, sodass man einen direkten spektroskopischen Zugriff erhält. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, die in der Gasphase erzeugten reaktiven Moleküle wiederum in eine Tieftemperatur-Matrix einzukondensieren, um sie dann dort zu analysieren. Als Precursoren zur Pyrolyse werden meist zyklische oder lineare Silylether eingesetzt (Abb. 12).



**Abb. 12:** Pyrolytische Darstellung von Silanonen in der Gasphase

Die Pyrolysemethode ist ebenfalls geeignet, Silathione herzustellen, da die Reaktionsbedingungen und die Precursoren analog denen zur Darstellung der Silanone sind (Abb. 13).



**Abb. 13:** Pyrolytische Darstellung eines Silathions in der Gasphase

Zur Erzeugung der Teilchen durch Pyrolyse im Vakuum bedarf es zwar eines höheren apparativen Aufwands, man erreicht dadurch jedoch den Vorteil, dass sie direkt durch spektroskopische Methoden untersucht werden können.

### 1.5 Die Reaktionen von Silicium<sup>(I/II)</sup>

Hat man ein pyrolytisches Verfahren etabliert, stehen weiterhin Möglichkeiten zur Verfügung, Silicium in niedervalenten Stufen zu generieren und zu untersuchen. So ist z.B. die Darstellung und der Nachweis von Silylenen auf dem pyrolytischen Weg möglich. Ihre Reaktionen mit den verschiedensten Fängerreagentien sind mannigfaltig. Es wurden sowohl theoretisch als auch experimentell zahlreiche Oxidations- und Insertierungs-Reaktionen studiert (Abb.14)<sup>[62]</sup>.

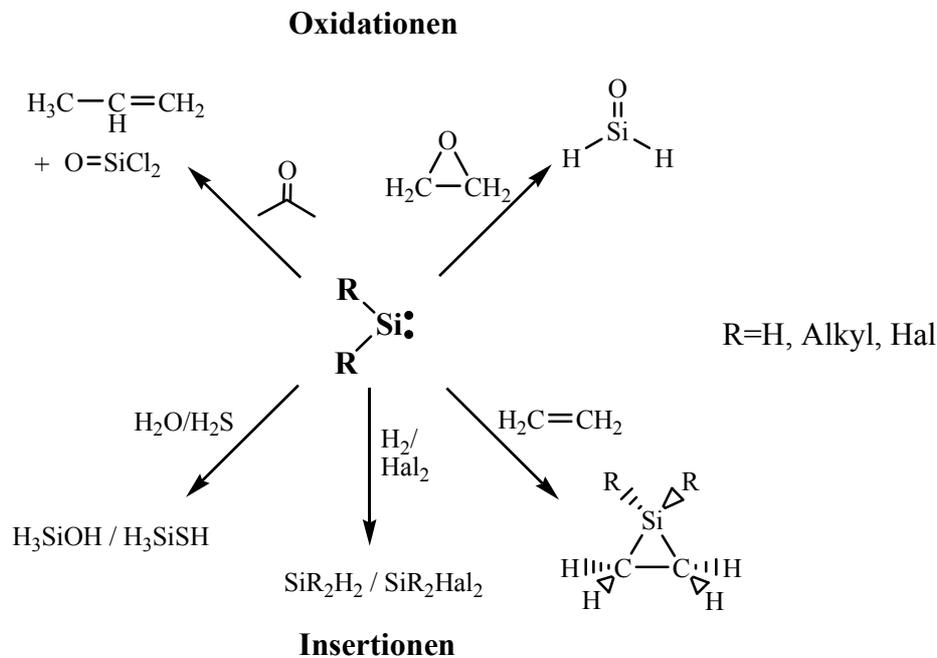
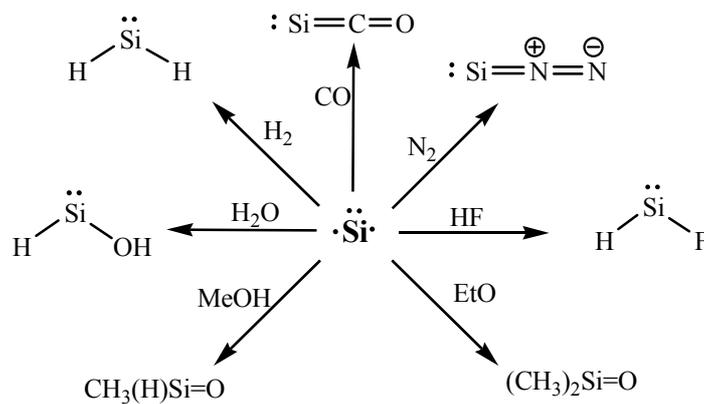


Abb. 14: Reaktionen mit Silylenen

Ein weiteres Feld, das mit Hilfe der Gasphasenpyrolyse zugänglich ist, sind Reaktionen mit einfach koordiniertem Silicium ( $\text{SiO}$ ) und mit Silicium-Atomen, die bei Temperaturen oberhalb von 1700K monomolekular in der Gasphase vorliegen<sup>[63]</sup>. So gelang der erste Nachweis eines Silanons ( $\text{Cl}_2\text{Si}=\text{O}$ ) durch die UV-Licht induzierte Reaktion von Chlor mit Siliciummonoxid<sup>[64]</sup>, das in eine Tieftemperatur-Edelgasmatrix kokondensiert wurde. Weitere Reaktionen von Siliciummonoxid wurden bis heute nicht verfolgt, obwohl es eine industriell im großen Maßstab eingesetzte Verbindung ist (z.B. Entspiegelung von Gläsern durch aufgedampfte  $\text{SiO}$ -Schichten).

Ähnlich der Chemie des SiO sind auf dem Gebiet von Reaktionen mit atomarem Silicium lediglich solche Reaktionen bekannt, die (teilweise von UV- Licht induziert) in einer Tieftemperatur-Matrix ablaufen<sup>[65]</sup>. Hier werden die Silicium-Atome im Hochvakuum verdampft und zusammen mit den Reaktionspartnern in eine Ar-Matrix kokondensiert oder in eine Matrix, bestehend aus dem reinen Reaktionspartner, einkondensiert (Abb. 15)<sup>[66]</sup>.



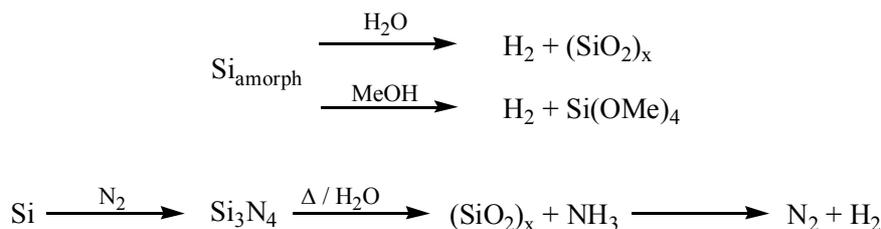
**Abb. 15:** Reaktionen mit atomarem Silicium und Beispiele der erhaltenen Produkte

Die Produkte entsprechen den typischen Insertions-Produkten von Silylenen (Abb.14) und sind wiederum selbst Silylene<sup>[67]</sup>.

Folglich lässt sich mit der Übertragung dieser Chemie auf die Gasphase ein neues, wissenschaftlich interessantes Gebiet erschließen, welches noch lange nicht ausgeschöpft ist<sup>[68]</sup>.

## 2. Aufgabenstellung

Die Arbeitsgruppe um Prof. Auner beschäftigt sich seit langer Zeit mit dem Element Silicium. Sowohl die Darstellung elementaren Siliciums aus „regulärem“ Sand als auch seine vielfältige Chemie sind Thema der aktuellen Forschung. Es werden Fragestellungen bearbeitet, in denen Silicium z.B. als Energieträger untersucht wird, aus dem direkt oder über Zwischenstufen Wasserstoff freigesetzt werden kann (Abb.16):



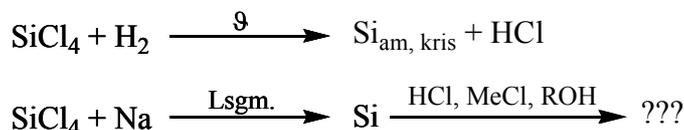
**Abb. 16:** Wasserstoffherzeugung durch Silicium und seinen Verbindungen

Weiterhin gilt das Interesse der Gruppe der Knüpfung von Si-C Bindungen unter Zuhilfenahme der verschiedensten Arbeitstechniken. Hier gelang es, ausgehend von  $\text{SiCl}_4$  eine breite Palette an Organo-Halogenosilanen darzustellen (Abb.17):



**Abb. 17:** Darstellung von Organochlorsilanen aus  $\text{SiCl}_4$

Weiterhin wird die Abscheidung von Silicium in verschiedenen Modifikationen (kristallin und amorph) aus der Gasphase und in Lösung verfolgt und dessen Reaktivität studiert (Abb.18):



**Abb. 18:** Darstellung von elementarem Silicium

Bei den oben genannten Reaktionen werden immer wieder niedervalente Spezies des Siliciums als reaktive Zwischenstufen formuliert, ohne jedoch deren Existenz spektroskopisch erfasst zu haben. Dadurch sind die Reaktionsmechanismen rein auf formale Annahmen gestützt und stehen somit zur Diskussion.

Ein weiteres Feld, welches parallel zu den oben genannten Arbeiten ebenfalls behandelt wird, befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von Verbindungen, die Silicium-Element-Doppelbindungen enthalten.

Im Rahmen dieser Dissertation sollte zunächst eine Anlage zur spektroskopischen Untersuchung von instabilen Siliciumspezies in der Gasphase geplant und gebaut werden, um die Ergebnisse der Gruppe analytisch zu untermauern und die aufkommenden Detailfragen zu beantworten.

Die Planung sowie die Durchführung der Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit der hiesigen mechanischen Werkstatt und dem ansässigen Elektroniker bewältigt. Zudem wurden im Vorfeld diverse Gespräche mit Arbeitsgruppen anderer Universitäten geführt, um sich die dort schon vorhandenen Erfahrungen zu Eigen zu machen.

Der Rahmen für die Anforderungen an diese Anlage ergab sich zum einen aus den Bedingungen zur Darstellung hochreaktiver Moleküle durch Pyrolyse von Precursoren in der Gasphase, zum anderen sollte als analytische Methode die Massenspektrometrie dienen, wodurch auch hier gewisse Umgebungsbedingungen vorgegeben waren. Hinzu kam, dass diverse Komponenten, welche schon vorhanden waren (Öl-Diffusionspumpe etc.), mit in das Konzept eingearbeitet werden sollten, um die Kosten zu minimieren.

Nach dem Bau und der Inbetriebnahme der Anlage musste zunächst ihre Praxistauglichkeit (erreichbares Vakuum, maximale Temperatur des Ofens) experimentell bestimmt werden. Danach schloss sich eine praktische Einarbeitungsphase an, in der der Umgang mit den Aggregaten und dem Massenspektrometer einschließlich seiner Software erlernt wurde. Dies diente dazu, den potentiellen Leistungsumfang des Geräts zu bestimmen und so die Möglichkeiten zur Durchführung der verschiedenen Experimente zu überprüfen. Im Laufe des weiteren Betriebs war eine stete Weiterentwicklung und Optimierung unvermeidbar.

Die mit dem Massenspektrometer erhaltenen Ergebnisse sollten durch vergleichbare Experimente an dem vorhandenen PE-Spektrometer untermauert werden, um dann die gewonnenen Erkenntnisse auf die präparativen Arbeiten zu übertragen.

Zur Vorbereitung der Synthesen wurde die Literatur gesichtet, um sich einen aktuellen Stand der Forschung auf dem Gebiet des niedervalenten Siliciums zu verschaffen. Neben den schon bekannten Verfahren zur thermischen Erzeugung von Silylenen lag das Augenmerk hierbei vor allem auf der Suche nach Substanzen, welche als geeignete Precursoren zur pyrolytischen Erzeugung der gewünschten Verbindung mit einer  $\text{Si}=\text{X}$  ( $\text{X}=\text{O}$ , S) Doppelbindung dienen können. Diese Klasse von Substanzen wurde zwar bereits in der Tieftemperatur-Matrix isoliert und studiert (mittlerweile gelang es auch ein sterisch stabilisiertes Silathion in Lösung

zu erzeugen)<sup>[18]</sup>, die spektroskopischen Nachweise in der Gasphase sind bis jetzt jedoch noch sehr spärlich<sup>[69]</sup>.

Ihre Existenz entlang einer Reaktionskoordinate wurde im Fall der Silanone bislang stets anhand der sich bildenden oligomeren Folge-Produkte (D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>-Cyclen) postuliert (Abb. 19):

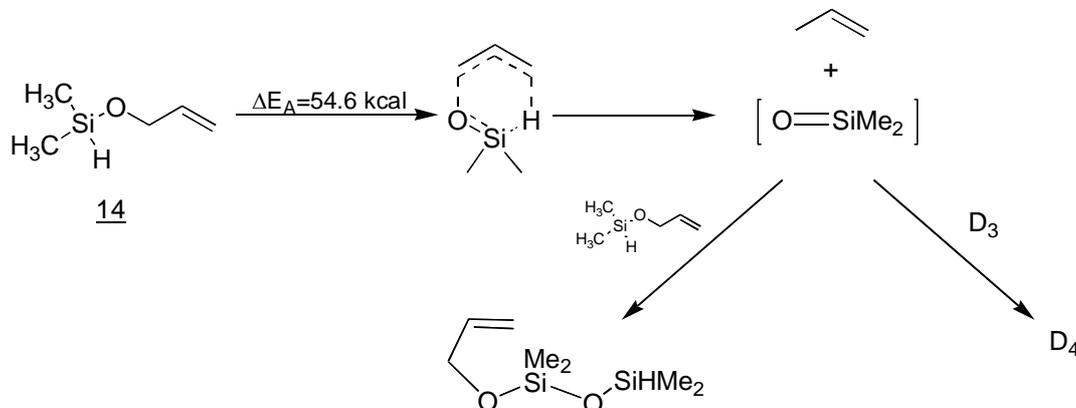


Abb. 19: Postulierte Bildung eines Silanons nach Pyrolyse

So wurden einige Substanzklassen ausgewählt, welche laut Literatur zur quantitativen Erzeugung von Silanonen bzw. Silathionen geeignet sein sollten und die für die geplanten Versuche viel versprechende Ergebnisse erwarten ließen (Abb.20). Neben dem Nachweis dieser Moleküle sollten auch die Bedingungen zu ihrer Darstellung untersucht werden:

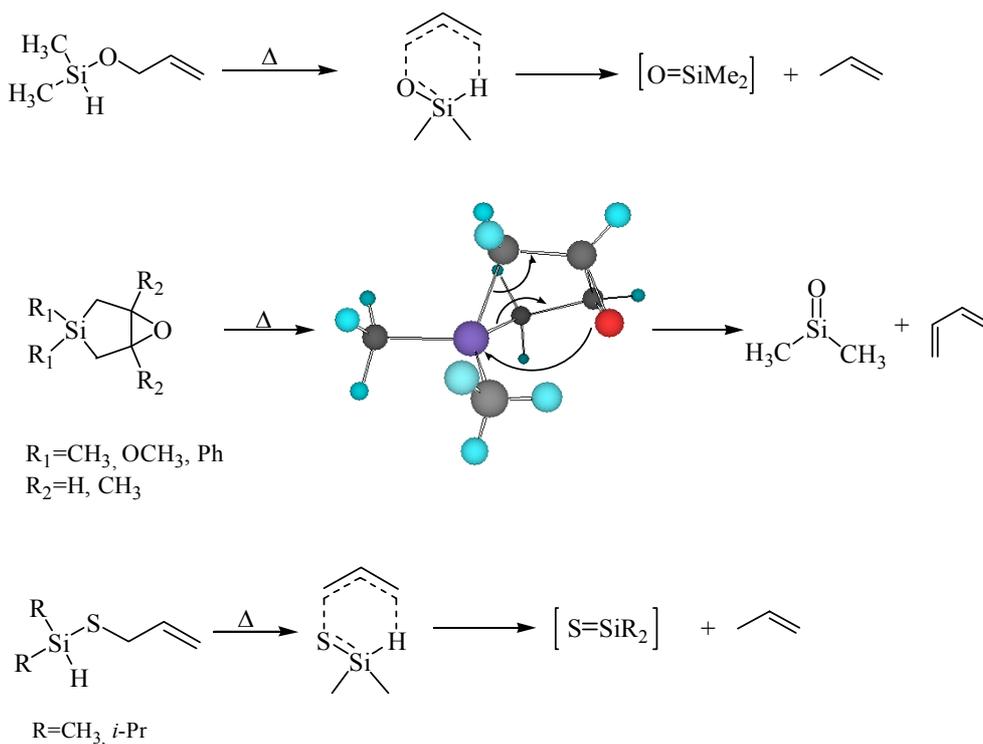
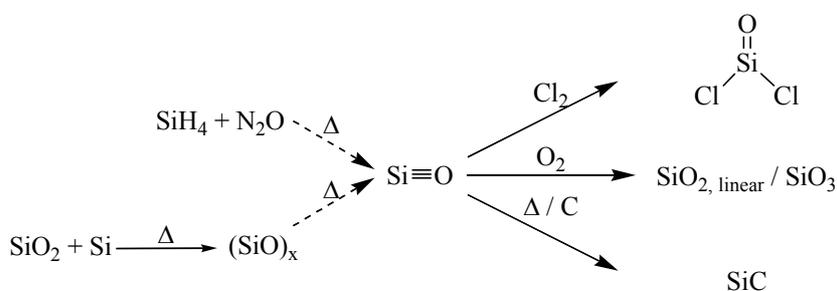


Abb. 20: Precursoren zur pyrolytischen Synthese von Silanonen / Silathionen

Nachdem Kenntnisse über Pyrolyse-Reaktionen und die PE-spektroskopische Charakterisierung hochreaktiver Verbindungen in der Gasphase erarbeitet waren, sollte sich die Arbeit auf die Erzeugung von Silicium der Koordinationszahlen 1 bis 0 in der Gasphase konzentrieren, welches anschließend zur Reaktion gebracht werden sollte. Durch das Studium über ihr Entstehungs- und Reaktionsverhalten erwartete man sich einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der im Arbeitskreis durchgeführten Projekte. Weiterhin sollten anhand der erzielten Resultate die bereits durchgeführten Syntheseverfahren optimiert werden.

Ausgehend von den Arbeiten von Schnöckel et al war z.B. die Reaktion von Chlor- und Sauerstoff-Molekülen mit in einer Tieftemperatur-Argonmatrix kondensierten Si=O Molekülen bekannt (Abb.21)<sup>[16a]</sup>.

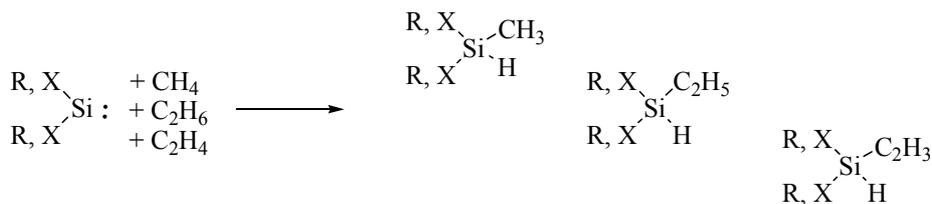


**Abb. 21:** Darstellung und Reaktionen mit monomerem SiO

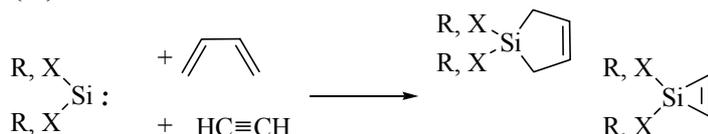
Ein weiteres aktuelles Forschungsgebiet beschäftigt sich damit, ob durch die Reduktion von SiO<sub>2</sub> mit C SiO oder gar elementares Si in die Gasphase gelangt. Im Falle des Siliciummonoxides stellte sich die Frage, ob Si=O als Pseudosilylen aufzufassen ist, das in Bindungen insertiert und formale 2+1 Cycloadditionen mit C=C Doppelbindungen eingehen kann, oder ob es als Pseudosilanon fungiert und dementsprechende Reaktionsmuster zeigt und zu cyclischen Disiloxanen bzw. D<sub>3</sub>/D<sub>4</sub>-Cyclen oligomerisiert. Liegt jedoch das Silicium atomar in der Gasphase vor, sind dessen Reaktionen von Interesse.

Eine weitere Fragestellung betraf das Reaktionsverhalten von Silylenen, die pyrolytisch durch die Reaktion von Chlor- und Alkylsilanen mit elementarem Silicium dargestellt werden können. Ihre Reaktionen kann man in drei Klassen zusammenfassen (Abb.22):

**(I) Insertion:** in Si-H, Si-C, C-H und C-X Bindungen



**(II) Addition:**



**(III) Dimerisierung:**



Abb. 22: Typische Reaktionen der Silylene

Weiterhin ist das Oxidationsverhalten der Silylene von Interesse, da hier als Produkte ebenfalls Si-O-Doppelbindungssysteme erwartet werden (Abb.23)<sup>[70]</sup>.

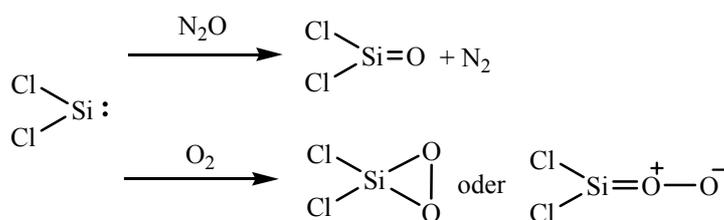


Abb. 23: Oxidation von Silylenen

Schließlich waren Untersuchungen mit atomarem Silicium geplant, das ebenfalls im Pyrolyseofen unter Hochvakuum erzeugt und mit verschiedenen Partnern zur Reaktion gebracht werden sollte (Abb.24).

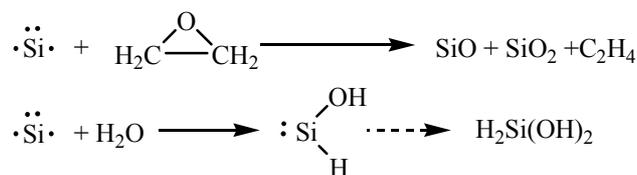


Abb. 24: Reaktionen mit atomarem Silicium

Die Beantwortung von Fragen zur Erzeugung und Reaktivität von:

- atomarem Silicium
- monomerem Siliciummonoxid
- Dihalogensilylenen und
- von reaktiven Si=E-Spezies (E= O, S)

sollte grundlegende Erkenntnisse vermitteln, die zum besseren Verständnis zahlreicher experimenteller Arbeiten im Arbeitskreis Auner führen können. Ausgangspunkt dafür war zunächst der Bau einer leistungsfähigen Pyrolyseapparatur mit integrierter massenspektrometrischer online Analyse der thermisch erzeugten kurzlebigen und z.T. hochreaktiven Si-haltigen Fragmente.

## 3. Experimenteller Teil

### 3.1 Die Apparatur

Die Planung und Fertigstellung der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Apparatur erfolgte hauptsächlich unter Berücksichtigung zweier Gesichtspunkte. Zum einen sollte sie den chemisch-analytischen Fragestellungen gerecht werden, zum anderen mussten materialtechnische Kompromisse gefunden werden, um den vorgegebenen Anforderungen wie z.B. Ultrahochvakuum vs. hohe Reaktionstemperaturen gerecht zu werden. Anschließend sollte die Anlage getestet und entsprechend den gestellten Aufgaben angepasst bzw. konsequent weiter entwickelt werden.

Im einzelnen galt es bei der Planung, auf folgende Fragestellung besonders zu achten:

- das Massenspektrometer gemäß seines vorgegebenen Mindestdrucks ( $<10^{-6}$  mbar) betreiben zu können
- die Voraussetzungen für den Raumbedarf der Ofenmechanik zu erfüllen und die Ionenquelle des MS so in den Rezipienten zu integrieren, dass sie im Zentrum des Molekularstrahls liegt
- Materialien zu finden, welche unter den vorgegebenen Bedingungen im Rezipienten noch einsetzbar waren

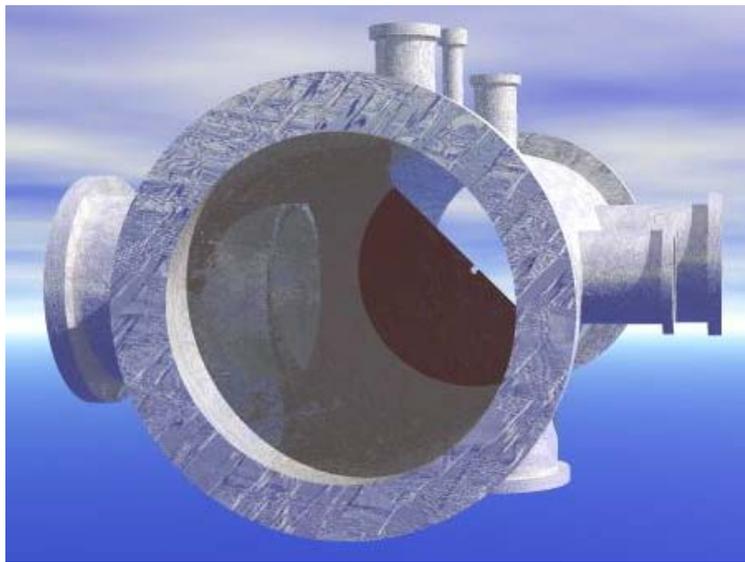
Die Planung und Fertigstellung wurde maßgeblich durch die dem Institut angeschlossene mechanische Werkstatt mitgestaltet und betreut. Für ihre kompetenten Beiträge wird an dieser Stelle noch einmal nachdrücklich gedankt.

#### 3.1.1. Aufbau des Rezipienten

Zunächst wurde ein Entwurf erstellt, der die generelle Aufteilung des Rezipienten klärte. Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf einer Trennung zwischen Reaktionskammer und Analysenkammer, um die massenspektroskopische Messung nur bei gewünschten und optimalen Bedingungen zuschalten zu können; gleichzeitig sollte die räumliche Distanz zwischen dem Ort der Entstehung und dem Nachweis der Moleküle so klein wie möglich gehalten werden, um instabile Spezies trotz ihrer prognostizierten kurzen Lebensdauer noch nachweisen zu können. Die Dimensionen des Rezipienten mussten weiterhin den vorgegebenen Dimensionen des Massenspektrometers und des Pyrolyseofens angepasst werden. Zuletzt galt es, die restlichen Aggregate wie Stromversorgung und Steuereinheiten zu berücksichtigen, die am und um den Rezipienten herum angeordnet sind. Bei allen

Platzanforderungen war zu berücksichtigen, die räumlichen Gegebenheiten für den Transport (Aufzug, lichte Türweite) und den späteren Aufstellort mit dem Platzbedarf für alle Komponenten in Einklang zu bringen.

Vor diesem Hintergrund entstand der Entwurf eines zylinderförmigen Aufbaus, der die zwei Hauptkompartimente, die in der Mitte durch eine Trennwand mit integrierter Blende geteilt waren, beinhaltete (Abb.25). Um den zentralen Zylinder herum wurden zusätzlich noch Flanschanschlüsse für die Pumpen, Drucksensoren, das MS und weitere Elemente zur Gaszufuhr vorgesehen.



**Abb. 25:** Entwurf des Rezipienten

Gefertigt wurde das Bauteil aus VA-Stahl mit einer Wandstärke von 2mm. Der Durchmesser der Hauptkammer beträgt 150mm bei einer Länge von 480mm. Alle Verbindungen zu anderen Bauteilen wurden über Kupfer gedichtete DIN-CF Flansche hergestellt, die eine sehr niedrige Leckrate aufweisen, wie sie für UHV-Bedingungen benötigt wird.

Für den im Bild sichtbaren hinteren Teil des Rezipienten wurde der Einbau des Massenspektrometers vorgesehen. Über einen DN-100 Flansch wurde zur Erzeugung des benötigten Vakuums eine wassergekühlte Turbo-Drag-Pumpe mit einem Saugvermögen von 210 l/s und die zugehörige Drehschieberpumpe als Vorpumpe angebracht. Als Maximum lassen sich mit dieser Pumpenkombination Enddrücke bis  $10^{-9}$  mbar erreichen. Zusätzlich verfügt die Turbopumpe über eine Heizmanschette zum Ausheizen des Pumpengehäuses, ein Flutventil und ein Sperrgasventil. Die Steuerung beider Pumpen erfolgt vollautomatisch über den zugehörigen Controller der Turbopumpe.

Der Einsatz einer Turbopumpe zeichnet sich hier neben ihren geringen Abmaßen vor allem durch die Erzeugung eines Vakuums aus, das nicht durch rückströmendes Treibmittel, wie beim Einsatz von Diffusionspumpen beobachtet, verunreinigt ist. Dies bietet folglich gute Voraussetzungen, den messbaren Untergrund im Massenspektrum so gering wie möglich zu halten. Da die Verwendung aggressiver Gase und Verbindungen geplant war, bestand die Notwendigkeit, die Turbopumpe durch Zufuhr von Inertgas (hier Stickstoff) über ein Sperrgasventil vor Korrosion und vorzeitiger Beschädigung zu schützen. Über das angeschlossene Flutventil, welches vom Controller der Turbopumpe gesteuert wird, kann der hintere Teil der Anlage, der das Massenspektrometer beherbergt, während des Herunterfahrens der Pumpe mit Inertgas belüftet werden. Dies verhindert die Belegung des Rezipienten und des Massenspektrometers mit Luftfeuchtigkeit und atmosphärischen Gasen. Das Massenspektrometer selbst wurde von unten über eine DIN-CF 100 Verbindung an die Analysekammer angeflanscht. Es wurde ein Distanzstück zwischen Rezipient und Spektrometer eingefügt, sodass sich der Einlass der Cross-Beam-Ionenquelle direkt im Molekularstrahl, welcher bei geöffnetem Sperrschieber aus der Formationskammer austritt, befindet (Abb.26).



**Abb. 26:** Massenspektrometerkopf mit Blende (im Hintergrund)

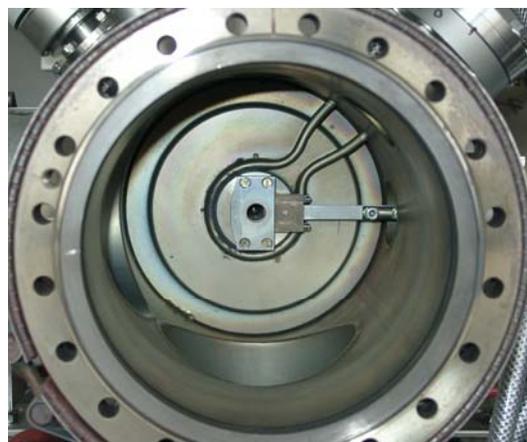
Die Moleküle, die nicht in der Ionenquelle ionisiert werden und wieder aus der Ionenquelle austreten, gelangen auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Oberfläche (Abb. 27), welche sie ausfriert; gleichzeitig werden durch den Einsatz dieser Kühlfalle noch im Raum befindliche Restgasmoleküle ausgefroren und so abermals eine Minimierung der Restatmosphäre erreicht; dies wirkt sich ebenfalls positiv auf die Qualität der Spektren aus.



**Abb. 27:** Abschlussflansch mit Kühlfalle

Zur Kontrolle des Vakuums im Massenspektrometer-Kompartiment ist auf der Oberseite des Rezipienten ein Mehrbereichs-Vakuumpkopf angeflanscht, der ausschließlich das Vakuum in der Analysenkammer misst und über den Vakuumcontroller mit der Steuerelektronik des Massenspektrometers verknüpft ist. Somit dient dieser auch als Schutz für die Filamente des Massenspektrometers, die bei zu hohem Druck in der Kammer automatisch ausgeschaltet werden.

Die Abtrennung der Analysenkammer zur Reaktionskammer wurde durch eine Blende ( $\varnothing = 1,5\text{mm}$ ) realisiert. Diese kann durch einen elektro-pneumatisch betriebenen Sperrschieber auf Seiten der Analysenkammer dicht verschlossen werden, sodass kein Gasaustausch zwischen den beiden Kammern stattfindet. Da der Ofen im Formationsraum sehr nah an die Trennwand heranreicht und diese extrem mit aufheizt, musste eine Möglichkeit gefunden werden, den Viton O-Ring, welcher die Dichtigkeit des Sperrschiebers gewährleistet, vor der thermischen Belastung zu schützen. Apparativ gelöst werden konnte dies durch eine aufgelötete Kühlschlange, die die Dichtfläche, an der der O-Ring des Schiebers anliegt, mittels durchgeleitetem Kühlwasser innerhalb nicht kritischer Temperaturbereiche hält (Abb.28).



**Abb. 28:** Der wassergekühlte Sperrschieber

Der Sperrschieber selbst, der über ein elektrisches Magnetventil mit einem Arbeitsdruck von 7 bar betrieben wird, ist über den Vakuumcontroller mit dem Mehrbereichs-Vakuum-Messkopf der Reaktionskammer verbunden; dies ermöglicht ebenfalls einen Schutz des Massenspektrometers, indem der Schieber bei Überschreiten eines vorgegebenen Druckes die Analysenkammer automatisch verschließt bzw. bei Unterschreiten des zulässigen Arbeitsdrucks des Channeltrons am MS den Einlass in die Analysenkammer frei gibt. Neben diesen autarken, automatischen Schutzmechanismen wird der Schieber zusätzlich durch Betätigen eines Kippschalters mit optischer Anzeige manuell gesteuert.

Über den ganzen Rezipienten verteilt wurden 7 Heizmanschetten mit einer Gesamtleistung von 12kW/h so angebracht, dass ein komplettes Ausheizen des Rezipienten und seiner angeflanschten Verbindungselemente möglich ist. Dies ist nötig, um nach dem Öffnen des Rezipienten zur Wartung oder nach der Verwendung von halogenidhaltigen Verbindungen die Belegung der Metalloberflächen innerhalb des Rezipienten mit Fremdsubstanzen rückgängig zu machen.

Zum Evakuieren des vorderen Teils des Rezipienten, in dem der Pyrolyseofen untergebracht ist, kommt eine leistungsfähige, wassergekühlte Öl-Diffusionspumpe mit ihrer Vorpumpe zum Einsatz. Mit einer Anschlussweite von 250mm Durchmesser hat die Pumpe ein theoretisches Saugvermögen von  $2000\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$  Luft und erreicht einen Enddruck von  $3\cdot 10^{-8}$  mbar. Sie ist über ein Reduzierstück, das die Anschlussweite der Pumpe von DN-CF 250mm auf DN-CF 160mm verkleinert, an den Rezipienten angeflanscht. Zum Schutz der Diffusionspumpe vor Überhitzung befindet sich am Pumpengehäuse ein Thermoschalter und am Ausgang des Kühlwasserstroms ein Wasserwächter. Außerdem wurde die Stromzufuhr mit dem Messkopf für das Vorvakuum gekoppelt, sodass die Pumpe nur bei geeignetem Druck betrieben werden kann. Zwischen der Diffusionspumpe und ihrer Vorpumpe wurde ein Flutventil eingebaut, das sich dann öffnet, wenn die Vorpumpe vom Netz genommen wird und so die Diffusionspumpe und den vorderen Teil des Rezipienten mit Stickstoff flutet.

Auf der Oberseite des Rezipienten befindet sich ein weiterer Mehrbereichs-Vakuum-Messkopf zur Kontrolle des Hauptvakuums in der Reaktionskammer. Der vordere Bereich des Ofens kann über ein seitlich angebrachtes Schauglas eingesehen werden.

Um die Versuchsanordnung später variieren zu können, wurde auf der Oberseite des Rezipienten, kurz vor der Blende, ein weiterer DIN-CF 16 Flansch angebracht. Über diesen Anschluss kann mit einer dafür konzipierten Kapillare ein Reaktionsgas direkt vor der Blende in den Molekularstrahl eingebracht werden (Abb.29).

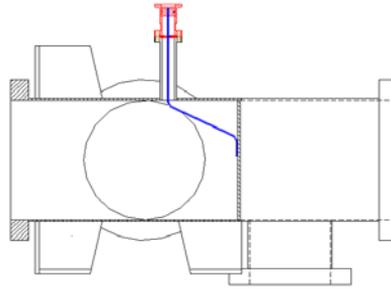
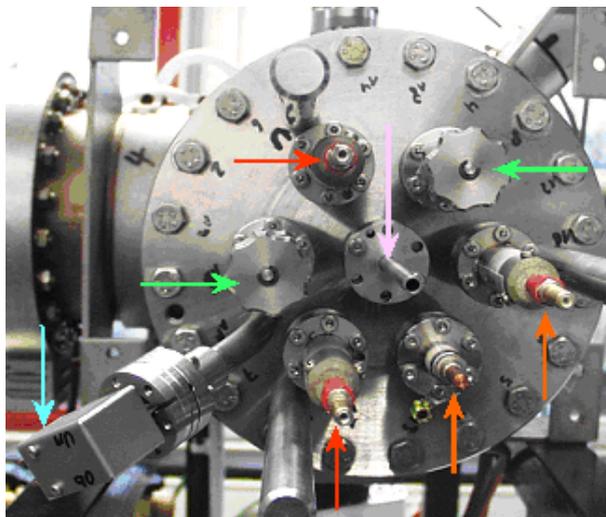


Abb. 29: Gaseinlass nach der Heizzone

### 3.1.2. Der Pyrolyseofen

In der Reaktionskammer befindet sich der Pyrolyse-Ofen. Er wurde konzipiert, Temperaturen bis 2000°C zu erzeugen und diese Temperaturen auch über eine längere Zeit unter den Vakuumbedingungen, wie sie im Rezipienten vorherrschen, zu halten. Die Grundplatte des Ofens, die auch gleichzeitig den Endflansch für die vordere Seite des Rezipienten darstellt, basiert auf einem Flansch mit einem Durchmesser von 202,5mm.

In diesem Flansch wurden alle benötigten elektrischen und mechanischen Durchführungen eingelassen, die zum Betreiben des Ofens nötig sind (2 mechanische Lineardurchführungen, 4 elektrische Hochstrom-Durchführungen, eine 4-polige elektrische Durchführung und eine Kapillare für die Probenzufuhr)(Abb.30).

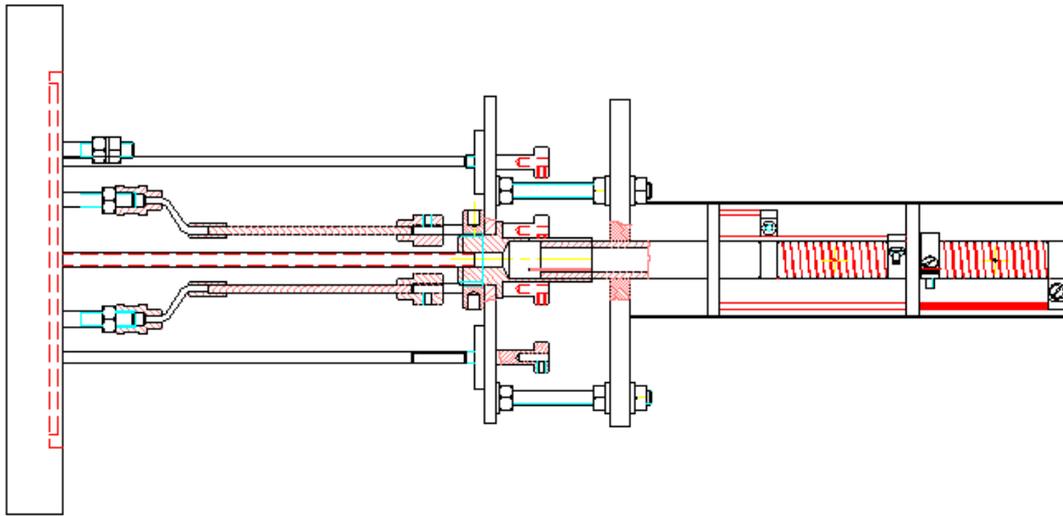


elektr. Anschluss Ofen  
 elektr. Anschluss Ofen  
 mech. Verstellung  
 Anschluss Thermoelement

Abb. 30: Der Anschlussflansch des Ofens

Über dem Flansch befindet sich eine Metallplatte, die über die Drehdurchführungen in beide Raumachsen neigbar ist. Über die Stellschrauben ist so eine Justage des Ofens in horizontale und vertikale Richtung möglich; dies ermöglicht es, den austretenden Molekularstrahl exakt

auf die Blende zur Analysenkammer und damit genau in die Ionenquelle des Massenspektrometers zu richten (Abb.31).



**Abb. 31:** CAD-Zeichnung des gesamten Ofens

An der schwenkbaren Metallplatte ist das Ofenrohr selbst mit Hilfe einer Klemmvorrichtung befestigt; außerdem ist über den Distanzbolzen eine große Keramikscheibe fixiert, die die rückwärtigen Bauelemente vor der entstehenden Hitze schützt. Das Ofenrohr selbst, sowie die Keramikscheiben auf dem Rohr, bestehen aus hochreinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (<99,9%). Die Reinheit des Trägermaterials ist für die geplante Anwendung essentiell, da verunreinigtes Aluminiumoxid mit zunehmender Temperatur eine elektrische Leitfähigkeit aufweist, die bei  $1000^\circ\text{C}$  schon 2 Zehnerpotenzen über der des Reinstmaterials liegt. Dies verursacht bei sehr hohen Temperaturen Fehlströme, die die Leistung des Ofens mindern und so zur Absenkung der Temperatur führen. Der Durchmesser des Korund-Rohres wurde so bemessen, dass sich das kleinste käuflich verfügbare Korund-Schiffchen einführen und auf Temperatur bringen lässt. In die Außenseite des Rohres, das speziell für uns angefertigt wurde, sind spiralförmige Einkerbungen eingeschnitten. Die Steigung und Tiefe der Spiralen sind so beschaffen, dass ein Wolframdraht von 0.3mm Durchmesser und einer vorher berechneten Länge (60cm) exakt eingepasst werden kann. Außerdem befindet sich in der Mitte der zwei Wicklungen je ein Loch von 0.5mm Durchmesser, das zur Aufnahme für je ein Pt/PtRh (10%) Thermoelement dient. Zwischen den Heizzonen befinden sich weitere zwei Keramikscheiben. Sie dienen zur Abstützung der Drähte zur Stromversorgung des Ofens und der Thermoelemente und als Führung für den später zu installierenden Hitzeschild.

Alle stromführenden Drähte zur Versorgung der Heizwendel und der Thermoelemente wurden ebenfalls in Kapillarrohren aus Korund verlegt, damit sie im Falle einer Erweichung, die durch die hohen Temperaturen zustande kommen kann, keine Kurzschlüsse verursachen können.

Die Länge der Wolfram-Heizwendel wurde so dimensioniert, dass bei gegebenem Umfang des Ofenrohres und einer Temperatur von  $1600^{\circ}\text{C}$  der elektrische Widerstand bei ca. 6 bis  $8\Omega$  liegt. Dies steht im Einklang mit der Ausgangsleistung des dafür konstruierten Netzteils. Bei der Befestigung der Heizwendel kommt wiederum der Umstand zu tragen, dass die Materialien den Betriebsbedingungen (hier den extremen Temperaturen) angepasst werden müssen; so wurden zur Befestigung der Wolfram-Drähte Schellen und Schrauben aus reinem Tantal verwendet, das bei Temperaturen um  $2000^{\circ}\text{C}$  im Vakuum noch keinen nennbaren Dampfdruck entwickelt (Abb.32).

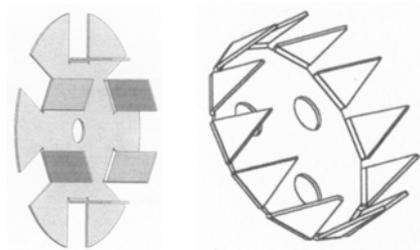


**Abb. 32:** *Der fertig gewickelte Ofen (ohne Hitzeschutzschild)*

Um die Temperatur nach innen auf das Keramikrohr zu fokussieren und die Wärmeverluste durch Strahlungswärme zu minimieren, kam ein Wärmereflektionsschild zum Einsatz, das ebenfalls aus einem Tantal-Blech (0,2mm Materialstärke) gebogen wurde und in einem Abstand von 15mm zu dem inneren Korundrohr über das gesamte Ofenrohr übergestülpt wurde. Gestützt wird es, wie schon erwähnt, durch zwei Keramikscheiben, die die Heizzonen von einander trennen und von einer Nut in der größeren Keramikscheibe. Die Stirnseite des Tantalzylinders wurde mit einer Lochblende, ebenfalls aus Tantalblech, verschlossen.

Im Laufe des Betriebs wurde festgestellt, dass die Verbindungen, die durch den Ofen durchgeleitet werden, die Heizzone zu schnell passieren und somit nicht genügend Energie

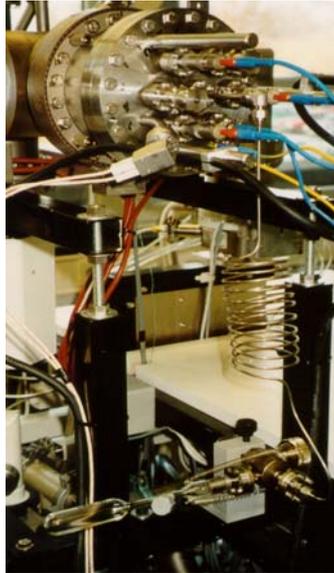
aufnehmen, um wie erwünscht zu reagieren bzw. zu fragmentieren. Es konnte auch keine quantitative Umsetzung von Reaktand-Gasen mit im Ofen verdampften Substanzen nachgewiesen werden, was ebenfalls als Indiz gewertet wird, dass die Moleküle die Heizzone zu schnell ohne Kollisionen verlassen. Darauf hin wurde ein Blendensystem in das Ofenrohr integriert, das den Gasstrom verlangsamt und für Verwirbelungen innerhalb des Rohres sorgt. Am Beginn der Heizzone wurde eine Tantalblech-Blende mit drei Löchern von je 0.2mm Durchmessern, die außerhalb der Mitte angebracht waren, eingeführt. Am Ende des Ofenrohres wurde eine Lochblende aus Tantalblech mit mittigem Loch aufgesetzt, um den austretenden Molekularstrahl wieder in Richtung der Ionenquelle zu bündeln. Zur Ermittlung einer optimalen Rate für die Durchflussgeschwindigkeit wurden verschiedene Versionen der Abschlussblende angefertigt, die sich durch den Durchmesser des Auslasslochs unterscheiden (Abb.33).



**Abb. 33:** *Blenden für Aus- und Einlass der Pyrolysezone*

### 3.1.3. Der Probeneinlass

Als erste Variante für den Probeneinlass war eine spiralförmige Kapillare vorgesehen, die vom Ofenflansch zu der Probevorlage reichte (ca. 1m Länge) (Abb.34).



**Abb. 34:** *Erster Probeneinlass mit Kapillare*

Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Ausführung in der Praxis mit zahlreichen Problemen behaftet war.

Zum einen zeigte es sich, dass die Kapillare zu lang war, um Substanzen mit Siedepunkten über 60°C durch das in der Reaktionszone des Rezipienten anliegende Vakuum zu verdampfen und zuzuführen; andererseits war auch der Weg zwischen Dosierventil und Reaktionskammer zu lange, um den Gasfluss zeitnah zu den Beobachtungen in den Massenspektren anzupassen. Weiterhin traten noch Probleme auf, da die Probe vor der Messung und Reaktion ohne ein Vorvakuum nicht entgast werden konnte. Dadurch zeigte die Zusammensetzung der Analysengase sehr hohe Schwankungen.

Deshalb wurde ein neues Dosierventil direkt an den Ofenflansch angebracht, das sich exakt einregeln lässt und zusätzlich noch die Möglichkeit bietet, den Gasstrom ohne eine Änderung der Durchflusseinstellung am Ventil abzuschlebern, was eine gute Reproduzierbarkeit des Probeneinlasses erlaubt. Ergänzt wurde das System durch eine weitere Drehschieberpumpe, die ein Vorvakuum erzeugt, mit dem die Proben sowohl entgast als auch in die Gasphase gebracht werden können, um über das Dosierventil direkt in die Reaktionskammer zu gelangen. Durch die Regulierung des Vorvakuums war es außerdem möglich, die Einlassbedingungen zusätzlich flexibler zu gestalten.

Wie bereits erwähnt, wurde eine zweite, ähnlich gestaltete Probenzufuhr realisiert, die einen zusätzlichen Probeneinlass senkrecht zum Molekularstrahl, der aus dem Ofen austritt, direkt hinter der Auslass-Blende des Ofenrohres ermöglicht. Diese Einheit sollte es ermöglichen, im Ofen erzeugte Spezies mit Drittmolekülen zu Reaktion zu bringen und die Produkte nachzuweisen.

Die Messung fester Stoffe erfolgte durch Einbringen eines ausgeglühten und gefüllten Korund-Schiffchens direkt in das Ofenrohr, oder durch die Pyrolyse mittels eines Ofens in einem externen Quarzglasrohr, das an das Einlasssystem des Rezipienten gekoppelt war.

### 3.1.4. Die Aggregate

Zur Steuerung und Überwachung der einzelnen Komponenten der Anlage waren im Frontbereich einige Einschübe vorgesehen, die den Vakuumcontroller, die Steuerelektronik der Turbopumpe und das Netzteil zur elektrischen Versorgung des Pyrolyseofens aufnahmen (Abb.35).



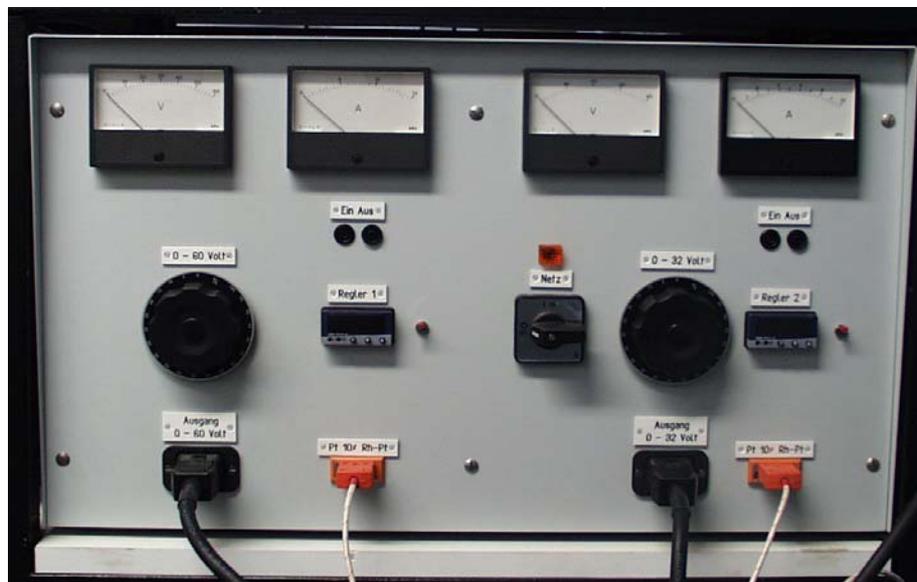
Abb. 35: Vakuum-Controller (li.) und Controller der Turbopumpe (re.)

Der Vakuumcontroller verfügt über zwei Anschlüsse für Vakuumköpfe. In der von uns gewählten Anordnung sind dies das Vorvakuum der Öl-Diffusionspumpe und das Hauptvakuum in der Ofen-Kammer. Jeder Kanal des Controllers verfügt weiterhin über die Möglichkeit, nach Einstellen eines Schaltpunktes, ein Relais anzusteuern und so Steueraufgaben zu übernehmen. Dies wurde realisiert, indem wir das Vorvakuum der Diffusionspumpe zu deren eigenen Überwachung nutzten; bei zu hohem Druck wird diese abgeschaltet. Darüber hinaus diente der gemessene Druck in der Reaktionskammer als Kriterium dafür, den Sperrschieber zur Analysenkammer zur Öffnung nur dann freizugeben, wenn geeignete Vakua zur Verfügung stehen. Das Schließen des Schiebers erfolgt automatisch bei einem vorgegebenen Maximaldruck (hier  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar).

Der Controller der Turbopumpe steuert diese selbst und auch ihre Vorpumpe. Außerdem enthält er zusätzlich die Steuerung zum Ausheizen der Turbopumpe mit Hilfe der

Heizmanschette und betätigt das Flutventil nach dem Abschalten der Pumpe. Über den zusätzlich angeschlossenen Mehrbereichs-Vakuum-Messkopf wird der aktuelle Druck in der Analysekammer ablesbar.

Das Netzteil für den Ofen wurde systemspezifisch angefertigt (Abb.36). Es besteht aus zwei parallelen Stromversorgungen, die bei einer Spannung von 54V DC einen maximalen Strom von 7A liefern. Neben der Leistungsregelung über einen Drehregler werden zur Überwachung der Temperatur der jeweiligen Heizzone zwei Controller eingebaut, die die Thermospannungen der Pt/PtRh(10%) auslesen und in °C umsetzen. Die Controller lassen sich ebenfalls mit einer Maximaltemperatur und einem Temperaturgradienten programmieren und können so die automatische Steuerung des Pyrolyseofens übernehmen.

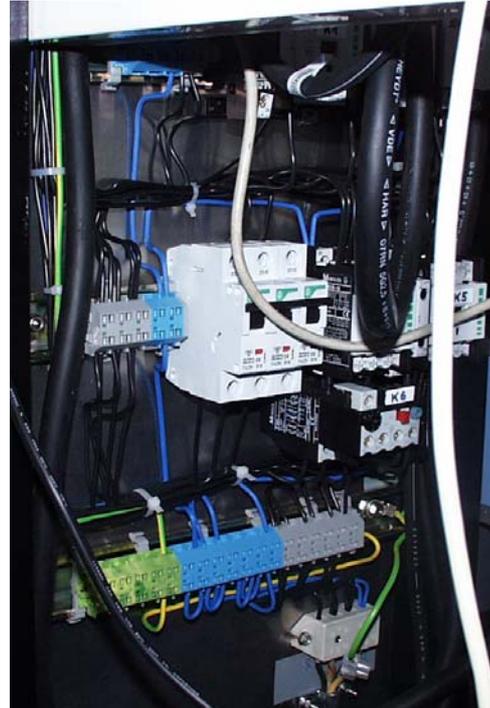


**Abb. 36:** Netzteil für den Ofen

An der Stirnseite ist eine Metallplatte mit einer Schaltergruppe eingelassen, über die die Stromversorgung der einzelnen Aggregate und Controller separat geschaltet werden kann und auch optisch angezeigt wird. Hier befinden sich auch die Kontrollleuchten für den Thermoschalter der Diffusionspumpe und den Wasserwächter (Abb.37). Auf der Rückseite dieser Platte sind die zum Schalten der hohen Ströme benötigten elektromechanischen Bauteile (Schütze) angebracht (Abb.38).



**Abb. 37:** Schalttableau (re.) und Controller für die Heizmanschetten (li.)



**Abb. 38:** Blick auf die Elektroverteilung

Folgende Elemente lassen sich hier getrennt voneinander schalten:

- Haupt-Versorgungs-Schalter
- Vorpumpe für die Öl-Diffusionspumpe
- Öl-Diffusionspumpe
- Controller für die Turbopumpe
- Schalter zur manuellen Betätigung des Sperrschiebers
- Controller für die Heizmanschetten

Im unteren Bereich der Stirnseite befindet sich ebenfalls die Steuereinheit für die Heizmanschetten. Hier kann die gewünschte Temperatur zum Ausheizen des Rezipienten und die Dauer der Heizperiode vorgewählt werden. Die elektrische Verkabelung aller Komponenten, sowie die Programmierung der Steuerparameter wurden gemäß Schaltplan (Tab.4) durchgeführt.

Zur Versorgung der Pumpen und der mittleren Blende im Rezipienten mit Kühlwasser befindet sich auf der rückwärtigen Seite des Gestells ein Verteiler, der den ankommenden Kühlwasserstrom auf die Zuleitungen für die verschiedenen Komponenten aufteilt. Für den Ablauf des Kühlwassers werden alle Ströme wieder in umgekehrter Weise zusammengefasst und die Ablaufmenge des Wassers mit einem Prallscheiben-Durchflusswächter überwacht.

Dieser wurde so eingestellt, dass er bei einem Durchfluss von weniger als  $50\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$  die Stromversorgung der Öl-Diffusionspumpe unterbricht.

Eine ähnliche Verteilung, wie sie für das Kühlwasser eingesetzt wird, versorgt die Flutventile, das Sperrgasventil der Turbopumpe und den pneumatischen Sperrschieber mit Stickstoff aus einer Vorratsbombe. Hier kann jedoch jeder einzelne Abgang mit einem Schraubventil getrennt geöffnet werden. Weiterhin muss der Druck nach dem Abgang für den Sperrschieber mit Hilfe eines Druckminderers noch von 7 bar auf unter 1 bar abgesenkt werden, um den Spezifikationen der Hersteller zu genügen (Abb.39).



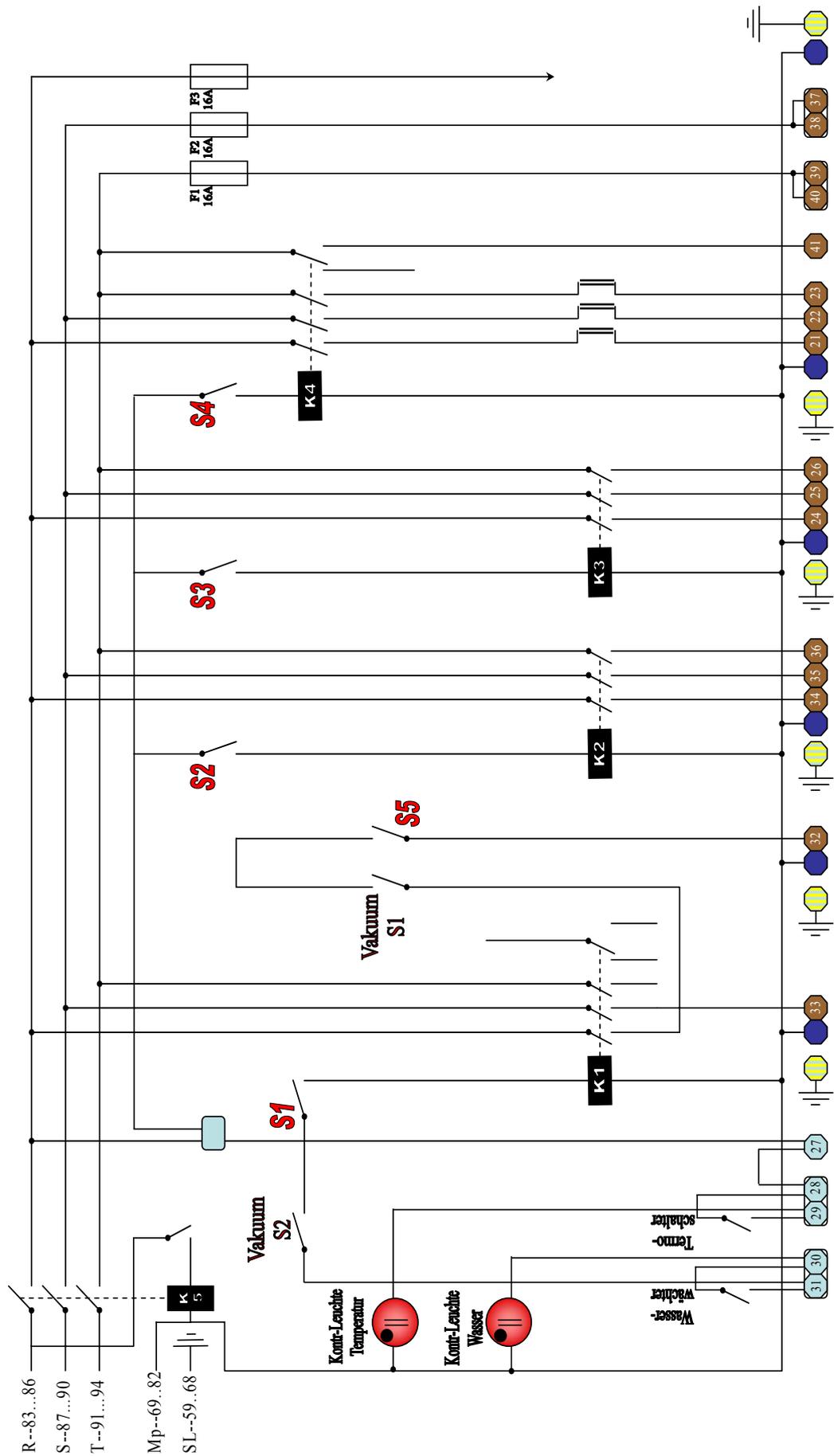
**Abb. 39:** Verteiler für Betriebsgase ( $N_2$ )

Als Anhang sind der Schaltplan und eine Aufstellung der einzelnen Geräte mit ihrem jeweiligen Leistungsbedarf eingefügt:

Klemme #	Gerät	Leistung [W]	Phase	Bemerkungen
21	Vorpumpe (Diff)	1100	T1	Schalter S4 über Motorschutzschalter
22			T2	
23			T3	
24	Vorpumpe (Turbo)	370	T1	Schalter S3 über Relaisbox Turbopumpe
25	Turbopumpe	230 (DCU) + 60 (Heizmanschette)	T2	
26	Vakuumcontroller	17	T3	
27	Wasserwächter	---		steuert vor Thermo- /Druckwächter S1
28				
29	Thermo- / Druckwächter	---		steuert S1
30				
31				
32	Sperrschieber	7,5	T1	über S5 / S1 und Wasser-/ Thermo- / Druckwächter (S2: $p < 10^{-5}$ mbar) geschlossen
33	Diffusionspumpe	2250	T2	über S1 und Wasser-/ Thermo- / Druckwächter (S1: $p < 10^{-1}$ mbar) geschlossen
34	Heizmanschetten	2500	T1	über Thermosensor geregelt
35			T2	
36			T3	
37	Massenspektrometer	60	T2	5fach Verteilersteckdose
38	Probenvorpumpe	370		
39	Ofen	800	T3	
40	Computer	200		

Tab. 3: Elektrische Verbraucher mit Leistungsangabe

# Schaltplan Pyrolyseapparatur



Tab. 4: Schaltplan

### 3.2 Massenspektrometrie

Wie schon in der Einleitung erwähnt hält die Massenspektrometrie eine breite Palette von Möglichkeiten bereit, Molekül-Ionen zu detektieren und zu identifizieren.

Die bedeutende Entwicklung der Massenspektrometrie seit Beginn der 1960er Jahre soll nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Methode an sich wesentlich älter ist: Bereits 1910 gelang J. Thomson die massenspektrometrische Trennung der Isotope  $^{20}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$ <sup>[71]</sup>, und 1922 erhielt F. W. Aston den Nobelpreis „für seine mittels seines Massenspektrographen gelungene Entdeckung der Isotope einer großen Zahl nichtradioaktiver Elemente und für seine Formulierung der Ganze-Zahl-Regel“<sup>[72]</sup>.

Die erste, technisch umsetzbare Variante eines Quadrupol-Massenspektrometers, wurde dann 1953 von W. Paul und H. Steinwedel<sup>[73]</sup> beschrieben.

Bis zu der Zeit vor Mitte der 1990er Jahre war die Massenspektrometrie primär auf Substanzen begrenzt, welche per se gasförmig vorlagen oder auf einfache Art und Weise als neutrale Moleküle (oder Atome) in die Gasphase gebracht werden konnten, bevor eine Ionisierung erfolgte. Diese Anforderungen (für den folgenden Ionisationsprozess) limitierten die Anwendungen dieser Technik auf die Analyse von flüchtigen, thermisch stabilen Verbindungen.

Danach wurden jedoch zahlreiche Desorptions- und Ionisierungstechniken entwickelt, welche Gasphasenionen erzeugen (sowohl aus Lösungen, als auch aus der Matrix), welche dann gemäß ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses getrennt werden. Diese Techniken erlauben die Untersuchung von thermisch instabilen Teilchen mit hoher Masse, wie z.B. Proteine und Nucleinsäuren. Die Untersuchung biologischer Substanzen und die Entdeckungen im Rahmen der Biochemie dominieren die Literatur am Anfang des 21. Jahrhunderts.

Seit diesen Anfängen hat sich die Methode in der Analytik folglich auf breiter Basis etabliert und es wurden zahlreiche Weiterentwicklungen ihrer Teilkomponenten vorangetrieben.

Grundlage der Massenspektrometrie ist stets die Wechselwirkung von Ionen in der Gasphase mit elektrischen oder magnetischen Feldern, die sich zum einen in der Beschleunigung durch elektrostatische und zum anderen in der Ablenkung durch elektrische wie magnetische Felder manifestiert. Aus Platz- und thematischen Gründen wird in dieser Arbeit nicht die Entwicklung der Massenspektrometrie nachgezeichnet, noch die heutige Vielfalt zur Ionenerzeugung, -detektion und der Kopplung mit anderen analytischen Verfahren oder die erweiterte Interpretation von Massenspektren in der organischen und anorganischen Chemie referiert. Stattdessen wird auf die vorgenannte Sekundärliteratur hingewiesen.

Inhalt der folgenden Abschnitte sind jedoch die für die vorliegende Arbeit relevante Quadrupol-Massenspektrometrie und die verwendeten experimentellen Methoden<sup>[74]</sup>, die problembezogen sind.

### 3.2.1. Grundlagen der Quadrupol-Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine Methode, Stoffe dadurch zu charakterisieren, dass sie ihre Ionen in der Gasphase anhand deren Masse und als Funktion der Ionenladungen (Masse / Ladungsverhältnis –  $m/z$ ) trennt und nachweist. Damit ist auch der generelle Aufbau eines Massenspektrometers in einzelne Teile zu gliedern, der hier kurz erläutert wird.

Ein Quadrupol-MS, wie es in der vorliegenden Anlage verwendet wurde, besteht grundlegend aus folgenden drei Teilkomponenten (Abb.40):

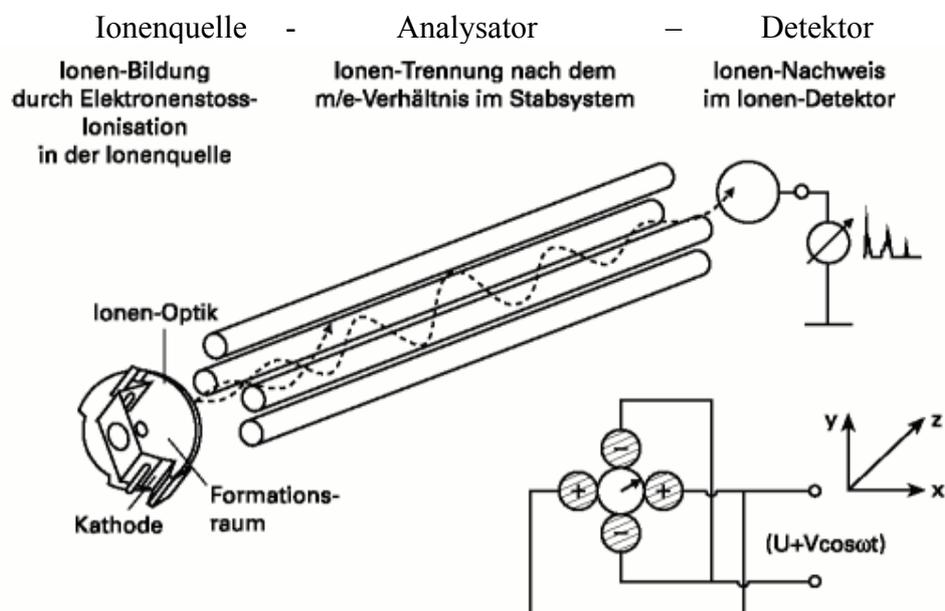


Abb. 40: Schematischer Aufbau der Komponenten eines Quadrupol MS

Quadrupol-Massenspektrometer stellen heute für viele Aufgabenbereiche einen guten Kompromiss aus Leistungsfähigkeit, Platzaufwand und Anschaffungskosten dar, da hier Eigenschaften, wie z.B. die einfache Art des Scannens über den gesamten Massebereich, hohe Empfindlichkeit, hohe Mess- und Wiederholungsrate, großer Messbereich (bis zu 10 Dekaden) und die Kompatibilität zu den allgemeinen vakuumtechnischen Anforderungen wie kleine Abmaße, beliebige Einbauposition und geringe Eigengasabgabe, besonders zum Tragen kommen.

Das Spektrometer selbst befindet sich mit seiner Ionenquelle, dem Analysator und dem

Detektor direkt im Hochvakuum des Rezipienten, während die Elektronik zur Steuerung und Datenübertragung außerhalb über eine lösbare Steckverbindung angebracht ist.

### 3.2.1.1. Der Ionisierungsprozess

Die Ionisierung ist in ihren Auswirkungen der einschneidendste Teil der Analyse von Neutralteilchen<sup>[75]</sup>. Durch den Beschuss der in der Gasphase vorhandenen Atome oder Moleküle mit niederenergetischen Elektronen wird ein kleiner Teil in einen ionisierten Zustand überführt. Dabei werden einfach und mehrfach positive Ionen gebildet. Die Energie der Stoßelektronen hat sowohl auf die Anzahl als auch auf die Art der gebildeten Ionen einen starken Einfluss (Abb. 41). Bei einer Mindestenergie der Elektronen („appearance potential“) setzt der Ionisierungsprozess der Neutralteilchen ein. Die Zahl der gebildeten Ionen nimmt mit wachsender Elektronenenergie schnell zu, erreicht je nach Gasart bei 50-150eV ein Maximum und fällt mit weiter steigender Energie wieder langsam ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Wirkungsquerschnitt anfangs mit zunehmender Energie der Elektronen anwächst, sich jedoch bei größer werdenden Energien wieder verringert, da die Wechselwirkungszeit des Stoßes zu klein wird. Da die Ausbeute der Ionen - und damit die Empfindlichkeit – möglichst groß sein soll, arbeitet man meist bei Elektronenenergien zwischen 70-100eV.

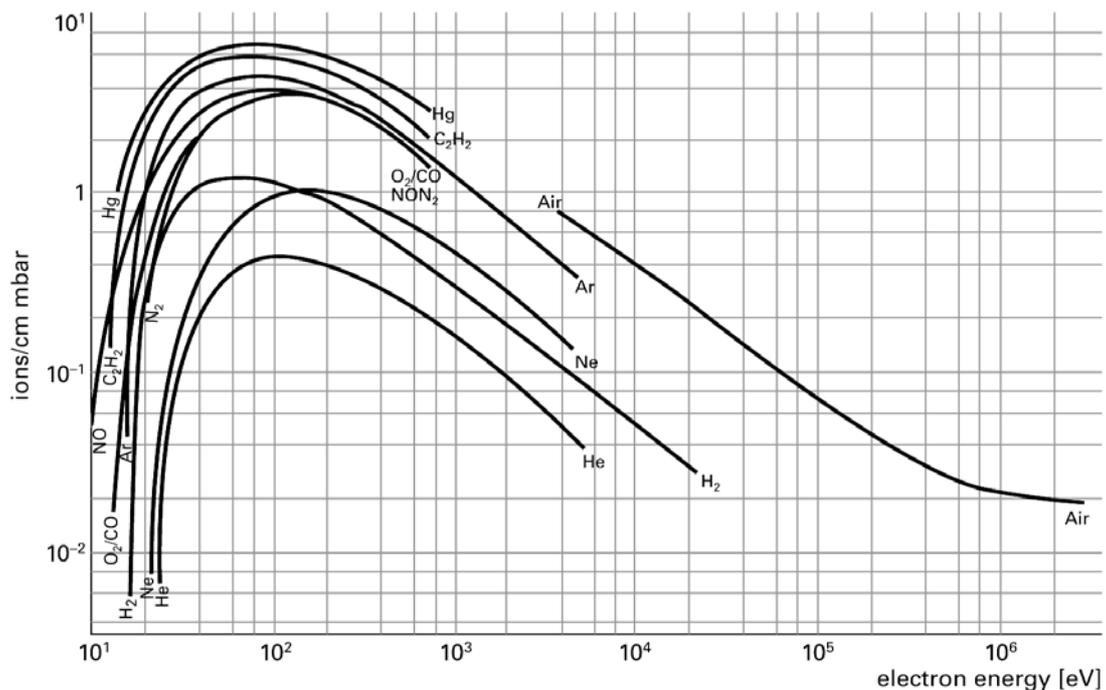


Abb. 41: Ionisation durch Elektronenstoß in Abhängigkeit von der Elektronenenergie

Der Ionenstrom  $i_k^+$  einer Gaskomponente  $k$  lässt sich aus folgender Beziehung berechnen:

$$i_k^+ = \bar{i} \cdot l \cdot s \cdot p_k [A]$$

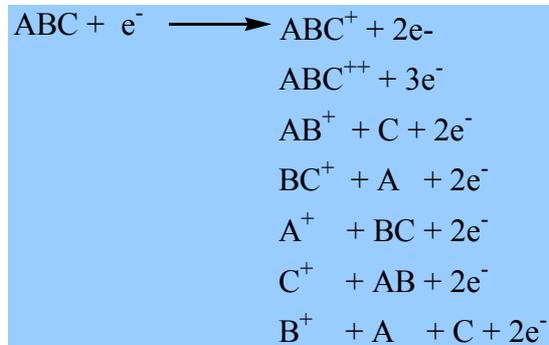
mit  $\bar{i}$  = Elektronenstrom (Emissionsstrom) [A]

$l$  = mittlere Weglänge der Elektronen [cm]

$s$  = differentielle Ionisierung von  $k$  [ $cm^{-1} \cdot mbar^{-1}$ ]

$p_k$  = Partialdruck von Gaskomponente  $k$  [mbar]

Bei der Ionisierung von Molekülen wird mit zunehmender Komplexität die Zahl der möglichen Ionenarten sehr schnell größer. Neben einfach und mehrfach geladenen Molekül-Ionen treten zusätzlich Bruchstück-Ionen auf<sup>[76]</sup>.



Neben diesen Arten können auch noch Rekombinations-Ionen, z.B.  $AC^+$ , gebildet werden. Das Auftreten und die relative Häufigkeit der einzelnen Ionenarten ist charakteristisch für eine bestimmte Molekülspezies und dient als wichtiges Hilfsmittel zur Identifikation des Moleküls und somit zur qualitativen Gasanalyse. Abbildung 42 zeigt die Fragmentenverteilung (cracking pattern oder fractal pattern) des einfachen Moleküls  $CO_2$ , aufgenommen bei 70eV Elektronenenergie.

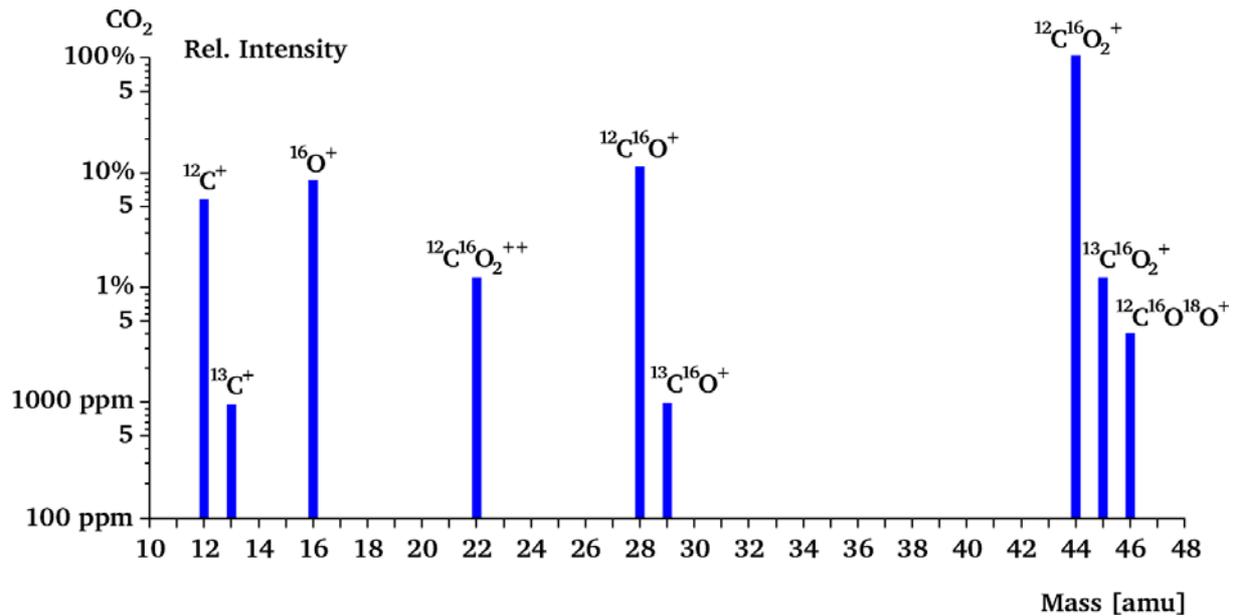


Abb. 42: Fragmentenverteilung von CO<sub>2</sub> bei 70eV Elektronenenergie

Die Verteilung der Fragmente ist von verschiedenen Parametern, wie der Ionisierungsenergie, der Temperatur, aber auch von den Transmissionseigenschaften des Massenanalysators beeinflussbar. Wie am Beispiel Argon ersichtlich, kann man die Bildung mehrfach geladener Ionen durch geringere Elektronenenergien, hier < 43eV, stark unterdrücken. Dieser Effekt wird z.B. bei der Analyse von Ar/Ne Gasgemischen genutzt, um den im Massenspektrum durch Ar(49)<sup>++</sup> hervorgerufenen Anteil auf der Massenzahl 20 zu minimieren, und so geringere Nachweisgrenzen für Ne(20) auf der Massezahl 20 zu erreichen (Abb.43).

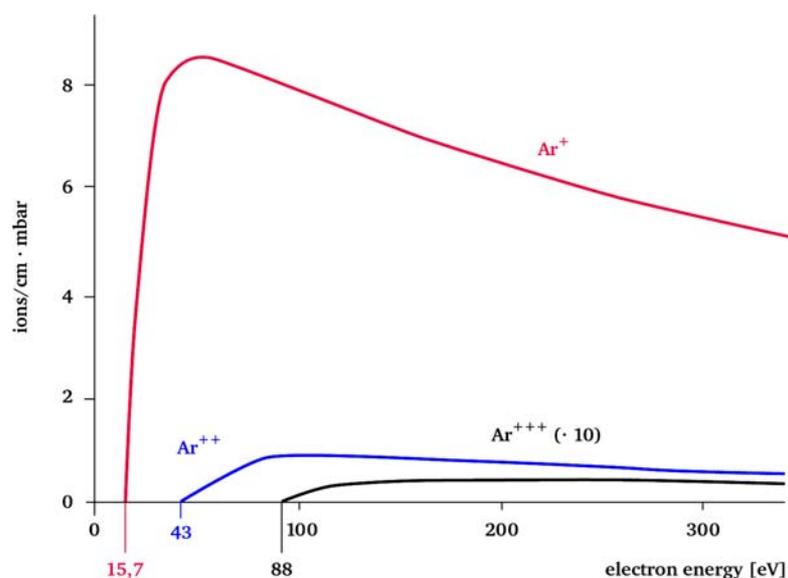


Abb. 43: Ionisation durch Elektronenbeschuss in der Abhängigkeit von der Elektronenenergie für Argon

Bei der Analyse von Gemischen mit mehreren Gaskomponenten tritt häufig das Problem der Überlappung von Ionenströmen verschiedener Herkunft auf Massenzahlen auf.

Wie in Abbildung 44 ersichtlich, gibt es bei diesem Beispiel Massenzahlen, deren Intensität ausschließlich durch eine einzige Gaskomponente hervorgerufen wird (z.B. Argon auf der Massenzahl 40, Sauerstoff auf der Massenzahl 32, Kohlendioxid auf der Massenzahl 44, Wasser auf der Massenzahl 18). Bei anderen Massenzahlen wird die Gesamtintensität des detektierten Ionenstroms durch die Überlagerung verschiedener Anteile von Fragmentationen von verschiedenen Gaskomponenten bestimmt. In diesem Beispiel wird die Intensität des Ionenstroms auf der Massenzahl 16 durch Fragmentationen von Sauerstoff, Wasser, Kohlenmonoxid und von Kohlendioxid bestimmt. Für eine quantitative Bestimmung des Sauerstoffanteils bzw. des Sauerstoffpartialdruckes ist diese Massenzahl daher wenig geeignet.

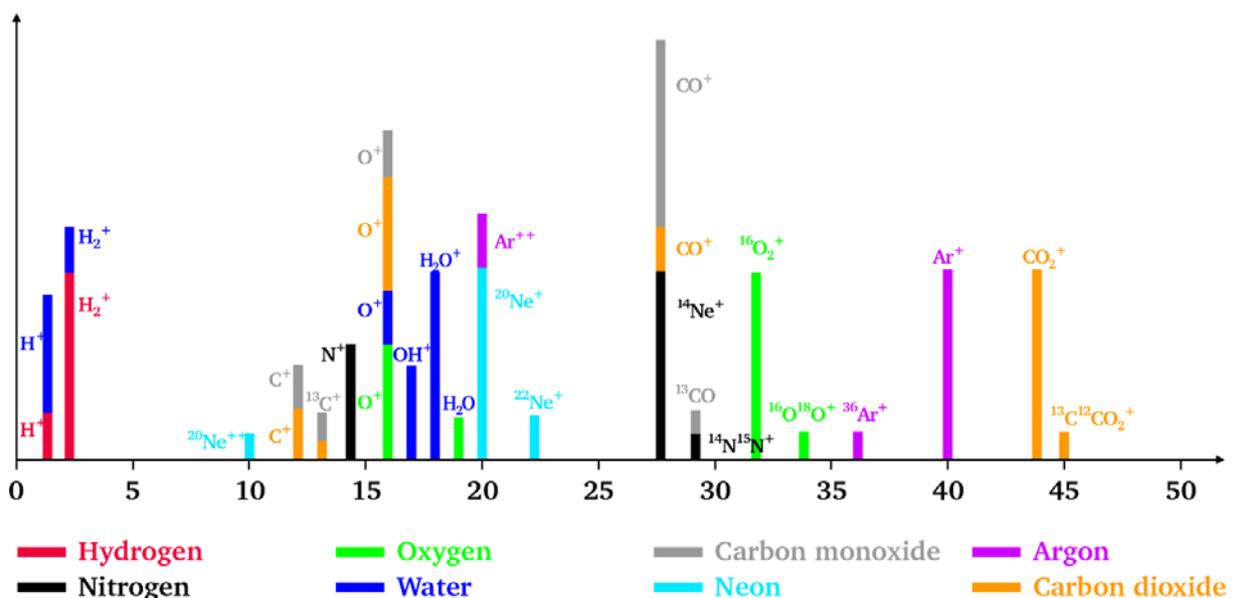
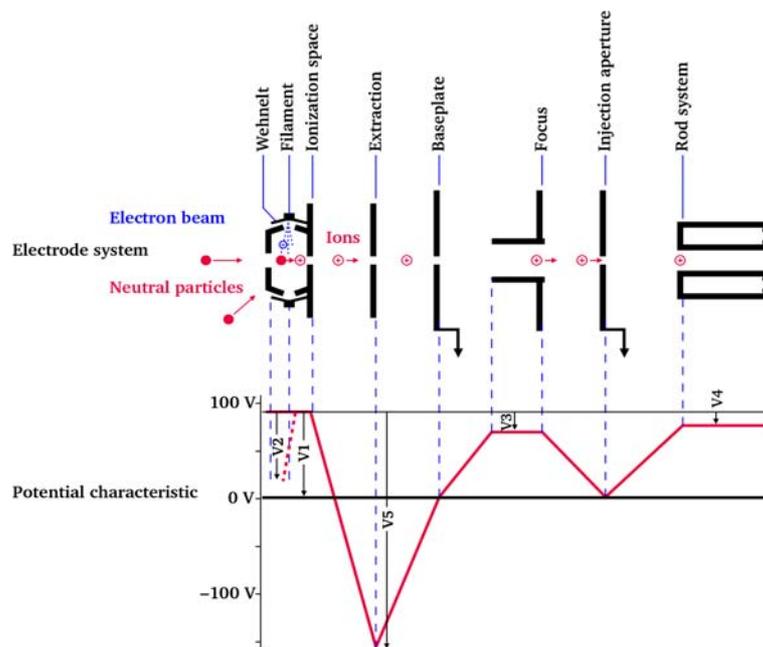


Abb. 44: Spektrum eines Gasgemisches, aufgenommen bei 90eV Ionisierungsenergie

Man würde in diesem Beispiel dafür die Intensität der Massenzahl 32 heranziehen. Besonders schwierig wäre die Bestimmung des CO-Gehaltes. Dieser ist nur durch Subtraktion der Anteile  $N_2$  (bestimmt auf der Massenzahl 28, bei Kenntnis des Fragmentationsverhältnisses  $N^+/N_2^+$ ) und vom  $CO_2$  (bestimmt auf der Massenzahl 44, bei Kenntnis des Fragmentationsverhältnisses  $CO_2^+/CO^+$ ) von der Gesamtintensität des Ionenstroms auf der Massenzahl 28 zu ermitteln. Je nach Zusammensetzung und Konzentrationsverhältnissen im zu analysierenden Gasgemisch sind also jeweils geeignete Algorithmen und Kalibrierverfahren für die jeweilige Messaufgabe zu formulieren.

So sind vor der Ausführung einer quantitativen Gasanalyse durch die Aufschaltung geeigneter Kalibriergas-Mischungen mit jeweils nicht überlappenden Komponenten die jeweiligen Kalibrierfaktoren für jede einzelne Gaskomponente auf allen überlappenden Massezahlen zu bestimmen. Danach kann im Rahmen einer Matrixrechnung die Konzentration bzw. der Partialdruck für diese Gase bestimmt werden.



**Abb. 45:** Elektrodenanordnung und Potentialverlauf am Beispiel einer Cross-Beam-Ionenquelle

Anhand von Abbildung 45 lässt sich die Funktionsweise einer Cross-Beam-Ionenquelle erklären, wie sie auch in der von uns aufgebauten Apparatur verwendet wird. Die in den Ionisierungsraum (Formationsraum) einfallenden Neutralteilchen werden durch die von der Kathode emittierten und in den Formationsraum beschleunigten Elektronen ionisiert. Aus dem Potentialverlauf ist ersichtlich, dass sich dabei für die Elektronen, bezogen auf die Umgebung (Massepotential), immer ein abstoßendes Potential ergibt, so dass keine Elektronen in die Umgebung emittiert werden und eine Beschleunigung nur in Richtung des Formationsraumes stattfindet. Die gebildeten positiven Ionen werden durch das Extraktionspotential schnell aus dem Formationsraum beschleunigt und anschließend durch das anliegende Potentialfeld bis zu Energien, welche dem Feldachsenpotential ( $V_4$ ) entsprechen, abgebremst. Bedingt durch kurze Verweilzeiten der Ionen in der Ionenquelle wird

- eine Verringerung von unerwünschten Ionen-Ionen Reaktionen
- eine schnelle Durchdringung von Übergangsfeldern

erreicht.

Durch die Fokussierung auf den achsennahen Bereich, ergeben sich günstige Einschussbedingungen für Ionen in das nachfolgende Stabsystem zur Massentrennung.

Über die Steuerungssoftware ist es möglich, alle Spannungen an den Elektrodenanordnungen und den Emissionsstrom in gewissen Grenzen einzustellen, so dass eine Optimierung der Ionenquelle auf die jeweilige Messaufgabe sehr einfach vorgenommen werden kann.

Als Kathodenmaterial wird Wolfram (W), Rhenium (Re) und yttriertes Iridium verwendet. Die von uns verwendeten W-Kathoden werden bevorzugt im UHV-Bereich bzw. dort, wo der Dampfdruck von Re schon störend wirken kann, eingesetzt. Zu beachten ist jedoch die Versprödung von Wolfram-Kathoden durch den Wolfram-Kohlenstoff-Sauerstoffzyklus, d.h. durch die Bildung von  $W_2C$ . Um für die unterschiedlichen Messaufgaben der Massenspektrometrie möglichst angepasste Bedingungen zu schaffen, wurden konstruktiv unterschiedliche Ausführungsformen für die Ionenquellen entwickelt. Die offene Bauweise der Cross-Beam-Ionenquelle (Abb.46) erlaubt das Arbeiten mit einem gerichteten Gasstrahl weitestgehend ohne Wechselwirkung. Teilchenstrahl (Gasstrahl), Elektronenstrahl und Ionenextraktion stehen jeweils senkrecht zueinander. Durch die spezielle „Dünoblechkonstruktion“ mit geringer Wärmeableitung erwärmt sich das Quelleninnere bis auf  $200^\circ\text{C}$ , wodurch die Kondensation von Dämpfen weitgehend vermieden wird. Die Cross-Beam-Ionenquelle (Abb.46) ist mit zwei Filamenten außerhalb des Formationsraumes der Ionen ausgestattet, womit ebenfalls eine lange Einsatzdauer gewährleistet wird und Reaktionen des zu analysierenden Gases an den heißen Oberflächen der Filamente unterdrückt werden können. Die in Abb.40 beschriebene Wehnelt-Elektrode ist mit der Kathode verbunden und bewirkt zusätzlich eine Fokussierung der Elektronen in Richtung des Formationsraumes. Wie oben schon erwähnt, wurde als Kathoden Wolfram-Filamente verwendet. In Verbindung mit der Konstruktion des Ofens zur Pyrolyse und der nachfolgenden Blende lassen sich so molekularstrahlähnliche Einlassbedingungen schaffen, wodurch ein verbessertes Signal/Untergrundverhältnis (S/N) erzielt wird.



**Abb. 46:** *Cross-Beam Ionenquelle*

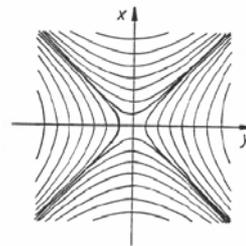
### 3.2.1.2. Die Massentrennung

Der Quadrupolfilter, wie er hier benutzt wird, stellt ein Beispiel für eine dynamische Trennmethode der Ionen dar<sup>[77]</sup>; ihm gegenüber stehen statische Systeme, wie z.B. ein Magnet- Sektor-Feld System.

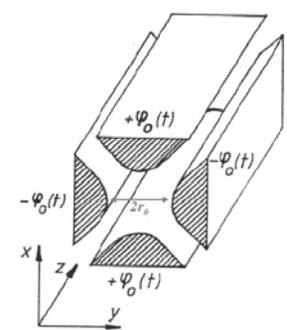
Zur Trennung der Ionen mit unterschiedlichen Verhältnissen zwischen Masse und Ladung ( $m/z$ ) wird ein elektrostatisches Gleichfeld mit einem modulierten Hochfrequenzfeld genutzt. Das Quadrupol-Feld wird im Idealfall durch vier hyperbolische Stabelektroden mit dem Scheitelabstand  $r_0$  erzeugt, wobei jeweils zwei gegenüberliegende Elektroden auf dasselbe Potential gelegt sind. Da die Herstellung hyperbolischer Elektroden in ausreichender mechanischer Genauigkeit mit technischen Schwierigkeiten verbunden ist, werden für kommerzielle Anwendung meist zylindrische Elektroden verwendet (Abb.47a). Das Quadrupol-Feld wird dabei relativ gut angenähert, wenn der Stabradius gleich dem 1,44fachen des Feldradius  $r_0$  gewählt wird(Abb.47b,c)<sup>[78]</sup>.



Abb. 47: a) verschiedene Stabsysteme



b) Equipotentiallinien des elektrischen Quadrupolfeldes



c) Anordnung hyperbolischer Elektroden zur Erzeugung eines elektrischen Quadrupolfeldes

Ionen, die in das Quadrupol-Feld in z-Richtung eingeschossen werden, bewegen sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes auf Wellenbahnen. Diese können wie folgt beschrieben und berechnet werden<sup>[79]</sup>.

Das elektrische Feld  $\vec{E}$  wird durch die Potentialfunktion  $\varphi$  mit Hilfe von kartesischen Koordinaten beschrieben. Durch den speziellen Aufbau liegt in z-Richtung keine Feldkomponente vor. Dann gilt:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_0(\alpha x^2 + \beta y^2) \quad (1)$$

Da der Raum zwischen den Elektroden ladungsfrei ist, gilt:

$$\begin{aligned}
0 = \Delta\varphi(x, y, z) &= \varphi_0 \nabla \begin{pmatrix} 2\alpha x \\ 2\beta y \end{pmatrix} \\
&= 2\varphi_0 (\alpha + \beta) \\
\Rightarrow \alpha &= -\beta
\end{aligned} \tag{2}$$

Zur Bestimmung der Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  wird das Potential auf den Scheitelpunkten der rechten und linken Elektrode berechnet ( $x = r_0, y = 0$ ):

$$\begin{aligned}
\varphi(r_0, 0, z) &= \varphi_0 \alpha r_0^2 \\
\Rightarrow \alpha &= \frac{\varphi(r_0, 0)}{\varphi_0 r_0^2} \\
\Rightarrow \beta &= -\frac{\varphi(r_0, 0)}{\varphi_0 r_0^2}
\end{aligned} \tag{3}$$

Eingesetzt in Gleichung (1) ergibt sich:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(r_0, 0, z) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \tag{4}$$

Da das Potential  $\varphi(r_0, 0, z)$ , wie bereits erwähnt, aus einer Gleichspannung  $U$  und einer modulierten Hochfrequenzspannung  $V \cos(\omega t)$  zusammengesetzt ist, ist das Potential auch zeitabhängig ( $\varphi(r_0, 0, z, t) = U + V \cos(\omega t)$ ):

$$\varphi(x, y, z, t) = U + V \cos(\omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \tag{5}$$

Die Bewegungsgleichungen für ein einfach geladenes Ion lauten:

$$\begin{aligned}
F(x, y, z, t) &= -e\nabla\varphi(x, y, z, t) \\
\Rightarrow m\ddot{x} + 2e(U + V \cos(\omega t)) \cdot \frac{x(t)}{r_0^2} &= 0 \\
m\ddot{y} - 2e(U + V \cos(\omega t)) \cdot \frac{y(t)}{r_0^2} &= 0 \\
m\ddot{z} &= 0
\end{aligned} \tag{6}$$

Das überlagernde, zeitlich stationäre Feld hat in  $\bar{y}$ -Richtung einen defokussierenden Charakter, hingegen fokussiert es die Ionen in  $\bar{x}$ -Richtung. Gleichung (3) verdeutlicht, dass sich das Ion in z-Richtung gleichförmig durch den Filter bewegt. Mit einem Ansatz gehen nun die obigen Gleichungen in die Standardform der Mathieuschen Differentialgleichung über<sup>[80]</sup>.

Mit

$$\begin{aligned}\omega t &= 2\zeta \\ a &= \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} \\ q &= \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2}\end{aligned}\quad (7)$$

erhält man

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x}{d\zeta^2} + (a + 2q \cos(2\zeta))x &= 0 \\ \frac{d^2 y}{d\zeta^2} - (a + 2q \cos(2\zeta))y &= 0\end{aligned}\quad (8)$$

Hier wird auch deutlich, dass es insgesamt vier Parameter  $[a_x, q_x, a_y, q_y]$  gibt, welche in folgender Weise zusammenhängen:

$$\begin{aligned}a_x &= -a_y \\ q_y &= -q_x\end{aligned}\quad (9)$$

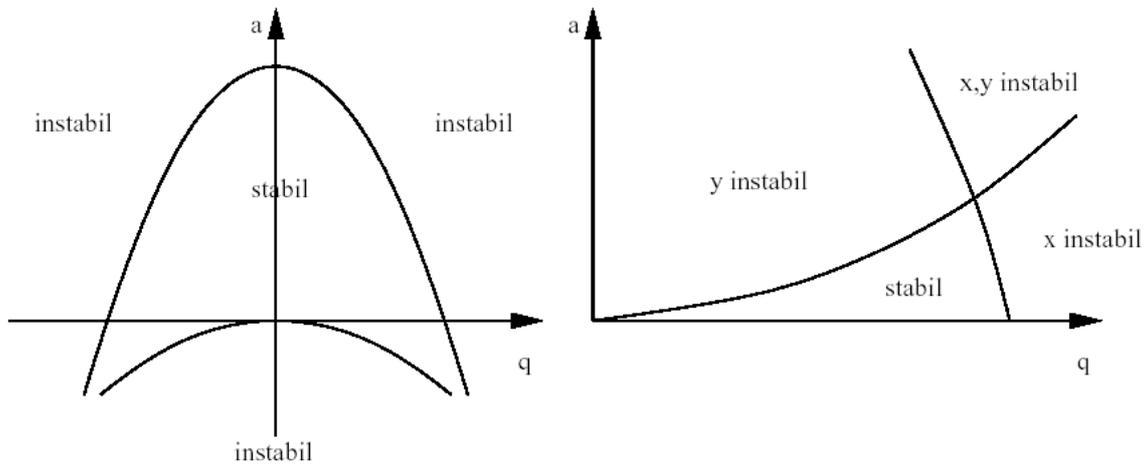
Die Grundform der Mathieschen Differentialgleichung lautet

$$\ddot{x} + (a - 2q \cos(2\zeta))x = 0 \quad (10)$$

Alle ihre Lösungen lassen sich beschreiben durch

$$x = \alpha' \cdot e^{\mu\zeta} \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} e^{2is\zeta} + \alpha'' \cdot e^{-\mu\zeta} \sum_{-\infty}^{+\infty} c_{2s} e^{-2is\zeta} \quad (11)$$

Es gibt nun zwei unterschiedliche Klassen von Lösungen für  $x$ . Für die eine ist der Funktionswert für  $\zeta \rightarrow \infty$  stets beschränkt, für andere nicht. Die eine nennt man „stabil“, die andere „instabil“. Diese Eigenschaft hängt vom charakteristischen Exponenten  $\mu$  ab, der ausschließlich von den Parametern  $a$  und  $q$  bestimmt wird. Man kann das Stabilitätsdiagramm in der  $a, q$ -Ebene für beide Richtungen  $\vec{x}$  und  $\vec{y}$  erhalten, indem man das für eine Richtung um  $180^\circ$  dreht und mit sich selbst überlagert, wie folgende Abbildung verdeutlicht (Abb. 48)<sup>[81]</sup>.

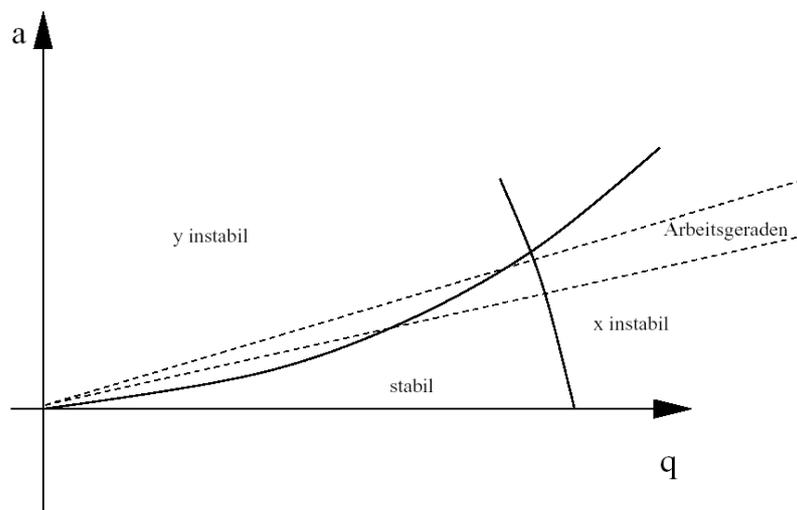


**Abb. 48:** Stabilitätsdiagramme

a) eindimensional

b) zweidimensional

Sowohl  $a$  als auch  $q$  sind proportional zu  $\frac{1}{m}$ , was bewirkt, dass  $\frac{a}{q}$ , also die Steigung einer Gerade im Stabilitätsdiagramm, von  $m$  völlig unabhängig wird und eine Arbeitsgerade mit einer expliziten Abhängigkeit von  $U$  und  $V$  bezeichnet (Abb.49):



**Abb. 49:** Stabilitätsdiagramm mit Arbeitsgeraden

$$\frac{a}{q} = 2 \frac{U}{V} \quad (12)$$

Man kann somit den Filterdurchlass über das Verhältnis  $\frac{U}{V}$  einstellen und nimmt damit direkten Einfluss auf das Auflösungsvermögen des Filters.

Werden  $U$  und  $V$  variiert, und man achtet darauf, dass das Verhältnis  $\frac{U}{V}$  konstant bleibt, so kann man die Stabilitätsgrenzen der Massenskala durchfahren und selektieren.

Für das eingezeichnete Beispiel ( $\frac{a}{q} = 0,15$ ) in Abbildung 49 werden nur Massen im Intervall

$$m_1 = \frac{4eV}{r_0^2 \omega^2 q_1} > m > \frac{4eV}{r_0^2 \omega^2 q_2} = m_2 \quad (13)$$

detektiert. Vergrößert man das Verhältnis, gelangt nur ein engeres Masseintervall durch das Filtersystem. Wird der Stabilitätsbereich nur in einem Punkt berührt, gelangt nur diese eine diskrete Masse in den Detektor. Bei zu großer Wahl der Steigung werden alle Ionen von den Elektroden abgefangen (instabiler Bereich).

Anhand des folgenden Schemas soll verdeutlicht werden, wie ein Ionenanalysator praktisch arbeitet (Abb.50).

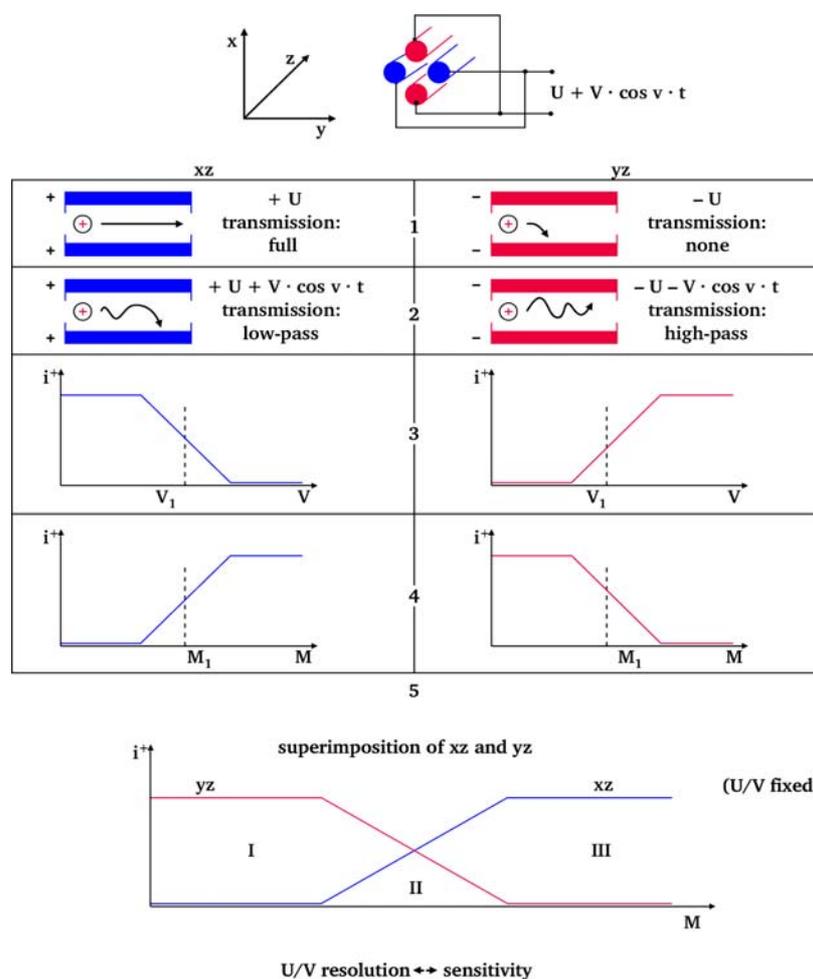


Abb. 50: Trennung der Ionen nach ihrem  $m/z$  Verhältnis

1. An den Stabelektroden liegt nur eine Gleichspannung  $U$  an:

xz-Ebene: Das positive Ion verspürt von den Elektroden ein abstoßendes Potential und kann den Detektor erreichen.

yz-Ebene: Das positive Ion wird von der nächst liegenden Elektrode angezogen und wird neutralisiert, d. h. es kann den Detektor nicht erreichen.

2. An den Stabelektroden wird eine hochfrequente Wechselspannung mit der Amplitude  $V$  überlagert:

xz-Ebene: Mit größer werdendem  $V$  führt das positive Ion instabile Schwingungen mit wachsender Amplitude aus und wird neutralisiert.

yz-Ebene: Mit wachsender Amplitude  $V$  führt das Ion stabile Schwingungen mit abnehmender Amplitude aus und kann den Detektor erreichen.

3. Für ein festes *Masse/Ladungsverhältnis*  $M$  gilt:

xz-Ebene: Für  $V < V_1$  kann das Ion den Detektor erreichen. Für  $V > V_1$  wird die Transmission unterdrückt

yz-Ebene: Für  $V < V_1$  wird die Transmission unterdrückt. Für  $V > V_1$  kann das Ion den Detektor erreichen.

4. Für ein festes *U/V-Verhältnis* gilt:

xz-Ebene: Für Ionen mit  $M < M_1$  wird die Transmission unterdrückt. Für Ionen mit  $M > M_1$  kann das Ion den Detektor erreichen.

yz-Ebene: Für Ionen mit  $M < M_1$  kann das Ion den Detektor erreichen. Für Ionen mit  $M > M_1$  wird die Transmission unterdrückt.

5. Aus der Kombination beider Ebenen ergibt sich bei festem *U/V-Verhältnis* für den Ionenstrom  $i^+$ :

Bereich I: Die Ionen können das Stabsystem nicht passieren. (xz-Ebene)

Bereich II: Die Ionen könne das Stabsystem nicht passieren. (yz-Ebene)

Bereich III: Der Transmissionsfaktor für eine Masse  $M$  wird durch das Verhältnis  $U/V$  bestimmt. Es ergibt sich immer ein „Kompromiss“ zwischen dem Bestreben nach hoher Empfindlichkeit und hoher Auflösung.

Die Schwingungsamplituden der Ionen im Bereich II bleiben endlich und kleiner als  $r_0$ . Alle anderen Ionen werden aussortiert. Für stabile Ionen gilt:

$$V = 14,438 \cdot M \cdot f^2 \cdot r_0^2 \text{ V}$$

$f$  – RF-Frequenz, wenn  $U/V$  knapp unter 0,1678 gehalten wird.

Durch die Veränderung des  $U/V$ -Verhältnisses kann man somit das Auflösungsvermögen auf elektrischem Wege leicht verändern und verschiedenen Aufgabenstellungen anpassen.

Wird die Gleichspannung  $U$  gleich Null gesetzt, so arbeitet das Quadrupol als Hochpass-Massenfilter. Bei niedriger HF-Amplitude bewegen sich zunächst die Ionen aller Massen auf stabilen Bahnen und erreichen den Detektor. Man nutzt dies zur Totaldruckmessung aus. Mit

zunehmender HF-Amplitude werden, von den leichten Massen beginnend, Ionen mit immer höherer Massenzahl  $M$  instabil und dadurch ausgesondert. Der Massendurchlauf erfolgt durch die Veränderung von  $V$ , wodurch auch eine lineare Massenskala erreicht wird.

Das Verhältnis  $U/V$  lässt sich in Abhängigkeit von der Massenzahl so steuern, daß nicht das eigentliche Auflösungsvermögen  $m/\Delta m$ , sondern die Linienbreite  $\Delta m$  konstant bleibt. Dies bedeutet eine Zunahme des Auflösungsvermögens proportional mit der Massenzahl.

Trotz der proportional zur Masse wachsenden Auflösung lässt sich die Abnahme der Transmission mit wachsender Masse (Massendiskriminierung) vermeiden, wenn das Quadrupol-Stabsystem hinreichend präzise ist und die Ionenquelle die exakten Einschussbedingungen für die Ionen in das Stabsystem sichert. Einem nur wenig instabilen Ion muß genügend Zeit gegeben werden, das Feld zu verlassen, d.h. seine Geschwindigkeit darf nicht zu groß sein. Damit die Ionen das begrenzte Quadrupol-Feld passieren können, gelten die folgenden weiteren Forderungen für die Einschussbedingungen:

- Ionen parallel zur z-Achse müssen innerhalb einer Einschussblende mit dem Durchmesser  $D$  eingeschossen werden.

$$D = \frac{1}{2} \cdot r_0 \cdot \left( \frac{m}{\Delta m} \right)$$

- Der maximale Einschusswinkel  $\psi$  muss der Bedingung

$$\operatorname{tg} \psi < 11,85 \cdot \frac{r_0}{L^2}$$

genügen.

Aus den hier aufgezeigten Beziehungen lassen sich für die Güte eines Quadrupol-Massenfilters folgende allgemeine Schlussfolgerungen ableiten:

- Die Güte eines Quadrupol-Massenfilters wächst mit steigendem Stabdurchmesser ( $d$ ) und größer werdender Stablänge ( $L$ ).
- Die Güte eines Quadrupol-Massenfilters wächst mit steigender Frequenz  $f$  des Hochfrequenzfeldes
- Je größer der Durchmesser und die Länge des Stabsystems, desto geringer ist die Massendiskriminierung

### 3.2.1.3. Der Ionennachweis

Die nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis im Stabsystem getrennten Ionen können mit verschiedenen Detektortypen elektrisch nachgewiesen werden (Abb.51, 52):

- Faraday-Cup
- C-SEM (kontinuierlich arbeitender Sekundär-Elektronen-Verfielfacher)
- SEV (Diskontinuierlich arbeitender Sekundär-Elektronen-Verfielfacher)

Die Auswahl des Detektors richtet sich primär nach den Anforderungen an die Nachweisempfindlichkeit und die Nachweisgeschwindigkeit. Sie wird aber auch durch andere applikationsspezifische Forderungen an die Stabilität, die thermische und chemische Beständigkeit und den Platzbedarf bestimmt.

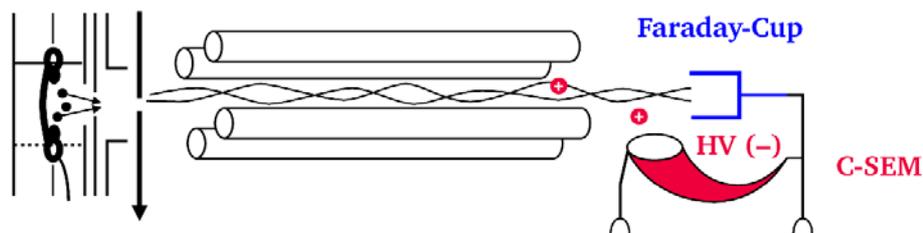


Abb. 51: Anordnung von Faraday-Cup und C-SEM

Im einfachsten Fall, der aber auch am wenigsten mit systematischen Fehlern behaftet ist, treffen die Ionen auf einen Faraday-Kollektor (Faraday-Cup) und geben dort ihre elektrische Ladung ab. Der daraus resultierende Strom wird mit einem empfindlichen Strom-Spannungswandler in ein dem Ionenstrom proportionales Signal überführt. Die Messgrenze liegt je nach Zeitkonstante (von einigen Sekunden bis 100ms) zwischen  $1 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-14} A$ . Das Messsignal wird dabei nicht durch Degradations- oder massendiskriminierende Effekte beeinflusst. Neben der einfachen, robusten Bauweise zeichnet sich der Faraday-Detektor durch seine Langzeitstabilität und hohe Temperaturbelastbarkeit aus. Der Nachweis mit dem Faraday-Cup beschränkt sich allerdings ausschließlich auf positiv geladene Ionen.

Ein C-SEM ist ein kontinuierlich arbeitender Sekundär-Elektronen-Vervielfacher, bei dem die aktive Schicht sowohl die Aufgabe der Elektronen-Vervielfältigung wie auch der (kontinuierlichen) Spannungsteilung hat. Diese Doppelfunktion begrenzt den maximalen Stromfluss und die Temperaturbelastbarkeit eines C-SEM-Detektors. Das nutzbare

Verstärkungsverhältnis von ca.  $10^6$  (bei 2,5 kV) wird hauptsächlich durch den Dunkelstrom der aktiven Schicht begrenzt.

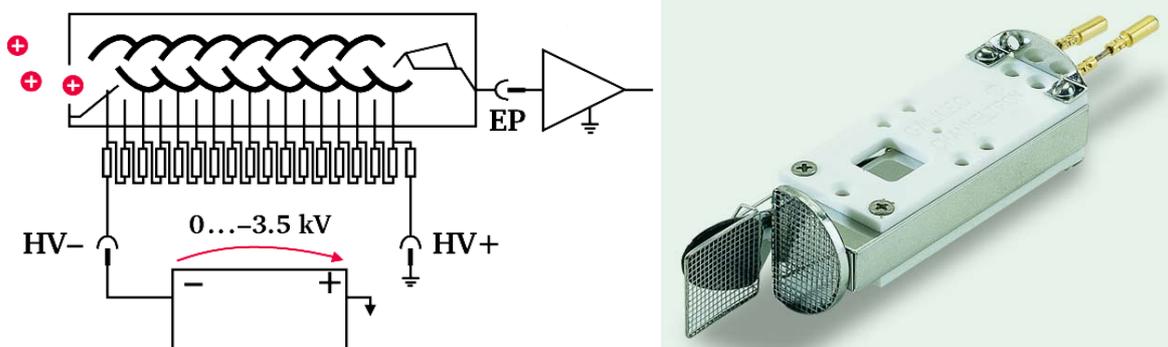


Abb. 52: Aufbau eines C-SEM

Der C-SEM ist etwas versetzt zur Mittelachse des Stabsystems angeordnet. Die Umlenkung der positiven Ionen erfolgt dabei durch das Anlegen einer negativen Hochspannung am C-SEM. Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, dass sehr einfach und schnell zwischen beiden Detektoren umgeschaltet werden kann. Diese Umschaltung kann auch automatisch in Abhängigkeit vom Ionenstrom erfolgen.

### 3.2.2. Allgemeine Definition des Auflösungsvermögens

Unter dem Begriff Auflösungsvermögen  $R$  wird im Allgemeinen das Verhältnis von einer Ionenmasse  $m$  zur Massendifferenz  $\Delta m$  verstanden:

$$R = m/\Delta m$$

$\Delta m$  gibt den kleinsten Massenabstand, bei dem Massenlinien gleicher Intensität noch getrennt erscheinen. Um verschiedene Auflösungen miteinander vergleichen zu können, muss die Trennung zunächst definiert werden. In der hochauflösenden Massenspektrometrie wird im Normalfall eine Auflösungsdefinition verwendet, in der das Tal zwischen zwei gleich großen Signalen nicht mehr als 10 % der Signalhöhe ausmachen darf (Abb. 53). In der niederauflösenden Massenspektrometrie wird dagegen oft der Begriff der Peak-Halbwertsbreite für  $m$  (also bei 50 % Peak-Höhe) verwendet.

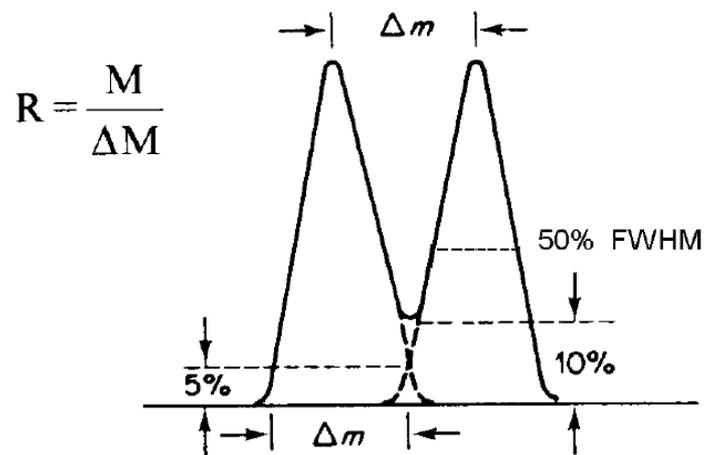


Abb. 53: %-Tal-Definition des Auflösungsvermögens

### 3.2.2.1. Auflösungsvermögen der Quadrupol-Massenspektrometer

Das maximale Auflösungsvermögen der Quadrupolgeräte ist abhängig von der Anzahl der Zyklen, die ein Ion im Feld durchläuft, und damit abhängig von der Länge des Quadrupol-Stabsystems. Je länger die Stäbe (ca. 5 - 20cm) sind, desto höher ist die maximal erreichbare Auflösung. Wie schon ausgeführt, können die elektrischen Felder von Wechselspannung und Gleichspannung so überlagert werden, dass nur Ionen mit bestimmten  $m/e$  den Analysator passieren. Wie groß dieser Stabilitätsbereich ist, hängt vom Verhältnis zwischen RF-Spannung und Gleichspannung ab. Üblicherweise wird dieses Verhältnis konstant gehalten, so dass  $\Delta m$  über den ganzen Massenbereich konstant ist, während  $R$  jetzt wegen  $R = m/\Delta m$  eine Funktion der Masse ist. In der Regel werden die Spannungen so angelegt, dass  $m$  und  $(m+1)$  noch voneinander getrennt werden,  $\Delta m$  also gleich 1 ist, und vermeidet somit unnötig große Zwischenräume von benachbarten Massen bei kleinen Massenzahlen. Man spricht in diesem Fall von "Einheitsauflösung". Mit  $\Delta m = 1$  ergibt sich für die Masse 200 eine Auflösung von  $R = 200$ ; für die Masse 1000 wäre  $R = 1000$ . Die erreichbare Auflösung wird meistens in der Form: " $R = A \cdot m$ " angegeben.  $A$  ist eine Konstante, die normalerweise 2, 3 oder 4 beträgt,  $m$  ist die interessierende Masse. Der Massenbereich, für den Quadrupol-Analysatoren einsetzbar sind, reicht bis ca. 1500amu. Das Quadrupolgerät QMS Prisma der Firma Pfeiffer kann für Moleküle bis ca. 300amu eingesetzt werden. Seine Auflösung beträgt  $2m$  bei einer 50%-Tal-Definition. Quadrupolgeräte werden in der Praxis wie alle anderen einfach fokussierenden Massenspektrometer "niederauflösende Massenspektrometer" genannt.

### 3.3 Allgemeine synthetische Arbeitsmethoden

Alle Silan-Synthesen wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Um die Durchführung der Reaktionen in einer inerten Atmosphäre zu gewährleisten, wurde, wenn nicht anders genannt, die Schlenk-Technik angewandt. Hexan, Tetrahydrofuran und Diethylether wurden über einer Kalium-Natrium Legierung getrocknet,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und unter Argon aufbewahrt. Alle eingesetzten Silane wurden stets frisch von Calciumhydrid abdestilliert, Amine wurden über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet, destilliert und sofort eingesetzt. Die zur Aufreinigung benutzten Säulen waren mit Alumina der Firma ICI beschickt. Für Tieftemperaturreaktionen wurden Kühlbäder aus Eiswasser ( $5^\circ\text{C}$ ), Eis/Kochsalz ( $-12^\circ\text{C}$ ) oder Ethanol/flüssiger Stickstoff ( $-75^\circ\text{C}$ ) verwendet.

### 3.4 Allgemeine theoretische Arbeitsmethoden

Die in dieser Arbeit verwendeten Molekülgeometrien und Ionisierungsenergien, welche für die Interpretation der PE-Spektren herangezogen wurden, sind auf einem PC mit dem Programm Hyperchem Professional Ver. 7.5 berechnet worden. Die Rechnungen der Geometrieoptimierungen wurden stets mittels Ab Initio Verfahren durchgeführt; als Basissatz wurde 6-31G\*\* verwendet.

### 3.5 Charakterisierung der Substanzen

- He(I)-PE-Spektren wurden mit einem PE-Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 aufgenommen und die Meßdaten über ein modifiziertes Interface an einen Atari Mega ST-2 Computer ausgegeben. Die Daten wurden von dem Programm „PES“ ausgewertet, das Herr Dr. Matthias Kremer<sup>[82]</sup> entwickelt und programmiert hat.

Die im Computer einlaufenden Daten konnten durch das Programm in vielfältiger Weise ausgewertet, als Spektren ausgegeben und auf Festplatte bzw. 3,5“-Diskette abgespeichert werden.

Zur Messung wurde vom Rechner mehrmals ein vorgegebener Energiebereich durchfahren und die gewonnenen Daten zu einem Spektrum addiert (die Anzahl der Meßbereichs-Durchläufe, sogenannte „Scans“, war frei wählbar und betrug maximal 10). Das Programm stellte 45 Meßkanäle zur Verfügung, wobei in der Regel ein Kanal für die notwendigen Eichmessungen reserviert wurde. Als Eichgase dienten Argon ( $^2\text{P}_{3/2} = 15.759 \text{ eV}$ ) oder Stickstoff ( $1\pi_u = 15.6 \text{ eV}$ ). Alle Spektren wurden entweder in gesonderten Aufnahmen geeicht oder es erfolgte eine interne Eichung mit Stickstoff bzw.

durch den Vergleich mit den Spektren der verwendeten literaturbekannten Ausgangssubstanzen.

Flüssige Ausgangsverbindungen wurden zuvor in der Vorlage entgast und schließlich über ein Feinreguliertventil in die Pyrolyseapparatur eingeleitet.

Zunächst wurde das Spektrum der Ausgangsverbindung bei Raumtemperatur aufgenommen, anschließend verschiedene Ofentemperaturen eingestellt und unter Pyrolyse-Bedingungen gemessen.

Kristalline Substanzen konnten über einen zweiten Ofen („externer Vorheizer“) erhitzt werden, um dadurch einen ausreichend hohen Dampfdruck für die Messungen einzustellen.

Externe Pyrolysen wurden in Pyrolyserohren aus Quarz mit einer Länge von ca. 50 cm und einem Innendurchmesser von ca. 1 cm durchgeführt. Die Pyrolyserohre wurden auf einer Länge von 7-10cm mit Siliciumpulver befüllt, welches in Quarzwolle verteilt wurde. Zur Durchführung von Pyrolysen, die eine Zugabe weiterer Reagenzien vor der Ionisationskammer des Spektrometers erforderten, besaßen die Quarzrohre eine zusätzliche Einspritzvorrichtung („Düse“), über welche verschiedene Substanzen fein dosiert in den Strom des Pyrolysegemischs eingeleitet werden konnten.

Die Beheizung erfolgte über einen aufklappbaren Röhrenofen Leybold-Heraeus ROK/A 4/30 (ca. 33 cm lange Heizzone mit 5 cm Durchmesser; Maximaltemperatur ca. 1200°C), welcher in einem variablen Abstand vor dem Spektrometer aufgebaut wurde (20 bis 70 cm Abstand zwischen Heizzone und Meßküvette).

Interne Pyrolysen erfolgten mit einem in das PE-Spektrometer eingebauten „electron bombardement“-Ofen (beheizbares Molybdän-Rohr mit Wolfram-Glühdraht; Platin-Rhodium Thermolemente; Maximaltemperatur ca. 1700°C). Durch diese Anordnung konnte der Abstand zwischen Heizzone und Meßkopf auf etwa 5 cm verringert werden.

- Für die Aufnahmen von NMR-Spektren standen ein 250-MHz-Gerät vom Typ Bruker AM 250, sowie ein 400-MHz-Gerät vom Typ Bruker AMX 400 zur Verfügung. Die Messungen wurden stets bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind auf die charakteristischen Lösungsmittelsignale geeicht:

$\text{CDCl}_3$   $\delta(^1\text{H})=7.24$  ppm,  $\text{CDCl}_3$   $\delta(^{13}\text{C})=77.0$  ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\delta(^1\text{H})=7.20$  ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$   $\delta(^{13}\text{C})=128.0$  ppm;  $\text{CD}_2\text{HCN}$   $\delta(^1\text{H})= 1.93$  ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$   $\delta(^{13}\text{C})=17.7/1.3$  ppm und

$\text{CD}_3\text{SOCD}_2\text{H}$   $\delta(^1\text{H})=2.49$  ppm,  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$   $\delta(^{13}\text{C})=39.7$  ppm. Alle Lösungsmittel wiesen einen Deuterierungsgrad von mehr als 99,5% auf:  $\text{CDCl}_3$  (99.8 %D),  $\text{C}_6\text{D}_6$  (99.6 %D),  $\text{CD}_3\text{SOCD}_3$  (99.9 %D) und  $\text{CD}_3\text{CN}$  (99.96 %D). Für die NMR-Spektren wurde TMS als externer Standard [ $\delta(^{29}\text{Si})=0.0$  ppm] benutzt. Sämtliche Kopplungskonstanten werden als Beträge wiedergegeben.

- Die *GC/MS-Analysen* wurden mit Hilfe eines Finnigan TraceGC 2000, ausgerüstet mit einer Restek-MS-Säule (Phase: RTX-200, Länge: 60m x 0.32mm, DF: 1.5), gekoppelt mit einem Finnigan Trace MS Massenspektrometer, durchgeführt.

Die flüssigen Proben wurden in Pentan als  $\mu\text{l}$  Proben über den Autosampler zugeführt.

Außerdem wurde noch ein Direkteinlaß-System konstruiert, das eine Messung gasförmiger Proben unter Umgehung der GC-Säule ermöglichte.

- Die *Messungen am MS* wurden mit einem Pfeiffer Vakuum Prisma QMS 200 M3 mit C-SEM (Massenbereich = 1-300 amu; Stabsystem, Durchmesser/Länge 6mm/100mm) durchgeführt. Vor jeder Messreihe wurde die gesamte Anlage über Nacht bei einer Temperatur von 130°C (400°C Ofen) ausgeheizt und die Filamente der Ionenquelle anschließend entgast. Das Massenspektrometer wurde eine halbe Stunde vor dem Start der Messung in Betrieb genommen, um sich equilibrieren zu können, und die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

— Zur Pyrolyse von Precursoren wurden diese in einem Vorratsgefäß an das Einlasssystem angeschlossen und mit der Probenvorpumpe entgast. Anschließend wurde der Bereich der Probenzufuhr auf  $10^{-2}$  mbar evakuiert, um die Substanz in die Gasphase zu überführen und der Einlass in den Pyrolyseofen über das Dosierventil geregelt.

— Für bimolekulare Reaktionen wurde im Ofenrohr selbst ein Schiffchen eingebracht, das mit dem entsprechenden Feststoff beladen war ( $\text{SiO}_2$  bzw. Si-Pulver). Die flüchtigen Reaktanden wurden aus Gasbomben oder Vorratsbehältern entnommen und über das Dosierventil in den Ofen eingeleitet.

Der Druck in der Analysenkammer wurde stets unter  $10^{-7}$  mbar gehalten, um die Arbeitsbedingungen des Channeltrons zu gewährleisten, Temperatur und Druck der Reaktionskammer sind der jeweiligen Messung zu entnehmen.

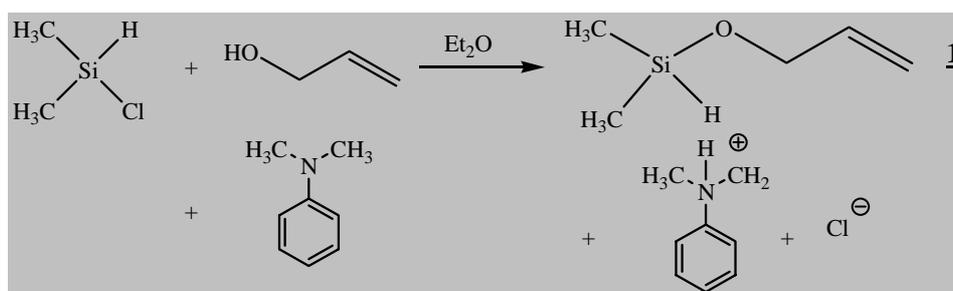
### 3.6 Synthese der Si=Ch-Precursoren (Ch= O, S)

Um die Funktionen der fertig gestellten Anlage zu verifizieren und ihre Leistungsfähigkeit darzustellen, wurden Pyrolyseversuche mit den im Kapitel 2 (S.19-20) vorgestellten Silanon- und Silathion-Precursoren durchgeführt, welche zuvor synthetisiert wurden.

#### Darstellung von Allyloxydimethylsilan ( $C_5H_{12}OSi$ )<sup>[83]</sup>:

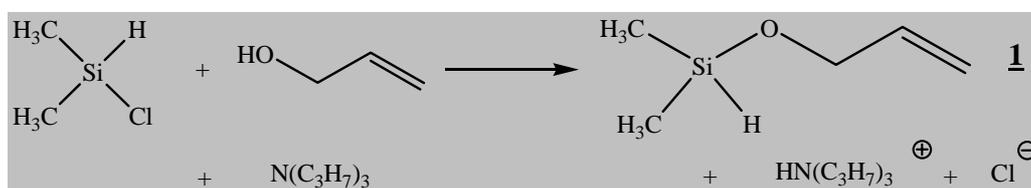
Zur Synthese dieser Verbindung sind verschiedene Vorschriften literaturbekannt. Der Hauptunterschied in den Syntheseverfahren liegt in der Wahl der HCl-Fänger (N,N-Dimethylanilin, Tripropylamin  $CaH_2$ ). Zur Durchführung wurden mehrere Varianten reproduziert und letztendlich die Vorschrift ausgewählt, die einen akzeptablen Kompromiss zwischen Ausbeute und Reinheit des Produkts bot.

#### Variante 1:



In einen ausgeheizten 250ml-Schlenkcolben mit Septum werden 0.1 Mol (12.12 g) *N,N*-Dimethylanilin und 0.1 Mol (9.46 g)  $Me_2SiHCl$  in 200 ml trockenen Diethylether eingespritzt; das Septum ersetzt man im Schutzgasstrom durch einen Tropftrichter, in dem sich 0.1 Mol (5.8 g) des  $\omega$ -Alkenols befinden. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und unter kräftigem Rühren wird der Alkohol langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 3h unter Rückfluß erhitzt. Das gebildete Hydrochlorid wird nach Abkühlen der Lösung auf RT über einen Büchner-Trichter abfiltriert und das Filtrat nach Zugabe einer kleinen Menge metallischen Natriums destilliert. Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit an.

#### Variante 2:



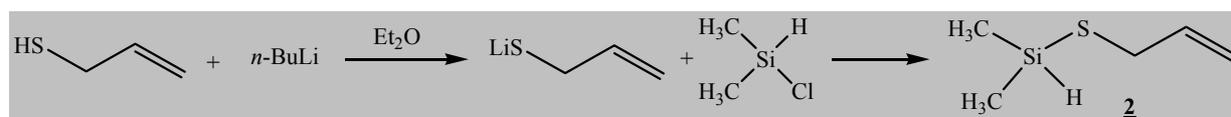


$^{29}\text{Si-NMR}$ : (250.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = 5.76$

**GC-MS**: (70 eV, EI)  $m/z$  (%): 116 (22.95), P-1 115 (54), P-15 101 (79.7),

P-17 99 (59), P-31 85 (15.5), 75 (100) [P = Molpeak des Produkts]

Darstellung von Allylthiodimethylsilan ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{SSi}$ )<sup>[84]</sup>:



In einem 250ml 3-Halskolben mit Magnetrührer und Tropftrichter werden 40ml Ether und 6.25ml (5.79g; 62,6mmol; 80% Lösung) 2-Propen-1-thiol vorgelegt und auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zu der Lösung werden langsam unter Rühren 43,1ml (68,9mmol; 1,6M) *n*-Butyllithium zuge tropft. Nachdem sich die Lösung auf RT erwärmt hat, kühlt man erneut auf  $-50^\circ\text{C}$  ab und tropft 7.5ml (6.51g; 68,9mmol) Dimethylchlorsilan zu. Man lässt die Lösung auf RT erwärmen und filtert die Feststoffe dann nach 1 Stunde über eine Schlenkfritte ab. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand mittels Destillation aufgereinigt.

**Summenformel:**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{SSi}$

**MG:** 132.3 g/mol

**Siedepunkt:**  $60^\circ\text{C} / 40\text{Torr}$

**Ausbeute:** max. 90% Rohprodukt

**Aggregatzustand:** farblose Flüssigkeit;  $n_D^{20}$  1.3945

$^1\text{H-NMR}$ : (250.131 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = 7.24$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\delta = 5.77$  (dq, 1H,  $J = 16.9, 7.0$  und  $3.9$  Hz),  $5.05$  (dq, 1H,  $J = 16.9$  und  $2.9$  Hz),  $4.91$  (dq, 1H,  $J = 10.0$  und  $0.9$  Hz),  $4.52$  (heptet, 1H,  $J = 3.4$  Hz),  $3.09$  (dt, 2H,  $J = 6.9$  und  $1.3$  Hz),  $0.28$  (d, 6H,  $J = 3.6$  Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (250.131 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = 76.91$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 136.4, 115.4, 30.0, -1.8$

$^{29}\text{Si-NMR}$ : (250.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = 19.87$

**GC-MS:** (70 eV, EI) m/z (%): P 132 (13), P-1 131 (14), P-15 117 (86),  
 P-17 115 (79), P-41 91 (78), P-42 90 (100), P- 55 77 (62), P-57 75 (97)  
 [P = Molpeak des Produkts]

Darstellung von Propargylthiodimethylsilan<sup>[85]</sup>:

*Natriummonothiophosphat*



In einem 1l 3-Hals-Kolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler werden 70g PSCl<sub>3</sub> mit einer Lösung von 120g NaOH in 400ml Wasser so lange zum Rückfluss erhitzt, bis das PSCl<sub>3</sub> vollständig gelöst ist. Nach teilweiser Abkühlung werden der Lösung 100ml Alkohol zugefügt. Die Mischung wird nunmehr in Eis völlig abgekühlt. Das etwa 125g betragende Rohsalz wird bei einer 50°C nicht übersteigenden Temperatur in 90ml Wasser aufgelöst und die Lösung nach dem Filtrieren allmählich abgekühlt, zum Schluss unter Eiskühlung. Das analysenreine Salz wird im Vakuum getrocknet.

**Summenformel:** Na<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>S\*12H<sub>2</sub>O

**MG:** 396 g/mol

**Schmelzpunkt:** 60°C

**Ausbeute:** 100g, 0.25mol, 60%

**Aggregatzustand:** weiße, schuppige, perlmutartig glänzende Substanz

*Thiopropargylalkohol*



In einem 300ml Erlenmeyerkolben wird zu einer Lösung von 2.07ml (30mmol) Propargylchlorid in 30ml DMF eine Lösung von 23.76g (60mmol) Natriummonothiophosphat in 150ml Wasser hinzugegeben. Die Mischung wird 5 Stunden bei RT gerührt und anschließend mit 1N HCl ein pH-Wert von 4 eingestellt. Nachdem die Lösung über Nacht bei

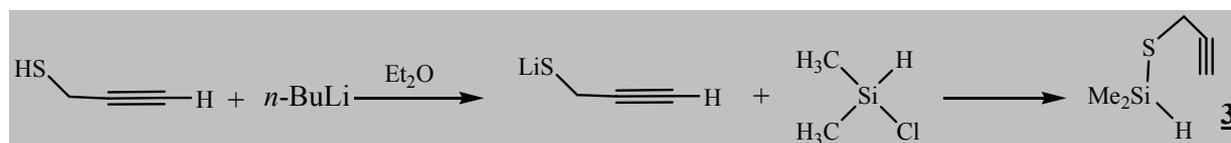
RT gerührt wurde, wurde das Rohprodukt, das sich als gelbes Öl an der Oberfläche sammelt, abpipettiert und unter vermindertem Druck destillativ aufgereinigt.

<b>Summenformel:</b>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> S
<b>MG:</b>	71.1 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	35-37°C / 100mm Hg
<b>Ausbeute:</b>	1.4g, 0.02mol, 65%
<b>Aussehen:</b>	gelbliches Öl

**<sup>1</sup>H-NMR:** (250.133 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ= 7.24 (CDCl<sub>3</sub>), 3.28 (dd, 2H),  
2.32 (t, 1H), 2.08 (t, 1H)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (250.131 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ= 76.91(CDCl<sub>3</sub>), δ= 81.9, 70.7, 11.9

### *Propargylthiodimethylsilan*



In einem 250ml 3-Halskolben mit Magnetrührer und Tropftrichter werden 40ml Ether und 1.4g (20mmol) Thiopropargylalkohol vorgelegt und auf -30°C abgekühlt. Zu der Lösung werden langsam unter Rühren 12.5ml (20mmol; 1,6M) *n*-Butyllithium zugetropft. Nachdem sich die Lösung wieder auf RT erwärmt hat, kühlt man erneut auf -50°C ab und tropft 2.1ml (1.88g; 20mmol) Dimethylchlorsilan zu. Man lässt die Lösung wieder auf RT erwärmen und filtriert die Feststoffe dann nach 1 Stunde über eine Schlenkfritte ab. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand mittels Destillation aufgereinigt.

<b>Summenformel:</b>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> SSi
<b>MG:</b>	130 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	75°C / 107hPa
<b>Ausbeute:</b>	60%
<b>Aggregatzustand:</b>	farblose Flüssigkeit

**$^1\text{H-NMR}$ :** (250.131 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta=7.24$  ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\delta=4.64$  (hep, 1H), 3.18 (d, 2H)  
2.18 (t, 1H), 0.38 (d, 6H)

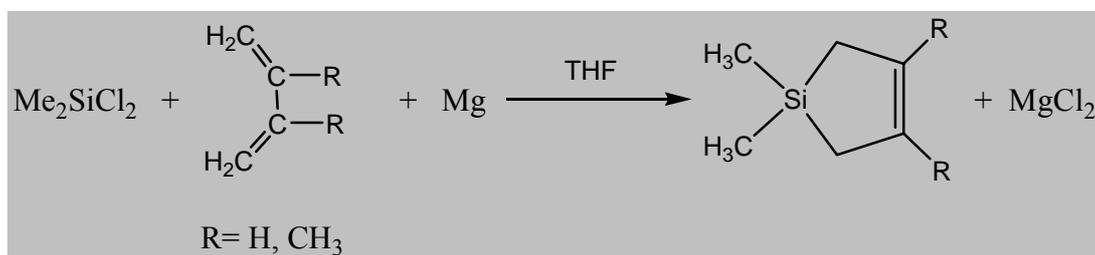
**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (250.131 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta= 76.91(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta= 81.8, 71.1, 14.7, -1.6$

**GC-MS:** (70 eV, EI) m/z (%): P 130 , P- $\text{CH}_3$  115 [P = Molpeak des Produkts]

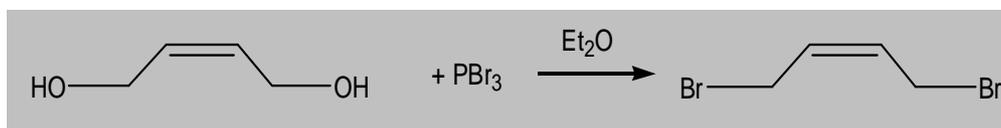
Darstellung von 3,4-epoxy-1,1-dimethyl-silan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OSi}$ )<sup>[86]</sup>:

In der Literatur sind mehrerer Reaktionswege zur Darstellung von 3,4-epoxy-1,1-dimethyl-silan bekannt. Am aussichtsreichsten erschien Variante 2, die wie folgt nachvollzogen wurde. Zum Vergleich der Ausbeute und Qualität der Produkte wurde ebenfalls zunächst Variante 1 reproduziert.

Variante 1:



In einem ausgeheizten 250ml 3-Hals-Kolben mit Magnet-Rührer werden 180ml trockenes THF und 1.3g (50mmol) Mg-Späne vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Eisbad auf  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt und ca. 2.7g (50mmol) *cis*-1,3-Butadien einkondensiert. Die Grignard-Reaktion wird mit einem Jod-Kristall initiiert und die Kühlung bis zum Ende der Reaktion fortgesetzt. Anschließend wird die Lösung auf RT gebracht und das Chlorsilan (6.45g, 6ml, 50mmol) langsam unter Rühren zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung noch 3 Stunden gerührt. Zum Aufarbeiten wird die Lösung mit Wasser<sub>dest.</sub> hydrolysiert und dreimal mit 50 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Von den vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt destillativ aufgereinigt. Die Ausbeute betrug ca. 20%; zur Charakterisierung des Produkts siehe Variante 2.

Variante 2:*I. 1,4-Dibrom-2-buten*

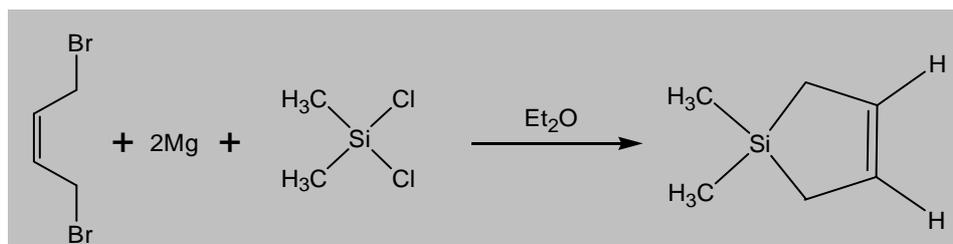
12.9 g (0.047 Mol) PBr<sub>3</sub> werden tropfenweise unter Rühren zu einer Mischung aus 3.96 g (0.045 Mol) (Z)-2-buten-1,4-diol und 3 mL Pyridin in 200 mL Diethylether bei einer Temperatur von  $-20^{\circ}\text{C}$  gegeben. Nach der vollständigen Zugabe wird die Lösung auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt und 2h gerührt; man lässt sie weitere 18h bei RT stehen, bevor das Produkt aufgearbeitet wird. Nach Zugabe von 100 mL Diethylether und ca. 100 g Eis werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird nacheinander mit 10%iger NaHCO<sub>3</sub>- und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abgezogen worden ist, wird das Produkt in eine Kühlfalle, die auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt ist, im Vakuum überkondensiert.

**Summenformel:** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>  
**MG:** 213.9 g/mol  
**Siedepunktpunkt:**  $35^{\circ}\text{C}$  / 1 mbar  
**Ausbeute:** 6.2 g, 0.029 Mol, 65 %  
**Aggregatzustand:** farblose Flüssigkeit;  $n_D^{20}$  1.5740

**<sup>1</sup>H-NMR:** (250.133 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $25^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$ = 7.24 (CDCl<sub>3</sub>), 5.84 (m, 2H),  
3.96 (dd, 4H)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (250.131 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $25^{\circ}\text{C}$ )  $\delta$ = 76.91(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ = 129.5, 24.5

*II. 1,1-Dimethyl-3,4-silacyclobuten*



In einem ausgeheizten 250ml-3-Halskolben werden 1.5g (0.06 Mol) Magnesiumspäne in 200ml trockenem Diethylether vorgelegt. Durch den aufgesetzten Tropftrichter werden langsam 20ml einer etherischen Lösung aus 6.2g (0.029 Mol) frisch destilliertem *cis*-1,4-Dibrom-but-2-en eingetropf. Man initiiert die Grignard-Reaktion durch Zugabe einiger Jod-Kristalle.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch weitere 48h zum Rückfluss erwärmt. Anschließend wird die Lösung hydrolysiert und mit Pentan extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt destillativ aufgereinigt.

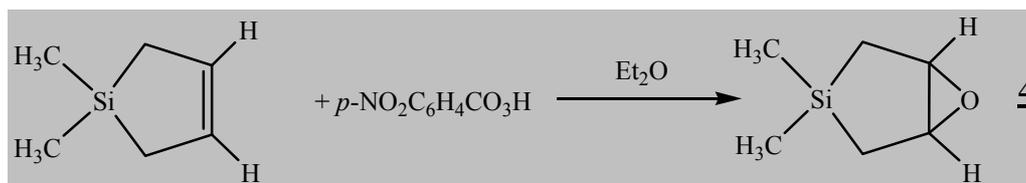
**Summenformel:** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Si  
**MG:** 112.24 g/mol  
**Siedepunkt:** 101°C / 1013mbar  
**Ausbeute:** 1.95 g, 0.0174 Mol, 60 %  
**Aggregatzustand:** klare Flüssigkeit; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4424

<sup>1</sup>H-NMR: (250.133 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ=7.24 (CDCl<sub>3</sub>), 5.9 (s, 2H), 1.29 (d, 4H), 0.17 (s, 6H)

<sup>13</sup>C-NMR: (250.131 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ= 76.91(CDCl<sub>3</sub>), δ= 131.07, 17.7, 0.81

Variante 1 und 2:

*3,4-Epoxy-1,1-dimethyl-silcyclobutan*



Zur Oxidation der Ring  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung tropft man eine etherische Lösung aus 1.95 g (0.0174 Mol) des Silans ohne Rühren zu einer  $-10^\circ\text{C}$  kalten Lösung aus 3.8g ( 0.021 Mol) *p*-Nitroperoxobenzoesäure in Diethylether.

Man belässt das Reaktionsgemisch weitere 10h bei  $-10^\circ\text{C}$  und filtert danach die noch kalte Lösung durch eine D4 –Fritte von der entstandenen *p*-Nitrobenzoesäure ab.

Die etherische Lösung wird mit einer 5%igen Natriumcarbonatlösung gewaschen, bis sie sich entfärbt. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wird mittels Destillation aufgereinigt.

<b>Summenformel:</b>	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OSi}$
<b>MG:</b>	128.24 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	$136^\circ\text{C} / 1000 \text{ mbar}$
<b>Ausbeute:</b>	1.78 g, 0.0139 Mol, 80 %
<b>Aggregatzustand:</b>	farblose Flüssigkeit; $n_D^{20}$ 1.4525

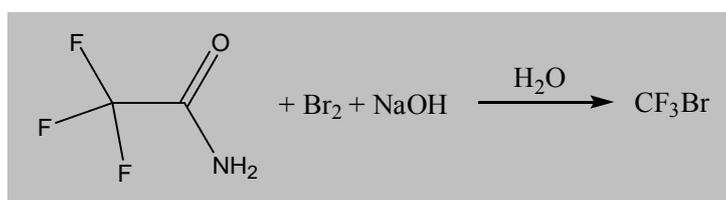
$^1\text{H-NMR}$ : (250.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = 7.24$  ( $\text{CDCl}_3$ ), 4.52 (m, 2H),  
1.3 (m, 4H), 0.1 (s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (250.131 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = 76.91$ ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 109.2$ , 34.0, 12.3

$^{29}\text{Si-NMR}$ : (250.133 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta = -14.6$

Darstellung von Bis-Trifluormethyl-silanen<sup>[87]</sup>:

Trifluormethan ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ):



In einem 100ml 3-Hals-Kolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 4,8g NaOH (120mmol) in 14ml H<sub>2</sub>O gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann tropft man 3,48g Br<sub>2</sub> (24mmol) zu und wartet, bis die Lösung ihre rötliche Farbe verloren hat. Anschließend gibt man eine Lösung aus 2,26g Trifluoracetamid (20mmol) in 6ml H<sub>2</sub>O zu und rührt 5 Minuten. Man erhitzt die Lösung schnell bis zum Refluxieren und wäscht das entweichende Gas durch Einleiten in wäss. HCl und wäss. NaOH. Es wird in einer Kühlfalle aufgefangen und durch fraktionierte Destillation aufgereinigt.

<sup>13</sup>C-NMR: (250.131 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ= 76.91(CDCl<sub>3</sub>), δ= 111.9

**Summenformel:** CF<sub>3</sub>Br

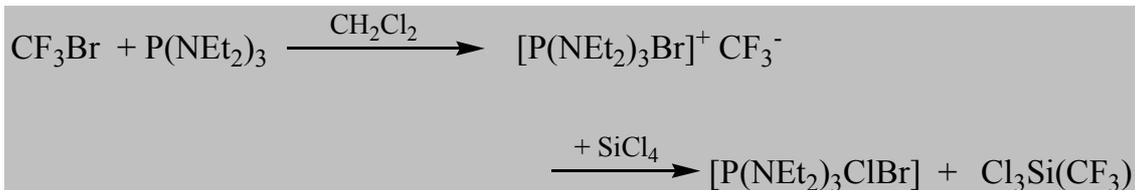
**MG:** 148.91 g/mol

**Siedepunkt:** -57.8°C

**Ausbeute:** 2.23 g, 0.015 Mol, 75 %

**Aggregatzustand:** farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.298

### *Trifluormethyl-trichlorsilan*



In einem ausgeheizten 250ml 3-Hals-Kolben mit Magnetrührer und Tropftrichter werden 3.75g (25mmol) CF<sub>3</sub>Br in eine Lösung von 2.9ml (4.25g, 25mmol) SiCl<sub>4</sub> in 50ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -78°C einkondensiert. Nun wird eine Lösung aus 6.9ml (6.2g, 25mmol) P(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in 20ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugetropft. Das Gemisch wird langsam auf RT gebracht und anschließend auf 75°C erwärmt. Während dem Heizen werden flüchtige Bestandteile abdestilliert. Zu 3.5g des Destillats werden 1.25ml (1.25g, 15mmol) Pyridin zugegeben und der feste Pyridin-Komplex abfiltriert. Das Präzipitat wird mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nun wird ein Überschuss an HCl zu dem auf -9°C gekühlten Feststoff einkondensiert und flüchtige Produkte in einer Kühlfalle abgefangen. Das Produkt wurde destillativ aufgereinigt.

---

<b>Summenformel:</b>	CF <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>
<b>MG:</b>	201.88 g/mol
<b>Siedepunkt:</b>	41°C / 1000 mbar
<b>Ausbeute:</b>	2.0 g, 0.010 Mol, 40 %
<b>Aussehen:</b>	farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit

<sup>13</sup>C-NMR: (250.131 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ= 76.91(CDCl<sub>3</sub>), δ= 123.6

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Inbetriebnahme und Einarbeitung in die Pyrolyse-MS-

#### Apparatur

Nach ersten Testläufen der Vakuumpumpen und des Ofens wurde die gesamte Apparatur zunächst auf ihre Tauglichkeit hin getestet. Dazu war es nötig, die Parameter für die Vakuumbedingungen zu erfassen und sich mit den einzelnen Bedienelementen vertraut zu machen.

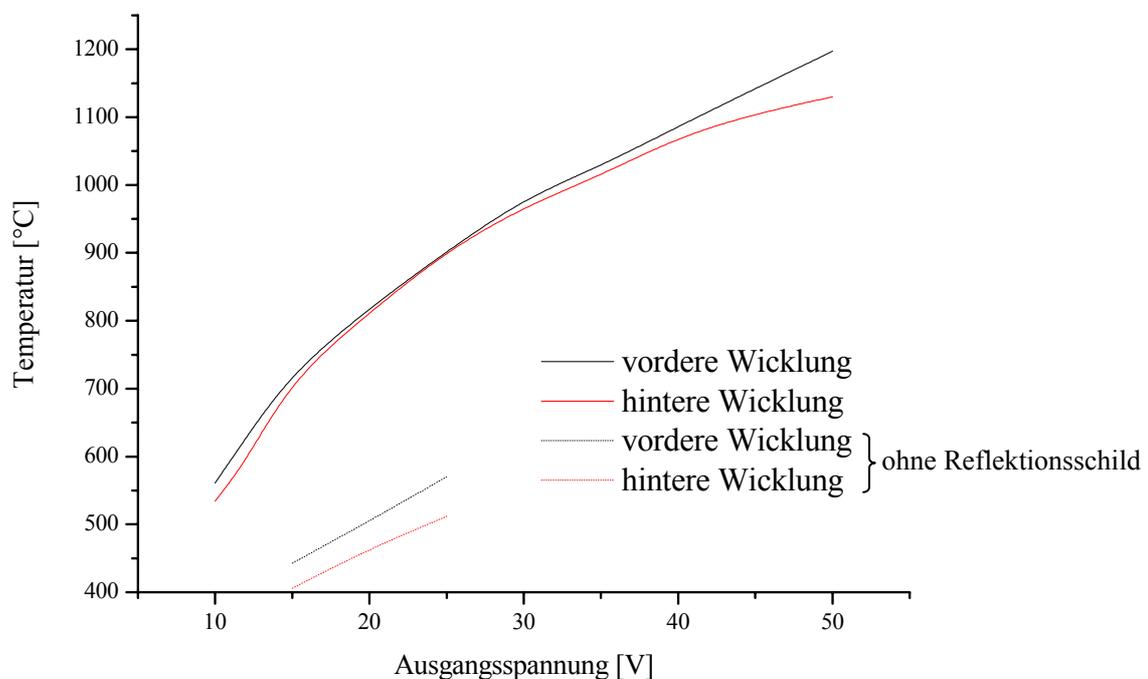
Die Mechanismen zum Schutz der Vakuumpumpen und des Massenspektrometers wurden so konfiguriert, dass die Geräte im Falle einer Betriebsstörung abgeschaltet bzw. vor einer Zerstörung geschützt werden. Diese Maßnahmen wurden wie folgt festgelegt:

- Inbetriebnahme der Öl-Diffusionspumpe ab einem Vorvakuum von  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar;
- Abschaltung der Diffusionspumpe durch Ansprechen des Thermowächters, des Wasserwächters für das Kühlwasser und bei Versagen der Vorvakuumpumpe (Druckanstieg über  $5 \cdot 10^{-1}$  mbar);
- Öffnen eines Flutventils für Inertgas im Falle einer Abschaltung der Diffusionspumpe;
- der Schutz der Turbopumpe wurde auf die gleiche Weise durch die Kontrolle des Vorvakuums, der Betriebstemperatur und des Kühlwasserstroms gewährleistet; auch hier erfolgt bei einer Notabschaltung eine Flutung mit Inertgas;
- Öffnen des Sperrschiebers zwischen Ofen- und Analysekommer ab einem Druck  $< 1 \cdot 10^{-5}$  mbar; dies gewährleistet einen maximalen Arbeitsdruck für das Channeltron des MS von  $10^{-7}$  mbar.

Die angegebenen Drücke wurden experimentell bestimmt und durch einige Tests verifiziert. Die Notwendigkeit solcher Schutzmassnahmen und ihre tadellose Funktion wurden dann auch einige male im Laufe des Betriebs abverlangt, da Situationen wie Strom- und Kühlwasserausfälle leider nicht ausblieben; die Anlage verhielt sich in diesen Situationen jedoch wie geplant, wodurch Schäden an den Komponenten erspart blieben.

Das Temperaturverhalten des Pyrolyseofens galt es auch zu optimieren und parametrisieren. Es stellte sich heraus, dass das Netzgerät etwas zu schwach ausgelegt war und leicht modifiziert werden musste, um damit Temperaturen bis  $1200^{\circ}\text{C}$  zu erreichen. Diese Temperaturwerte wurden mittels der zwei Thermoelemente gemessen, die sich in den dafür

vorgesehenen Bohrungen in der Ofenwand befinden. Das Problem der Temperaturmessung resultiert aus den niedrigen Drücken, wie sie innerhalb des Rezipienten herrschen. Ein Wärmetransport durch Gasteilchen ist hier fast nicht mehr vorhanden, so dass die Thermolemente lediglich die Temperatur der Wärmestrahlung erfassen. Dies wurde dadurch bestätigt, dass die gemessene Temperatur mit zunehmendem Druck ansteigt. Da es sich hier jedoch nur um minimale Unterschiede handelt, wurde dieser Effekt im Folgenden vernachlässigt. Eine Aussage über die tatsächliche Temperatur des Ofens war nicht möglich. Deshalb wurde eine Temperatur/Leistungskurve erstellt, die es ermöglichte, die Temperatur anhand der Ausgangsleistung des Netzteils zu bestimmen, da die Thermolemente durch den Einsatz korrosiver Medien keine große Lebensdauer hatten und des Öfteren ausfielen (Abb.54).



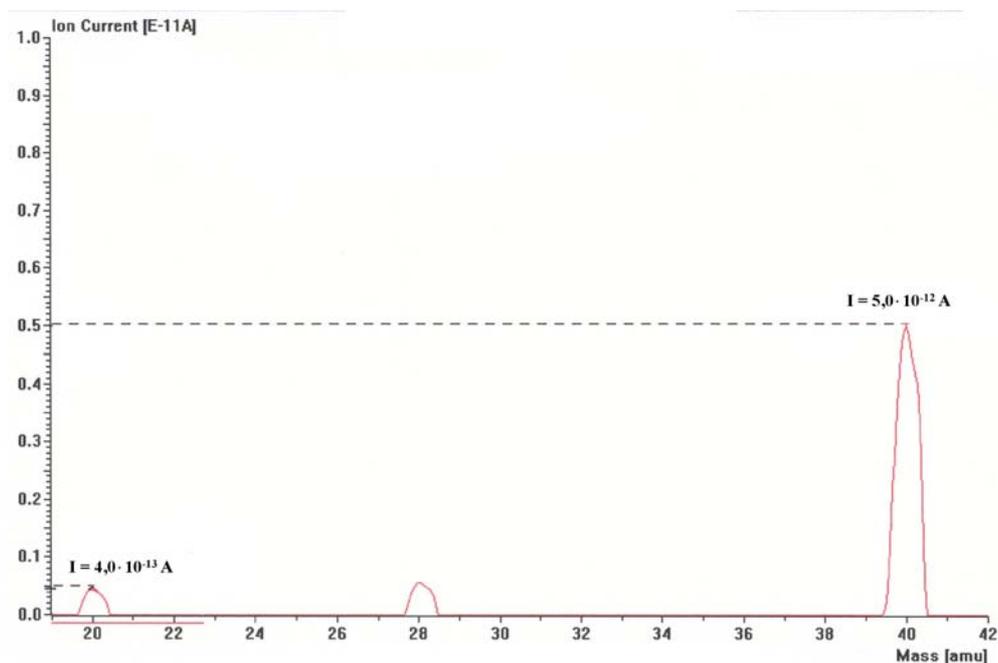
**Abb. 54:** Temperatur/Leistungskurve des Pyrolyseofens

Zum Vergleich sind drei Werte aus einer Leistungskurve mit dargestellt, die ohne das Tantal-Reflektionsschild aufgenommen wurden.

Letztendlich wurde das Massenspektrometer in Betrieb genommen und die verschiedenen Parameter optimiert. Für Test-Messungen wurden Luft und Argon als Messgase verwendet, da hier einfache Spektren zu erwarten waren und auf bekannte Vergleichswerte in der Literatur zurückgegriffen werden konnte.

Als erstes galt es, quantitative Nachweisgrenzen des Spektrometers darzustellen. Dazu unterscheidet man zwischen zwei Betriebsarten, bei denen jeweils unterschiedliche Ionen-Nachweismethoden angewendet werden – dem Betrieb mit dem Faraday-Cup oder dem Channeltron.

Für erste Messungen wurde ein Argonstrom mit einem Druck von  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar als Ausgangsbedingung gewählt. Die Ionenströme wurden mit beiden Detektoren gemessen und die jeweilige Empfindlichkeit bestimmt (Abb. 55 und 56).



**Abb. 55:** Messung der Empfindlichkeit mit dem Faraday-Detektor ( $\text{Ar}^+$  und  $\text{Ar}^{++}$ )

Die Empfindlichkeit ergibt sich durch folgende Gleichung:

$$\text{Sens}_{\text{Ar}} = \frac{I_{\text{Ar}}}{p_{\text{Ar}}} = \frac{5,4 \cdot 10^{-12} \text{ A}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}} = 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}}{\text{mbar}}$$

Analog wurde die Empfindlichkeit mit dem Channeltron als Detektor bestimmt:

$$\text{Sens}_{\text{Ar}} = \frac{I_{\text{Ar}}}{p_{\text{Ar}}} = \frac{10 \cdot 10^{-8} \text{ A}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}} = 0,2 \frac{\text{A}}{\text{mbar}}$$

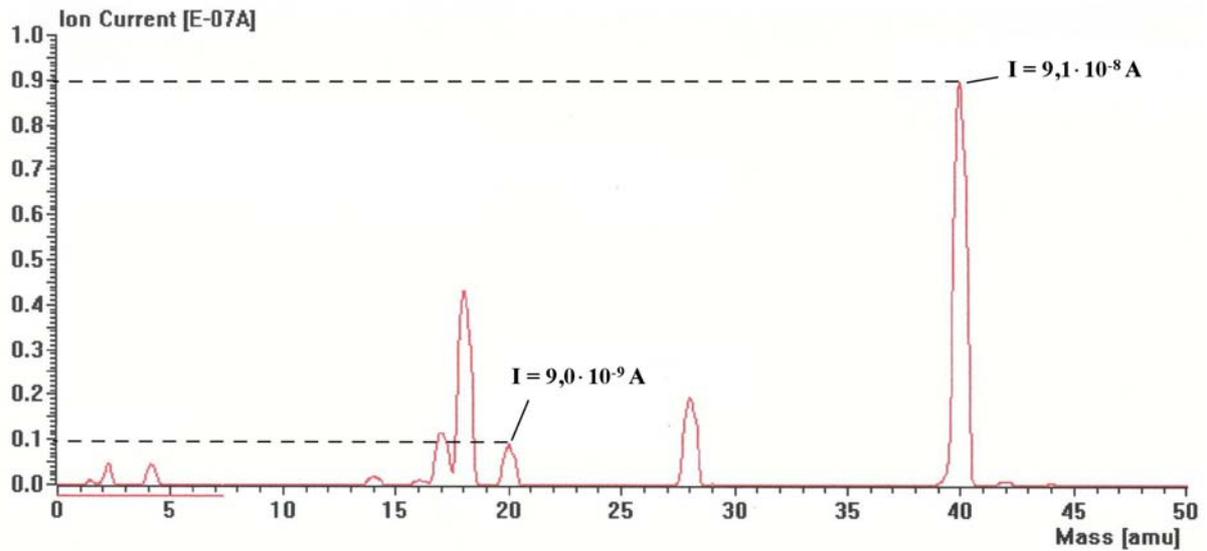


Abb. 56: Messung der Empfindlichkeit mit dem Channeltron-Detektor ( $\text{Ar}^+$  und  $\text{Ar}^{++}$ )

Danach wurden die unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren beider Detektoren ermittelt, indem man die Intensität des Ionenstroms unter gleichen Bedingungen vergleicht.

Wie in Abbildung 57 dargestellt, erreicht man durch den Einsatz des SEV eine größere Verstärkung des Signals, deren Quantität sich durch Division der Ionenströme bestimmen lässt.

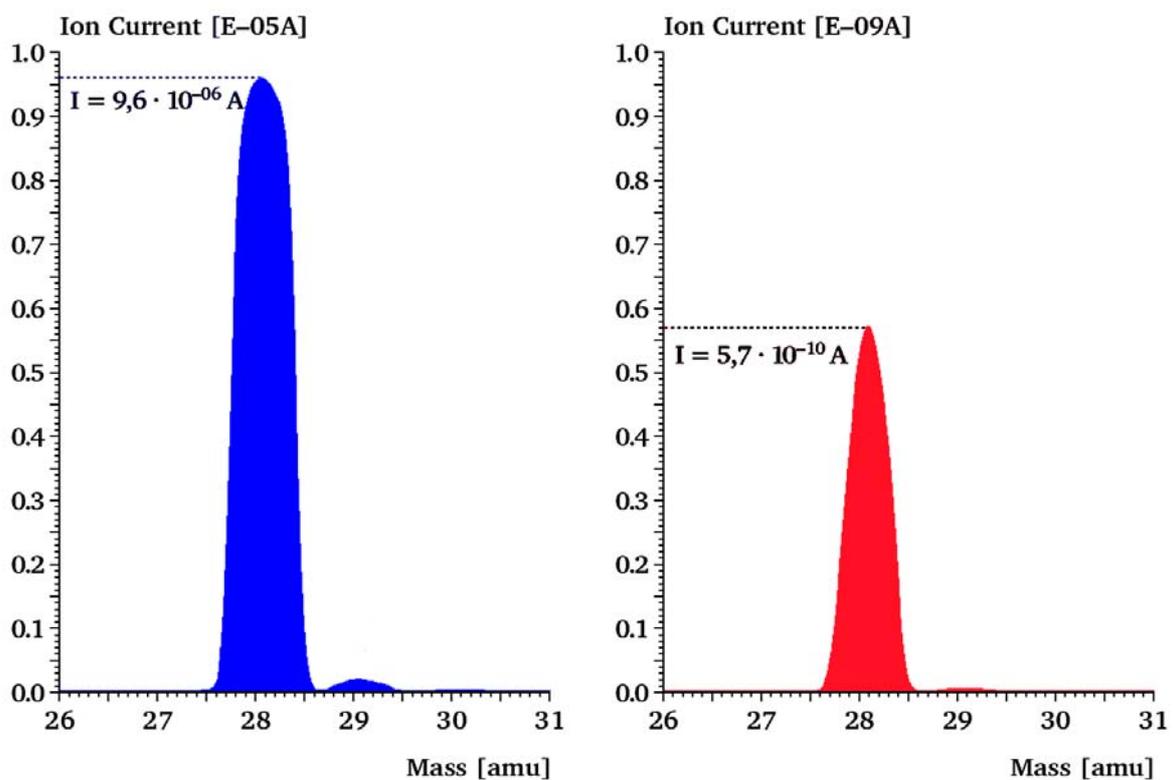


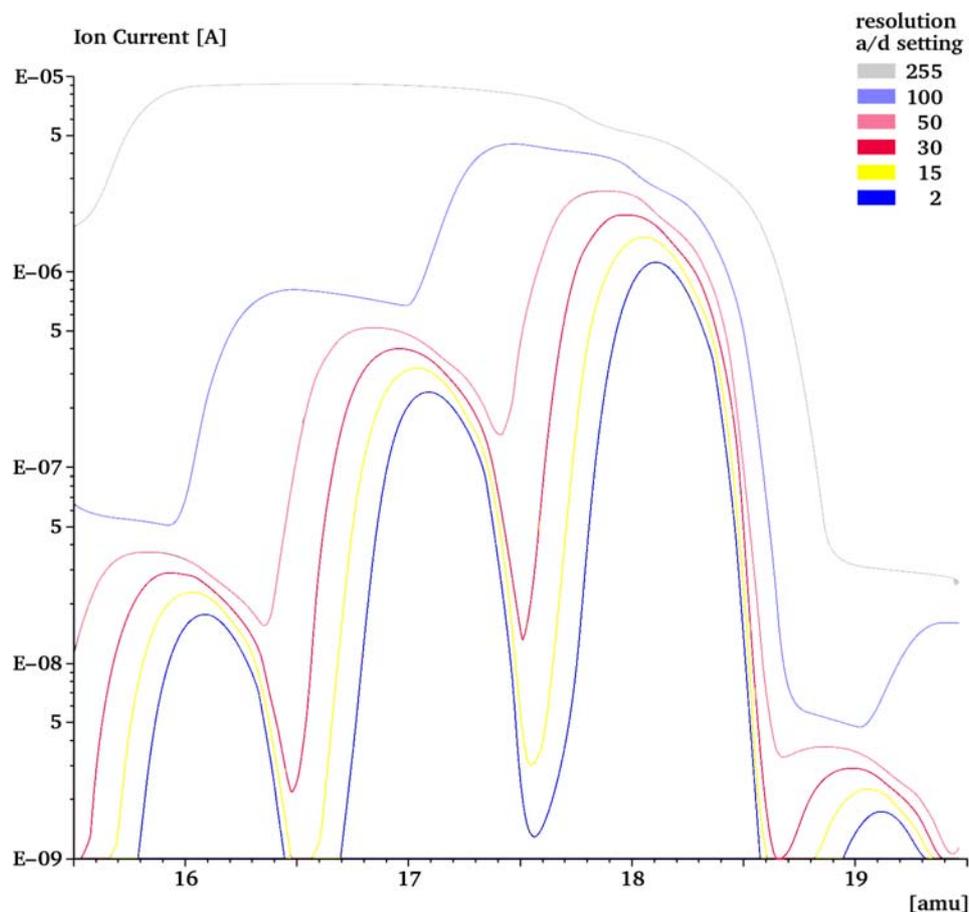
Abb. 57: Stickstoff-Peak gemessen mit Channeltron und Faraday-Cup

Im oben gezeigten Beispiel beträgt der Faktor für die Verstärkung des SEV gegenüber der Faraday-Cup:

$$V = \frac{9,6 \cdot 10^{-6} \text{ A}}{5,7 \cdot 10^{-10} \text{ A}} = 1,7 \cdot 10^4$$

Die Verstärkung ist weiterhin von der Spannung abhängig, mit der der SEV betrieben wird (hier 1100V); im Allgemeinen gilt, dass sie bei höherer Spannung größer wird, was aber auch mit einem größeren Untergrundrauschen einhergeht. Die von uns eingesetzten Werte liegen zwischen 1100V und 1300V.

Als nächstes wurden die Werte für den Betrieb der Ionenquelle und der Ionenoptiken getestet, die mit Hilfe eines speziellen Programmmoduls der Software eingestellt werden können.

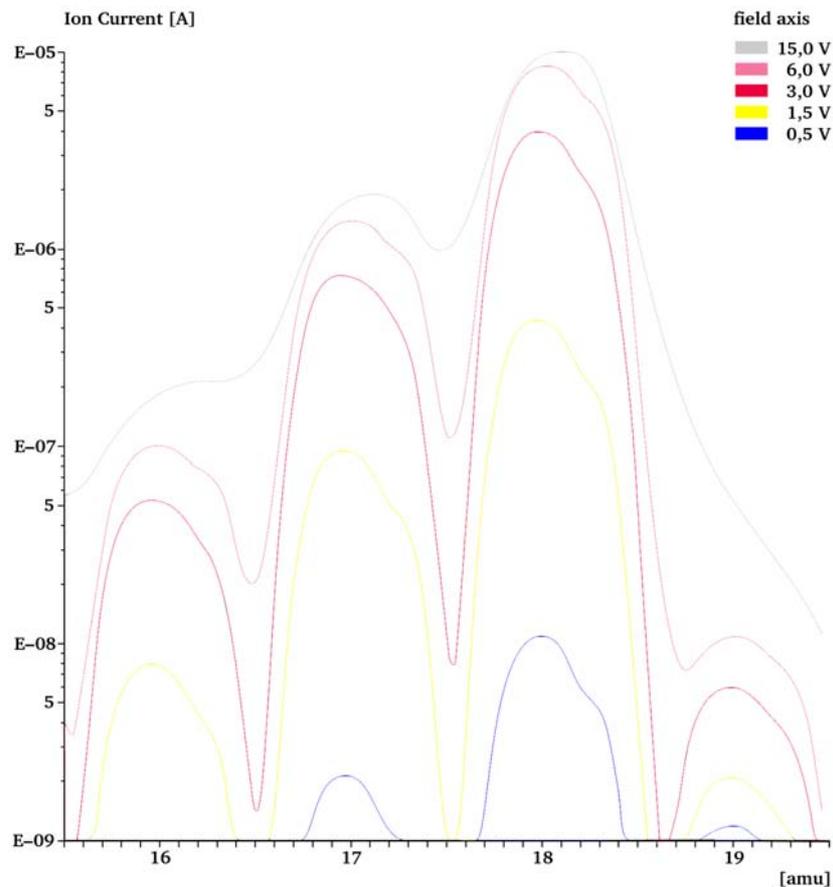


**Abb. 58:** Messung von  $H_2O$  mit verschiedenen Auflösungen

In Abbildung 58 ist das Massenspektrum von Wasser abgebildet. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Wahl unterschiedlicher Auflösungen während der Messung. Man erkennt deutlich, dass die Differenzierung der Signale mit einem ansteigenden Wert für die Auflösung abnimmt, bis die Kurven der vier Massen schließlich zu einer einzigen verschmieren. Um einen Kompromiss zwischen Signalintensität und guter Auflösung der einzelnen Massen zu

erzielen, wurde für spätere Messungen ein Wert von 25 für die Auflösung gewählt (hier zwischen der gelben und roten Kurve anzusiedeln).

Eine weitere Möglichkeit, das Verhalten des Spektrometers zu optimieren, besteht in der Variation der Feldachsenspannung, die die Einschussbedingungen der Ionen in das Quadrupol-Stabsystem beeinflusst. In Abbildung 59 werden die Spektren für verschiedene Spannungen wiedergegeben.



**Abb. 59:** Messung von  $H_2O$  mit verschiedenen Spannungen des Feldachsenspotentials

Der sich hieraus ergebende optimale Wert von 4,5V wurde für nachfolgende Messungen verwendet. In gleicher Weise wurden auch akzeptable Werte für das Extraktionspotential und den Focus der Ionen-Blende bestimmt. Man muss jedoch erwähnen, dass diese Werte in regelmäßigen Abständen überprüft und nach einem Wechsel der Filamente stets neu bestimmt werden müssen.

Nachdem diese Parameter für die Ionenquelle erfasst waren, wurden noch Versuche durchgeführt, die den Einfluss der Scan-Geschwindigkeit während der Messung klären sollten. Diese Geschwindigkeit gibt an, in welchem Zeitintervall das Spektrometer eine Massenzahl abscannt; die Werte hierfür können von 0,2s/amu bis 60s/amu variiert werden.

Wie aus Abbildung 60 ersichtlich, werden die Massenpeaks durch die Abnahme der Scan-Geschwindigkeit eindeutiger. Ein Untergrundrauschen, wie es bei einer Geschwindigkeit von 0,1s/amu zu sehen ist, wird durch längere Scanzeiten vermieden. Ein Nachteil, den man durch die Abnahme der Geschwindigkeit in Kauf nimmt, ist eine gewisse Trägheit des Spektrometers. Kann man z.B. die Massenskala mit 0,2s/amu von 0-300 in 60 Sekunden abtasten, so verlängert sich die Aufnahmedauer des gleichen Spektrums mit 60s/amu auf 5 Stunden. Dies hat zur Folge, dass die Bedingungen während der gesamten Messung konstant gehalten werden müssen und das Spektrometer Druckschwankungen, wie sie mitunter vorkommen, nicht folgen kann. Dadurch lassen sich keine aussagekräftigen Spektren erzeugen.

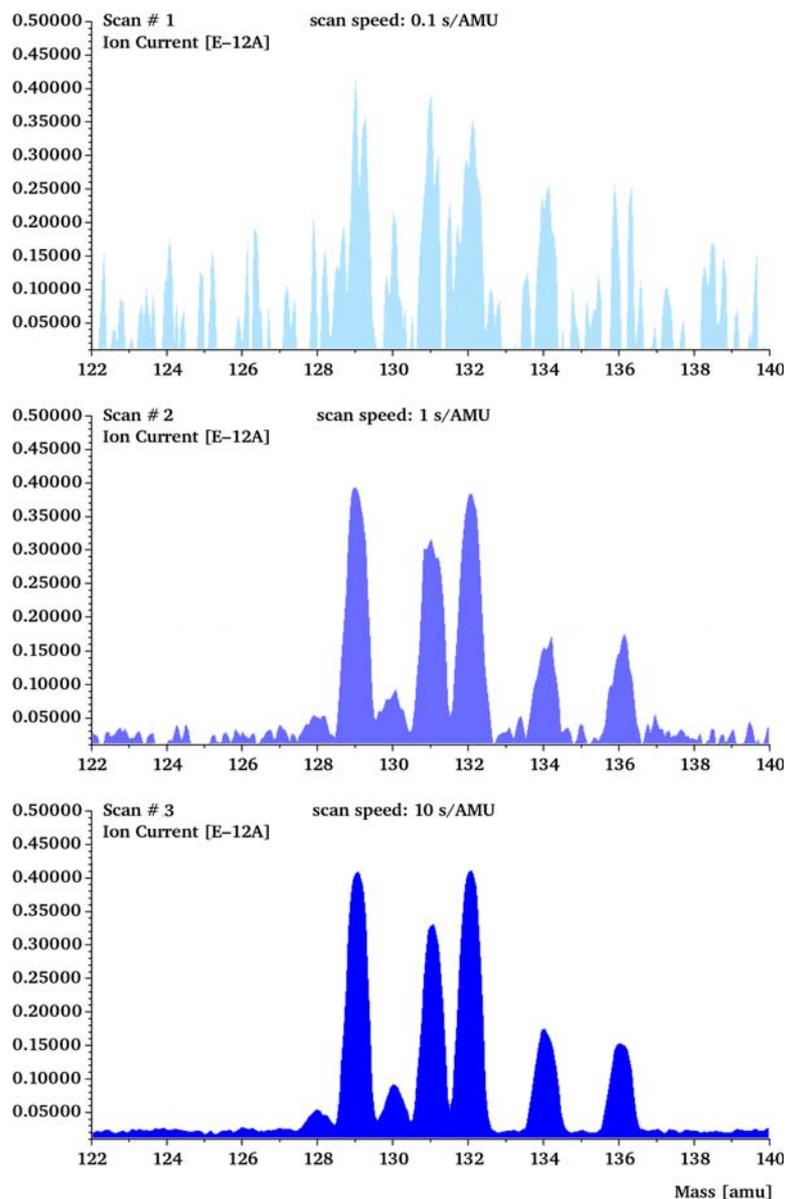
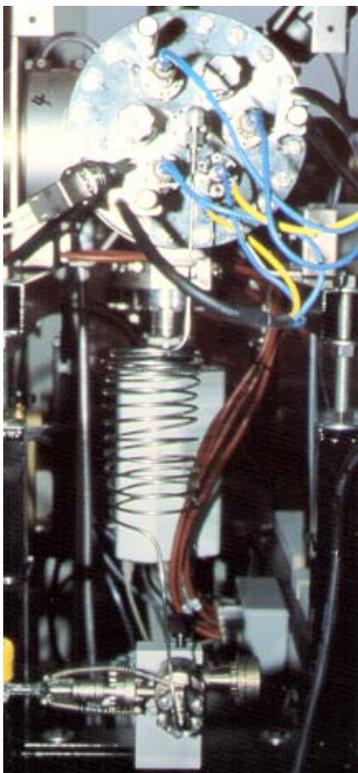


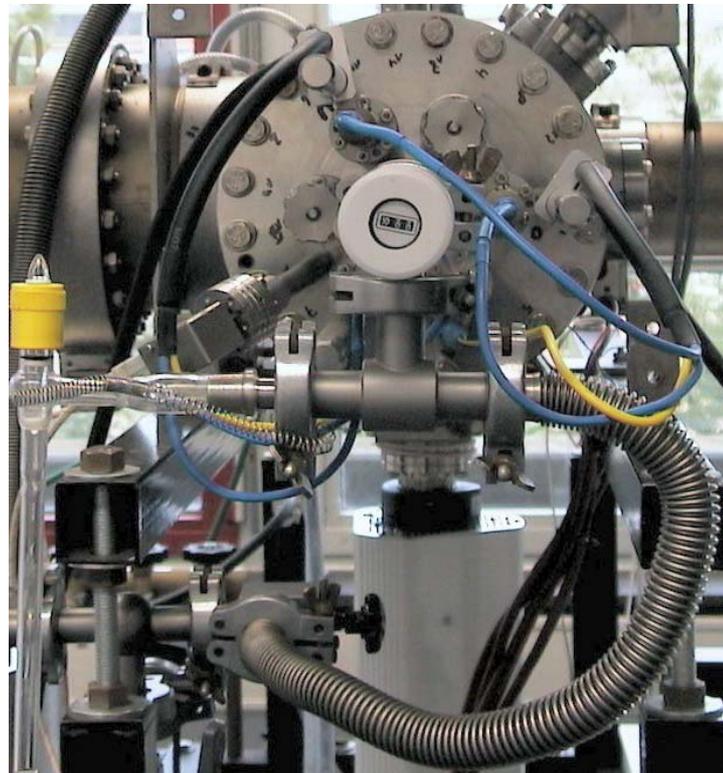
Abb. 60: Spektren von Xe (Luft) mit unterschiedlicher Scan-Geschwindigkeit

Bei den von uns durchgeführten Messungen wurde stets eine Scan-Geschwindigkeit von 2s/amu bzw. 5s/amu gewählt. Damit lässt sich der gesamte Bereich, der vom Spektrometer erfasst werden kann (1-300amu), in einem Intervall von 10 bzw. 25 Minuten aufnehmen. Das Verhältnis zwischen der Dauer einer Messung und ihrer Güte war somit gewährleistet.

Nachdem alle Messparameter bekannt und abgestimmt waren, wurden einige Messungen mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Siedepunkte (THF, Aceton, 1-Chlorbutan, H<sub>2</sub>O und Toluol) als Testsubstanzen durchgeführt. Durch Variation des Siedepunktes sollte der Dampfdruck bestimmt werden, ab dem das Vakuum der Kapillare nicht mehr ausreicht, eine Substanz in die Gasphase und damit in die Apparatur zu überführen. Während dieser Messungen zeigte sich, dass die angedachte Art des Probeneinlasses keine befriedigende Lösung darstellte, da ab einem Siedepunkt von mehr als 60°C keine Substanzen durch die Kapillare in den Rezipienten gelangten. Durchmesser und Länge waren schlichtweg zu gering bzw. zu lang. Weiterhin erlaubte es die vorliegende Konstruktion nicht, die Probe vor dem Einlass zu entgasen, bzw. die Substanz durch Anlegen eines Vorvakuums bereits in die Gasphase zu bringen. Deshalb wurde der Probeneinlass neu gestaltet (Abb.61).



**Abb. 61:** Probeneinlass mit Kapillare



*Probeneinlass mit Vorvakuumanschluss*

Im neuen Einlasssystem wurde das Dosierventil gegen eines ausgetauscht, das es ermöglicht das Ventil zu öffnen und zu schließen, ohne die vorgewählte Durchflussmenge zu verändern. Dies vereinfacht die Reproduzierbarkeit des Probeneinlasses erheblich. Direkt hinter dem Ventil befindet sich ein T-Stück, an dem auf der einen Seite die Probenzufuhr (Vorratsgefäß oder Gaszuleitung) angeflanscht wird; auf der anderen Seite befindet sich der Anschluss für die Vorpumpenpumpe inkl. eines Messkopfes für das Grobvakuum und eines Absperrventils. Dieser Aufbau ermöglichte es, flüssige Proben direkt in ihren Vorratsgefäßen zu entgasen bevor eine Messung erfolgte, und ein über definiertes Vorpumpen flüssige Substanzen direkt in die Gasphase zu überführen, um sie somit leichter in die Apparatur einzubringen. Nach der Messung konnten die Probesubstanzen über die Vorpumpe aus dem Einlasssystem entfernt werden, ohne die Apparatur zu demontieren. Der Einlass, wie er jetzt vorlag, wurde ohne weitere Änderungen bis zum Ende der Arbeiten verwendet.

Während der Messungen der Lösemittelproben wurden auch die Spektrendarstellung optimiert. Die Visualisierung ist je nach Fragestellung wählbar: Scan-Analog, Scan-Bargraph, MCD (Multiple Concentration Detection) und MID (Multiple Ion Detection). In den ersten beiden Darstellungsarten wird die Masse gegen den Ionenstrom aufgetragen, während die letzteren Modi zur zeitabhängigen Detektion diskreter vorgewählter Massen dienen. Für unsere Fragestellungen stellte sich der Scan-Analog Modus als empfehlenswerteste Methode heraus, da sowohl quantitative als auch qualitative Aussagen über die Spektren und ihre Änderungen als Folge veränderter Versuchsbedingungen erhalten werden können.

Die Qualität der Messdaten lässt sich darüber hinaus noch einmal verbessern, indem vor jeder Messung eine Referenz ohne Probeneinlass aufgenommen wird und bei der Auswertung vom jeweiligen Spektrum der Probe subtrahiert wird; durch diesen Schritt erhält man Spektren, die frei von Hintergrundsignalen sind. In der Praxis erwies sich dies als nützlich, konnte unter gewissen Umständen aber nicht immer durchgeführt werden.

## 4.2 Unimolekulare Reaktionen

Nach der Einarbeitungs- und Optimierungsphase wurden unimolekulare Pyrolyse-Reaktionen untersucht, welche parallel an den Pyrolyseapparaturen am Massenspektrometer und Photoelektronenspektrometer durchgeführt wurden. Zum Einsatz kamen die in Kap. 3.3.4 beschriebenen Precursoren, Allyloxydimethylsilan **1**, Allylthiodimethylsilan **2**, Propargylthiodimethylsilan **3** und 3,4-epoxy-1,1-dimethyl-silacyclobutan **4**.

### 4.2.1. Pyrolyse der Si-O Silane

In der Literatur<sup>[81-84]</sup> werden die Silylether **1** und ihre Schwefel-Analogen **2** und **3** beschrieben, aus denen man durch Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 500°C und 700°C das jeweilige Dimethylsilanon bzw. Dimethylsilathion unter Abspaltung von Propen bzw. Allen erhält. In gleicher Weise wird die Bildung eines Silanons aus dem cyclischen Silan **4** unter Pyrolysebedingungen berichtet; die Abgangsgruppe ist hier Butadien.

Ein großes Problem zum Verständnis des Pyrolyseablaufs, ergab sich durch die nur eingeschränkte Möglichkeit, die Ausgangssubstanzen aufzureinigen. Geringfügige Verunreinigungen und Nebenprodukte, die in den NMR-Spektren der Substanzen nicht nachzuweisen sind, können für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren derart beeinträchtigend sein, dass es unmöglich wird, die Spektren qualitativ auszuwerten und einzelne Substanzen zweifelsfrei zu identifizieren. Während die Signale in NMR-Spektren entsprechend der Quantität der Substanzen bzw. Verunreinigungen entstehen, sind die Ionenströme der Fragmentionen im Massenspektrum weitestgehend unabhängig vom quantitativen Anteil der jeweiligen Spezies in der Probe. Dadurch ergeben sich entsprechend höhere Anforderungen an die Reinheit der Substanzen. Es zeigte sich, dass die Silylether nicht in ausreichender Reinheit vorlagen. Das Allyloxydimethylsilan enthielt stets Reste seines dimerisierten Edukts, des Tetramethyldisiloxans (Abb.62-64), das sich in seinen physikalischen Eigenschaften nur unwesentlich vom Hauptprodukt unterscheidet (Tetramethyldisiloxan Sdp.:70-71°C, Allyloxydimethylsilan Sdp.: 73-74°C). Da uns im Arbeitskreis eine präparative GC-Anlage nicht zur Verfügung steht, war eine weitere Aufreinigung der Silylether nicht möglich.

Im Folgenden sind sowohl die gemessenen Spektren des Gemischs aus Allyloxydimethylsilan und Tetramethyldisiloxan dargestellt als auch die Überlappung der Signale in Spektren- und Tabellenform wiedergegeben.

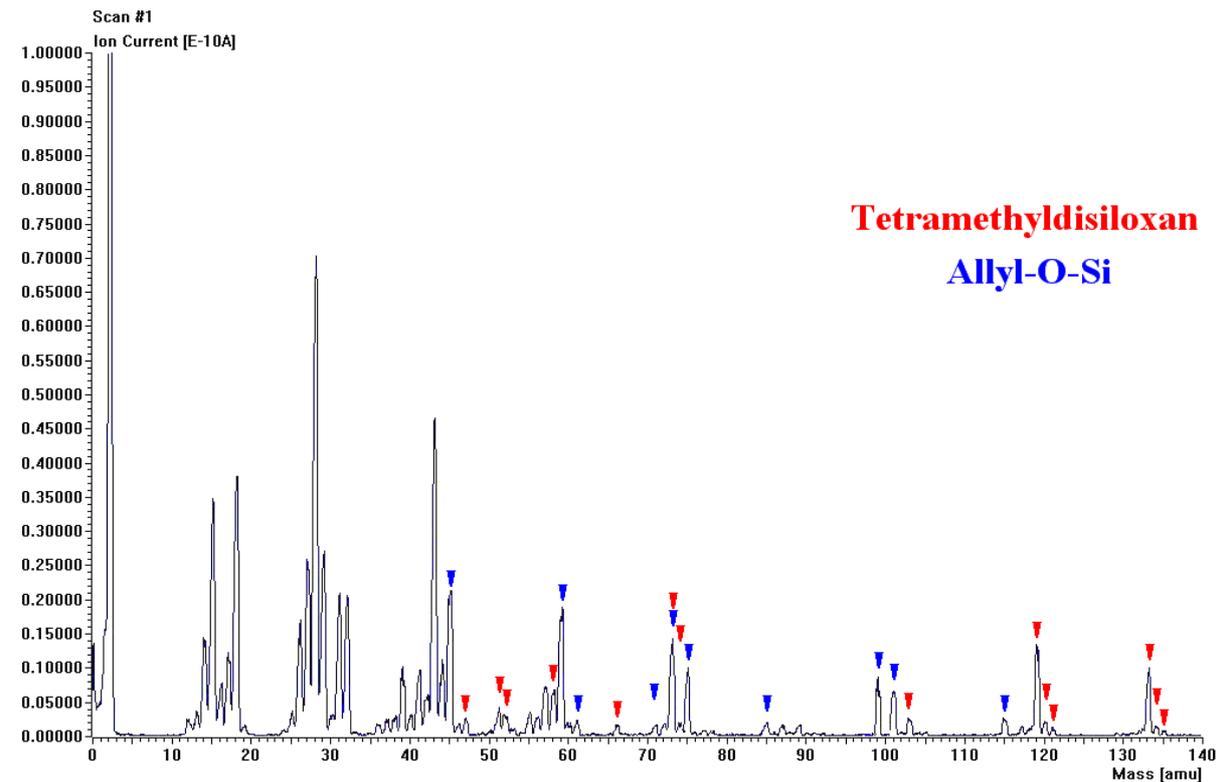


Abb. 62: Massenspektrum von Allyloxydimethylsilan und Tetramethyldisiloxan bei RT

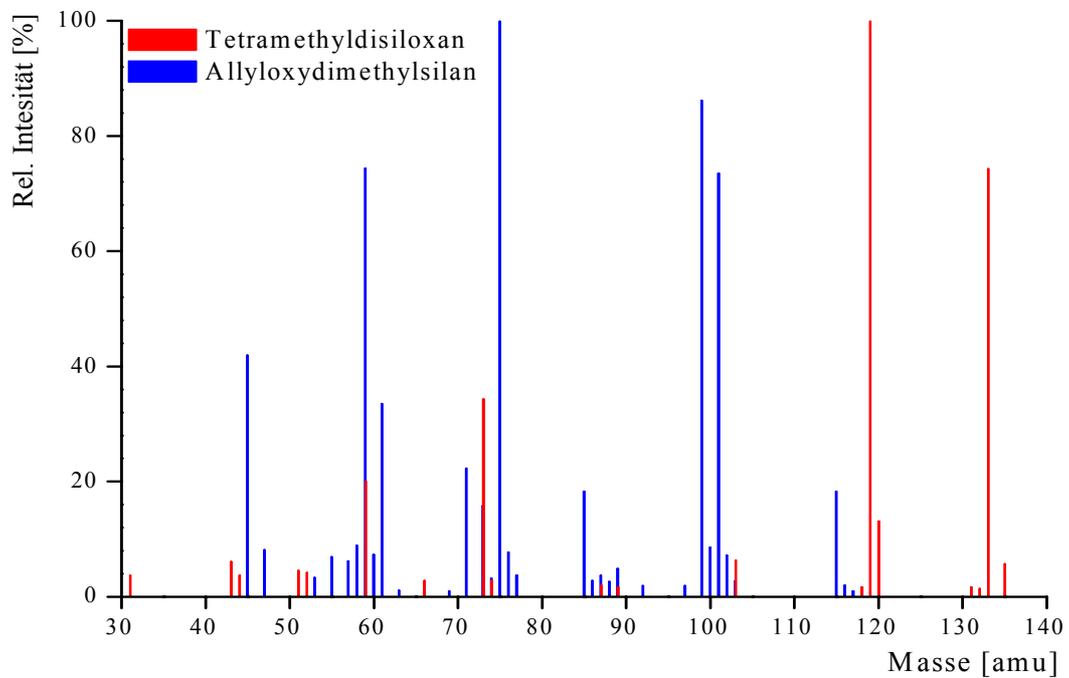


Abb. 63: Simuliertes Massenspektrum mit Werten aus der NIST-Datenbank

Masse	31	43	44	45	47	51	52	53	55	57	58	59	60	61	63	66	69
AllylOSi	-	-	-	41,9	8,1	-	-	3,3	6,9	6,2	8,9	74,4	7,3	33,5	1,1	-	1,0
TMDSO	3,7	6,1	3,7	-	-	4,5	4,2	-	-	-	-	20,0	-	-	-	2,8	-

Masse	71	73	74	75	76	77	85	86	87	88	89	92	97	99	100	101
AllylOSi	22,3	15,8	3,2	99,9	7,7	3,7	18,3	2,8	3,7	2,6	4,9	1,9	1,9	86,1	8,6	73,5
TMDSO	-	34,4	2,8	-	-	-	-	-	2,0	-	1,7	-	-	-	-	-

Masse	102	103	115	116	117	118	119	120	131	132	133	135
AllylOSi	7,2	2,8	18,3	2,0	1,0	-	-	-	-	-	-	-
TMDSO	-	6,3	-	-	-	1,7	99,9	13,1	1,7	1,4	74,3	5,7

Tab. 5: Massen und Intensitäten [%] von Allyloxydimethylsilan und Tetramethylidisiloxan

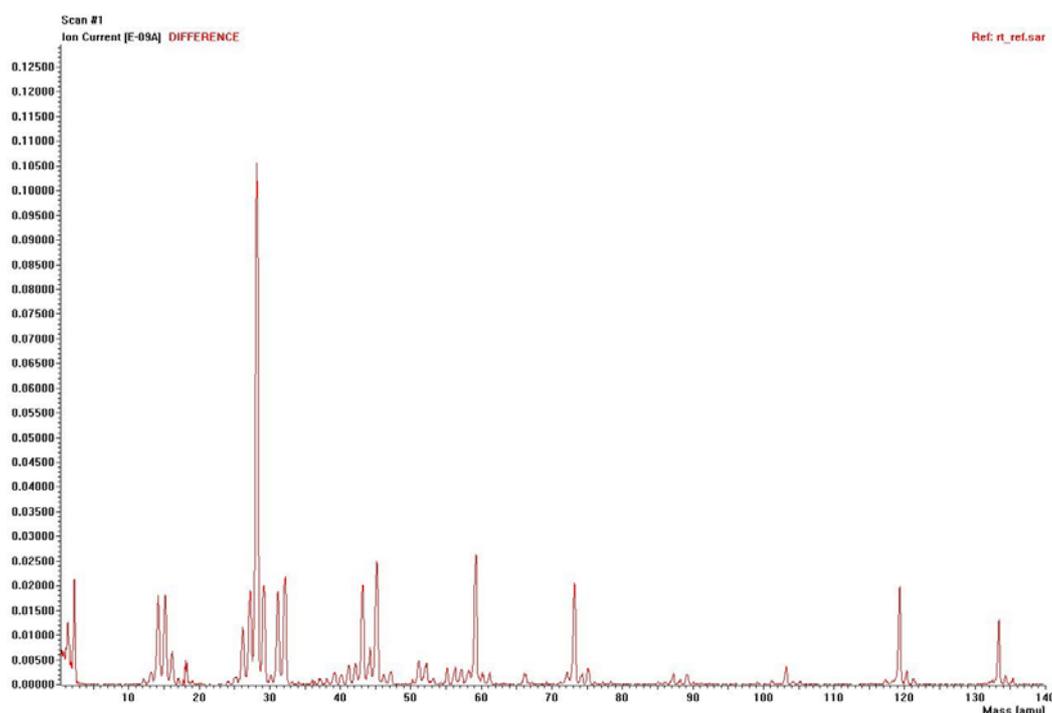


Abb. 64: Massenspektrum von reinem Tetramethylidisiloxan bei RT

Anhand der Spektren und Tabellen erkennt man, dass die Spektren beider Substanzen in einer Vielzahl ihrer Fragmente übereinstimmen, sodass der Ursprung der Signale nicht eindeutig zugewiesen werden kann. Demnach liefert die Pyrolyse dieses unreinen Precursors ein Massenspektrum, in dem die Zuordnung der Signale nicht mehr möglich ist und die gewünschten Produktsignale nicht zu identifizieren sind.

Trotz allem lässt sich jedoch unter zu Hilfenahme von Werten aus der Literatur ein Fragmentierungspfad für das Allyloxydimethylsilan zeichnen, der die einzelnen Fragmentionen wiedergibt (Abb.65)<sup>[88]</sup>.

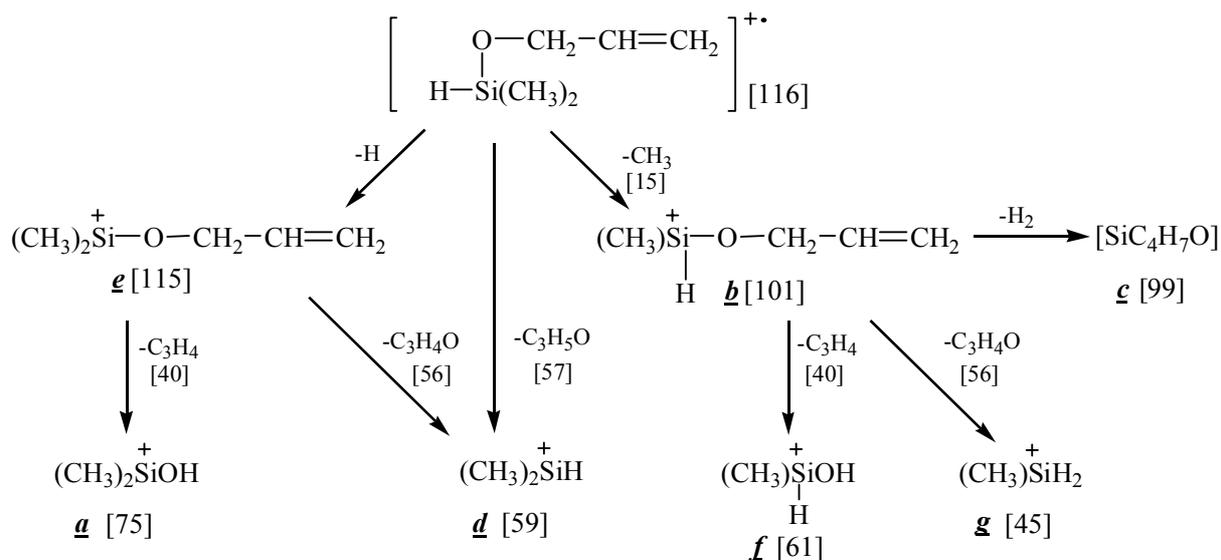


Abb. 65: Fragmentierungspfad von Allyloxydimethylsilan bei RT

Das Massenspektrum wird demnach durch Massen-Peaks von vier Ionen dominiert (Abb.65). Den Base-Peak, Ion a, findet man bei  $m/z$  75; die übrigen sind gegeben durch b  $[\text{M}-15]^+$ , c  $[\text{M}-17]^+$  und das Dimethylsiliconium-Ion d. Weitere sechs Signale, die teilweise durch die anderer Produkte überlagert sind und zwischen 20-40% des Base-Peaks ausmachen, liegen bei  $m/z$  115  $[\text{M}-1]^+$  (e),  $m/z$  85,  $m/z$  73,  $m/z$  71,  $m/z$  61 (f) und  $m/z$  45 (g).

In Folge der Verunreinigungen lieferte die Pyrolyse dieser Precursoren (Abb.66) keine verwendbaren Ergebnisse, da sich stets die Spektren mehrerer Substanzen überlagerten und sich die Signale im Spektrum nicht eindeutig zuordnen ließen. Eine nennenswerte Zunahme eines Signals bei  $m/z$  74, welches auf die Bildung des gewünschten Dimethylsilanons hingewiesen hätte, wurde ebenfalls nicht registriert.

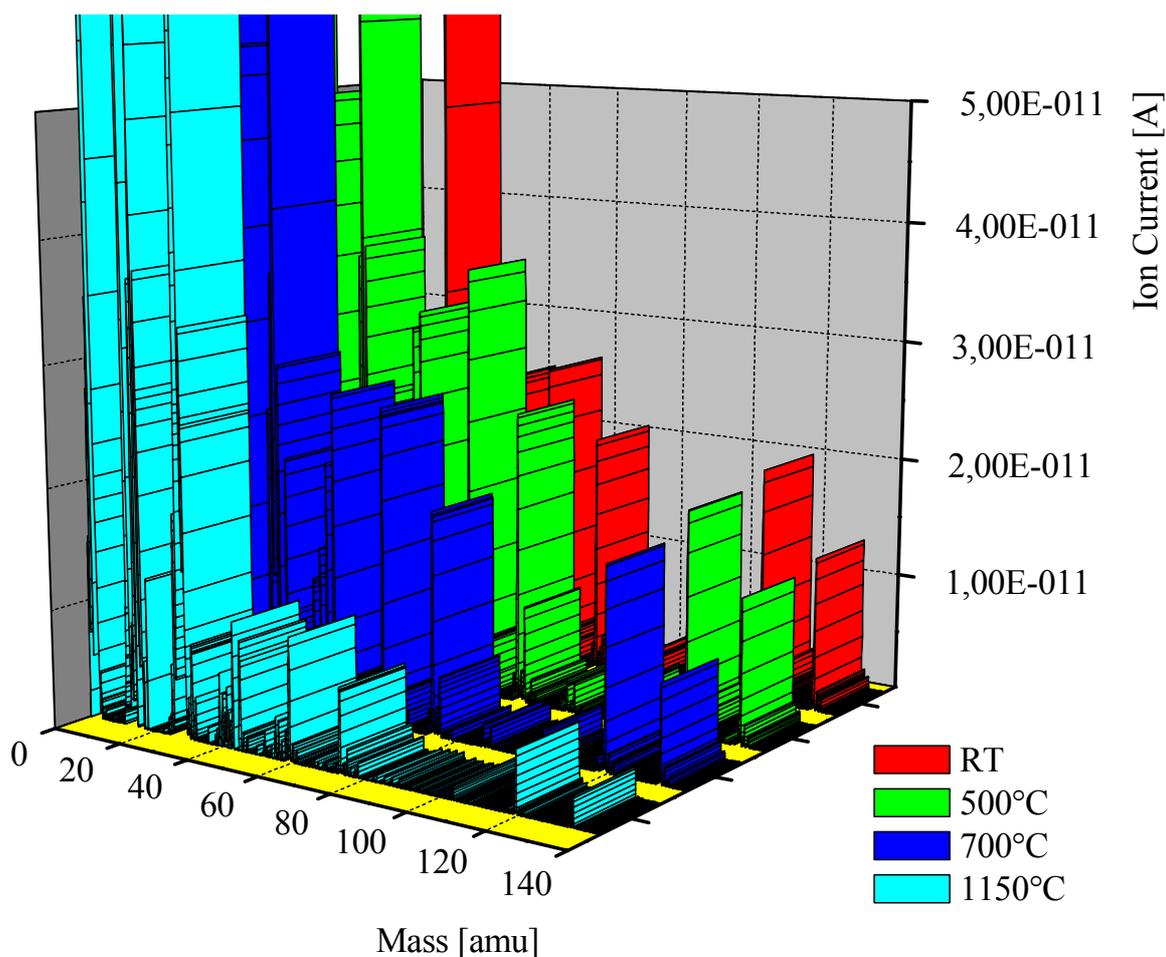


Abb. 66 Massenspektrum\* des Allyloxydimethylsilan bei verschiedenen Temperaturen

#### 4.2.2. Pyrolyse der Si-S Silane

Weitaus aussagekräftigere Ergebnisse konnten mit den schwefelanalogen Silanen erzielt werden. Die Ausgangssubstanzen wurden in ausreichender Reinheit erhalten, um die massenspektroskopische Fragmentierung eindeutig zuordnen zu können.

Anhand des Massenspektrums bei 25°C lässt sich für das Allylthiodimethylsilan ein Fragmentierungspfad formulieren, der sehr ähnlich demjenigen des Allyloxydimethylsilans 1 ist (Abb.67, 68).

\* Auf Grund der eingeschränkten Funktionalität des mit dem MS mitgelieferten Programms zur Visualisierung der Spektren wurden diese als Datenfiles in das Programm Origin importiert und damit grafisch dargestellt und ausgewertet. Die Massenskala wurde anfangs geeicht, weist jedoch eine reproduzierbare Abweichung von ca. + 0.5amu in den abgebildeten Spektren auf – auf eine nachträgliche numerische Korrektur wurde verzichtet.

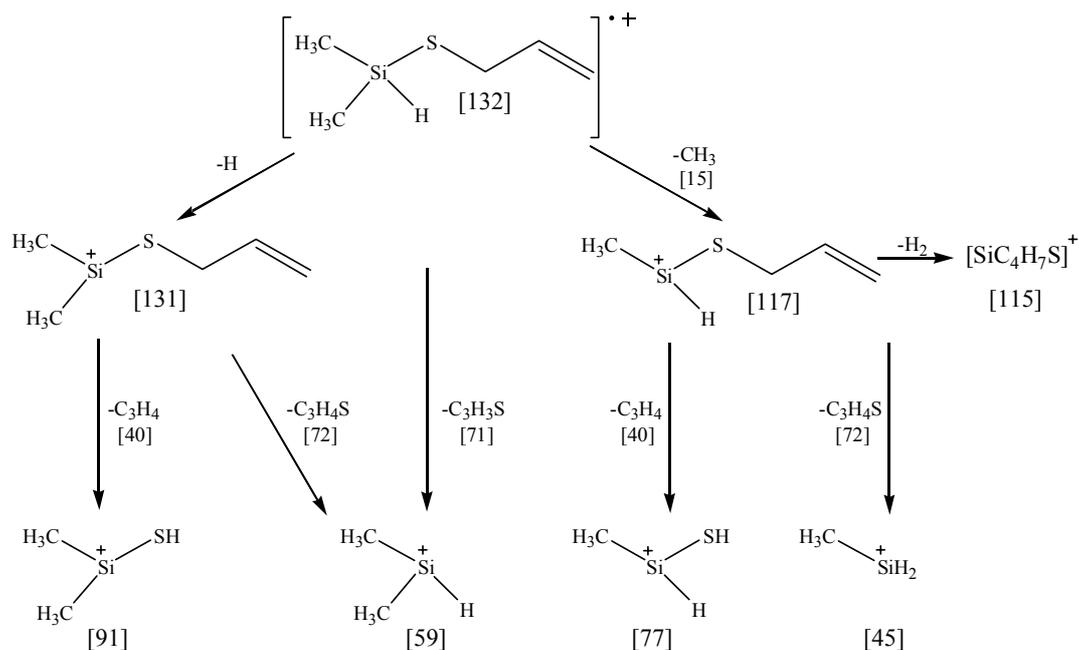


Abb. 67: Fragmentierungspfad von Allylthiodimethylsilan bei RT

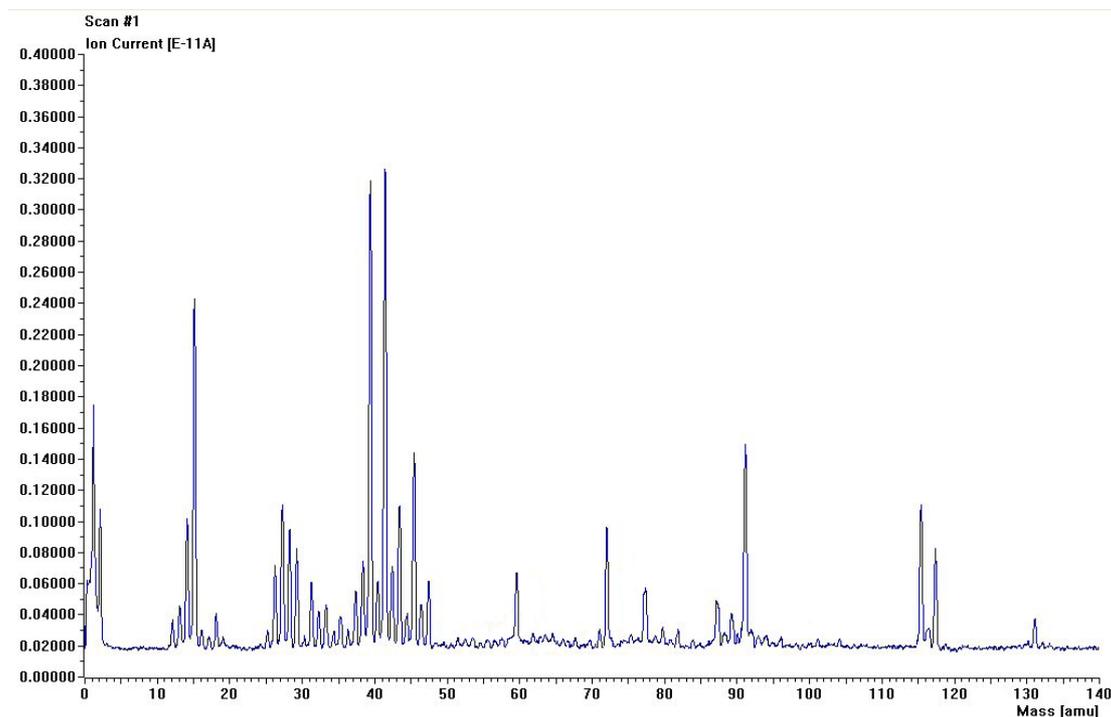
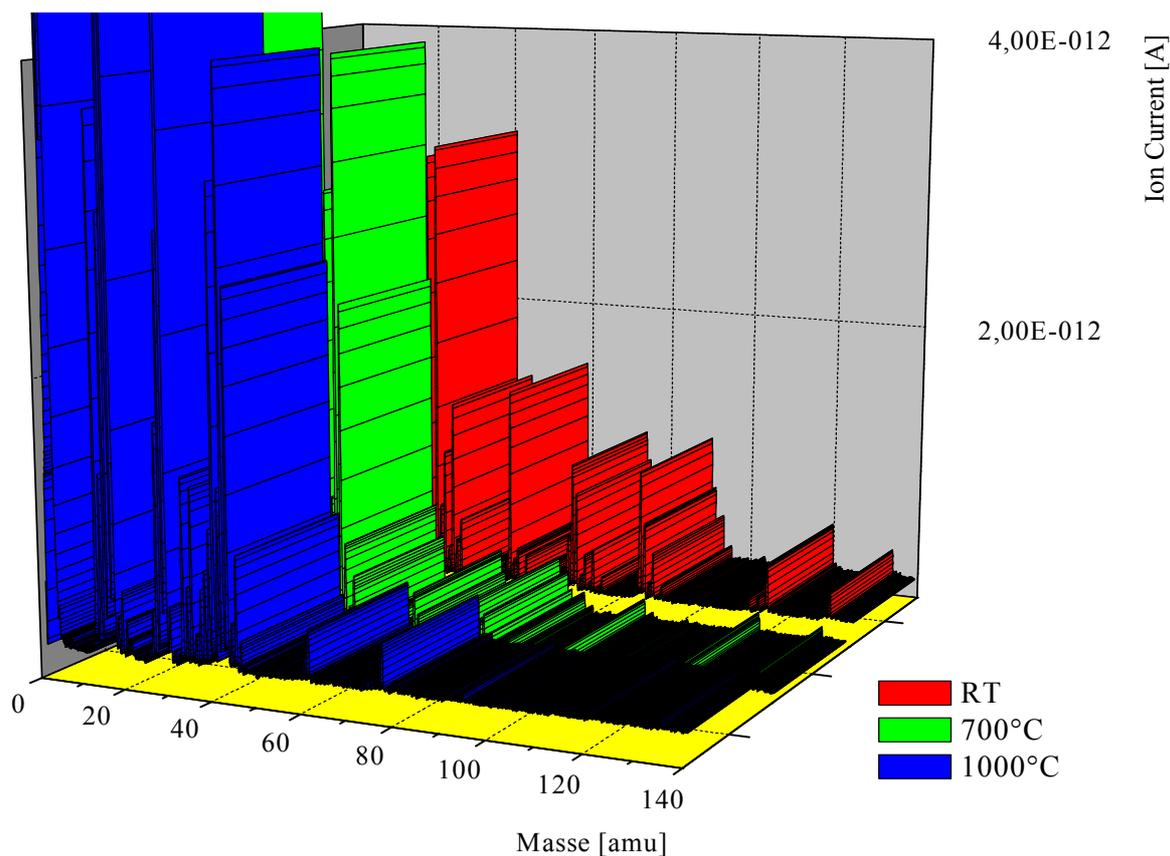


Abb. 68: Massenspektrum von Allylthiodimethylsilan bei RT

Wie im theoretischen Vorspann erwähnt, sollte ein Silathion eine höhere Stabilität aufweisen als sein Sauerstoff-Analoges Molekül und damit auch eine längere Lebensdauer besitzen (s.S.14). Durch Pyrolyse des Precursors ergeben sich folgende Spektren (Abb.69):



**Abb. 69:** Massenspektren von Allylthiodimethylsilan bei RT, 700°C und 1000°C

Aus der Zusammenstellung in Abbildung 69 ist ersichtlich, dass die Signale der einzelnen strukturelevanten Fragmente mit größeren Massen durch Erhöhung der Temperatur geringer werden; dagegen werden die Signale im Bereich unter 40amu deutlich intensiver. Durch die Analyse einzelner Signalbereiche wird es möglich, den Spektren detaillierte Informationen zu entnehmen.

So findet man z.B. im Bereich zwischen 38 und 43amu eine temperaturbedingte Zunahme von Signalen, die Propen und seinen Fragmenten zugeordnet werden (Tab.6, Abb.70). Dies lässt den Schluss zu, dass der Precursor durch Pyrolyse wie erwartet fragmentiert: Wenn Propen gebildet wird, sollte daneben auch das Silathion entstehen.

Masse [amu]	27	38	39	40	41	42
rel. Intensität [%]	38,40	20,30	74,0	29,0	100,0	69,60

**Tab. 6:** Massen und Intensitäten von Propen

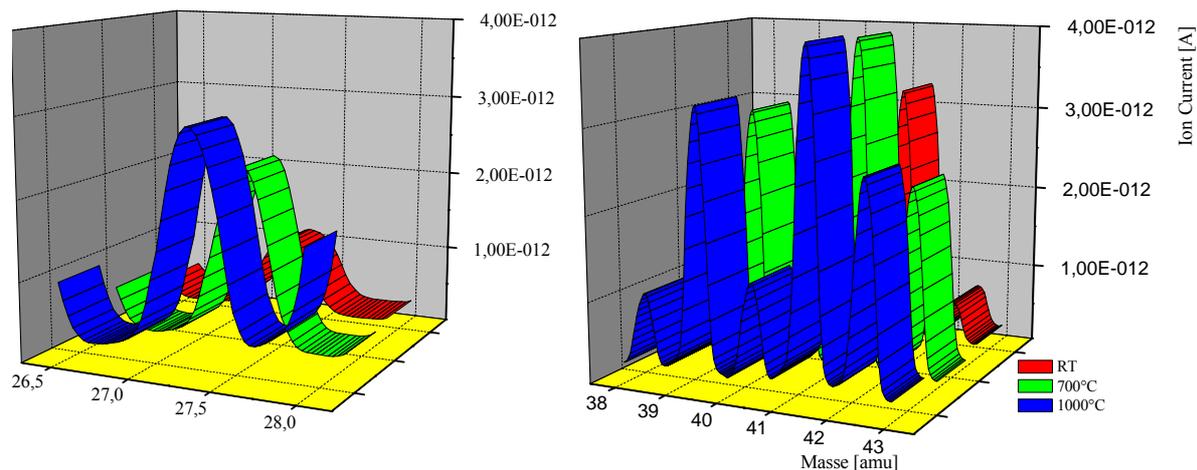


Abb. 70: Freisetzung von Propen durch Pyrolyse von Allylthiodimethylsilan

Jedoch wird für das gewünschte zweite Pyrolysefragment, das Dimethylsilathion, kein Signal der Massenzahl 90 registriert; in diesem Massenbereich ist kein Peak nachweisbar, der mit zunehmender Temperatur intensiver wird. Dagegen ist das temperaturabhängige Anwachsen zweier Signale detektierbar, von denen eines in direktem Zusammenhang mit der Entstehung des Dimethylsilathions gebracht werden kann.

Dieses Fragmentierungssignal einer Masse von 180amu wird dem formalen Dimerisierungsprodukt des Dimethylsilathions zugeordnet. Dies lässt den Schluss zu, dass das monomere  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{S}$  durch Pyrolyse als Intermediat gebildet wird (Abb.71).

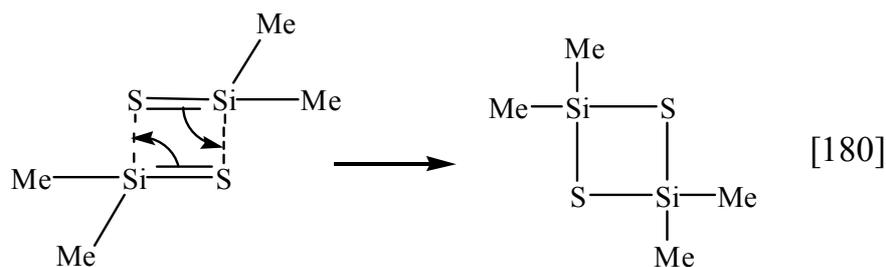
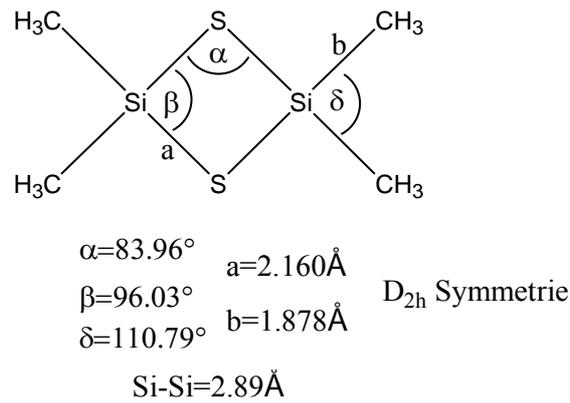


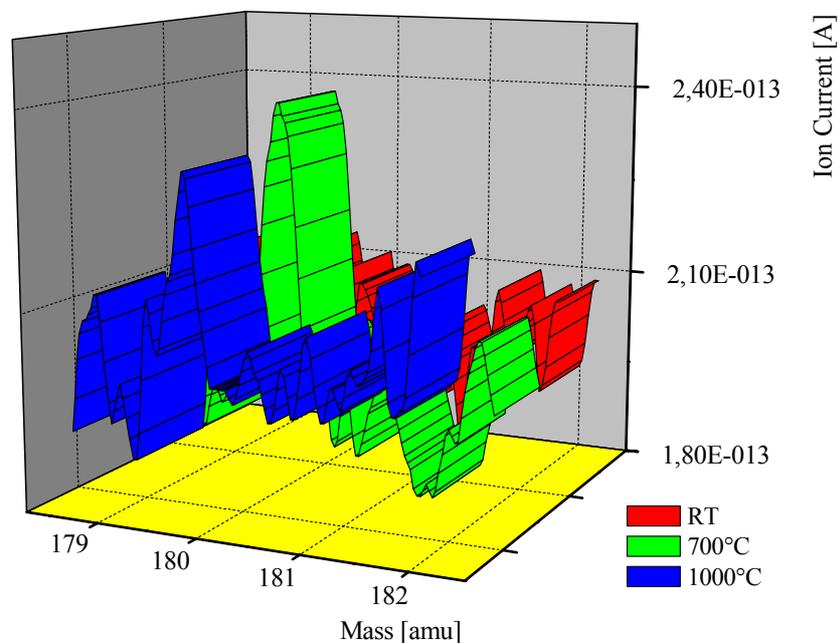
Abb. 71: Dimerisierung von Dimethylsilathion zu Tetramethylcyclodisilthian

Die Berechnung der Molekülstruktur des Dimers<sup>[89]</sup>, welche in guter Übereinstimmung mit der Röntgenkristallstruktur<sup>90</sup> des Moleküls stehen, ergibt folgende Werte (Abb.72):



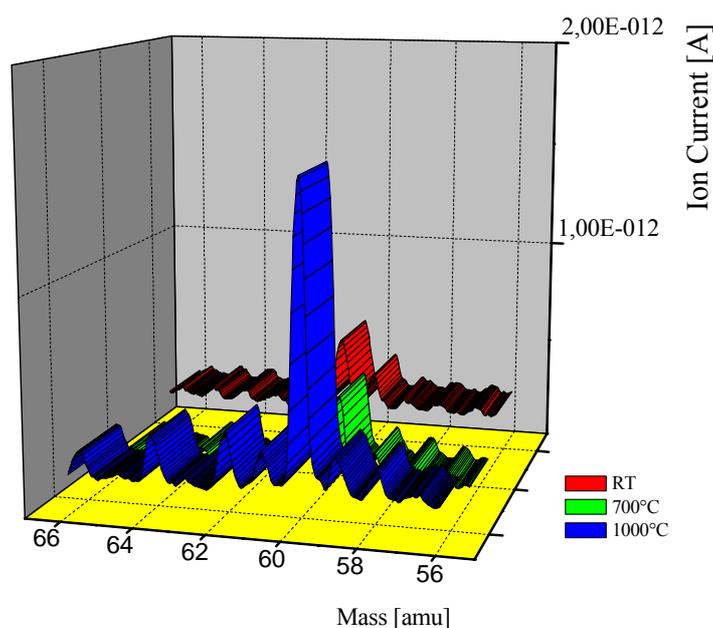
**Abb. 72:** Strukturparameter des Tetramethylcyclodisilthian

Wie im theoretischen Teil erwähnt, sind die für die Oligomerisierung benötigten Energien sehr klein, so dass die Dimerisierung unter Pyrolysebedingungen durchaus ablaufen kann. Ein zweites Kriterium, das die Interpretation einer Vierringproduktbildung stützt, ist die Tatsache, dass die Intensität des Molekülfragmentions mit zunehmender Temperatur wieder abnimmt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Vierring durch hohe Temperaturen thermisch wieder zersetzt wird (Abb.73). So ist für die Produktbildung ein Maximum bei solchen Temperaturen zu erwarten, bei denen der Precursor quantitativ in das Dimethylsilathion umgesetzt wird ( $T \approx 700^\circ\text{C}$ ).



**Abb. 73:** Signal des Dimerisierungsproduktes des gebildeten Dimethylsilathions bei 180 amu

Das zweite Fragmentensignal, welches erst bei hohen Temperaturen registriert wird und dann weiter an Intensität zunimmt, wird einer Massenzahl von 60amu zugeordnet (Abb.74). Dies lässt sich mit der Bildung von Siliciumsulfid ( $\text{Si}=\text{S}$ ) in Einklang bringen. Das Siliciumsulfid wird offensichtlich durch eine thermische Spaltung des Dimethylsilathions oder seines Dimers gebildet. Als Indiz für diese Reaktion dient auch die Temperaturabhängigkeit des Signals bei  $m/z=60$ .



**Abb. 74:** Bildung von  $\text{Si}=\text{S}$  durch Pyrolyse von Allylthiodimethylsilan

Zur weiteren Bestätigung der Reaktionsfolge wird mit dem gleichen Precursor, Allylthiodimethylsilan, einer Pyrolyse mit nachgeschaltetem Photoelektronenspektrometer zum Nachweis der hochreaktiven Si-Spezies durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigen die massenspektrometrisch erzielten Resultate.

Zur Erzeugung der Temperatur wurde der interne Ofen des PE-Spektrometers verwendet und auf eine Temperatur von 700°C eingestellt. Die Messung der Temperatur erfolgt hier direkt über ein Thermoelement, so dass eine nachvollziehbare Aussage über die reelle Temperatur in der Reaktionszone möglich ist. Die Spektren, von denen eines bei RT und eines bei 700°C aufgenommen wurde, sind zur besseren Übersicht in einem gemeinsamen Koordinatensystem dargestellt. Dies ermöglicht den direkten Vergleich (Abb.77).

Im PE-Spektrum des unzersetzten Precursors erkennt man eine erste Bande bei 8.7eV, gefolgt von zwei weiteren breiten Banden bei 9.8 und 11.3eV; diese werden der Ionisation des Schwefel Lone-Pairs sowie der  $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ -Bindung zugeordnet. Durch Erhöhung der Temperatur auf 700°C entsteht eine schmale Bande bei 9.2eV und man beobachtet zwei

Ionisationsbanden bei für Propen typischen Werten von 10eV und 15.9eV. Die Zuordnung der neuen Signale ist jedoch nicht definitiv, da sie teilweise durch vorhandene Banden des nicht umgesetzten Precursors überlagert werden. Die schmale Bande bei 8.7eV könnte einer kleinen Menge von Dimethylsilathion zugeordnet werden, während die für dieses Molekül berechnete zweite Bande, die in einem Bereich zwischen 9.6-9.7eV erwartet wird, von Allen-Banden überlagert wird. In der folgenden Abbildung wird das berechnete  $\pi_{Si=S}$  Orbital mit seiner Orbitalenergie von 9.66eV dargestellt (Abb.75).

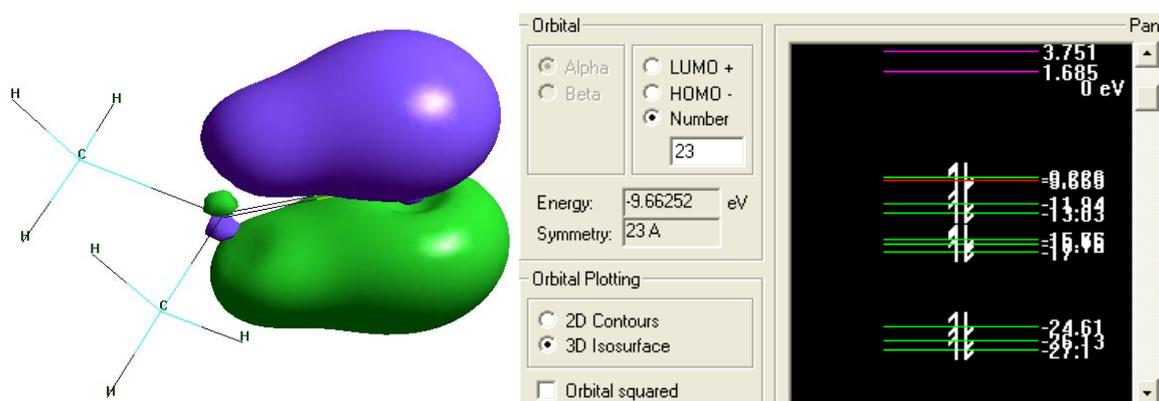


Abb. 75:  $\pi_{Si=S}$  MO von  $Me_2Si=S$  und seine berechnete Ionisierungsenergie

Eine zusätzliche Bande, die während der Pyrolysereaktion bei einer Ionisierungsenergie von 9.2eV erscheint, ist mit der Bildung des Dimers, Tetramethylcyclodisilthian, vereinbar, da sie mit dem Wert der Ionisierungsenergie übereinstimmt, der für das Schwefel Lone-Pair vorhergesagt wird. Gleiches gilt für die neue Bande bei 10.3eV, die durch Ionisierung der  $\sigma_{Si-S}$  Bindung hervorgerufen wird (Abb.76).

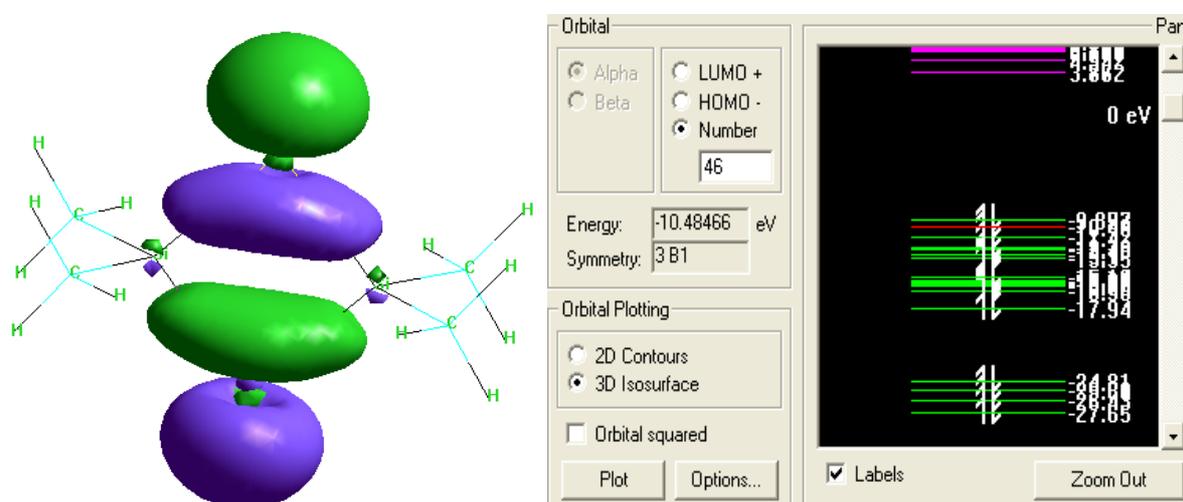


Abb. 76:  $\sigma_{Si-S}$  MO von  $Me_4Si_2S_2$  und die berechnete Ionisierungsenergie

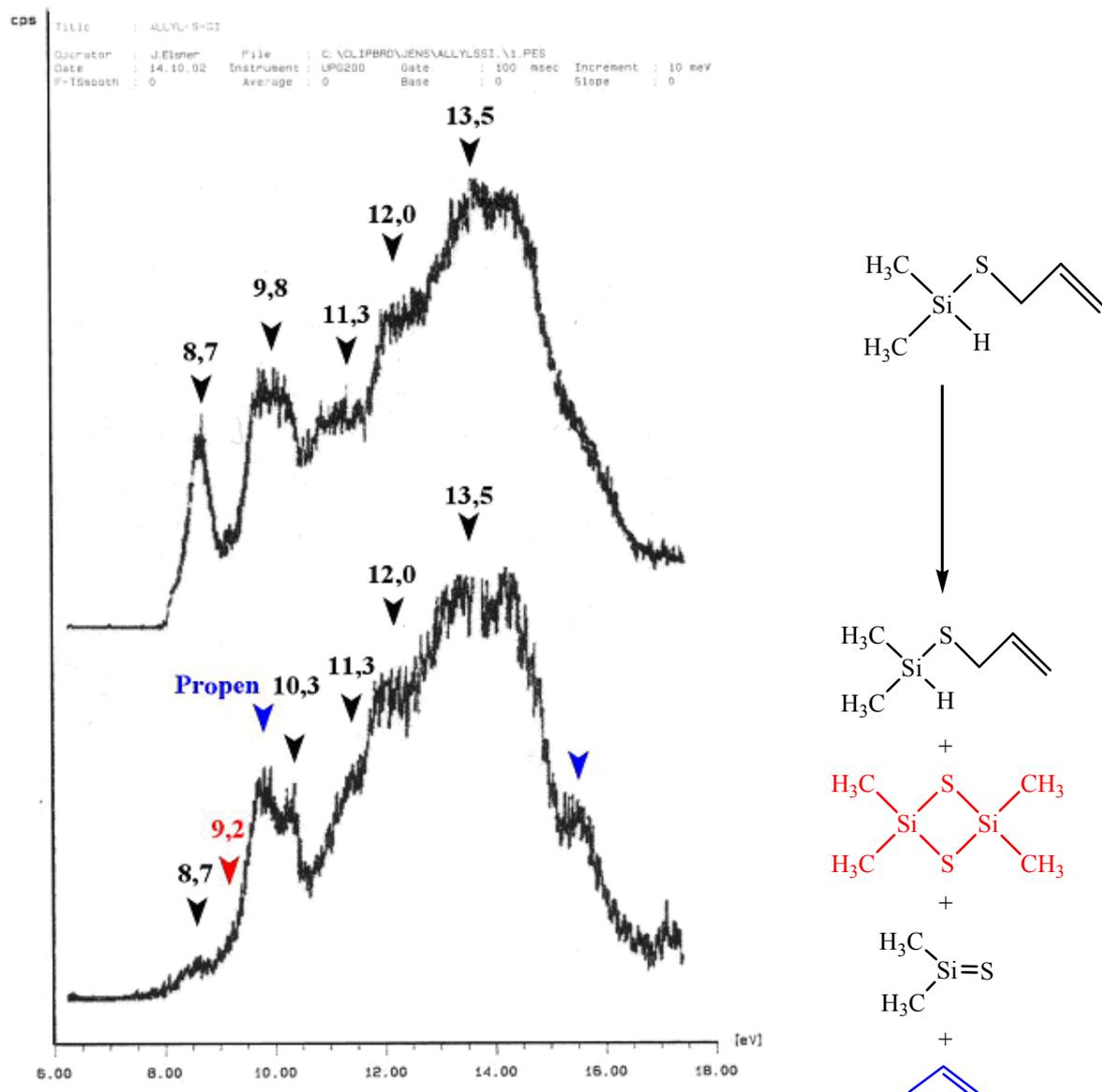


Abb. 77: PE-Spektren von Allylthiodimethylsilan und seinen Pyrolyseprodukten

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde ein zweiter Schwefel-Precursor, das Propargylthiodimethylsilan, eingesetzt. Die Resultate sind mit denen des ersten Precursors identisch, so dass hier nicht mehr detailliert darauf eingegangen wird. Die Abspaltung von Allen bei hohen Temperaturen kann, wie erwartet<sup>[91]</sup>, nachvollzogen werden. Die Pyrolyse ließ jedoch den Nachweis zur Bildung des Monomers, Dimethylsilathion, ebenfalls nur über die Detektion des Dimers zu; weiterhin wurden auch hier im Massenspektrum der Pyrolyseprodukte Hinweise auf die Entstehung von Siliciumsulfid (Si=S) gefunden.

Zur besseren Veranschaulichung werden im Folgenden die Massen- und PE-Spektren des Propargylthiodimethylsilan bei RT und unter Pyrolysebedingungen sowie sein Fragmentierungspfad dargestellt (Abb.78, 79).



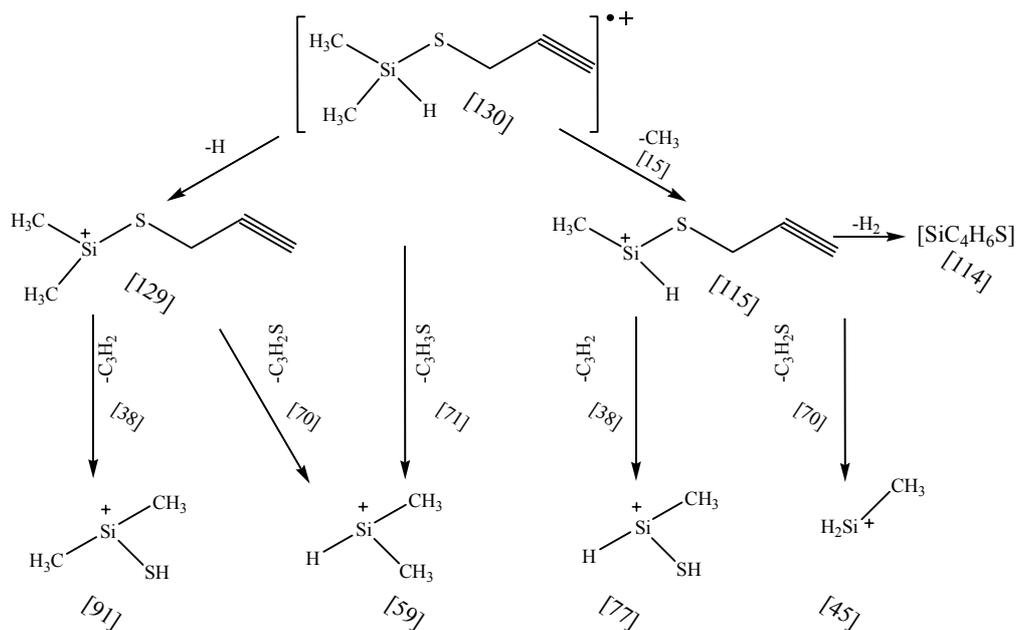
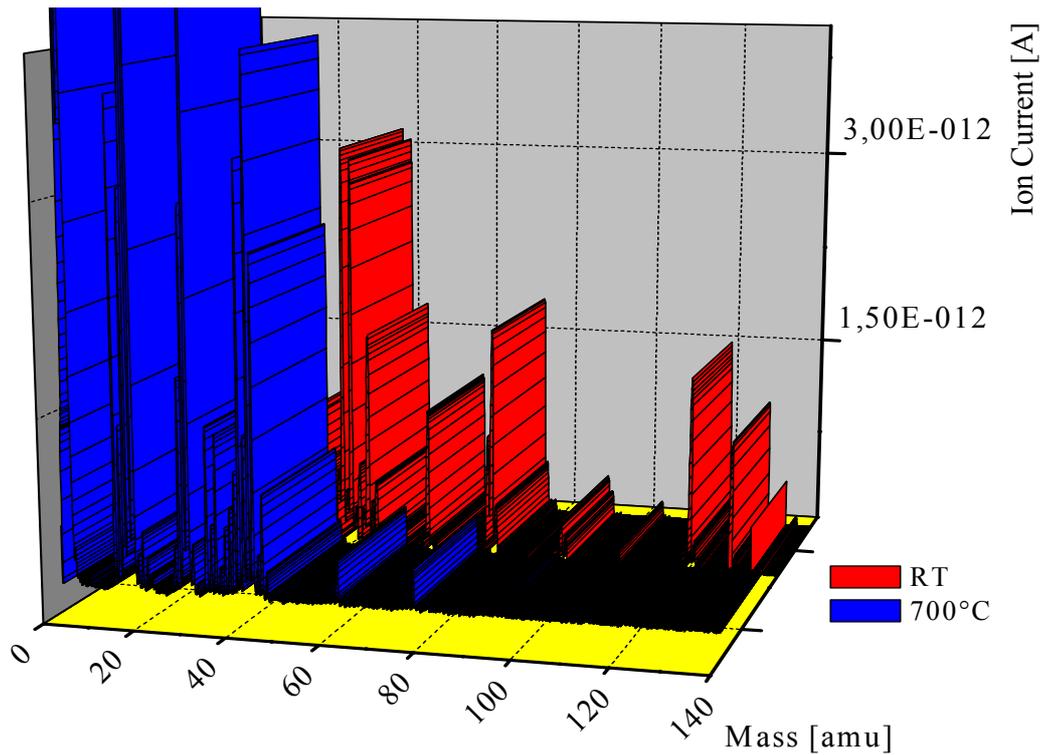


Abb. 79: Pyrolyse von Propargylthiodimethylsilan im Massenspektrometer und sein Fragmentierungspfad

Die Synthese weiterer Precursoren wie z. B. des Bis-trifluormethyl-silylethers, Diisopropylether etc. wurde nicht mehr weiter verfolgt, da entsprechende Ausgangsverbindungen z. T. nicht mehr verfügbar waren oder aber ihre Darstellung in ausreichender Menge und Reinheit mit der zu Verfügung stehenden Laborausstattung nicht möglich war.

### 4.3 Bimolekulare Reaktionen

In einem weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation sollten die Reaktionen von siliciumhaltigen Feststoffen mit gasförmigen Reaktionspartnern bei hohen Temperaturen untersucht werden.

Für die aktuellen Forschungsarbeiten des Arbeitskreises ist zum einen die direkte Knüpfung von Si-C-Bindungen von Interesse, die am Beispiel von Si und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  unter Mikrowellenbedingungen erfolgreich durchgeführt wurde<sup>[92]</sup>. Die entsprechenden Produkte (z.B.  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ) sind industriell von großer Relevanz und finden zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Auf die gleiche Weise erschließen sich weitere attraktive Si-Halogen-Verbindungen für siliciumorganische Synthesen, deren Bildung ebenfalls in der Gasphase stattfindet. Andererseits bedient man sich zur Einführung der Si-Funktionalitäten in organische und metallorganische Verbindungen häufig der hohen Reaktivität von Silylenen ( $:\text{SiX}_2$ ,  $\text{X}=\text{Hal}$ ) und ihrer Insertierungsreaktionen, z.B. in C-H- und Si-H-Bindungen<sup>[93]</sup>. Analog hierzu finden die Reaktionen von atomarem Silicium in der Gasphase oder in einer Matrix statt, die bis jetzt jedoch nur analytische Bedeutung hatten. Über Synthesen im präparativen Maßstab wurde hier noch nicht berichtet. Somit wurden grundlegende Studien über die Existenz und die Voraussetzungen zur Bildung entsprechend reaktiver Si-Spezies notwendig, die in dieser Arbeit behandelt werden.

Als Ausgangs-Feststoffe wurden pulverförmiges Silicium und Siliciummonoxid gewählt, die mit  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ , Ethylenoxid und Ammoniak im Pyrolyseofen umgesetzt wurden. Vor Beginn der Messungen wurde jeweils ein Korund-Schiffchen im Vakuum bei  $1000^\circ\text{C}$  ausgeglüht und anschließend mit dem Pulver des Feststoffs in den Pyrolyseofen eingebracht. Während der folgenden Evakuierung der Anlage musste man stets darauf achten, dass kein zu starker Luftzug entstand, der den feinpulvrigen Inhalt aus dem Schiffchen austrägt. Da die Anlage zum Einbringen des Feststoffes in den Pyrolyseofen jedes Mal geöffnet werden muss ist es notwendig, diese (und den Feststoff) nach Erreichen des Endvakuums für 12 Stunden auszuheizen, um störende Beläge der Oberflächen ( $\text{H}_2\text{O}$  etc.) zu entfernen. Es sei angemerkt, dass die Anlage nach Reaktionen und Messungen mit halogenierten Substanzen ebenfalls ca. 2-3 Tage ausgeheizt werden muss, da sich die metallischen Oberflächen innerhalb des Rezipienten mit Halogenen anreichern, die dann stets als dominierende Signale im Massenspektrum registriert werden.

Zum Start der Untersuchungen wurden die Spektren der einzelnen Ausgangsstoffe im Hinblick auf ihre Temperaturabhängigkeit aufgenommen.

### 4.3.1. Pyrolyse von Si und Si≡O

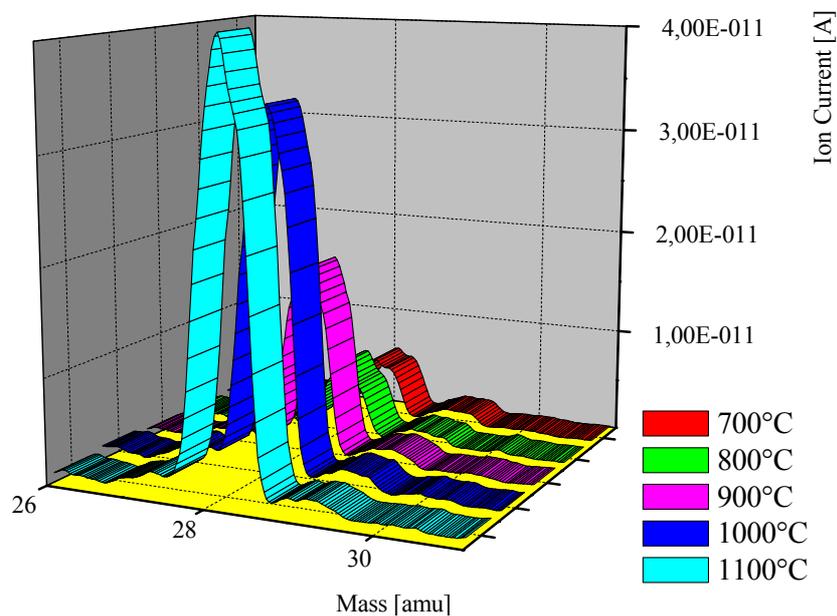


Abb. 80: Pyrolyse von Si-Pulver

Aus Abbildung 80 ist ersichtlich, dass Silicium mit zunehmender Temperatur in die Gasphase übergeht. Um Verwechslungen mit Stickstoff als Quelle des Signals bei  $m/z = 28$  auszuschließen, wurde zur Identifizierung die Häufigkeit der Isotope mit in Betracht gezogen. So kommt das Stickstoff-Isotop  $^{15}\text{N}$  ( $^{14}\text{N}_2=28\text{amu}$ ) nur mit einer natürlichen Häufigkeit von 0,366% in der Natur vor und ist somit im Massenspektrum nicht zu erfassen. Für Silicium sollte man mit seinen Isotopen  $^{29}\text{Si}$  (4,7%) und  $^{30}\text{Si}$  (3,09%) noch ein schwaches Muster der Signale erkennen können, was im obigen Spektrum auch der Fall ist. Darüber hinaus wurde keine Zunahme eines Massensignals bei  $m/z = 14$  registriert, was ebenfalls bei der Detektion von Stickstoff zu erwarten wäre.

Zu weiteren Untersuchungen wurde ein über 48 Stunden bei 1100°C getempertes Schiffchen mit Silicium aus dem Ofen herausgenommen. Man erkennt deutlich, dass das Pulver unter diesen Bedingungen zu einem festen Körper gesintert wurde, der an der offenen Seite des Ofens eine bräunliche Färbung aufweist. Es ist davon auszugehen, dass das Silicium durch die hohen Temperaturen in eine sehr reaktive Form überführt wird, die bei Kontakt mit Sauerstoff zu SiO oxidiert wird; dieses zeigt ein identisches Aussehen (Abb.81). Durch ein Röntgen-Pulver-Diffraktogramm konnte gezeigt werden, dass der braune Rückstand röntgenamorph ist, wie es ebenfalls für SiO der Fall ist.



**Abb. 81:** Schiffchen mit getempertem Si-Pulver

Zum besseren Verständnis wurde reines SiO-Pulver unter vergleichbaren Bedingungen untersucht. Oberhalb einer Temperatur  $\geq 1000^\circ\text{C}$  setzt eine Umwandlung des Materials ein, deren Reaktionsprodukte  $\text{SiO}_2$ , Si und  $\text{O}_2/\text{O}$  sind. In welchem stöchiometrischen Verhältnis diese Umsetzung abläuft, konnte nicht ermittelt werden. Es steht jedoch außer Frage, dass durch das Entstehen von atomarem Silicium dieses mit in die Reaktionen involviert wird; gleiches gilt für die geringen Anteile von frei werdendem Sauerstoff. Gleichzeitig wird SiO ab diesen Temperaturen als Monomer in die Gasphase überführt, wobei der Anteil dieser Molekülspezies um den Faktor 32 geringer ist als der von atomarem Silicium (Verhältnisse der gemessenen Fragment-Ionenströme) und ebenfalls nur ca.  $\frac{1}{5}$  des gemessenen Sauerstoff-Anteils beträgt (Abb.82). Diese Umstände erschweren die Deutung des Reaktionsablaufes.

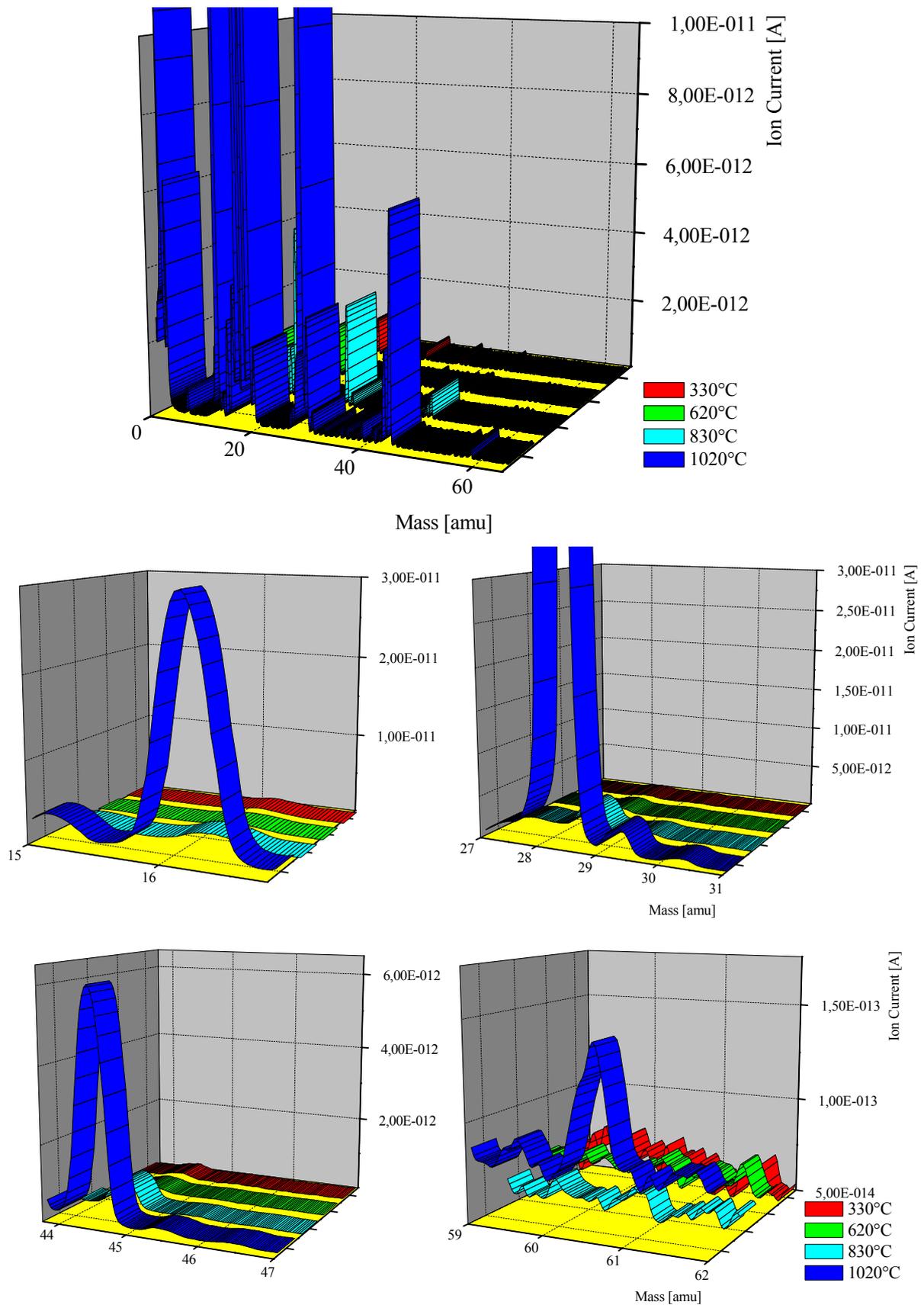


Abb. 82: Pyrolyse von SiO-Pulver

- Übersichtsspektrum

- atomarer Sauerstoff [16]  
 - monomolekulares SiO [44]

- atomares Si [28]  
 - monomolekulares SiO<sub>2</sub> [60]

### 4.3.2. Pyrolyse von NH<sub>3</sub>

Ein weiteres Feld, mit dem sich die Arbeitsgruppe beschäftigt, ist die Nutzung von Silicium als Energieträger<sup>[94]</sup>. Durch eine Reaktion von metallischem Silicium mit Stickstoff bildet sich Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[95]</sup>. Aus diesem kann mit H<sub>2</sub>O bei hohen Temperaturen Ammoniak frei gesetzt werden, der wiederum als Quelle für Wasserstoff-Erzeugung dient (Abb.83).

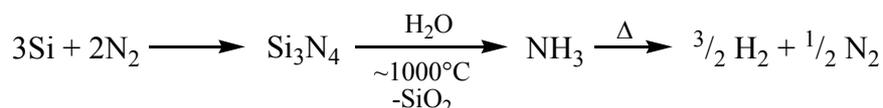


Abb. 83: Si als H<sub>2</sub>-Quelle

Der entscheidende Schritt in dieser Sequenz ist die Pyrolyse des Ammoniaks unter Bildung von H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, was als inverses Haber-Bosch-Verfahren (Retro-Haber-Bosch) aufgefasst werden kann. Der Temperaturverlauf der Dissoziationsreaktion sollte mit Hilfe der vorliegenden Anlage untersucht werden. Hierzu wurde die Temperaturabhängigkeit des Massenspektrums von Ammoniak analysiert. Weitere Möglichkeiten der Ammoniakspaltung bestehen durch Bestrahlung mit UV-Licht<sup>[96]</sup>, Funkenentladung<sup>[97]</sup> und Radiolyse<sup>[98]</sup>.

Die zur Spaltung von NH<sub>3</sub> in seine Elemente benötigte Energie beträgt 92.1kJ<sup>[99]</sup>. Daher werden zur Ammoniak-Synthese nach Haber-Bosch Katalysatoren eingesetzt, um die zur Darstellung benötigten Temperaturen zu senken und damit das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben (Abb.84).

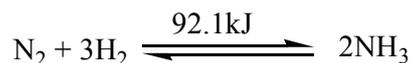


Abb. 84: NH<sub>3</sub>-Gleichgewichtsreaktion

Während der Thermolyse von NH<sub>3</sub> beobachtet man eine erste Reaktion beim Sprung von RT auf 300°C. Ab dieser Temperatur entsteht unter anderem Hydrazin (*m/z* = 32), dessen Bildung mit zunehmender Temperatur wieder abnimmt und das schließlich bei 1100°C nicht mehr nachgewiesen werden kann (Abb.85). Weitere spektrale Änderungen ergeben sich bei den Massezahlen 1 und 2. Hier rekombiniert der Wasserstoff, der als Folge der Ionisierung bei RT fast ausschließlich atomar vorliegt, zunehmend zu molekularem H<sub>2</sub>, der ab 800°C die dominantere Spezies ist und ab 1000°C in großem Überschuss vorliegt. Zusammenfassend lässt sich aus den Daten der Abbildungen 85a-d schließen, dass Ammoniak ab ca. 300°C thermolysiert und oberhalb einer Temperatur von 1000°C vollständig in seine Elemente Stickstoff und Wasserstoff gespalten wird.

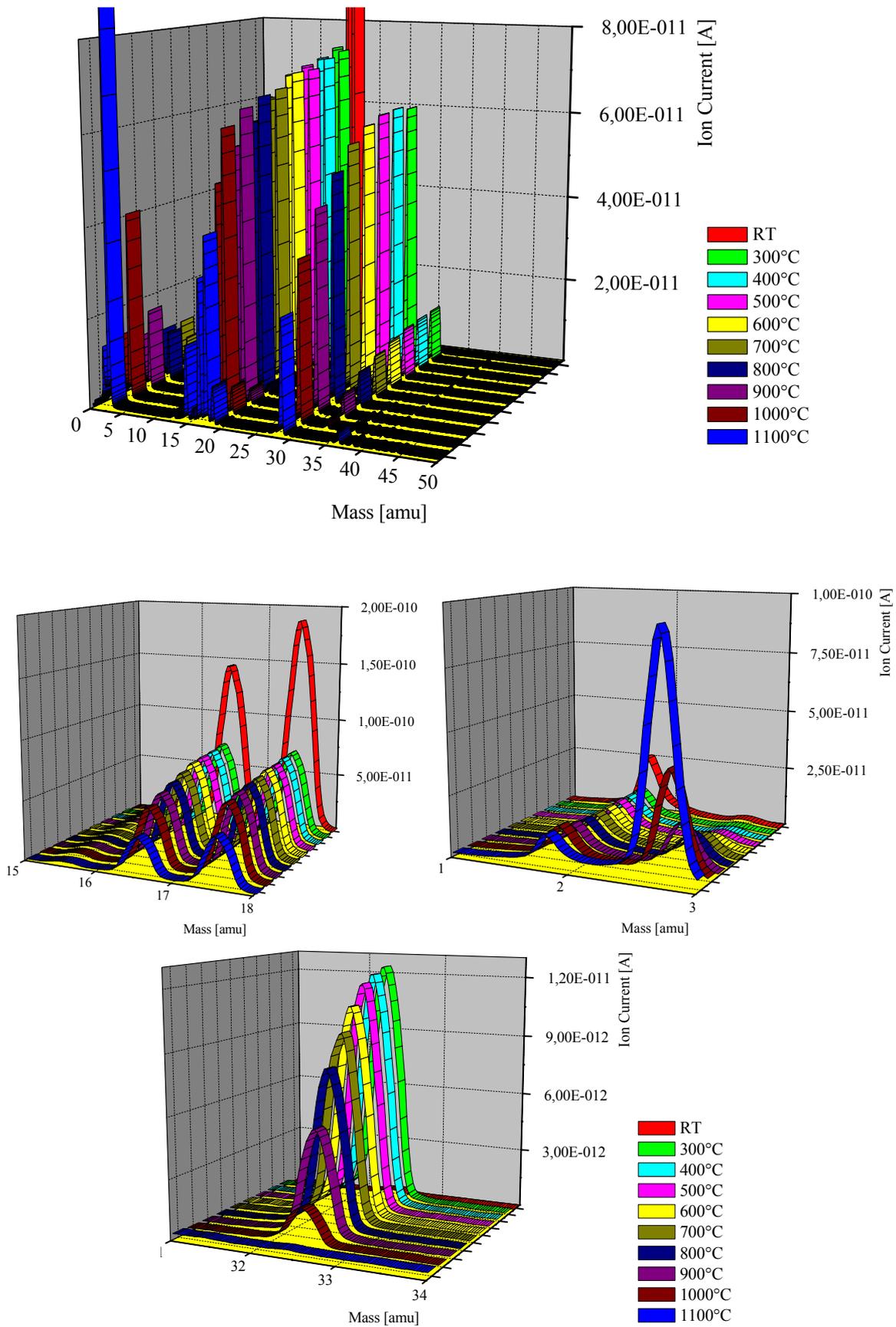


Abb. 85a-d: Pyrolyse von  $NH_3$

- Übersichtsspektrum

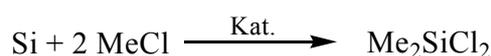
-  $NH_3$  [17]

-  $N_2H_4$  [32]

- H (atomar, molekular)

### 4.3.3. Pyrolyse von SiCl<sub>4</sub> über Siliciumpulver

Dimethyldichlorsilan ist die für die Herstellung von Silikonen bedeutendste Ausgangsverbindung. Es wird großtechnisch durch den Direkten Prozess hergestellt (Müller-Rochow-Prozess), indem Methylchlorid bei ca. 350°C auf gepulvertes Silicium, dem Katalysatoren zugegeben sind, einwirkt (Abb.86)<sup>[100]</sup>.



**Abb. 86:** Darstellung von Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> aus Si und MeCl, Direkter Prozess

Obwohl diese Reaktion in großem Umfang in der Industrie eingesetzt wird, ist der genaue Mechanismus noch immer nicht vollständig aufgeklärt. Man geht jedoch davon aus, dass die Produktbildung über intermediär gebildete Silylene abläuft<sup>[101]</sup>. Im Direkten Prozess muss als Ausgangsstoff Silicium mit einer sehr hohen Reinheit (>99.5%) eingesetzt werden. Weiterhin werden diesem Silicium definierte Menge von Kupfer, Phosphor, Eisen, Zinn und anderen Elementen als Katalysatoren hinzugefügt. Hierdurch erreicht man die niedrige Prozesstemperatur und die hohe Selektivität an Dimethyldichlorsilan von ca. 90%. Vom Mechanismus der Reaktion ist bekannt, dass sowohl die Konversionsrate als auch die Selektivität maßgeblich von der aktiven Oberfläche im Reaktor abhängen. Neueste Untersuchungen<sup>[102]</sup> weisen darauf hin, dass sich an der Kupfer belegten Silicium-Oberfläche Methyl-Chlor-Silylene durch einen oxidativen Additions-Schritt von Methylchlorid an Silicium bilden, der elektronisch durch die Anwesenheit von Kupfer unterstützt wird. Diese Silylene reagieren unter Einschub des Methyl-Chlor-Silylens in die C-Cl-Bindung eines weiteren MeCl-Moleküls unter Bildung des Hauptprodukts Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. Als Nebenprodukt entstehen diverse andere Verbindungen, die ebenfalls aus einer Einschubreaktion in eine C-H- oder eine Si-C-Bindung hervorgehen (z.B. Me<sub>3</sub>SiH, Me<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>3</sub>)

Auf der Suche nach einer alternativen Reaktionsführung wurde im Arbeitskreis Auner die direkte Reaktion von Silicium unterschiedlichen Reinheitsgrades mit Methylchlorid untersucht <sup>[unveröffentlicht]</sup>. Es wurde eine neue Art der Reaktionsführung entwickelt, in der eine Schüttung aus Silicium in einem Mikrowellenfeld angeregt und zum Glühen gebracht wird. Über diese Schüttung wird ein Gasgemisch aus veränderlichen Teilen von Methylchlorid und Argon (als Schutzgas) geleitet, das mit dem angeregten Silicium reagiert (Abb. 87).

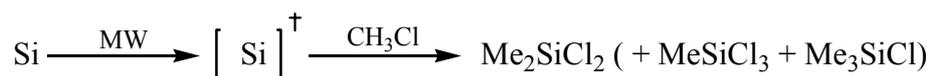


Abb. 87: Darstellung von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  aus Si und  $\text{CH}_3\text{Cl}$

Die Überlegung beruht auf der Voraussetzung, dass sich unter den Reaktionsbedingungen in der Mikrowelle das  $:\text{SiMeCl}$  aus Silicium und  $\text{MeCl}$  bildet, welches in einem zweiten Schritt in der Gasphase in ein weiteres Methylenchlorid-Molekül insertiert. Die Selektivität dieser Reaktion konnte mit Hilfe der Verdünnung des Reaktandengasstroms mit Argon bis auf ca. 90%  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  gesteigert werden. Eine weitere viel versprechende Route zum  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  basiert auf der Verwendung anderer gasförmiger Reaktanden; diese kann hier jedoch aus patentrechtlichen Gründen nicht näher erläutert werden.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, über diese „Silylen-Route“ eine Organohalogen-Funktionalität in Molekülen einzuführen, die in darauf folgenden Reaktionen synthetisch genutzt werden kann.

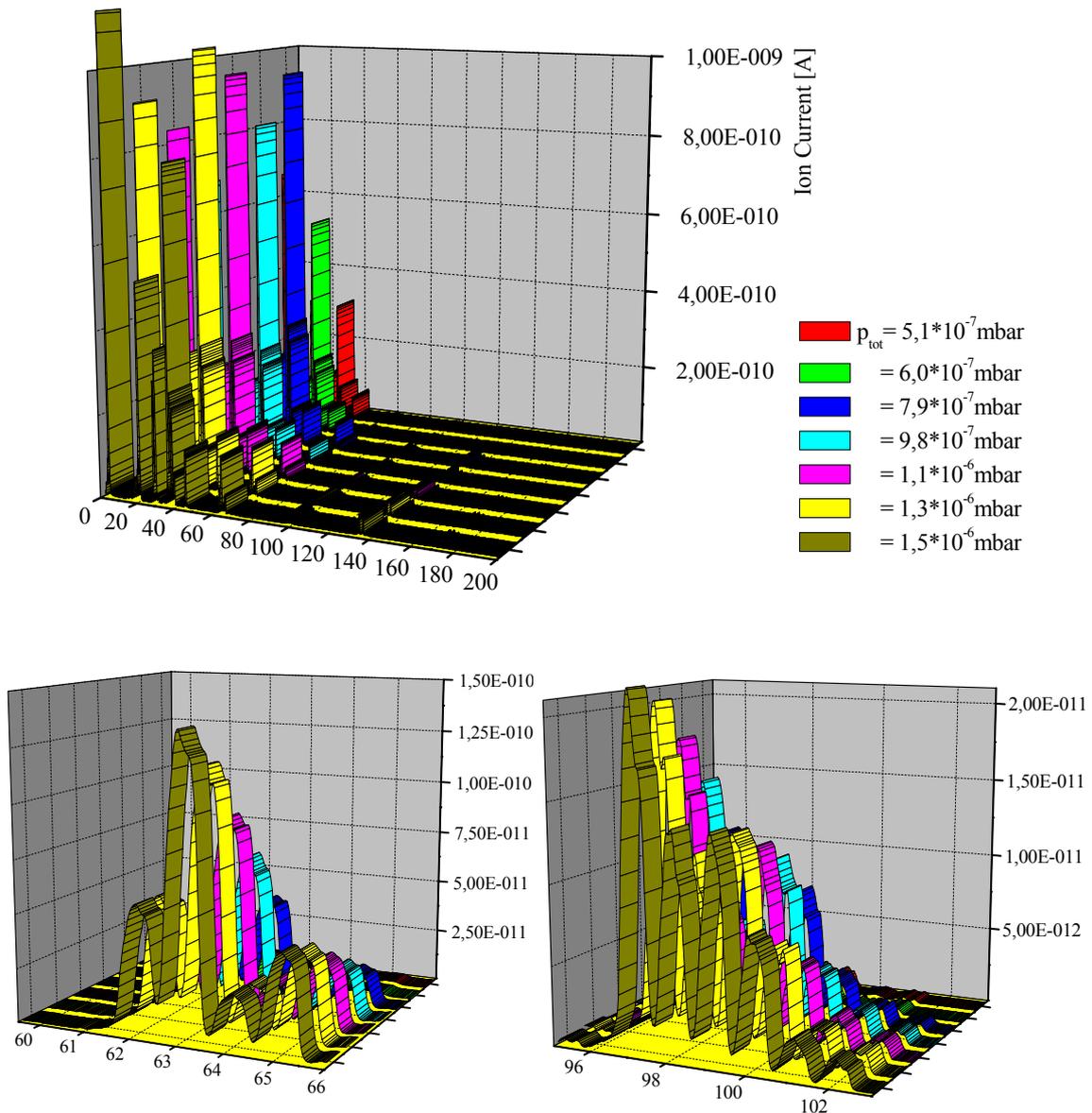
Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurde zunächst mit der Überleitung von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HCl}$  über Silicium begonnen. Basierend auf den Resultaten der Diplomarbeit von J. Elsner<sup>[103]</sup> und A. Frost über die Bildung von Dichlorsilylenen und ihrem Nachweis am PE-Spektrometer war bekannt, unter welchen thermischen Randbedingungen die Reaktionen stattfinden und es konnten Aussagen über eine mittlere Lebensdauer der Silylene im Vakuum getroffen werden. Die dort erarbeiteten Ergebnisse sollten an der neuen Anlage mit Hilfe der neu eingeführten Analytik nachvollzogen und in Bezug auf die Bildungsparameter der  $:\text{SiX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) präzisiert werden; eine Erweiterung auf andere Reaktionen sollte folgen.

Die nachfolgende Serie von Massenspektren „beschreibt“ die Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit Si. Sie zeigt die Abhängigkeit der Signalintensität bei ca. 1080°C vom Gesamtdruck in der Apparatur, der durch Variieren des  $\text{SiCl}_4$ -Einlasses verändert wird. Die Fragmentierung des Tetrachlorsilans entspricht dem erwarteten Muster inklusive seiner Isotopen-Banden. Die quantitative Entstehung von  $:\text{SiCl}_2$  wird verifiziert, indem man die Intensitäten des Base-Peaks (hier  $\text{SiCl}_3=100\%$ ) und des  $:\text{SiCl}_2$ -Peaks (6.8%) im Massenspektrum von  $\text{SiCl}_4$  bei RT mit denen des Spektrums bei 1080°C vergleicht ( $\text{SiCl}_3= 32.3\%$ ,  $:\text{SiCl}_2= 89.9\%$ ) (Tab.7).

Aus den Spektren ließ sich weiterhin ableiten, dass das gebildete Dichlorsilylen innerhalb der gemessenen Druckbereiche noch keine Folgereaktionen mit anderen Molekülen in der Gasphase eingeht (Dimerisierung, Oligomerisierung). Daraus lässt sich schließen, dass die

mittlere freie Weglänge ( $\lambda=10^4$  cm bei  $p=10^{-6}$  mbar)<sup>[104]</sup> groß genug ist, um die gebildeten Moleküle bis zur Ionenquelle des Spektrometers ohne weitere Stöße zu transportieren.

In den Ausschnitten werden jeweils die Fragmente  $\text{SiCl}$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$  und  $\text{SiCl}_4$  detailliert dargestellt (Abb.88).



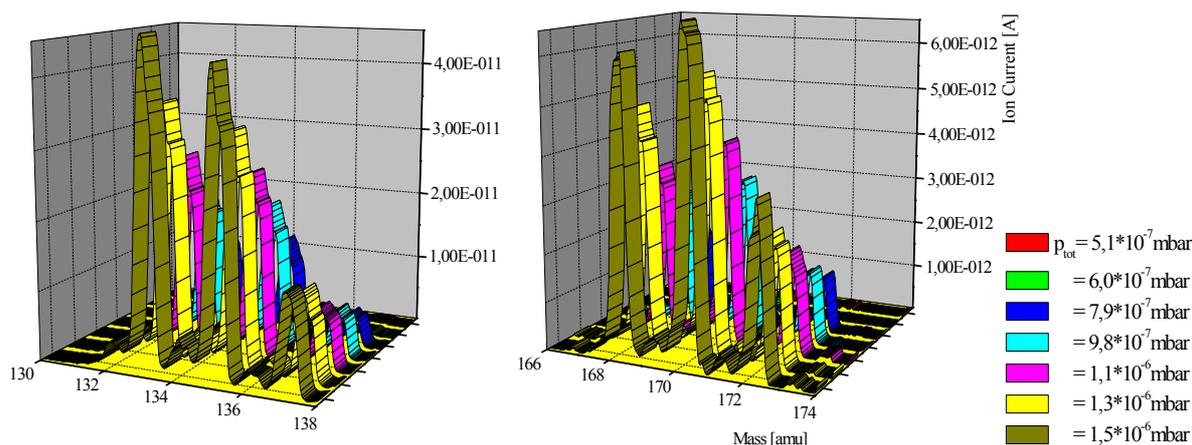


Abb. 88a-e: Druckabhängigkeit des Massenspektrums von  $\text{SiCl}_4$

- Übersichtsspektrum

-  $\text{SiCl}$  [63]

-  $\text{SiCl}_3$  [133]

-  $\text{SiCl}_2$  [98]

-  $\text{SiCl}_4$  [168]

Masse [amu]	63	65	98	100	133	135	137	168	170	172	174
rel. Intensität [%] bei RT	35.9	12.7	6.8	4.8	100.0	99.2	33.6	41.3	54.0	27.0	6.3
rel. Intensität [%] bei 1080°C	100.0	36.6	89.9	56.9	32.4	31.1	10.5	7.8	8.9	5.5	1.5

Tab. 7: Intensitäten des Massenspektrums von  $\text{SiCl}_4$  bei RT und 1080°C

Um die optimalen Reaktionsbedingungen zur Bildung des gewünschten Dichlorsilylens vollständig zu erfassen, wurde weiterhin eine Messreihe aufgenommen, die die Temperaturabhängigkeit seiner Entstehung wiedergibt (Abb.89).

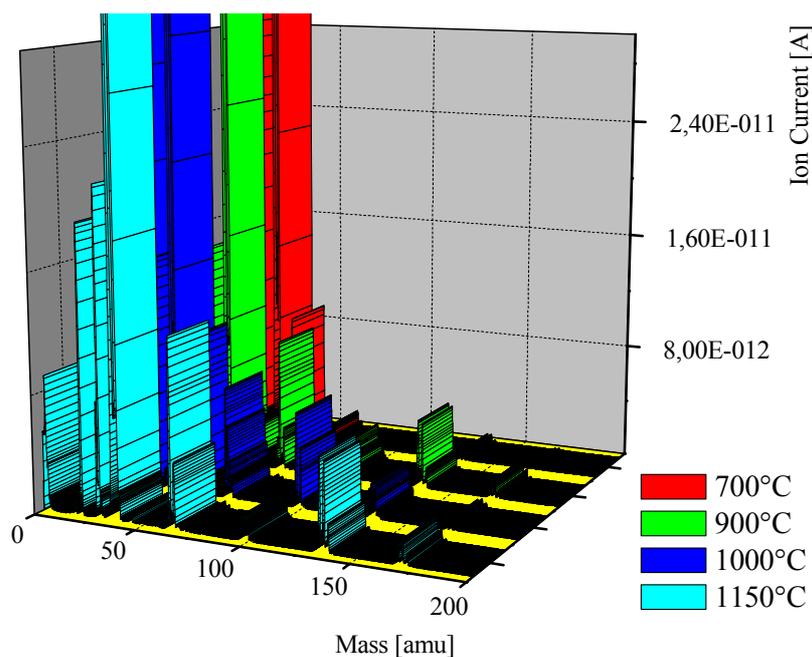
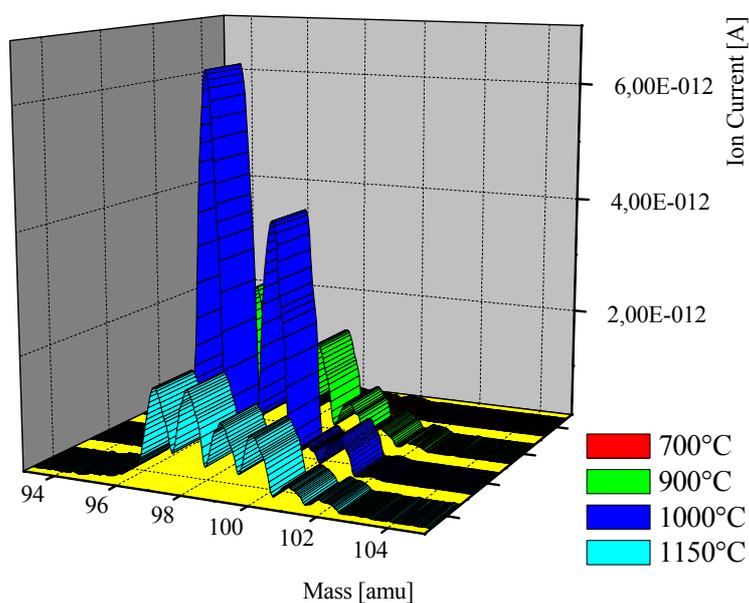


Abb. 89: Temperaturabhängigkeit des Massenspektrums von  $\text{SiCl}_4$  (Übersichtsspektrum)

Im Ausschnitt der Spektren, die das Dichlorsilylen ( $m/z = 98$ ) charakterisieren, zeichnet sich eine maximale Konzentration bei einer Temperatur von ca.  $1050^{\circ}\text{C}$  ab; diese nimmt mit Erhöhung der Temperatur auf  $1150^{\circ}\text{C}$  wieder ab, was sich durch eine weitere thermische Zersetzung des gebildeten Silylens erklären lässt (Abb.90). Generell zeigt das Spektrum als Beschreibung der Reaktion mit zunehmender Temperatur eine starke Verschiebung der Fragmentierung in Richtung zu kleineren Massen. Diese repräsentieren die atomaren Bestandteile der Moleküle (hier Si[28] und Cl[35]), und werden durch den zunehmenden thermischen Energieeintrag und die dadurch induzierte Fragmentierung immer dominanter.

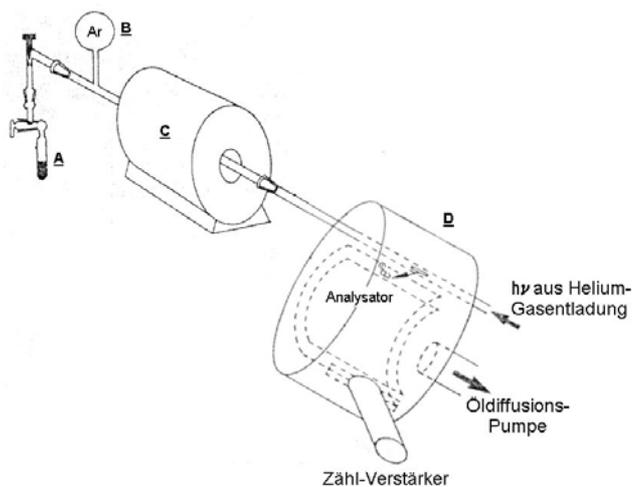


**Abb. 90:** Temperaturabhängigkeit der Entstehung von  $:\text{SiCl}_2$  [98]

Mit dieser Reihe von Experimenten wurden die Befunde zur Temperaturabhängigkeit der  $:\text{SiCl}_2$ -Bildung, welche am PE-Spektrometer durchgeführt worden waren<sup>[105]</sup>, bestätigt.

Zum Vergleich und besseren Verständnis werden diese Ergebnisse an dieser Stelle nochmals kurz wiedergegeben.

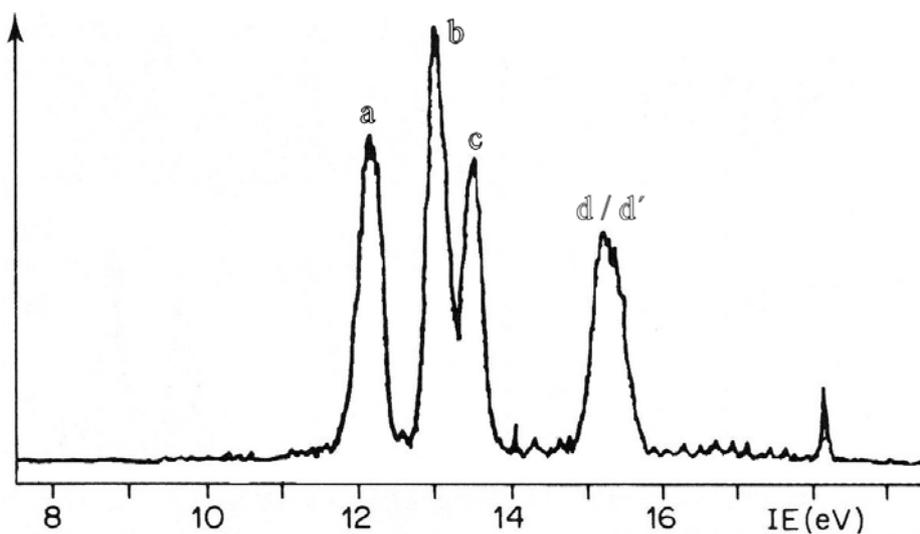
Zur Synthese des  $:\text{SiCl}_2$  in der Pyrolyse/PE-Spektroskopie-Anordnung wurde eine vergleichbare Methodik wie in der Pyrolyse/MS-Apparatur angewandt. In einem externen Klappofen wurde Silicium, das sich in einem Quarzrohr befand, auf die gewünschte Temperatur gebracht und  $\text{SiCl}_4$  durch das Pulver hindurch geleitet. Der Auslass des Quarzrohres war direkt mit der Analysenkammer des PE-Spektrometers verbunden (Abb. 91).



**Abb. 91:** Pyrolyseapparatur mit externem Ofen und PE-Spektrometer;

A = Vorlage mit  $\text{SiCl}_4$ ; B = Argon zur Eichung; C = externer Pyrolyse-Ofen; D = PE-Spektrometer

Als Referenz wurde zunächst ein Edukt-Spektrum (Abb.92) des unzersetzten  $\text{SiCl}_4$  bei Raumtemperatur aufgenommen<sup>[106]</sup>.



**Abb. 92:** PE-Spektrum von  $\text{SiCl}_4$  (RT)

Zugeordnete Ionisationsbanden des  $\text{SiCl}_4$ :

$$a = n_{\text{Cl}}^{\sigma} \quad c = n_{\text{Cl}}^{\sigma}$$

$$b = n_{\text{Cl}}^{\pi} \quad d/d' = n_{\text{Si-Cl}}^{\sigma}$$

Das im Anschluss bei  $T=1050^{\circ}\text{C}$  aufgenommene PE-Spektrum von  $:\text{SiCl}_2$  (Abb.93) zeigt im Bereich zwischen 9 und 17eV ein Ionisationsmuster, welches aus drei Einzelbanden (10.3, 14.1, 16.8eV) und zwei Einzelbanden (12.14, 13.2eV) besteht. Die erste Ionisierungsbande ist dem nicht-bindenden Elektronenpaar des Silylens zuzuordnen ( $n_{\text{Si}}^{\text{s}}$ ).

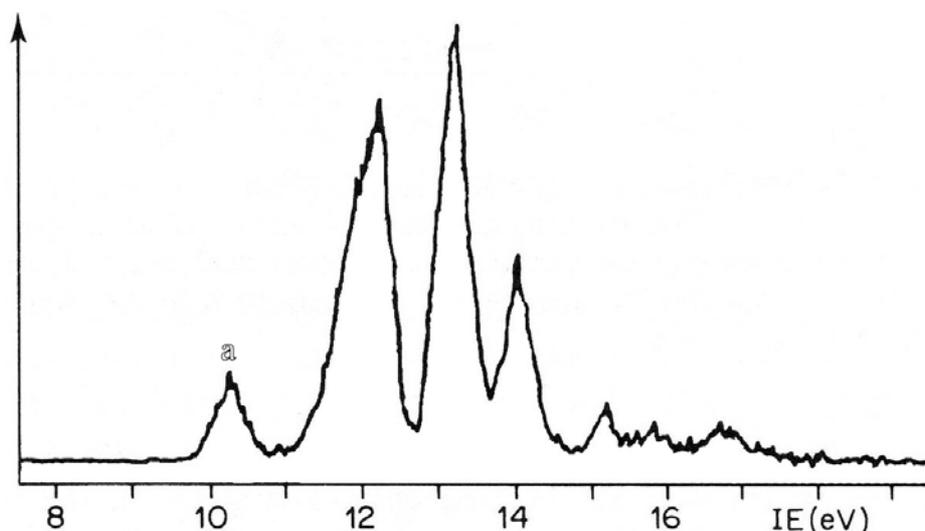


Abb. 93: PE-Spektrum des gebildeten  $:\text{SiCl}_2$

- Zugeordnete Ionisationsbanden:

$$a = n_{\text{Si}}^s$$

Bei diesen Experimenten liegt das durch die aktuellen Untersuchungen gefundene Temperaturoptimum zur Erzeugung des Silylens ebenfalls bei ca. 1050°C im externen Ofen (die Temperatur im Quarzrohr selbst kann nur schlecht abgeschätzt werden). Dieser Wert befindet sich ca. 120°C tiefer, als der bereits 1985 publizierte Wert von 1170°C<sup>[107]</sup>.

Anhand der präziseren Analytik in der Pyrolyse/MS-Apparatur ist es möglich, die beiden für die Bildung der Silylene entscheidenden Parameter (Druck und Temperatur) qualitativ wiederzugeben. Durch die Kombination beider Versuchsreihen lassen sich die jeweils entstandenen Mengen des Dichlorsilylens miteinander korrelieren. Anhand des so erstellten Graphen ist es möglich, die optimalen Bedingungen zur Darstellung von  $:\text{SiCl}_2$  zu veranschaulichen und abzuleiten (Abb.94).

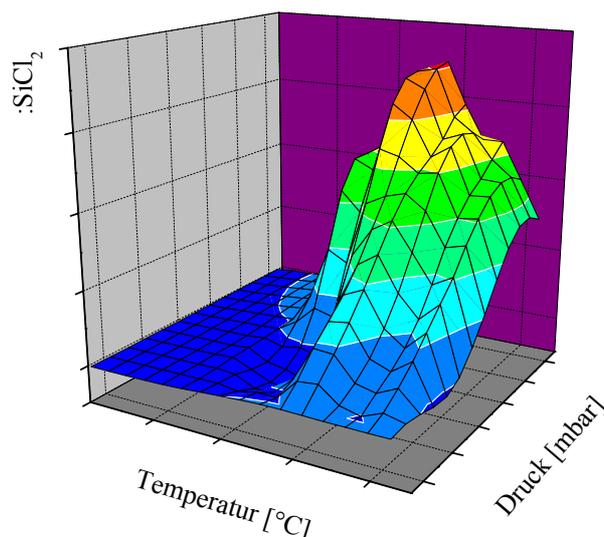
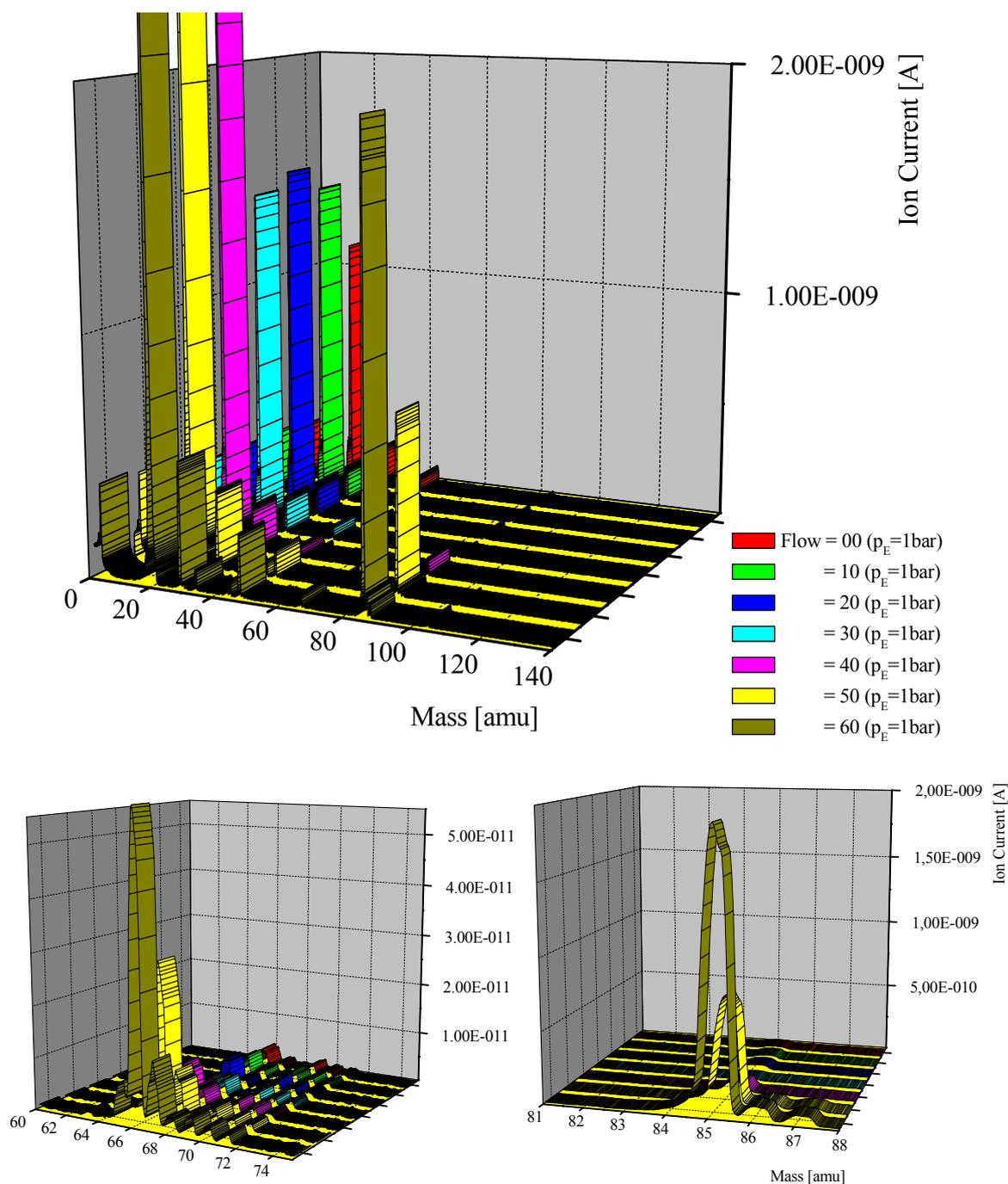


Abb. 94: Entstehung von :SiCl<sub>2</sub> als  $f(p,T)$ ; lineare Auftragung

Aus der Grafik geht hervor, dass die Bildung des Silylens mit zunehmender Einlassmenge an SiCl<sub>4</sub> ebenfalls ansteigt. Diese Aussage kann hier jedoch nur in den Druckbereichen von 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-5</sup> mbar belegt werden, da dies den maximalen Betriebsdruck des Massenspektrometers darstellt. Eine Rekombination von Silylenen zu Disilenen und SiCl<sub>4</sub> bei höheren Teilchendichten ist zu erwarten. Weiterhin beobachtet man anhand von Abbildung 94, dass es innerhalb des beobachteten Temperaturintervalls ein Maximum der Silylenbildung bei ca. 1050°C gibt, welches in Richtung höherer und niedriger Temperaturen abfällt. Die Abnahme der :SiCl<sub>2</sub>-Konzentration bei Temperaturen >1050°C ist mit der weiterführenden thermischen Fragmentierung zu erklären, während bei Temperaturen <1050°C die nötige Energie für eine quantitative Umsetzung fehlt.

#### 4.3.4. Pyrolyse von SiF<sub>4</sub> über Siliciumpulver

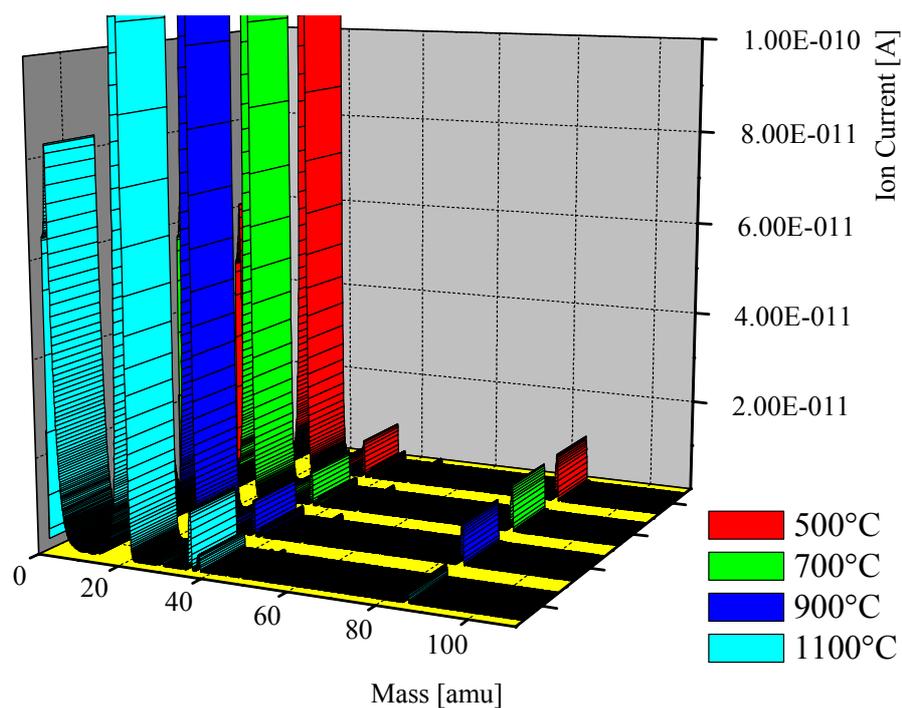
Analog zu der Durchführung der Versuche mit Tetrachlorsilan brachten wir auch Tetrafluorsilan mit Silicium im Pyrolyseofen zur Reaktion und verfolgten den Verlauf der Reaktion massenspektrometrisch. Zunächst wurde wieder die Einlassmenge des SiF<sub>4</sub> bei einer Temperatur von 1080°C variiert, um die Druckabhängigkeit der Bildung von :SiF<sub>2</sub> zu detektieren (Abb.95).



**Abb. 95a-c:** Druckabhängigkeit des Massenspektrums von SiF<sub>4</sub>  
 - Übersichtsspektrum  
 - :SiF<sub>2</sub> [66]  
 - SiF<sub>3</sub> [85]

Auch im vorliegenden Fall zeigt sich in Übereinstimmung zu den Untersuchungen mit SiCl<sub>4</sub> (Abb.89) die Tendenz zur Bildung des :SiF<sub>2</sub> mit zunehmendem Druck des Eduktgases.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird durch die folgende Messreihe (Abb. 96) verdeutlicht. Dem Übersichtsspektrum ist zu entnehmen, dass die größeren Fragmente mit zunehmender Temperatur schwinden und die kleinen Fragmente dementsprechend an Intensität gewinnen.



**Abb. 96:** Temperaturabhängigkeit des Massenspektrums von  $\text{SiF}_4$

Besonders deutlich wird dies, wenn man die Signalintensitäten der einzelnen Fragmente bei unterschiedlichen Temperaturen miteinander vergleicht (Tab.8).

Masse [amu]	19	28	38	47	66	85	104
rel. Intensität [%] bei RT	1,9	4,0	7,9	3,2	0,5	100	1,5
rel. Intensität [%] bei 1080°C	100	9,2	0,1	13,0	1,1	31,5	0,5

**Tab. 8:** Intensitäten der Massensignale von  $\text{SiF}_4$  bei RT und 1080°C

Eine optimale Temperatur, wie zur Bildung des Dichlorsilylens, ist hier nicht zu ermitteln, da die Bildung des Difluorsilylens linear mit der Temperaturerhöhung zunimmt (Abb.97).

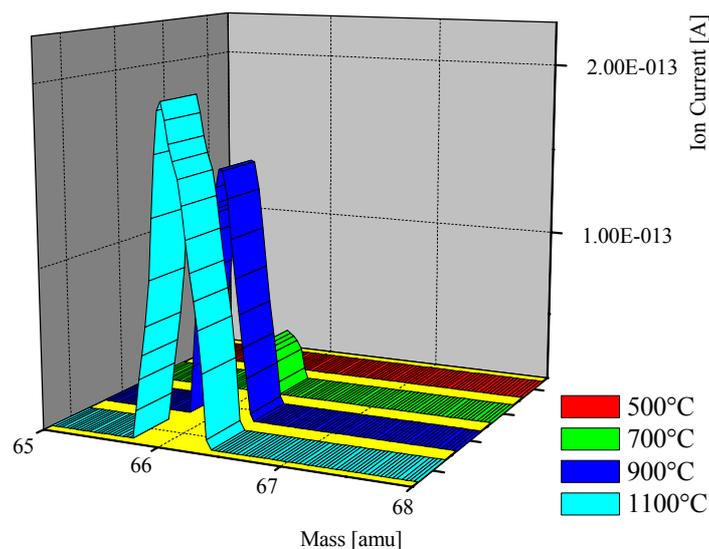


Abb. 97: Temperaturabhängigkeit der Bildung von  $\text{:SiF}_2$

Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass das Difluorsilylen in seiner Bildung nicht der gleichen Temperaturabhängigkeit folgt, wie sein höheres Homologes, das Dichlorsilylen. Die Zersetzungstemperatur liegt hier oberhalb des von uns erfassbaren Bereiches. Die Unterschiede im Bildungsverhalten von  $\text{:SiCl}_2$  und  $\text{:SiF}_2$  spiegeln die Merkmale der einzelnen Molekülparameter wieder (Abb.98). Bedingt durch die höhere Bindungsenergie der Si-F-Bindung besitzt das  $\text{:SiF}_2$  auch eine höhere thermische Stabilität als das  $\text{:SiCl}_2$ <sup>[108]</sup>. Die Zersetzungstemperatur konnte mit dem zur Verfügung stehenden Ofen nicht ermittelt werden..

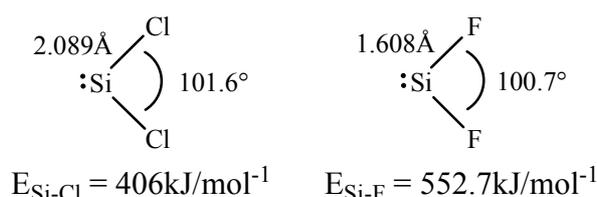


Abb. 98: Unterschiede von  $\text{:SiCl}_2$  und  $\text{:SiF}_2$

#### 4.3.5. Reaktionen mit $\text{:SiCl}_2$ und $\text{:SiF}_2$

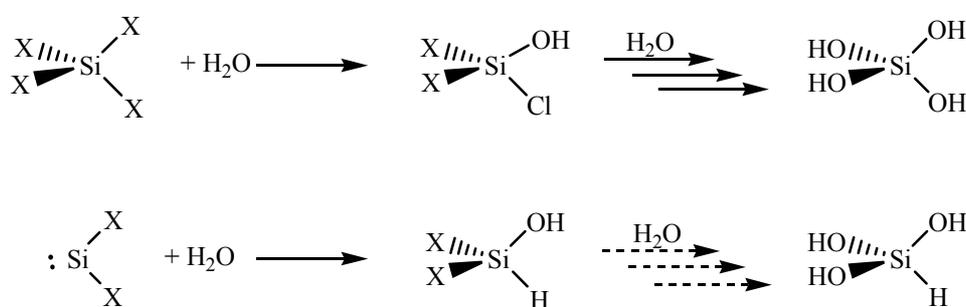
Nach der Optimierung der Bedingungen zur Erzeugung von  $\text{:SiX}_2$  (X=F, Cl), wollten wir das Verhalten der erzeugten Verbindungen in Anwesenheit ausgewählter Reaktionspartner untersuchen.

Als erstes wurden die Reaktionen mit Wasser als Reaktand untersucht, welches sowohl mit den unzersetzten Edukten ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ) als auch mit den Pyrolyseprodukten ( $\text{:SiCl}_2$ ,  $\text{:SiF}_2$ ) zur Reaktion gebracht wurde. Das Wasser (Gas) wurde über eine Kapillare zudosiert, deren

Auslass senkrecht zu dem aus dem Ofen austretenden Molekularstrahl angebracht war. Mit dieser Anordnung sollte eine optimale Durchmischung der beiden Gasströme gewährleistet werden (s. Abb. 25). Eine parallele Einleitung beider Reaktanden wurde vermieden, da dies unter Normaldruck die Hydrolyse der Edukte und die Bildung polymerer Produkte zur Folge hätte und dadurch das Gaseinlasssystem (Kapillare, Ventil, etc.) zu stark in Mitleidenschaft gezogen würde.

Die Umsetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{SiCl}_4$  (Gasphase) wurde sowohl bei RT als auch unter Pyrolysebedingungen durchgeführt (Abb.100). Wegen der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen werden unterschiedliche Produkte erwartet (Abb.99). Während der Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  sollten nach Möglichkeit sukzessive alle Chloratome am Silicium gegen OH-Gruppen substituiert werden, sodass als Produkte  $\text{Cl}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}$  und letztendlich  $\text{Si}(\text{OH})_4$  erwartet werden können, ohne dabei eine Fragmentierung des Moleküls zu bewirken. Im Gegensatz dazu sollten durch die Reaktion von  $:\text{SiCl}_2$ , mit  $\text{H}_2\text{O}$  andere Produkte entstehen, wie z.B. ein Halogen-Silanon oder eines seiner Oligomere, das durch Umlagerung der Additionsprodukte gebildet wird (Abb.99).

In vergleichbarer Weise kann man auch Reaktionen von  $\text{SiF}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  unter verschiedenen Bedingungen durchführen, die als Produkte zu den Fluor-analogen Verbindungen führen.



X = Cl, F

Abb. 99: Produkte der Hydrolyse von  $\text{SiX}_4$  und  $:\text{SiX}_2$

Trotz intensiver Bemühungen ist es jedoch nicht gelungen, die erwarteten Produkte in den Massenspektren nachzuweisen. Zusätzlich zu den MS-Mustern der einzelnen Edukte war es lediglich möglich, die Massenpeaks von  $\text{SiO}$  [44] bzw.  $\text{SiClO}$  [35] /  $\text{SiFO}$  [63] zu identifizieren (Abb.100, 101).

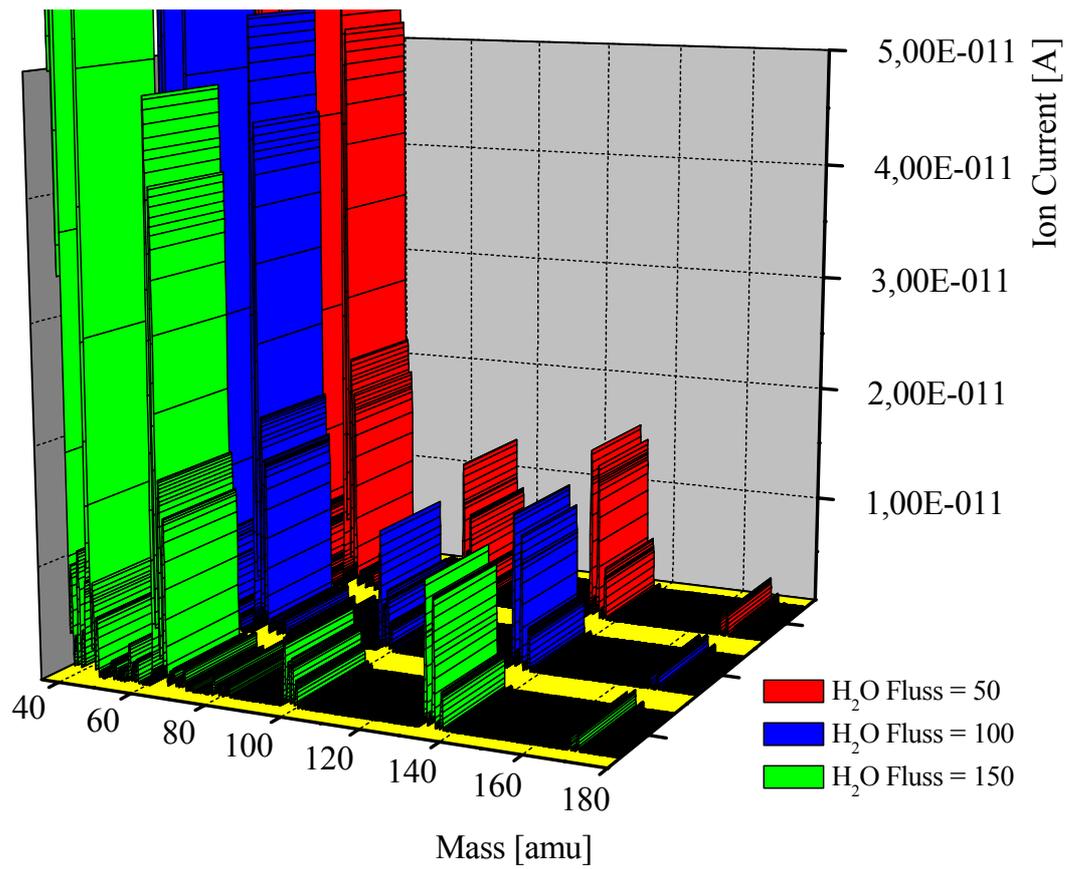


Abb. 100: Hydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  bei RT und verschiedenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Flussraten

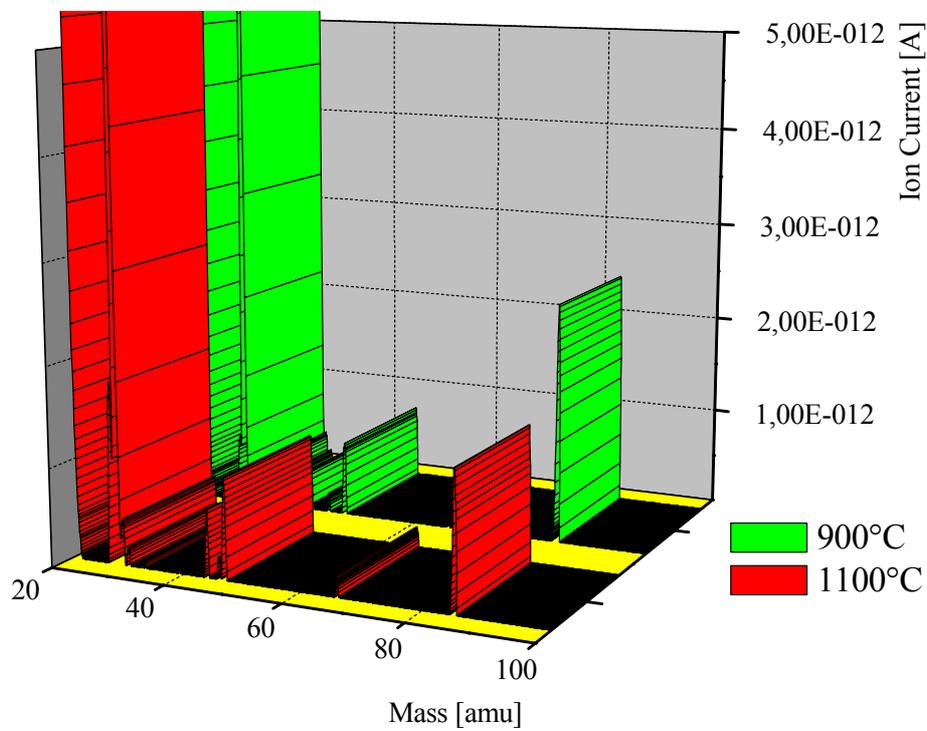


Abb. 101: Hydrolyse von  $\text{SiF}_4$  bei verschiedenen Temperaturen

Es wurde versucht, die Reaktion sowohl durch Variation der H<sub>2</sub>O-Dosierung, als auch durch Änderung der Temperatur zu beeinflussen, was jedoch keine neuen Produkte lieferte.

Zur Erklärung liegt nahe, dass wegen der schlechten Durchmischung der Reaktandenströme einerseits und der vermutlich sehr großen mittleren freien Weglänge (UHV) andererseits eine Reaktion nicht erfolgt. Ersteres ist jedoch unwahrscheinlich, da in den Massenspektren die Massenspur von Wasser eindeutig ist. Ein zweiter Ansatz zur Interpretation bildet die Tatsache, dass die sehr instabilen und kurzlebigen Moleküle bei der Ionisation in der EI-Quelle mit 70eV zerfallen und so einer Detektion entgehen. Diese Erklärung wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass die Temperaturänderung während der Reaktion das Fragmentierungsmuster nur wenig beeinflusst, da evtl. gebildete Zwischenprodukte in der Ionenquelle wieder fragmentieren.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse konnte nicht verifiziert werden, welche Produkte sich durch die Hydrolyse der eingesetzten Tetrahalosilane (SiCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>) bilden. Die Massenspektren weisen keine signifikanten Signale auf. Alle gefundenen Fragmente finden sich ebenfalls in den Spektren der nicht umgesetzten Edukte wieder, bzw. deuten nicht auf die erwarteten Spezies hin.

Des Weiteren wurden Reaktionen von Ethylenoxid mit den Silylenen (X<sub>2</sub>Si; C=F, Cl) unter den gleichen Bedingungen untersucht. Diese Reaktionen könnten zu folgenden Produkten führen (Abb.102)<sup>[109]</sup>:

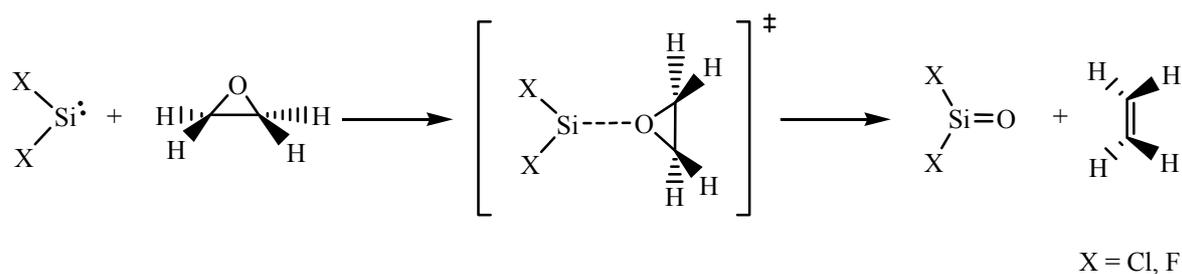
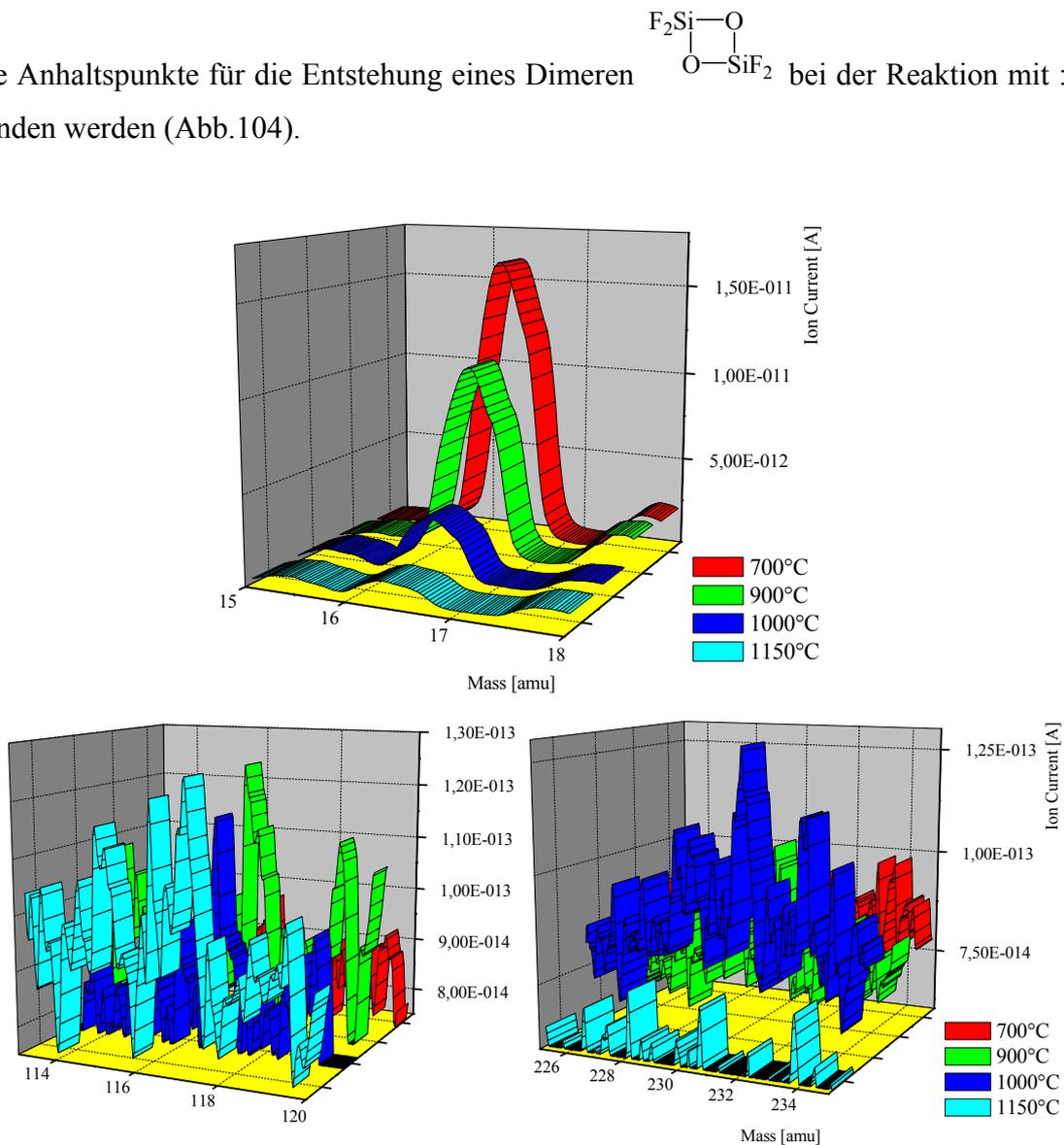


Abb. 102: Oxidation von :SiX<sub>2</sub>

Um ein Verständnis für das Pyrolyseverhalten des Edukts zu bekommen, wurde dieses zunächst wieder in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen. Oberhalb einer Temperatur von ca. 600°C wird eine deutliche Zunahme der Fragmente mit kleineren Massen (O [16], CH<sub>2</sub> [14], CH [13], C [12]) registriert, was mit der thermolytischen Zersetzung des Ethers erklärt werden kann. In Kombination der Co-Pyrolyse mit Halogensilanen wurden anschließend sowohl die Intensitäten der Eduktfragmente, als auch die Massenbereiche für

mögliche Produkte exakt analysiert (Abb.103). Dabei zeigt sich, dass das Signal von atomarem Sauerstoff [16] mit steigender Temperatur an Intensität verliert, was auf eine Reaktion desselben hinweist. Im Massenbereich der erwarteten Produkte ( $X_2Si=O$ ;  $X=F, Cl$ ) erscheinen bei ca. 1000°C die zugehörigen Signale ( $Cl_2Si=O$  [114],  $F_2Si=O$  [82]). Im Fall des Dichlorsilanons wurde ebenfalls sein Dimerisierungsprodukt, das Tetrachlorcyclodisiloxan (Chlor- $D^2$ ,  $m/z = 228$ ) im zugehörigen Massenspektrum registriert. Dieser Befund korrespondiert mit der Entstehung des Dimerisierungsprodukts von Dimethylsilathion während der Pyrolyse der Silathion-Precursoren (s.S.88); entgegen diesem Befund konnten

keine Anhaltspunkte für die Entstehung eines Dimeren  $\begin{array}{c} F_2Si-O \\ | \\ O-SiF_2 \end{array}$  bei der Reaktion mit  $:SiF_2$  gefunden werden (Abb.104).



**Abb. 103a-c:** Abnahme des Sauerstoff-Signals [16] und mögliche Spuren von Dichlorsilanon [114] und seinem Dimeren [228] durch Oxidation von  $:SiCl_2$

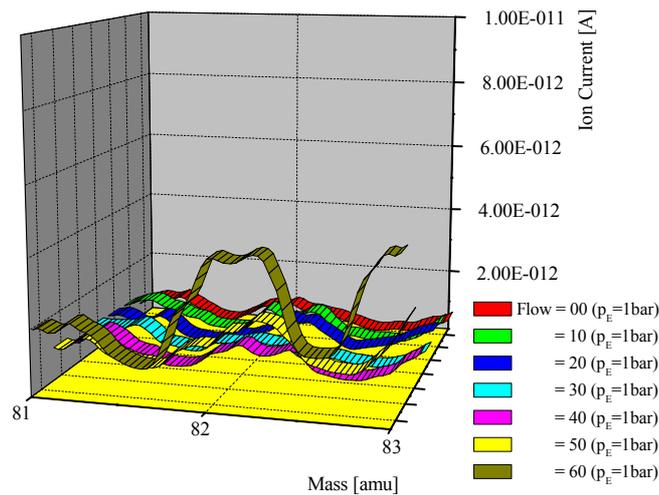
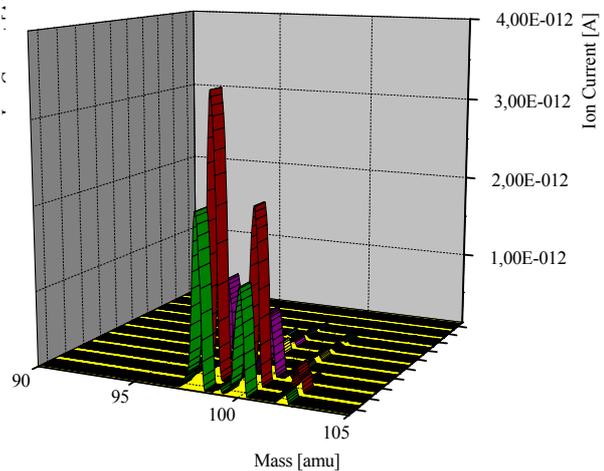
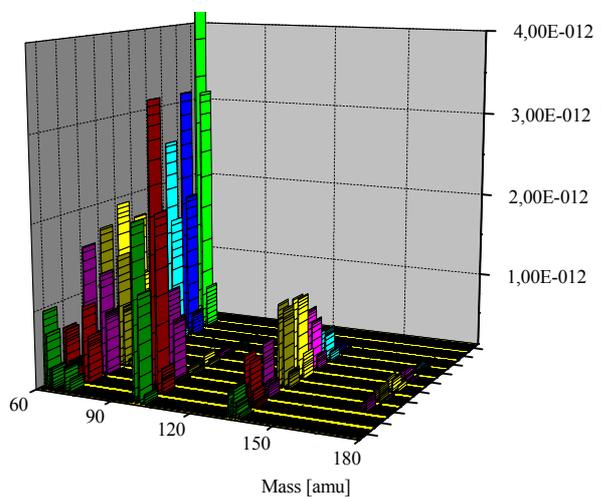
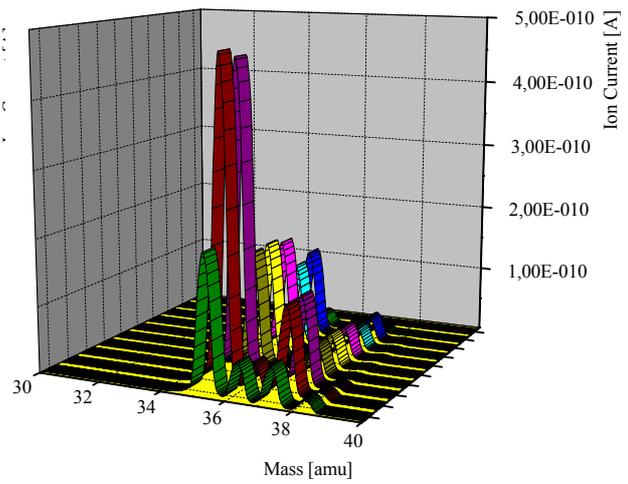
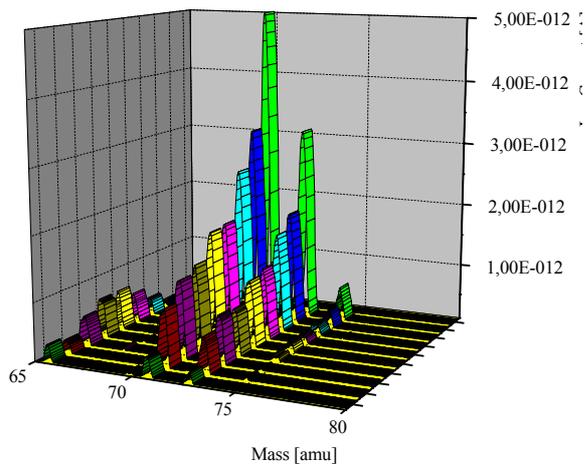
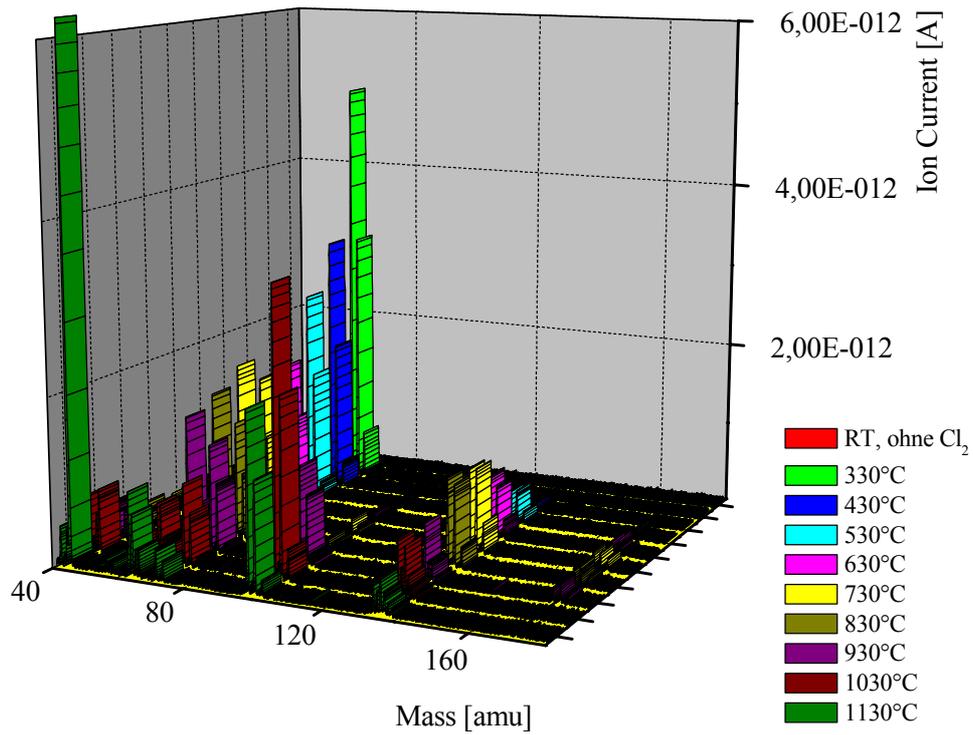


Abb. 104: Difluorsilanon durch Pyrolyse von  $\text{SiF}_4$

#### 4.3.6. Reaktionen von Chlor mit $\text{SiO}$ und $\text{Si}$

Auf Basis der Untersuchungen über die thermische Disproportionierung von  $\text{SiO}$  zu  $\text{Si}$  und  $\text{SiO}_2$ , wie dies in einer Versuchsreihe bereits vorgestellt wurde (s.S.96), war eine Umsetzung der entstehenden aktiven Silicium-Spezies in der Gasphase mit Chlor als Reaktionspartner angedacht. Chlor sollte dabei sowohl eine Reaktion mit dem thermisch gebildeten elementarem  $\text{Si}$  als auch mit den Siliciumoxiden unter Bildung von Dichlorsilylenen bzw. Silanonen eingehen. Diese Reaktionen wurden in Abhängigkeit der Ofentemperatur verfolgt. Wie aus Abbildung 105 ersichtlich, wird der Fragmentpeak von  $\text{Cl}_2$  ( $m/z = 70$ ) mit steigender Temperatur kleiner, während das Massensignal für  $m/z=35$  an Intensität zunimmt; dies deutet auf die homolytische Spaltung des  $\text{Cl}_2$ -Moleküls hin. Eine weitere Gruppe von Fragmentpeaks, die ebenfalls bei höheren Temperaturen an Intensität gewinnt, sind Fragmentionen des  $\text{SiCl}_4$ ; seine Bildung läuft bis ca.  $830^\circ\text{C}$  bevorzugt ab. Ab dieser Temperatur konkurriert die Bildung von  $\text{SiCl}_4$  mit der quantitativen Reaktion zu  $:\text{SiCl}_2$ , die ihr Optimum bekanntermaßen bei  $T \approx 1050^\circ\text{C}$  hat, bevor das Molekül durch die zu hohe thermische Energie wieder zerfällt. Ab einer Temperatur von  $\geq 1000^\circ\text{C}$  beginnt schließlich das  $\text{SiO}$ , monomer in die Gasphase überzugehen.



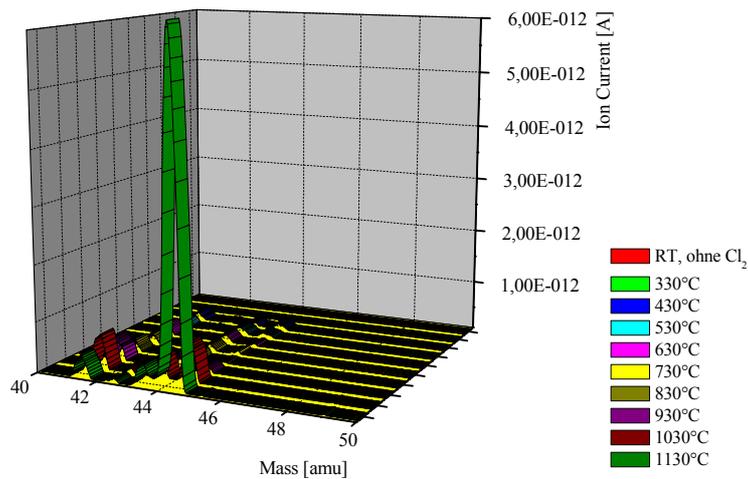


Abb. 105a-f: Spektren der Reaktion von SiO mit Cl<sub>2</sub>

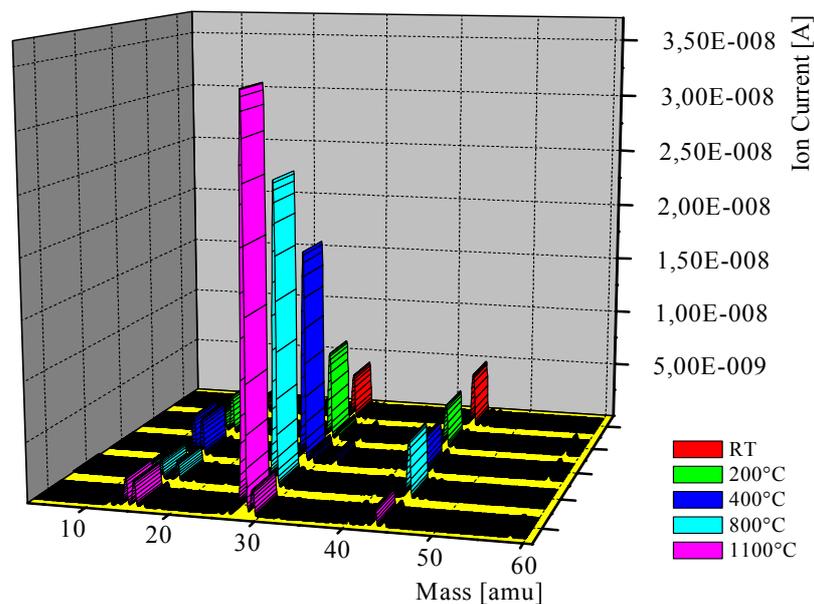
- Übersichtsspektrum

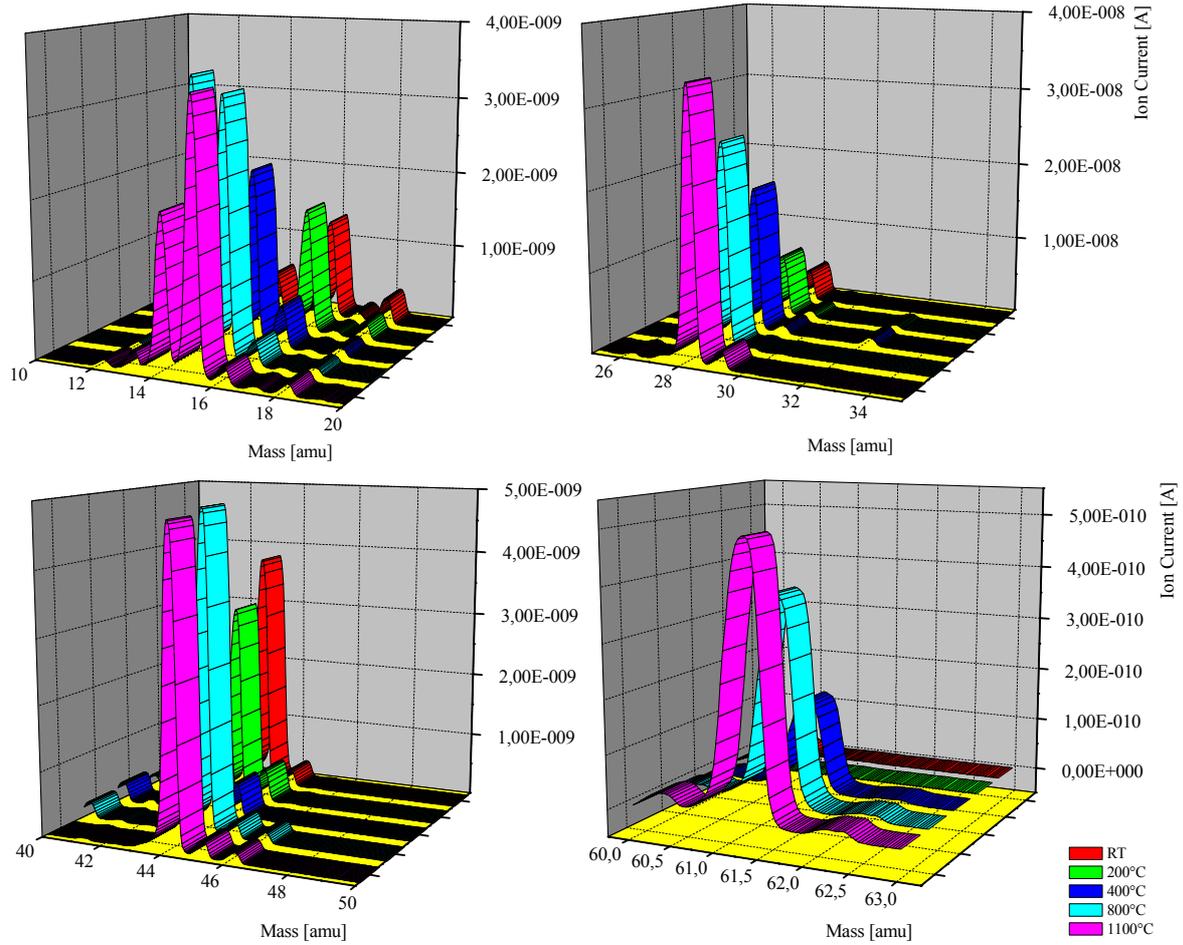
- Cl<sub>2</sub> [70]  
- SiCl<sub>4</sub> [178, 133, 98, 63]

- SiO [44]

- Cl [35]  
- SiCl<sub>2</sub> [98]

Für das verdampfte atomare Silicium wurde auch eine Oxidationsreaktion mit Ethylenoxid, analog der der Silylene, studiert. Die Messungen wurden mit steigendem Temperaturgradienten durchgeführt (Abb.106). Registriert werden hierbei im Massenspektrum einerseits die Zerfallsprodukte des Oxidationsmittels (EtO [44]) andererseits die Signale der Oxidationsprodukte SiO [44] und SiO<sub>2</sub> [60]. Weiterhin nimmt die Intensität des Massenpeaks  $m/z = 28$  zu höheren Temperaturen hin deutlich zu, was auf die Verdampfung von atomarem Si hinweist (s.S.97).





**Abb. 106a-c:** Spektren der Reaktion von Si mit EtO

- Übersichtsspektrum

- CH [13] und O [16]  
 - SiO [44]

- Si [28]  
 - SiO<sub>2</sub> [60]

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auf dem Gebiet reaktiver Siliciumspezies folgende apparative und experimentelle Forschungsergebnisse erzielt:

Zunächst wurde eine Hochtemperatur-Pyrolyse Anlage entworfen, die mit Hilfe von Hochvakuum-Bedingungen Verdünnungseffekte simuliert, um die in der Gasphase erzeugten Moleküle unter solchen Bedingungen zu studieren, bei denen sie keine Folgereaktionen mit weiteren Partnern eingehen können. Weiterhin wurde in die Apparatur ein Ofen integriert, der auf Grund der besonderen Wahl seiner Werkstoffe und seiner Bauform auch im Hochvakuum sehr hohe Temperaturen erreicht. Zur Analyse des erzeugten Molekularstrahls wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet, das mit einer EI-Quelle und einem SEV als Detektor ausgestattet ist.

Die Anlage wird durch folgende Parameter gekennzeichnet:

- Maximal erreichbarer Druck  $< 5 \cdot 10^{-9}$  mbar (über eine Öl-Diffusionspumpe und eine Turbo-Molekular-Pumpe)
- Maximale Ofentemperatur  $\approx 1200^\circ\text{C}$  bei  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar
- Massenspektrometer (Massenbereich: 0-300 *amu*; Empfindlichkeit:  $< 4 \cdot 10^{-14}$  mbar)

Die Anlage wurde im hiesigen Institut entworfen und in Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt im Haus gebaut. Die gesamte elektrische Verkabelung inkl. dem Entwurf der Schutz- und Kontrollmechanismen wurde von mir geplant und durchgeführt.

Während der Einarbeitungsphase wurden die diversen Parameter des Vakuumsystems und des Massenspektrometers bestimmt und seine Einstellungen anhand von Messungen mit Testsubstanzen experimentell optimiert. In dieser Phase wurden auch einige konstruktive Änderungen an der Apparatur vorgenommen, wie z. B. das Einlasssystem neu gestaltet und ein Blendensystem in Ofen installiert.

Während dieser technischen Einarbeitungsphase wurde unter zu Hilfenahme der Literatur nach geeigneten Precursoren gesucht, die durch Einwirkung von thermischer Energie infolge intramolekularer Umlagerungen und Abspaltungen definierter Abgangsgruppen Si=X-Doppelbindungen (X= O, S) ausbilden. Diese Moleküle werden als wichtige Intermediate bei vielen Gasphasen-Prozessen diskutiert. Somit sind Kenntnisse über ihre Bildung und ihr Reaktionsverhalten von Interesse für das Verständnis der jeweiligen Verfahren. Dies umsomehr, da ihre Existenz bis heute jedoch ausschließlich in Tieftemperatur Matrices

nachgewiesen werden konnte. Eine Darstellung im präparativen Maßstab erscheint zunächst ausgeschlossen, da sie auf Grund ihrer thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften extrem zu Folgereaktionen (Oligomerisierung, Insertionen, Additionen) neigen.

Wegen ihrer einfachen Struktur (zur Interpretation der Massenspektren hilfreich) und ihrer gut identifizierbaren Produkte wurden folgende Substanzen als Precursoren ausgewählt (Abb.107):

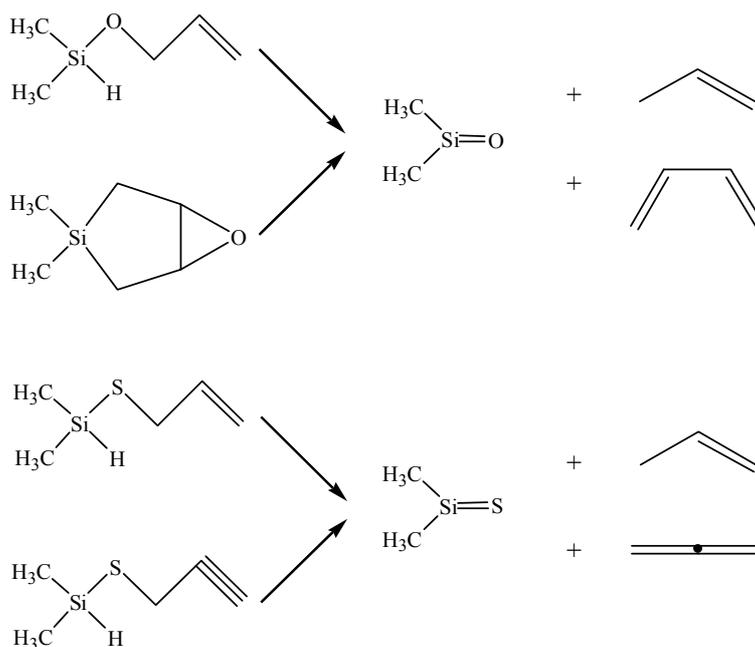


Abb. 107: Silanon und Silathion Precursoren

Nachdem diese Auswahl getroffen war, wurden die Precursoren synthetisiert. Zu ihrer Darstellung kamen verschiedene Synthese-Routen zur Anwendung. Es wurde ebenfalls Literatur gesichtet, in der die Erzeugung und Stabilisierung von Si=O-Bindungen in Lösung beschrieben wird; ein positiver Nachweis für Silanone in Lösung konnte jedoch nicht gefunden werden.

Parallel zu den Synthesen wurden quantenmechanische Berechnungen an den Produkten der Pyrolysereaktionen durchgeführt, um ihre Eigenschaften, wie z.B. die Orbitalenergien und ihre Strukturparameter, zu bestimmen. Die Ergebnisse sollten die Interpretation der spektroskopischen Untersuchungen (z.B. am PE-Spektrometer) unterstützen.

Im Anschluss an die synthetischen Arbeiten wurden Pyrolyse-Versuche durchgeführt. Diese wurden sowohl unter Verwendung der neu entwickelten Apparatur mit Hilfe des Massenspektrometers als analytischer Einheit einerseits als auch mit Hilfe des schon

vorhandenen PE-Spektrometers optimiert. Die Ergebnisse belegen die Leistungsfähigkeit der Anlage und der Kombination aus beiden Analysemethoden.

In der konkreten Durchführung wurden sowohl Si-O als auch Si-S Precursoren vermessen. Die thermischen Fragmentierungen der Si-O-Precursoren lieferten allerdings keine verwertbaren Ergebnisse, da im Vorfeld keine ausreichende Aufreinigung der Ausgangssubstanzen möglich war (präp. GC), die eine zur Massenspektrometrie nötige Produktreinheit gewährleistet. Durch Pyrolyse der Si-S Precursoren konnten jedoch die in den jeweiligen Spektren postulierten Produkte identifiziert werden. Sowohl in den Massenspektren als auch in den PE-Spektren war die Fragmentierung der Precursoren in der erwarteten Weise nachvollziehbar. Als Zerfallsprodukte wurden die ursprünglich eingesetzten organischen Abgangsgruppen (Propen, Allen) identifiziert. Der Nachweis der monomeren Silathione war nicht eindeutig; ihre Entstehung hingegen konnte durch die Existenz ihrer Dimere bewiesen werden (Abb.108).

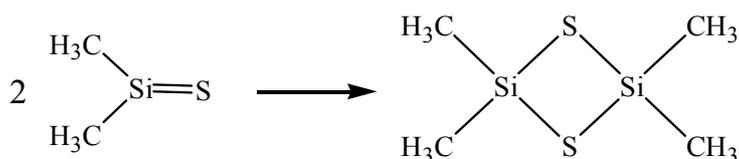


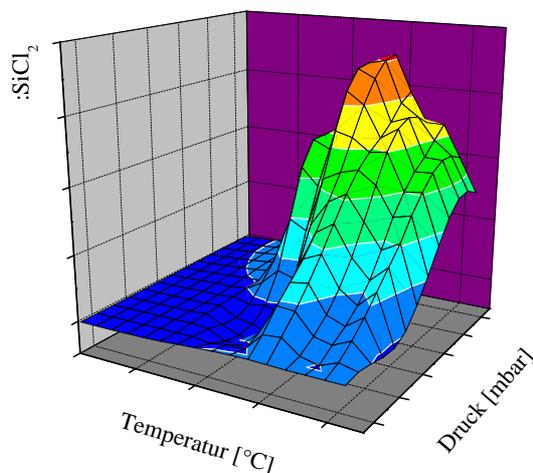
Abb. 108: Silathion und sein Dimeres

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Fragestellungen bearbeitet, die in anderen Teilprojekten unserer Arbeitsgruppe von essentiellm Interesse sind. Dabei wurden Lösungen zu Fragestellungen der direkten Si-C-Knüpfung und von Silylen-Reaktionen erarbeitet. Mit den dort gewonnenen Ergebnissen wurden Synthesebedingungen von Reaktionen, die aus patentrechtlichen Gründen hier nicht genannt werden können, optimiert und somit grundsätzlich verstanden.

Eine Versuchsreihe, die durchgeführt wurde, beschäftigte sich mit den Hochtemperaturreaktionen von  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiF}_4$ . Die flüchtigen Ausgangssubstanzen wurden im Pyrolyseofen bei ansteigenden Temperaturen mit pulverförmigem elementarem Silicium oder  $\text{SiO}$  umgesetzt. Dazu wurde zunächst das Verhalten der einzelnen Substanzen durch Aufnahme von Massenspektren unter verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen erfasst. Im Anschluss wurden die flüchtigen Chlor- und Fluorsilane unter Variation der Mengenverhältnisse und Reaktionstemperaturen mit den Feststoffen zur Reaktion gebracht.

Es konnte gezeigt werden, dass es zur Darstellung von  $:\text{SiCl}_2$  aus  $\text{SiCl}_4$  und Si ein Temperatur-Optimum gibt, welches bei ca.  $1050^\circ\text{C}$  liegt. In Verbindung mit einem

zunehmenden Reaktand-Gasstrom ( $\text{SiCl}_4$ ) wird die Bildung von Dichlorsilylen in der Gasphase als  $f_{(p,T)}$  graphisch wiedergegeben (Abb.109).



**Abb. 109:** Bildung von  $:\text{SiCl}_2$  in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (lineare Auftragung)

In einer weiteren Fragestellung wurden die Thermolyseeigenschaften von Si und SiO untersucht. Beide Feststoffe können ab einer Temperatur von ca.  $1000^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar atomar bzw. molekular in die Gasphase überführt werden. Dort reagieren sie mit Halogensilanen unter Bildung von Silylenen und Chlorsilanen. Weiterhin wurde eine Disproportionierung von SiO zu Silicium und  $\text{SiO}_2$  unter hohen Temperaturen beobachtet; konsequenterweise wird dabei Sauerstoff freigesetzt.

Eine quantitative Bildung von  $:\text{SiX}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$ ) konnte leider nicht verifiziert werden, da die Reaktionszone im Ofen hierfür keine ausreichende Durchmischung mit den pulvrigen Komponenten (Si, SiO) bietet, welche aus einem Schiffchen verdampft werden.

Weiterhin wurde versucht, die Produkte der Halogensilan-Pyrolyse mit Oxidationsmitteln wie Ethylenoxid zur Reaktion zu bringen. Die während dieser Experimente von uns erbrachten spektroskopischen Nachweise für die Bildung der erwarteten Silanone waren jedoch nicht eindeutig und müssen an anderer Stelle nochmals verifiziert werden. Es wurden weiterhin die schon aus vorherigen Versuchsreihen bekannten Moleküle SiO,  $\text{SiO}_2$  sowie die Fragmente der Halogensilane nachgewiesen. SiOCl konnte zweifelsfrei als neues Produkt detektiert werden.

Wenig zufrieden stellende Ergebnisse wurden auch für die Hydrolyse-Versuche mit  $\text{SiCl}_4$  /  $\text{SiF}_4$  und Wasser bei verschiedenen Temperaturen erzielt. Auch hier wurden keine neuen Produkte nachgewiesen.

Die Tatsache, dass in den Massenspektren der untersuchten Pyrolyse-Produktströme kurzlebige Moleküle wie z.B. Silanone oder Silanole nur unzureichend registriert werden können, wird dadurch erklärt, dass diese sehr instabilen Verbindungen durch Anregung mit

einer Elektronenenergie von 70eV in der Ionenquelle des Massenspektrometers vollständig fragmentiert werden. Zum Nachweis der unfragmentierten Ionen sollte deshalb zu methodischen Alternativen gegriffen werden, z.B. durch massenspektrometrische Untersuchungen bei niedriger Elektronenanregungsenergie.

Um die noch offenen Fragestellungen letztendlich doch noch erfolgreich beantworten zu können, sollte eine Reindarstellung der Silanon- und Silathion-Precursoren zu noch besseren Resultaten und Pyrolyseergebnissen führen. Generell ist es dazu jedoch zwingend notwendig, eine geeignete Aufreinigungsmethode zu finden, um die Precursoren in Reinheitsgraden zu erhalten, wie sie für massenspektrometrische Untersuchungen notwendig sind. Eine weitere Frage, die es zu beantworten gilt, ist die Eignung einer EI-Ionenquelle für den Nachweis instabiler Moleküle wie z.B. von Silanonen oder Silathionen. Erfolgsversprechender erscheint die Möglichkeit, die Pyrolyseprodukte durch Anwendung einer alternativen Art der Ionisierung (z.B. CI<sup>+</sup>) zu detektieren. Dies muss jedoch weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben, da dazu die vorhandene Pyrolyse MS-Apparatur mit erheblichem materiellem, finanziellem und zeitlichem Aufwand umgebaut werden muss.

- <sup>1</sup> A. F. Hollemann; N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, **1995**
- <sup>2</sup> E. G. Rochow; „Silicon“, *Comprehensive Inorg. Chem.*, **Band I**, **1973**, 1323-1467
- <sup>3</sup> I. Kalikhman, D. Kost, *Organometallics*, **19**, **2000**, 1927-1943
- <sup>4</sup> (a) S. Fukutani, Y. Uodome, N. Kunoishi und H. Jinno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, **1991**, 2328  
(b) J. R. Hartman, J. Famil-Ghirila, M. A. Ring und H. E. O'Neal, *Flame*, **68**, **1987**, 43
- <sup>5</sup> (a) J. M. Jasinski und S.M. Gates, *Acc. Chem. Res.*, **24**, **1991**, 9  
(b) J. M. Jasinski, B. S. Meyerson und B. A. Scott, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **38**, **1987**, 109  
(c) K. F. Jensen, *Adv. Chem. Ser.*, **22**, **1989**, 199
- <sup>6</sup> M. R. Zachariah, D. Chin, H. G. Semerjian und J. L. Katz, *Combust. Flame*, **78**, **1989**, 287
- <sup>7</sup> (a) D. R. Weyenberg, *Silicones-past, present and future*, in: E. R. Corey, J. Y. Corey und P. S. Gaspar (Eds.), *Silicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1988**, 285  
(b) M. G. Voronkov, V. P. Mileshevich und Yu. A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond*, Consultants Bureau, New York, **1987**
- <sup>8</sup> (a) G. Lukovsky, D. Tsu, R. Rudder und R. Markuns, *Thin Film Process II*, in: J. L. Vossen, W. Kern (Eds.), Academic, Boston, **1991**, 565  
(b) M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **74**, **1993**, 6538
- <sup>9</sup> V. A. Radtsig, *Khim. Fiz.*, **10**, **1991**, 1262; *C.A.* **115**: 240633
- <sup>10</sup> J. L. Turner und A. Dalgarno, *Astrophys. J.*, **213**, **1977**, 386
- <sup>11</sup> A. Sekiguchi et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, **2002**, 9565-9869
- <sup>12</sup> (a) L.El Gusel'nikov und N.S. Nametkin, *Chem. Rev.*, **79**, **1979**, 529  
(b) G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, **85**, **1985**, 419  
(c) A. G. Brook und K. M. Bains, *Adv. Organomet. Chem.*, **25**, **1986**, 1  
(d) R. West, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, **1987**, 1201  
(e) G. Raabe und J. Michl, in *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Part 2*, (Eds. S. Patai & Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, 1015  
(f) J. Barrau, J. Escudié und J. Satgé, *Chem. Rev.*, **90**, **1990**, 283  
(g) T. Tsumuraya, S.A. Batcheller und S Masmune, *Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, **1991**, 902
- <sup>13</sup> R. west, M. J. Fink und J. Michl, *Science*, **214**, **1981**, 1314
- <sup>14</sup> (a) A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst und R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1981**, 191  
(b) B. Solouki, H. Bock, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, **1981**, 427-444
- <sup>15</sup> (a) N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, **1985**, 1053  
(b) N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 591  
(c) M. Hesse und U. Klingebiel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, **1986**, 649  
(d) Review über Synthese und Reaktionen der Iminosilane und verwandter Verbindungen: I. Hemme und U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, **1996**, 159
- <sup>16</sup> (a) C. N. Smith und F. Bickelhaupt, *Organometallics*, **3**, **1987**, 1156  
(b) H. M. M. Bastiaans und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **405**, **1991**, 183  
(c) M. Dries, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, **1991**, 102
- <sup>17</sup> (a) H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **460**, **1980**, 37  
(b) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.*, **65**, **1980**, 115
- <sup>18</sup> C. A. Arrington, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, **1983**, 6176
- <sup>19</sup> (a) H. Suzuki, S. Nagase, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 11578  
(b) H. Suzuki, N. Tokitoh, S. Nagase und R. Ogazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, **1998**, 11096
- <sup>20</sup> N. Tokitoh, R. Okazaki, *The 12<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry*, Sendai, Japan, **1999**, Abstract 4A-23
- <sup>21</sup> (a) P. Araya, R. Corriu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, **1989**, 1016  
(b) J. Belzner, I. Heiko, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.*, **129**, **1996**, 125
- <sup>22</sup> R. Koppe, H. Schnöckel, *Z. Aorg. Allg. Chem.*, **607**, **1992**, 41
- <sup>23</sup> R. Okazaki, N. Tokitoh, *Acc. Chem. Res.*, **33**, **2000**, 625
- <sup>24</sup> R. Whithnall, L. Andrews, *J. Phys. Chem.*, **92**, **1989**, 594
- <sup>25</sup> M.E. Alikhani und B. Silvi, *J. Comp. Chem.*, **19**, **1998**, 1205
- <sup>26</sup> R. J. Glinski, J. L. Dole, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, **1985**, 5891
- <sup>27</sup> S. Bailleux, A. Walters, *J. Chem. Phys.*, **101**, **1994**, 2729
- <sup>28</sup> M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Bull.*, **47**, **1998**, 795
- <sup>29</sup> T. Kudo und S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, **1985**, 2589-2595
- <sup>30</sup> T. Kudo und S. Nagase, *J. Phys. Chem.*, **88**, **1984**, 2833
- <sup>31</sup> V. N. Khabashesku, O. M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.*, **566**, **1998**, 45

- <sup>32</sup> J. Kapp, M. Remko und P.v.R. Schleyer, *J. Am Chem. Soc.*, **118**, **1996**, 5745
- <sup>33</sup> M. Kinumra und S. Nagase, *Chem. Lett.*, **2001**, 1098
- <sup>34</sup> T. Kudo und S. Nagase, *Organometallics*, **5**, **1986**, 1207
- <sup>35</sup> V. N. Khabashesku, Z. A. Kerzina, K. N. Kudin und O.M. Nefedov, *J. Organomet. Chem.*, **566**, **1998**, 45
- <sup>36</sup> B. Ma, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **101**, **1994**, 2734
- <sup>37</sup> P.P Gaspar, G. S. Hammond in: R. A. Moss, M. Jones Jr. (Eds.), *Carbenes*, Vol. II, Wiley, New York, **1975**, pp. 207-362
- <sup>38</sup> A. Sekiguchi und T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, **2003**, 4962-4963
- <sup>39</sup> (a) S.K. Shin, W. A. Goddard III und J.L. Beauchamp, *J. Chem. Phys.*, **93**, **1990**, 4986  
(b) S.K. Shin, W. A. Goddard III und J.L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.*, **94**, **1990**, 6963
- <sup>40</sup> A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow und M Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, **1992**, 5330
- <sup>41</sup> M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner und N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, **1994**, 2691
- <sup>42</sup> R. West und M.Denk, *Pure Appl. Chem.*, **68**, **1996**, 785
- <sup>43</sup> C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig und H. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, **1996**, 2023
- <sup>44</sup> G. Chung, M. S. Gordon, *Organometallics*, **18**, **1999**, 4881
- <sup>45</sup> B. Gerhus, M. F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese und D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1996**, 11931
- <sup>46</sup> (a) P. Jutzi, D. Kanne und C. Krüger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, **1986**, 164  
(b) P. Jutzi, U. Holtmann, D. Kanne, C. Krüger, R. Blom, R. Gleiter und I. Hyla-Krispin, *Chem. Ber.*, **122**, **1989**, 1629  
(c) P. Jutzi in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials* (Eds. N. Auner und J. Weis), VCH, Weinheim, **1994**, 87  
(d) P. Jutzi, D. Eikenberg, B. Neumann und H. G. Stammer, *Organometallics*, **15**, **1998**, 3659  
(e) M. Tacke, C. H. Klein, D. J. Stafkens, A. Oskam, P. Jutzi und E. A. Bunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, **1993**, 865
- <sup>47</sup> M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto und C. Kabuto, *J. Am Chem. Soc.*, **121**, **1999**, 9722-9723
- <sup>48</sup> M. Friesen, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, **1999**, 1097
- <sup>49</sup> B. C. Weber, P. S. Hessinger; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1954**, **37**, 267-272
- <sup>50</sup> H. N. Potter; *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **1907**, **12**, 191-214
- <sup>51</sup> K. F. Bonhoeffer; *Z. Physik. Chem.*, **1928**, **131**, 363-365
- <sup>52</sup> (a) H. König; *Optik*, **1948**, **3**, 19-28  
(b) G. Grube, H. Speidel; *Z. Elektrochem.*, **1949**, **53**, 339-340
- <sup>53</sup> Produktspezifikation der Beijing Jubo Photoelectric Technology Co., Ltd. / China
- <sup>54</sup> R. Ahlrichs, C. Erhard; *Chem. Unserer Zeit*, **1985**, **19**, 120
- <sup>55</sup> M. Friesen, H. Schnöckel; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, **625**, 1079-1100
- <sup>56</sup> J. Pacansky, H. Hermann; *J. Chem. Phys.*, **1978**, **69**, 963
- <sup>57</sup> G. Haß, N. W. Scott; *J. Opt. Soc. Am.*; **1949**, **39**, 179-184
- <sup>58</sup> W. Weltner Jr., P. N. Walsh, C. L. Angell, *J. Chem. Phys.*, **40**, **1964**, 1299
- <sup>59</sup> (a) C. A. Arrington, R. West und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, **1983**, 6176  
(b) M. J. Almond, *Proceedings of the 2nd Int. Conference on Low Temperature Chemistry, Kansas City, Aug. 1996*, 117
- <sup>60</sup> R. Winthnall und L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, **1986**, 8118
- <sup>61</sup> N. Tokitoh, R. Okazaki, in *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Vol. 2*, (Eds. Y. Apeloig & Z. Rappoport), Wiley, New York, **1998**, 1063 ff.
- <sup>62</sup> (a) P. Gaspar und R. West, in *The Chemistry of Organosilicon Compounds, Vol. 2*, (Eds. Y. Apeloig & Z. Rappoport), Wiley, New York, **1998**, 6463 ff.  
(b) E.A. Chernyshev, N.G. Komalenkova und V.G. Bykovchenko, *Russ. Chem. Bull.*, **47**, **1998**, 1029-1036
- <sup>63</sup> V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *J. Organomet. Chem.*, **595**, **2000**, 248
- <sup>64</sup> (a) H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **460**, **1980**, 37  
(b) H. Schnöckel, *Mol. Struct.*, **65**, **1980**, 115
- <sup>65</sup> M. Friesen, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, **1999**, 1097
- <sup>66</sup> (a) W. Weltner, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, **1977**, 416  
(b) J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.*, **82**, **1985**, 3542  
(c) J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.*, **77**, **1982**, 1617  
(d) J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.*, **77**, **1982**, 1626
- <sup>67</sup> G. Maier in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials* Vol. III (Eds. N. Auner und J. Weis), VCH, Weinheim, **1998**, 31
- <sup>68</sup> G. Meier, *Inst. f. Org. Chem. J. Liebig Universität, Giessen*, pers. Korrespondenz
- <sup>69</sup> S Bailleux, J.-L. Destombes, *J. Chem. Phys.*, **101**, **1994**, 2729
- <sup>70</sup> N. Goldber, S. Odgen, J.P Cannady, R. Becerra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, **2003**, 5371

- <sup>71</sup> J. J. Thomson, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, **15**, **1910**, 465-471
- <sup>72</sup> F. W. Aston, *Philosophical Magazine*, **39**, **1920**, 611-625
- <sup>73</sup> (a) W. Paul und H. Steinwedel, *Z. Naturforschung*, **80**, **1953**, 448  
(b) W. Paul, H. P. Reinhard und U. v. Zahn, *Z. Physik*, **152**, **1958**, 143  
(c) P. Dawson, *Quadrupole Mass Spectrometry*, Elsevier, Amsterdam, **1976**
- <sup>74</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Massspectrometry of organic compounds*, Holden-Day, San Francisco, **1967**
- <sup>75</sup> (a) H. S. W. Massey, und E. H. S. Burhop: *Electronic and Ionic Impact Phenomena Vol. 1*, University Press Oxford, **1969**  
(b) R. I. Reed: *Ion Production by Electron Impact*, Academic Press, London, **1962**
- <sup>76</sup> (a) H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, Wiley-VCH, Weinheim, **4. Auflage**, **1998**  
(b) R. G. Cooks, J. H. Beynon, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, **1973**
- <sup>77</sup> (a) W. M. Brubaker, *14<sup>th</sup> National Vacuum Symposium*, American Vacuum Society, **1967**, 23  
(b) Fachbericht Balzers BG 800 003 PD, "Das Funktionsprinzip des *Quadrupol-Massenspektrometers*", **1990**
- <sup>78</sup> D. R. Denison, *J. Vac Technol.*, **8**, **1971**, 266
- <sup>79</sup> P. E. Miller und M. B. Denton, *J. Chem. Education*, **63**, **1986**, 617
- <sup>80</sup> J. Meixner und F. W. Schäfke, *Die Grundlagen der Mathematischen Wissenschaften Bd. LXXI: Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen*, Springer-Verlag, Berlin, **1954**
- <sup>81</sup> D. W. McLachlan, „*Theory and Applications of Mathieu Functions*“, Clarendon: Oxford, **1947**
- <sup>82</sup> M. Kremer, *Diplomarbeit*, **1986**, Universität Frankfurt am Main
- <sup>83</sup> (a) S. Bain und T. Barton, *Organometallics*, **7**, **1988**, 528  
(b) M. Massol, J. Barrau, J. Satge und B. Bouyssieres, *J. Organomet. Chem.*, **80**, **1974**, 47  
(c) F. Braun, L. Willner, M. Hess und R. Kosfeld, *J. Organomet. Chem.*, **332**, **1987**, 63
- <sup>84</sup> (a) A. Chrostowska, S. Joantéguy, G. Pfister-Guillouzo, J.-L. Ripoll und V. Lefèvre, *Organometallics*, **18**, **1999**, 4795  
(b) V. Lefèvre und J.-L. Ripoll, *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, **120&121**, **1997**, 371
- <sup>85</sup> (a) Wurtz in: G. Brauer, *Handb. d. Präp. Anorg. Chemie*, Enke Verlag, Stuttgart, **1954**, 441  
(b) P.-J. Um und D. G. Drucekhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **23**, **1998**, 5605  
(c) A. Chrostowska, S. Joantéguy, G. Pfister-Guillouzo, J.-L. Ripoll und V. Lefèvre, *Organometallics*, **18**, **1999**, 4795  
(d) V. Lefèvre, Y. Dat und J. L. Ripoll, *Tetrahedron Lett.*, **37**, **1996**, 7017
- <sup>86</sup> (a) Valette et al., *A. Ann. Chim. (Paris)*, **3**, **1948**, 644  
(b) G. Manuel, P. Mazerolles und J.-C. Florence, *J. Organomet. Chem.*, **30**, **1971**, 5  
(c) G. Manuel und G. Bertrand und F. El Anba, *Organometallics*, **2**, **1983**, 391  
(d) I. Davidson, A. Fenton, G. Manuel und G. Bertrand, *Organometallics*, **4**, **1985**, 1324  
(e) D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer und L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, **5**, **1968**, 1975  
(f) G. Manuel, P. Mazerolles und M. Lesbre und J. P. Pradel, *J. Organomet. Chem.*, **61**, **1973**, 147
- <sup>87</sup> (a) D. A. Barr und R. N. Hazeldine, *J. Chem. Soc.*, **1**, **1957**, 30  
(b) H. Beckers, H. Bürger, P. Bursch und I. Ruppert, *J. Organomet. Chem.*, **316**, **1986**, 41
- <sup>88</sup> K. P. Steele, W. P. Weber, *Org. Mass. Spec.*, **17**, **1982**, 222
- <sup>89</sup> G. Pfister-Guillouzo, V. Lefèvre, J.-L. Ripoll, *Organometallics*, **18**, **1999**, 4795
- <sup>90</sup> W. E. Schklower, Y. T. Struschkow, L. E. Gusel'nikov, W. W. Wolkowa und W.G. Awakyan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **501**, **1983**, 153
- <sup>91</sup> G. Pfister-Guillouzo, V. Lefèvre und J.-L. Ripoll, *Organometallics*, **18**, **1999**, 4795-4799
- <sup>92</sup> N. Auner, Wacker Chemie GmbH, DOW Corning, *Patent DE10217124*, **2003**
- <sup>93</sup> J. B. Ezell, J. L. Margrave, P. L. Timms, *Adv. in High Temperature Chemistry*, **1**, **1967**, 219-238
- <sup>94</sup> N. Auner, *E&M Jahresmagazin*, **2002**, 40-46
- <sup>95</sup> G. Tamme (Wacker Chemie), „*Silicium und Kupferoxid bei der Siliconherstellung – eine gefährliche Mischung*“, *Silicon for the industry*, **2000**, Tromsø, Norwegen
- <sup>96</sup> H. Hiromu, T. Okasaki, *J. Chem Eng. Jap.*, **15**, **1982**, 318-320
- <sup>97</sup> G. C. Akerlof, US 2728723 19551227, **1955**, Secy. Of the Navy
- <sup>98</sup> S. Gordon, W. Mulac, P. Nangia, *J. Phys. Chem.*, **75**, **1971**, 1087-2093
- <sup>99</sup> CD Roempp Chemielexikon, V1.9
- <sup>100</sup> E. G. Rochow, *Silicon & Silicones*, Springer Verlag Berlin-Heidelberg, **1987**
- <sup>101</sup> K. M. Lewis, D. McLeod, B. Kanner, T.C. **1993**, *Catalyzed Direct Reactions of Silicon*, eds. K. M. Lewis & D. G. Rethwish, **Chapter 16**, 412 ff., Elsevier, Amsterdam
- <sup>102</sup> L. Lorey, G. Roewer, *Silicon Chemistry*, **1**, **2002**, 299-308
- <sup>103</sup> Diplomarbeiten J. Elsner, A. Frost, J.-W. Goethe Universität, Frankfurt / Main, **1999**
- <sup>104</sup> P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, VCH
- <sup>105</sup> Diplomarbeit J. Elsner, J.-W. Goethe Universität, Frankfurt / Main, **1999**

- 
- <sup>106</sup>K. Kimura, S. Katsuma, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. IwakaM; *Handbook of He(I) Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, **1981**, Halsted Press, New York
- <sup>107</sup>H. Bock; *Angew. Chem.*, **1977**, 89, 631-655
- <sup>108</sup>M. Farber, R. D. Srivastava, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 74, **1978**, 1084
- <sup>109</sup>Ming-Der Su, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **2002**, 12335-12342



## **Publikationen**

Die Ergebnisse dieser und ihrer weiterführenden Arbeiten wurden unter anderem in den folgenden Titeln veröffentlicht:

Posterbeiträge während der European Silicon Days, München, 2001 und 2003

Patente: WO03087107 Method for producing halosilanes by impinging microwave energy

DE10222728 Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Typs  $X_nSiH_{4-n}$

DE10227041 Verfahren zur Herstellung von Halosilanen

DE10217124 Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen

N. Auner, *DB Research, DB Research Notes (deutsch)*, 11, **30. April 2004**

N. Auner, *DB Research, DB Research Notes (englisch)*, 11, **5. Mai 2004**



## DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit „*Gasphasen-Erzeugung und Reaktionen hochreaktiver Silicium-Fragmente*“ wurde in der Zeit von Januar 2000 bis Juli 2003 im Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Norbert Auner angefertigt.

Ich danke an dieser Stelle Herrn Prof. Auner für die interessante Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und beständige Unterstützung, insbesondere für die Bereitstellung der Arbeitsgeräte.

Außerdem gilt mein Dank:

- Herrn Dr. B. Solouki und Herrn A. Frost, die bei der Planung der Apparatur stets involviert waren und für die anregenden Diskussionen
- Herrn R. Petersen, Herrn K. Müller und dem ganzen Team der mechanischen Werkstatt, die stets bemüht waren, meine nicht immer simplen Vorstellungen best möglich zu realisieren
- Herrn Glasinstrumentenmachermeister K.-H. Balzar für die Anfertigung diverser Apparaturen und die Bereitstellung der zahlreichen Fachliteratur
- Herrn G. Tsantes für die durch ihn gestellte Software
- Herrn Dr. A. Fester und Dr. L. Fink, die mir stets hilfreich zur Seite standen, falls ein Problem mit einem Computer oder dem Netzwerk meinen Wissensstand überforderte

Die stete Hilfsbereitschaft von Dr. T. Müller sowie aller übrigen Mitglieder des Arbeitskreises und die gute Zusammenarbeit mit ihnen sei ebenfalls hervorgehoben.

Finanzielle Mittel wurden freundlicherweise von der DFG, der Dow Corning Corporation und der WACKER CHEMIE GmbH zur Verfügung gestellt.

Schließlich möchte ich auch meinen Eltern und allen Freunden für ihre breite Unterstützung und ihre Geduld mit mir während des gesamten Studiums danken.



## Lebenslauf

20/09/1973	Geboren in Frankfurt / Main – Höchst
1980 – 1984	Grundschule in Bad Soden a. Ts. / Altenhain
1984 – 1993	Bischof-Neumann Schule Königstein / Ts.
Juni 1993	Abitur (BNS-Königstein)
1993 – 1994	Wehrdienst bei 3./FschJgBtl 251 in Calw
1994 – 1999	Studium Diplom Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt / Main
März 1999 – September 1999	Diplomarbeit im Inst. für Anorg. Chemie der J.-W. Goethe Universität, Frankfurt / Main, Arbeitskreis Prof. Auner mit dem Thema: <i>Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von SiO Systemen</i>
1/01/2000	Beginn der Promotion im Arbeitskreis von Prof. Auner
27/08/2004	Disputation



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe  
und nur mit den angegebenen Mitteln erstellt zu haben.

Frankfurt am Main, den 28. August 2004