

Matrix-Isolation sowie IR-spektroskopische und  
quantenchemische Untersuchung von  
molekularen Fluoriden erzeugt aus  
IR-laserverdampftem Mangan, Palladium,  
Kupfer, Silber, Gold und elementarem Fluor

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Felix Brosi  
aus Heidelberg

2016

Diese Arbeit wurde von Mai 2011 bis Februar 2016 unter der Leitung von Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg und am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel

2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Lentz

Disputation am 01.04.2016

Meinen Eltern

## Danksagung

Mein Dank gilt zunächst Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit, die ausgesprochen gute Betreuung und die Hilfe bei sämtlichen Problemen im Labor als auch bei den quantenchemischen Rechnungen.

Prof. Dr. Dieter Lentz danke ich für die freundliche Aufnahme an der Freien Universität Berlin und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. habil. Helmut Beckers möchte ich für unzählige wertvolle Ratschläge im Labor, die große Hilfe bei der Anfertigung meiner Publikationen und die vielen lockeren Sprüche danken.

Der gesamten AG Hasenstab-Riedel, insbesondere Dr. Heike Haller, Dr. Alexander Higelin, Dr. Tobias Schlöder, Dr. Thomas Vent-Schmidt und Thomas Drews danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Knut Willmann, Benjamin Freyh, Alexei Schmidt und Stefanie Kieninger danke ich für ihre Mitarbeit an meinen Projekten im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten.

Frenio Redeker danke ich für die Anfertigung und freundliche Überlassung von Abbildung 1.

An der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg möchte ich danken:

Dr. Martin Lichtenthaler, Dr. Hannes Böhrer, Dr. Elias Frei, Dr. Franziska Scholz, Dr. Anne Kraft, Dr. Julia Schäfer, Dr. Dominic Kaase, Dr. Timo Huxel, Dr. Aurélien Forget, Dr. Jonathan Wurth, Dr. Maximilian Vielhauer, Pradeep Wyss, Dr. Jon Christensen, Brigitte Jörger, Vera Brucksch, Winfried Weber, Dr. Thilo Ludwig, Markus Melder, Christian Roll, Reinhard Tomm, Richard Stork, Arnim Otto, Johann Rinderspacher.

An der Freien Universität Berlin danke ich:

Juliane Krüger, Darina Heinrich, Dr. Stephanie Fritz, Dr. Christoph Bentz, Christian Wende, Carsten Lüdtke, Gene Senges, Martin Wozniak, Philip Schweighöfer, Dr. Igor Linder, Dr. Karol Nowosinski, Mateusz Jastak, Daniela Doppelstein, Hans-Peter Böttcher.

Beim Fonds der Chemischen Industrie möchte ich mich für ein zweijähriges Doktorandenstipendium und beim Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein zweimonatiges Doktorandenstipendium bedanken.

Meiner Familie danke ich für ihre kontinuierliche Unterstützung während der Doktorarbeit.

Zu guter Letzt danke ich Laura Burk für die wundervolle gemeinsame Zeit und ihre grenzenlose Unterstützung über die vergangenen Jahre.

## Inhaltsverzeichnis

Stand der Forschung und Zielsetzung .....	1
Manganfluoride .....	2
Palladiumfluoride .....	3
Münzmetallfluoride .....	4
Fluor als Matrixgas.....	5
Polyfluoride.....	5
Methoden.....	6
IR-Laserablation von Metallen und Metallfluoriden .....	6
Matrixisolation.....	7
IR-Spektroskopie.....	9
Quantenchemische Rechnungen.....	10
Ergebnisse und Diskussion .....	11
Manganfluoride .....	11
Palladiumfluoride .....	12
Münzmetallfluoride .....	12
Fluor als Matrixgas.....	15
Polyfluoride.....	15
Zusammenfassung.....	17
Abstract .....	18
Literaturverzeichnis.....	19
Publikationsliste .....	26

## Abkürzungsverzeichnis

CCSD(T)	Coupled cluster mit Einfach-, Zweifach- und störungstheoretischer Dreifachanregung ( <i>coupled cluster with single, double and perturbative triple excitations</i> )
CE	„Coulomb-Explosion“
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLaTGS	Deuteriertes L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FIR	Fernes Infrarot
GED	Gasphasen-Elektronen-Beugung ( <i>gas phase electron diffraction</i> )
IR	Infrarot
MCPF	Modifiziertes Funktional der gekoppelten Paare ( <i>modified coupled-pair functional</i> )
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid ( <i>mercury cadmium telluride</i> )
MIR	Mittleres Infrarot
PE	Polyethylen
PH	Plasma-Heizen
UV	Ultraviolett
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

## Stand der Forschung und Zielsetzung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese von molekularen binären Fluoriden der Metalle Mangan und Palladium, sowie der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold durch Kombination der Methoden der IR-Laserablation von Metallen oder Metallfluoriden und der Matrixisolation, sowie deren Charakterisierung durch IR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen.

Die Matrixisolationstechnik hat sich seit ihrer Erfindung durch *Pimentel* im Jahre 1954<sup>[1]</sup> zur Untersuchung von molekularen, labilen Spezies bewährt. Dies geschieht durch Ausfrieren der Zielverbindungen in einem großen Überschuss eines Matrixgases auf einem Kaltfenster in einer Hochvakuumkammer. Besonders geeignet ist Ne als Matrixgas, da es aufgrund seiner sehr geringen Polarisierbarkeit geringstmögliche Wechselwirkungen mit den isolierten Spezies eingeht. Als Reaktionspartner zusätzlich eingesetzte Gase, wie das in dieser Arbeit häufig verwendete Fluor, werden üblicherweise in Konzentrationen im niedrigen einstelligen Prozentbereich genutzt. Die Verwendung von reinem Fluor, sowohl als Matrix- als auch als Reaktivgas sollte darüber hinaus die Bildung höherer Fluoride begünstigen.

Mit der Wahl von Mangan und den Edelmetallen Palladium, Kupfer, Silber und Gold sollen offensichtliche Lücken auf dem Gebiet der molekularen binären Metallfluoride geschlossen werden. Während Mn in seinen Oxiden die höchste Oxidationsstufe von +VII (z. B. in  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ <sup>[2]</sup>) erreicht, ist bis heute kein höheres Manganfluorid als  $\text{MnF}_4$  bekannt.<sup>[3]</sup> Die höchsten experimentell nachgewiesenen Fluoride der benachbarten 3d-Metalle Eisen und Chrom sind  $\text{FeF}_4$  bzw.  $\text{CrF}_5$ .<sup>[4,5]</sup> Das schwerere Homologe Technetium bildet  $\text{TcF}_6$ .<sup>[6]</sup> Sein Heptafluorid  $\text{TcF}_7$  ist laut quantenchemischen Rechnungen stabil,<sup>[7]</sup> wurde bislang aber noch nicht experimentell nachgewiesen. Das höchste Fluorid der Gruppe stellt das gut bekannte Heptafluorid des Rheniums,  $\text{ReF}_7$ , dar.<sup>[8]</sup> Über die Existenz von Manganpentafluorid wurde bislang nur spekuliert.<sup>[9]</sup> Verifizierte experimentelle Daten oder quantenchemische Rechnungen zu den höheren Fluoriden des Mangans ( $\text{MnF}_x$ ,  $x > 4$ ) sind nicht bekannt.

Von  $\text{ReF}_7$  abgesehen sind die höchsten Übergangsmetallfluoride Hexafluoride.<sup>[10]</sup> Bislang konnten neun Hexafluoride der Übergangsmetalle experimentell zweifelsfrei nachgewiesen werden:  $\text{WF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$ ,  $\text{OsF}_6$ ,  $\text{IrF}_6$  und  $\text{PtF}_6$  in der Reihe der 5d-Metalle und  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{TcF}_6$ ,  $\text{RuF}_6$  und  $\text{RhF}_6$  bei den 4d-Metallen. Das Fehlen von  $\text{PdF}_6$  bei Letzteren überrascht. Im Jahre 1982 wurde über eine Reaktion von Pd-Pulver und mittels elektrischer Entladung erzeugter Fluoratome berichtet.<sup>[11,12]</sup> Die Autoren machten die erfolgreiche Synthese von  $\text{PdF}_6$  am Auftreten einer

IR-Bande bei  $711\text{ cm}^{-1}$  fest, die sie der asymmetrischen  $\text{PdF}_6$ -Streckschwingung zuordneten. Von diesem Bericht abgesehen gibt es keine experimentellen Daten zu molekularen Palladiumfluoriden.

Bereits drei Jahre nach der erstmaligen Darstellung von elementarem Fluor berichtete dessen Entdecker *Moissan* im Jahre 1889 über die Reaktion von Fluor mit Gold.<sup>[13]</sup> Nach dieser frühen Synthese von  $\text{AuF}_3$  konnte die Bandbreite der bekannten Goldfluoride um  $\text{AuF}$  und  $\text{AuF}_5$  erweitert werden, offenschalige binäre Goldfluoride  $\text{AuF}_n$  ( $n = 2, 4, \dots$ ) sind jedoch noch nicht bekannt. Die molekularen Fluoride der leichteren Münzmetalle Kupfer und Silber sind ebenfalls noch wenig erforscht.

Der Stand der Forschung zu den binären Fluoriden von Mangan, Palladium und den Münzmetallen sowie in den Bereichen der für diese Arbeit relevanten Verwendung von Fluor als Matrixgas und der Polyfluoride wird im Folgenden kurz dargestellt.

### Manganfluoride

Das kleinste Manganfluorid,  $\text{MnF}$ , ist eine bislang nur in der Gasphase oder in festem Argon isoliert nachgewiesene Spezies. Sie ist aufgrund der ungewöhnlich hohen Multiplizität ihres  $7\Sigma^+$ -Grundzustands interessant und wurde intensiv sowohl quantenchemisch,<sup>[14]</sup> als auch experimentell mittels Massenspektrometrie,<sup>[15]</sup> Mikrowellen-,<sup>[16,17,18]</sup> Matrix-IR-<sup>[19]</sup> und ESR-Spektroskopie<sup>[20]</sup> untersucht. Die kommerziell erhältlichen Fluoride  $\text{MnF}_2$  und  $\text{MnF}_3$  wurden im Detail sowohl im Festkörper, als auch in der Gasphase insbesondere im Hinblick auf eine Jahn-Teller-Verzerrung<sup>[20,21,22]</sup> mittels GED,<sup>[23,24]</sup> Röntgenbeugung,<sup>[25,26]</sup> Neutronenstreuung,<sup>[27]</sup> Schwingungsspektroskopie<sup>[28,29,30]</sup> und Massenspektrometrie<sup>[15,31]</sup> untersucht. Kristallines  $\text{MnF}_2$  und  $\text{MnF}_3$  wurden mittels einer Knudsen-Zelle verdampft und anschließend als molekulare Verbindungen in festem Argon oder Neon abgeschieden.<sup>[28,29]</sup> Ein anderer Ansatz zur Erzeugung matrixisolierter Manganfluoride ist die thermische Erzeugung von Manganatomen und deren Umsetzung mit elementarem  $\text{F}_2$ . Auf diesem Wege wurden  $\text{MnF}$ ,  $\text{MnF}_2$  und  $\text{MnF}_3$  gebildet. Eine zusätzlich beobachtete IR-Bande bei  $768,7\text{ cm}^{-1}$  in festem Ar wurde vorläufig einem „fluorreicherem Molekül als  $\text{MnF}_3$ “ zugeordnet.<sup>[19]</sup>  $\text{MnF}_4$  wurde zuerst im Jahre 1961 synthetisiert<sup>[3]</sup> und später in der ersten chemischen Synthese von elementarem Fluor verwendet.<sup>[32]</sup> Es wurde im Festkörper mittels Röntgenbeugung,<sup>[33]</sup> Schwingungsspektroskopie<sup>[30,34]</sup> und Messung der magnetischen Suszeptibilität untersucht.<sup>[3,35]</sup> Da es sich beim thermischen Verdampfen zu  $\text{MnF}_3$  und  $\text{F}_2$  zersetzt,<sup>[36]</sup> ist die

Untersuchung von molekularem  $\text{MnF}_4$  anspruchsvoll. Das Produkt der Umsetzung von festem  $\text{MnF}_3$  mit  $\text{TbF}_4$  bei 700 K zeigte isoliert in festem Ar eine IR-Bande im Bereich einer Mn-F-Streckschwingung bei  $794,5 \text{ cm}^{-1}$ , sowie zwei schwächere Banden bei  $176,6 \text{ cm}^{-1}$  und  $172,9 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Spektrum wurde dem molekularen  $\text{MnF}_4$  zugeordnet.<sup>[31]</sup> Aus dem Auftreten von nur einer Mn-F-Streckschwingung schlossen die Autoren auf eine tetraedrische Struktur von  $\text{MnF}_4$ . Diese Schlussfolgerung steht im Widerspruch zu der für eine  $d^3$ -Elektronenkonfiguration im tetraedrischen Ligandenfeld zu erwartenden Jahn-Teller-Verzerrung.

### Palladiumfluoride

Experimentelle Daten zu PdF sind nicht bekannt. PdF<sub>2</sub> liegt als Festkörper mit Rutil-Struktur vor.<sup>[37,38]</sup> In gemischtvalentem PdF<sub>3</sub> ( $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ ) liegen oktaedrisch von Fluoratomen koordinierte Palladiumatome vor.<sup>[39,40,41,42,43]</sup> Im bislang höchsten binären experimentell zweifelsfrei nachgewiesenen Palladiumfluorid, PdF<sub>4</sub>, sind die Palladiumatome oktaedrisch von zwei *cis*-ständigen terminalen und vier verbrückenden Fluoratomen umgeben.<sup>[44,45]</sup> Zu molekularen Palladiumfluoriden sind keine zuverlässigen experimentellen Daten bekannt, sie wurden aber mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht: PdF hat einen  $^2\Sigma^+$ -Grundzustand mit einer Bindungslänge von 201 pm (MCPF) beziehungsweise 196,1 pm (DFT).<sup>[46,47,48]</sup> PdF<sub>2</sub> ist linear mit einer Pd-F-Bindungslänge von 194 pm und hat einen  $^3\Pi_g$ -Grundzustand (MCPF).<sup>[49]</sup> Für PdF<sub>3</sub> wurde eine verzerrt pyramidale Minimumsstruktur mit  $C_{1v}$ -Symmetrie berechnet.<sup>[50]</sup> In dieser Arbeit wurden jedoch keine Bindungslängen und -winkel genannt. PdF<sub>4</sub> liegt Rechnungen auf dem DFT-Niveau zufolge als verzerrt tetraedrisches Molekül ( $D_{2d}$ -Symmetrie) mit *trans*-F-Pd-F-Winkeln von  $167^\circ$  und einer Pd-F-Bindungslänge von 189 pm vor.<sup>[51]</sup> Die Struktur von PdF<sub>6</sub> wurde auf dem DFT-<sup>[51,52]</sup> und CCSD(T)-Niveau<sup>[53]</sup> untersucht. Die thermodynamische Stabilität von PdF<sub>6</sub> ist allerdings nur unzureichend betrachtet worden: Auf dem DFT-Niveau ist die konzertierte Eliminierung eines Fluormoleküls ( $\text{PdF}_6 \rightarrow \text{PdF}_4 + \text{F}_2$ ) mit  $0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  endergonisch.<sup>[51]</sup> Der mögliche Zerfall durch homolytische Pd-F-Bindungsspaltung ( $\text{PdF}_6 \rightarrow \text{PdF}_5 + \text{F}$ ) oder eine bimolekulare Reaktion ( $2 \text{ PdF}_6 \rightarrow 2 \text{ PdF}_5 + \text{F}_2$ ) wurden nicht berücksichtigt.

## Münzmetallfluoride

Die vielfältige Chemie der Münzmetalle wird von den unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente Kupfer, Silber und Gold bestimmt, die sich auch in deren Farben widerspiegeln. Chemie und Eigenschaften von Gold werden maßgeblich von relativistischen Effekten beeinflusst,<sup>[54,55,56,57]</sup> so auch die Fähigkeit, höhere Oxidationsstufen als die leichteren Homologen Kupfer und Silber einzunehmen, wie 1989 von *Schwerdtfeger* gezeigt wurde.<sup>[58,59]</sup> Dies ist eine unmittelbare Konsequenz relativistischer Effekte, die zur Kontraktion und Stabilisierung der s- und p-Orbitale (direkter relativistischer Effekt) und zu einer Expansion und damit einhergehenden Destabilisierung der d- und f-Orbitale führen (indirekter relativistischer Effekt).<sup>[58,59]</sup> Diese Destabilisierung der 5d-Orbitale ermöglicht die weitere Oxidation von Gold im Vergleich zu Silber und Kupfer. Die höchste Oxidationsstufe der Letzteren ist +III, während Gold auch in der Oxidationsstufe +V vorkommt, z. B. in AuF<sub>5</sub>.<sup>[59]</sup> Ein Bericht über ein 1986 hergestelltes und mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiertes AuF<sub>7</sub><sup>[60]</sup> ist vermutlich falsch. Mit quantenchemischen Rechnungen konnte gezeigt werden,<sup>[61]</sup> dass es sich bei der beschriebenen Verbindung wahrscheinlich um den Komplex AuF<sub>5</sub>×F<sub>2</sub> gehandelt haben könnte.<sup>[62]</sup>

Die bekannten binären Fluoride von Gold umfassen AuF,<sup>[63,64,65,66,67]</sup> AuF<sub>3</sub>,<sup>[68]</sup> AuF<sub>5</sub><sup>[69,70]</sup> und [AuF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.<sup>[71,72,73,74]</sup> Goldmonofluorid wurde in der Vergangenheit umfassend mittels quantenchemischer Methoden untersucht.<sup>[75,76,77,78,79]</sup> Der Versuch seiner experimentellen Darstellung führte zur ersten Verbindung mit einer Gold-Edelgas-Bindung durch *Seppelt*<sup>[80,81,82,83]</sup> und somit zu einer Verbindung aus zwei Elementen, die als Paradebeispiel für chemische Inertheit galten.<sup>[84]</sup> *Gerry* untersuchte Komplexe der Form Ng-MX aller Münzmetalle (Ng = Ar, Kr, Xe; M = Cu, Ag, Au; X = F, Cl, Br)<sup>[64,85,86,87,88,89,90,91,92,93]</sup> mittels Mikrowellenspektroskopie und beobachtete kurze Edelgas-Metall-Abstände in diesen Komplexen. Die Gold-Edelgas-Bindung wurde als eher kovalent denn elektrostatisch beschrieben, was später durch Rechnungen auf dem DC-CCSD(T)-Niveau belegt werden konnte.<sup>[94]</sup>

CuF<sub>2</sub>, AgF<sub>3</sub>, AgF<sub>2</sub> und AgF sind experimentell gut bekannt.<sup>[95,96]</sup> Über die Existenz von Kupfermonofluorid wurde nach einer vermeintlichen Synthese im Jahre 1933 diskutiert<sup>[97]</sup> und seine Struktur und thermochemischen Eigenschaften wurden kürzlich quantenchemisch untersucht.<sup>[98]</sup>

## Fluor als Matrixgas

Über den Einsatz reiner Halogene als Matrixgas wurde erst zweimal in der Literatur berichtet: Im Jahre 2005 untersuchte *Young* Goldchloride in reinem  $\text{Cl}_2$ <sup>[99]</sup> und drei Jahre später berichtete er über die Co-Kondensation von thermisch verdampftem Quecksilber beziehungsweise  $\text{HgF}_2$  mit reinem  $\text{F}_2$ .<sup>[100]</sup> Während keine Hinweise auf die Bildung des erhofften  $\text{HgF}_4$ <sup>[101]</sup> gefunden wurden, erwähnte der Autor jedoch die bei der Verwendung von reinem gegenüber mit Argon verdünntem Fluor wesentlich höhere Ausbeute an  $\text{HgF}_2$ .

Für die Matrixisolation gelten besonders hohe Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Chemikalien, da eine nachträgliche Abtrennung von Verunreinigungen nicht möglich ist. Die Reinigung von elementarem Fluor ist aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht trivial und kann sowohl physikalisch durch Destillation,<sup>[102,103,104]</sup> als auch chemisch durch UV-Bestrahlung<sup>[105,106]</sup> oder über die Zersetzung eines instabilen Metallfluorids wie  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ ,<sup>[32,107,108]</sup>  $\text{K}_2\text{NiF}_6$ ,<sup>[109,110,111]</sup>  $\text{K}_3\text{PbF}_7$ <sup>[112,113]</sup> oder  $\text{MnF}_4$ <sup>[30,3,32,34,36,114,115]</sup> erfolgen.

## Polyfluoride

Neben molekularem Fluor,  $\text{F}_2$ , ist mit dem linearen  $[\text{F}_3]^-$ -Anion nur ein Polyfluorid  $[\text{F}_n]$  ( $n > 2$ ) experimentell bekannt. Quantenchemischen Rechnungen zufolge sollte auch das  $[\text{F}_4]^+$ -Kation thermodynamisch stabil sein,<sup>[116]</sup> bislang konnte es jedoch noch nicht nachgewiesen werden.  $[\text{F}_3]^-$  wurde zuerst im Jahre 1976 als Ionenpaar  $\text{MF}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) in festem Ar beobachtet.<sup>[117]</sup> In freier Form ist es zunächst massenspektrometrisch detektiert worden.<sup>[118,119]</sup> Später wurde es in Matrixisolationsexperimenten bei der IR-Laserablation von elementaren Metallen mit Fluor beobachtet und quantenchemisch sowie IR-spektroskopisch charakterisiert.<sup>[120]</sup> Angesichts der Vielzahl an bekannten Polyhalogenidanionen der Elemente Brom und Iod<sup>[121]</sup> stellt sich die Frage, ob auch höhere Polyfluoridanionen  $[\text{F}_n]^-$  ( $n = 5, 7, \dots$ ) erhalten werden können.

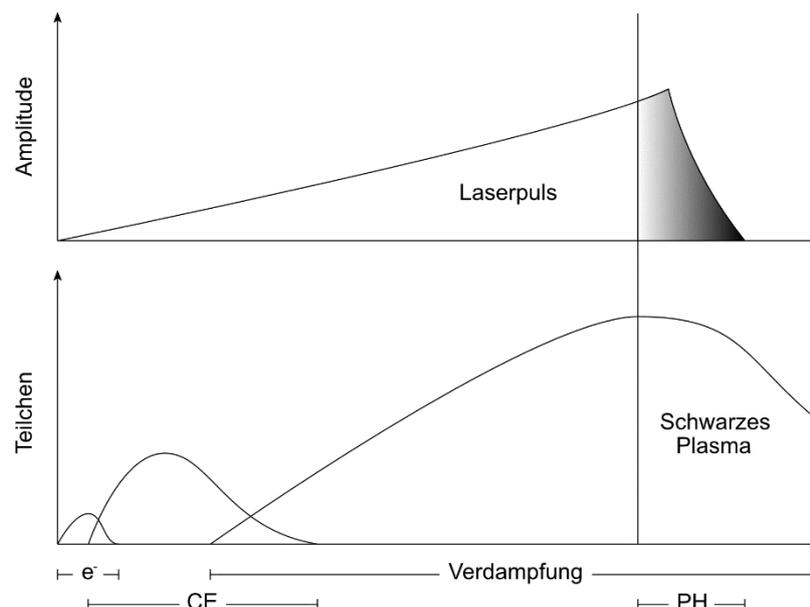
Die Struktur und Stabilität von Polyfluoriden  $[\text{F}_n]$  und Polyfluoridmonoanionen  $[\text{F}_n]^-$  ( $n = 3 - 29$ ) ist kürzlich theoretisch auf dem DFT-Niveau untersucht worden.<sup>[122]</sup> In dieser Arbeit wurden allerdings die für die Polyfluoridanionen signifikanten Dispersionswechselwirkungen nur unzureichend berücksichtigt.

## Methoden

### IR-Laserablation von Metallen und Metallfluoriden

Zur Ablation wurden runde Targets ( $\varnothing$  11 mm, Dicke 3 – 5 mm) aus den zu untersuchenden Metallen sowie  $\text{MnF}_3$  und ein wassergekühlter Nd:YAG Laser (Continuum Minilite II) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1064$  nm, einer Pulsfrequenz von  $f = 10$  Hz und einer Pulsdauer von  $t = 5$  ns verwendet. Durch eine Linse wird der Laserstrahl von 0,8 mm Durchmesser auf wenige  $\mu\text{m}$  fokussiert und verfügt somit über eine sehr hohe Pulsenergiedichte von  $H \approx 2$   $\text{kJ cm}^{-2}$ .

Auf atomarer Ebene lässt sich der Ablationsprozess mehrstufig beschreiben.<sup>[123]</sup> Zunächst kommt es im Femtosekundenbereich durch den auf die Materialoberfläche fokussierten, sehr energiereichen Laserstrahl zu einer Mehrfachionisation. Diese hinterlässt benachbarte Kationen, die infolge ihrer gegenseitigen Abstoßung emittiert werden („Coulomb-Explosion“). Im Anschluss werden im Pikosekundenbereich tiefer liegende Bereiche des Targets erhitzt, was zu einer Verdampfung von Material und der Ausbildung eines Plasmas führt. Von diesem Zeitpunkt an erhitzt der eintreffende Laserstrahl das Plasma weiter, bis es ab dem Erreichen einer bestimmten Temperatur keine weitere Strahlung mehr hindurchlässt („Schwarzes Plasma“). Der weitere Materialabtrag erfolgt dann nur noch durch die auf die Targetoberfläche einwirkende Hitze des Plasmas und nicht wie zu Beginn des Pulses durch den eintreffenden Laserstrahl. Der zeitliche Verlauf der Laseramplitude und der Partikelemission während eines Laserpulses ist in der nachfolgenden Abbildung 1 schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.** Teilchenemission während eines Laserpulses (CE = Coulomb-Explosion, PH = Plasma-Heizen).

## Matrixisolation

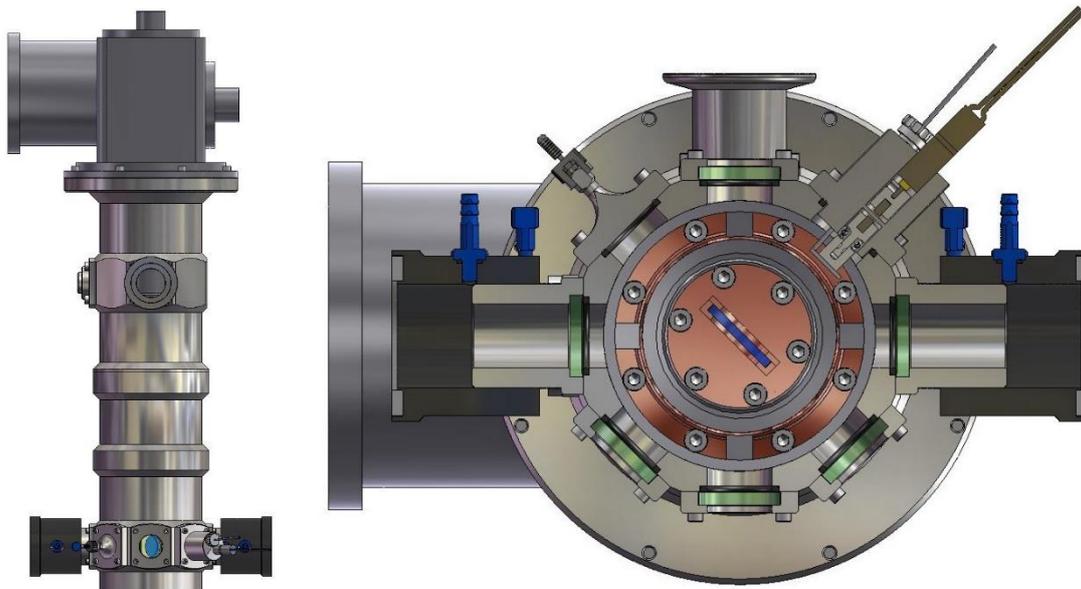
Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Matrixkammer (siehe Abbildung 2) wurde in der feinmechanischen Werkstatt der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg aus Aluminium CNC-gefräst. Sie wurde an einer Deckenhalterung hängend mittig im Probenraum des IR-Spektrometers positioniert. Der untere Teil der Kammer hat einen achteckigen Grundriss. An den Seitenflächen können unterschiedliche Fenster, Rohrdurchführungen und ein Motor für eine kontinuierliche Drehung ( $f = 1$  Hz) des Targets um die Targethalterung während der IR-Laserablation befestigt werden. Das Kaltfenster aus CsI wurde mit einem Sumitomo RDK-205D Kaltkopf, der an einer CKW-21 Helium-Kompressoreinheit angeschlossen war, auf eine Zieltemperatur von  $T = 5$  K (Ne-Matrizen) oder  $T = 12$  K (Ar-, N<sub>2</sub>- und F<sub>2</sub>-Matrizen) gekühlt. Die Temperaturmessung und -steuerung beim Annealing erfolgte mit einem Lake Shore Cryotronics Model 331. Zur Vakuumerzeugung wurde ein zweistufiger Pumpenstand aus einer Vacuubrand RZ6 Drehschieberpumpe als Vorpumpe und einer DPS-Vakuum DO-501 Öldiffusionspumpe (Saugvermögen  $S = 600$  l s<sup>-1</sup>) als Hauptpumpe verwendet. Die Druckmessung erfolgte mit einer kombinierten Pirani- und Kaltkathoden-Messröhre Pfeiffer Vacuum PKR 251.

Bei der Matrixisolation wird eine Verbindung meist mit einem großen Überschuss eines inerten Matrixgases aus der Gasphase auf dem Matrixfenster abgeschieden. Im Falle von kurzlebigen Zwischenstufen können diese z. B. erst kurz vor der Abscheidung durch eine Reaktion in der Gasphase erzeugt werden.

Nach der Abscheidung und der Messung eines ersten Spektrums bieten sich verschiedene Möglichkeiten, um Informationen über die matrixisolierten Verbindungen zu gewinnen. Die Temperatur der Matrix kann leicht erhöht werden (sog. „Annealing“ oder „Tempern“), um eingeschränkte Rotationen der isolierten Moleküle in ihrer Matrix-Site oder ggf. eine limitierte Diffusion von Atomen zu ermöglichen. Eine Ne-Matrix kann z. B. kurzzeitig auf  $T \leq 12$  K, eine Ar-Matrix bis zu einer Temperatur  $T \leq 40$  K erwärmt werden. Die höchste Annealing-Temperatur liegt aufgrund des in der Matrixkammer herrschenden Hochvakuums etwa bei der halben Schmelztemperatur des Matrixgases.<sup>[124]</sup> Darüber hinaus kann die Matrix mit unterschiedlichen Lichtquellen bestrahlt werden um photochemische Prozesse zu initiieren. Hier bieten sich näherungsweise monochromatische Lichtquellen wie beispielsweise LEDs oder Laser an, da diese eine selektive Bestrahlung einer isolierten Spezies ermöglichen.

Alternativ kann auch eine breitbandige Lichtquelle wie eine Hg- oder Xe-Dampfampe in Kombination mit Kantenfiltern verwendet werden.

Sind hohe Temperaturen zur Erzeugung reaktiver Spezies in der Gasphase erforderlich, werden geeignete Vorstufen häufig in sog. Knudsen-Zellen thermisch verdampft. Thermische Verdampfung kann zu Nebenreaktionen mit dem Ofen- oder Tiegelmaterial führen und liefert im Falle der thermischen Verdampfung von Metallen hauptsächlich Atome im elektronischen Grundzustand. Die Laserablation von Metallen hingegen erzeugt Atome in angeregten elektronischen Zuständen, die besonders reaktiv sein können. Ein Nachteil bei der Laserablation von Metallen kann die dabei auftretende UV-Emission sein, welche zur Zerstörung photosensitiver Verbindungen führen kann. Häufig wird bei der Laserablation im Gegensatz zu thermischen Verdampfungsverfahren nur ein geringer Materialeintrag beobachtet, was im Falle einer Matrixisolation oft auch erwünscht ist.



**Abbildung 2.** Matrixkammer mit Kaltkopf in Frontalansicht (links) und im Querschnitt (rechts).

## IR-Spektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten matrixisolierten molekularen Übergangsmetallfluoride wurden IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektroskopie bietet sich für den Nachweis und die Untersuchung dieser Fluoride besonders an, da für die Zielverbindungen starke IR-Banden im Bereich der M-F-Streckschwingung erwartet werden und die Anzahl und Lage der beobachteten Banden für ein gegebenes Metallatom M Hinweise auf dessen Oxidationszahl und die Struktur des betreffenden molekularen Fluorids  $\text{MF}_x$  gibt. Hierzu wurde ein modifiziertes Bruker Vertex 70 FT-IR-Spektrometer verwendet, in dessen Probenraum die zuvor beschriebene Matrixkammer positioniert wurde. Die KBr-Fenster zwischen Probenraum und Detektor- bzw. Interferometerraum wurden zur Verminderung von Absorptions- und Reflexionsverlusten entfernt. Der Strahlengang zwischen Matrixkammer und Spektrometer, sowie der Innenraum des Spektrometers wurden mit trockener Luft gespült. Zur Spülung des Ersteren wurden Hülsen aus Kunststoffrohr angefertigt. Die Messung der Spektren erfolgte in Transmission. Im MIR-Bereich ( $\nu = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde mit einer Auflösung von  $\Delta\nu = 0,5 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Strahlenteiler aus KBr (Bruker T303) und einem mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlten MCT-Detektor mit KRS-5-Fenster (Bruker D315) gemessen. Im FIR-Bereich ( $\nu < 400 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden die Spektren mit einer Auflösung von  $\Delta\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Multilayer-Strahlenteiler (Bruker T222) und einem Raumtemperatur-DLaTGS-Detektor mit PE-Fenster (Bruker D201) aufgenommen.

Die Banden einer matrixisolierten Verbindung weisen gegenüber dem Spektrum in der Gasphase eine Verschiebung auf, die von der Art und Stärke der Wechselwirkung mit dem Matrixgas abhängt. Diese Verschiebung wird „Matrix-Shift“ genannt und hängt im Falle der Edelgase maßgeblich von deren Polarisierbarkeit ab. Neon hat die geringste Polarisierbarkeit nach Helium, das nicht verfestigt werden kann und führt daher zur geringsten Verschiebung, häufig lediglich im Bereich kleiner einstelliger Wellenzahlen.<sup>[125]</sup> Es werden sowohl Verschiebungen zu höheren (Blauverschiebung), als auch zu niedrigeren (Rotverschiebung) Wellenzahlen beobachtet, wobei letztere statistisch etwas häufiger auftreten.

Neben den erwünschten Banden von matrixisolierten Spezies können aufgrund von Konzentrationsschwankungen in der Gasphase entlang des Strahlengangs zwischen Hintergrundmessung und Probenspektrum zusätzliche Banden im Spektrum beobachtet werden. Dies sind insbesondere die Schwingungen von  $\text{CO}_2$  ( $667 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2349 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1595 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $3756 \text{ cm}^{-1}$ ).

## Quantenchemische Rechnungen

Zur Unterstützung der Zuordnung experimenteller Spektren wurden die Erwartungsspektren möglicher Produkte vorab berechnet. Hierfür wurde zunächst eine Strukturoptimierung mit Gaussian 09<sup>[126]</sup> auf dem DFT-Niveau mit dem B3LYP-Funktional<sup>[127,128,129]</sup> für alle denkbaren Spinkonfigurationen der untersuchten Übergangsmetallfluoride durchgeführt. Über die harmonische Frequenzanalyse wurden die ermittelten Strukturen als Minimumsstruktur bestätigt. Ausgehend von den DFT-Minimumsstrukturen im elektronischen Grundzustand wurde dann eine weitere Strukturoptimierung mit CFOUR<sup>[130]</sup> auf dem CCSD(T)-Niveau durchgeführt. Durch die Vorooptimierung auf dem DFT-Niveau kann Rechenzeit gespart werden, für die exakte Berechnung der Thermochemie und der Schwingungsfrequenzen der untersuchten Spezies ist die anschließende CCSD(T)-Strukturoptimierung jedoch unerlässlich. CFOUR wurde gewählt, da es im Gegensatz zu anderen Programmpaketen nicht nur die Berechnung harmonischer Schwingungsfrequenzen, sondern auch die Intensität der entsprechenden Banden auf dem CCSD(T)-Niveau ermöglicht. Basissatz-Superpositionsfehler wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da sie früheren Untersuchungen zufolge für binäre Metallfluoride vernachlässigbar klein sind.<sup>[61,131,132]</sup> Eine Übersicht der verwendeten Basissätze bietet Tabelle 1.

**Tabelle 1.** Übersicht der verwendeten Basissätze.

Element	Basissatz	Literatur
F	aug-cc-pVTZ	133
Ne	aug-cc-pVTZ	134
Ar	aug-cc-pVTZ	135
Mn	aug-cc-pVTZ	136
Pd, Cu, Ag, Au	aug-cc-pVTZ-PP, MCDHF RSC ECP	137, 138

## Ergebnisse und Diskussion

### Manganfluoride

Seit mehr als 50 Jahren ist  $\text{MnF}_4$  im Festkörper das fluorreichste experimentell nachgewiesene Manganfluorid. Über seine Existenz in molekularer Form gibt es widersprüchliche Informationen. So wurde in früheren Arbeiten über die Bildung höherer Fluoride bei der Reaktion von  $\text{MnF}_3$  und  $\text{TbF}_4$ <sup>[31]</sup> oder thermisch verdampfter Manganatome mit elementarem Fluor<sup>[19]</sup> berichtet. Die Zerfallsreaktion  $\text{MnF}_4 \rightarrow \text{MnF}_3 + \frac{1}{2}\text{F}_2$  ist quantenchemischen Rechnungen auf dem CCSD(T)-Niveau zufolge mit  $107 \text{ kJ mol}^{-1}$  endotherm.<sup>[139]</sup> Molekulares  $\text{MnF}_4$  ist somit ein aussichtsreiches Zielmolekül für Matrixisolationsexperimente. Der Zerfall des bislang unbekanntes  $\text{MnF}_5$  gemäß  $\text{MnF}_5 \rightarrow \text{MnF}_4 + \frac{1}{2}\text{F}_2$  ist mit  $12,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ebenfalls endotherm. Die höheren Fluoride  $\text{MnF}_6$  und  $\text{MnF}_7$  zeigen dagegen ausschließlich exotherme Zerfallsreaktionen. Die Reaktionsprodukte von IR-laserablatierten Manganatomen mit in Neon, Argon und Stickstoff verdünntem und mit reinem Fluor wurden IR-spektroskopisch bei 5 – 12 K untersucht und dabei die molekularen Fluoride  $\text{MnF}$ ,  $\text{MnF}_2$  und  $\text{MnF}_3$  nachgewiesen. In exzellenter Übereinstimmung mit einer früheren Arbeit<sup>[19]</sup> wurde eine scharfe Bande bei  $589,2 \text{ cm}^{-1}$  in Ar dem zweiatomigen  $\text{MnF}$  zugeordnet. Darüber hinaus konnte  $\text{MnF}$  zum ersten Mal auch in Ne isoliert und IR-spektroskopisch untersucht werden. Die entsprechende Bande liegt mit  $608,5 \text{ cm}^{-1}$  zwischen dem auf dem CCSD(T)-Niveau berechneten Wert von  $606 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup> und dem rotationsspektroskopisch in der Gasphase ermittelten Wert von  $612 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[140]</sup> Die asymmetrische Streckschwingung von molekularem  $\text{MnF}_2$  wurde in ebenfalls sehr guter Übereinstimmung mit einer früheren Arbeit<sup>[28]</sup> bei  $721,6 \text{ cm}^{-1}$  in Ne und  $699,6 \text{ cm}^{-1}$  in Ar beobachtet. Für  $\text{MnF}_3$  konnten erstmals alle drei Banden im Bereich der Mn-F-Streckschwingungen bei  $773,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $726,9 \text{ cm}^{-1}$  und  $657,1 \text{ cm}^{-1}$  in Ne und  $758,7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $711,2 \text{ cm}^{-1}$  und  $643,7 \text{ cm}^{-1}$  in Ar beobachtet werden. Durch die erstmalige Anwendung der IR-Laserablation auf ein Target aus gepresstem  $\text{MnF}_3$  und die anschließende Isolation von molekularem  $\text{MnF}_3$  und etwas  $\text{MnF}_2$  in der Matrix konnte die Nützlichkeit dieser Methode für Verbindungen über elementare Metalle hinaus demonstriert werden. Die Bildung von  $\text{MnF}_2$  kann durch die Abspaltung eines Fluoratoms aus  $\text{MnF}_3$  im heißen Plasma der Ablation erklärt werden. Banden höherer Fluoride wie  $\text{MnF}_4$  oder  $\text{MnF}_5$  wurden auch bei Co-Kondensation von Mn-Atomen mit elementarem Fluor oder unter nachfolgender UV-Bestrahlung der Matrizen zur Erzeugung von atomaren Fluorradikalen durch F-F-Bindungsspaltung in  $\text{F}_2$  nicht beobachtet.

Die eigenen Ergebnisse stellen die früheren Berichte<sup>[19,31]</sup> über die Existenz höherer molekularer Fluoride des Mangans in Frage. Dies gilt insbesondere für das zuvor berichtete IR-Spektrum eines postulierten  $\text{MnF}_4$ ,<sup>[31]</sup> das zudem in klarem Widerspruch zum quantenchemisch vorhergesagten IR-Spektrum dieser Spezies steht.

### Palladiumfluoride

Die Produkte der Reaktion von IR-laserablatierten Pd-Atomen mit in Ne und Ar verdünntem  $\text{F}_2$  wurden quantenchemisch und IR-spektroskopisch bei 5 – 12 K untersucht. Vier Banden im Bereich der zu erwartenden Pd-F-Streckschwingungen wurden in Ar mit charakteristischer Pd-Isotopenaufspaltung beobachtet. Bei der Verwendung von Ne und reinem  $\text{F}_2$  war eine charakteristische Pd-Isotopenaufspaltung lediglich bei einer Bande zu erkennen.

Eine Bande bei  $540\text{ cm}^{-1}$  in Ar wurde in sehr guter Übereinstimmung mit dem auf DFT-Niveau berechneten Wert von  $543\text{ cm}^{-1}$  molekularem PdF zugeordnet. Weitere Banden bei  $617\text{ cm}^{-1}$  und  $692\text{ cm}^{-1}$  konnten aufgrund des Verhaltens beim Tempern und bei Bestrahlung mit UV-Licht molekularem PdF<sub>2</sub> bzw. PdF<sub>4</sub> zugeordnet werden. Die Zuordnung der vierten Bande bei  $624\text{ cm}^{-1}$  gestaltete sich schwierig. Ihre Intensität nahm bei Bestrahlung und Annealing ab, was für die Umwandlung in ein niedrigeres oder höheres Fluorid durch Abspaltung oder Anlagerung eines Fluoratoms spricht. Im Rahmen der Experimente erscheint daher PdF<sub>3</sub> als Ursprung wahrscheinlicher als PdF<sub>6</sub>, wobei die quantenchemischen Rechnungen für letztere Zuordnung sprechen würden. Die Frage nach der Existenz von molekularem PdF<sub>6</sub> kann daher noch nicht abschließend beantwortet werden und macht weitere experimentelle Untersuchungen erforderlich.

### Münzmetallfluoride

Die Produkte der Reaktion von IR-laserablatierten Kupfer-, Silber- bzw. Goldatomen mit elementarem Fluor wurden quantenchemisch auf dem DFT- und CCSD(T)-Niveau und IR-spektroskopisch bei 5 – 12 K in festem Neon und Argon untersucht. Experimentell konnte die Bildung von Metallfluoriden  $\text{MF}_x$  (M = Cu, Ag, Au;  $x = 1 - 3$ ), Metallmonofluorid-Argon-Komplexen  $\text{ArMF}$  (M = Cu, Ag, Au), Metallmonofluorid-Neon-Komplexen  $\text{NeMF}$  (M = Ag, Au), sowie der Goldfluoride  $\text{AuF}_5$ ,  $\text{Au}_2\text{F}_6$  und  $[\text{AuF}_4]^-$  nachgewiesen werden.

$\text{AuF}_2$  ist das erste binäre offenschalige Goldfluorid. Es zeigt im IR-Spektrum eine intensive Bande bei  $664,8\text{ cm}^{-1}$  (Ne), bzw.  $640,1\text{ cm}^{-1}$  (Ar), die der asymmetrischen Streckschwingung

zugeordnet wurde. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen auf dem DFT- ( $667\text{ cm}^{-1}$ ) und CCSD(T)-Niveau ( $647\text{ cm}^{-1}$ ). Die Zuordnung wird gestützt durch die Berechnung der Thermochemie möglicher Zerfallsreaktionen. Der homolytische Bindungsbruch ( $\text{AuF}_2 \rightarrow \text{AuF} + \text{F}$ ) ist auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau mit  $233,9\text{ kJ mol}^{-1}$  und die Disproportionierung ( $2\text{ AuF}_2 \rightarrow \text{AuF} + \text{AuF}_3$ ) mit  $43,3\text{ kJ mol}^{-1}$  endotherm.

$\text{Au}_2\text{F}_6$  wurde sowohl durch IR-Laserablation von elementarem Gold mit Fluor, als auch durch thermische Verdampfung und anschließende Abscheidung von  $\text{AuF}_3$  und seinem Dimer aus der Gasphase auf dem Matrixfenster erhalten. Es zeigte eine aufgrund von Matrix-Sites aufgespaltene Bande im Bereich terminaler Au-F-Streckschwingungen bei  $655/644\text{ cm}^{-1}$  in Ne, bzw.  $655/646\text{ cm}^{-1}$  in Ar und eine ebenfalls aufgespaltene Bande im Bereich verbrückender Au-F-Streckschwingungen bei  $494/474\text{ cm}^{-1}$  in Ne, bzw.  $489/475\text{ cm}^{-1}$  in Ar.

$[\text{AuF}_4]^-$  wurde bislang noch nicht in einer Edelgasmatrix isoliert. Die beobachteten IR-Banden bei  $611,3\text{ cm}^{-1}$  in Ne und  $610,6\text{ cm}^{-1}$  in Ar sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem auf CCSD(T)-Niveau berechneten Wert von  $617\text{ cm}^{-1}$ . Der geringe Unterschied der in Ne und Ar beobachteten Wellenzahl kann mit der quadratisch-planaren Koordination des zentralen Goldatoms durch vier Fluoratome erklärt werden, da diese wenig Raum für Wechselwirkungen mit den umgebenden Matrixatomen lässt.

Die Reaktionsenthalpie für die Bildung von  $\text{NeAuF}$  aus Ne und  $\text{AuF}$  beträgt auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Niveau  $-8,9\text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Vergleich dazu ist die Bildung von  $\text{ArAuF}$  aus Ar und  $\text{AuF}$  mit  $-48,8\text{ kJ mol}^{-1}$  auf demselben Niveau deutlich stärker exotherm. Die Au-F-Streckschwingung von  $\text{NeAuF}$  wurde bei  $567,2\text{ cm}^{-1}$  in Ne in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von  $564\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die entsprechende Bande von  $\text{ArAuF}$  liegt bei  $575,1\text{ cm}^{-1}$  in Ar und verschiebt sich bei Verwendung von 1% Ar in Ne als Matrixgas zu  $585,9\text{ cm}^{-1}$  in exzellenter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von  $585\text{ cm}^{-1}$ .

Verglichen mit dem großen Shift der Au-F-Streckschwingungsfrequenz von  $\text{NeAuF}$  in Ne und  $\text{ArAuF}$  in Ar von  $7,9\text{ cm}^{-1}$  überrascht der wesentlich geringere Shift von  $\text{NeAgF}$  in Ne ( $497,3\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{ArAgF}$  in Ar ( $497,2\text{ cm}^{-1}$ ) von  $0,1\text{ cm}^{-1}$ . Die beobachteten Werte sind in guter Übereinstimmung mit der Grundschiwingung von  $\text{AuF}$  in der Gasphase ( $508,3\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[141]</sup> und den auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau berechneten Werten von  $507\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{NeAgF}$  und  $518\text{ cm}^{-1}$  für  $\text{ArAgF}$ .

Neben diesen Silbermonofluorid-Edelgas-Komplexen wurden weitere Banden mit charakteristischer Ag-Isotopenaufspaltung beobachtet. Ein intensives Dublett bei 645,9/644,3  $\text{cm}^{-1}$  in Ne bzw. 621,5/620,2  $\text{cm}^{-1}$  in Ar wurde in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau) von 653,1/651,5  $\text{cm}^{-1}$  der antisymmetrischen Streckschwingung von  $\text{AgF}_2$  zugeordnet.

Ein weiteres Dublett geringer Intensität bei 678,7/677,0  $\text{cm}^{-1}$  (Ne) bzw. 661,9/660,4  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) wurde im Vergleich mit dem auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau berechneten Wert von 689,5/687,8  $\text{cm}^{-1}$  der antisymmetrischen Streckschwingung von  $\text{AgF}_3$  zugeordnet. In Übereinstimmung mit einer früheren Arbeit zeigt molekulares  $\text{AgF}_3$  auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau eine T-förmige Struktur,<sup>[142]</sup> für die zwei weitere IR-aktive Ag-F-Streckschwingungen erwartet werden. Aufgrund ihrer geringen Intensitäten konnten diese nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zu Silber und Gold wurde nach der IR-Laserablation von Kupfer mit in Ne verdünntem Fluor keine dem  $\text{NeCuF}$  zuzuordnende Bande beobachtet. Für  $\text{ArCuF}$  wurde ein Dublett mit der charakteristischen Cu-Isotopenaufspaltung bei 615,9/610,6  $\text{cm}^{-1}$  in Ar erhalten. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Gasphasenwert für  $\text{CuF}$  von 614,8  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[141]</sup> überein.

Etwa 130  $\text{cm}^{-1}$  höher (743,1/738,9  $\text{cm}^{-1}$ ) wurde in Ar ein weiteres Dublett beobachtet, dessen Gegenpart in Ne bei 766,0/761,7  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Durch den Vergleich mit Literaturwerten von thermisch verdampftem  $\text{CuF}_2$ <sup>[28]</sup> konnte diese Bande der antisymmetrischen Cu-F-Streckschwingung von molekularem  $\text{CuF}_2$  zugeordnet werden. Der auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau berechnete Wert von 776,2/771,7  $\text{cm}^{-1}$  stützt diese Zuordnung.

Für das höchste bekannte binäre Kupferfluorid,  $\text{CuF}_3$ , wird die intensive antisymmetrische Cu-F-Streckschwingung bei 801,1/796,4  $\text{cm}^{-1}$  (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) erwartet. Experimentell wurde diese Bande in dieser Arbeit bei 786,0/781,6  $\text{cm}^{-1}$  (Ne) und 762,3/757,9  $\text{cm}^{-1}$  (Ar) beobachtet. Die signifikanten Matrix-Shifts im Vergleich zu den berechneten Lagen lassen sich wahrscheinlich durch die Vernachlässigung der Anharmonizität der berechneten Wellenzahlen erklären. Die anderen zu erwartenden Cu-F-Streckschwingungen wurden wahrscheinlich aufgrund ihrer laut Rechnungen sehr geringen Intensitäten nicht beobachtet.

## Fluor als Matrixgas

Die Isolierung von reaktiven Molekülen in einer Matrix aus reinem Fluor wurde am Beispiel der molekularen Fluoride von Gold und Palladium untersucht. Im Falle von Gold wurde in reinem Fluor fast ausschließlich das höchste bekannte Goldfluorid,  $\text{AuF}_5$ , beobachtet. Dies führte zu seiner ersten Charakterisierung in molekularer Form. Aufgrund seiner hohen Lewis-Acidität liegt  $\text{AuF}_5$  in fester Phase als Dimer in Form von kantenverknüpften Oktaedern vor.<sup>[69]</sup> In der Gasphase liegen Dimer und Trimer im Verhältnis von 82:18 vor.<sup>[70]</sup>

Die Reaktion von IR-laserablatierten Pd-Atomen mit reinem Fluor resultierte in nur einer Bande mit charakteristischer Pd-Isotopenaufspaltung. Durch den Vergleich mit den Spektren bei der Verwendung von mit Edelgasen verdünntem Fluor konnte diese Bande dem  $\text{PdF}_2$  zugeordnet werden. Diese Beobachtung ist überraschend, denn bei der Isolation in reinem Fluor wurde die Bildung von höheren Fluoriden erwartet.

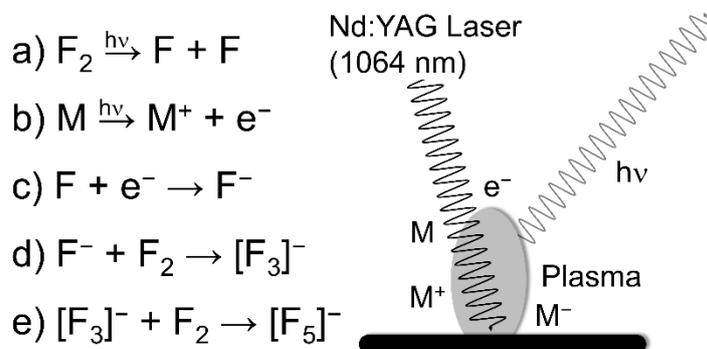
Vor dem eigentlichen Aufdampfen von reinem Fluor sollte eine geringe Menge Ar als Schutzschicht für das Matrixfenster aufgetragen werden, da selbst bei 5 K Oxidation des Fenstermaterials (CsI) beobachtet wurde. Das verwendete Fluor sollte möglichst frei von Verunreinigungen sein, da diese oft starke IR-Absorptionen aufweisen und somit schon in sehr geringer Konzentration zu störenden Banden im Spektrum führen. Darüber hinaus können Verunreinigungen zu Nebenprodukten führen, beispielsweise Sauerstoff zur Bildung von Oxiden. Die beobachteten Matrix-Shifts in reinem Fluor sind sehr ähnlich zu denen in festem Argon. Fluorkonzentrationen zwischen 5% und 100% führen dagegen zu einer starken Bandenverbreiterung und sind daher für eine Matrixisolation von Fluoriden nicht empfehlenswert. Festes Fluor zeigt eine IR-Bande bei  $898\text{ cm}^{-1}$ , die auf eine gegenseitige Polarisierung benachbarter Fluormoleküle zurückzuführen ist.

## Polyfluoride

Bei der IR-Laserablation von metallischen Elementen mit Fluor in Ne als Matrixgas wurden neben der bekannten Bande des  $[\text{F}_3]^-$  bei  $524,7\text{ cm}^{-1}$ <sup>[120]</sup> zwei weitere metallunabhängige IR-Banden bei  $850,7$  und  $1805,0\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Differenzspektren nach der Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge zeigten, dass die letzteren beiden Banden dasselbe Photolyseverhalten aufweisen, was darauf hinweist, dass sie möglicherweise demselben Molekül zugeordnet werden können. Auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Niveau hat das  $[\text{F}_5]^-$ -Anion eine L-förmige Minimumsstruktur ( $C_s$ -Symmetrie) mit intensiven IR-Banden bei

807,7  $\text{cm}^{-1}$  und 527,5  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[143]</sup> Das beobachtete Spektrum ist dagegen nur mit einer V-förmigen Struktur ( $C_{2v}$ -Symmetrie) vereinbar, die zwar auf diesem Niveau um 6,2  $\text{kJ mol}^{-1}$  höher liegt, jedoch aufgrund von Wechselwirkungen in der festen Matrix bevorzugt wird. Die Bande bei 850,7  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der antisymmetrischen Streckschwingung des V-förmigen  $[\text{F}_5]^-$  und die Bande bei 1805,0  $\text{cm}^{-1}$  einer Kombinationsschwingung aus der antisymmetrischen und der bislang nicht beobachteten, sehr schwachen symmetrischen Streckschwingung, die bei 950  $\text{cm}^{-1}$  erwartet wird.

Die Bildung der Polyfluoride kann durch einen mehrschrittigen Prozess erklärt werden: Zunächst kommt es während der IR-Laserablation durch das emittierte UV-Licht des Plasmas oder dessen hohe Temperatur zur homolytischen Bindungsspaltung in  $\text{F}_2$  (Abbildung 3, a). Die entstehenden Fluoratome erreichen ihr Elektronenoktett durch  $e^-$ -Aufnahme aus dem Metallplasma (Abbildung 3, b & c). Im nächsten Schritt kann es dann zur Koordination eines Fluoridanions an ein Fluormolekül kommen (Abbildung 3, d). Bei hinreichend großer  $\text{F}_2$ -Konzentration kann ein weiteres Fluormolekül koordiniert werden (Abbildung 3, e). Die entstehenden Polyfluoridanionen können sich auch während der Abscheidung der Matrix bei tiefen Temperaturen bilden.



**Abbildung 3.** Mechanismusvorschlag zur Bildung von Polyfluoriden während der IR-Laserablation von elementaren Metallen.

Die Tatsache, dass  $[\text{F}_3]^-$  in Ne, Ar und  $\text{N}_2$  beobachtet wurde,  $[\text{F}_5]^-$  jedoch bislang nur bei 5 K in Ne, deutet auf eine deutlich verminderte Stabilität von  $[\text{F}_5]^-$  hin.

Die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 735 \pm 10 \text{ nm}$  führte zur Zersetzung des Pentafluoromonoanions. Diese Beobachtung steht im Kontrast zur Photochemie von  $\text{F}_2$  und  $[\text{F}_3]^-$ , die erst bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda \leq 455 \pm 10 \text{ nm}$  zerstört werden.

## Zusammenfassung

Molekulare Fluoride von Pd, Cu, Ag, Au und Mn wurden in festem Ne, Ar, N<sub>2</sub> oder reinen Fluormatrizen isoliert und IR-spektroskopisch sowie quantenchemisch auf dem DFT- und CCSD(T)-Niveau untersucht. Sie wurden durch IR-Laserablation der Metalle bzw. von MnF<sub>3</sub> und anschließender Co-Kondensation mit in Ne, Ar oder N<sub>2</sub> verdünntem oder reinem F<sub>2</sub> bei 5 – 12 K hergestellt. Beim Einsatz von metallischem Mn oder kristallinem MnF<sub>3</sub> wurden neue Banden im Bereich der Mn-F-Streckschwingungen beobachtet und molekularen Manganfluoriden MnF<sub>x</sub> (x = 1 – 3) zugeordnet. Im Falle von Palladium wurden in festem Ar IR-Banden bei 540 und 617 cm<sup>-1</sup> molekularem PdF und PdF<sub>2</sub> und eine Bande bei 692 cm<sup>-1</sup> molekularem PdF<sub>4</sub> zugeordnet. Eine weitere Bande bei 624 cm<sup>-1</sup> wurde schließlich PdF<sub>3</sub> zugeordnet, wobei quantenchemischen Rechnungen zufolge eine Zuordnung dieser Bande zu molekularem PdF<sub>6</sub> nicht ausgeschlossen werden kann. Die Reaktionen von IR-laserverdampften Münzmetallen (M = Au, Ag, Cu) mit F<sub>2</sub> in überschüssigem Ar und Ne lieferten neue Absorptionen im Bereich der M-F-Streckschwingungen. Für Gold wurde die Bildung von Ng-AuF (Ng = Ne, Ar) in Ne, Ar und 1% Ar in Ne nachgewiesen. Die Ng-MF-Komplexe mit Ag (Ng = Ar, Ne) und Cu (Ng = Ar) mit schwächeren Ng-M-Bindungen als die in Ng-AuF wurden auch beobachtet. Zusätzlich wurden molekulares MF<sub>2</sub> und MF<sub>3</sub> über die Isotopenaufspaltung ihrer M-F-Streckschwingung (M = Ag, Cu), einen Vergleich der Schwingungsfrequenzen der drei Metallfluoride und gestützt durch quantenchemische Rechnungen nachgewiesen. Molekulares AuF<sub>5</sub> wurde anhand der stärksten Schwingungsbande und theoretischer Frequenzrechnungen identifiziert. Die Verwendung von reinem Fluor als Matrixgas und die Bildung von Polyfluoridmonoanionen [F<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n = 3, 5) unter Tieftemperaturbedingungen wird geschildert. Reinigungsverfahren und spektroskopische Daten von Fluor werden beschrieben und die Matrix-Shifts ausgewählter Moleküle und Verunreinigungen in festem Fluor mit denen in gebräuchlichen Matrixgasen (Ne, Ar, Kr, N<sub>2</sub>) verglichen. Die Reaktion von unverdünntem Fluor mit IR-laserverdampften Metallatomen zur Bildung von Fluoriden der Edelmetalle Palladium (PdF<sub>2</sub>) und Gold (AuF<sub>5</sub>) wurde untersucht. Die Fluoride wurden IR-spektroskopisch in festem Fluor bei 5 K charakterisiert. Die Bildung des [F<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anions bei der Laserablation von Metallen in Gegenwart von F<sub>2</sub> wurde in dieser Arbeit durch IR-Laserablation von Platin mit 3% F<sub>2</sub> in Ne nachgewiesen und erstmals über zwei charakteristische Schwingungsbanden bei 850,7 und 1805,0 cm<sup>-1</sup> in einer Ne-Matrix bei 5 K und sein Photolyseverhalten charakterisiert.

## Abstract

Molecular transition metal fluorides of manganese, palladium, copper, silver and gold were studied using matrix-isolation techniques, IR-spectroscopy and quantum-chemical calculations at DFT and CCSD(T) levels. They were prepared by co-deposition of the IR-laser ablated elemental metals with F<sub>2</sub> in an excess of Ne, Ar, or N<sub>2</sub> or with neat F<sub>2</sub> at 5 – 12 K. Laser ablation of metallic manganese or crystalline manganese trifluoride provided new IR bands in the Mn-F stretching region, which were assigned to matrix-isolated molecular MnF<sub>x</sub> (x = 1 – 3) species.

In case of palladium vibrational modes at 540 and 617 cm<sup>-1</sup> in argon matrices have been assigned to molecular PdF and PdF<sub>2</sub> and a band at 692 cm<sup>-1</sup> has been assigned to molecular PdF<sub>4</sub>. A further band appeared at 624 cm<sup>-1</sup>, which is finally assigned to PdF<sub>3</sub>, although, based on calculations, we cannot exclude the formation of molecular PdF<sub>6</sub> instead.

The reactions of laser-ablated noble metal (M = Au, Ag, Cu) atoms with F<sub>2</sub> in excess of argon or neon gave new absorptions in the M-F stretching region. For gold, the formation of Ng-AuF was proved in Ne, Ar and 1% Ar in Ne. The Ng-MF complexes with M = Ag (Ng = Ar, Ne) and Cu (Ng = Ar) were also detected, however, these Ng-M bonds are much weaker than those of Ng-AuF. In addition, molecular MF<sub>2</sub> and MF<sub>3</sub> were identified from the isotopic splitting of M-F stretching bands (M = Ag, Cu) and by comparison of the frequencies of the three metal fluorides as well as theoretical frequency calculations. The AuF<sub>5</sub> molecule was characterized by its strongest stretching mode and theoretical frequency calculations. The formation of molecular Au<sub>2</sub>F<sub>6</sub> was also observed.

The use of neat fluorine in matrix-isolation is reported, as well as the formation of polyfluoride monoanions [F<sub>n</sub>]<sup>-</sup> (n = 3, 5) at cryogenic conditions. Purification procedures and spectroscopic data of fluorine are described, and matrix shifts of selected molecules and impurities in solid fluorine are compared to those of common matrix gases (Ar, Kr, N<sub>2</sub>, Ne). The reaction of neat fluorine and IR-laser ablated metal atoms to yield fluorides of palladium (PdF<sub>2</sub>) and gold (AuF<sub>5</sub>) has been investigated. The fluorides have been characterized in solid fluorine by IR spectroscopy at 5 K.

The formation of the [F<sub>5</sub>]<sup>-</sup> anion by IR-laser ablation of metals in the presence of fluorine has been verified in this work by IR-laser ablation of platinum in the presence of fluorine and for the first time proved by two characteristic vibrational bands at 850.7 and 1805.0 cm<sup>-1</sup> in a Ne matrix at 5 K and by its photo-behavior.

## Literaturverzeichnis

- [1] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [2] H. Aschoff, *Ann. Phys. Chem.* **1860**, *2*, 111, 217.
- [3] R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, *Naturwissenschaften* **1961**, *11*, 429.
- [4] T. Schlöder, T. Vent-Schmidt, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12063.
- [5] A. J. Edwards, *Proc. Chem. Soc., London* **1963**, 205.
- [6] H. Selig, C. L. Chernick, J. G. Malm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *19*, 377.
- [7] S. Riedel, M. Renz, M. Kaupp, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5734.
- [8] J. G. Malm, H. Selig, S. Fried, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1510.
- [9] M. I. Nikitin, E. G. Rakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1998**, *43*, 314.
- [10] K. Seppelt, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1296.
- [11] A. A. Timakov, V. N. Prusakov, Y. V. Drobyshevskii, *Zh. Neorg. Khim.* **1982**, *27*, 3007.
- [12] A. A. Timakov, V. N. Prusakov, Y. V. Drobyshevskii, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, *27*, 1704.
- [13] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1889**, *109*, 807.
- [14] P. V. Nhat, N. T. Cuong, P. K. Duy, M. T. Nguyen, *Chem. Phys.* **2012**, *400*, 185.
- [15] R. A. Kent, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5090.
- [16] O. Launila, B. Simard, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *154*, 93.
- [17] O. Launila, B. Simard, A. M. James, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *159*, 161.
- [18] P. M. Sheridan, L. M. Ziurys, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 632.
- [19] S. B. Osin, D. I. Davlyatshin, V. F. Shevelkov, V. N. Mitkin, *Russ. J. Phys. Chem.* **1995**, *69*, 794.
- [20] T. C. DeVore, R. J. Van Zee, W. Weltner Jr., *Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3522.
- [21] R. J. Van Zee, C. M. Brown, W. Weltner Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *64*, 325.
- [22] P. Mondal, D. Opalka, L. V. Poluyanov, W. Domcke, *Chem. Phys.* **2011**, *387*, 56.
- [23] N. Vogt, *J. Mol. Struct.* **2001**, *570*, 189.
- [24] M. Hargittai, B. Réffy, M. Kolonits, C. J. Marsden, J.-L. Heully, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9042.
- [25] M. A. Hepworth, K. H. Jack, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 345.
- [26] J. V. Rau, V. Rossi Albertini, N. S. Chilingarov, S. Colonna, U. Anselmi Tamburini, *J. Fluor. Chem.* **2001**, *108*, 253.
- [27] Z. Yamani, Z. Tun, D. H. Ryan, *Can. J. Phys.* **2010**, *88*, 771.

- [28] J. W. Hastie, R. Hauge, J. Margrave, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1452.
- [29] V. N. Bukhmarina, Y. B. Predtechenskii, *Opt. Spectrosc.* **1996**, *80*, 684.
- [30] Z. Mazej, *J. Fluor. Chem.* **2002**, *114*, 75.
- [31] S. N. Cesaro, J. V. Rau, N. S. Chilingarov, G. Balducci, L. N. Sidorov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 179.
- [32] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3721.
- [33] B. G. Müller, M. Serafin, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1102.
- [34] M. Adelhelm, E. Jacob, *J. Fluor. Chem.* **1991**, *54*, 21.
- [35] K. Lutar, A. Jesih, B. Žemva, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1217.
- [36] R. Hoppe, W. Dähne, W. Klemm, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *658*, 1.
- [37] N. Bartlett, R. Maitland, *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 747.
- [38] B. Bachmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 387.
- [39] M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. D. Peacock, G. J. Westland, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 63.
- [40] N. Bartlett, P. R. Rao, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 393.
- [41] A. Tressaud, M. Wintenberger, N. Bartlett, P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci. Ser. C Paris* **1976**, *282*, 1069.
- [42] N. Bartlett, B. Žemva, L. Graham, *J. Fluor. Chem.* **1976**, *7*, 301.
- [43] A. L. Hector, W. Levason, M. T. Weller, E. G. Hope, *J. Fluor. Chem.* **1997**, *84*, 161.
- [44] P. R. Rao, A. Tressaud, N. Bartlett, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *28*, *Suppl. 1*, 23.
- [45] A. F. Wright, B. E. F. Fender, N. Bartlett, K. Leary, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 748.
- [46] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, J. J. Moore, D. M. McPherson, R. P. Cooney, G. A. Bowmaker, M. Dolg, D. Andrae, *Langmuir* **1991**, *7*, 116.
- [47] P. E. M. Siegbahn, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *86*, 219.
- [48] L. Cheng, M. Y. Wang, Z. J. Wu, Z. M. Su, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2190.
- [49] P. E. M. Siegbahn, *Theor. Chim. Acta* **1994**, *87*, 441.
- [50] D. Chakraborty, P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3064.
- [51] G. Aullón, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2700.
- [52] J. David, P. Fuentealba, A. Restrepo, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *457*, 42.
- [53] R. Craciun, R. T. Long, D. A. Dixon, K. O. Christe, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7571.
- [54] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [55] N. E. Christensen, B. O. Seraphin, *Phys. Rev. B: Solid State* **1971**, *[3]4*, 3321.
- [56] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.

- [57] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [58] P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7261.
- [59] S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 606.
- [60] A. A. Timakov, V. N. Prusakov, Y. V. Drobyshevskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1986**, *291*, 125.
- [61] S. Riedel, M. Kaupp, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1228.
- [62] D. Himmel, S. Riedel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5338.
- [63] C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1560.
- [64] S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17000.
- [65] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrusak, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 245.
- [66] D. Schröder, J. Hrusak, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 212.
- [67] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 362.
- [68] B. Réffy, M. Kolonits, A. Schulz, T. M. Klapötke, M. Hargittai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3127.
- [69] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3690.
- [70] M. J. Vasile, T. J. Richardson, F. A. Stevie, W. E. Falconer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 351.
- [71] O. Graudejus, A. P. Wilkinson, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1545.
- [72] R. Hoppe, R. Homann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 193.
- [73] A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2901.
- [74] R. Hoppe, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *268*, 364.
- [75] T. Soehnel, H. Hermann, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4381.
- [76] T. Soehnel, H. Hermann, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 526.
- [77] D. Kurzydowski, W. Grochala, *Chem. Comm.* **2008**, 1073.
- [78] D. Kurzydowski, W. Grochala, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1082.
- [79] J. G. Hill, K. A. Peterson, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 518.
- [80] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.

- [81] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454.
- [82] I.-C. Hwang, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4392.
- [83] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2427.
- [84] P. Pyykkö, *Science* **2000**, *290*, 64.
- [85] C. J. Evans, A. Lesarri, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6100.
- [86] J. M. Thomas, N. R. Walker, S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1235.
- [87] J. M. Michaud, S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3871.
- [88] C. J. Evans, D. S. Rubinoff, M. C. L. Gerry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3943.
- [89] C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9363.
- [90] C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1321.
- [91] L. M. Reynard, C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Spectrosc.* **2001**, *206*, 33.
- [92] N. R. Walker, L. M. Reynard, M. C. L. Gerry, *J. Mol. Struct.* **2002**, *612*, 109.
- [93] L. Belpassi, I. Infante, F. Tarantelli, L. Visscher, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1048.
- [94] R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 907.
- [95] M. Ilias, P. Furdik, M. Urban, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5263.
- [96] B. Žemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel Jr., A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, H. Borrmann, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4192.
- [97] F. Ebert, H. Woitinek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *210*, 269.
- [98] A. Walsh, C. R. A. Catlow, R. Galvelis, D. O. Scanlon, F. Schiffmann, A. A. Sokol, S. M. Woodley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2565.
- [99] I. J. Blackmore, A. J. Bridgeman, N. Harris, M. A. Holdaway, J. F. Rooms, E. L. Thompson, N. A. Young, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6904; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6746.
- [100] J. F. Rooms, A. V. Wilson, I. Harvey, A. J. Bridgeman, N. A. Young, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4594.
- [101] X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8371.
- [102] L. Stein, E. Rudzitis, J. L. Settle, *Report ANL-6364*, **1961**.
- [103] E. Greenberg, J. L. Settle, H. M. Feder, W. N. Hubbard, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1168.

- [104] E. Jacob, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 377, 267.
- [105] A. Smalc, K. Lutar, J. Slivnik, *J. Fluor. Chem.* **1975**, 6, 287.
- [106] E. Jacob, K. O. Christe, *J. Fluor. Chem.* **1977**, 10, 169.
- [107] R. F. Weinland, O. Z. Lauenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, 20, 40.
- [108] H. Bode, H. Jenssen, F. Bandte, *Angew. Chem.* **1953**, 65, 304.
- [109] W. Klemm, E. Huss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1949**, 258, 221.
- [110] H. Bode, E. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 286, 136.
- [111] H. Bode, E. Voss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 290, 1.
- [112] B. Z. Brauner, *Anorg. Chem.* **1884**, 7, 1.
- [113] G. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41, 1477.
- [114] O. Glemser, H. Roesky, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 626.
- [115] U. Seseke-Koyro, P. Garcia-Juan, S. Palsherm, A. Schulz, *Patent WO2009/074560*, **2009**.
- [116] T. Schlöder, S. Riedel, *RSC Adv.* **2012**, 2, 876.
- [117] B. S. Ault, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1591.
- [118] A. A. Tuinman, A. A. Gakh, R. J. Hinde, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8397.
- [119] A. Artau, K. E. Nizzi, B. T. Hill, L. S. Sunderlin, P. G. Wenthold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10667.
- [120] S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7156.
- [121] H. Haller, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1281.
- [122] G. L. Gutsev, K. G. Belay, C. A. Weatherford, B. R. Ramachandran, L. G. Gutsev, P. Jena, *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 6483.
- [123] J. Reif, *Opt. Eng.* **1989**, 28, 1122.
- [124] S. Craddock, A. J. Hinchcliffe, *Matrix Isolation*, 1st ed., Cambridge University Press, New York, **1975**.
- [125] M. E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.* **1985**, 113, 286.
- [126] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta,

- F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [127] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [128] C. Lee, Y. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [129] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [130] CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, D. A. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mück, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages *MOLECULE* (J. Almlöf and P. R. Taylor), *PROPS* (P. R. Taylor), *ABACUS* (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [131] S. Riedel, M. Straka, M. Kaupp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1122.
- [132] S. Riedel, M. Kaupp, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3708.
- [133] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [134] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [135] D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [136] N. B. Balabanov, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064107.
- [137] K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283.
- [138] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101.
- [139] T. Schlöder, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2013**.
- [140] G. D. Rochester, E. Olsson, *Z. Phys.* **1939**, *114*, 495.

- [141] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, 4: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [142] H.-C. Müller-Rösing, A. Schulz, M. Hargittai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8133.
- [143] T. Vent-Schmidt, F. Brosi, J. Metzger, T. Schlöder, X. Wang, L. Andrews, C. Müller, H. Beckers, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8279.

## Publikationsliste

### Bestandteil der Dissertation

1. F. Brosi, T. Schlöder, A. Schmidt, H. Beckers, S. Riedel  
„A Combined Quantum-Chemical and Matrix-Isolation Study on Molecular Manganese Fluorides“  
*Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5038-5044.
2. A. V. Wilson, T. Nguyen, F. Brosi, X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, A. J. Bridgeman, N. A. Young  
„A Matrix Isolation and Computational Study of Molecular Palladium Fluorides: Does PdF<sub>6</sub> Exist?“  
*Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1108-1123.
3. X. Wang, L. Andrews, F. Brosi, S. Riedel  
„Matrix Infrared Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations for the Coinage-Metal Fluorides: Comparisons of Ar-AuF, Ne-AuF, and Molecules MF<sub>2</sub> and MF<sub>3</sub>“  
*Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1397-1409.
4. X. Wang, L. Andrews, K. Willmann, F. Brosi, S. Riedel  
„Investigation of Gold Fluorides and Nobel Gas Complexes by Matrix-Isolation Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations“  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10628-10632.
5. F. Brosi, T. Vent-Schmidt, S. Kieninger, T. Schlöder, H. Beckers, S. Riedel  
„Polyfluorides and Neat Fluorine as Host Material in Matrix Isolation Experiments“  
*Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16455-16462.

Weitere Publikationen

1. T. Schlöder, F. Brosi, B. J. Freyh, T. Vent-Schmidt, S. Riedel  
„New Evidence in an Old Case: The Question of Chromium Hexafluoride Reinvestigated“  
*Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5820-5829.
  
2. T. Vent-Schmidt, F. Brosi, J. Metzger, T. Schlöder, X. Wang, L. Andrews, C. Müller, H. Beckers, S. Riedel  
„Fluorine Rich Fluorides: New Insights into the Chemistry of Polyfluoride Anions“  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8279-8283.

Der Autor dieser Arbeit hat für die nachfolgende Publikation die Experimente durchgeführt. Ein Teil der Experimente wurde von B. Sc. Alexei Schmidt während seiner Bachelorarbeit unter Aufsicht des Autors dieser Arbeit durchgeführt. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Dr. Tobias Schlöder während seiner Doktorarbeit durchgeführt.

F. Brosi, T. Schlöder, A. Schmidt, H. Beckers, S. Riedel

„A Combined Quantum-Chemical and Matrix-Isolation Study on Molecular Manganese Fluorides“

*Dalton Trans.* **2016**, 45, 5038-5044; DOI: [10.1039/c5dt04827c](https://doi.org/10.1039/c5dt04827c).

Der Autor dieser Arbeit hat für die nachfolgende Publikation die Experimente in Freiburg und einen Teil der Strukturoptimierungen und Frequenzrechnungen durchgeführt.

A. V. Wilson, T. Nguyen, F. Brosi, X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, A. J. Bridgeman, N. A. Young  
„A Matrix Isolation and Computational Study of Molecular Palladium Fluorides: Does PdF<sub>6</sub>  
Exist?“

*Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1108-1123; DOI: [10.1021/acs.inorgchem.5b02273](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02273).

Der Autor dieser Arbeit hat für die nachfolgende Publikation die Experimente in Freiburg und die Strukturoptimierung und Frequenzrechnung für AuF<sub>5</sub> durchgeführt.

X. Wang, L. Andrews, F. Brogi, S. Riedel

„Matrix Infrared Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations for the Coinage-Metal Fluorides: Comparisons of Ar-AuF, Ne-AuF, and Molecules MF<sub>2</sub> and MF<sub>3</sub>“

*Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1397-1409; DOI: [10.1002/chem.201203306](https://doi.org/10.1002/chem.201203306).

Der Autor dieser Arbeit hat für die nachfolgenden Publikationen die Experimente in Freiburg und die Strukturoptimierung und Frequenzrechnung für AuF<sub>5</sub> durchgeführt. Ein Teil der Experimente wurde von B. Sc. Knut Willmann während seiner Bachelorarbeit unter Aufsicht des Autors dieser Arbeit durchgeführt.

X. Wang, L. Andrews, K. Willmann, F. Brosi, S. Riedel

„Investigation of Gold Fluorides and Nobel Gas Complexes by Matrix-Isolation Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations“

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10628-10632; DOI: [10.1002/anie.201205072](https://doi.org/10.1002/anie.201205072).

Der Autor dieser Arbeit hat für die nachfolgende Publikation die Experimente durchgeführt. Ein Teil der Experimente wurde von B. Sc. Stefanie Kieninger während ihrer Bachelorarbeit unter Aufsicht des Autors dieser Arbeit und ein anderer Teil der Experimente von Dr. Thomas Vent-Schmidt während seiner Doktorarbeit durchgeführt.

F. Brosi, T. Vent-Schmidt, S. Kieninger, T. Schlöder, H. Beckers, S. Riedel

„Polyfluorides and Neat Fluorine as Host Material in Matrix Isolation Experiments“

*Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16455-16462; DOI: [10.1002/chem.201502849](https://doi.org/10.1002/chem.201502849).