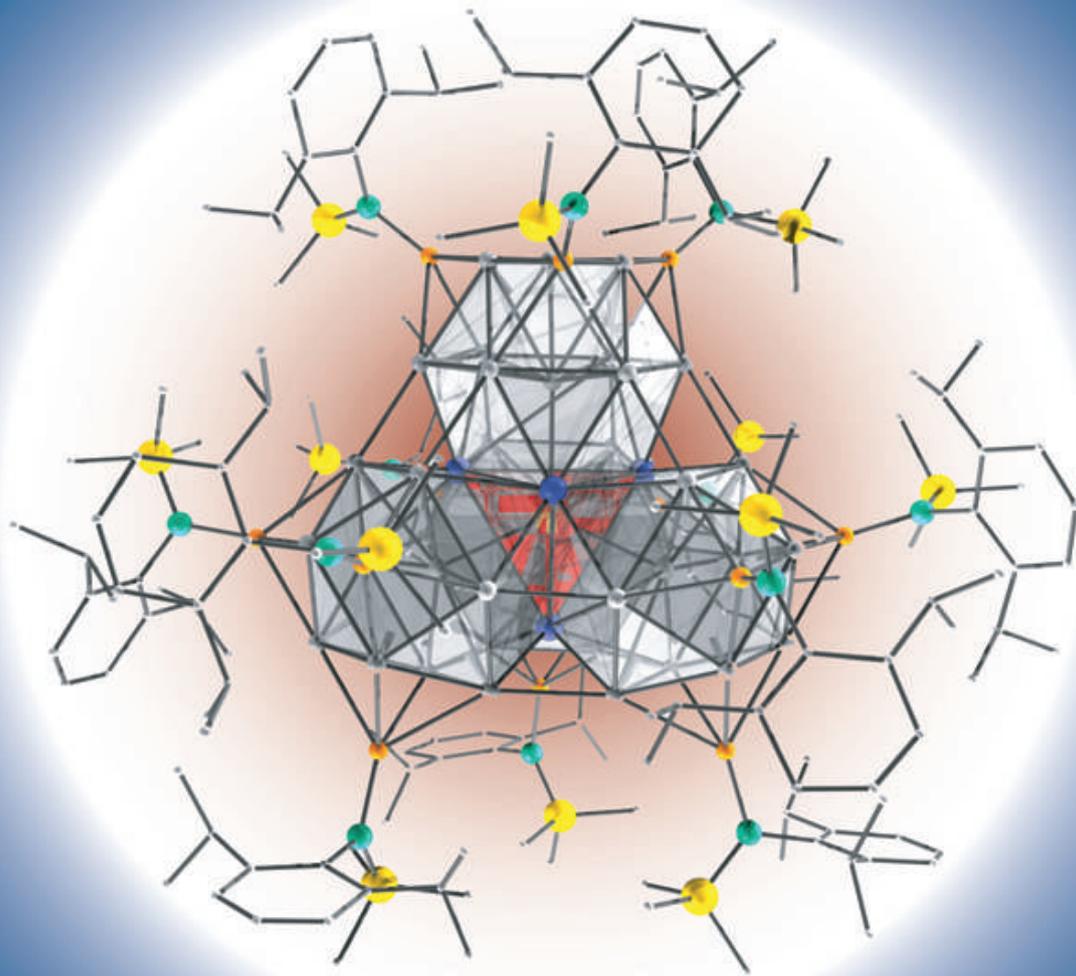


Michael Huber

# Struktur, Stabilität und Funktionalisierung metalloider Aluminiumcluster



# Struktur, Stabilität und Funktionalisierung metalloider Aluminiumcluster

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der  
Universität Karlsruhe (TH)  
vorgelegte

**DISSERTATION**

von

**Dipl.-Chem. Michael Johannes Huber**

aus

Karlsruhe

|                             |                        |
|-----------------------------|------------------------|
| Dekan:                      | Prof. Dr. S. Bräse     |
| Referent:                   | Prof. Dr. H. Schnöckel |
| Korreferent:                | Prof. Dr. F. Breher    |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 11. Juli 2008          |

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-797-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-797-6

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2004 bis Mai 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter der Anleitung von Prof. Dr. H. Schnöckel.



# INHALTSVERZEICHNIS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1 Allgemeine Einleitung.....  | 1         |
| 1.2 Aufgabenstellung .....  | 3         |
| 1.3 Zur Geschichte des Aluminiums .....   | 4         |
| 1.4 Subvalente Aluminiumhalogenide .....  | 5         |
| 1.5 Darstellung der AIX-Hochtemperaturteilchen durch Kokondensation .....   | 7         |
| 1.6 Synthesepotential der AIX-Lösungen.....   | 9         |
| 1.7 Metalloide Aluminiumclusterverbindungen .....   | 11        |
| 1.7.1 Definition.....   | 11        |
| 1.7.2 Darstellung verschiedener metalloider Clusterverbindungen.....  | 12        |
| 1.8 <sup>27</sup> Al-NMR-Spektroskopie .....  | 13        |
| <br>  |           |
| <b>2. Ergebnisse und Diskussion</b> .....   | <b>15</b> |
| 2.1 Modifizierung des Cp*-Liganden: Ein Zugang zu weiteren Al-Clustersystemen ? ..  | 15        |
| 2.1.1 Allgemeines .....   | 15        |
| 2.1.2 Cp* und die Synthese metalloider Aluminiumcluster: Eine Erfolgsgeschichte....   | 16        |
| 2.1.2.1 Pentamethylcyclopentadienylaluminium .....  | 16        |
| 2.1.2.2 Teilsubstituierte Aluminiumcluster: Al <sub>20</sub> Cl <sub>10</sub> Cp* <sub>8</sub> und Al <sub>20</sub> Br <sub>10</sub> Cp* <sub>8</sub> ..... | 18        |
| 2.1.2.3 Der größte neutrale, homoatomare, metalloide Aluminiumcluster: Al <sub>50</sub> Cp* <sub>12</sub> .....   | 19        |
| 2.1.2.4 Einbau von Fremdatomen - Si@Al <sub>14</sub> Cp* <sub>6</sub> .....   | 20        |
| 2.1.2.5 Zusammenfassung.....  | 21        |
| 2.1.3 Reaktion von Cp <sup>4i</sup> mit Al <sup>I</sup> -Halogeniden .....  | 22        |
| 2.1.4 Reaktion von Cp mit Al <sup>I</sup> -Halogeniden .....  | 24        |
| 2.1.5 Reaktion von Cp <sup>4Me</sup> mit Al <sup>I</sup> -Halogeniden .....   | 25        |
| 2.1.5.1 Darstellung metalloider Clusterspezies Al <sub>n</sub> (Cp <sup>4Me</sup> ) <sub>m</sub> , (n>m).....   | 25        |
| 2.1.5.2 Synthese von Al <sub>4</sub> (Cp <sup>4Me</sup> ) <sub>4</sub> .....  | 27        |
| 2.1.5.3 Reaktion von Al <sub>4</sub> (Cp <sup>4Me</sup> ) <sub>4</sub> mit Wasserstoff.....   | 30        |
| 2.1.6 Al <sub>4</sub> Cp* <sub>4</sub> , Al(Cp <sup>4Me</sup> ) <sub>4</sub> und Al <sub>4</sub> Cp <sub>4</sub> - ein Vergleich .....                      | 32        |
| 2.1.6.1 Struktur und Bindungsverhältnisse .....   | 32        |
| 2.1.6.2 Betrachtung der Tetramer-Monomer-Gleichgewichte .....   | 33        |
| 2.1.6.3 Stabilität bezüglich der Disproportionierung .....  | 37        |
| 2.1.7 Quantenchemische Untersuchungen an Al <sub>4</sub> R <sub>4</sub> -Molekülen (R = Cp, Cp*):.....  | 39        |
| Disproportionierung und Bildung metalloider Al-Cluster  |           |
| 2.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse .....  | 43        |
| 2.2 <sup>27</sup> Al Festkörper-NMR-Untersuchungen an der metalloiden Clusterverbindung .....   | 44        |
| Al <sub>50</sub> Cp* <sub>12</sub>  |           |
| 2.2.1 Motivation .....  | 44        |
| 2.2.2 Probenvorbereitung .....  | 45        |
| 2.2.3 Ergebnisse .....  | 45        |
| 2.2.4 Diskussion der Ergebnisse .....   | 52        |

|   |            |
|---|------------|
| 2.2.5 Schlussfolgerung .....  | 54         |
| <b>2.3 Bildung reaktiver <math>[Al^{III}X_2]^+</math>-Verbindungen <math>[X = Cp, Cp^{4Me}, Cp^*]</math>:.....</b>                  | <b>55</b>  |
| <b>Kristallstruktur des Aluminoceniumkations <math>[AlCp_2]^+</math></b>  |            |
| <b>2.3.1 Einleitung .....</b>   | <b>55</b>  |
| <b>2.3.2 <math>[AlCp_2]^+</math> und <math>[AlCp_2 \cdot 2Et_2O]^+</math> .....</b>   | <b>56</b>  |
| 2.3.2.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung .....   | 56         |
| 2.3.2.2 Untersuchung des Gleichgewichts $[AlCp_2]^+ + 2Et_2O \rightleftharpoons [AlCp_2 \cdot 2Et_2O]^+$ .....                      | 59         |
| <b>2.3.3 Polymerisation von Isobuten: Aktivität der <math>[AlX_2]^+</math>-Kationen .....</b>                                       | <b>64</b>  |
| 2.3.3.1 Einleitung .....  | 64         |
| 2.3.3.2 Polymerisation von Isobuten und Bestimmung der Lewis-Acidität .....   | 64         |
| <b>2.3.4 Zusammenfassung.....</b>   | <b>68</b>  |
| <b>2.4 Einfluss des Liganden auf die Struktur metalloider Aluminiumcluster:.....</b>  | <b>69</b>  |
| <b>Funktionalisierung nanoskaliger Partikel</b>   |            |
| <b>2.4.1 Einleitung .....</b>   | <b>69</b>  |
| <b>2.4.2 <math>Si@Al_{14}(N(Dipp)SiMe_3)_6</math>: ein Si-zentrierter Aluminiumcluster mit analoger .....</b>                       | <b>72</b>  |
| <b>Struktur zu <math>Si@Al_{14}Cp^*_6</math></b>  |            |
| 2.4.2.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung .....  | 72         |
| 2.4.2.2 Neues zur Struktur des $Si@Al_{14}Cp^*_6$ -Clusters .....   | 74         |
| 2.4.2.3 Diskussion der Struktur von $Si@Al_{14}Cp^*_6$ und $Si@Al_{14}(N(Dipp)SiMe_3)_6$ .....                                      | 79         |
| mit bekannten Festkörperstrukturen  |            |
| <b>2.4.3 <math>Si@Al_{56}[N(Dipp)SiMe_3]_{12}</math> - der größte, neutrale metalloide Aluminiumcluster: ..</b>                     | <b>81</b>  |
| <b>Ein Modell für eine Si-arme Al/Si-Legierung ?</b>  |            |
| 2.4.3.1 Einleitung .....  | 81         |
| 2.4.3.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung .....  | 81         |
| 2.4.3.3 Diskussion der Ergebnisse.....  | 87         |
| 2.4.3.4 $SiAl_{56}R'_{12}$ als molekulares Modell für eine „feste“ Lösung von Si in Aluminium? ..                                   | 89         |
| 2.4.3.5 Beschreibung als nanoskalige „Metallkugel“ und deren Funktionalisierung.....  | 92         |
| 2.4.3.6 Charakterisierte Nebenprodukte .....  | 94         |
| <b>2.5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>   | <b>95</b>  |
| <br>  |            |
| <b>3. Experimentelles .....</b>   | <b>97</b>  |
| <b>3.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....</b>   | <b>97</b>  |
| <b>3.2 Lösungsmittel.....</b>   | <b>97</b>  |
| <b>3.3 Ausgangsverbindungen .....</b>   | <b>98</b>  |
| <b>3.4 Spektroskopische Untersuchungen .....</b>  | <b>99</b>  |
| <b>3.5 Darstellung der beschriebenen Verbindungen .....</b>   | <b>101</b> |
| <b>3.5.1 Darstellung von <math>[Al_{50}Cp^*_{12} \cdot 6C_6H_6]</math> (<u>5</u>) .....</b>   | <b>101</b> |
| <b>3.5.2 Reaktion von <math>AlBr \cdot D</math> (<math>D = Et_2O, THF</math>) mit <math>NaCp^{4i}</math> .....</b>                  | <b>101</b> |
| <b>3.5.3 Darstellung von <math>Al_4Cp_4</math> (<u>9</u>) .....</b>   | <b>102</b> |
| <b>3.5.4 Reaktion von <math>Al_4Cp_4</math> mit <math>(CO)_5Cr(COT)</math>.....</b>   | <b>102</b> |
| <b>3.5.5 Reaktion von <math>Al_4Cp_4</math> mit <math>Ni(COD)_2</math> .....</b>  | <b>103</b> |
| <b>3.5.6 Darstellung von <math>Al_4(Cp^{4Me})_4</math> (<u>10</u>).....</b>   | <b>103</b> |
| <b>3.5.7 Reaktion von <math>AlX \cdot D</math> (<math>X = Cl, Br; D = Et_2O, THF</math>) mit <math>Al_4(Cp^{4Me})_4</math>.....</b> | <b>104</b> |
| <b>3.5.8 Darstellung von <math>[Cp^{4Me}MgBr \cdot THF]_2</math> (<u>11</u>) .....</b>  | <b>105</b> |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 3.5.9  | Reaktion von H <sub>2</sub> mit Al <sub>4</sub> (Cp <sup>4Me</sup> ) <sub>4</sub> .....  | 105 |
| 3.5.10 | Darstellung von [AlCp <sub>2</sub> ][Al(OR <sup>F</sup> ) <sub>4</sub> ] ( <u>16a</u> ).....   | 106 |
| 3.5.11 | Darstellung von [AlCp <sub>2</sub> •2Et <sub>2</sub> O][Al(OR <sup>F</sup> ) <sub>4</sub> ] ( <u>18a</u> ) .....   | 107 |
| 3.5.12 | Darstellung von Si@Al <sub>14</sub> (2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ( <u>8</u> ) .....  | 107 |
| 3.5.13 | Darstellung von Si@Al <sub>56</sub> (2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ( <u>22</u> ) .....  | 108 |
| 3.5.14 | Darstellung von Si@Al <sub>56</sub> (2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> •Al <sub>4</sub> (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ( <u>22a</u> )..... | 109 |
| 3.5.15 | Darstellung von Cl <sub>2</sub> Al(2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )•OEt <sub>2</sub> ( <u>26</u> ).....  | 109 |
| 3.5.16 | Darstellung von [ClAl(2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )(OEt)] <sub>2</sub> ( <u>27</u> ).....   | 110 |
| 3.6    | Quantenchemische Methoden .....  | 111 |
| 3.7    | Röntgenografische Kristallstrukturbestimmungen.....  | 113 |
| 3.7.1  | Allgemeines .....  | 113 |
| 3.7.2  | Kristallstrukturdaten der beschriebenen Verbindungen .....   | 115 |
| 4.     | Literatur .....  | 128 |
| 5.     | Verzeichnis der nummerierten Verbindungen .....  | 133 |
| 6.     | Publikationsliste .....  | 134 |
| 7.     | Anhang.....  | 135 |
| 7.1    | Darstellung der berechneten Si <sub>2</sub> Al <sub>7</sub> Cl-Strukturen .....  | 135 |
| 7.2    | Ergebnisse der EDX-Messung an Verbindung <u>22</u> .....   | 136 |
| 7.3    | Lebenslauf.....  | 137 |
| 7.4    | Danksagung.....  | 138 |



### 1. Einleitung und Aufgabenstellung

#### 1.1 Allgemeine Einleitung

Im vergangenen Jahrzehnt ist das Interesse an der Synthese sowie den physikalischen Untersuchungen wie z.B. der (Supra-)Leitfähigkeit von vielatomigen Metallclustern<sup>1</sup> im Bereich der Nanotechnologie stark angestiegen. Dies liegt insbesondere an den Eigenschaften dieser Cluster, die im Übergangsbereich zwischen Molekül- und Festkörperchemie einzuordnen sind.<sup>[1-3]</sup> So wird zum Beispiel in der Elektronikindustrie die Suche nach immer kleineren Bausteinen forciert, die immer mehr Funktionen in sich vereinen und somit die Kosten in der Produktion senken.

Mit den neuen Anforderungen, die die Industrie an die Materialien stellt, wachsen auch die Herausforderungen für Physiker, Chemiker und Werkstoffwissenschaftler, diese Materialien, die sich in ihrer Größe im Nanometerbereich einordnen lassen, zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften zu untersuchen. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Untersuchung von Metallatomclustern und dem daraus resultierenden Gewinn neuer Erkenntnisse über molekulare Einzelschritte bei der Bildung fester Materie wie z.B. beim Prozess der Bildung und des Auflöses von Metallen.<sup>[4, 5]</sup> So wurde beispielsweise der spinkontrollierte Abbau von geladenen Aluminiumclustern durch die Reaktion mit Sauerstoff in der Gasphase massenspektrometrisch untersucht und als Modell für die Oxidation von metallischem Aluminium gedeutet.<sup>[6]</sup>

Eine besondere Bedeutung beim Vergleich der Strukturen von Metallclustern mit den Verhältnissen in der Volumenphase des Metalls kommt dabei den metalloiden Clustern zu, denn als metalloid werden Cluster bezeichnet, bei denen die Topologie der Metallatome derjenigen im Metall ähnlich ist.<sup>2</sup> Diese Clusterverbindungen können durch die Wahl geeigneter sterisch anspruchsvoller Liganden stabilisiert, kristallisiert und damit auch strukturell untersucht werden. Zunächst beschränkte sich die Synthese metalloider Clustersysteme wegen der einfacheren Handhabbarkeit (z.B. Luftstabilität) auf die edlen Übergangsmetalle wie Pd oder Au.<sup>[7, 8]</sup> So konnte im Jahr 2000 mit  $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PEt}_3)_{30}$ <sup>[9]</sup> der größte metalloide Cluster dieser Art mit 55 Palladiumatomen im Clusterkern dargestellt werden, die ausschließlich Bindungen zu anderen Palladiumatomen aufweisen und demzufolge als „nackt“ bezeichnet werden können (Abbildung 1.1).

---

<sup>1</sup> Nach der ursprünglichen Definition von F. A. Cotton versteht man unter Metallclustern Moleküle, die Metall-Metall-Bindungen aufweisen.

<sup>2</sup> Eine genauere Definition des Begriffs „metalloid“ wird in Kapitel 1.7 gegeben.

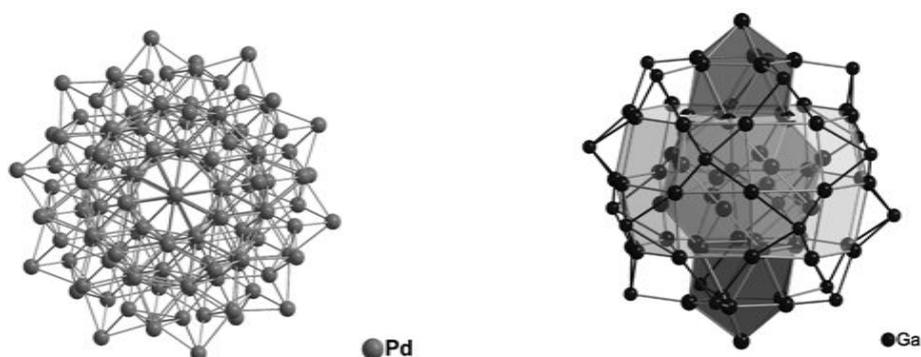


Abbildung 1.1:  $\text{Pd}_{145}(\text{CO})_{60}(\text{PEt}_3)_{30}^-$  und  $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{3-/4-}$ -Cluster. Der Übersicht halber sind nur die Metallatome dargestellt.

Mit Hilfe der entwickelten Kokondensationstechnik (siehe Kapitel 1.5) konnten, ausgehend von den metastabilen subvalenten Gallium- und Aluminiumhalogenid-Lösungen, durch Metathesereaktion mit geeigneten Ligandsystemen auch metalloide Cluster dieser unedlen Metalle synthetisiert werden.<sup>[10, 11]</sup>

Neben einer Vielzahl von metalloiden Aluminiumclustern, die mit verschiedenen Ligandsystemen (z.B.  $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{2-}$ ,  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ )<sup>[12]</sup> stabilisiert waren, gelang auch die Darstellung eines  $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{3-/4-}$ -Clusters<sup>[13]</sup>, der nach der Kristallstrukturanalyse mit 64 nackten Galliumatomen die größte Anzahl an solchen Metallatomen aufweist (Abbildung 1.1). Diese metalloide Clusterspezies zeigt in eindrucksvoller Weise die Verknüpfung zwischen Molekül- und Festkörperchemie, da inzwischen an dieser Molekülverbindung elektrische Leitfähigkeit und unterhalb von 7 K sogar Supraleitfähigkeit festgestellt werden konnte.<sup>[14-19]</sup>

### 1.2 Aufgabenstellung

Die hier vorgestellte Arbeit befasst sich mit der Synthese und der strukturellen Charakterisierung neuartiger metalloider Aluminiumcluster. Da der Einfluss der Ligandensysteme auf die Größe, die Struktur und die Stabilität dieser Cluster bisher nahezu unverstanden ist, wurde ein besonderes Augenmerk auf die leichte Derivatisierung der bereits erfolgreich verwendeten Ligandensysteme gelegt. So wurden die Methylgruppen des  $C_5Me_5$ -Liganden durch Wasserstoffatome bzw. Isopropylgruppen ersetzt ( $C_5Me_4H$ ,  $C_5H_5$ ,  $C_5(^iPr)_4H$ ). Im Falle des zur Darstellung metalloider Clustersysteme vielfach erfolgreich eingesetzten Hexamethyldisilazid-Liganden wurde eine Trimethylsilylgruppe durch den sterisch anspruchsvolleren Rest  $R = 2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3$  (Dipp) ersetzt:  $N(Dipp)SiMe_3$ .

### 1.3 Zur Geschichte des Aluminiums

Der Name Aluminium ist von dem lateinischen Wort *alumen*<sup>3</sup> für Alaun abgeleitet. Bei Alaun handelt es sich um die Verbindung  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , die bereits im Altertum aufgrund ihrer adstringierenden Wirkung medizinisch verwendet wurde.<sup>[20]</sup> Aluminium ist nach Sauerstoff und Silicium das dritthäufigste Element in der Erdkruste [O: 46,6 %, Si: 27,7 %, Al: 8,13 %]<sup>[21]</sup> und das am weitesten verbreitete Metall. Es kommt allerdings in der Natur nicht gediegen, sondern nur an Sauerstoff gebunden wie beispielsweise beim Korund,  $Al_2O_3$ , vor.

Der Zugang zu elementarem Aluminium war möglicherweise schon im Altertum bekannt. In den Werken *Satyricon* und *Historia Naturalis* erwähnen Patronius Arbiter und Plinius der Ältere unabhängig voneinander eine kleine Anekdote.<sup>[22, 23]</sup> Danach hat ein Metallarbeiter Kaiser Tiberius ein glasähnliches Gefäß als Geschenk überreicht. Nachdem er es zurückbekommen hatte, warf er es zu Boden, wodurch es einige Beulen davontrug, die der Arbeiter mit einem Hammer wieder ausbesserte. Kaiser Tiberius ließ den Arbeiter, nachdem er sich vergewissert hatte, dass kein anderer das Herstellungsverfahren dieses Materials kannte, enthaupten, da er einen Verfall des Preises für Gold befürchtete. Ob es sich bei dem Material des Gefäßes jedoch um elementares Aluminium gehandelt hat, darüber kann man nur spekulieren, da für dessen Darstellung eine hohe Energiezufuhr notwendig ist. Glas kann es aufgrund seiner Sprödigkeit allerdings nicht gewesen sein.

Entdeckt wurde das Element Aluminium im Jahr 1808 von Sir H. Davy, der ihm auch den Namen gab. Die Darstellung von metallischem Aluminium in verunreinigter Form gelang erstmals H. C. Oerstedt 1825. Durch Reduktion von  $AlCl_3$  mit Kalium konnte K. Wöhler 1827 Aluminium erstmals in reiner Form darstellen (Wöhler-Prozess). Da Aluminium Mitte des 19. Jahrhunderts sehr wertvoll war, wurde intensiv nach Möglichkeiten einer billigen, großtechnischen Produktion geforscht. Von 1855 bis 1890 wurde Aluminium durch Reduktion von  $AlCl_3$  mit Natrium großtechnisch dargestellt (H. Deville). Im Jahr 1886 entwickelten P. L. T. Heroult und C. M. Hall unabhängig voneinander ein Elektrolyseverfahren zur Herstellung von Aluminium durch Schmelzflusselektrolyse von Kryolith  $Na_3[AlF_6]$  und Bauxit<sup>4</sup>, das aus Hydrargillit ( $Al(OH)_3$ ), Diaspor  $\alpha-AlO(OH)$  und Böhmit  $\gamma-AlO(OH)$  besteht.<sup>[24]</sup> Durch dieses Verfahren sank der Preis pro Tonne Aluminium um 90 %. Das Verfahren wird noch heute in unveränderter Form angewendet.

Verbindungen des Aluminiums spielen auch in der chemischen Technik eine wichtige wirtschaftliche Rolle. C. Friedel und J. Crafts setzten 1874  $AlCl_3$  als Katalysator bei der

---

<sup>3</sup> Lat.: *alumen*, -inis, n :Alaun.

<sup>4</sup> Das eigentlich benötigte  $Al_2O_3$  erhält man aus Bauxit über das Bayer-Verfahren.<sup>[24]</sup>

elektrophilen aromatischen Substitution ein.<sup>[25]</sup> Aluminiumtriorganyle spielen eine wichtige Rolle als Katalysator (z.B.  $\text{AlEt}_3$  bei der Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethen).<sup>[26]</sup>

Aufgrund der geringen Dichte und ähnlicher Festigkeit wie Stahl wird dieser in zunehmendem Maße durch Legierungen des Aluminiums z.B. mit den Elementen Mg, Cu oder Si (z.B. im Automobilbau) ersetzt.<sup>[27]</sup>

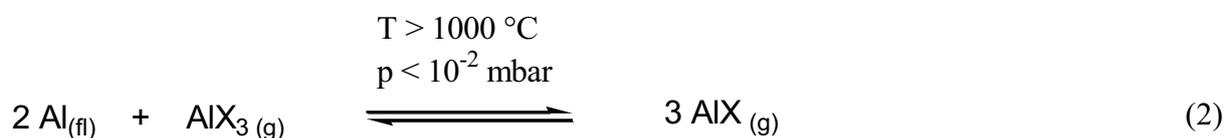
### 1.4 Subvalente Aluminiumhalogenide

Subvalente Verbindungen des Aluminiums waren bedingt durch ihre thermodynamische Instabilität gegenüber der Disproportionierung in Aluminiummetall und dreiwertige Aluminiumverbindungen bis Mitte des letzten Jahrhunderts unbekannt.

1948 konnte W. Klemm  $\text{AlCl}$  (wie auch  $\text{AlF}$  und  $\text{AlBr}$ ) in der Gasphase nachweisen.<sup>[28]</sup> Er stellte es aus den Elementen bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken dar, weil die Bildung von  $\text{AlCl}$  unter diesen Bedingungen entropisch begünstigt ist (Gleichung 1).



Eine andere Möglichkeit zur Darstellung ist die Komproportionierungsreaktion von Aluminium und Aluminiumtrihalogenid bei Temperaturen oberhalb von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  und Drücken kleiner als  $10^{-2}$  mbar (Gleichung 2).



Unter Normalbedingungen liegt das Gleichgewicht für diese Reaktion allerdings ganz auf der linken Seite, so dass ein präparativer Zugang für  $\text{AlX}$ -Verbindungen nur durch schnelles Abkühlen auf tiefe Temperaturen und gleichzeitiger Stabilisierung mit Donoren wie beispielsweise Ethern oder Aminen möglich ist. Die temperaturabhängige Verschiebung der Gleichgewichtslage wird auch bei einer Transportreaktion ausgenutzt, mit deren Hilfe

Aluminium gereinigt und in Form dünner Aluminiumschichten im CVD-Verfahren aufgebracht werden kann.

Um diese AlX-Hochtemperaturteilchen zu charakterisieren und in einem weiteren Schritt auch präparativ zugänglich zu machen, wurde zunächst die Matrixisolationsspektroskopie eingesetzt.<sup>[29-31]</sup> Dabei bilden sich Subhalogenide bei der Reaktion von flüssigem Aluminium mit HX (Gleichung 3). Die bei dieser Reaktion entstandenen Hochtemperaturteilchen werden zusammen mit einem großen Überschuss eines Edelgases bei sehr niedrigen Temperaturen ausgefroren ( $T = 4-30 \text{ K}$ ). Durch die Einbettung in der Edelgasmatrix werden die AlX-Moleküle durch die umgebenden Edelgasmoleküle vor Folgereaktionen (z.B.  $(\text{AlX})_n$ -Oligomere) geschützt, so dass man sie spektroskopisch untersuchen kann.



Dieses Prinzip konnte gegen Ende des letzten Jahrhunderts von H. Schnöckel erfolgreich vom  $\mu\text{g}$ - in den g-Maßstab erweitert werden, so dass die AlX-Moleküle dann auch für die Synthesechemie zugänglich wurden.<sup>[32]</sup>

Zur Stabilisierung der Aluminiummonohalogenide dienen dabei die während der Bildung von AlX zugegebenen Lösungsmittelgemische, die eine Donorkomponente (Lewis-Base) besitzen, um den koordinativ ungesättigten Charakter am Metallzentrum der Hochtemperaturteilchen auszugleichen und diese dadurch zu stabilisieren. Durch eine Kokondensation der Hochtemperaturteilchen mit dem Lösungsmittelgemisch bei  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendem Erwärmen auf  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  können somit metastabile Lösungen der Aluminium<sup>I</sup>-Halogenide erhalten werden. Die verwendeten Lösungsmittelgemische können dabei nicht beliebig variiert werden. So sollten Lösungsmittel und Donorkomponente ähnliche Siedepunkte besitzen und keine Entmischung zeigen. Als Lösungsmittelkomponente hat sich Toluol als am geeignetsten erwiesen. Für die Lewis-Base kommen Diethylether, Tetrahydrofuran und tertiäre Amine in Betracht, da sie an das Metallzentrum nicht allzu stark gebunden sind und keine unerwünschten Folgereaktionen (z.B. Etherspaltungen) eintreten.

Auf diese Art kann man Ausbeuten von über 90 % (bezogen auf die Menge an eingesetztem HX-Gas) an AlX z.B. AlCl erreichen. Der apparative Aufbau der verwendeten

Kokondensationsapparatur sowie das Synthesepotential der Al<sup>I</sup>-Halogenid-Lösungen werden in den folgenden Kapiteln genau beschrieben.

Ein alternatives Syntheseprinzip zur Darstellung subvalenter Aluminiumverbindungen ist die reduktive Enthalogenerung von teilsubstituierten Aluminiumtrihalogeniden durch Alkalimetalle. Auf diese Weise konnte W. Uhl 1988 die Verbindung  $\text{Al}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$ <sup>[33]</sup> darstellen, die das erste Beispiel einer molekularen Verbindung mit einer Al-Al-Bindung markiert. Drei Jahre später konnte er eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{K}_2[\text{Al}_{12}\text{Br}_{12}]$ <sup>[34]</sup> isolieren, deren ikosaedrisches Anion  $[\text{Al}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$  strukturell dem isoelektronischen closopolyeder  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  entspricht.

Diese Methode zur Darstellung subvalenter Aluminiumverbindungen bleibt aufgrund der drastischen Reaktionsbedingungen (ca. 100 °C) auf Verbindungen beschränkt, die unter diesen Synthesebedingungen stabil sind, d.h. nicht in Aluminiummetall und dreiwertige Aluminiumverbindungen disproportionieren.

### 1.5 Darstellung der AlX-Hochtemperaturteilchen durch Kokondensation

Die hier vorgestellte Anlage zur Darstellung von AlX-Lösungen entspricht im Wesentlichen derjenigen Anlage, die erstmals von H. Schnöckel und M. Tacke zur Synthese von AlCl beschrieben wurde.<sup>[35]</sup> Aus der ständigen Weiterentwicklung resultiert folgender Aufbau: Die zentrale Einheit ist ein Graphitreaktor. In ihm befinden sich mehrere Graphitböden, in denen das Al-Metall während der Reaktion geschmolzen vorliegt. Unten ist eine Quarzglas Kapillare angebracht, durch die während der Reaktion fortwährend HX-Gas zuströmt. Über eine Widerstandsheizung aus Wolframdraht wird die notwendige Temperatur (ca. 1000 °C) zur Bildung der AlX-Teilchen erreicht. Um eine möglichst geringe Wärmeabstrahlung an die Umgebung zu gewährleisten, ist der Graphitreaktor von einem Tantalschild und zusätzlich noch von einem mit Wasser durchspülten Kupferschild umgeben (Abbildung 1.2).

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

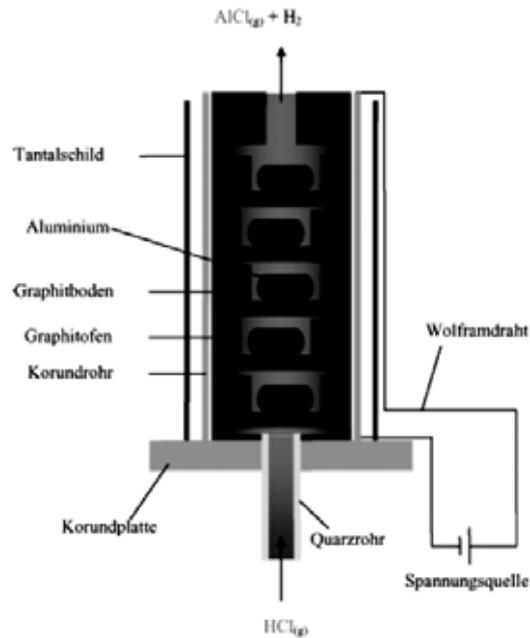


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Reaktors zur Erzeugung von AlX-Molekülen.

Der Reaktor befindet sich im Zentrum eines Hochvakuumrezipienten (Edelstahlglocke), der auf einen Druck von ungefähr  $10^{-6}$  mbar evakuiert ist (Abbildung 1.3). Die Edelstahlglocke wird von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt ( $T = -196$  °C). Oberhalb des Reaktors befindet sich ein perforierter Edelstahlring, der dem Eintritt des Lösungsmittels und der Lewis-Base in den Reaktionsraum dient. Zuvor wird das Lösungsmittel in einem Verdampferkolben tropfenweise verdampft. Das Gasgemisch kondensiert nun an der Innenwand der auf  $-196$  °C gekühlten Glocke. Das für die Reaktion benötigte HX-Gas wird während der Reaktion kontinuierlich über einen Vorratskolben durch den Graphitreaktor geleitet. Dabei bildet sich gasförmiges AlX und Wasserstoff, der über ein leistungsfähiges Pumpensystem (Öldiffusionspumpe, Vorvakuum wird über eine Drehschieberölpumpe erzielt) fortwährend aus dem Reaktionsraum entfernt wird, so dass im Glockenraum etwa ein Druck von  $10^{-5}$  mbar herrscht. Der Druck im Reaktor während der Reaktion beträgt ca.  $10^{-2}$  mbar. Nach erfolgter Bildung der AlX-Teilchen kondensieren diese nun gemeinsam mit der Matrix aus Lewis-Base und Lösungsmittel an der gekühlten Glockeninnenwand. Nach Ablauf der Reaktion wird die Heizung des Reaktors ausgeschaltet und der HX-Strom beendet. Nach dem Entfernen des Kühlmittels taut das Gemisch aus AlX, Lewis-Base und Lösungsmittel langsam auf, wird flüssig und läuft über eine Rinne in einen auf  $-78$  °C gekühlten Schlenkkolben ab. Die so erhaltene AlX-Lösung ist unter  $\text{N}_2$  über Monate hinweg stabil und kann bei  $-78$  °C gelagert werden.

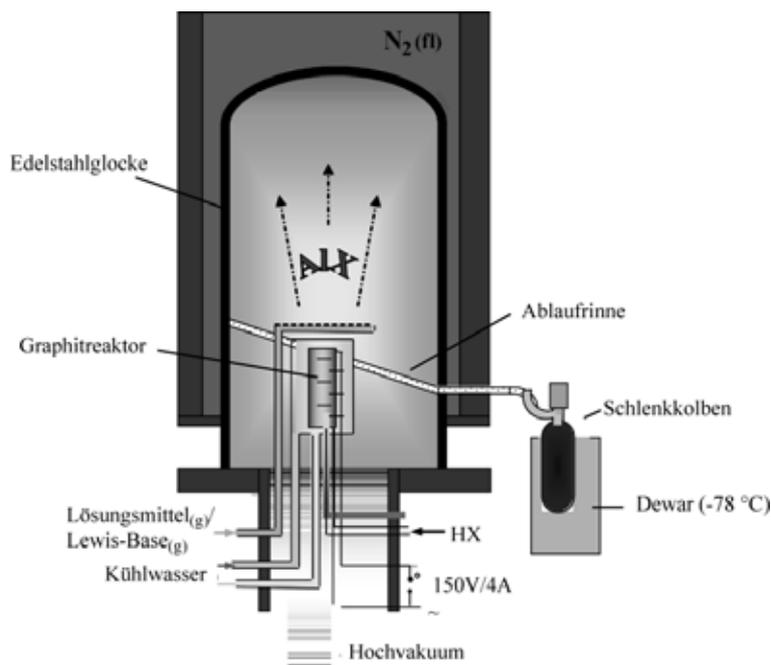


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Apparatur zur Darstellung solvatisierter Aluminiummonohalogenide.

### 1.6 Synthesepotential der AlX-Lösungen

Die durch die Kokondensation erhaltenen AlX-Lösungen sind metastabil, jedoch bei den tiefen Temperaturen von ca.  $-78\text{ °C}$ , bei denen sie aufbewahrt werden, gegenüber der Disproportionierung in Al-Metall und Aluminiumtrihalogenid stabil. Gerade die Neigung zur Disproportionierung bei höheren Temperaturen (ab  $-10\text{ °C}$ ) macht diese Lösungen für die präparative Chemie so interessant. Auf dem Weg zu den thermodynamisch bevorzugten Endprodukten (Al-Metall und  $AlX_3$ ) werden verschiedene Zwischenstufen durchlaufen, die auf der Reduktionsseite (Bildung von metallischem Aluminium) von besonderem Interesse sind, da sie Intermediate auf dem Weg der Metallbildung sind. Dabei handelt es sich um Metallclusterspezies der allgemeinen Zusammensetzung  $Al_nX_m$  ( $n > m$ ), die viele Metall-Metall-Bindungen aufweisen. Bisher konnten nur wenige dieser Intermediate mit Halogenid-Resten abgefangen werden.<sup>[36,37]</sup> Eine bessere Stabilisierung gelingt, wenn man die Halogenid-Reste partiell oder vollständig durch andere Liganden austauscht. Dafür sind vor allem Liganden geeignet, mit denen die abzufangende Spezies, entweder elektronisch stabilisiert wird oder mit denen der gebildeten Cluster durch sterische Abschirmung an der Weiterreaktion zu Al-Metall gehindert wird. Dabei haben sich im Falle des Aluminiums vor

allem der Pentamethylcyclopentadienyl- und der Hexymethyldisilazid-Rest [ $C_5Me_5$  und  $N(SiMe_3)_2$ ] bewährt. Zur Halogenidsubstitution werden die Liganden entweder in Form von  $MgCp^*_2$  oder als Lithiumsalz ( $LiN(SiMe_3)_2$ ) eingesetzt. Die Triebkraft für diese Metathesereaktion ist die Bildung der Grignardverbindung  $Cp^*MgX$  bzw. von  $LiX$ . Auf diese Art und Weise konnten inzwischen verschiedene Al-Cluster isoliert und strukturell charakterisiert werden.

Schematisch betrachtet befindet man sich mit den metastabilen AIX-Lösungen weit oberhalb der thermodynamisch bevorzugten Endprodukte  $Al^0$  und  $Al^{III}X_3$ , d.h. die Disproportionierung der metastabilen AIX-Spezies eröffnet einen eleganten Weg, um unter milden Bedingungen über Zwischenstufen den Weg zu metallischem Aluminium zu verfolgen (Abbildung 1.4). Durch die isolierten Intermediate auf dem Weg zur Metallbildung können also fundamentale strukturelle Informationen darüber erhalten werden, wie die Metallbildung von statten geht.<sup>[11]</sup>

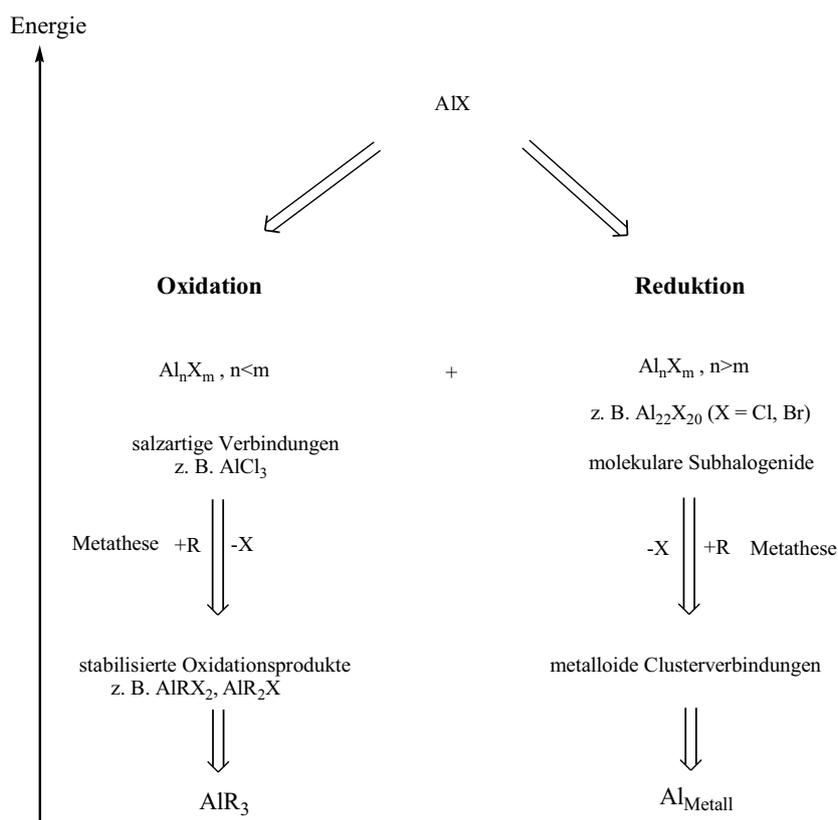


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Disproportionierung von AIX: eine Möglichkeit der Isolierung von Zwischenstufen auf dem Weg zur Metallbildung.

### 1.7 Metalloide Aluminiumclusterverbindungen

#### 1.7.1 Definition

Nach F. A. Cotton handelt es sich bei Metallclustern um Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen.<sup>[38]</sup> Nach einer moderneren Beschreibung von D. Mingos sind Metallcluster Spezies, in denen zwei oder mehr Metallatome außer an Liganden zusätzlich noch an andere Metallatome gebunden sind.<sup>[39]</sup> Ursprünglich wurde die Bezeichnung Metallatomcluster für Nebengruppenkomplexe mit CO- oder Cyclopentadienyl-Liganden verwendet. Allerdings umfasst er auch andere Arten von Clusterverbindungen, wie z.B. „nackte“ Metallatomcluster, die in der Gasphase durch Verdampfen der Metalle isoliert werden konnten, z.B.  $\text{Na}_n^+$  als auch Zintl-Ionen<sup>[40]</sup> (z.B.  $\text{Pb}_9^{4-}$ ) und diverse Clusterverbindungen von Haupt- und Nebengruppenmetallen, die durch sperrige Reste stabilisiert werden konnten ( $\text{M}_n\text{R}_m$ ). Diese verschiedenen Typen von Clusterverbindungen gehorchen ihren eigenen Gesetzmäßigkeiten, so dass unterschiedliche Modelle für die Beschreibung solcher Cluster verwendet werden: Das Jellium-Modell für „nackte“ Metallatomcluster (es führt zu „magischen Zahlen“ für den Aufbau solcher „nackten“ Metallatomcluster)<sup>[41]</sup>, das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept<sup>[42-44]</sup> für die Zintl-Ionen und die Wade-Regeln<sup>[45]</sup>, die ursprünglich für die Borane entwickelt wurden, heute aber zur Interpretation einer Vielzahl von Übergangsmetall-Ligand-Systemen, z.B. den metallreichen Carbonylen herangezogen werden.

H. Schnöckel hat nun den Begriff metalloide für eine bestimmte Sorte von Metallatomclustern geprägt, um diese Clusterverbindungen von den oben genannten abzugrenzen.<sup>[10, 46, 47]</sup> Metalloide Cluster sind ligandenstabilisierte Metallatomcluster mit metallreichen Zentren, in denen die Anzahl der direkten Metall-Metall-Bindungen die Anzahl der Metall-Ligand-Bindungen übersteigt. Die Wahl des Begriffs metalloide bedeutet „der Topologie im Metall ähnlich“. Somit erscheint diese Definition plausibel, da in diesen Clustern häufig eine Anordnung und Bindungssituation der Metallatome zu beobachten ist, die der im metallischen Festkörper ähnlich ist.

### 1.7.2 Darstellung verschiedener metalloider Clusterverbindungen

In den letzten Jahren konnten, ausgehend von den metastabilen, subvalenten  $\text{Ga}^{\text{I}}$ - und  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Halogenid-Lösungen, zahlreiche metalloide Clusterverbindungen des Aluminiums und Galliums synthetisiert werden. Hier seien nur einige Beispiele genannt: Im Bereich der Subhalogenide gelang die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von  $\text{Al}_{22}\text{X}_{20}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) als  $\text{Al}_{12}(\text{AlX}_2)_{10}$ -Spezies mit ikosaedrischem  $\text{Al}_{12}$ -Kern.<sup>[36, 37]</sup> Nach der Darstellung und Charakterisierung von  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1**<sup>[48]</sup>, der ersten Al(I)-organischen Verbindung im Jahr 1991, konnten weitere metalloide Clusterverbindungen mit dem  $\text{Cp}^*$ -Liganden, darunter der mit 38 „nackten“ Metallatomen“ größte, neutrale, homoatomare Al-Cluster,  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$  **5**, erhalten werden.<sup>[49]</sup> Auf die metalloiden Clusterverbindungen mit  $\text{Cp}^*$  als stabilisierendem Rest wird in Kapitel 2.1 noch genauer eingegangen.

Mit dem Liganden Hexamethyldisilazid gelang die Synthese metalloider Cluster mit 7, 12, 14, 69 und 77 Metallatomen.<sup>[50-54]</sup> Der  $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{2-}$ -Cluster stellt den größten bisher strukturell charakterisierten metalloiden Al-Cluster dar. Er enthält 57 Metallatome, die nur Metall-Metall-Bindungen ausbilden (siehe Kapitel 2.4.1).

Mit dem Cluster  $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{3-/4-}$  konnte eine metalloide Clusterspezies isoliert werden, an der nun erstmals die metallähnlichen Eigenschaften dieser Cluster nachgewiesen werden konnten: Sie zeigt eine elektrische Leitfähigkeit auf und ist bei Temperaturen unterhalb 7 K sogar supraleitend. Von Gallium sind auch weitere metalloide Cluster mit Resten wie Phosphanid ( $-\text{PR}_2$ ) und Silyl ( $-\text{SiR}_3$ ) bekannt.

Die beobachtete Strukturvielfalt der Clusterverbindungen zeigt, dass jeder Ligand aufgrund seines sterischen Anspruchs und der elektronischen Situation einen anderen Einfluss auf die Struktur und die Stabilität metalloider Clustersysteme ausübt. Im Rahmen dieser Arbeit wird unter anderem versucht, dieses bisher unverstandene Phänomen etwas besser zu beleuchten.

### 1.8 <sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie

Bei der Analyse aluminiumhaltiger Proben spielt die <sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie eine wichtige Rolle. <sup>27</sup>Al weist eine natürliche Isotopenhäufigkeit von 100% auf, besitzt eine relativ große Empfindlichkeit und eignet sich somit gut für NMR-spektroskopische Untersuchungen. Da Aluminium eine Kernspinquantenzahl von  $I = 5/2$  besitzt, folgt auch ein Quadrupolmoment von  $Q = 0,149 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ , das die Linienbreite stark beeinflusst. Aus den Spektren erhält man als Information den Verschiebungswert ( $\delta$  in ppm) sowie die Halbwertsbreite ( $\omega_{1/2}$ ) des Signals.

Die chemische Verschiebung  $\delta = \sigma_{\text{Ref}} - \sigma$  des Kerns wird bei Messungen in Lösung hauptsächlich durch die Abschirmung des Kerns durch lokale B-Felder ( $B_{\text{loc}} = B_0[1 - \sigma]$ ,  $\sigma =$  Abschirmkonstante) bestimmt. Die Abschirmkonstante  $\sigma$  setzt sich additiv aus diamagnetischen und paramagnetischen Anteilen zusammen ( $\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}$ ). Bei Kernen der Metallatome überwiegt im Allgemeinen der paramagnetische Anteil, der wiederum umgekehrt proportional zur elektronischen Anregungsenergie ( $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ ) ist. Somit ist die chemische Verschiebung  $\delta$  näherungsweise umgekehrt proportional zur elektronischen Anregungsenergie. Dadurch ergibt sich bei Aluminium-Verbindungen eine starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Koordinationszahl am Al-Kern <sup>[55, 56]</sup>, wie es in Abbildung 1.5 für dreiwertige Aluminium-Verbindungen gezeigt wird. Da die energetische Separierung von HOMO und LUMO besonders bei Al(I)-Verbindungen stark von den Liganden beeinflusst wird, kann man dies bei der Interpretation der Verschiebungswerte zu Rate ziehen. <sup>[57]</sup>

Im Vergleich zu den gut untersuchten Verhältnissen bei Al(III)-Verbindungen ist z.B. der durch ab initio-Rechnungen vorhergesagte Verschiebungsbereich für Al(I)-Verbindung deutlich größer. <sup>[57]</sup> Er reicht von +854 ppm ( $\text{AlSi}^t\text{Bu}_3)_4$  bis -172 ppm für AlCp. Durch neue, unerwartete Molekülgeometrien bei subvalenten Aluminium-Verbindungen (z.B. Tetraeder mit Mehrzentren-Bindungen, metalloide Clustersysteme) ergeben sich zusätzliche Einflüsse auf die chemische Verschiebung. Dadurch ist der für dreiwertige Aluminiumverbindungen dargestellte Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Verschiebungsbereich nicht mehr gültig. So wurden beispielsweise besonders hohe Verschiebungen für monomeres AlCp\* (-150 ppm) und niedrige Verschiebungen (-80 ppm) für tetrameres  $\text{Al}_4\text{Cp}_4^*$  **1** durch temperaturabhängige Messungen ermittelt und durch quantenchemische Rechnungen bestätigt. Die Verschiebung für die zentrale Al<sub>8</sub>-Einheit in  $[\text{Al}_8\text{Al}_{30}(\text{AlCp}^*)_{12}]$  **5** ist mit -273 ppm sehr stark hochfeldverschoben.

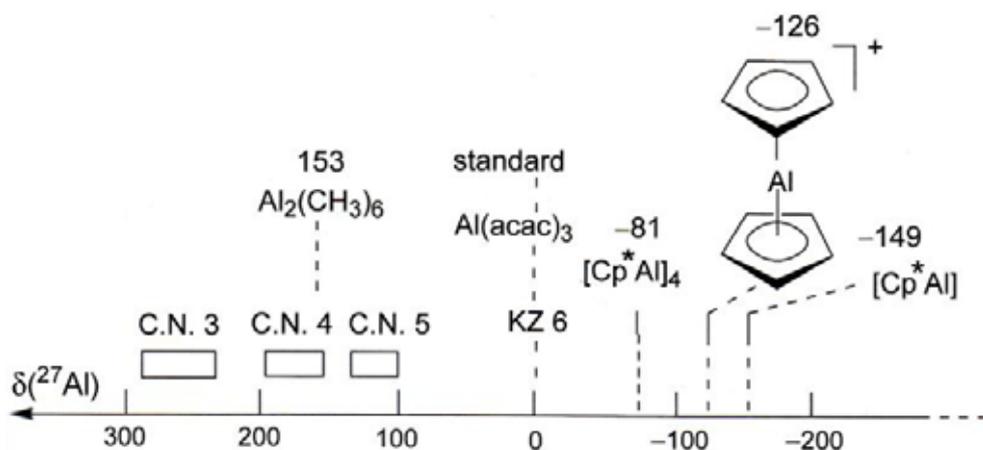


Abbildung 1.5: Trends der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebungen in Abhängigkeit von der Koordinationszahl.<sup>[58]</sup>

Betrachtet man die Cyclopentadienyl-Verbindungen, so kann man mittels der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie zwischen  $\eta^1$ - und  $\eta^5$ -koordinierten Liganden unterscheiden. Ist das Metall  $\eta^5$ -koordiniert, so ist, bedingt durch den Einfluss des diamagnetischen Ringstroms, eine deutlich höhere Resonanzfeldstärke im Vergleich zu einer  $\eta^1$ -Koordinierung zu erwarten. Dieser Befund ist plausibel, da bei einer  $\eta^5$ -Koordinierung die  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Aluminium und Ligand zu einer Anhebung der LUMO-Energie führen.<sup>[57]</sup> Daraus resultiert eine größere Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO und der Al-Kern wird stärker abgeschirmt.

Die Signalbreite bei Aluminium-Kernen wird durch das Quadrupolmoment  $Q$ , die Kernspinnquantenzahl  $I$ , die Beweglichkeit der Spezies sowie durch den lokalen elektrischen Feldgradienten beeinflusst.<sup>[55, 56]</sup> Da für einen bestimmten Kern  $I$  und  $Q$  konstant sind, wird die Signalbreite nur durch die Ladungsverteilung am Kern und die Beweglichkeit des Moleküls, gegeben durch die Korrelationszeit  $\tau_c$ , beeinflusst. Die Korrelationszeit ist proportional zur Viskosität der Lösung und umgekehrt proportional zur Temperatur, bei der das Spektrum aufgenommen wird. Dadurch nimmt die Signalbreite bei tiefen Temperaturen zu.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Modifizierung des Cp\*-Liganden: Ein Zugang zu weiteren Al-Clustersystemen ?

#### 2.1.1 Allgemeines

Eine sehr effiziente Möglichkeit zur Darstellung metalloider Aluminiumcluster ist die von uns entwickelte Methode der kontrollierten Disproportionierung metastabiler  $\text{Al}^{\text{I}}$ - und  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Halogenid-Lösungen und der parallel zur Disproportionierung durchgeführten Substitution der Halogenid-Liganden durch sperrige organische Reste. Auf diesem Weg konnten in den letzten Jahren mit verschiedenen Ligandsystemen zahlreiche Al- und Ga-Clusterverbindungen synthetisiert werden (siehe Kapitel 1.7).<sup>[10,11]</sup> Nachdem mit dem Amidliganden Hexymethyldisylazid ( $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ) die ersten metalloiden Aluminiumcluster  $[\text{Al}_{77}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]^{2-}$  und  $[\text{Al}_{69}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{18}]^{3-}$  erfolgreich dargestellt und strukturell charakterisiert werden konnten, lag das Hauptaugenmerk auf der Verwendung des Pentamethylcyclopentadienyl-Restes ( $\text{Cp}^*$ ) zur Stabilisierung metalloider Clustersysteme. Dies ist nicht verwunderlich, da mit der Darstellung von  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** die erste Synthese einer Al(I)-organischen Verbindung gelang, die eine ungewöhnliche Stabilität und Reaktivität aufweist (siehe Kapitel 2.1.2.1). Innerhalb der letzten 10 Jahre konnten auf diesem Gebiet einige spektakuläre Clusterverbindungen, wie  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ ,  $\text{Al}_{20}\text{Cp}^*_8\text{X}_{10}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und  $\text{Si}@\text{Al}_{14}\text{Cp}^*_6$  mit  $\text{Cp}^*$  als stabilisierenden Rest synthetisiert und strukturell im Festkörper aufgeklärt werden. Eine genauere Beschreibung dieser Clusterverbindungen wird in den folgenden Kapiteln gegeben.

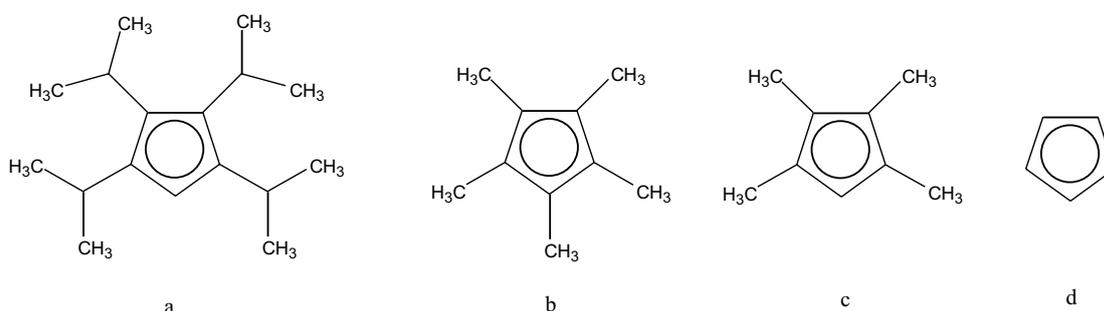


Abbildung 2.1: Darstellung der Tetrakispropylcyclopentadienyl (a)-, Pentamethylcyclopentadienyl (b)-, Tetramethylcyclopentadienyl (c)- und Cyclopentadienyl (d)-Liganden.

Diese o.g. Erfolge mit Cp\* führten nun konsequenterweise zu der Frage, ob nicht auch mit anderen Cp-Derivaten sowie Cp selbst metalloide Al-Cluster dargestellt, stabilisiert und strukturell im Festkörper charakterisiert werden könnten. Für dieses Vorhaben steht eine Vielzahl von Cp-Derivaten zur Verfügung. Da der sterische Anspruch des eingesetzten Liganden unmittelbaren Einfluss auf die Clustergröße und dessen Stabilität besitzen sollte, ist die Wahl zum einen auf den sterisch gegenüber Cp\* anspruchsvolleren Liganden 1,2,3,4,-Tetraisopropylcyclopentadienyl (Cp<sup>4i</sup>) sowie den etwas weniger Raum erfüllenden Tetramethylcyclopentadienyl-Rest (Cp<sup>4Me</sup>) gefallen (Abbildung 2.1). Zum Vergleich wurde außerdem Cyclopentadienyl selbst als Ligand verwendet. Im Folgenden werden die Ergebnisse von Reaktionen dieser Ligand-Systeme mit Al<sup>I</sup>-Halogeniden erläutert.

### 2.1.2 Cp\* und die Synthese metalloider Aluminiumcluster: Eine Erfolgsgeschichte

#### 2.1.2.1 Pentamethylcyclopentadienylaluminium

Bereits im Jahre 1991 gelang durch die Metathese von MgCp\*<sub>2</sub> mit metastabilem AlCl bei -78 °C die Darstellung des tetrameren Pentamethylcyclopentadienylaluminium Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> **1** (Gleichung 4).<sup>[48]</sup> Die Darstellung dieser Verbindung wurde von C. Elschenbroich als „Meilenstein der Organometallchemie“ bezeichnet.<sup>[58]</sup>



Diese Verbindung zeichnet sich durch ihre hohe kinetische Stabilität aus. Sie ist sogar bei einem Druck von 10<sup>-5</sup> mbar und einer Temperatur von ca. 130 °C (allerdings unter leichter Zersetzung) sublimierbar. Im Festkörper ist Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> gelb. Die Al-Atome sind tetraedrisch angeordnet und werden von 4 Cp\*-Resten stabilisiert (Abbildung 2.2).<sup>[48]</sup> Durch GED-Untersuchungen<sup>5</sup> konnte auch monomeres AlCp\* in der Gasphase nachgewiesen und strukturell charakterisiert werden.<sup>[59]</sup> In Lösung konnte mit Hilfe dynamischer <sup>27</sup>Al-NMR-spektroskopischer Untersuchungen außerdem ein reversibles Gleichgewicht zwischen Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> und monomerem AlCp\* aufgezeigt werden.<sup>[32]</sup> Die Tetramerisierungsenergie wurde dabei experimentell zu ca. 160 kJ/mol bestimmt.

<sup>5</sup> GED – Gas Phase Electron Diffraction (Elektronenbeugung an Teilchen in der Gasphase).

Durch die große kinetische Stabilität von 1 war es auch möglich, diese Verbindung auf klassischem Weg durch Reduktion von  $\text{Cp}^*\text{AlCl}_2$  mit Kalium bei hohen Temperaturen (ca. 110 °C) zu synthetisieren.<sup>[60]</sup> Durch das in Lösung vorliegende Gleichgewicht zwischen  $\text{Al}_4\text{Cp}_4^*$  und  $\text{AlCp}^*$  resultiert offensichtlich auch für das Monomer eine kinetische Stabilisierung gegenüber der Disproportionierung. Folglich konnten auch durch Reaktion von monomerem  $\text{AlCp}^*$  mit anderen Reaktionspartnern ungewöhnliche Spezies erhalten werden, die im Kapitel 2.1.6.2 genauer diskutiert werden.

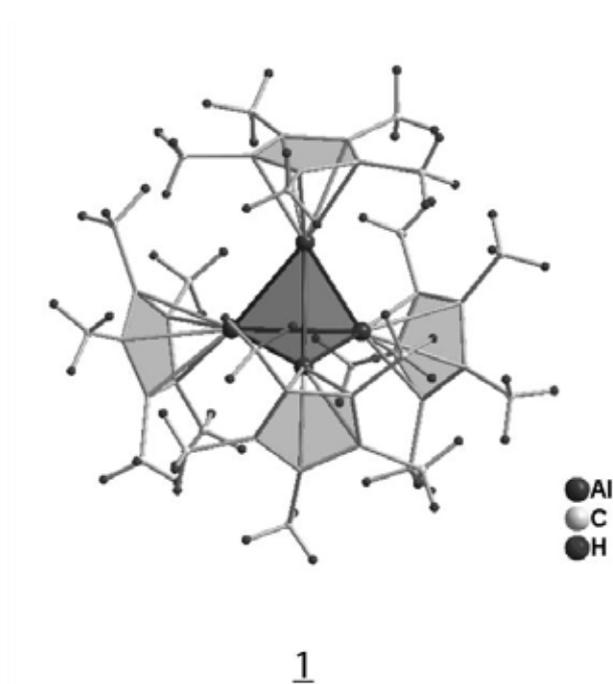


Abbildung 2.2: Struktur von  $\text{Al}_4\text{Cp}_4^*$  1 im Kristall.

2.1.2.2 Teilsubstituierte Aluminiumcluster:  $\text{Al}_{20}\text{Cl}_{10}\text{Cp}^*_8$  und  $\text{Al}_{20}\text{Br}_{10}\text{Cp}^*_8$ 

Das Gleichgewicht zwischen  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  und  $\text{AlCp}^*$  bildet auch die Grundlage für die Darstellung der teilsubstituierten metalloiden Aluminiumcluster  $\text{Al}_{20}\text{Cl}_{10}\text{Cp}^*_8$  **2** und  $\text{Al}_{20}\text{Br}_{10}\text{Cp}^*_8$  **3** (Abbildung 2.3).<sup>[61]</sup> Durch Reaktion von  $\text{Al}_4\text{Br}_4\cdot(\text{NEt}_3)_4$  mit  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  bildet sich bei +60 °C ein partiell substituiertes Subhalogenid  $\text{Al}_{20}\text{Br}_{10}\text{Cp}^*_8$ , das als Derivat einer Zwischenstufe auf dem Weg zu dem polyedrischen metalloiden Subhalogenid  $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}$  **4** verstanden werden kann.<sup>6</sup>

Die Bildung von **4** kann als Summe der internen Disproportionierung einer metastabilen  $\text{AlBr}$ -Lösung verstanden werden, bei der sich aus 22  $\text{AlBr}$ -Molekülen ein Ikosaeder aus zwölf  $\text{Al}^0$ -Atomen bildet, der von 12  $\text{AlBr}_2$ -Einheiten umgeben ist. Bei **2** und **3** wurde erstmals ein  $\text{Al}_{12}$ -Ikosaeder mit direkt angebondenen Halogenid-Atomen beobachtet. Daraus konnte für die Bildung von **2** und **3** ein Mechanismus vorgeschlagen werden, bei dem sich ausgehend von  $\text{Al}_4\text{Br}_4$  bzw.  $\text{Al}_4\text{Cl}_4$  zunächst ein  $\text{Al}_{12}\text{X}_{12}$ -Ikosaeder ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) bildet, dessen teilweise Dehalogenierung bzw. Inserierung in die  $\text{Al-Br}$ -Bindungen durch im Überschuss vorliegendes  $\text{AlCp}^*$  erfolgen könnte.<sup>[61]</sup> Die Isolierung der Clusterverbindungen **2** und **3** zeugt wiederum von der kinetischen Stabilität von  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  bzw.  $\text{AlCp}^*$  gegenüber der thermodynamisch begünstigten Disproportionierung und den somit möglichen alternativen Reaktionsvarianten.

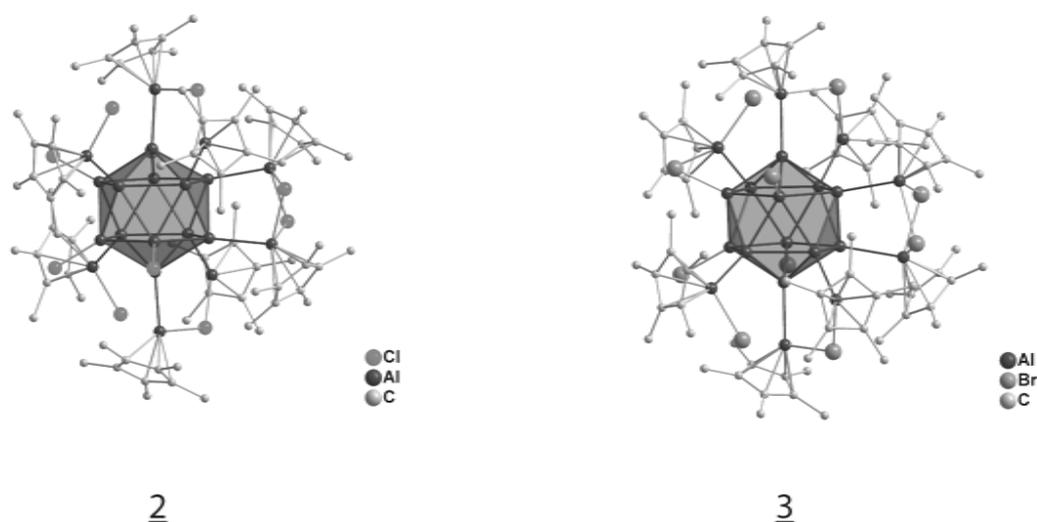


Abbildung 2.3: Darstellung der Molekülstrukturen der teilsubstituierten metalloiden Subhalogenide  $\text{Al}_{20}\text{Cl}_{10}\text{Cp}^*_8$  **2** und  $\text{Al}_{20}\text{Br}_{10}\text{Cp}^*_8$  **3**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen.

<sup>6</sup> Die Synthese von Verbindung **2** gelingt durch Reaktion einer  $\text{AlCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ /Toluol-Lösung mit  $\text{MgCp}^*_2$  bei -30 °C. Um intermediär die Bildung einer Ether-stabilisierten  $\text{Al}_4\text{Cl}_4$ -Verbindung zu generieren, wurde zunächst der Diethylether als Donorkomponente bei ca. 50 °C im Vakuum weitestgehend entfernt.

2.1.2.3 Der größte neutrale, homoatomare, metalloide Aluminiumcluster:  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$

In weiteren Reaktionen einer  $\text{AlBr}\cdot\text{Et}_2\text{O}/\text{Toluol}$ -Lösung mit  $\text{MgCp}^*_2$  konnte unter analogen Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von **2** bei Raumtemperatur aus einem Benzolextrakt die metalloide Aluminiumcluster-Verbindung  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}\cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$  **5** isoliert und ihre Festkörperstruktur röntgenografisch bestimmt werden (Abbildung 2.4).<sup>[49]</sup> Dabei handelt es sich um den größten neutralen, homoatomaren, metalloiden Aluminiumcluster. Die Kristallstrukturanalyse zeigt im Innern des Clusters eine  $\text{Al}_8$ -Einheit in Form eines verzerrten rechteckigen Antiprismas. Dieser Kern ist von 30 Al-Atomen umgeben, die einen Ikosidodekaeder mit zwölf Fünfeck- und 20 Dreieckflächen bilden. Jede Fünfeckfläche ist zusätzlich von zwölf  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten in Form eines Iksaeders überkappt. Die 60 Methylgruppen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden bilden an der Oberfläche des Clusters eine Topologie aus, die an ein verzerrtes Fulleren erinnert.

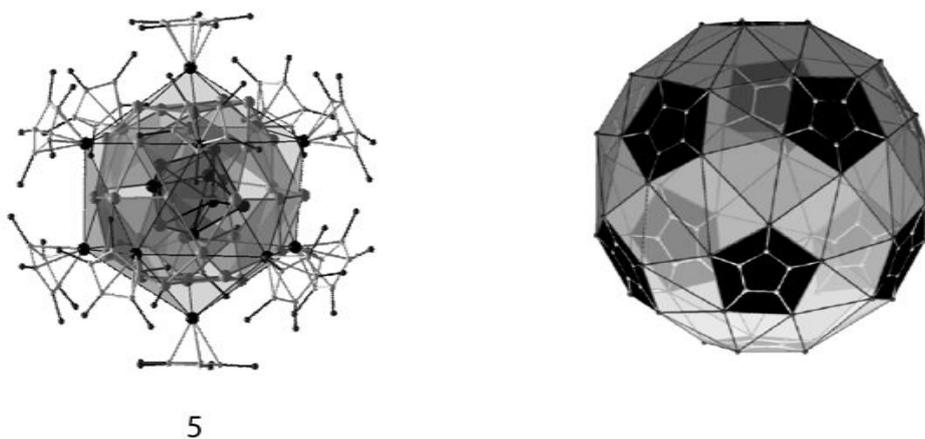


Abbildung 2.4:  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ -Cluster **5** (ohne Wasserstoffatome) und Anordnung der Ligandenhülle von **5** aus 60 C-Atomen und 60 Methylgruppen, die den 60 C-Atomen im  $\text{C}_{60}$ -Molekül entsprechen.

Für die Bildung von **5** kann analog zur Bildung von **2** und **3** eine Beteiligung von monomerem  $\text{AlCp}^*$  postuliert werden, das sich im Gleichgewicht mit  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  befindet. So könnten hypothetisch durch Disproportionierung der  $\text{AlBr}$ -Lösung primär  $\text{Al}_{38}\text{Br}_{12}$ -Cluster entstehen, deren Halogenidfunktionen anschließend durch  $\text{AlCp}^*$  substituiert werden. Durch die schützende Hülle aus  $\text{Cp}^*$ -Liganden wird eine Weiterreaktion zu Al-Metall und  $\text{AlCp}^*_3$  verhindert. Die Darstellung und mögliche Isolierung von Verbindung **5** ist ein weiterer eindrucksvoller Beleg für die Sonderstellung, die  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  bezüglich seiner

Disproportionierungsstabilität und vor allem seiner dadurch möglichen Reaktivität (in Form des sich mit  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  im Gleichgewicht befindlichen monomeren  $\text{AlCp}^*$ ) im Bereich der subvalenten Aluminiumverbindungen einnimmt.

### 2.1.2.4 Einbau von Fremdatomen - $\text{Si@Al}_{14}\text{Cp}^*_6$

Durch die Reaktion von  $\text{AlCl}$  mit  $\text{SiCp}^*_2$  als Quelle für den  $\text{Cp}^*$ -Liganden bildet sich die Clusterverbindung  $\text{Si@Al}_{14}\text{Cp}^*_6$  **6** (Abbildung 2.5).<sup>[62]</sup> Diese Verbindung konnte auch durch eine Reaktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{AlCl}$  und anschließender Umsetzung mit  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  erhalten werden. Als Zwischenstufe auf dem Weg zur Bildung von **6** konnte die Verbindung  $\text{Si}(\text{AlCl}_2)_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$  **7** isoliert und strukturell charakterisiert werden.<sup>[63]</sup> Durch die Reaktion von **7** mit weiterem  $\text{AlCl}$  entsteht intermediär ein hypothetischer  $\text{Si@Al}_8\text{Cl}_8$ -Cluster, dessen acht Chlor-Atome anschließend durch Reaktion mit  $\text{AlCp}^*$  substituiert werden, so dass Verbindung **6** resultiert. Das zentrale Si-Atom in dieser Verbindung ist von acht Aluminium-Atomen in Form eines Würfels umgeben. Die sechs Würfelflächen sind jeweils von  $\text{AlCp}^*$  Einheiten überkappt. Im Gegensatz zu den weiter unten vorzustellenden Cluster- und Übergangsmetallverbindungen, in denen  $\text{AlCp}^*$  terminal oder verbrückend gebunden ist, wurde hier erstmals eine  $\mu_4$ -Verbrückung beobachtet.

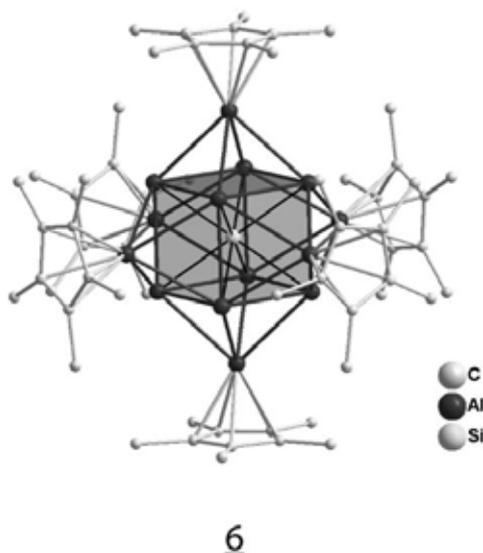


Abbildung 2.5:  $\text{Si@Al}_{14}\text{Cp}^*_6$  **6** - ein von sechs  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten überkappter, würfelförmiger  $\text{Si@Al}_8$ -Cluster. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Mit der Isolierung dieser Si-zentrierten metalloiden Aluminiumcluster-Verbindung **6** gelang erstmals der Einbau eines Fremdatoms in metalloide Al-Cluster. Allerdings wurde bei der damals durchgeführten Kristallstrukturanalyse aufgrund einer nicht endgültig geklärten Restelextronendichte ein zusätzliches Chlor-Atom pro Clustermolekül postuliert.<sup>[62]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit gelang durch die Verwendung des Amid-Liganden [N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>] (Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) unter anderem die Darstellung und Charakterisierung eines weiteren Si@Al<sub>14</sub>R<sub>6</sub>-Clusters (R= N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>) **8**. Diese Verbindung weist im Gegensatz zu **6** keine Restelextronendichte auf. Daraufhin wurden die Daten der Kristallstrukturanalyse von **6** nochmals überprüft. Die Ergebnisse dieser Kristalluntersuchung sowie zu Verbindung **8** und zum generellen Einfluss von Fremdatomen in metalloiden Clustersystemen auf Struktur und Bindungsverhältnisse werden in Kapitel 2.4 genauer beschrieben.

### 2.1.2.5 Zusammenfassung

Die besondere kinetisch bedingte Disproportionierungsstabilität von Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> **1** bzw. der in einem temperaturabhängigen mit **1** stehenden monomeren Spezies AlCp\* ermöglicht eine a priori nicht zu erwartende Reaktivität. So konnten z.B. Reaktionsprodukte von Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> mit Übergangsmetallverbindungen wie Nickelocen und (CO)<sub>5</sub>Cr(COT) isoliert und strukturell charakterisiert werden, in denen AlCp\* als verbrückend bzw. terminal gebundener Ligand wirkt.<sup>[64, 65]</sup> Weiterhin führt der Austausch von COD-Liganden gegen AlCp\* in den Verbindungen M(COD)<sub>2</sub> (M=Pd, Ni) zu monomeren Verbindungen des Typs [M(AlCp\*)<sub>4</sub>], in denen das zentrale Metallatom M tetraedrisch von vier AlCp\* koordiniert ist.<sup>[66]</sup>

Diese Disproportionierungsstabilität und die resultierenden alternativen Reaktionsmöglichkeiten von AlCp\* sind auch der Schlüssel für die erfolgreiche Darstellung und strukturelle Charakterisierung der oben genannten verschiedenen metalloiden Aluminiumcluster-Verbindungen **2**, **3** und **6** in kristalliner Form und insbesondere des größten neutralen, homoatomaren metalloiden Al-Clusters Al<sub>50</sub>Cp\*<sub>12</sub> **5**. In diesen Verbindungen wirkt AlCp\* zum einen als terminaler Ligand (**2**, **3** und **5**), zum anderen als μ<sub>4</sub>-verbrückender Ligand (**6**).

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse der Reaktionen von Al<sup>I</sup>-Halogenid-Lösungen mit den anderen o.g. Cp-Derivaten Cp<sup>4i</sup> und Cp<sup>4Me</sup> sowie mit Cp selbst als Liganden zur

Stabilisierung und der somit möglichen Isolierung weiterer metalloider Al-Clusterspezies beschrieben.

### 2.1.3 Reaktion von Cp<sup>4i</sup> mit Al<sup>I</sup>-Halogeniden

Die ersten Versuche mit Cp-Derivaten als schützender Ligandenhülle wurden mit Cp<sup>4i</sup> als Ligand durchgeführt. Bereits C. Dohmeier hat Mitte der 90er-Jahre mit der Zielsetzung eine dem Al<sub>4</sub>Cp<sup>\*4</sup> analoge Verbindung darzustellen, die Reaktion einer AlCl-Lösung mit NaCp<sup>4i</sup> beschrieben, bei der <sup>27</sup>Al-NMR-spektroskopisch die monomere Verbindung AlCp<sup>4i</sup> ( $\delta$  (<sup>27</sup>Al-NMR) = -159 ppm) in Lösung nachgewiesen werden konnte.<sup>[67]</sup> Weitere Signale, z.B. für eine tetramere Al<sub>4</sub>(Cp<sup>4i</sup>)<sub>4</sub>-Spezies, konnten nicht beobachtet werden. Die Beobachtung einer monomeren AlCp<sup>4i</sup>-Spezies in Lösung legt nun die begründete Vermutung nahe, dass es möglich sein müsste, wenn diese Verbindung eine zu AlCp<sup>\*</sup> ähnliche Reaktivität aufweist, durch Disproportionierung der AlX-Lösung entstandene Al<sub>n</sub>X<sub>m</sub>-Clusterverbindungen (n>m) durch eine Cp<sup>4i</sup>-Substitution zu stabilisieren.

Dazu wurde eine Reaktion bei gleichen Bedingungen, unter denen Verbindung **5** dargestellt werden konnte, durchgeführt: Zunächst entfernt man den größten Teil der Donorkomponente der Al<sup>I</sup>-Halogenid-Lösung (hier AlBr•Et<sub>2</sub>O) bei -50 °C im Vakuum. Anschließend wird die AlBr-Lösung mit in Toluol suspendiertem NaCp<sup>4i</sup> bei -78 °C vereinigt, die Reaktionsmischung auf -30 °C erwärmt und für mehrere Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die nun tiefbraune Reaktionsmischung, nachdem durch die Metathese entstandenes NaBr entfernt wurde, NMR-spektroskopisch untersucht. Im <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist außer dem Signal bei  $\delta$  = -159 ppm für monomeres AlCp<sup>4i</sup> ein weiteres stark ins Hochfeld verschobenes Signal bei  $\delta$  = -297 ppm zu beobachten (Abbildung 2.6).

Von den experimentell beobachteten chemischen Verschiebungen für Verbindung **5** kann ein Signal bei -273 ppm im <sup>27</sup>Al-NMR den inneren Al<sub>8</sub>-Atomen des Clusters zugeordnet werden. Vergleicht man diese Verschiebung mit der von -297 ppm für die Reaktion von AlBr mit NaCp<sup>4i</sup>, so könnte eine hochsymmetrische Al-Verbindung - beispielsweise ein metalloider Cluster mit einem Kern „nackter“ Al-Atome - in geringen Mengen entstanden sein. Eine Kristallisation durch mehrmaliges Einengen der Reaktionslösung und Lagerung bei

verschiedenen Temperaturen (-78 °C, -28 °C, -25 °C und Raumtemperatur) konnte bisher nicht erreicht werden.

Um diese entstandene unbekannte Verbindung zu kristallisieren, wurden weitere Reaktionen durchgeführt und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum Pentan- bzw. Heptan-Extrakte erhalten. NMR-Spektren dieser Extrakte zeigen ebenfalls ein Signal bei -297 ppm. Trotz mehrmaligen Einengens der Extrakte und anschließender Filtration, um während der Reaktion entstandenes NaBr zu entfernen, sowie Lagerung bei verschiedenen Temperaturen (s. o.) konnten bis heute keine Kristalle erhalten werden.

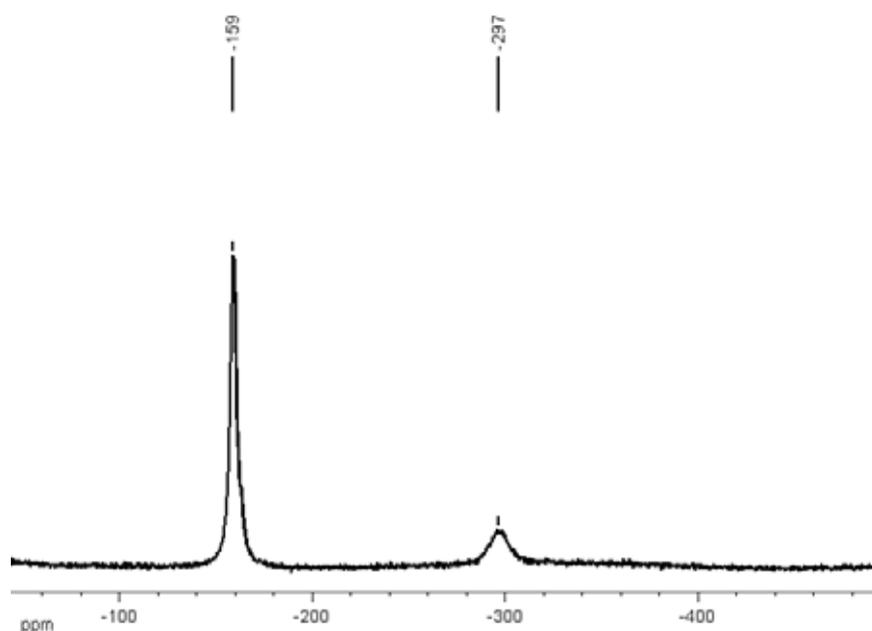


Abbildung 2.6:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung einer Umsetzung von  $\text{AlBr}$  mit  $\text{NaCp}^{4i}$  ( $\text{Toluol-d}_8$ ). Das Signal bei -159 ppm kann  $\text{AlCp}^{4i}$  zugeordnet werden. Das stark hochfeldverschobene Signal bei -297 ppm kann in Analogie zu **5** einer unbekanntem hochsymmetrischen Al-reichen Al-Clusterspezies zugeordnet werden.

### 2.1.4 Reaktion von Cp mit Al<sup>I</sup>-Halogeniden

Durch die Reaktion von Magnesocen mit AlCl in Toluol bei -78 °C kann die Verbindung Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub> **9** dargestellt werden.<sup>[32]</sup> Verbindung **9** ist im Vergleich zu Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> kinetisch so labil, dass sie bereits bei Temperaturen oberhalb von -60 °C in metallisches Aluminium und AlCp<sub>3</sub> disproportioniert. Versuche zur Kristallisation von **9** waren aufgrund der für die Kristallisation notwendigen niedrigen Temperaturen ( T < -60 °C) und daraus resultierenden schlechten Kristallisationsbedingungen bisher nicht erfolgreich.

Aufgrund dieser starken Neigung zur Disproportionierung konnte bisher ein Gleichgewicht zwischen Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub> **9** und monomerem AlCp analog zu Verbindung **1** nicht beobachtet werden. Da für AlCp wie für AlCp\* ein carbenoide Charakter erwartet wird, wurde versucht, AlCp durch Reaktion mit (CO)<sub>5</sub>Cr(COT) (a) bzw. Ni(COD)<sub>2</sub> (b) durch Austausch der Liganden COT (COD) zu stabilisieren. Dazu wurden die Übergangsmetallverbindungen bei -78 °C in Toluol gelöst und anschließend bei dieser Temperatur mit einer Lösung aus MgCp<sub>2</sub> und AlCl·Et<sub>2</sub>O, die Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub> enthält, versetzt. Nach Erwärmen der nun tiefbraunen Reaktionsmischungen auf eine Temperatur von -55 °C und anschließend auf Raumtemperatur wurde innerhalb weniger Minuten eine Entfärbung der Lösungen nach hellgrün (a) bzw. hellgelb (b) beobachtet. In beiden Fällen wurde außerdem die Bildung von Al-Metall registriert. Eine <sup>27</sup>Al-NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionslösungen zeigt sowohl für (a) als auch für (b) ein breites Signal bei δ = +83 ppm, das der Verbindung AlCp<sub>3</sub> zugeordnet werden kann<sup>[68]</sup>. Um das Fehlen von monomerem AlCp in Lösung und die starke Neigung zur Disproportionierung im Vergleich zu Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> besser zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die in den Kapiteln 2.1.6.2 und 2.1.6.3 näher erläutert werden.

Nach den bisherigen experimentellen Erfahrungen bei der Synthese von Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub> **9** und der geringen kinetischen Stabilität dieser Verbindung dürften metalloide Al-Clusterverbindungen mit Cp als stabilisierendem Liganden nur schwer isolierbar sein.

Dennoch wurden weitere Reaktionen von MgCp<sub>2</sub> mit an der Donorkomponente verarmtem AlCl bzw. AlBr in Lösung durchgeführt, um die oben erwähnte Vermutung zu bestätigen. Bei diesen Experimenten wurde wie folgt vorgegangen: Nach der Vereinigung der Edukte AlCl bzw. AlBr und MgCp<sub>2</sub> bei -78 °C wird die Reaktionsmischung auf -60 °C erwärmt und längere Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Eine Bildung von Al-Metall ist bei dieser Temperatur nicht zu beobachten. Erwärmt man die Reaktionslösung nun langsam auf -55 °C, so tritt innerhalb weniger Minuten eine Entfärbung derselben sowie die Abscheidung von Al-Metall ein. Führt man diese Reaktion in einem NMR-Rohr durch, so kann im <sup>27</sup>Al-NMR-

Spektrum bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  sowie bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausschließlich ein Signal bei  $\delta = -107\text{ ppm}$  detektiert werden, das  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  **9** zugeordnet wird. Im Hochfeldbereich der chemischen Verschiebungen ( $-100\text{ ppm} > \delta < -500\text{ ppm}$ ), in dem  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signale hochsymmetrischer metalloider Al-Clusterverbindungen erwartet werden, ist kein Signal detektierbar. Auch bei langsamem Erwärmen einer solchen Reaktionslösung in  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten auf  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  und jeweils durchgeführten Messungen ist bereits ab  $-59\text{ }^{\circ}\text{C}$  kein Signal mehr für  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  zu beobachten. Diese Beobachtungen bestätigen die obige Vermutung, dass eine Isolierung metalloider Al-Cluster mit Cp als stabilisierendem Ligand nicht möglich ist. Inwieweit das Gleichgewicht mit  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  und nicht nachweisbarem  $\text{AlCp}$  in Lösung und/oder die kinetische Labilität von  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  im Gegensatz zu  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  einen Einfluss auf die nicht beobachtete Bildung und Stabilität metalloider  $\text{AlCp}$ -Clusterspezies besitzt, wird mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen im Kapitel 2.1.7 näher erläutert.

### 2.1.5 Reaktion von $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ mit $\text{Al}^{\text{I}}$ -Halogeniden

#### 2.1.5.1 Darstellung metalloider Clusterspezies $\text{Al}_n(\text{Cp}^{4\text{Me}})_m$ , ( $n > m$ )

Aufgrund der bisher beschriebenen, überwiegend negativen Syntheseveruche für durch  $\text{Cp}^{4\text{i}}$ - bzw. Cp-stabilisierte metalloide Clusterverbindungen des Aluminiums sollte ein partiell substituierter Cp-Ligand wie Tetramethylcyclopentadienyl ( $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ ) zur Stabilisierung der durch die Disproportionierung von  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Halogenid in Lösung entstehenden  $\text{Al}_n\text{X}_m$ -Verbindungen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; n > m$ ) besser geeignet sein.

Deshalb wurde zunächst in Toluol gelöstes  $\text{Mg}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2$  mit einem Äquivalent einer Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung von  $\text{AlBr}$  bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  umgesetzt und die Reaktionslösung anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bildet sich eine dem  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** analoge Verbindung  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  **10**. Diese Vermutung kann aus der Interpretation eines von der Reaktionslösung aufgenommenen  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrums gezogen werden. Es wird ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -82\text{ ppm}$  beobachtet (vgl.  $\delta(\text{Al}_4\text{Cp}^*_4) = -80\text{ ppm}$ ). Ein weiter ins Hochfeld verschobenes Signal wie bei der Reaktion von o.g.  $\text{NaCp}^{4\text{i}}$  bzw.  $\text{MgCp}^*_2$  mit  $\text{AlBr}$  wurde nicht detektiert. Die Reaktionslösung entfärbt sich bei Raumtemperatur unter Bildung von Aluminiummetall

innerhalb von 24 Stunden. Dieses Verhalten lässt auf eine im Vergleich zu  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  geringere kinetische Stabilität von **10** schließen.

Führt man weitere Reaktionen von  $\text{Mg}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2$  mit  $\text{AlBr}$  unter denselben Bedingungen wie bei der Synthese von **5** durch und betrachtet man anschließend die Reaktionsmischung im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum, so ist hier außer dem Signal bei -82 ppm ein weiteres Signal von geringer Intensität bei -243 ppm zu beobachten. Vergleicht man diese Signallage bei -243 ppm mit der für die innere  $\text{Al}_8$ -Einheit des  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ -Clusters **5** ( $\delta = -273$  ppm), so könnte sich eine metalloide Al-Clusterspezies  $\text{Al}_n(\text{Cp}^{4\text{Me}})_m$  ( $n > m$ ) gebildet haben (Abbildung 2.7).

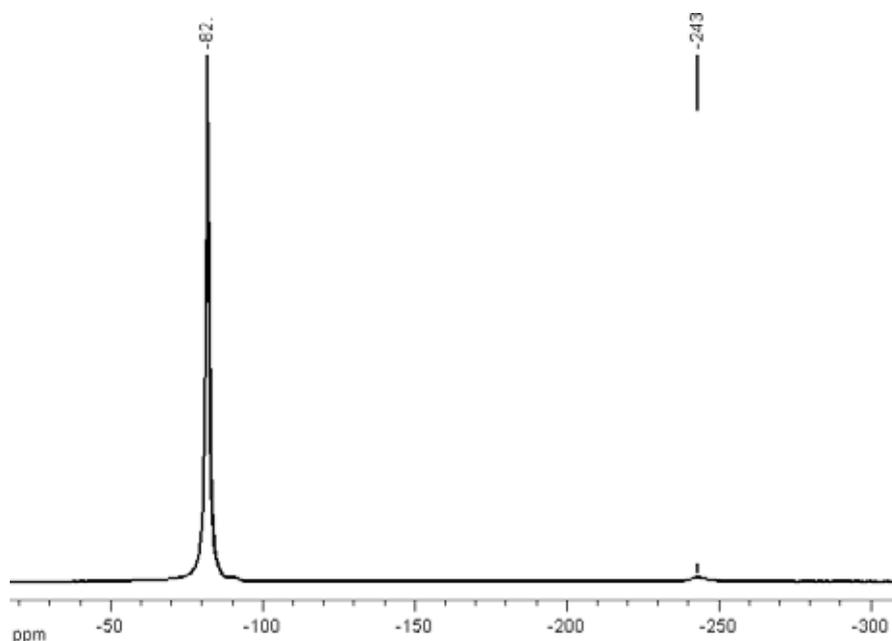


Abbildung 2.7:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  der Reaktionlösung einer Umsetzung von  $\text{Mg}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2$  mit  $\text{AlBr}$ . Das Signal bei  $\delta = -82$  ppm kann einer  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$ -Verbindung **10** zugeordnet werden. Der Peak bei  $\delta = -243$  ppm deutet auf eine metalloide Clusterverbindung des Typs  $\text{Al}_n(\text{Cp}^{4\text{Me}})_m$  ( $n > m$ ) hin.

Diese Reaktionslösung sowie davon erhaltene dunkelbraune Pentan- bzw. Heptanextrakte, die ebenfalls im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum ein schwaches Signal bei  $\delta = -243$  ppm zeigen, entfärben sich innerhalb weniger Tage vollständig bei Raumtemperatur unter Bildung von metallischem Aluminium.

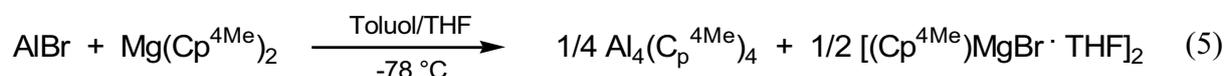
Nach diesen Hinweisen auf eine metalloide Al-Clusterspezies wurde nun versucht, diese in höherer Ausbeute zu erhalten und nachfolgend zu kristallisieren. Dazu wurde die Reaktionslösung nach Vereinigung der Edukte für zwei Tage bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Eine Verstärkung des Peaks bei  $-243\text{ ppm}$  im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum konnte allerdings nicht beobachtet werden. Auch ein direktes Auftauen der Reaktionsmischung von  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf Raumtemperatur führte nur zu Verbindung **10**. Ebenfalls ohne Erfolg waren sämtliche Kristallisationsversuche für diese unbekannte Clusterspezies: Variation der Temperatur und der Konzentration und die Verwendung verschiedener Lösungsmittel wie n-Pentan, n-Heptan, Toluol und 1,2-Difluorbenzol.

### 2.1.5.2 Synthese von $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$

Nachdem im vorherigen Kapitel die tetramere Verbindung  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  **10** in Lösung charakterisiert werden konnte, wurde nun versucht, diese zu kristallisieren und deren Festkörperstruktur zu bestimmen. 1991 war bereits die Synthese und die Bestimmung der Struktur von  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** in fester Phase gelungen. Bis heute konnten nur noch fünf weitere analoge tetramere Al(I)-Verbindungen synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden.<sup>[60,67,69-72]</sup> Darunter ist allerdings keine Verbindung, die ausschließlich derivatisierte Cp-Liganden als stabilisierende Reste enthält. Folglich stellt die Strukturuntersuchung einer  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$ -Verbindung eine besondere Herausforderung dar. Darüberhinaus war eine weitere Untersuchung zur Stabilität wünschenswert, da für diese Spezies eine Mittelstellung zwischen dem stabilen  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** und dem sehr labilen  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  **9** zu erwarten war.

Wie oben beschrieben konnte auch das Molekül  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  **9** bisher nur in Lösung mittels  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden, da hier im Vergleich zu **1** eine wesentlich höhere Neigung zur Disproportionierung in Aluminium und  $\text{AlCp}_3$  beobachtet wurde. Diese Reaktion findet bereits bei Temperaturen oberhalb von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  statt.<sup>[32]</sup> Im Gegensatz dazu zeigt **1** eine höhere Stabilität: erst ab ca.  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  tritt langsam Zersetzung ein. Insofern ist es von großem Interesse, wie Verbindung **10** hinsichtlich ihrer Struktur, Bindungsverhältnisse, Stabilität und Reaktivität im Vergleich zu den beiden bereits bekannten Verbindungen **1** und **9** einzuordnen ist. Im Folgenden werden diese Ergebnisse beschrieben.

Verbindung **10** erhält man durch Metathesereaktion (Gleichung 5) einer AlBr-Lösung in einem Gemisch aus Toluol und THF bei  $-78\text{ °C}$  mit  $\text{Mg}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2$ .



Aus einem Heptan-Extrakt der Reaktionmischung der Metathese erhält man bei  $-25\text{ °C}$  blassgelbe Einkristalle von **10**. Wie bereits erwähnt, deutet die Signallage im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum auf eine tetramere Struktur analog zu **1** hin. Um die Struktur im Festkörper zu bestimmen, wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Verbindung **10** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Molekülstruktur von **10** im Kristall ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

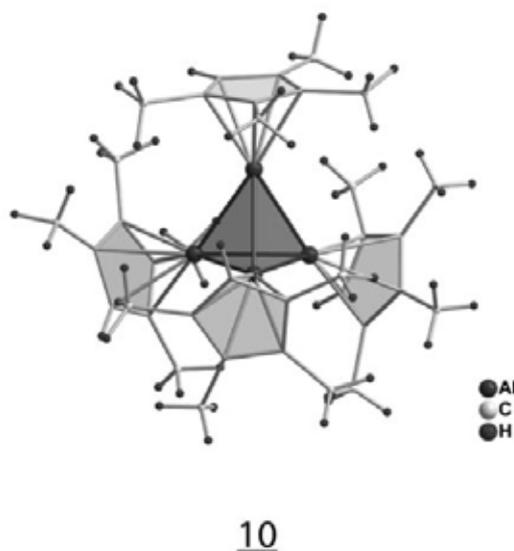


Abbildung 2.8: Molekülstruktur von  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  **10**.

Die Al-Atome bilden einen regelmäßigen Tetraeder mit einem mittleren Al-Al-Abstand von 270,9 pm. Im Vergleich zu **1** ist der Abstand in **10** um 5,8 pm verkürzt. Auch zwischen den Aluminiumatomen und dem Zentrum der  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ -Ringe resultiert in **10** eine Abstandsverkürzung. Dieser Abstand beträgt im Mittel nur 198,5 pm (Tabelle 2.1). Diese Verkürzung im Vergleich zu  $\text{Cp}^*$ -Anion war zu erwarten, da der  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ -Ligand eine Methylgruppe weniger trägt und damit sterisch weniger anspruchsvoll ist. Folglich können

sich auch die vier Al-Atome etwas mehr annähern und stärkere Al-Al-Bindungen ausbilden (siehe Kapitel 2.1.6.1). Ausgewählte, experimentell bestimmte Bindungslängen für **1** und **10** sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

|   | $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$ <b>1</b> |             | $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$ <b>10</b> |             |
|---|-------------------------------------|-------------|---|-------------|
|   | Mittel                              | min/max     | Mittel  | min/max     |
| Al - Al   | 276,7                               | 275,6/277,8 | 270,9   | 268,6/274,1 |
| Al - $\text{Cp}_{\text{Zentrum}}$               | 201,1                               | 202,1/199,4 | 198,5   | 197,6/199,7 |
| Al - $\text{C}_{\text{Cp}}$                     | 234,5                               | 231,1/238,2 | 232   | 228,2/236   |
| $\text{C}_{\text{Cp}}$ - $\text{C}_{\text{Cp}}$ | 141,7                               | 141,1/142,5 | 141,2   | 139,7/143,2 |
| $\text{C}_{\text{Cp}}$ - $\text{C}_{\text{Me}}$ | 150                                 | 149/150,7   | 150,3   | 148,4/151,8 |

Tabelle 2.1. Ausgewählte Bindungslängen von **1** und **10** bei 150 K in pm.

Die bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehende Grignardverbindung  $[(\text{Cp}^{4\text{Me}})\text{MgBr}\cdot\text{THF}]_2$  **11** konnte ebenfalls isoliert und röntgenografisch charakterisiert werden. Diese Verbindung kristallisiert als dimere Einheit in  $\text{P2}_1/\text{n}$ , wie Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{MgBr}\cdot\text{THF}]_2$  **12**, die bei der Bildung von  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  entsteht.<sup>[49]</sup> Die Abstände zwischen den Mg-Atomen und den Cp-Zentren in **11** und **12** sind nahezu gleich, ebenso die Mg-Br-Abstände (Abbildung 2.9).

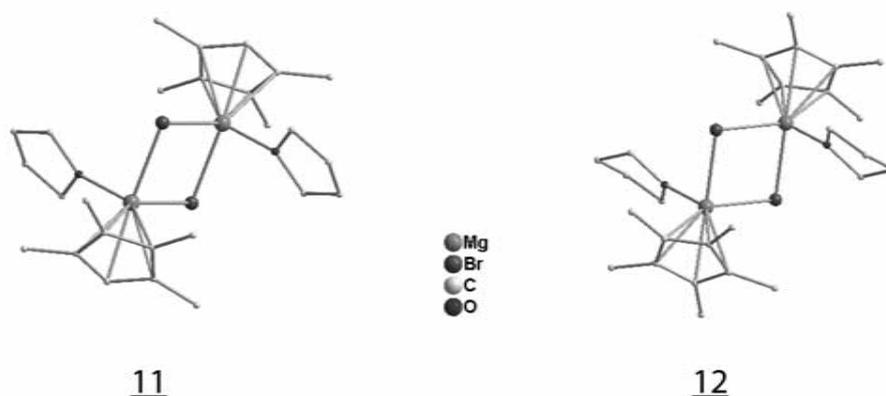
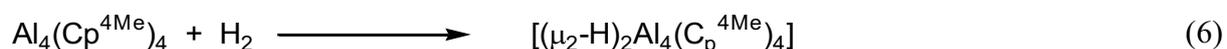


Abbildung 2.9: Molekülstrukturen von **11** und **12** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (pm): **11**  $d(\text{Mg}-\text{Br}) = 259,3$ ,  $d(\text{Mg}-\text{Cp}_{\text{Zentrum}}) = 206,2$ ; **12**  $d(\text{Mg}-\text{Br}) = 259,3$ ,  $d(\text{Mg}-\text{Cp}_{\text{Zentrum}}) = 205,4$ .

2.1.5.3 Reaktion von  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  mit Wasserstoff

Durch massenspektrometrische- und PES-Experimente konnte vor kurzem gezeigt werden, dass die Verbindung  $\text{Al}_4\text{H}_6$  in der Gasphase stabil ist.<sup>[73]</sup> Mit Hilfe quantenchemischer Untersuchungen konnte das Hydrid als eine einem *closo*-Wadecuster analoge Verbindung  $\text{Al}_4\text{H}_4^{2-}$  beschrieben werden, an die zwei Protonen addieren. Kurz darauf wurde die Verbindung  $\text{Al}_4(\text{P}^t\text{Bu}_2)_4$  dargestellt und ihre Struktur im Festkörper beschrieben.<sup>[74]</sup> In beiden Verbindungen wird ein zentrales  $\text{Al}_4$ -Tetraeder über zwei Kanten von Wasserstoffatomen bzw.  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ -Einheiten verbrückt. Diese Ergebnisse führten nun zu der Fragestellung, ob nicht auch die Synthese einer Verbindung vom Typ  $\text{Al}_4\text{H}_2\text{R}_4$  ( $\text{R} = \text{Cp}^{4\text{Me}}$ ) gemäß Gleichung (6) möglich ist.



Nach quantenchemischen Rechnungen ist diese Reaktion trotz der Spaltung der starken H-H-Bindung leicht exotherm ( $\Delta H_{\text{R}} = -14 \text{ kJ/mol}$ ). Die durch Rechnungen geometrieoptimierte Struktur der Verbindung  $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4]$  **13** ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

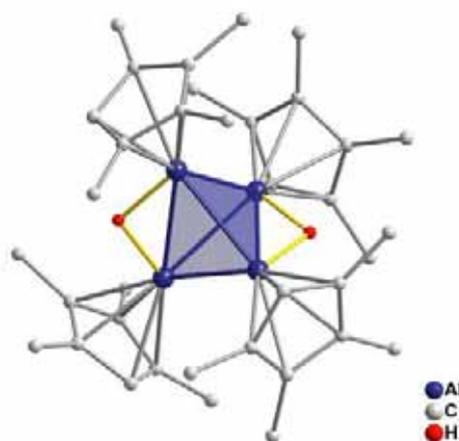
**13**

Abbildung 2.10: Berechnete Struktur von  $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4]$  **13** (ohne H-Atome der  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$  Liganden). Die Al-H Bindungen sind gelb hervorgehoben.

Die Reaktion wurde in einer Lösung von  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  **10** unter einem Wasserstoffdruck von 2 bar durchgeführt und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (siehe Kapitel 3, Experimentelles). Nach 4 Tagen ist außer einem Signal bei  $\delta = -82$  ppm noch ein weiteres bei  $\delta = -34$  ppm zu beobachten (Abbildung 2.11). Für die Al-Atome von Verbindung **13** wurde eine chemische Verschiebung von  $-30,5$  ppm berechnet, die mit der chemischen Verschiebung von  $-34$  ppm des experimentell detektierten Signals in guter Übereinstimmung steht. Nach der berechneten Struktur sind zwei gegenüberliegende Kanten des  $\text{Al}_4$ -Tetraeders in **13** von H-Atomen  $\mu_2$ -verbrückt. Die Al-Al-Bindungen dieser überbrückten Aluminiumatome sind im Vergleich zu den nur an die  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ -Reste gebundenen im Mittel um  $13$  pm auf  $286$  pm aufgeweitet.

Eine analoge Umsetzung von Wasserstoff mit  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** brachte keinen Erfolg: In einem nach 4 Tagen aufgenommenen  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum konnte nur ein Signal für **1** beobachtet werden. Dieser Befund ist auf den größeren sterischen Anspruch der  $\text{Cp}^*$ -Reste im Vergleich zu den  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ -Resten zurückzuführen, d.h. die Hülle aus 20 Methylgruppen in **1** ist offensichtlich so dicht, dass ein Kontakt von  $\text{H}_2$  mit dem  $\text{Al}_4$ -Zentrum nicht möglich ist.

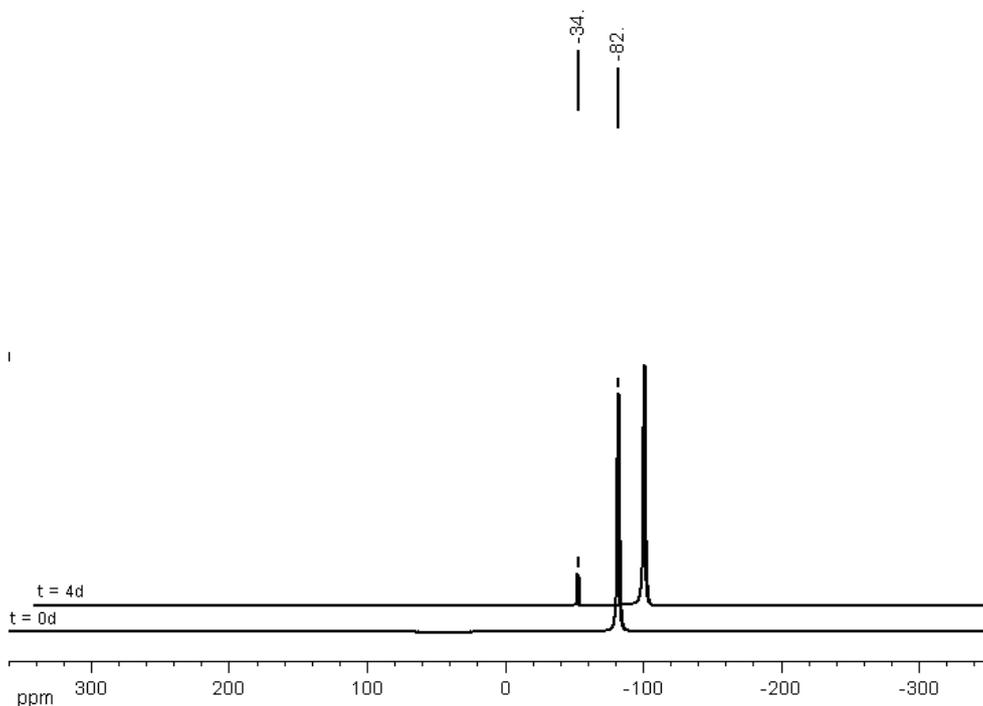


Abbildung 2.11:  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren einer Reaktion von  $\text{H}_2$  mit  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  vor der Zugabe von  $\text{H}_2$  ( $t = 0\text{d}$ ) und nach 4 Tagen unter einem  $\text{H}_2$ -Druck von ca. 2 bar ( $t = 4\text{d}$ ).

### 2.1.6 $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$ , $\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$ und $\text{Al}_4\text{Cp}_4$ - ein Vergleich

#### 2.1.6.1 Struktur und Bindungsverhältnisse

Wie bereits erwähnt sind nur zwei Strukturen im Festkörper von  $\text{Al}_4\text{R}_4$ -Verbindungen mit Derivaten von Cyclopentadienyl bekannt:  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** und  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  **10**. Um zu zeigen, dass man **10** hinsichtlich seiner Strukturparameter zwischen  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  und  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  einordnen muss, wurden, da von **9** bisher nur quantenchemische Rechnungen zur Struktur vorlagen, auch die Strukturen von **1** und **10** auf der Basis der Kristalldaten quantenchemisch berechnet (berechnete Struktur von **9** siehe Abbildung 2.12). Wie erwartet zeigt sich eine Verkürzung der Al-Al Bindung von **1** nach **9** um 8,3 pm (Tabelle 2.2).

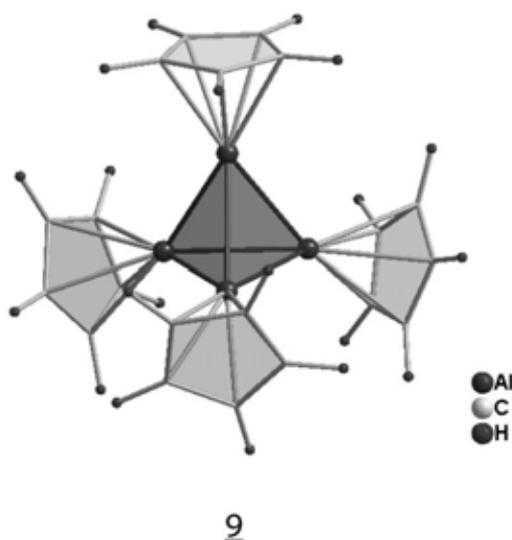


Abbildung 2.12: quantenchemisch berechnete Struktur von  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  **9**.

|                                  | $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$ <b>1</b> | $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$ <b>10</b> | $\text{Al}_4\text{Cp}_4$ <b>9</b> |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Al-Al                            | 281,6                               | 275,8   | 273,3                             |
| Al-Cp <sub>center</sub>          | 205,9                               | 204   | 205,2                             |
| Al-C <sub>Cp</sub>               | 240,6                               | 237,7   | 238,5                             |
| C <sub>Cp</sub> -C <sub>Cp</sub> | 143,7                               | 143,6   | 142,9                             |
| C <sub>Cp</sub> -C <sub>Me</sub> | 150,5                               | 150,5   |                                   |

Tabelle 2.2: Berechnete Bindungslängen für die Verbindungen **1**, **9** und **10** in pm.

## 2.1.6.2 Betrachtung der Tetramer-Monomer-Gleichgewichte

Wie bereits erwähnt steht  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  in Lösung mit seiner monomeren Form in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht (Gleichung 6). Die Tetramerisierungsenergie von **1** wurde experimentell zu  $-160 \text{ kJ/mol}$  bestimmt.<sup>[32, 57]</sup> In dieser gleichgewichtsbedingten Anwesenheit von monomerem  $\text{AlCp}^*$  liegt auch die Reaktivität von gelöstem  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  begründet, da das Monomer aufgrund des freien Elektronenpaares am Aluminium ein carbenanaloges Molekül ist und folglich mit Übergangsmetallverbindungen sowie z.B. mit  $\text{P}_4$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$  reagiert.<sup>[60, 65, 75]</sup>  $\text{AlCp}$  dagegen liegt in Lösung ausschließlich als  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  vor, d.h. eine analoge Reaktivität wie für  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  kann nicht erwartet werden. Dies wird auch durch unsere experimentellen Untersuchungen bestätigt (s. Kapitel 2.1.4).



Wie verhält sich  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  im Vergleich zu **1** und **9**? Existiert auch hier ein Gleichgewicht zwischen monomerer und tetramerer Form mit einer messbaren Konzentration an der monomeren Einheit oder liegt **10** in Lösung, wie im Festkörper, fast ausschließlich als Tetramer vor? Um diese Frage qualitativ zu klären, wurden zum einen  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, zum anderen wurden auch die Enthalpie, die Entropie ( $H$ ,  $S$ ), deren Änderungen bei der Tetramerisierung ( $\Delta H_{\text{Tetra}}$ ,  $\Delta S_{\text{Tetra}}$ ), sowie die Energie der Tetramerisierung ( $\Delta E_{\text{Tetra}}$ ) von **1**, **9** und **10** quantenchemisch berechnet (Tabelle 2.3).

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung wurde eine Lösung von **3** von  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  Schritten auf  $+60 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und im zeitlichen Abstand von 15 Minuten wurde jeweils ein NMR-Spektrum aufgenommen. Es wurde nur ein Signal bei  $\delta = -82 \text{ ppm}$  beobachtet. In Analogie zu den Befunden bei **1** und in Übereinstimmung mit dem Wert aus DFT-Rechnungen konnte dieses Signal Verbindung **10** zugeordnet werden. Ein Signal für das Monomer (es sollte laut quantenchemischen Rechnungen im Bereich um  $\delta = -128 \text{ ppm}$  liegen) konnte nicht detektiert werden.

Dieser Befund steht im Einklang mit den DFT-Rechnungen, denn die Tetramerisierungsenergie für das leicht dissoziierende **1** beträgt  $-116 \text{ kJ/mol}$  und für die in Lösung nur als Tetramer vorliegende Verbindung **9** jedoch  $-155 \text{ kJ/mol}$ . Auch die Energie für die

## 2. Ergebnisse und Diskussion

Tetramerisierung von **10** ist mit -147 kJ/mol um 31 kJ/mol höher als bei **1**, allerdings nur 8 kJ/mol niedriger als bei **9** (Tabelle 2.3a/b). In einer qualitativen Betrachtung stehen die experimentellen Befunde, nach denen eine monomere Spezies  $\text{AlCp}^{4\text{Me}}$  nicht beobachtet werden kann, in Übereinstimmung mit den berechneten Energiedifferenzen.

Um die experimentellen Befunde auch in quantitativer Hinsicht mit den Daten aus den DFT-Rechnungen vergleichen zu können, wurde für zwei Temperaturen die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für das Tetramerisierungsgleichgewicht in der Gasphase berechnet ( $K_p = \exp(-\Delta G_{\text{tetra}}/RT)$ ). Die hierfür erforderlichen  $\Delta H_{\text{Tetra}}$ ,  $\Delta S_{\text{Tetra}}$  sowie die resultierenden  $K_p$ -Werte, sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben. Für  $T = 25\text{ °C}$  beträgt  $K_p$  für die verschiedenen Tetramer-Monomer Gleichgewichte  $1,54 \times 10^{-7}\text{ bar}^{-3}$  (**1**),  $2,74 \times 10^7\text{ bar}^{-3}$  (**9**) und  $1,24 \times 10^{-3}\text{ bar}^{-3}$  (**10**).

| $T = 25\text{ °C}$        | $\text{AlCp}^*$ | $\text{Al}_4\text{Cp}_4^* \text{ 1}$ | $\text{AlCp}^{4\text{Me}}$ | $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4 \text{ 10}$ | $\text{AlCp}$ | $\text{Al}_4\text{Cp}_4 \text{ 9}$ |
|---------------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------------------|--|---------------|------------------------------------|
| H                         | 549,640         | 2203,470                             | 481,289                    | 1928,029   | 209,550       | 851,760                            |
| S                         | 0,501           | 1,501                                | 0,465                      | 1,321  | 0,299         | 0,864                              |
| $\Delta E_{\text{Tetra}}$ |                 | -116                                 |                            | -147   |               | -155                               |
| $\Delta H_{\text{tetra}}$ |                 | -111,090                             |                            | -144,127   |               | -141,440                           |
| $\Delta S_{\text{tetra}}$ |                 | -0,503                               |                            | -0,539   |               | -0,332                             |
| $\Delta G_{\text{tetra}}$ |                 | 38,879                               |                            | 16,576   |               | -42,454                            |
| $K_p$                     |                 | $1,54 \times 10^{-7}$                |                            | $1,24 \times 10^{-3}$                              |               | $2,74 \times 10^7$                 |
|                           |                 | (exp.)                               |                            | (ber.)   |               | (ber.)                             |
| $\Delta H_{\text{corr}}$  |                 | -150,000                             |                            | -194,570   |               | -190,944                           |
| $\Delta S_{\text{corr}}$  |                 | -0,300                               |                            | -0,322   |               | -0,199                             |
| $\Delta G_{\text{corr}}$  |                 | -60,555                              |                            | -98,470  |               | -131,750                           |
| $K_{\text{corr}}$         |                 | $4,07 \times 10^{10}$                |                            | $2,60 \times 10^{17}$                              |               | $2,61 \times 10^{23}$              |
| n(m/t)                    |                 | 1 : 448                              |                            | 1 : 22573  |               | -                                  |

Tabelle 2.3a: Berechnete und experimentell bestimmte thermodynamische Werte für Gleichung (6) bei 25 °C (die Werte bei 60 °C sind in Tabelle 2.3b gegeben). Für  $\Delta E_{\text{tetra}}$ ,  $\Delta H_{\text{tetra}}$ ,  $\Delta G_{\text{tetra}}$ ,  $\Delta H_{\text{corr}}$ ,  $\Delta G_{\text{corr}}$  der Verbindungen **1**, **10** und **9** in kJ/mol und  $\Delta S_{\text{tetra}}$ ,  $\Delta S_{\text{corr}}$ , in kJ/(molK). Zur Bestimmung der mit „corr“ bezeichneten Werte siehe Text. Die berechneten und experimentell bestimmten Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und  $K_{\text{corr}}$  ( $K = [\text{p}(\text{Al}_4\text{R}_4)]/[\text{p}(\text{AlR})]^4$ ) sind in  $\text{bar}^{-3}$  angegeben. n ist das Verhältnis von monomeren (m) zu tetrameren (t) Einheiten.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

| <b>T = 60 °C</b>          | AlCp*   | Al <sub>4</sub> Cp* <sub>4</sub> <b>1</b> | AlCp <sup>4Me</sup> | Al <sub>4</sub> (Cp <sup>4Me</sup> ) <sub>4</sub> <b>10</b> | AlCp    | Al <sub>4</sub> Cp <sub>4</sub> <b>9</b> |
|---------------------------|---------|---|---------------------|---|---------|--|
| H                         | 558,280 | 2238,770                                  | 488,950             | 1959,390  | 213,250 | 871,290                                  |
| S                         | 0,528   | 1,613                                     | 0,489               | 1,421   | 0,311   | 0,917                                    |
| $\Delta E_{\text{Tetra}}$ |         | -116                                      |                     | -147  |         | -155                                     |
| $\Delta H_{\text{Tetra}}$ |         | -110,350                                  |                     | -143,410  |         | -136,710                                 |
| $\Delta S_{\text{Tetra}}$ |         | -0,499                                    |                     | -0,536  |         | -0,327                                   |
| $\Delta G_{\text{Tetra}}$ |         | 55,765                                    |                     | 35,085  |         | -27,917                                  |
| $K_p$                     |         | $1,80 \times 10^{-9}$                     |                     | $3,15 \times 10^{-6}$                                       |         | $2,38 \times 10^4$                       |
|                           |         | (exp.)                                    |                     | (ber.)  |         | (ber.)                                   |
| $\Delta H_{\text{corr}}$  |         | -150,000                                  |                     | -194,570  |         | -190,944                                 |
| $\Delta S_{\text{corr}}$  |         | -0,300                                    |                     | -0,320  |         | -0,195                                   |
| $\Delta G_{\text{corr}}$  |         | -50,055                                   |                     | -87,830   |         | -125,886                                 |
| $K_{\text{corr}}$         |         | $7,05 \times 10^7$                        |                     | $5,91 \times 10^{13}$                                       |         | $5,48 \times 10^{19}$                    |
| n (m/t)                   |         | 1 : 92                                    |                     | 1 : 2770  |         | -  |

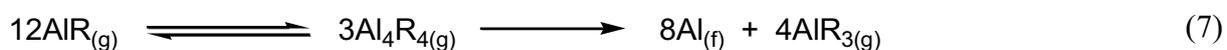
Tabelle 2.3b: Berechnete und experimentell bestimmte thermodynamische Werte für Gleichung (6) bei 60 °C (die Werte bei 25 °C sind in Tabelle 2.3a gegeben). Für  $\Delta E_{\text{Tetra}}$ ,  $\Delta H_{\text{Tetra}}$ ,  $\Delta G_{\text{Tetra}}$ ,  $\Delta H_{\text{corr}}$ ,  $\Delta G_{\text{corr}}$  der Verbindungen **1**, **10** und **9** in kJ/mol und  $\Delta S_{\text{Tetra}}$ ,  $\Delta S_{\text{corr}}$ , in kJ/(molK). Zur Bestimmung der mit „corr“ bezeichneten Werte siehe Text. Die berechneten und experimentell bestimmten Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und  $K_{\text{corr}}$  ( $K = [p(\text{Al}_4\text{R}_4)]/[p(\text{AlR})]^4$ ) sind in  $\text{bar}^{-3}$  angegeben. n ist das Verhältnis von monomeren (m) zu tetrameren (t) Einheiten.

Da sowohl die Genauigkeit der DFT-Rechnungen als auch die Vereinfachung der Gasphasenbetrachtung anstelle des Lösungsgleichgewichts zu einer allenfalls mäßigen Übereinstimmung mit den experimentellen  $\Delta H_{\text{Tetra}}$ - und  $\Delta S_{\text{Tetra}}$ -Werten führen, wurden die quantenchemisch berechneten Werte auf die für **1** aus <sup>27</sup>Al-NMR-Untersuchungen experimentell bestimmten Werte von  $\Delta H_{\text{Tetra}}$ - und  $\Delta S_{\text{Tetra}}$  skaliert. Daraus ergeben sich die korrigierten Werte  $\Delta H_{\text{corr}}$  und  $\Delta S_{\text{corr}}$ .

In Tabelle 2.3a/b werden sowohl die berechneten als auch die korrigierten Werte für die Verbindungen **1**, **9** und **10** aufgeführt. Mit Hilfe dieser korrigierten Werte ergibt sich eine verbesserte Übereinstimmung für die Gleichgewichtskonstanten mit den experimentellen Befunden aus den NMR-Spektren ( $K_{p,\text{corr}}(25 \text{ °C})$ ) für die verschiedenen Tetramer-Monomer-

Gleichgewichte  $4,07 \times 10^{10} \text{ bar}^{-3}$  (**1**),  $2,61 \times 10^{23} \text{ bar}^{-3}$  (**9**) und  $2,60 \times 10^{17} \text{ bar}^{-3}$  (**10**). Aufgrund dieser Werte für  $K_{p, \text{corr}}$  und dem daraus resultierenden Verhältnis zwischen monomeren und tetrameren Einheiten  $n$  (für **1**: 1:92, für **10**: 1:2770) sollte man für **10** wie für **1** bei Raumtemperatur gerade noch monomere Einheiten detektieren können (vgl. Tabelle 2.3a/b).

Offensichtlich führt die für **10** bereits bei Raumtemperatur langsam einsetzende Disproportionierung (Gleichung 7) dazu, dass die wenigen in Lösung vorliegenden monomeren Einheiten von **10** als die reaktiveren Partner dieses Gleichgewichts bevorzugt durch die Zersetzungsreaktion aus der Lösung eliminiert werden.



Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass Verbindung **10** bezüglich der Disproportionierung im Vergleich zu **1** soweit begünstigt ist, dass eine direkte Disproportionierung zu metallischem Aluminium und  $\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_3$  ohne Bildung des Monomers stattfindet. Eine nach sechs Stunden bei Raumtemperatur durchgeführte  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopische Messung zeigt unter anderem Signale bei  $\delta = 65 \text{ ppm}$  und  $-114 \text{ ppm}$ , die  $\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_3$  und  $[\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+$  als Disproportionierungsprodukte zugeordnet werden können (Abbildung 2.13).<sup>[76, 77]</sup> Diese Überlegung gilt in noch stärkerem Maße für **9**, d.h. hier können selbst bei  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgrund der bereits einsetzenden Disproportionierung von **9** keine monomeren Spezies  $\text{AlCp}$   $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopisch detektiert werden.

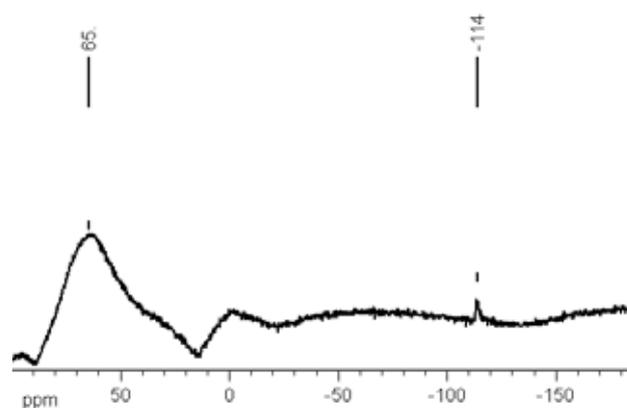


Abb.2.13:  $^{27}\text{Al}$ -NMR Spektrum der für die Gleichgewichtsmessungen verwendeten Probe von Verbindung **10** nach 6 Stunden bei Raumtemperatur (siehe Text).

<sup>7</sup> Das Signal bei  $\delta = -65 \text{ ppm}$  könnte auch vom Aluminiumanteil im Probenkopf des NMR-Spektrometers herrühren. Allerdings wurde dieses Signal bei anderen Messungen nicht in der Art beobachtet.

### 2.1.6.3 Stabilität bezüglich der Disproportionierung

Die bisher erzielten Ergebnisse führen konsequenterweise zur nächsten Frage: Während die Disproportionierung für **9** bereits bei  $-60\text{ °C}$  und für **10** bei Raumtemperatur eintritt, kann man **1** sogar fast ohne Zersetzung auf fast  $140\text{ °C}$  erhitzen. Verbindung **1** lässt sich außerdem im Gegensatz zu **9** und **10** auf klassischem Wege durch reduktive Dehalogenierung von  $\text{Cp}^*\text{AlCl}_2$  bei  $120\text{ °C}$  darstellen.<sup>[60]</sup> Warum ist diese klassische Synthese nur für **1** möglich und wieso ist **1** im Gegensatz zu **9** und **10** im Hinblick auf die Disproportionierung so sehr begünstigt?

Um diesen Sachverhalt besser zu verstehen, wurden die Reaktionsenthalpien  $\Delta H_R$  für die gemäß Gleichung (7) ablaufenden Disproportionierungsreaktion von **1**, **9** und **10** zu Al-Metall und  $\text{AlR}_3$  ( $R = \text{Cp}, \text{Cp}^{4\text{Me}}, \text{Cp}^*$ ) unter Einbeziehen der jeweiligen Monomer-Tetramer-Gleichgewichte quantenchemisch berechnet (Abbildung 2.14).

Danach ist die Bildung von metallischem Aluminium aus **1** nur um  $43\text{ kJ/mol}$  bevorzugt. Im Gegensatz dazu ist die Disproportionierung von **9** bzw. **10** mit einem Energiegewinn von  $424\text{ kJ/mol}$  bzw.  $372\text{ kJ/mol}$  verbunden. Verbindung **1** ist folglich nur geringfügig thermodynamisch gegenüber der Disproportionierung destabilisiert. Außerdem kann man aus den Betrachtungen zum Monomer-Tetramer-Gleichgewicht die Schlussfolgerung ziehen, dass  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** im Vergleich zu  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  **9** und  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  **10** eine so hohe kinetische Stabilisierung erfährt, dass sogar die experimentell belegte Bildung der monomeren Spezies  $\text{AlCp}^*$  in geringen Konzentrationen möglich ist. Bezogen auf den thermodynamischen Grundzustand der Disproportionierung in Abbildung 2.14 ( $8\text{Al}_{(f)} + 4\text{AlCp}_{3(g)}$ ) ist die tetramere Verbindung **9** sogar  $32\text{ kJ/mol}$  energiereicher als monomeres  $\text{AlCp}^*$  und um  $381\text{ kJ/mol}$  energetisch gegenüber **1** destabilisiert. Durch diese hohe thermodynamische Instabilität von **9** gegenüber der Disproportionierung zu Al-Metall und  $\text{AlCp}_3$  ist es plausibel, dass die energetisch deutlich höher liegenden monomeren  $\text{AlCp}$ -Einheiten ( $+465\text{ kJ/mol}$ ) nicht gebildet werden können.

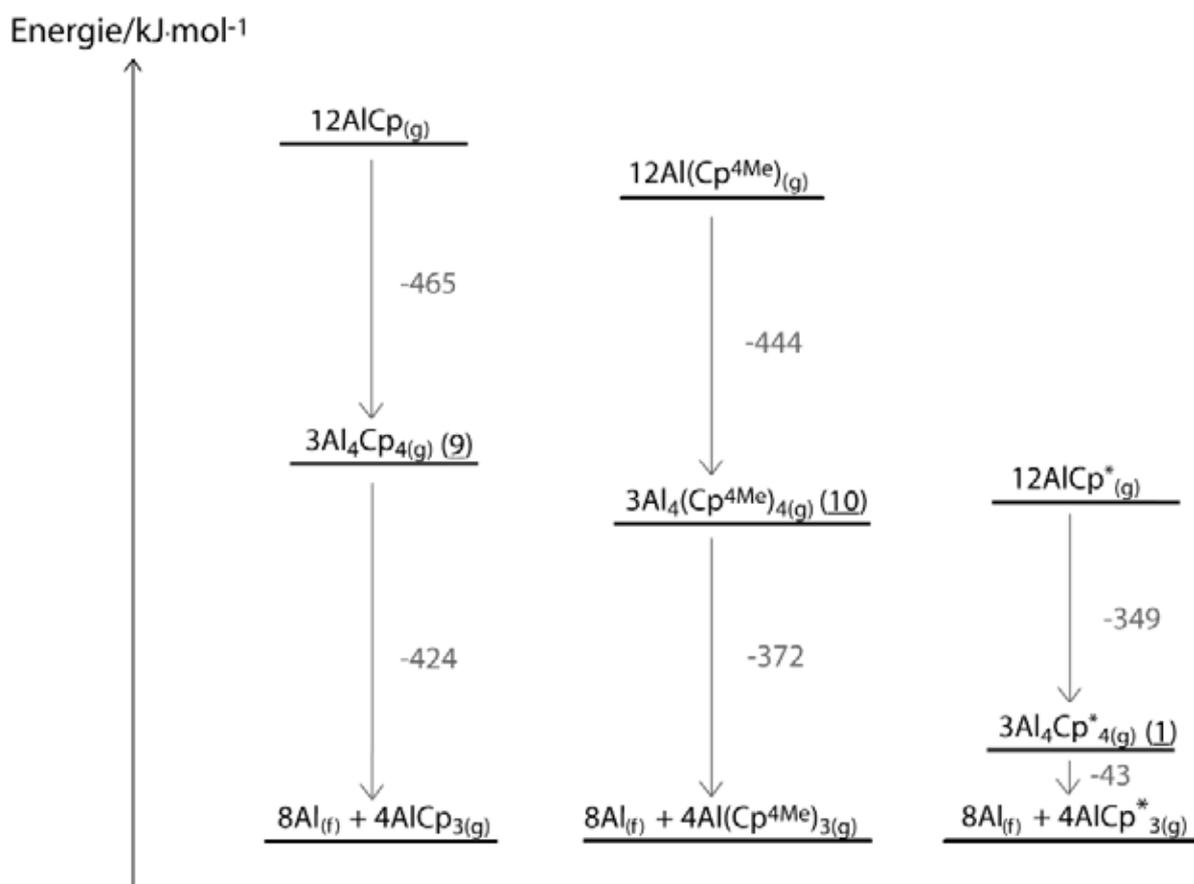


Abbildung 2.14: Berechnetes Energiediagramm (kJ/mol) für die Disproportionierungsreaktion der Verbindungen **1**, **9** und **10**.

Nach der gleichen Überlegung ist die tetramere Verbindung **10** immerhin nur um 23 kJ/mol energieärmer als monomeres  $\text{AlCp}^*$ . Diese hohe thermodynamische Stabilität von monomerem  $\text{AlCp}^*$  gegenüber  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  und  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  ist sicher auch für die große kinetische Stabilität von  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** verantwortlich. Somit wird durch diese vergleichende Betrachtung erstmals die Sonderstellung von  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** deutlich und damit auch dessen a priori unerwartete Synthesemöglichkeit auf klassischem Wege durch Reduktion von  $\text{Cp}^*\text{AlCl}_2$  mit Kalium bei 110 °C erklärbar.<sup>[60]</sup>

Außerdem zeigen diese Betrachtungen, dass das Disproportionierungsverhalten von Verbindung **10** mehr dem von **9** als dem von **1** ähnlich ist. Dieser Befund steht im Einklang mit den experimentellen Beobachtungen, nach denen keine monomeren Einheiten von **9** und **10** nachzuweisen sind und **9** bereits oberhalb von -60 °C in Sekunden und **10** bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zu Al-Metall und  $\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_3$  disproportionieren.

### 2.1.7 Quantenchemische Untersuchungen an $\text{Al}_4\text{R}_4$ -Molekülen ( $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ): Disproportionierung und Bildung metalloider Al-Cluster

Wie bereits erwähnt, gelang mit  $\text{Cp}^*$  als Ligand unter anderem die Synthese des bis dato größten strukturell charakterisierten, neutralen, metalloiden Aluminiumclusters  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$  **5**.<sup>[49]</sup> Die Darstellung erfolgt durch die Metathese-Reaktion von  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Halogenid mit  $\text{MgCp}^*_2$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  in n-Heptan. Voraussetzung für die erfolgreiche Synthese ist nach obigen Überlegungen zum einen die bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  im Vergleich zur Metathese schneller ablaufende Disproportionierung von  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Halogenid über metalloide Cluster zum Metall, zum anderen die Anwesenheit von monomerem  $\text{AlCp}^*$ . Die Anwesenheit von  $\text{AlCp}^*$  in der Reaktionslösung beruht auf dem Lösungsgleichgewicht zwischen  $\text{AlCp}^*$  und dem bei der Synthese von **5** als Nebenprodukt entstehende  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1**. Beide Spezies wurden in der Reaktionslösung  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen (Abb. 2.15).

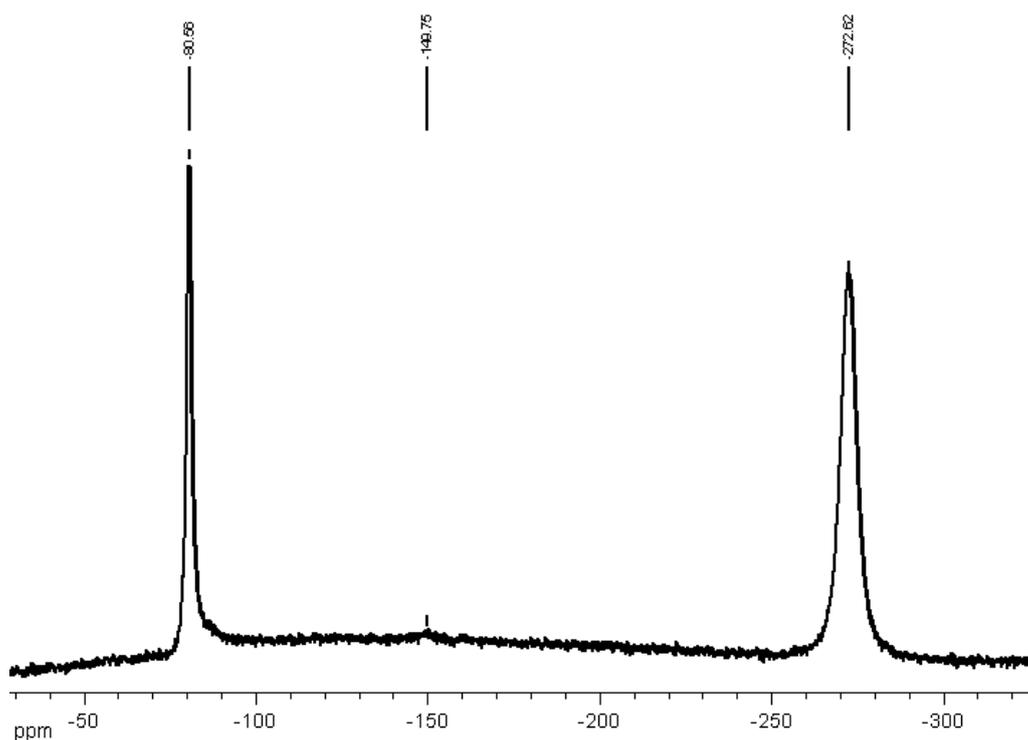


Abbildung 2.15: Hochfeldbereich im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur einer Probe der Reaktionsmischung für die Synthese von **5**. Die Signale können wie folgt zugeordnet werden:  $\delta = -80$  ppm (**1**),  $\delta = -150$  ppm ( $\text{AlCp}^*$ ),  $\delta = -273$  ppm (**5**).

Um die relative Energie von **5** auf dem Weg von den Metallatomen zur Volumenphase des Metalls über hypothetische  $\text{Al}_{38}$ -Clustermoleküle zu ermitteln, sind Modellreaktionen berechnet worden.<sup>[49]</sup> Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung 2.16 dargestellt: Das Überkappen des hypothetischen  $\text{Al}_{38}$ -Clusters mit zwölf  $\text{AlCp}^*$ -Molekülen führt danach zu einer Stabilisierung und erlaubt so die Isolierung von **5** aus der Lösung.

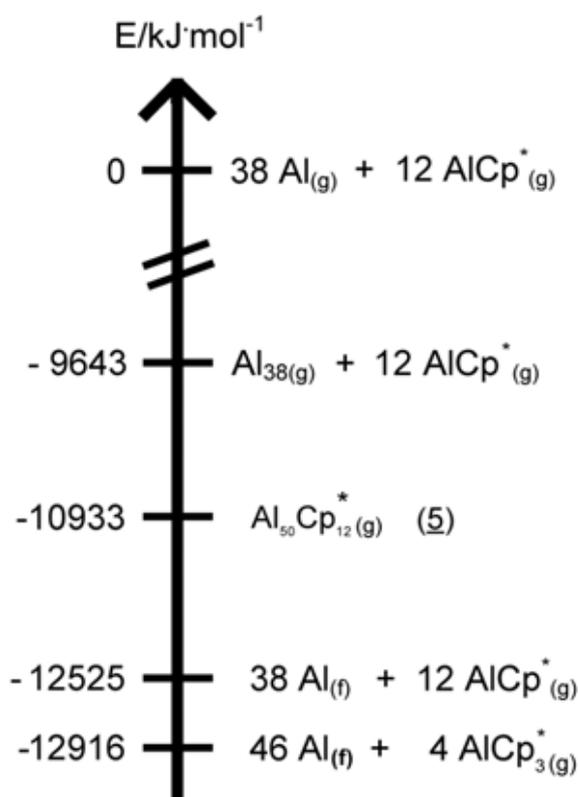


Abbildung 2.16: Berechnetes Energiediagramm für die Bildung von **5** ausgehend von 38 Al-Atomen und zwölf  $\text{AlCp}^*$ -Molekülen, die als Zwischenstufe auf dem Weg zur Metallbildung angesehen werden kann.

Wie kann man nun die besondere Stabilität von **5** verstehen und wieso ist es nicht möglich, mit den weniger sterisch anspruchsvollen  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ - oder  $\text{Cp}$ -Ligandsystemen ähnliche Clusterverbindungen in für die Kristallisation geeigneten Konzentrationen zu erhalten?

Um dieser Frage nachzugehen wurden weitere quantenchemische Rechnungen für die Gasphase unter Einbeziehung der Gleichgewichte zwischen monomerem  $\text{AlR}$  und tetramerem  $\text{Al}_4\text{R}_4$  ( $\text{R} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ) und einer postulierten Clusterverbindung  $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}$  **14** durchgeführt. Dabei wurde in einem Gedankenexperiment davon ausgegangen, dass sich, ausgehend von der  $\text{Al}_4\text{R}_4$ -Verbindung, unter teilweiser Disproportionierung zuerst hypothetische  $\text{Al}_{38}$ -Cluster

und monomere AlR-Einheiten bilden, die durch nachfolgendes Überkappen der Al<sub>38</sub>-Cluster mit zwölf AlR-Molekülen zu einer stabilisierten Clusterverbindung Al<sub>50</sub>R<sub>12</sub> (R = Cp, Cp<sup>\*</sup>) führen.<sup>8</sup> Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.17 grafisch dargestellt. Wie bereits in Kapitel 2.1.6.3 dargelegt wurde, ist Verbindung **1** gegenüber **9** und **10** bezüglich der Disproportionierung thermodynamisch weniger destabilisiert. Da sich **1** im Gegensatz zu **9** und **10** außerdem im Gleichgewicht mit seiner monomeren Spezies AlCp<sup>\*</sup> befindet, das nach obigen Überlegungen für die Darstellung von **5** zwingend notwendig ist, ergibt sich erklärend und plausibel der Schluss, dass die besondere Stabilität von **1** hinsichtlich der Disproportionierung in Al-Metall und AlCp<sup>\*</sup> auch für die Bildung von **5** eine wichtige Rolle spielt.

Nach den Rechnungen bildet sich bei der Synthese von **5** zunächst die Verbindung **1**. Diese steht im Gleichgewicht mit der monomeren Spezies AlCp<sup>\*</sup>. Bereits bei der Bildung von monomerem AlCp<sup>\*</sup> setzt eine langsame Disproportionierung von **1** zu metallischem Aluminium und AlCp<sup>\*</sup><sub>3</sub> ein, bei der sich Al-reiche Al<sub>n</sub>Cp<sup>\*</sup><sub>m</sub>-Cluster z.B. nach primärer Eliminierung von AlCp<sup>\*</sup><sub>3</sub> oder Addition von AlCp<sup>\*</sup> bilden. Dabei kann unter anderem Verbindung **5** entstehen, die sich energetisch zwischen monomerem AlCp<sup>\*</sup> und **1** befindet. Da sowohl **1** als auch AlCp<sup>\*</sup> kinetisch stabil sind, ist es nicht verwunderlich, dass auch Verbindung **5** kinetisch stabilisiert ist, obwohl sie thermodynamisch gegenüber der Disproportionierung um 1983 kJ/mol destabilisiert ist (Abbildung 2.17). Dieser aus Rechnungen resultierende Befund kann auch durch temperaturabhängige <sup>27</sup>Al-NMR-Untersuchungen bestätigt werden, wonach Verbindung **5** in Lösung bis 80 °C stabil gegenüber der Metallabscheidung ist.

Wenn man voraussetzt, dass sich die hypothetische Clusterverbindung Al<sub>50</sub>Cp<sub>12</sub> **14** auf die gleiche Weise wie **5** bildet, kann man nun erklären, warum eine Synthese von **14** nicht möglich ist:

Liegt bei der Bildung von **14**, wie bei der Bildung von **5** postuliert, anfänglich nur **9** vor, so müsste sich **9** im Gleichgewicht mit monomerem AlCp befinden, damit die während der Disproportionierung von **9** gebildeten Al<sub>n</sub>R<sub>m</sub>-Cluster durch AlCp stabilisiert werden können. Da Verbindung **9** im Vergleich zu **1** aber in hohem Maße gegenüber der Disproportionierung in metallisches Aluminium und AlCp<sub>3</sub> destabilisiert ist (ΔE = -2441 kJ/mol) und da sich nach den Überlegungen in Kapitel 2.1.2.6 (kinetische Labilität) kein monomeres AlCp bildet, kann

---

<sup>8</sup> Durch SORI-CAD-Experimente an der Clusterverbindung [Ga<sub>19</sub>R<sub>6</sub>] wurde gezeigt, dass sich beim Abbau dieser Verbindung zuerst 6 GaR-Einheiten abspalten, wodurch eine stabile Ga<sub>13</sub>-Verbindung resultiert.<sup>[78]</sup> Aus diesem Schlüsselexperiment für die Bindungsinterpretation metalloider Al/Ga-Cluster lässt sich die Bildung eines Al<sub>50</sub>R<sub>12</sub>-Clusters durch Überkappen eines Al<sub>38</sub>-Clusters mit zwölf AlR-Einheiten verstehen.

eine  $\text{Al}_n\text{Cp}_m$ -Clusterspezies wie z.B. Verbindung **14** ( $n = 50, m = 12$ ) nicht gebildet werden.

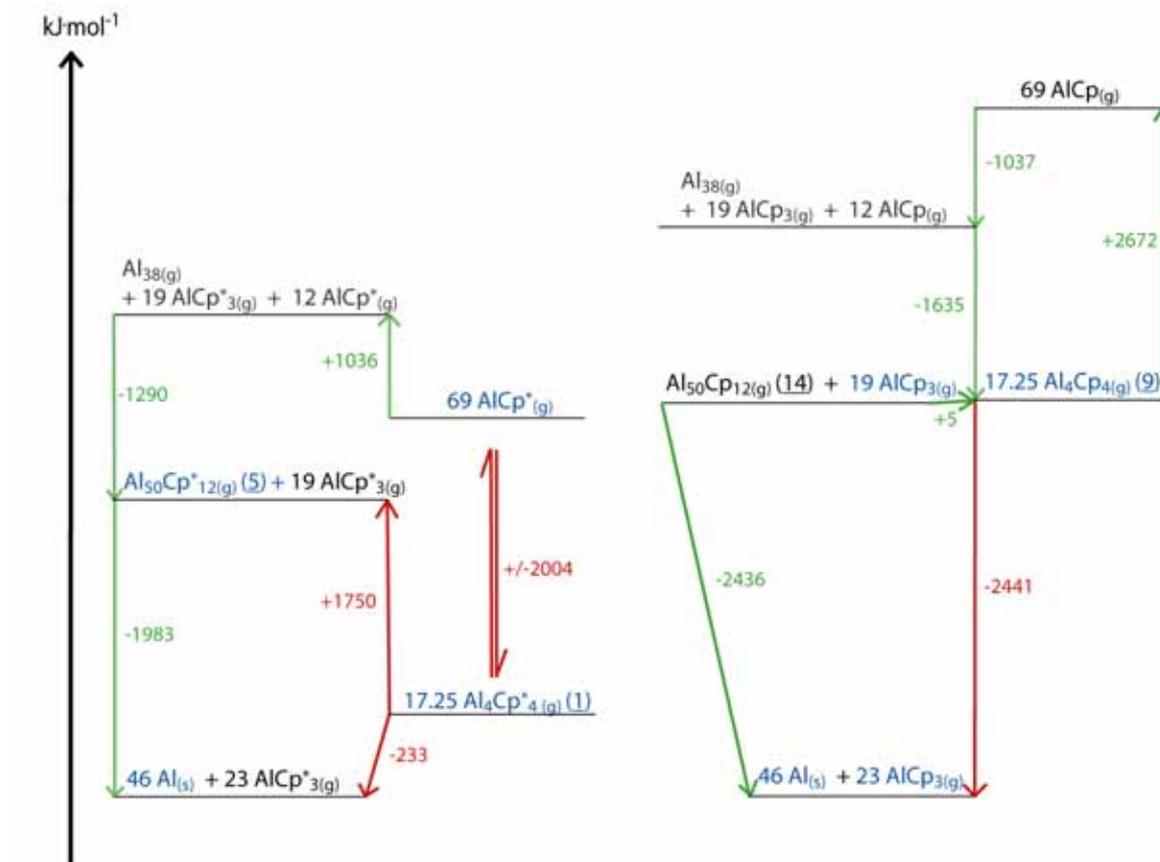


Abbildung 2.17: Energieschema für Bildung von **5** und **14** mit Beteiligung von monomerem  $\text{AlCp}^*$  und  $\text{AlCp}$  sowie tetramerem  $\text{Al}_4\text{Cp}_4^*$  **1** und  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  **9**. Die experimentell nachgewiesenen Spezies sind blau, die berechneten Energieunterschiede für die im Text vorgeschlagenen Reaktionswege sind rot eingefärbt.

Diese Überlegung kann auch auf die Bildung von Al-Clustern mit  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ -Liganden übertragen werden. Eine Darstellung metalloider Cluster ist demnach auch hier nicht möglich, da sich, wie im vorangegangenen Kapitel dargelegt wurde, die Verbindung  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  **10** hinsichtlich des Gleichgewichts mit monomerem  $\text{AlCp}^{4\text{Me}}$  und hinsichtlich der Disproportionierungsneigung mehr wie  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  **9** als  $\text{Al}_4\text{Cp}_4^*$  **1** verhält.

### 2.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Reaktionen von AlBr mit  $\text{NaCp}^{4i}$  bzw.  $\text{Mg}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2$  haben zur Darstellung von metalloiden Aluminiumclustern in Lösung geführt. Dies konnte durch Vergleich der im  $^{27}\text{Al}$ -NMR beobachteten chemischen Verschiebungen mit der des metalloiden Clusters  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$  belegt werden. Mit  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$  als stabilisierendem Ligand konnte außerdem nach  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** die zweite tetramere  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Verbindung  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$  **10** synthetisiert und deren Struktur in fester Phase bestimmt werden. Verbindung **10** wurde im Bezug auf die Struktur, Bindungsverhältnisse, Stabilität und Reaktivität im Vergleich zu **1** und **9** diskutiert. Dabei wurde festgestellt, dass sich **10** in seiner Stabilität gegenüber der Disproportionierung mehr wie  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  **9** als  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** verhält, obwohl der  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ -Ligand nur eine Methylgruppe weniger aufweist als  $\text{Cp}^*$ .

Durch die quantenchemisch basierten thermodynamischen Überlegungen konnte erstmals gezeigt werden, dass die klassische Synthese von  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  trotz der thermodynamisch begünstigten Disproportionierung nur deshalb gelingt, weil sowohl  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  als auch monomeres  $\text{AlCp}^*$  kinetisch stabilisiert sind und für die Disproportionierung eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss, die z.B. durch den  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ -Cluster markiert ist.

Sämtliche Versuche zur Darstellung metalloider Clustersysteme mit Cp-Liganden führten bisher nicht zum Erfolg. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte die kinetische Stabilität und damit die mögliche Isolierung von metalloiden Clustersystemen mit  $\text{Cp}^*$  als stabilisierendem Rest am Beispiel von Verbindung **5** im Vergleich mit  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$  und Cp als Liganden auch experimentell bestätigt werden.

Die Reaktion von **10** mit Wasserstoff weist auf ein Produkt der Summenformel  $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4]$  hin, in dem nach quantenchemischen Rechnungen zwei gegenüberliegende Kanten des  $\text{Al}_4$ -Tetraeders von H-Atomen  $\mu_2$ -verbrückt sind, d.h. dieses Molekül besitzt eine analoge Struktur zu dem jüngst in der Gasphase beschriebenen  $\text{Al}_4\text{H}_6$ .<sup>[73]</sup>

### 2.2 $^{27}\text{Al}$ Festkörper-NMR-Untersuchungen an der metalloiden Clusterverbindung $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$

#### 2.2.1 Motivation

Die Synthese und Kristallisation molekularer Metallcluster hat sich in den vergangenen Jahren zu einer etablierten Route für die Darstellung von selbstorganisierten Nanostrukturen, die im Festkörper aus identischen, von einer nichtleitenden Matrix umgebenen, metallischen Nanoteilchen bestehen, entwickelt. Diese Teilchen kann man als makromolekulare Festkörper bezeichnen, bestehend aus einem Kern von Metallatomen, der von einer organischen Hülle (zum Schutz vor der thermodynamisch begünstigten Bildung der Volumenphase des Metalls) umgeben ist.<sup>[1-3, 79]</sup>

Eine besondere Darstellungsmethode ist die kontrollierte Disproportionierung metastabiler  $\text{Al}^{\text{I}}$ - und  $\text{Ga}^{\text{I}}$ -Halogenid-Lösungen und der parallel zur Disproportionierung durchgeführten Substitution der Halogenid-Liganden durch sperrige organische Reste. Auf diesem Weg konnten in den letzten Jahren zahlreiche Al- und Ga-Clusterverbindungen synthetisiert werden.<sup>[10, 11, 80]</sup>

Aufgrund der starken Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit (supra)leitfähigen molekularen Kristallen wie z.B. mit Alkalimetallen dotierten Fullerenen<sup>[81]</sup> wurde vermutet, dass diese Metallclusterverbindungen unter geeigneten Bedingungen ebenso metallische Leitfähigkeit (oder sogar Supraleitfähigkeit) durch Ladungstransfer zwischen den einzelnen Clustermolekülen zeigen. In der Tat wurde durch  $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR-Studien<sup>[15]</sup> an der Verbindung  $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{3-/4-}$ <sup>[13, 82]</sup> gezeigt, dass diese Verbindung unterhalb einer Temperatur von 7K Supraleitfähigkeit aufweist (metallisches Gallium zeigt diese erst bei einer Temperatur unterhalb von 1 K).<sup>[14, 16, 17]</sup>

Inwieweit unterscheiden sich diese Verbindung von der großen Anzahl an ionischen Metallclusterverbindungen, die alle nichtleitend sind? Eine Antwort auf diese Frage gestaltet sich als schwierig, da man kaum geeignete Beispiele findet.

Anhand der 2004 dargestellten und strukturell charakterisierten metalloiden Clusterspezies  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$  **5**<sup>[49]</sup> wurden  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Untersuchungen durchgeführt, um zu sehen, ob diese Verbindung eine Leitfähigkeit aufweist und sich somit wie Aluminiummetall verhält.<sup>9</sup> Die erhaltenen Ergebnisse werden zusätzlich mit den für  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1** durchgeführten Untersuchungen verglichen.<sup>[48]</sup>

---

<sup>9</sup> Die NMR-Festkörpermessungen wurden von der Arbeitsgruppe von J. L. de Jongh, Leiden (NL) durchgeführt.

### 2.2.2 Probenvorbereitung

Für die  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Untersuchungen bei Raumtemperatur wurde ein Einkristall von **5** ( $m \sim 1 \text{ mg}$ ) verwendet (Abbildung 2.18). Für die temperaturabhängigen Messungen zur Bestimmung der Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  wurden pulverförmige Proben von **5** und **1** verwendet ( $m \sim 15 \text{ mg}$ ). Die Proben wurden in speziell für diese Experimente konstruierten Probenbehälter aus PCTFE (= Polychlortrifluorethen) abgefüllt (Abbildung 2.18)

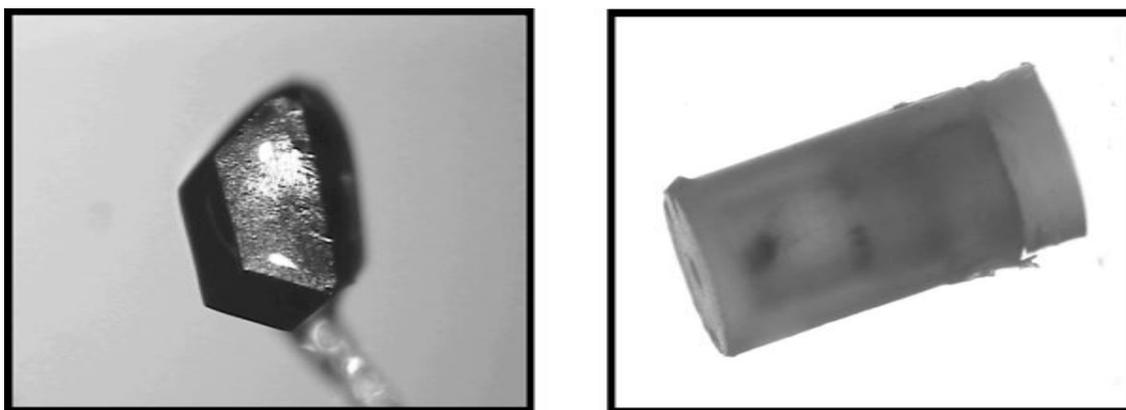


Abbildung 2.18:  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ -Einkristall (links) und zur Messung verwendeter Probenbehälter ( $d = 2 \text{ mm}$ ,  $l = 5 \text{ mm}$ ) mit  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ -Einkristall (rechts).

### 2.2.3 Ergebnisse

Die  $^{27}\text{Al}$  ( $I = 5/2$ ,  $\gamma/2\pi = 11.094 \text{ MHz/T}$ )-NMR-Experimente wurden bei einem externen magnetischen Feld von  $B_0 = 9,3 \text{ T}$  und einem Temperaturbereich von  $70\text{K}$  bis  $300 \text{ K}$  durchgeführt. Es wurde zum einen eine konventionelle  $\pi/2-\tau-\pi$  Pulssequenz (spin-Echo-Experiment zur Messung der Relaxationszeiten), zum anderen das FID-Signal verwendet.

In der Pulverprobe von **1** konnte ein Signal bei  $102.883 \text{ MHz}$  detektiert werden, das einer chemischen Verschiebung von ca.  $-90 \text{ ppm}$  entspricht (Abbildung 2.19). Diese Verschiebung steht im Einklang mit der in Lösung gemessen ( $-80 \text{ ppm}$ ). Würde hier ein Zustand wie im Al-Metall vorliegen, sollte man einen Knight-Shift, der für Aluminium  $1640(10) \text{ ppm}$  ( $\nu = 103.07 \text{ MHz}$  bei diesem Experiment) beträgt, erwarten.<sup>10, [83]</sup>

---

<sup>10</sup> Der Knight-Shift ist eine Tieffeld-Verschiebung im NMR-Spektrum, die durch die Entkopplung des Kerns durch die Leitungselektronen resultiert.

Zusätzlich kann man noch zwei Signale geringer Intensität bei Frequenzen von 102,86 Mhz und 102,87 MHz erkennen. Diese Signale tauchen auch bei der Messung des Einkristalls und der Pulverprobe von **5** auf (Abbildung 2.19, 2.20). Nach unserer Meinung kommen sie durch den Polymerisationsprozess bei der Herstellung des Probenbehälters zustande, bei dem aluminiumhaltige Verbindungen eingesetzt werden.

Im gemessenen Spektrum für den Einkristall von **5** bei Raumtemperatur sind drei verschiedene Signale bei 102,845(5) MHz, 102,887(5) MHz und 102,913(5) MHz, zu erkennen (*a*, *b*, *c* in Abbildung 2.20). die gewichteten Verschiebungen betragen dementsprechend 65 % (-460 ppm), 23 % (-50 ppm) und 12 % (200 ppm). Da **5** für die Al-Atome drei unterschiedliche Umgebungen mit einem Anteil 60 % ( $Al_{30}$ ), 24 % ( $Al_{12}$ ) und 16 % ( $Al_8$ ) besitzt, wird *a* aufgrund der berechneten NMR-Verschiebungen in Lösung (-372,9 ppm, 108,5 ppm und -269,8 ppm) der  $Al_{30}$ -Schale zugeordnet. Da die Intensitäten mit einem leichten Fehler behaftet sein können und da die beobachteten Verschiebungen gut mit den theoretisch bestimmten Werten übereinstimmen, wird *b* zur  $Al_8$ -Einheit und *c* der  $Al_{12}$ -Schale zugeordnet.

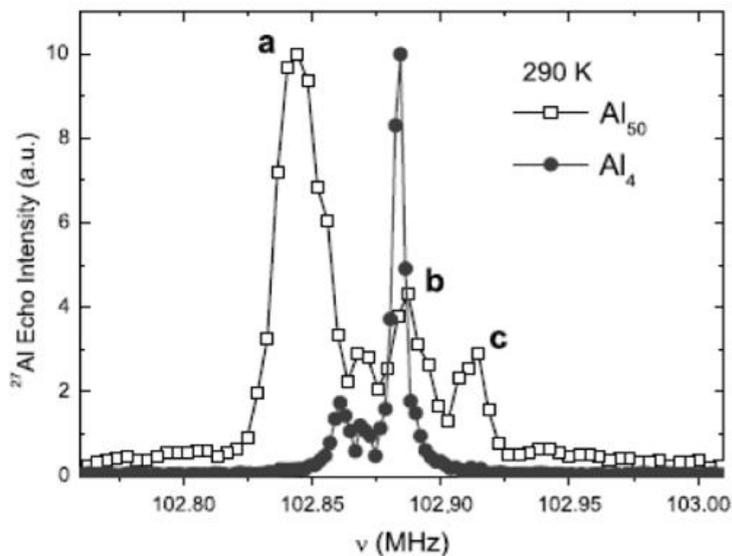


Abbildung 2.19:  $^{27}Al$ -NMR-Spektren der Pulverprobe von **1** und des Einkristalls von **5** bei 290 K.

Aufgrund der geringen Größe des Einkristalls von **5** wurden die Messungen zur Bestimmung der transversalen und longitudinalen Relaxationszeiten mit der Pulverprobe vorgenommen. Die Spektren werden in Abbildung 2.20 miteinander verglichen.

In den Spektren der Pulvermessung weist das Signal bei 102,894 Mhz im Vergleich zur Einkristallmessung eine zu hohe Intensität auf. Diese Verfälschung beruht auf einer Kopplung des Probenhalters mit der NMR-Spule. Um dieses Signal zu eliminieren, wurde zusätzlich noch der Probenbehälter allein (EC) gemessen, und das Spektrum danach von dem der Pulvermessung subtrahiert. Dadurch resultiert ein Spektrum analog der Einkristallmessung (Abbildung 2.20).

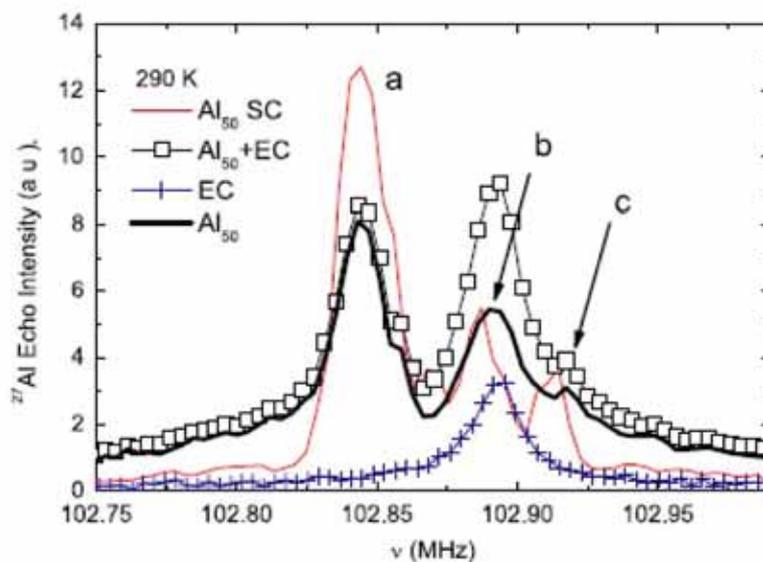


Abbildung 2.20: Vergleich der  $^{27}\text{Al}$ -Spektren, die für **5** bei den Einkristall- und Pulvermessungen ( $\text{Al}_{50}\text{SC}$ ,  $\text{Al}_{50}+\text{EC}$ ) erhalten wurden. Die blaue Linie zeigt das Signal für die Leermessung mit dem Probenhalter. Die durchgezogene schwarze Linie ist das Differenzspektrum aus der Pulvermessung und der Leermessung für den Probenhalter. Es stimmt gut mit dem Spektrum der Einkristallmessung ( $\text{Al}_{50}\text{SC}$ ) überein.

Wie man in Abbildung 2.21 erkennt, sind beide für **5** und **1** aufgenommene  $^{27}\text{Al}$ -Spektren temperaturunabhängig. Daraus kann man schließen, dass die transversale Relaxationszeit  $T_2$  nicht von der Temperatur abhängt, wie es für Dipol-Dipol (flip-flop)-Wechselwirkungen erwartet wird.<sup>[84]</sup> Deren Wert wurde für beide Proben bei 290 K bestimmt, indem die Zeit  $\tau$  zwischen den beiden Radiofrequenzpulsen geändert wurde und die Intensität des Spin-Echo

gemessen wurde (sie liegt bei einer Zeit von  $t \sim 2\tau + 1,32t_\pi$  nach dem Ende des  $\pi/2$ -Pulses, wobei  $t_\pi$  die Dauer des  $\pi/2$  Pulses ist).<sup>[83]</sup> Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.22 dargestellt. Zur Anpassung wurde ein exponentieller Abfall der Intensität angenommen. Daraus resultierten für die transversale Relaxationszeit Werte von  $T_2 = 610 \pm 50 \mu\text{s}$  in 1 und  $T_2 = 260 \pm 10 \mu\text{s}$  in 5.

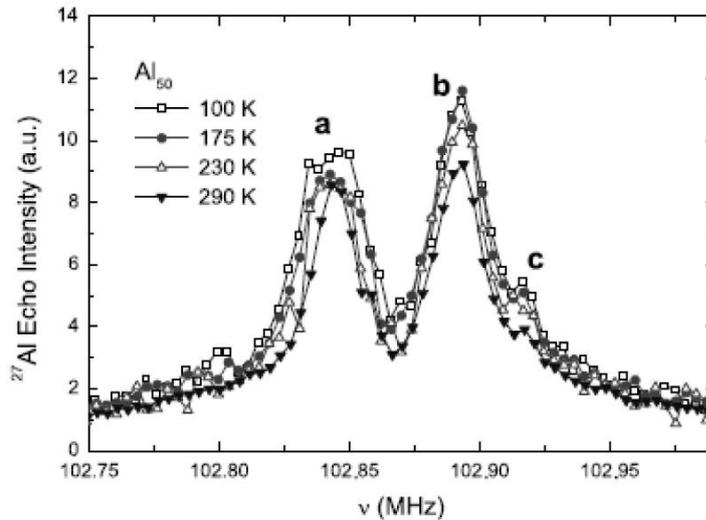


Abbildung 2.21: Gemessene  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren für die Pulverprobe von 5 bei verschiedenen Temperaturen.

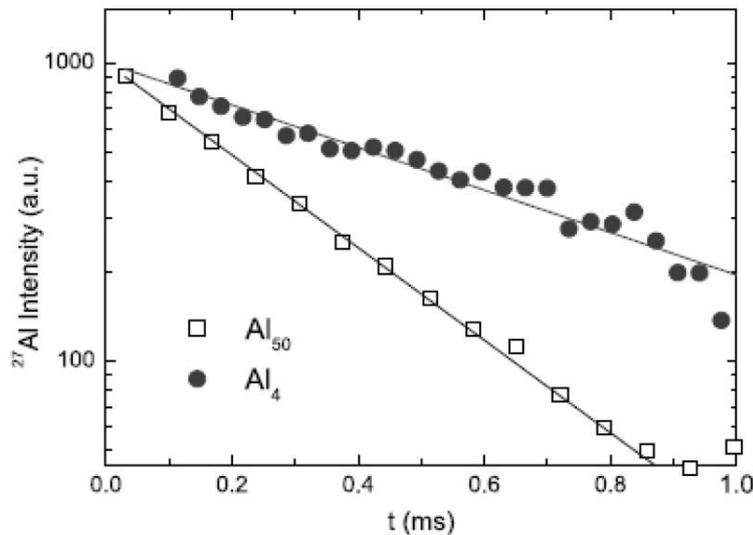


Abbildung 2.22: Spin-Echo-Intensität gegen die Zeit  $t$  für die Pulverproben von 1 und 5. Die Linien sind die exponentiell angepassten Funktionen.

Wenn  $T_2$  in Bezug zu flip-flop-Prozessen in der Pulverprobe steht, ist ihr Wert durch Gleichung (8) gegeben. Hätte man flip-flop-Prozesse zwischen  $^{27}\text{Al}$ -Kernen innerhalb eines  $\text{Al}_{50}$ -Clusters, so würde der Wert für  $T_2$  ungefähr  $3\mu\text{s}$  betragen. Diese Relaxationszeit ist sehr viel schneller als die gemessene. Es folgt somit, wie beispielsweise für einen magnetischen  $\text{Mn}_{12}$ -Acetat-Cluster angenommen, dass solche *intracluster*-flip-flop-Prozesse nicht zur Relaxation der Kernmagnetisierung über den gesamten Kristall führen.<sup>[85]</sup> Deshalb muss man langsamere *intercluster*-Kernspin-Flips, d.h. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Clustern, annehmen.

Setzt man in Gleichung (8) für  $r_k$  den Abstand zwischen zwei Clusterzentren der Moleküle im Kristall ein, so erhält man  $T_2 = 170 \mu\text{s}$  in **1** und  $T_2 = 230 \mu\text{s}$  in **5**. Der letzte Wert stimmt gut mit dem experimentell bestimmten überein. Der Wert für **1** ist um den Faktor drei kleiner als der gemessene. Dies liegt an der Tatsache, dass das Signal sehr viel schmaler ist (Abbildung 2.19).

$$T_2^{-1} = \left[ \frac{3}{10} \gamma^4 \mu_0^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_k^6} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Zusätzlich wurde auch die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  gemessen. Dazu wurde im Experiment zuerst ein  $90^\circ$ -Puls angewandt, danach eine bestimmte Zeit  $t$  gewartet und das Echo gemessen. Die resultierenden Abklingkurven der Magnetisierung wurden mit einer Funktion angepasst (Gleichung (9)).<sup>[86]</sup>

$$\frac{M(t)}{M(0)} = 1 - \frac{2}{35} \exp(-[t/T_1]^\alpha) - \frac{16}{45} \exp(-[6t/(T_1)]^\alpha) - \frac{100}{3523} \exp(-[15t/(T_1)]^\alpha) \quad (9)$$

Dabei beschreibt der Parameter  $\alpha$  die mögliche Verteilung von  $T_1$  über alle Atome in den Proben. Die Funktion ist in der Form allerdings nur gültig, wenn man ausschließlich magnetische Fluktuationen annimmt. Fehlen diese, ist die Relaxation der Kerne abhängig von der Veränderung der z-Komponente des elektrischen Feldgradienten. In diesem Fall spricht man von Quadrupol-Relaxation und die Funktion wird um einiges komplexer, wie von Suter et al. beschrieben.<sup>[86]</sup> Dieselben Autoren haben allerdings angeführt, dass auch im Falle starker, durch das Quadrupolmoment induzierter Fluktuationen (die magnetischen Fluktuationen sind demgegenüber zu vernachlässigen) die Funktion nach Gleichung (9) die

Größenordnung von  $T_1$  ausreichend gut beschreibt, und so in den meisten Fällen angewendet werden kann.

Die Abklingkurven der Magnetisierung sind in Abbildung 2.23 gezeigt. Man erkennt, dass der Kurvenverlauf von  $M(t)/M(0)$  von der Temperatur unabhängig ist. Die Anwesenheit von drei magnetisch unterschiedlichen Al-Kernen führt zu einer Verteilung von  $T_1$ , woraus für den Parameter  $\alpha$  ein Wert kleiner 1 resultiert. Im Falle von 5 ist  $\alpha = 0,65(5)$ .

Die Temperaturabhängigkeit von  $T_1^{-1}$  ist in Abbildung 2.24 dargestellt. Würde es sich bei 1 und 5 um metallische Leiter handeln, so müsste  $T_1$  dem Korringa-Gesetz<sup>11</sup> ( $T_1^{-1} = \alpha T$ ,  $\alpha = K_s/S$ ;  $S$  ist die Korringa-Konstante,  $K_s$  der Knight-Shift<sup>12</sup>) gehorchen. Dies ist nicht der Fall. Die gestrichelte Linie in Abbildung 2.24 zeigt den Verlauf von  $T_1^{-1}$ , den man für <sup>27</sup>Al in metallischem Aluminium ( $\alpha = 0,54(2) \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) erwartet.<sup>[87]</sup> **Demzufolge handelt es sich bei  $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}^*$  um eine Nichtmetall-Verbindung.**

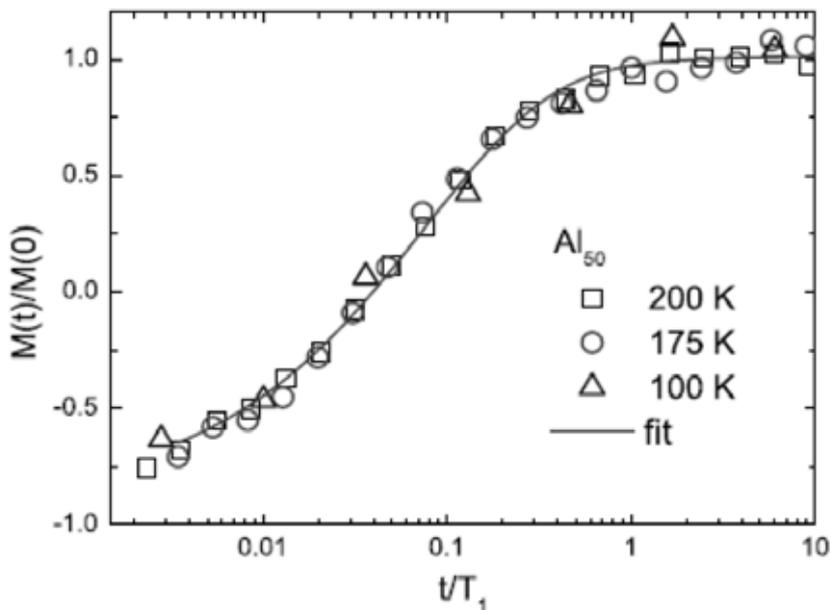


Abbildung 2.23: Abklingkurven der Magnetisierung für die <sup>27</sup>Al-Kerne von 5. Die Kurven wurden mit Gleichung (9) angepasst ( $\alpha = 0,65$ ). Die Abszisse ist auf die durch die Anpassung erhaltenen Werte für  $T_1$  normiert.

<sup>11</sup> Relation nach Korringa, die einen Zusammenhang zwischen Verschiebung und Relaxationszeit angibt.  
Lit.: J. Korringa, *Physical* 13, 392, 1947.

<sup>12</sup>  $K_s = \delta v/v$  ist proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante ( $DE_F$ ).

In Metallen sind die Spins der leitenden Elektronen für die Relaxation verantwortlich. In dem hier untersuchten Fall kommt durch die Abwesenheit der Leitungselektronen eine kleine Relaxationsrate  $T_1^{-1}$  nur durch quadrupol-induzierte Fluktuationen zustande. Wie man in Abbildung 2.24 außerdem erkennen kann, steigt  $T_1^{-1}$ , wenn die Temperatur von 298 K abgesenkt wird, bis zu  $T = 175$  K an, durchläuft bei dieser Temperatur ein Maximum und sinkt bei niedrigeren Temperaturen wieder ab.

Für  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4 \mathbf{1}$  ist die Relaxationsrate niedriger, d.h. die quadrupol-induzierten Fluktuationen sind wesentlich kleiner.

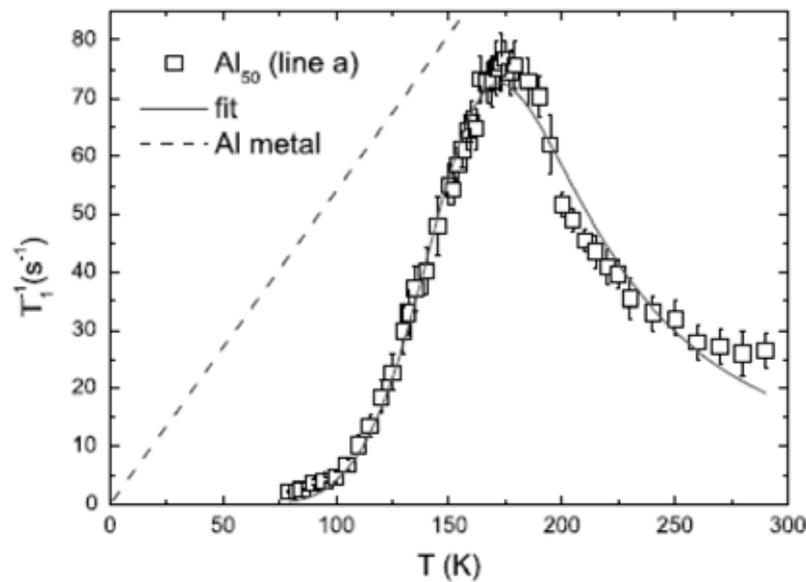


Abbildung 2.24: Temperaturabhängigkeit der quadrupol-induzierten Relaxationszeit  $1/T_1$ , gemessen für das Signal  $a$  in Verbindung  $\mathbf{5}$ . Die gestrichelte Linie zeigt das Korringa-Gesetz für die  $^{27}\text{Al}$ -Kerne im Al-Metall. Die durchgezogene Linie wurde mit Gleichung (10) (s. Seite 54) angepasst.

### 2.2.4 Diskussion der Ergebnisse

Ein solch ausgeprägtes Maximum in der Temperaturabhängigkeit für die Relaxationszeit der Kernspins, wie sie hier für die  $^{27}\text{Al}$ -Atome von Verbindung **5** gemessen wurde, ist schon für verschiedene Verbindungen, bei denen eine Bewegung der Moleküle mit mehreren Energieminima für dieses, durch das quadrupol-induzierte Relaxationsverhalten verantwortlich ist, beobachtet worden.<sup>[88-91]</sup>

Die erste Interpretation bestand darin, dass innerhalb des  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ -Clusters die innere  $\text{Al}_8$ -Schale mit unterschiedlicher Temperatur auch unterschiedliche Positionen einnimmt. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der  $\text{Ga}_{84}$ -Clusterverbindung für die innere  $\text{Ga}_2$ -Hantel beobachtet. Um diese Hypothesen zu überprüfen, wurden Einkristall-Strukturanalysen für Verbindung **5** bei 150 K, 175 K und 200 K durchgeführt. In Abbildung 2.25 ist die fehlgeordnete  $\text{Al}_8$ -Einheit bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt. Man erkennt, dass die Atome bei allen drei Temperaturen die gleichen Positionen einnehmen. Eine Rotation kann somit ausgeschlossen werden.

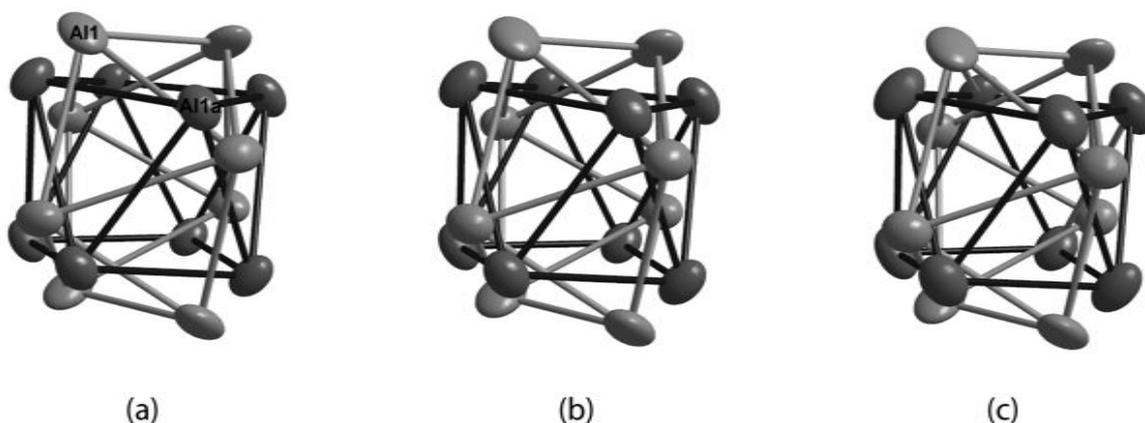


Abbildung 2.25: Blick entlang der kristallografischen b-Achse auf die fehlgeordnete  $\text{Al}_8$ -Einheit von Verbindung **5** bei 150 K (a) **5a**, 175 K (b) **5b** und 200 K (c) **5c**.

Eine andere Erklärung für das Verhalten von  $T_1^{-1}$  in Abhängigkeit der Temperatur ist zum einen eine Rotation der Methylgruppen der  $\text{Cp}^*$ -Reste, zum anderen eine Reorientierung der  $\text{Cp}^*$ -Ringe.

Benutzt man für die Beschreibung solcher Bewegungen Gleichung (10)<sup>[88]</sup> für  $T_1^{-1}$  mit  $\tau = \tau_0 \exp(E_{\text{eff}}/T)$ , so erhält man  $\tau_0$  zu  $10 \pm 1 \times 10^{-12}$  s und  $E_{\text{eff}} = 850 \pm 20$  K.

$$T_1^{-1} = A\tau/[1 + (\omega t)^2] \quad (10)$$

Dieser Wert von 850 K ist etwas zu hoch, um eine Rotation der Methylgruppen zu aktivieren. So liegen beispielsweise die Werte für  $E_{\text{eff}}$  für  $\text{CH}_3$ -Rotoren in Benzolderivaten in einem Bereich von 10 – 50 meV (100-500 K).<sup>[90]</sup> Andererseits betragen die Energiebarrieren für eine Reorientierung von Ringsystemen ungefähr 1000 K.<sup>[89]</sup> Daher ist es plausibel, die beobachtete Dynamik eher einer Reorientierung der  $\text{Cp}^*$ -Ringe in **5** zuzuordnen.

Interessanterweise gibt es für ein solches Verhalten der  $\text{Cp}^*$ -Ringe in Verbindung **1** keine Hinweise. Dies kann daran liegen, dass die  $\text{Cp}^*$ -Ringe in **1** im Gegensatz zu **5** dichter gepackt sind.

Im untersuchten Temperaturbereich sind die gemessenen Werte für  $T_1^{-1}$  für **1** um den Faktor 50 kleiner als diejenigen für **5**. Beide Werte sind auch um eine Größenordnung niedriger als die für den nichtleitenden Anteil der  $[\text{Ga}_{84}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{3-/4-}$ -Clusterverbindung gemessenen quadrupol-induzierten Relaxationsraten für die  $^{71}\text{Ga}$ -Kerne.<sup>[16]</sup> Eine Zusammenstellung der Relaxationsraten für alle drei Verbindungen ist in Abbildung 2.26 dargestellt.

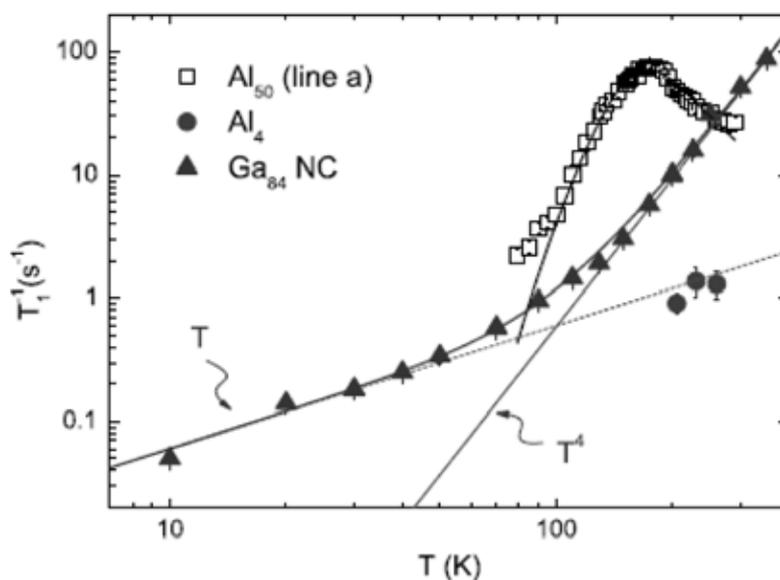


Abbildung 2.26: Vergleich der Relaxationszeiten der  $^{27}\text{Al}$ -Kerne in **1** und **5** mit denen der  $^{71}\text{Ga}$ -Kerne des nichtleitenden Anteils des  $\text{Ga}_{84}$ -Clusters.

### 2.2.5 Schlussfolgerung

Durch temperaturabhängige  $^{27}\text{Al}$ -Festkörper-NMR-Studien an der Verbindung  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$  konnte eindeutig gezeigt werden, dass diese Clusterverbindung keine metallische Leitung aufweist. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass der Einfluss molekularer Bewegungen in der Ligandenhülle auf die Relaxation der Kerne der Aluminiumatome im Inneren des molekularen Clusters nicht unerheblich ist.

## 2.3 Bildung reaktiver $[\text{Al}^{\text{III}}\text{X}_2]^+$ -Verbindungen $[\text{X} = \text{Cp}, \text{Cp}^{4\text{Me}}, \text{Cp}^*]$ : Kristallstruktur des Aluminoceniumkations $[\text{AlCp}_2]^+$

### 2.3.1 Einleitung

Cyclopentadienylmetallkomplexe der Form  $\text{MCp}_2$  sind schon seit über 50 Jahren bekannt. Sie werden trivial auch als Metallocene bezeichnet. Dabei handelt es sich um monomere Aromatenkomplexe, in denen zwei koordinierte  $\text{C}_5\text{H}_5^-(\text{Cp})$ -Liganden  $\eta^5$  an das zentrale Metallatom koordinieren. Man bezeichnet diese Struktur auch als „Sandwich“-Komplex, wenn das Metallatom in der Mitte zwischen beiden Cp-Ringe liegt. Die beiden Ringebenen sind dabei zueinander parallel angeordnet. Die Synthese des ersten Metallocens ( $\text{FeCp}_2$ ) gelang T. J. Kealy und P. L. Pauson<sup>[92]</sup>, sowie davon unabhängig S. A. Miller und J. A. Tebboth<sup>[93]</sup> im Jahr 1951. Die „Sandwich“-Struktur konnte zum einen von E. O. Fischer durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[94]</sup>, zum anderen von G. Wilkinson<sup>[95]</sup> durch spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden, wofür beide 1973 den Nobelpreis erhalten haben.<sup>[96]</sup> Mittlerweile sind Metallocene, viele davon besitzen eine „Sandwich“- oder „Halbsandwich“-Struktur, von allen Übergang- und vielen Hauptgruppenmetallen bekannt.<sup>[97-99]</sup> Darunter sind auch viele metallocenartige Derivate, in denen die Wasserstoffatome der Cp-Ringe substituiert worden sind. Am bekanntesten ist dabei der Pentamethylcyclopentadienyl-Rest- $\text{Cp}^*$   $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)]^-$ .

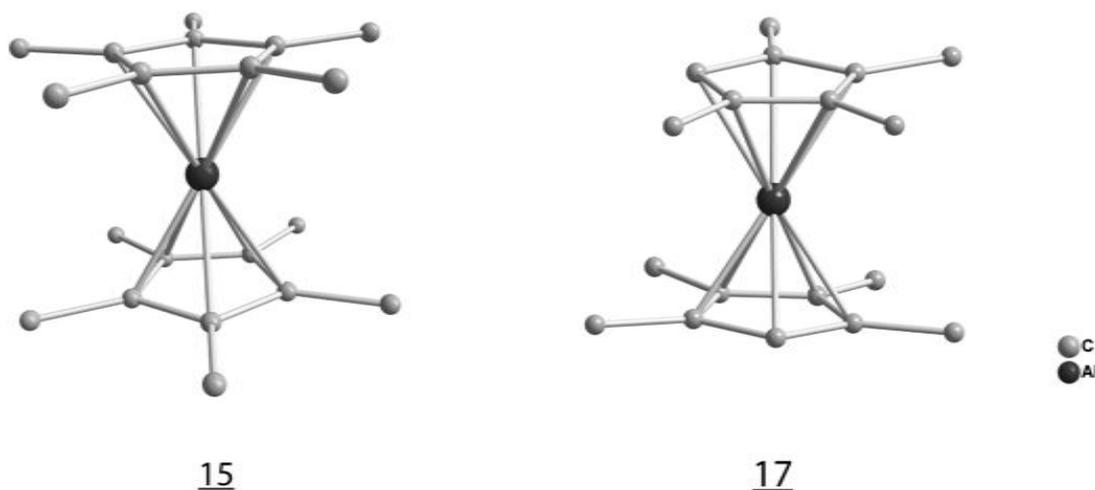


Abbildung 2.27: Molekülstruktur der kationischen „Sandwich“-Komplexe  $[\text{AlCp}_2]^+$  15 und  $[\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+$  17 im Kristall.

Von Aluminium sind bis heute allerdings keine neutralen sandwichartige Metallocene bzw. deren Derivate, in denen das zentrale Aluminiumatom in der Oxidationsstufe +2 vorliegen müsste, bekannt. Vor 15 Jahren gelang jedoch C. Dohmeier die Darstellung und strukturelle Charakterisierung des Kations  $[\text{AlCp}^*_2]^+$  **15** (Abbildung 2.27), dem ersten Metallocenderivat des Aluminiums. Es konnte inzwischen auch auf anderem Wege von Shapiro und P. Jutzi erhalten werden.<sup>[77, 100, 101]</sup> Verbindung **15** besitzt eine ferrocenartige „Sandwich“-Struktur und ist isoelektronisch zu  $\text{MgCp}^*_2$ .<sup>[102]</sup> Im Jahr 1996 konnte M. Bochmann das  $[\text{AlCp}_2]^+$ -Kation **16** durch Reaktion von  $\text{CpAlMe}$  mit der Lewisäure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in Form der ionischen Verbindung  $[\text{AlCp}_2][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  in Lösung <sup>27</sup>Al-NMR-spektroskopisch durch Vergleich der experimentell beobachteten chemischen Verschiebung von -126 ppm mit der von Gauss für eine „Sandwich“-Struktur von **16** berechneten chemischen Verschiebung von -128 ppm nachweisen.<sup>[57,103]</sup> Eine Bestimmung der Struktur im Festkörper gelang bis heute nicht, da sich **16** im Gegensatz zu **15**, das bei Raumtemperatur stabil ist, in Methylenchlorid bereits bei Temperaturen oberhalb von -20 °C zersetzt. Unterhalb dieser Temperatur ist **16** allerdings im Vergleich zu **15** ein hochreaktiver Initiator für die karbokationische Polymerisation von Isobuten.

Durch Variation der Cp-Ringe (Austausch von Cp gegen  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ ) gelang Shapiro 2006 die Darstellung von  $[\text{AlCp}^{4\text{Me}}_2]^+$  **17** (Abbildung 2.27) mit  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  als stabilisierendem Anion und dessen Strukturbestimmung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.<sup>[77]</sup> Außerdem konnte gezeigt werden, dass **17** im Vergleich zu **15** in der Lage ist, Isobuten zu polymerisieren (allerdings ist es ein schlechterer Initiator als **16**).

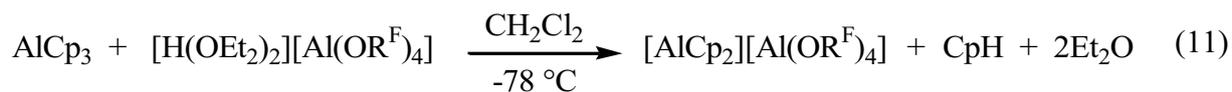
Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun versucht, die Struktur von **16** im Festkörper zu bestimmen. Zur Stabilisierung sollte das schwach koordinierende Anion (WCA = Weakly Coordinating Anion)  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  ( $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ ) eingesetzt werden.<sup>[104]</sup>

### 2.3.2 $[\text{AlCp}_2]^+$ und $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$

#### 2.3.2.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung

Im Jahr 2004 gelang P. Jutzi durch Reaktion von  $\text{SiCp}^*_2$  mit  $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}_2]^+$  die Synthese des  $[\text{SiCp}^*]^+$ -Kations sowohl in Lösung als auch als ionischer Festkörper  $[\text{SiCp}^*][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .<sup>[105]</sup> Basierend auf dieser Synthese wurde für die Synthese von **16** aus  $\text{AlCp}_3$  das Protonentransfer-Reagens  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+$  verwendet, das durch das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$

( $R^F = C(CF_3)_3$ ) stabilisiert ist.<sup>[106]</sup> Durch die Reaktion von jeweils einem Äquivalent  $AlCp_3$  und  $[H(OEt_2)_2][Al(OR^F)_4]$  in Methylenchlorid bei  $-30\text{ °C}$  gemäß Gleichung (11) konnten die Verbindungen  $[AlCp_2][Al(OR^F)_4]$  **16a** und  $[AlCp_2 \cdot 2Et_2O][Al(OR^F)_4]$  **18a** (als Hauptprodukt) dargestellt werden. Bei  $-28\text{ °C}$  erhält man sowohl von **16a** als auch von **18a** farblose Kristalle die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



Verbindung **16a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit einem Ionenpaar in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 2.29). Anion und Kation bilden eine verzerrte CsCl-Struktur mit einem mittleren Kation-Kation- bzw. Anion-Anion-Abstand von 10,9 bzw. 9,78 Å (Abbildung 2.28).

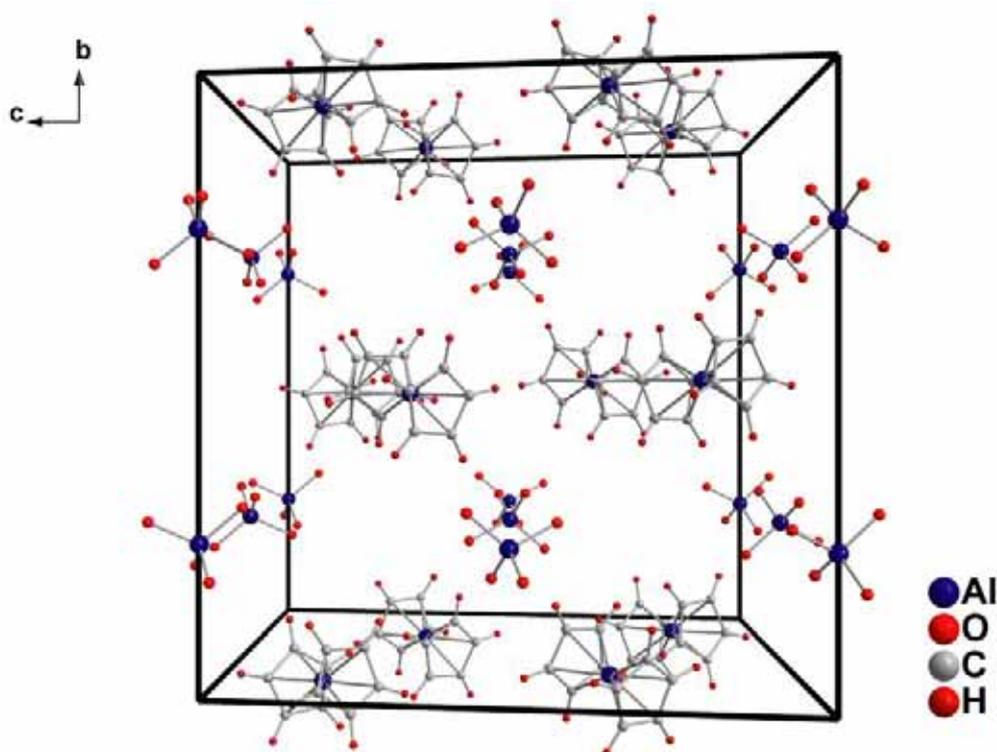


Abbildung 2.28: Elementarzelle von Verbindung **16a** (Blick entlang der kristallografischen  $a$ -Achse, Aufsicht). Die  $C(CF_3)_3$ -Gruppen des Anions wurden zu besserer Übersicht weggelassen.

In Abbildung 2.30a ist die Struktur des Aluminocenium-Kations  $[\text{AlCp}_2]^+$  **16** wiedergegeben. Verbindung **16** ist isoelektronisch zu Magnesocen. Die Cp-Ringe sind in **16**  $\eta^5$  gebunden (gestaffelte Konformation,  $\bar{\beta} = 30,55^\circ$ ) mit einem mittleren Al-X-Abstand von 178,9 pm (X ist der Abstand der Zentren der Cp-Ringe zum zentralen Al-Atom) und einem X-Al-X Winkel von  $179,5^\circ$ . Im Vergleich dazu beträgt der mittlere Al-X-Abstand im  $[\text{AlCp}^*_2]^+$ -Kation **15** 178 pm bzw. im  $[\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+$ -Kation **17** 176,5 pm.<sup>[77, 101]</sup> Der gegenüber **15** um 0,9 pm und gegenüber **17** um 2,4 pm vergrößerte Al-X-Abstand lässt sich dadurch erklären, dass bei **17** (**15**) die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$  ( $\text{Cp}^*$ )-Liganden um  $1,8^\circ$  ( $2^\circ$ ) aus der Cp-Ebene herausgedreht sind.<sup>[77, 101]</sup> Dadurch verringert sich die räumliche Distanz der Liganden zum zentralen Aluminiumatom. Auch der mittlere Al-C<sub>cp</sub>-Abstand spiegelt diese Situation wieder. Er beträgt 215,8 pm ( $[\text{AlCp}^*_2]^+$ : 215,5 pm,  $[\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+$ : 214,3 pm). Der mittlere C-C-Abstand innerhalb der Cp-Ringe beträgt 141,8 pm ( $[\text{AlCp}^*_2]^+$ : 142,9 pm,  $[\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+$ : 142,8 pm).

Interessanterweise führt der sterisch weniger anspruchsvolle Cp-Ligand zu einer Verlängerung des Al-X-Abstandes (Al-C-Abstände) gegenüber den mehr Raum beanspruchenden  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ - und  $\text{Cp}^*$ -Liganden. Dies steht im Einklang mit der elektronenreicheren Natur der zuletzt genannten Liganden. Die sind bessere Donoren, was letztendlich zu einer Bindungsverkürzung zwischen dem Al-Atom und den beiden Cp-Derivaten ( $\text{Cp}^*$  und  $\text{Cp}^{4\text{Me}}$ ) führt.

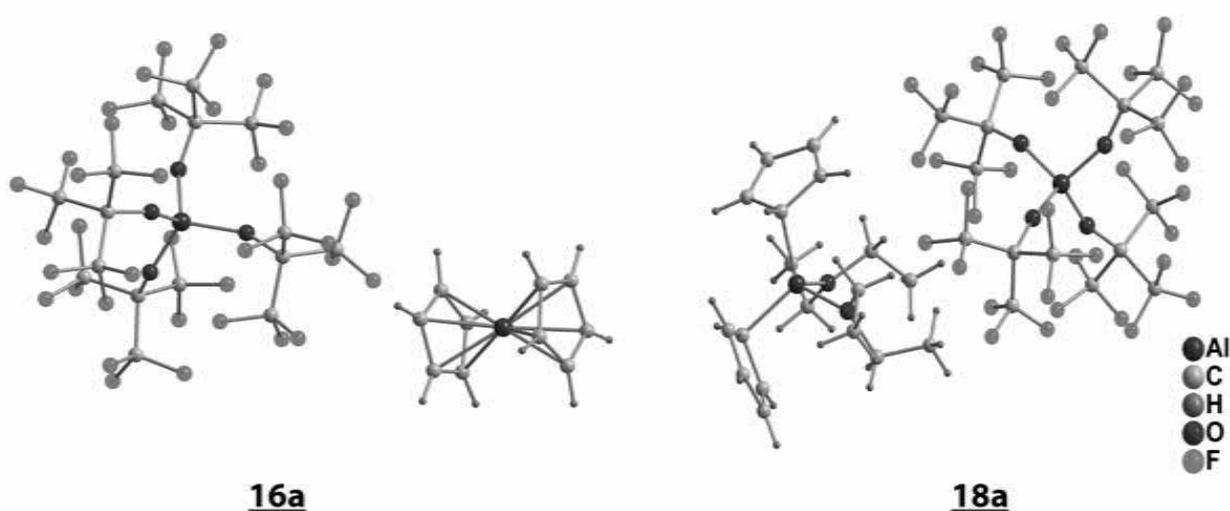


Abbildung 2.29: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen der Verbindungen  $[\text{AlCp}_2][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$  **16a** und  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$  **18a**.

Im Gegensatz zu **16** sind die Cp-Ringe im  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$ -Kation **18** in der ionischen Verbindung **18a** nicht mehr  $\eta^5$  gebunden. Durch die in der Reaktionslösung vorhandenen Diethylether Moleküle – zwei von diesen koordinieren an das Aluminiumzentrum - sind die Cp-Liganden  $\sigma$  d.h.  $\eta^1$  gebunden. **18a** kristallisiert ebenfalls monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Das Kation  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$  ist in Abbildung 2.30c dargestellt. Das zentrale Aluminiumatom ist tetraedrisch von jeweils zwei Cp-Resten und zwei Diethylether-Molekülen umgeben. Der mittlere Al-C<sub>Cp</sub>-Abstand beträgt 199,1 pm, die Abstände der zentralen Al-Atome zu den Sauerstoffatomen der Ether-Moleküle betragen 186,2 pm.

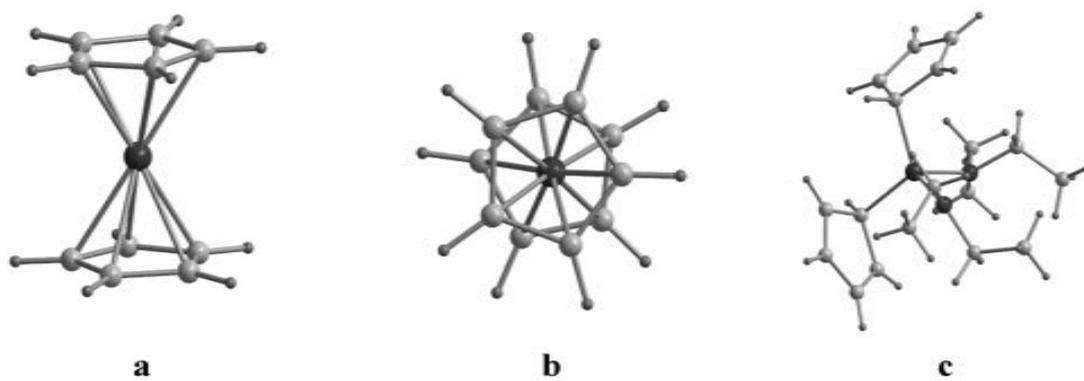


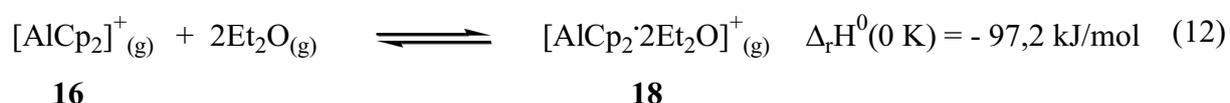
Abb. 2.30: Darstellung des  $\text{AlCp}_2^+$ -Kations: a) Sandwich-Komplex mit  $\eta^5$ -gebundenen Cp-Ringen (**16**). b) gestaffelte Konformation der Cp-Liganden (Blick entlang der X-Al-X-Achse) in **16**. c) Projektion des  $\text{AlCp}_2^+$ -Kations mit 2 koordinierenden Diethylether-Molekülen (**18**).

### 2.3.2.2 Untersuchung des Gleichgewichts $[\text{AlCp}_2]^+ + 2\text{Et}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$

Die Verbindungen **16** und **18** konnten zwar durch Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden, die Interpretation der NMR-Spektren der verschiedenen Atome in Lösung bereitete allerdings Schwierigkeiten ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ). So konnte im  $^{27}\text{Al}$ -NMR der Reaktionslösung bei verschiedenen Temperaturen<sup>13</sup> nur ein Signal bei  $\delta = 35$  ppm für das zentrale Al-Atom des Anions  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  detektiert werden. Für die Aluminium-Atome der Kationen  $[\text{AlCp}_2]^+$  und  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$  wurden keine Signale beobachtet, obwohl für  $[\text{AlCp}_2]^+$  von anderen Autoren<sup>[103]</sup> ein Signal bei  $\delta = -126$  ppm beschrieben wurde. Im  $^1\text{H}$ -

<sup>13</sup> Die Messungen wurden bei Temperaturen von  $-30$  °C bis  $0$  °C in  $10$  °C-Schritten durchgeführt; oberhalb von  $0$  °C tritt eine langsame Zersetzung des Kations durch Reaktion mit Methylenechlorid ein, erkennbar durch ein Signal im  $^{27}\text{Al}$ -NMR bei  $\delta = 104$  ppm, das  $\text{AlCl}_4^-$  zugeordnet wird.

NMR-Spektrum wurden für **18** Signale beobachtet, die den koordinierten Ether-Molekülen ( $\delta = 1,45$  (t), 4,13 (q) ppm) bzw. den  $C_5H_5$ -Protonen (6,17(s) ppm) zugeordnet werden müssen. Demgegenüber wird für **16** nicht das erwartete  $^1H$ -Signal bei  $\delta = 7,05$  ppm gefunden. Neben diesen Signalen existieren noch schwächere, sich überlagernde Peaks in den Bereichen koordinierender Ethermoleküle ( $\delta = 4,25$ (q), 4,33(q) ppm und  $\delta = 1,50$ (t) 1,51(t) ppm) und bei  $\delta = 6,36$ , 6,38, 6,40 und 6,41 ppm), die den Protonen der Cyclopentadienyl-Reste zugeordnet werden müssen. Um die NMR-spektroskopischen Befunde zu verstehen, haben wir zunächst das Gasphasengleichgewicht (12) mit Hilfe von quantenchemischen Methoden untersucht.



Da kristalline Verbindungen mit beiden Kationen (**16** und **18**) und bei ähnlichen Bedingungen erhalten wurden, kann man davon ausgehen, dass in Lösung ein Gleichgewicht mit ähnlichen Konzentrationen dieser beiden Spezies **16** und **18** existiert. Um diese Schlussfolgerung abzusichern, haben wir quantenchemische Rechnungen durchgeführt.<sup>[107-111]</sup> Danach gewinnt man durch die Koordination von zwei Ether-Molekülen 97,2 kJ/mol ( $\Delta_r H^0(0 \text{ K})$ ). Um die Gleichgewichtslage abzuschätzen, wurde zusätzlich noch die Änderung der freien Energie  $\Delta_r G^0_{(\text{gas})}$  bei 248 K und 298 K quantenchemisch berechnet (Tabelle 2.4, S. 64). Danach liegt das Gleichgewicht (Gleichung 12) bei 248 K leicht auf der Seite von **18** ( $\Delta_r G^0_{(\text{gas})} = -10,7$  kJ/mol) und ist bei 298 K minimal auf die Seite von **16** verschoben ( $\Delta_r G^0_{(\text{gas})} = +3,8$  kJ/mol). Aufgrund der ermittelten Werte für die freie Energie und der damit abgeschätzten Lage des Gleichgewichts sollte **16** eigentlich in einer Konzentration vorliegen, die im  $^1H$ -NMR zu detektierbaren Signalen für die Protonen führt: Unter Berücksichtigung der Unsicherheit der quantenchemischen Rechnungen sollte das Verhältnis der Konzentrationen von **16/18** im betrachteten Temperaturbereich (298-243 K) nur um einen Faktor von ca. 10 variieren. Da diese Erwartung aber nicht mit den gemessenen NMR-Spektren korreliert, müssen die kurzen Lebensdauern aller in diesem dynamischen Gleichgewicht beteiligten Spezies und unter Umständen auch deren fluktuierenden Strukturen eine Rolle spielen.<sup>[68, 76, 112]</sup>

Für die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie sind solche Prozesse besonders gravierend, da hier die meist ohnehin sehr breiten Signale bis zum Nichtbeobachten verbreitert werden können.<sup>14</sup> Da sich in Gleichgewicht (12) aufgrund der zahlreichen zu erwartenden dynamischen Prozesse die chemische Umgebung der zentralen Aluminiumatome im Verlauf der Zeitskala von NMR-spektroskopischen Messungen sehr schnell ändert, führt dieser Prozess zusätzlich zu einer starken Verbreiterung des  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signals, so dass es bei extremer Verbreiterung nicht mehr detektiert werden kann: Im einen Grenzfall sind die Cp-Liganden  $\eta^5$ -koordiniert (**16**), im anderen Fall sind sie  $\eta^1$ -gebunden und zusätzlich koordinieren noch zwei Diethylether-Moleküle an das Al-Atom (**18**). Der Übergang vom einen Grenzfall zum anderen sollte über Zwischenstufen verlaufen, in denen z.B. nur ein Ether-Molekül oder das eine stärker als das andere koordiniert ist. In diesen fluktuierenden Zwischenstufen dürfte die Haptizität der Cp-Ringe zwischen  $\eta^5$  und  $\eta^1$  variieren. Diese Deutung lässt sich auch durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegen, in denen kein Signal für die Protonen des  $[\text{AlCp}_2]^+$ -Kations ( $\delta = 7,05$  ppm) beobachtet wird. Stattdessen detektiert man neben den Signalen für  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$  ( $\delta = 1,45$  (t), 4,13 (q), 6,17(s) ppm) noch weitere im Bereich für Cp-Liganden ( $\delta = 6,36$ (s), 6,38(s), 6,40(s), 6,41(s) ppm), also eine Verschiebung in Richtung  $[\text{AlCp}_2]^+$  und im Verschiebungsbereich für koordinierenden Ether mehrere sich überlagernde Signale ( $\delta = 4,25$ (q), 4,33(q) ppm und  $\delta = 1,50$ (t) 1,51(t) ppm). Die Signale für den koordinierenden Ether verbreitern sich mit steigender Temperatur. Alle diese Beobachtungen deuten auf die oben genannten dynamischen Prozesse im dynamischen, temperaturabhängigen Gleichgewicht (9) hin.

Sämtliche bisher beschriebenen Überlegungen dienten auch dem Ziel, die Konzentration des  $[\text{AlCp}_2]^+$ -Kations **16** zu ermitteln, da diese für die Beurteilung der Aktivität dieses Kations bei der Polymerisation von Isobuten entscheidend sein sollte, d.h. nur auf dieser Grundlage können die in Kapitel 2.3.3.2 beschriebenen Ergebnisse mit denen von Bochmann et al. durchgeführten Polymerisationsexperimenten verglichen werden. Dabei bereitet besonders der in unserer Reaktionslösung vorhandene Diethylether Schwierigkeiten, da nach obigen Überlegungen die Bindung des Ether-Addukts **18** begünstigt ist. Dieses Kation sollte aber im Vergleich zum freien Aluminocenium-Kation wegen der abgeschwächten Lewisacidität (siehe Kapitel 2.3.3.2) eine geringere Initiatoraktivität besitzen. Um aber das Gleichgewicht (12)

---

<sup>14</sup> Der  $^{27}\text{Al}$ -Kern besitzt einen Kernspin von  $I = 5/2$  und somit ein elektrisches Quadrupolmoment. Die Wechselwirkung dieses elektrischen Quadrupolmoments mit dem aus einer unsymmetrischen Ladungsverteilung um den Kern resultierenden Feldgradienten bewirkt eine Quadrupolverbreiterung des Signals im  $^{27}\text{Al}$ -NMR. Bei Verbindungen mit hochsymmetrischen Umgebungen um den  $^{27}\text{Al}$ -Kern (z.B.  $[\text{AlCp}_2^*]^+$ ) und verlängerten Lebensdauern wird dieser Effekt minimiert, d.h. man erhält scharfe Linien mit geringer Halbwertsbreite.

möglichst weit auf die Seite von **16** zu verschieben, wurde bei der Darstellung des Aluminocenium-Kations für die Polymerisationsversuche das Lösungsmittel - also auch der in der Lösung vorhandenen Diethylether – nach Vereinigung der Edukte (innerhalb von 30 min) vollständig entfernt. Somit sollte aufgrund des vorliegenden Gleichgewichts (9) im festen Rückstand überwiegend **16** vorhanden sein.<sup>15</sup>

Um eine denkbare Beeinflussung der Gleichgewichtslage (12) durch die als Bodenkörper vorliegenden kristallinen Verbindungen **16a** und **18a** zu verstehen, haben wir einen Born-Fajans-Haber-Zyklus für die Gleichgewichte zwischen **16a** und **18a** in der Gasphase<sup>[16]</sup> und im Festkörper (Abbildung 2.31) aufgestellt und diese Gleichgewichte miteinander verknüpft: Aus den experimentell bestimmten Kristalldaten lassen sich die Gitterenthalpie sowie die Standardentropie der Festkörper bei 298 K nach Jenkins et al. abschätzen.<sup>[113-118]</sup> Die durch die Kristallisation von **16a** und **18a** gewonnenen Gibbs-Energien kann man also mit Hilfe dieses Zyklus abschätzen, für den die berechneten Gibbs Energien in Tabelle 2.4 wiedergegeben sind. Danach ist die Kristallisation von **16a** im Vergleich zu **18a** bei 298 K um insgesamt 13,8 kJ/mol exergonisch ( $\Delta_r G^0_{(s)}$ ). Da bei dieser Temperatur auch das Gasphasengleichgewicht minimal auf der Seite von **16a** liegt, sollte diese Verbindung bevorzugt auskristallisieren. Bei einer Temperatur von 248 K ist dagegen die Kristallisation von **18a** bevorzugt, da einerseits  $\Delta_r G^0_{(s)}$  negativ wird, d.h. die Gleichgewichtslage in der Gasphase zu Gunsten von **18a** verschoben ist und andererseits sich die Temperaturerniedrigung in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung besonders auf den  $T\Delta S$ -Term auswirkt.  $\Delta_r G^0_{(s)}$  wird somit näherungsweise null, wenn man eine Ungenauigkeit bei der Berechnung von  $\Delta_r G^0_{(g)}$  von 10 kJ/mol berücksichtigt, sogar negativ (-6,2 kJ/mol), d.h. aufgrund der Lage des „vorgelagerten“ homogenen Gleichgewichts wird (analog zur Gasphase) nun **18a** bevorzugt auskristallisieren.

Die Gleichgewichtseinstellung zu Gunsten des Aluminocenium-Kations, d.h. für die Kristallisation von **16a** und für eine optimale Polymerisationsaktivität wird folglich durch möglichst hohe Temperaturen – allerdings zersetzt sich die Reaktionslösung schon merklich oberhalb von 0 °C – und eine möglichst geringe Etherkonzentration erreicht.

---

<sup>15</sup> Da es nicht auszuschließen ist, dass während des Entfernens des Lösungsmittels im Vakuum das Löslichkeitsprodukt von **18a** gegenüber dem von **16a** eher überschritten wird, kann der Rückstand auch nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels Verbindung **18a** und somit auch **18** enthalten.

<sup>16</sup> Die Betrachtung in der Gasphase kann näherungsweise auf das Gleichgewicht in Lösung übertragen werden.

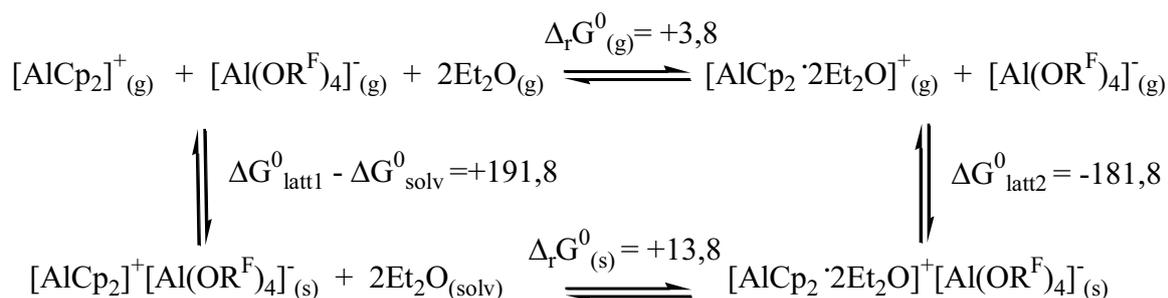


Abbildung 2.31: Born-Fajans-Haber-Zyklus für die Bildung von **16** und **18** in der Gasphase als Modell für die Lösung sowie im Festkörper. Alle Energien sind Gibbs-Energien bei 298 K in [kJ/mol]. Die Gibbs-Energien für die Gasphase  $\Delta_r G^0_{(\text{gas})}$  wurden mit dem Programmpaket Turbomole berechnet (BP86/SV(P)). Zur Berechnung von  $\Delta G^0_{(\text{solv})}$  wurden experimentelle Daten verwendet.<sup>17</sup>

| <b>Gasphase</b>    | $\Delta_r H_{(\text{g})}$ [kJ/mol] | $T\Delta_r S_{(\text{g})}$ [kJ/mol] | $\Delta_r G_{(\text{g})}$ [kJ/mol] |                                  |
|--------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| T = 248,15 K       | -88,4                              | -77,7                               | -10,7                              |                                  |
| T = 298,15 K       | -88,6                              | -91,4                               | +3,8                               |                                  |
| <b>Feste Phase</b> | $\Delta G_{\text{latt1}}$ [kJ/mol] | $\Delta G_{\text{latt2}}$ [kJ/mol]  | $\Delta G_{\text{solv}}$ [kJ/mol]  | $\Delta G_{(\text{s})}$ [kJ/mol] |
| T = 248,15 K       | -200,8                             | -181,8                              | 4,5                                | 3,8                              |
| T = 298,15 K       | -200,8                             | -181,8                              | 9                                  | 13,8                             |

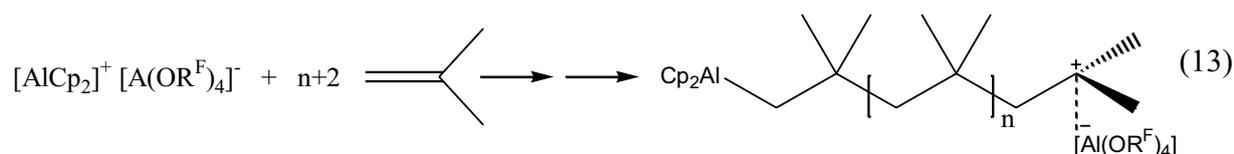
Tabelle 2.4: Die berechneten Gibbs-Energien für den Born-Fajans-Haber-Zyklus in Abbildung 2.31.

<sup>17</sup> Standardbildungsenthalpien und Standardentropien wurden der Webseite des National Institute for Standards and Technology <http://www.webbook.nist.gov/chemistry/> entnommen.

### 2.3.3 Polymerisation von Isobuten: Aktivität der $[\text{AlX}_2]^+$ -Kationen

#### 2.3.3.1 Einleitung

Bochmann et al. haben bereits 1996 Isobutenpolymerisationen (Gleichung (13)) mit dem  $[\text{AlCp}_2]^+$ -Kation durchgeführt und dabei seine hohe Aktivität als Initiator festgestellt. Als Anion fungierte damals  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ . Das homoleptische Borat-Anion  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  ist im Vergleich zu  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  als besser koordinierendes Anion bekannt. Deshalb sollte die Wechselwirkung zwischen dem gelösten  $\text{AlCp}_2^+$ -Kation und  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  schwächer sein als mit  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als Gegenion. Folglich ist zu erwarten, dass das Aluminocenium-Kation **16** mit  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  als Anion im Gegensatz zu  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  eine höhere Aktivität bei der Polymerisation von Isobuten aufweisen sollte. Aus diesem Grund wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppen von Prof. Dr. I. Krossing und Prof. Dr. Mülhaupt in Freiburg Isobuten unter vergleichbaren Bedingungen wie bei Bochmann et al. polymerisiert.<sup>[103]</sup>



#### 2.3.3.2 Polymerisation von Isobuten und Bestimmung der Lewis-Acidität

Ein Vergleich der Ergebnisse (Tabelle 2.5) der unter den gleichen Bedingungen wie bei Bochmann et al. durchgeführten Isobuten-Polymerisation zeigt ein niedrigeres mittleres Molekulargewicht  $M_w$  und eine vergleichbare Polydispersität der Polymere bei entsprechenden Temperaturen. Auffallend ist jedoch eine höhere Ausbeute bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Polymerisation. Bei einer Polymerisationsdauer über einen Zeitraum von zwei Stunden mussten die Versuche bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  sogar vorzeitig abgebrochen werden, da die Reaktionsmischungen zu viskos geworden sind.<sup>18</sup> Die hier ermittelte höhere Initiatoraktivität von  $[\text{AlCp}_2]^+$  **16** bei der Polymerisation von Isobuten ist eine Folge der o.g. schwächeren Wechselwirkung zwischen  $[\text{AlCp}_2]^+$  **16** und  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  im Vergleich zu den von Bochmann et al. durchgeführten Versuchen.

Die bei der Polymerisation erhaltenen mittleren Molekulargewichte der synthetisierten Polymere sind um den Faktor 10 ( $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ) bis 20 ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ) niedriger für die Reaktion mit **16a** als diejenigen, die mit dem Bochmann'schen System erhalten wurden. Bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  mussten

<sup>18</sup> Die Reaktion bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  konnte erst durch sehr langsames Erwärmen auf die Reaktionstemperatur durchgeführt werden.

wir sogar die eingesetzte Menge des Katalysators, im Vergleich zu der von Bochmann et al. durchgeführten Polymerisation, halbieren. Beide Tatsachen können verstanden werden, wenn man annimmt, dass im Bochmann'schen System das  $\text{AlCp}_2^+$ -Kation mit dem Borat-Gegenion etwas stärker wechselwirkt, als dies bei unserem System der Fall ist. Außerdem könnte bei dem Bochmann'schen System ein molekularer Komplex  $\text{Cp}_2\text{Al-Me-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ <sup>[119]</sup> in geringer Konzentration vorhanden sein. Unter der Annahme, dass bei unseren Experimenten durch die geringere Wechselwirkung zwischen dem  $\text{AlCp}_2^+$ -Kation und dem Gegenion eine größere Menge an freiem Aluminocenium-Kation im Vergleich zum Bochmann'schen System vorliegt, wird dieser Unterschied durch die mittleren Molekulargewichte verständlich: Jedes Kation von **16** startet eine Kette. Da die Konzentration von Isobuten bei unseren Versuchen mit der in den von Bochmann et al. durchgeführten Experimenten übereinstimmt, ist die Kettenlänge nur von der Konzentration an **16** und damit auch von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation abhängig. Da diese Wechselwirkungen in „unserem“ System schwächer sind, kann dadurch das geringere mittlere Molekulargewicht, das aus einer geringeren Kettenlänge des Polymers resultiert, erklärt werden.

| <b>t = 10 min</b>     | <b>-50 °C</b>  | <b>-30 °C</b> |
|-----------------------|----------------|---------------|
| Ausbeute [g]          | 0,58 (0,18)    | 1,56 (0,08)   |
| $M_w$ [ $10^4$ g/mol] | 6,1 (62)       | 1,9 (32)      |
| PDI                   | 2,0 (2,0)      | 1,7 (1,8)     |
| <b>t = 120 min</b>    | <b>-50 °C*</b> | <b>-30 °C</b> |
| Ausbeute [g]          | 6,51           | 5,74          |
| $M_w$ [ $10^4$ g/mol] | 6,1            | 2,1           |
| PDI                   | 6,0            | 3,7           |

\*Bei -50 °C musste die Polymerisation aufgrund der hohen Viskosität der Reaktionslösung vorzeitig abgebrochen werden.

Tabelle 2.5: Ergebnisse der Polymerisation von Isobuten und Vergleich mit den von anderen Autoren durchgeführten Experimenten<sup>[103]</sup> (in runden Klammern angegeben). Die bei -70 °C durchgeführten Versuche sind wegen der schlechten Löslichkeit von **16a** kaum mit denen früherer Arbeiten vergleichbar.<sup>19</sup>

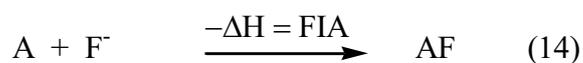
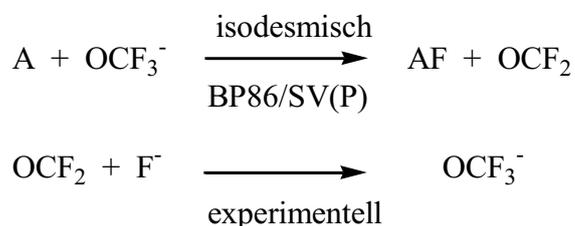
<sup>19</sup> Ergebnisse der Polymerisationsversuche bei -70 °C für t = 10 min: Ausbeute [g]: 0,05 (0,30),  $M_w$  [ $10^4$ g/mol]: 17 (18), PDI: 1,8 (2,8). 120 min: Ausbeute [g]: 0,47,  $M_w$  [ $10^4$ g/mol]: 16, PDI: 1,9.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde nun versucht, die unterschiedlichen Aktivitäten der Kationen  $[\text{AlCp}_2^*]^+$  **15**,  $[\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+$  **17**,  $[\text{AlCp}_2]^+$  **16** und  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$  **18** zu skalieren.<sup>20</sup> Bereits Shapiro et al. haben festgestellt, dass die relative Aktivität der Kationen von **15** über **17** zu **16** ansteigt, da der sterische Anspruch der Cp-Ringe sinkt und somit das Isobuten einen besseren Zugang an das positive Aluminiumzentrum besitzt.

---

### Exkurs: Bestimmung der Fluorid-Ionen-Affinität (FIA)

Allgemein sollte die Aktivität mit der Lewis Acidität (LA) des Kations in Beziehung stehen. Je höher die LA ist, desto höher sollte auch die Aktivität bezüglich der Isobutenpolymerisation sein. Ein Maß für die Lewisacidität stellt die sogenannte Fluorid-Ionen-Affinität (FIA) dar, die durch eine isodesmische Reaktion gemäß Gleichung (14) bestimmt werden kann.<sup>[120, 121]</sup>



Nach diesem Schema wurde die FIA von **15**, **16** und **17** berechnet. Für **18** wurde Gleichung (15) verwendet. Als Bezugspunkt dient der experimentell bestimmte Wert für die FIA von  $\text{OCF}_2$  mit 209 kJ/mol. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2.6 wiedergegeben. Danach kann

---

<sup>20</sup> Mit diesen Untersuchungen sollte gezeigt werden, dass an der hier beschriebenen Polymerisation ausschließlich  $[\text{AlCp}_2]^+$  und nicht  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$  beteiligt ist.

man die Lewis-Aciditäten und damit auch die Aktivität bezüglich der Polymerisation von Isobuten wie folgt ordnen:  $[\text{AlCp}_2]^+ \gg [\text{AlCp}^{4\text{Me}}_2]^+ \approx [\text{AlCp}^*_2]^+ \gg \gg [\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$ .

| Lewis-Säure                                    | FIA [kJ/mol] | pF <sup>-</sup> |
|--|--------------|-----------------|
| $[\text{AlCp}_2]^+$                            | 773          | 18,34           |
| $[\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+$      | 687          | 16,40           |
| $[\text{AlCp}^*_2]^+$                          | 686          | 16,38           |
| $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$ | 311          | 7,42            |

Tabelle 2.6: Berechnete FIA der Verbindungen **15**, **16**, **17** und **18**. Die Angabe der pF<sup>-</sup>-Werte dient der quantitativen Einordnung der Kationen in eine Skala für Lewis-Aciditäten nach Christe und Dixon.<sup>[121]</sup>

Wie bereits oben erwähnt, können in der für die Polymerisation verwendeten Verbindung **16** aufgrund der Vorbehandlung nur Spuren von **18** vorhanden sein. Der große Unterschied in der Fluorid-Ionen-Affinität von **16** und **18** und die Tatsache, dass **18** eine geringere FIA als **15** besitzt (**15** ist selbst bei -20 °C nicht in der Lage, als Initiator für die Polymerisation von Isobuten zu wirken), lässt die Schlussfolgerung zu, dass sogar größere Anteile von **18** nur durch einen Verdünnungseffekt die Aktivität von **16** reduzieren könnten. Demgegenüber ist es nicht auszuschließen, dass Spuren des als Edukt eingesetzten protonierten Ethers trotz stöchiometrischen Arbeitens eine zu hohe Initiatoraktivität vortäuschen. Diese Verfälschung kann jedoch ausgeschlossen werden, da bereits geringste Konzentrationen von  $\text{H}(\text{OEt}_2)_2^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  sehr effizient als Initiator für die Isobuten-Polymerisation sind. Bereits 5 mg von  $\text{H}(\text{OEt}_2)_2^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  reichen aus, um 12 g (20 mL) Isobuten bei -60 °C innerhalb einer Sekunde zu polymerisieren. Die Ausbeute ist quantitativ.<sup>[122, 123]</sup> Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten initiiert **16** sowohl bei -70 °C als auch bei -60 °C die Polymerisation nicht. Wenn Spuren von  $\text{H}(\text{OEt}_2)_2^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  in **16** der Grund für die Polymerisation wären, würde diese bereits bei -70 °C bzw. -60 °C starten. Aus diesem Grund kann die hier beschriebene Isobuten-Polymerisation auf die Aktivität des Aluminocenium-Kations und nicht auf Spuren von Protonen-Quellen wie  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  zurückgeführt werden.

### 2.3.4 Zusammenfassung

Die Reaktion von  $\text{AlCp}_3$  mit  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+ [\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  führt durch Cp-Abstraktion zum Aluminocenium-Kation  $[\text{AlCp}_2]^+$  **16**, das durch das schwach koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  ( $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ ) in Lösung und im Festkörper stabilisiert ist. Es gelang die Kristallisation sowohl dieser Verbindung  $[\text{AlCp}_2]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  **16a** als auch der von zwei Diethylether koordinierten Verbindung  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  **18a** (Hauptprodukt). Weiterhin konnte mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen plausibel dargelegt werden, dass in Lösung ein dynamisches, temperaturabhängiges Gleichgewicht mit mehreren Zwischenstufen und fluktuierenden Strukturen vorliegt, so dass in Lösung NMR-spektroskopisch nur  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$  **18** nachgewiesen werden kann. Durch quantenchemisch basierte, thermodynamische Überlegungen konnten wir auch zeigen, dass, obwohl **16** und **18** in Lösung in fast gleicher Konzentration vorliegen müssen, die Kristallisation von **18a** bei den erforderlichen Temperaturen leicht begünstigt ist und dass man aber trotzdem das Gleichgewicht zugunsten der Kristallisation von **16a** verschieben kann.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde eine Isobuten-Polymerisation durchgeführt und die Ergebnisse mit denen von Bochmann et al. qualitativ verglichen. Es konnte eine leicht höhere Aktivität des im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Aluminocenium-Kations festgestellt werden, die auf das im Vergleich zu  $[\text{Me}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]^-$  schwächer koordinierende Anion  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  zurückzuführen ist. Im Vergleich zu den von Bochmann et al. beschriebenen Versuchen wird hier die Aktivität des  $[\text{AlCp}_2]^+$ -Kations **16** durch Wechselwirkungen mit dem in Lösung vorliegenden Anion weniger reduziert. Durch die Berechnung der Fluorid-Ionen-Affinität [FIA] von **15**, **16**, **17** und **18** konnten die Lewis-Aciditäten und damit die Aktivitäten bezüglich der Polymerisation von Isobuten zum ersten Mal quantifiziert ( $[\text{AlCp}_2]^+ \gg [\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+ \approx [\text{AlCp}^*_2]^+ \gg \gg [\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$ ) und gegenüber anderen Lewis-Säuren eingeordnet werden.

## 2.4 Einfluss des Liganden auf die Struktur metalloider Aluminiumcluster: Funktionalisierung nanoskaliger Partikel

### 2.4.1 Einleitung

Im Jahr 1996 gelang durch die Reaktion einer metastabilen AlI-Lösung mit dem Liganden  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  als stabilisierendem Rest die Synthese und strukturelle Charakterisierung eines  $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_{20}]^{2-}$ -Clusters **19**. Er ist bis heute mit 77 Aluminiumatomen der größte mit Beugungsmethoden strukturell charakterisierte Aluminiumcluster.<sup>[54]</sup> Im Zentrum des Clusters befindet sich ein Al-Atom, das von drei Schalen, bestehend aus zwölf, 44 und 20 Al-Atomen umgeben ist (Abbildung 2.32). Das zentrale Aluminiumatom weist mit der Koordinationszahl zwölf dieselbe Koordination auf wie die Volumenphase des Al-Metalls. Allerdings sind die zwölf Aluminiumatome nicht kuboktaedrisch wie in der kubischflächenzentrierten Struktur des Aluminiums angeordnet, sondern leicht verzerrt ikosaedrisch.

Kurze Zeit später konnte mit dem  $[\text{Al}_{69}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_3)_{18}]^{3-}$ -Cluster **20** eine weitere metalloide Clusterspezies dargestellt und strukturell charakterisiert werden (Abbildung 2.32).<sup>[53]</sup> Wie im  $\text{Al}_{77}$ -Cluster befindet sich auch hier im Zentrum ein Al-Atom, das von zwölf Aluminiumatomen dekaedrisch ( $D_{6h}$ ) koordiniert ist. Diese zwölf Metallatome sind von zwei weiteren Schalen, bestehend aus 38 und 18 Al-Atomen, umgeben. Die Clusterverbindungen **19** und **20** besitzen insgesamt 57 (**19**) und 51 (**20**) „nackte“, nicht ligandentragende Aluminiumatome.

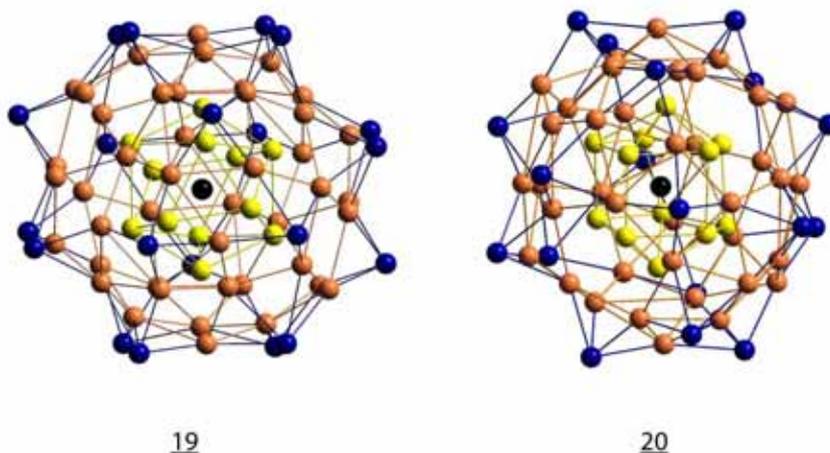


Abbildung 2.32: Darstellung der verschiedenen Schalen in **19** und **20**: schwarz = zentrales Al-Atom, gelb =  $\text{Al}_{12}$ -Ikosaeder bzw. -Dekaeder (**19+20**), rosa =  $\text{Al}_{44}$  (**19**) und  $\text{Al}_{37}$  (**20**), blau =  $\text{Al}_{20}$  (**19**) und  $\text{Al}_{18}$  (**20**).

Mit dem Hexamethyldisilazid-Liganden konnten außer den o.g. bis heute mit  $[\text{Al}_7((\text{NSiMe}_3)_2)_6]$ , mit  $[\text{Al}_{12}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_8]$  sowie mit  $[\text{Al}_{14}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_6\text{I}_6\text{Li}(\text{OEt}_2)_2]$ <sup>[50-52]</sup> drei weitere metallische Al-Clusterverbindungen dargestellt und strukturell charakterisiert werden.<sup>[50-52]</sup>

Diese Verbindungen (**19**, **20**) zeigen jeweils als Strukturmotiv der Al-Atome einen Ausschnitt aus der kubisch-flächenzentrierten Struktur des metallischen Aluminiums und können somit als Intermediate während der Disproportionierung auf dem Weg zur Bildung von Al-Metall angesehen werden:  $3 \text{AlX} \rightarrow 2\text{Al} + \text{AlX}_3$ .

Im Vergleich zu diesen Clusterverbindungen zeigt Verbindung **5** ( $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ , Abbildung 2.4, S. 20) die mit  $\text{Cp}^*$  als schützendem Ligand synthetisiert wurde, ein anderes Strukturmotiv.<sup>[49]</sup> So befindet sich im Zentrum des Clusters kein Aluminiumatom. Der Kern besteht aus acht Al-Atomen, die wie ein verzerrtes quadratisches Antiprisma angeordnet sind. Diese acht Aluminiumatome sind von zwei Schalen mit 30 bzw. zwölf Al-Atomen umgeben, wobei die äußeren zwölf Aluminiumatome Liganden tragen. Für diesen Cluster resultieren folglich 38 „nackte“ Aluminiumatome. Im Gegensatz zu den Verbindungen **19** und **20** und den anderen o. g. mit dem Hexamethyldisilazid-Liganden synthetisierten, metallischen Clusterverbindungen des Aluminiums zeigt er, obwohl er bezüglich der Disproportionierung in Al-Metall und  $\text{AlCp}^*_3$  metastabil ist (siehe Kapitel 2.1.7), keine  $\text{Al}_n$ -Topologie ähnlich der kubisch-dichtesten Packung im metallischen Aluminium.

Um diese unverstandene Strukturbeeinflussung der Liganden zu untersuchen, wurde ein modifizierter Amid-Ligand  $\text{R}'$  gewählt. Mit diesem Liganden  $\text{R}'$  ist bereits ein spektakulärer  $\text{Sn}_{15}\text{R}'_6$ -Cluster<sup>[124]</sup> **21** beschrieben worden (Abbildung 2.33): Eine der  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen des  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Restes, der bei der Darstellung typischer metallischer Cluster mit metallanaloger Al-Atomordnung verwendet wurde, ist hier durch den sperrigen Dipp-Rest ( $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) ersetzt worden. In ersten Experimenten mit diesem Liganden konnte ein  $\text{Al}_{48}\text{R}'_{12}$ -Cluster erhalten werden, dessen Struktur allerdings noch nicht vollständig aufgeklärt ist.<sup>[125, 126]</sup> Um die Synthese dieses Clusters zu optimieren und um unter Umständen auch einen Si-haltigen Cluster zu erhalten<sup>21</sup>, wurden die Reaktionsbedingungen drastisch variiert. Die Bildung Si-zentrierter oder durch Silicium substituierter Aluminiumcluster bei drastischen

---

<sup>21</sup> Solche Umlagerungen erscheinen möglich, da bei Reaktion des  $\text{R}'$ -Liganden mit  $\text{Ga}^1$ -Halogenid-Lösungen bereits bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  eine  $\text{Ga}_8\text{R}'_{10}$ -Verbindung erhalten wurde, in der die Trimethylsilylgruppe des Liganden abgespalten wurde.<sup>[124]</sup> Da bei den hier beschriebenen Synthesen die Reaktionstemperaturen weit oberhalb der Raumtemperatur liegen (siehe folgende Kapitel), könnten sogar die Methylgruppen des TMS-Restes substituiert werden.

Synthesebedingungen wäre nämlich nicht unerwartet, da vor einiger Zeit solche Strukturvarianten bei der Synthese eines  $\text{SiAl}_4$ -Clusters<sup>[127]</sup> (Abbildung 2.33) und bei der Bildung von  $\text{Ga}_n\text{Si}_m$ -Clustern in massenspektrometrischen Untersuchungen beobachtet wurden.<sup>[128]</sup>

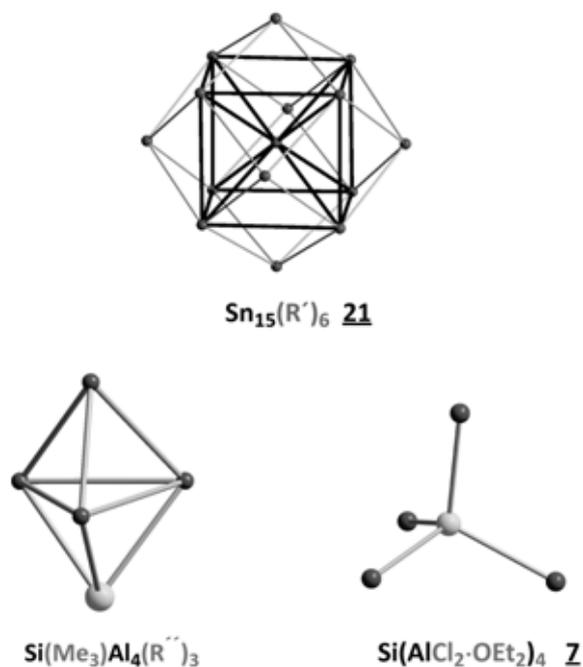


Abbildung 2.33: Darstellung der zentralen Einheiten der Verbindungen **21**,  $\text{Si}(\text{Me}_3)\text{Al}_4(\text{R}_3)_3$  und  $\text{Si}(\text{AlCl}_2\text{-OEt}_2)_4$  **Z** ( $\text{R}' = \text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}'' = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ ).

### 2.4.2 Si@Al<sub>14</sub>(N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>: ein Si-zentrierter Aluminiumcluster mit analoger Struktur zu Si@Al<sub>14</sub>Cp\*<sub>6</sub>

#### 2.4.2.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Vereinigt man eine zuvor für 30 Minuten bei 60 °C vorbehandelte AlCl<sub>3</sub>•Et<sub>2</sub>O-Lösung bei -25 °C mit einem leichten Überschuss von Li(N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>), das zuvor in n-Heptan suspendiert wurde, und erwärmt anschließend die Reaktionslösung in mehreren Schritten auf 120 °C (siehe Kapitel 3, Experimentelles), so erhält man schließlich nach Abtrennung von LiCl bei 120 °C wenige, dunkelrote Kristalle. Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergibt sich eine Si-zentrierte metalloide Al-Clusterverbindung der Summenformel Si@Al<sub>14</sub>(N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub> **8**. Diese Verbindung weist eine Struktur analog zu Verbindung Si@Al<sub>14</sub>Cp\*<sub>6</sub> **6** auf (Abbildung 2.34).

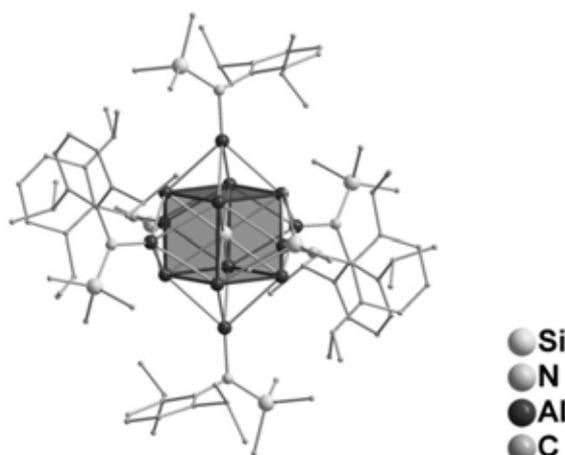


Abbildung 2.34: Molekülstruktur von **8**. Die H-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Verbindung **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur des Si@Al<sub>14</sub>-Kerns repräsentiert einen Ausschnitt einer kubisch-innenzentrierten Packung<sup>22</sup>, in der ein zentrales Si-Atom von acht Aluminiumatomen mit einem mittleren Si-Al-Abstand von 249,2 pm umgeben ist. Der mittlere Al-Al-Abstand im Al<sub>8</sub>-Würfel beträgt 287,8 pm. Die sechs Würfelflächen sind  $\mu_4$  von insgesamt sechs AlR'-

<sup>22</sup> Streng genommen handelt es sich um eine CsCl-Struktur. Da jedoch Si das Nachbarerement des Aluminiums ist, kann man den Si@Al<sub>14</sub>-Kern auch als eine Variante einer Al@Al<sub>14</sub>-Einheit auffassen und damit die Struktur von **8** als kubisch-innenzentriert.

Einheiten mit einem mittleren Abstand von 274,9 pm überkappt. Die wichtigsten Abstände sind in Tabelle 2.7 zusammengefasst und werden mit den Abständen in Verbindung **6** verglichen. Das zentrale Si-Atom und die acht Al-Atome des Würfels, sowie die Al-Atome innerhalb des Würfels in **6** und **8** zeigen näherungsweise die gleichen Abstände. Die Distanz der  $\mu_4$ -verbrückenden AlR'-Einheiten zu den Aluminiumatomen des Würfels in **8** ist im Gegensatz zu dem Abstand der AlCp\*-Fragmente in **6** im Mittel um 6,4 pm verkürzt. Dies liegt daran, dass der Amid-Ligand im Vergleich zum Cp\*-Liganden sterisch weniger anspruchsvoll ist. Die Cp\*-Reste sind an die Aluminiumatome jeweils  $\eta^5$ -gebunden, wodurch ihre Orientierung und damit auch die Orientierung der Methylgruppen im Raum nahezu festgelegt ist. Im Gegensatz dazu ist der Amid-Ligand R' nur  $\sigma$ -gebunden, d.h. er kann sich dem Raumbedarf besser anpassen. Auf diese Weise können sich die Reste des Amid-Liganden so anordnen, dass die Abstände der Aluminiumatome möglichst gering werden.

|   | <b>6</b>            | <b>8</b>            |
|---|---------------------|---------------------|
|   | Mittel (min/max)    | Mittel (min/max)    |
| Si <sub>Zentrum</sub> -Al <sub>Würfel</sub> | 250,2 (249,4/250,8) | 249,3 (249,0/249,6) |
| Al <sub>würfel</sub> -Al <sub>Würfel</sub>  | 288,9 (287,2/290,1) | 287,8 (285,6/289,8) |
| Al <sub>würfel</sub> -Al <sub>L</sub>       | 281,3 (279,4/283,7) | 274,9 (272,7/278,4) |

Tabelle 2.7: Experimentell bestimmte Bindungslängen von **6** und **8**. Alle Bindungslängen sind in pm angegeben. Al<sub>L</sub> kennzeichnet die ligandentragenden Aluminiumatome.

Die kurzen Abstände zwischen dem Zentralatom und den nächsten acht Aluminiumatomen (im Mittel 249,2 pm) sprechen für Silicium als Zentralatom, da Si-Si-Einfachbindungen deutlich kürzer sind als Al-Al-Einfachbindungen (233 pm zu 266 pm)<sup>[24]</sup>. Um auszuschließen, dass sich nicht doch ein Aluminiumatom im Zentrum befindet, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Demnach ist eine Struktur mit einem zentralen Al-Atom anstatt eines Si-Atoms in **8** um 318 kJ/mol ungünstiger.<sup>23</sup> EPR-Messungen im Festkörper sowie eine EDX-Messung, die weitere Informationen über die Zusammensetzung von **8** liefern würden,

<sup>23</sup> Diese Angabe resultiert aus single-point DFT-Rechnungen für die Reaktion:  $\text{Si}@Al_{14}(\text{NH}_2)_{6(g)} + \text{Al}(g) \rightarrow \text{Al}@Al_{14}(\text{NH}_2)_{6(g)} + \text{Si}(g)$ . Bei einer durchgeführten Geometrieoptimierung geht die Würfelgeometrie verloren (die Koordinationszahl sinkt von acht auf sechs).

konnten noch nicht durchgeführt werden, da Verbindung **8** trotz vieler Bemühungen bisher nicht mehr in kristalliner Form erhalten werden konnte.

### 2.4.2.2 Neues zur Struktur des $\text{Si@Al}_{14}\text{Cp}^*$ -Clusters

Im Rahmen der erfolgreichen Strukturbestimmung von Verbindung **8** wurde auch die früher bestimmte Struktur von **6**<sup>[62]</sup> nochmals genauer untersucht. Bei der 1996 durchgeführten Strukturlösung sind die  $\text{Cp}^*$ -Reste stark fehlgeordnet. Entlang der Würfeldiagonalen der  $\text{Si@Al}_8$ -Einheit (sowohl innerhalb als auch außerhalb des Würfels) wurde außerdem eine nicht zu vernachlässigende Restelextronendichte gefunden die damals folgendermaßen diskutiert wurde<sup>24</sup>:

Nimmt man eine partielle Anwesenheit von insgesamt einem an die Al-Atome der Würfecken gebundenen Cl-Atom pro Clustermolekül an, ergibt sich eine befriedigende Strukturlösung ( $R_1 = 6,5\%$ ) (Abbildung 2.35). Die Al-Cl-Bindungslängen sind mit 218 pm (Cl1-Al2) bzw. 233 pm (Cl2-Al1) jedoch stark unterschiedlich. Da es sich bei Verbindung **6** mit 40 Valenzelektronen um einen Jellium-Cluster handelt (wenn man die Chloratome in der Struktur nicht berücksichtigt), ist eine Anlagerung von Cl nach quantenchemischen Rechnungen ungünstig. Da für **6** damals kein EPR-Signal gefunden wurde, das auf den Einbau von einem Cl-Atom und damit einer radikalischen Spezies hindeuten würde, muss die Anlagerung eines Cl-Atoms mit der Anbindung eines zweiten Cl-Atoms (oder einer höheren geraden Anzahl) verbunden sein. Es würden dann Verbindungen wie  $\text{SiAl}_8\text{Cl}_2$  oder  $\text{SiAl}_8\text{Cl}_4$  vorliegen.

Auf diese Weise ließ sich die vorhandene Restelextronendichte außerhalb des Würfels durch statistische Substitution solcher Cl-haltigen Cluster in einem Gitter von Cl-freien  $\text{SiAl}_{14}$ -Spezies erklären. Die Elektronendichte innerhalb des Würfels konnte mit dieser Interpretation nicht nachvollzogen werden.

---

<sup>24</sup> Eine Restelextronendichte ist bei **8** in der Form nicht nachzuweisen.

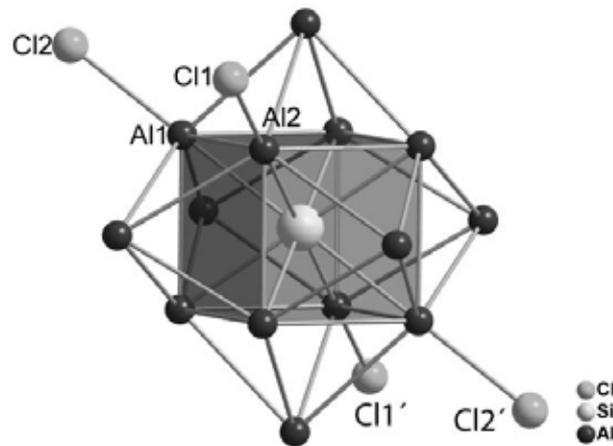


Abbildung 2.35: Darstellung der  $\text{SiAl}_{14}\text{Cl}$ -Einheit von **6**. Die Summe der Besetzung von Cl1 und Cl2 ergibt ein Chlor-Atom pro Clustermolekül.

Um diesem Problem auf die Spur zu kommen, haben wir an **6** vor einiger Zeit MALDI-Experimente durchgeführt. Die Massenspektren zeigen unter anderem Signale für  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_{5^+}$  und  $\text{Si}_2\text{Al}_{13}\text{Cp}^*_{6^+}$  und Abbauprodukte dieser Kationen durch den Verlust von  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten (Abbildung 2.36).<sup>[129]</sup> Es ist deshalb denkbar, dass in **6** neben einem zentralen Si-Atom ein weiteres auf einer der Würfecken der  $\text{SiAl}_8$ -Einheit liegt. Ein solcher  $\text{Si}_2\text{Al}_{13}\text{Cp}^*_6\text{Cl}$ -Cluster **6'** sollte durch seine abgeschlossene Elektronenschale kein EPR-Spektrum zeigen.

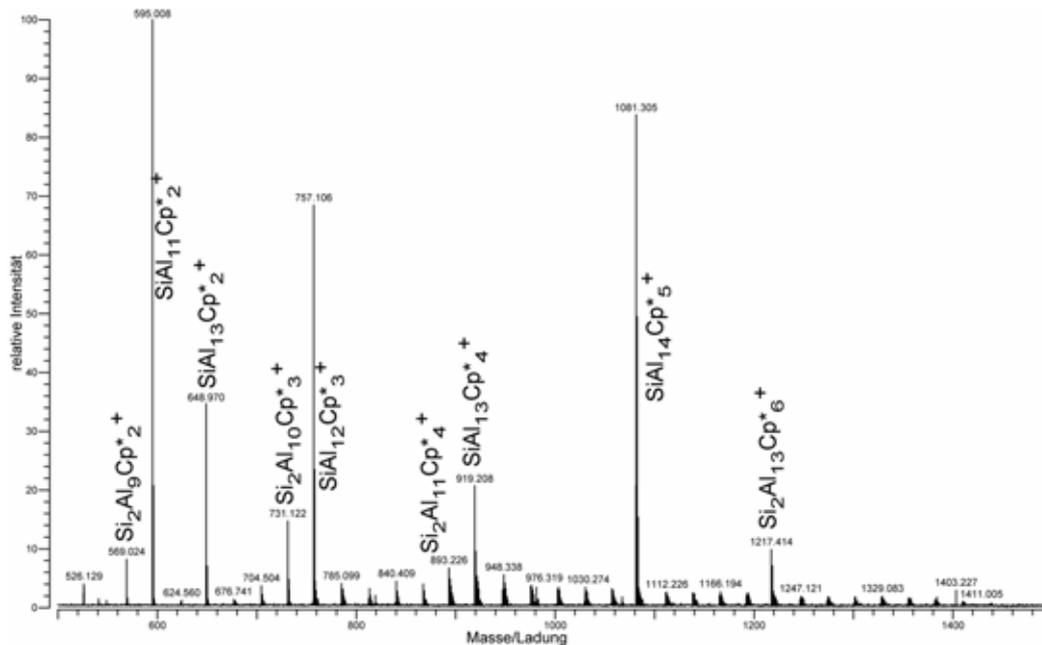


Abbildung 2.36: Massenspektrum nach Laserdesorption-Ionisation von **6**.<sup>[129]</sup>

Um diese Interpretation zu stützen, haben wir in der im Rahmen dieser Arbeit nochmals durchgeführten Kristallstrukturlösung eine unterstöchiometrische, statistische Anwesenheit des Chloratoms angenommen und danach frei verfeinert. Auf diese Weise resultiert nur noch eine Besetzung von ca. 1/3 Chloratom pro Clustermolekül und ein deutlich besserer Gütefaktor ( $R_1 = 4,5 \%$ ). Insgesamt befinden sich zwei unterschiedliche Chloratome in der asymmetrischen Einheit mit ebenfalls stark unterschiedlichen Cl-Al-Abständen von 222 pm (Cl1-Al2) und 238 pm (Cl2-Al1). Das Chloratom Cl2 befindet sich auf der kürzesten Verbindungsachse zwischen zwei Clustern.

Zur Bestätigung dieser Strukturinterpretation wurden zusätzlich quantenchemische Rechnungen durchgeführt.<sup>[62]</sup> Danach stimmt zunächst die Struktur für die Zusammensetzung  $\text{Si@Al}_{14}\text{Cp}^*_6$  gut mit der gemessenen überein. Dies ist nicht verwunderlich, da es sich um ein elektronisch günstiges System handelt (Jellium-Cluster mit 40 Valenzelektronen).<sup>[41, 130]</sup>

Da Aluminium und Silicium röntgenografisch kaum unterscheidbar sind, ist nach o.g. MALDI-Untersuchungen auch der Fall denkbar, dass gleichzeitig mit der Anlagerung eines Cl-Atoms, ein Aluminiumatom durch ein Siliciumatom im Würfel ausgetauscht wird. Dazu wurden mit Cl an der in der Kristallstrukturlösung gefundenen Position als Startgeometrie quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dabei sind drei Fälle zu unterscheiden (Abbildung 2.37).<sup>25</sup>

- 1) Das Siliciumatom befindet sich gegenüber der Cl-Al-Bindung. Dabei handelt es sich um den energetisch günstigsten Fall. Die Geometrie bleibt nahezu unverzerrt und die Si-Al-Abstände betragen 250 pm. Sie liegen damit sehr nah an den Si-Al-Abständen in der Kristallstruktur. Der Si-Si-Abstand beträgt 241,5 pm.
- 2) Das Si-Atom ist über eine Würfelflächendiagonale vom Cl-tragenden Al-Atom getrennt. Diese leicht verzerrte Struktur ist um ca. 14 kJ/mol ungünstiger als (1).
- 3) Das Si-Atom befindet sich in direkter Nachbarschaft (Würfelfante) zur Al-Cl-Einheit. Dieser Fall ist um ca. 21 kJ/mol ungünstiger im Vergleich zu Fall (1). Diese Struktur ist sehr stark verzerrt.

---

<sup>25</sup> Eigentlich sind es vier Fälle. Wenn das Si-Atom direkt an das Chloratom gebunden ist, erhält man eine stark verzerrte und energetisch sehr ungünstige Struktur. Die Strukturinformationen für die Fälle (1) bis (3) sind im Anhang detailliert angegeben.

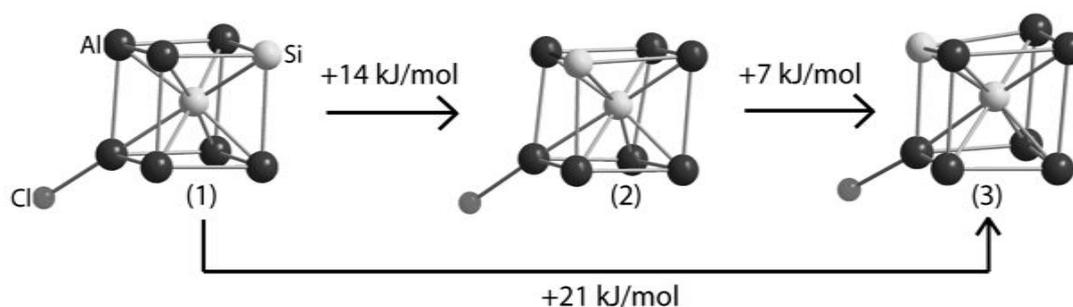


Abbildung 2.37: Energieunterschiede für die drei denkbaren Positionen des zweiten Si-Atoms in der berechneten  $\text{Si}_2\text{Al}_7\text{Cl}$ -Einheit.

Die durchgeführten Rechnungen zeigen somit eine mögliche Erklärung für eine partielle Oxidation von **6** mit einem Cl-Atom auf, wobei der resultierende Radikalcharakter durch die gleichzeitige Substitution eines Al-Atoms durch ein weiteres Si-Atom verloren geht. Die energetisch günstigste  $\text{Si}(\text{Al}_7\text{Si})$ -Einheit wäre nach o.g. Rechnungen gegeben, wenn sich das Si-Atom diagonal gegenüber dem Chloratom befindet. Diese Interpretation kann auch mit dem Herstellungsprozess des Clusters in Einklang gebracht werden. (siehe Kapitel 2.1). Der Einbau von Silicium und Chlor ist vielleicht auch eine Erklärung für die Vorzugsausrichtung der Cluster im Kristall, da in einer solchen  $\text{Si}(\text{SiAl}_7)$ -Einheit ein Dipolmoment resultieren würde (Abbildung 2.38). Das Dipolmoment würde auch die in geringem Maße vorhandenen Restelextronendichten im Inneren des zentralen Würfels erklären, da die Si-Atome (als  $\text{Si}_2$ -Einheiten mit kurzen Si-Si-Bindungsabständen) entlang der Würfeldiagonalen durch Wechselwirkung mit dem benachbarten Clustermolekül verschiedene Positionen einnehmen können. Der beobachtete längere Cl-Al-Abstand von 238 pm im Cluster könnte durch Dipol-Dipol-Interclusterwechselwirkungen resultieren. Dadurch erscheint auch die Orientierung der Cluster im Kristall plausibel (Abbildung 2.38).

Eine partielle Anwesenheit von  $\text{Si}_2\text{Al}_{13}\text{ClCp}^*_6$ -Clustern wird auch durch die MALDI-Experimente, d.h. durch o. g. Massenspektren gestützt (Abbildung 2.36, S. 76): Durch die zunächst stattfindende Abspaltung von Cl (falls vorhanden) entsteht das  $\text{Si}_2\text{Al}_{13}\text{Cp}^*_6^+$ -Kation, das durch nachfolgende Abspaltung von  $\text{AlCp}^*$ -Einheiten weiter abgebaut wird. Aus  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_6$  **6** resultiert zunächst durch Verlust von  $\text{Cp}^*$  das  $\text{SiAl}_{14}\text{Cp}^*_5^+$ -Kation, von dem nachfolgend  $\text{AlCp}^*$  abgespalten wird.

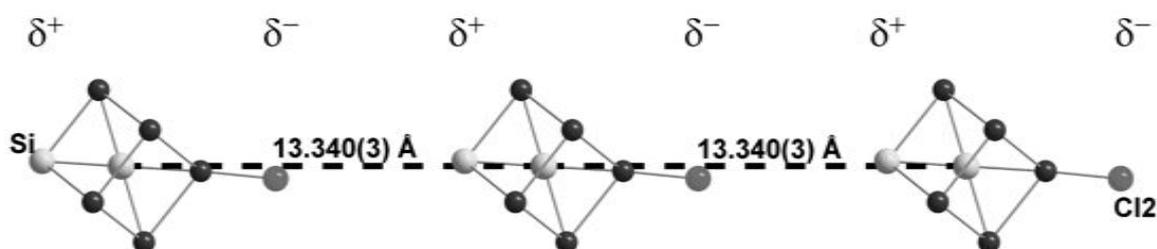


Abbildung 2.38: Blick auf die kristallografische b-Achse im Kristall von **6**. Unter der Annahme, dass ein Al-Atom gegenüber dem Cl2-Atom durch Silicium ersetzt wird, ist das Auftreten eines Dipolmoments erklärbar, woraus bindungsverkürzende Interclusterwechselwirkungen resultieren, die sich in Richtung der a-Achse (nach rechts) durch den kürzesten Intercluster-Abstand (13,340(3) Å) bemerkbar machen. Die anderen Interclusterabstände sind in Abbildung 2.40 (S. 81) angegeben. Zur besseren Ansicht wurden die AlCp\*<sup>\*</sup>-Einheiten weggelassen.

Nach langjähriger Beschäftigung mit der Kristallstrukturlösung und der fraglichen Zusammensetzung (unterstöchiometrischer Einbau von Cl, Substitution von Al durch Si) von **6**, ist, gestützt durch quantenchemische Rechnungen, folgender Erklärungsansatz möglich: Es erscheint plausibel, dass im Kristall außer Si@Al<sub>14</sub>Cp\*<sub>6</sub>-Molekülen **6**, zusätzlich Si<sub>2</sub>Al<sub>13</sub>ClCp\*<sub>6</sub>-Cluster **6'** vorliegen. Belege dafür sind: Die bevorzugte Ausrichtung der Cluster entlang der kristallografischen a-Achse, die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen und die durch MALDI-Experimente erhaltenen Resultate.

2.4.2.3 Diskussion der Struktur von  $\text{Si@Al}_{14}\text{Cp}^*_6$  und  $\text{Si@Al}_{14}(\text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3)_6$  mit bekannten Festkörperstrukturen

Wie kann man nun das zentrale von anderen metalloiden Al-Clustern abweichende Strukturmotiv einer kubisch innenzentrierten Packung (CsCl, s. o.) von  $\text{Si@Al}_8$  in den Verbindungen **6** und **8** verstehen? Im Bereich der Festkörperchemie findet man dieses Strukturmotiv auch bei Al-Legierungen. Bekannt ist zum Beispiel eine  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -Phase, die eben diese Packung aufweist: Ein zentrales Al-Atom, das würfelförmig von Fe-Atomen umgeben ist.<sup>[131]</sup> Auch  $\alpha$ -Eisen hat diese Struktur einer kubisch-innenzentrierten Packung. Ein Vergleich dieser verschiedenen Verbindungen mit verschiedenen Strukturmotiven ist in Abbildung 2.39 gegeben.

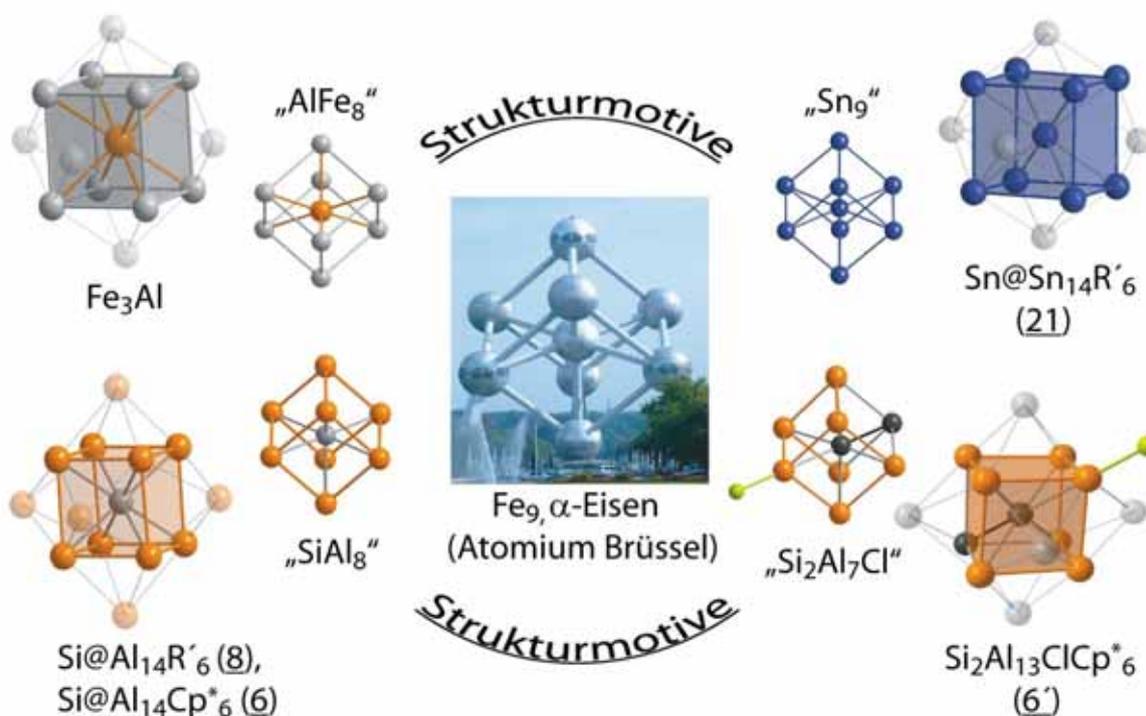


Abbildung 2.39: Struktur motive in den Molekülverbindungen **6**, **6'**, **8** und **21** und in den Festkörperstrukturen von  $\alpha$ -Eisen (am Beispiel des Atomiums in Brüssel) und der  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -Phase.

Die beiden Clusterverbindungen 6 und 8 zeigen in eindrucksvoller Weise, wie dramatisch sich kleine Änderungen der Zusammensetzung im Clusterkern ( ein Al-Atom wird durch ein Si-Atom als Nachbarelement ersetzt) auf die gesamte Topologie des Clusters auswirken (Clusterfunktionalisierung): Da metalloide Al-Cluster sich häufig hinsichtlich der Topologie der zentralen Al-Atome der Anordnung im Metall gleichen, ist es nach den strukturellen Ergebnissen für 6 und 8 durchaus denkbar, dass sich die hier gefundenen innen-zentrierten Packungen auch in bisher unbekanntem Festkörperstrukturen von Si-Al-Phasen wiederfinden.

Ein weiterer bemerkenswerter Aspekt besteht darin, dass sich das Strukturmotiv innerhalb eines Clusters auch über den gesamten Kristall sowohl in 6 als auch in 8 fortsetzt (Abbildung 2.40). Allerdings variieren die Intercluster-Abstände in 8 nicht so stark wie in 6. Dies steht im Einklang mit dem oben diskutierten Einbau von Si und einem Chloratom in wenige Cluster im Kristallverbund und dem daraus resultierenden Dipolmoment der  $\text{Si}_2\text{Al}_7\text{Cl}$ -Einheit. Durch das Dipolmoment resultieren Wechselwirkungen zwischen den Clustern, die zu einer bevorzugten Clusterorientierung entlang der a-Achse führen.

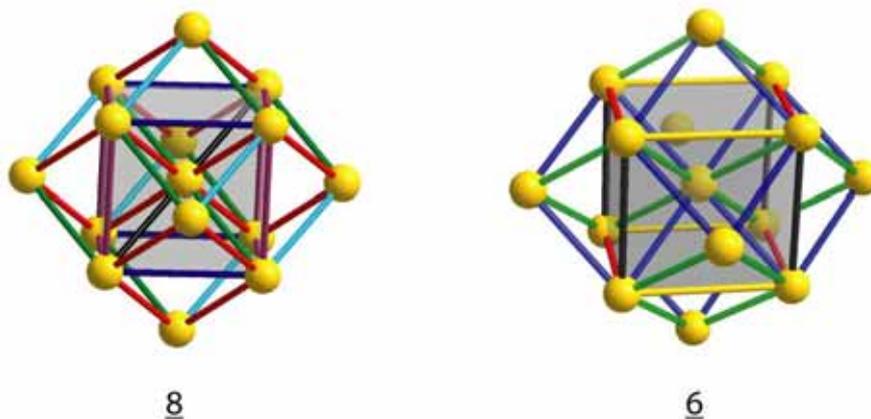


Abbildung 2.40: Anordnung der Cluster 6 und 8 im Kristall. Die Abstände betragen in 6 13,34 Å (rot), 13,65 Å (grün), 14,59 Å (blau), 17,15 Å (schwarz) 18,08 Å (gelb) und in 8 14,95 Å (grün), 15,15 Å (türkis) und 15,81 Å (rot), 17,79 Å (blau), 17,85 Å (grau).

### 2.4.3 Si@Al<sub>56</sub>[N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>]<sub>12</sub> - der größte, neutrale metalloide Aluminiumcluster: Ein Modell für eine Si-arme Al/Si-Legierung ?

#### 2.4.3.1 Einleitung

Mit dem leicht modifizierten Amid-Liganden N(Dipp)SiMe<sub>3</sub> (R') gelang die im vorherigen Kapitel beschriebenen Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Si-zentrierten Aluminiumclusters **8**, dessen Struktur von einem einzigen eingebauten Fremdatom bestimmt wird. Die Anordnung der Metallatome unterscheidet sich drastisch von den Strukturmotiven, die in den metalloiden Clusterverbindungen des Aluminiums (siehe Kapitel 2.4.1) mit dem Hexamethyldisilazid-Liganden als stabilisierenden Rest vorliegen. Diese zeigen im Gegensatz zur Clusterverbindung **8**, die im Zentrum ein Strukturmotiv aufweist, wie es z.B. in einer Fe<sub>3</sub>Al-Legierung oder in  $\alpha$ -Eisen zu finden ist, eine Topologie der Al-Atome wie im metallischen Aluminium (fcc-Struktur). Nach intensiver weiterer Arbeit mit dem R'-Liganden konnte letztendlich ein Si@Al<sub>56</sub>[N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>]<sub>12</sub>-Cluster **22** isoliert werden, dessen Struktur in noch dramatischerer Weise als in **8** durch den Einbau eines einzigen Fremdatoms verändert wird (siehe Abbildung 2.41, S. 83).

#### 2.4.3.2 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Eine metastabile AlCl-Lösung wird zunächst auf gleiche Weise vorbehandelt, wie bei der Synthese für **8** (30 Minuten Lagerung bei 60 °C). Anschließend wird diese Lösung mit einem Äquivalent Li[N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>] bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach verschiedenen thermischen Behandlungen und Abtrennen von entstandenem LiCl wird die Reaktionslösung bei 120 °C für sieben Tage gelagert (Genauerer zu der thermischen Behandlung siehe Kapitel 3, Experimentelles). Dabei bilden sich schwarze würfelförmige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Nach den Kristallstruktur-Untersuchungen erhält man die in Abbildung 2.41 wiedergegebene Molekülstruktur von Si@Al<sub>56</sub>[N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>]<sub>12</sub> **22**. Diese Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe Pa $\bar{3}$  mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Volumen der Elementarzelle beträgt 60194 Å<sup>3</sup>. Aufgrund des großen, für Lösungsmittelmoleküle zugänglichen Restvolumens innerhalb der Elementarzelle konnten trotz Verwendung einer Drehanode als Strahlungsquelle und einer Bestrahlungsdauer von 5 min (CCD Detektor) keine Reflexe mit nennbarer Intensität für  $2\theta > 37.74^\circ$  beobachtet werden. Unter der

Annahme einer großen Anzahl von stark fehlgeordneten Toluol-Molekülen in der Elementarzelle wurden die Daten korrigiert und die Anwesenheit von ca. zwölf Toluol-Molekülen pro Cluster berechnet.<sup>26</sup>

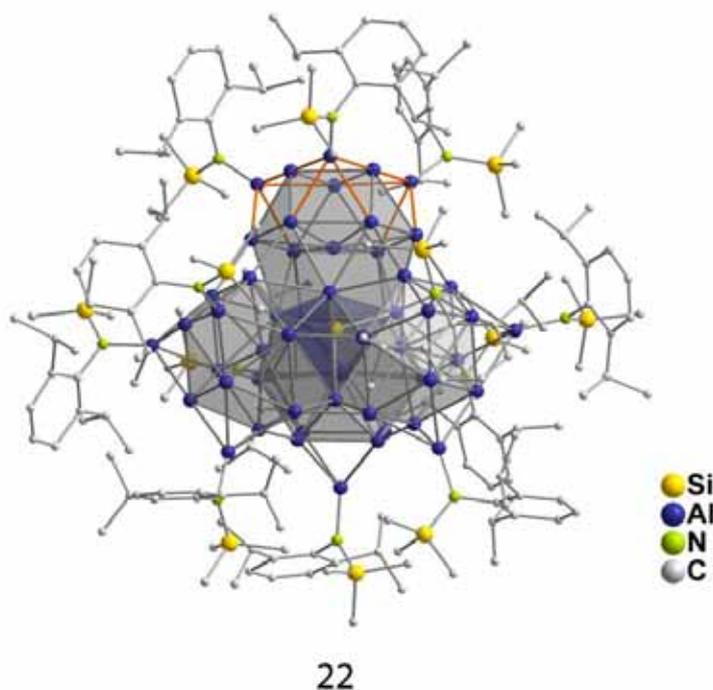


Abbildung 2.41: Darstellung von  $\text{Si@Al}_{56}[\text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3]_{12}$  **22**. Exemplarisch ist die Verknüpfung von 3  $\text{AlR}'$ -Gruppen des äußeren  $\text{Al}_{12}\text{R}'_{12}$ -Kuboktaeders durch orange Bindungsstäbe markiert.

Im Zentrum von **22** befindet sich ein zentrales Si-Atom ( $\text{Si1}$ ), das tetraedrisch im Abstand von 243 pm von vier Al-Atomen ( $\text{Al4}$ ,  $\text{Al5}$ ) umgeben ist. Die vier Dreiecksflächen dieses  $\text{Al}_4$ -Tetraeders bilden die basalen Dreiecksflächen zu vier  $\text{Al}_{12}$ -Kuboktaedern, so dass der Clusterkern aus einem  $\text{SiAl}_{44}$ -Gerüst „nackter“ Atome besteht (Abbildung 2.42a). In Abbildung 2.42b ist exemplarisch ein  $\text{Al}_{12}$ -Kuboktaeder mit der zentralen  $\text{SiAl}_4$ -Einheit dargestellt.

Weitere zwölf ligandentragende Al-Atome, die insgesamt ebenfalls ein Kuboktaeder beschreiben, befinden sich auf jeweils drei Vierecksflächen der vier  $\text{Al}_{12}$ -Kuboktaeder der  $\text{SiAl}_{44}$ -Einheit. In Tabelle 2.8 sind die beobachteten und berechneten Abstände, gemäß den in Abbildung 2.42b angegebenen Nummern aufgelistet. Sämtliche Abstandswerte sind allerdings

---

<sup>26</sup> Die Daten wurden unter Verwendung des in PLATON integrierten SQUEEZE-Moduls angepasst.

nicht auf das in Abbildung 2.42b gezeichnete Kuboktaeder beschränkt, sondern beziehen sich auf alle vier  $\text{Al}_{12}$ -Kuboktaeder im  $\text{SiAl}_{44}$ -Kern von **22**.

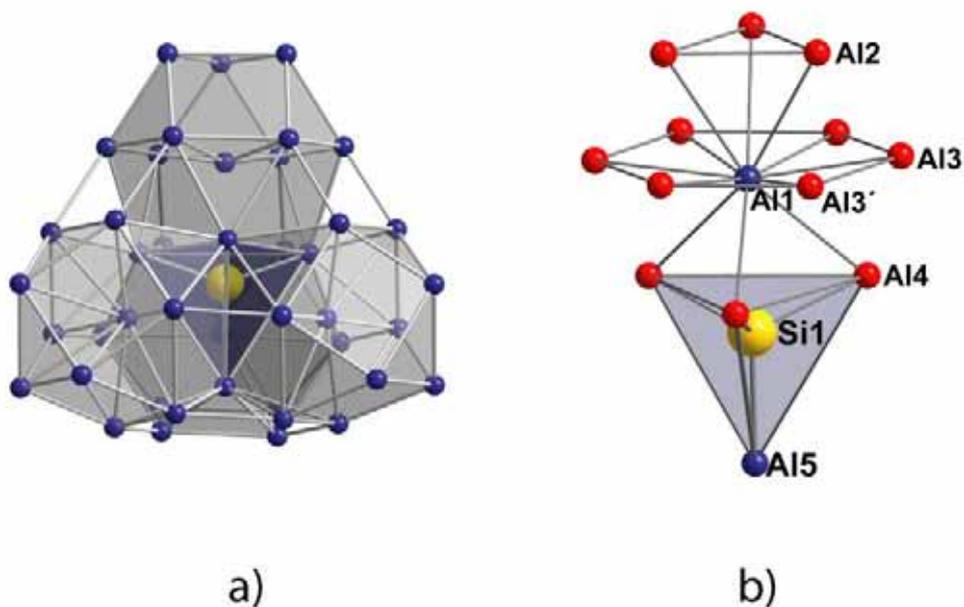


Abbildung 2.42: a) Darstellung des „nackten“  $\text{SiAl}_{44}$ -Kerns aus vier  $\text{Al}_{12}$ -Kuboktaedern von **22**. b) Darstellung der fcc-Koordination der Al-Atome im Clusterkern für einen der vier  $\text{Al}_{12}$ -Kuboktaeder von **22**, bei dem durch die  $C_3$ -Operation fünf symmetrieunabhängige Al-Atome existieren ( $\text{Al1}$ ,  $\text{Al2}$ ,  $\text{Al3}$ , ( $\text{Al3'}$ ) und  $\text{Al4}$ ).<sup>27</sup> Die wichtigsten Abstände (experimentell und berechnet) sind in Tabelle 2.8 wiedergegeben.

Die für **22** ermittelten Si-Al- und Al-Al-Abstände (Tabelle. 2.8) liegen im Bereich anderer metalloider Si/Al-haltiger Cluster. Auch die Übereinstimmung zu den berechneten Abständen in einer Modellverbindung  $\text{Si@Al}_{56}(\text{NH}_2)_{12}$  **23**, in der die  $\text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3$ -Liganden durch  $\text{NH}_2$ -Liganden ersetzt sind, bestätigt die bei anderen metalloiden Clustern ermittelten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen (in pm) an **22** bei 100 K experimentell bestimmt und für die Modellverbindung  $\text{Si@Al}_{56}(\text{NH}_2)_{12}$  (**23**) berechnet (vgl. Abb.2.42b und Text).

<sup>27</sup> Aus einem anderen Kuboktaeder werden die beiden restlichen  $\text{Al}_{12}$ -Kuboktaeder ebenfalls durch die  $C_3$ -Operation erzeugt.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

|  | <b>Mittel (min/max)</b> | <b>ber.</b> |
|--|-------------------------|-------------|
| Si1–Al4(A15)   | 243,3 (243,3/243,3)     | 245,4       |
| A11–A12  | 281,2 (280,5/282,7)     | 282,3       |
| A11–A13(A13')  | 301,4(299,3/308,8)      | 300,1       |
| A11–A14  | 308,5(306,8/309,9)      | 312,9       |
| A12–A12  | 278,7 (272,8/285,7)     | 274,7/285,3 |
| A13–A13'   | 279,7(279,3/280,2)      | 281,4       |
| A14–A14(A15)   | 397,4 (397,2/397,5)     | 400,7       |
| Al <sub>2kub</sub> –Al <sub>2kub</sub> <sup>a)</sup> | 254,2(254,0/254,5)      | 256,9       |
| Al <sub>L</sub> –Al <sup>b)</sup>                    | 262,2(259,10/265,5)     | 266,9/263,2 |
| Al <sub>L</sub> –N                                   | 179,9(179,6/180,3)      | -           |

a) Al-Atome, die zwei Kuboktaeder miteinander verknüpfen. b) Al<sub>L</sub> steht für die ligandentragenden Aluminiumatome.

In einer alternativen schalenförmigen Beschreibung des SiAl<sub>56</sub>-Gerüsts (Abbildung 2.43) wird die Verknüpfung der zentralen vier Al<sub>12</sub>-Kuboktaeder untereinander und die daraus resultierende verzerrt kuboktaedrische Anordnung der äußeren zwölf AlR'-Einheiten deutlich. Nach dieser Beschreibung befindet sich im Zentrum der Clusterverbindung ein von zwei Al<sub>4</sub>-Tetraedern umgebenes Si-Atom. Die nächste Schale besteht aus 24 Al-Atomen, die wie ein abgeschnittenes Oktaeder (violett) angeordnet sind. Diese sind von zwölf Al-Atomen umgeben, die einen abgeschnittenen Tetraeder (türkis) aufbauen. Diese 45 „nackten“ Metallatome (1 Si + 44 Al) bilden den Clusterkern. Die zwölf ligandentragenden Al-Atome in der äußeren Schale sind wie ein verzerrtes Kuboktaeder angeordnet (rosa).

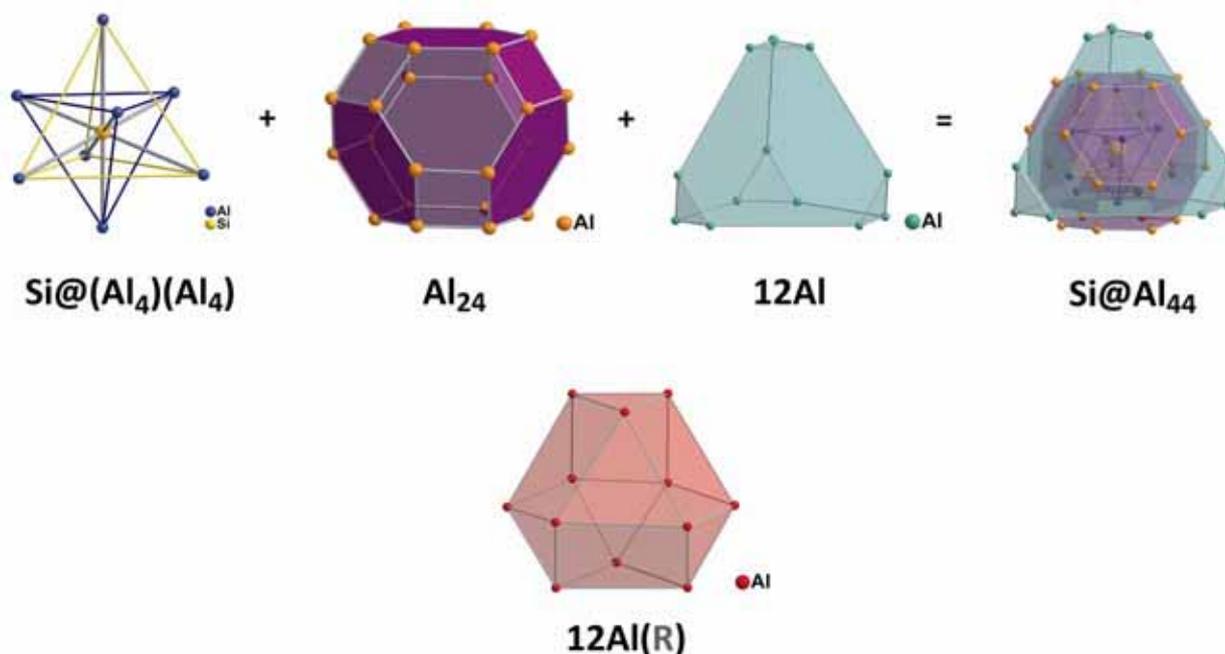


Abbildung 2.43: Alternative schalenförmige Beschreibung von **22**.

Im Kristallgitter von **22** ( $\text{Pa}\bar{3}$ ) sind die  $\text{SiAl}_{56}\text{R}'_{12}$ -Clustermoleküle kubisch-primitiv angeordnet. In einigen Versuchen bildet sich mit **22a** durch ein eingelagertes, tetraedrisches  $\text{Al}_4(\text{SiMe}_3)_4$ -Clustermolekül eine sich dem CsCl-Typ annähernde Struktur. **22a** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $\text{F}\bar{4}3\text{c}$ . Die Kristallstruktur von **22a** lässt sich im Detail wie folgt beschreiben: Es gibt zwei, durch eine leicht geänderte räumliche Anordnung der zwölf äußeren  $\text{AlR}'$ -Einheiten unterschiedliche  $\text{Si@Al}_{56}\text{R}'_{12}$ -Cluster A und A'. Führt man die Kristallstrukturlösung in der zu  $\text{F}\bar{4}3\text{c}$  klassengleichen Supergruppe  $\text{P}\bar{4}3\text{m}$  durch (hier ist der Translationsvektor halbiert, d.h. die Kantenlänge der kubischen Elementarzelle wird halbiert), so lässt sich die Struktur für den  $\text{SiAl}_{56}$ -Clusterkern ohne die Ligandenhülle lösen, d.h. jeder Clusterkern kann durch die Symmetrioperationen auf sich selbst abgebildet werden (Abbildung 2.44). Bezieht man allerdings die Ligandenhülle mit ein, so kann somit nur jedes zweite  $\text{Si@Al}_{56}\text{R}'_{12}$ -Clustermolekül durch die Symmetrioperationen auf sich selbst abgebildet werden.

Es resultiert daraus die kubische Raumgruppe  $\text{F}\bar{4}3\text{c}$  mit verdoppelter Kantenlänge. Daraus wiederum ergibt sich eine Struktur, bei der die o. g. fcc-Gitter A und A' mit dem Translationsvektor (0,5, 0,5, 0,5) ineinander gestellt werden. Formal erhält man also eine aus den für A und A' gleichen Clusterzentren aufgebaute „Kochsalzstruktur“. Wenn nun jede der acht Würfellücken – das sind die ehemaligen Tetraederlücken der Primärstrukturen von A und

A' mit  $\text{Al}_4(\text{SiMe}_3)_4$ -Einheiten gefüllt wird, resultiert für **22a** eine sich dem CsCl-Typ annähernde Struktur.

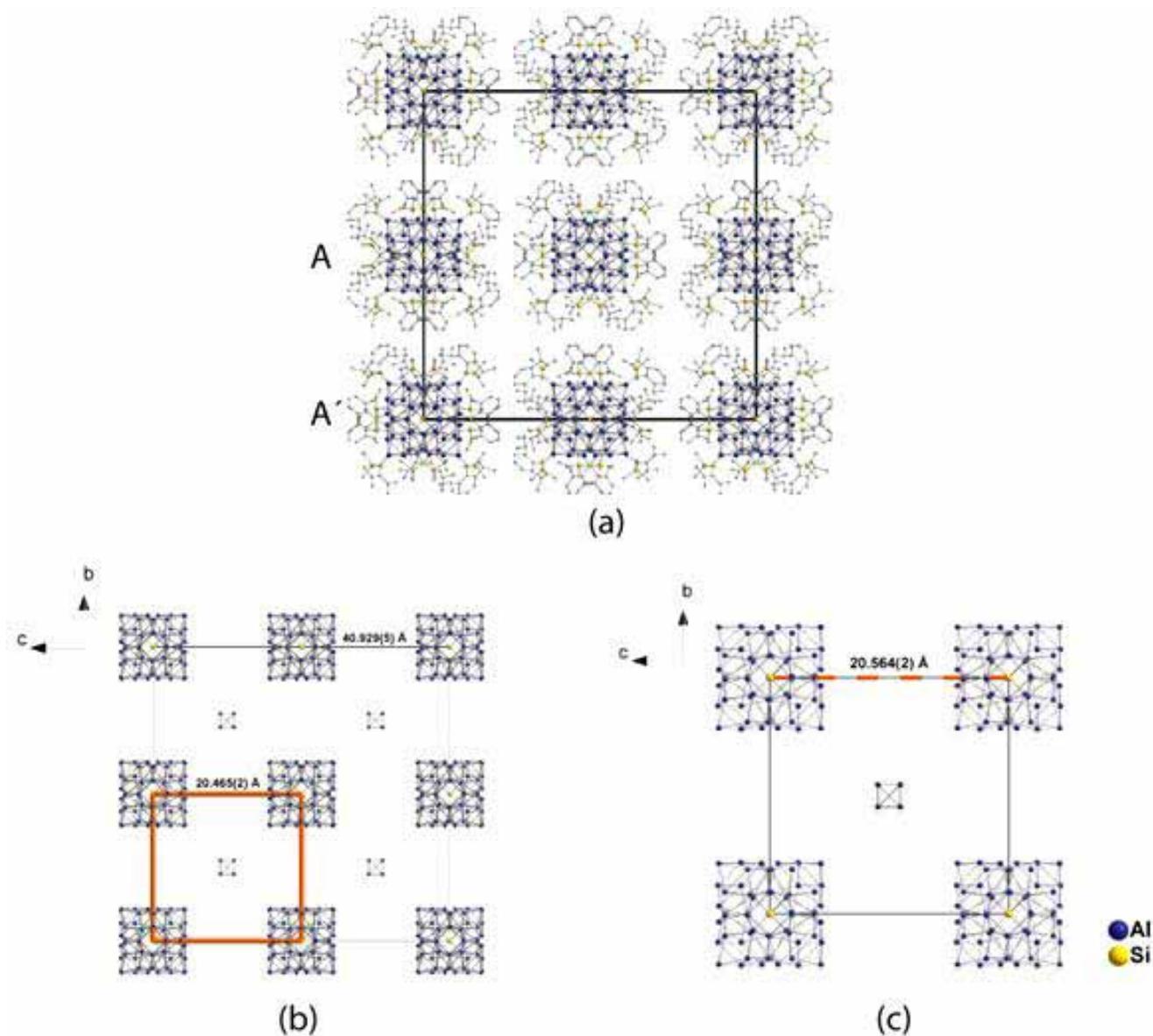


Abbildung 2.44: Blick auf die kristallografische c-b-Ebene in der Kristallstruktur von **22a** in den kubischen Raumgruppen  $F\bar{4}3c$  und  $P\bar{4}3m$ . a) Anordnung mit Ligandenhülle in  $F\bar{4}3c$ . b) Anordnung des  $\text{SiAl}_{56}$ -Clusters ohne Ligandenhülle ( $F\bar{4}3c$ ) mit hervorgehobener Darstellung der Elementarzelle in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  (orange). Im Vergleich zu a) kann jedes Clustermolekül auf sich selbst abgebildet werden. c) Darstellung des  $\text{SiAl}_{56}$ -Clusters in der Raumgruppe  $P\bar{4}3m$ .

### 2.4.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Bei Verbindung **22** handelt es sich um den größten, neutralen und strukturell charakterisierten metalloiden Aluminiumcluster.<sup>28</sup> Es stellt sich nun die Frage, ob es sich bei dem Zentralatom wirklich um ein Silicium handelt oder ob nicht doch ein Al-Atom eingebaut wurde. Um diese zentrale Frage zu klären, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt.

NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten dabei nicht eingesetzt werden, da der Cluster in den üblichen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Die Aufnahme von <sup>27</sup>Al- und <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektren ist aufgrund der Empfindlichkeit der Probe und der hierfür erforderlichen Probemengen Gegenstand laufender, zeitaufwendiger Untersuchungen, in denen auch geklärt werden soll, inwieweit es sich bei dieser Clusterverbindung um ein elektrisch leitfähiges Material handelt. Orientierende SQUID<sup>29</sup>-Messungen zeigen aber bereits, dass beim Abkühlen auf 4 K keine Supraleitung erfolgt, wie sie im Falle eines Ga<sub>84</sub>-Clusters beobachtet wurde.<sup>[14-19]</sup>

Eine durchgeführte EDX<sup>30</sup>-Analyse ergibt ein Verhältnis Al/Si von ca. 4,16:1 (ber. 4,3:1). Da auch in einem aufgenommenen Festkörper EPR-Spektrum kein Signal beobachtet wurde, ist die ebenfalls denkbare Möglichkeit eines radikalischen Al<sub>57</sub>-Clusters mit einem zentralen Al-statt Si-Atom auszuschließen. Zusätzlich durchgeführte DFT-Rechnungen an der Modellverbindung Si@Al<sub>56</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>12</sub> **23** zeigen außerdem, dass die experimentell beobachtete Struktur auch für **23** ein lokales Minimum darstellt, und dass **23** energetisch um 239 kJ/mol gegenüber dem Modellcluster Al@Al<sub>56</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>12</sub> begünstigt ist.<sup>31</sup>

In Abbildung 2.45 werden die Energiebilanzen von **23** und **5** als Intermediate auf dem Weg zum Metall miteinander verglichen. Verbindung **23** ist im Bezug auf die Elemente deutlich weniger destabilisiert als **5**. Ein Grund hierfür liegt in der im Kern von **23** (im Gegensatz zu **5**) bereits erkennbaren Topologie der Elemente (Abbildung 2.46). So entsprechen die vier Al<sub>12</sub>-Kuboktaeder einer Anordnung wie sie im metallischen Aluminium vorliegt. Durch das zentrale Siliciumatom und die daraus resultierende tetraedrische Koordination der vier nächsten Al-Atome hat man im Zentrum von **22** eine Topologie ähnlich wie in festem Silicium.

---

<sup>28</sup> Die bisher größten metallreichen Cluster [Al<sub>77</sub>R<sub>20</sub>]<sup>2-</sup> und [Al<sub>69</sub>R<sub>18</sub>]<sup>3-</sup> (R= N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) liegen im Festkörper als Anionen vor (siehe Kapitel 2.4.1.).

<sup>29</sup> Super Quantum Interference Device

<sup>30</sup> Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

<sup>31</sup> Diese Angabe resultiert aus single-point DFT-Rechnungen für die Reaktion:  
Si@Al<sub>56</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>12</sub> + Al → Al@Al<sub>57</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>12</sub> + Si.

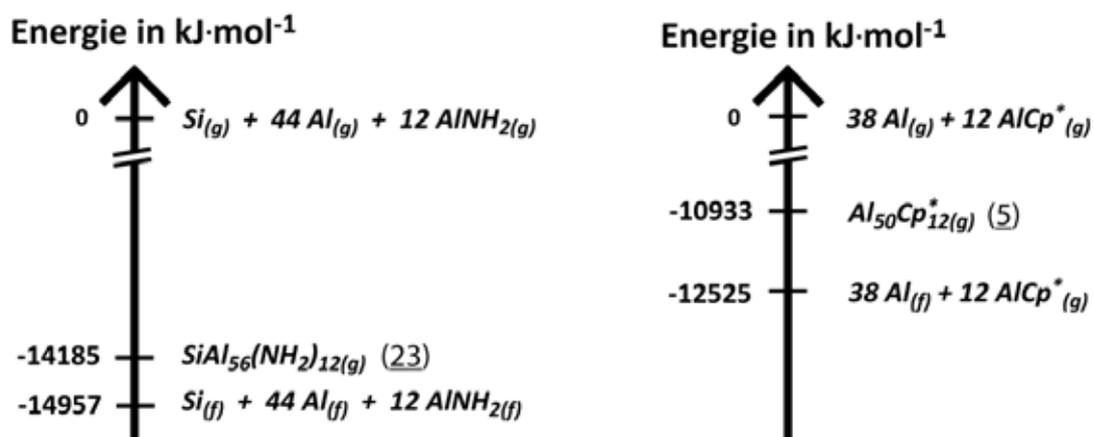


Abbildung 2.45: Berechnete Energiediagramme für eine Modellreaktion, die von gasförmigen Metallatomen (Si, Al) und AlR-Molekülen (R = NH<sub>2</sub>, Cp\*) über die Verbindungen Si@Al<sub>56</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>12</sub> **23** und Al<sub>50</sub>Cp\*<sub>12</sub> **5** als Zwischenstufen zur Metallbildung führt.

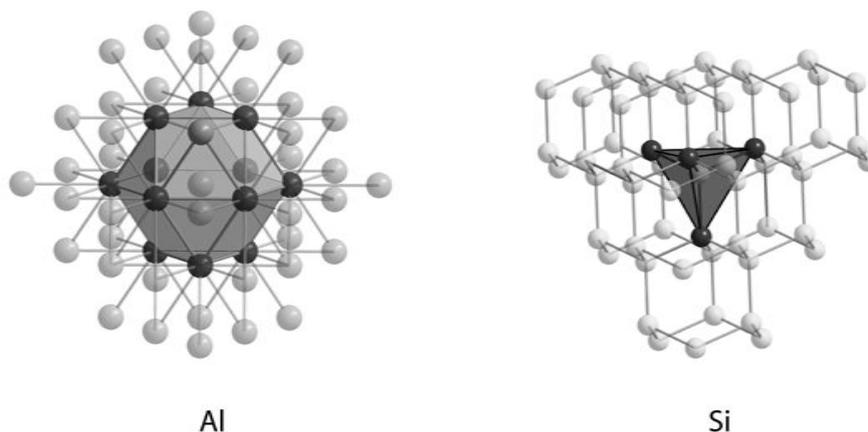


Abbildung 2.46: Ausschnitt aus den Festkörperstrukturen des Aluminiums und Silicium. Die Koordinationen wie sie in Verbindung **22** und **22a** vorliegen, sind farblich hervorgehoben.

Die Bildung des Si-zentrierten metalloiden Clusters Si@Al<sub>56</sub>[N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>]<sub>12</sub> **22** ausgehend von metastabilen AlX-Lösungen und dem Si-haltigen Liganden N(Dipp)SiMe<sub>3</sub> erscheint zunächst ungewöhnlich. Allerdings hatte bereits die Darstellung von Si@Al<sub>14</sub>Cp\*<sub>6</sub> **6** gezeigt, dass z.B. SiCp\*<sub>2</sub> als Si-Quelle für einen Si-zentrierten Aluminiumcluster dienen kann.<sup>[62]</sup> Aber auch bei der Bildung eines polyedrischen SiAl<sub>4</sub>-Clusters (Abbildung 2.33) erfolgte der Einbau von Silicium in das Clustersystem durch eine partielle Fragmentierung des Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Liganden.<sup>[127]</sup> Auch für den hier verwendeten N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>-Liganden wurde

bereits früher und im Verlauf dieser Synthese eine Fragmentierung beobachtet<sup>[132]</sup>, Neben **22** konnten auch die bereits literaturbekannte Spezies  $\text{Li}[\text{Al}\{\text{NH}(\text{Dipp})\}_4]$  isoliert werden.<sup>[72]</sup> Offensichtlich ist die sehr langsame Zersetzung des Liganden und die langsame Freisetzung von reaktiven Si-haltigen Zwischenstufen Voraussetzung für die Ausbildung dieser Si-armen Clusterverbindung **22** und deren Wachstum um das strukturbestimmende Si-Zentrum. Insofern sind die bei der Darstellung von **22** eingestellten hohen Temperaturen von über 100 °C essentiell für dessen Bildungsmechanismus. Ein Modell für die primäre Ausbildung eines tetraedrigen  $\text{SiAl}_4$ -Zentrums dürfte beim Aufbau von **22** wie zuvor bei **6** eine tetraedrische Verbindung analog zu dem Halogenid  $\text{Si}(\text{AlCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O})_4$  (Abbildung 2.33, S. 72) sein, das vor einiger Zeit als Zwischenprodukt bei der Synthese von **6** durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.<sup>[62, 63]</sup>

#### 2.4.3.4 $\text{SiAl}_5\text{R}'_{12}$ als molekulares Modell für eine „feste“ Lösung von Si in Aluminium?

Es ist bemerkenswert, dass sich Si in **22** in einer Tetraederlücke befindet, d.h. hier findet keine Substitution von Al durch Si statt wie z.B. in SiGa-Clustern in massenspektrometrischen Versuchen ( $\text{SiGa}_{12}$ ,  $\text{SiGa}_{22}$ )<sup>[128]</sup> oder im Bereich der Zeolithe, d.h. bei SiOAl-Verbindungen. Dieser Befund deckt sich mit dem Si-Al-Phasendiagramm (Abbildung 2.47), bei dem nur im Bereich von weniger als 2% Si Mischkristalle auftreten<sup>[133]</sup>, über die aber unserer Kenntnis nach bisher keine Strukturinformation vorliegt. Obwohl auf der Si-reichen Seite des Phasendiagramms eine kaum messbare Löslichkeit von Al zu erkennen ist, ist eine Al-Dotierung von Si für dessen p-leitendes Verhalten von technischer Bedeutung. Konsequenterweise gibt es für diese technisch wichtige Fragestellung auch quantenchemische Untersuchungen.<sup>[134]</sup> Da der Silicium-Gehalt von **22** sehr ähnlich dem der Mischkristallphase auf der Al-reichen Seite (Abbildung 2.47) ist, dürfte die hier ermittelte Struktur von **22** auf die Topologie im mikrokristallinen Bereich der Mischkristallphase übertragbar sein.

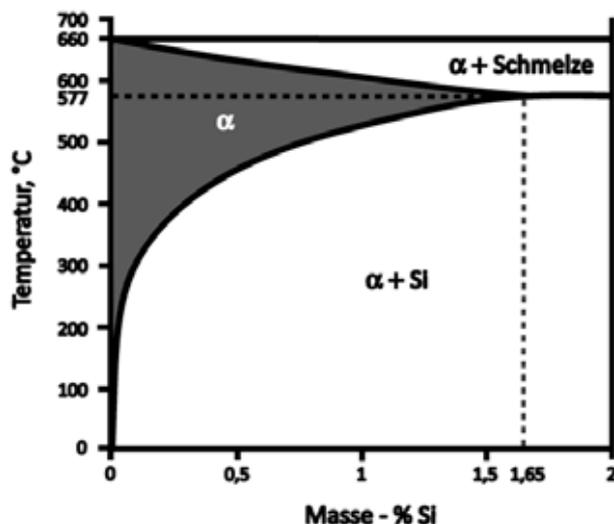


Abbildung 2.47: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm für das Zweikomponenten-System Si-Al bis zu einem Si-Gehalt von 2 %. Die maximale Löslichkeit von Silicium in Aluminium beträgt bei 577 °C 1.65 %.

Diese Interpretation bedeutet, dass das Al-Gitter bei 577 °C maximal so viele Si-Atome toleriert, wie im  $\text{SiAl}_{44}$ -Kern von **22** vorliegen. Bei anderen Temperaturen ist der Si-Gehalt kleiner, da sich dann die  $\text{SiAl}_{44}$ -Einheiten mit ihren vier  $\text{Al}_{12}$ -Kuboktaedern an die in der Umgebung der Cluster, fcc angeordneten Al-Atome anpassen. Letztendlich hätte man damit eine „feste“ Lösung von  $\text{SiAl}_{44}$ -Clustern in Aluminium. Da diese Cluster allerdings statistisch verteilt vorliegen, ist es auch nicht weiter verwunderlich, dass bis jetzt, soweit bekannt, keine Einkristalle dieser  $\alpha$ -Mischkristallphase erhalten werden konnten. Die besondere Stabilisierung des metalloiden Al-Gerüsts von **22** durch den Si-Atomeinbau wird auch in Abbildung 2.45 deutlich. Die molekulare Modellverbindung  $\text{Si}@\text{Al}_{56}(\text{NH}_2)_{12}$  **23** ist nur um etwa 830 kJ/mol gegenüber den festen Elementen Aluminium und Silicium und den  $\text{Al}(\text{NH}_2)$ -Molekülen destabilisiert, wohingegen beim  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}$ -Cluster die vergleichbare Destabilisierung ca. 1600 kJ/mol beträgt. Diese Stabilisierung eines Si-zentrierten  $\text{SiAl}_{44}$ -Gerüsts in **23** gegenüber einem  $\text{Al}_{38}$ -Gerüst in **5** wird auch mit den auf der Basis experimenteller Strukturdaten berechneten Atomvolumina deutlich. So ist das mittlere Atomvolumen für jedes der 45 Atome im  $\text{SiAl}_{44}$ -Gerüst von **22** um ca. 1% gegenüber den Atomvolumina in **5** geschrumpft:  $29,25 \text{ \AA}^3$  (**5**) vs.  $28,71 \text{ \AA}^3$  (**22**).

Aufgrund bislang experimentell nicht zugänglicher  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren haben wir uns bei der folgenden Bindungsdiskussion allein auf die berechneten Verschiebungswerte gestützt: Für das zentrale Si-Atom in **23** und **6** wurden  $\delta$ -Werte von 0 und  $-455$  ppm ermittelt. Da aus den Populationsanalysen beide Male positive Partialladungen von  $+0,8$  und  $+0,3$  folgten, sollten die in **23** und **6** erheblich voneinander abweichenden Verschiebungswerte nicht auf Ladungseffekte, sondern auf unterschiedliche paramagnetische Abschirmungseffekte zurückzuführen sein.<sup>[57]</sup> Dieser Abschirmungsterm ist umgekehrt proportional zur elektronischen Anregungsenergie und damit zum HOMO-LUMO-Abstand. Somit ergibt sich folgende plausible Interpretation der Si-Verschiebungen: Verbindung **6** ist mit ihrer Jellium-artigen Elektronenstruktur (40 Elektronen) besonders stabil<sup>[6, 130, 135]</sup>. Konsequenterweise resultiert daraus ein großer HOMO-LUMO-Abstand von ungefähr  $1,7$  eV, der folgerichtig zu einer extremen Hochfeldverschiebung des Si-Signals führt. Im Gegensatz dazu ist für **23** mit einem berechneten HOMO-LUMO-Abstand von nur  $0,5$  eV das  $^{29}\text{Si}$ -Signal auf  $0$  ppm tieffeldverschoben. Diese Interpretation wird auch durch die tiefrote Farbe von **6** und das metallisch-schwarze Aussehen von **22** gestützt, insofern befindet man sich bei **22** bereits auf dem Weg zu einem metallischen Zustand. In den  $\alpha$ -Mischkristallen aus Si und Al sollte man somit ein durch den Knight-Shift<sup>[19]</sup> noch weiter entschirmtes  $^{29}\text{Si}$ -Signal erwarten.<sup>32</sup> Diese besondere metalloide Bindungssituation in **22** widerspricht nicht dem Jellium-Modell, für das bereits mit 156 Elektronen ein stabiler Zustand erreicht wäre, wohingegen bei **22** in Übereinstimmung mit dem kleineren HOMO-LUMO-Abstand 160 Valenzelektronen resultieren ( $44 \times 3 + 12 \times 2 + 4$ ).<sup>[136]</sup> Wie bei vielen anderen metalloiden Clustern geben wir deshalb auch **22** und sogar **6** – hier können allerdings auch andere Bindungsmodelle erfolgreich zur Beschreibung herangezogen werden – einer schalenförmigen Beschreibung der Elektronenhülle den Vorzug vor anderen in vielen Varianten bekannten Abzählregeln.<sup>[137, 138]</sup> Eine derartige an Verbindung **22** entwickelte Interpretation ist auch im Einklang mit den äußerst unterschiedlichen berechneten  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Verschiebungen.<sup>33</sup> Somit erscheint bei **22** die Beschreibung als Superatom in besonderem Maße gerechtfertigt, wobei dieses Superatom durch ein zentrales Si-Atom modifiziert oder funktionalisiert wurde.<sup>[139]</sup>

---

<sup>32</sup> Mit derartigen Messungen könnte auch die o. g. Hypothese zur Struktur der Mischphase überprüft werden.

<sup>33</sup> Entsprechend der Bezeichnung in Abb.2.42b, Seite 84) können folgende berechneten Werte zugeordnet werden: Al1:  $-52$  ppm, Al2:  $68$  ppm, Al3, Al3':  $101$  ppm, Al4, Al5:  $-386$  ppm.

## 2.4.3.5 Beschreibung als nanoskalige „Metallkugel“ und deren Funktionalisierung

Verglichen mit den jüngst beschriebenen spektakulären Ergebnissen eines  $\text{Pt}@\text{Pd}_{164-x}$ <sup>[140]</sup> **24**- und eines  $\text{Au}_{102}$ -Clusters<sup>[141-143]</sup> **25** (Abbildung 2.48), stellt **22** sogar die größte strukturell charakterisierte neutrale nanoskalige „Metallkugel“ dar, wenn man nur die „nackten“, nicht durch Liganden gestörten Metallatome betrachtet: Bei **24** gibt es für den inneren  $\text{Pt}@\text{Pd}_{42}$ -Cluster insgesamt 43 „nackte“ Atome und bei **25** nur 39 „nackte“ Au-Atome. In diesen beiden Fällen bilden die Liganden nicht nur eine schützende Außenhülle, sondern auch den Kitt für den Zusammenhalt zwischen inneren und äußeren Pd- bzw. Au-Schalen dieser metalloiden Cluster (siehe Abbildung 2.48).

Die Kristallstruktur von **22** kann bei Berücksichtigung der oben genannten  $\text{Al}_4(\text{SiMe}_3)_4$ -Moleküle dem CsCl-Typ zugeordnet werden. Analog zum Einbau dieser Moleküle ist auch die Einlagerung anderer Spezies denkbar, wie z.B. kleiner  $\text{C}_{60}$ -Moleküle in die Lücken zwischen den großen  $\text{SiAl}_5$ -„Supermetallatomen“ von **22**. Man hätte hier die inverse und modifizierte Situation zu den supraleitenden Fulleriden (z.B.  $\text{K}_3\text{C}_{60}$ )<sup>[144, 145]</sup>, bei denen die kleinen Metallionen (z.B.  $\text{K}^+$ ) in den Lücken des fcc-Gitters der großen strukturbestimmenden  $\text{C}_{60}^{3-}$ -Anionen angeordnet sind.<sup>[146]</sup>

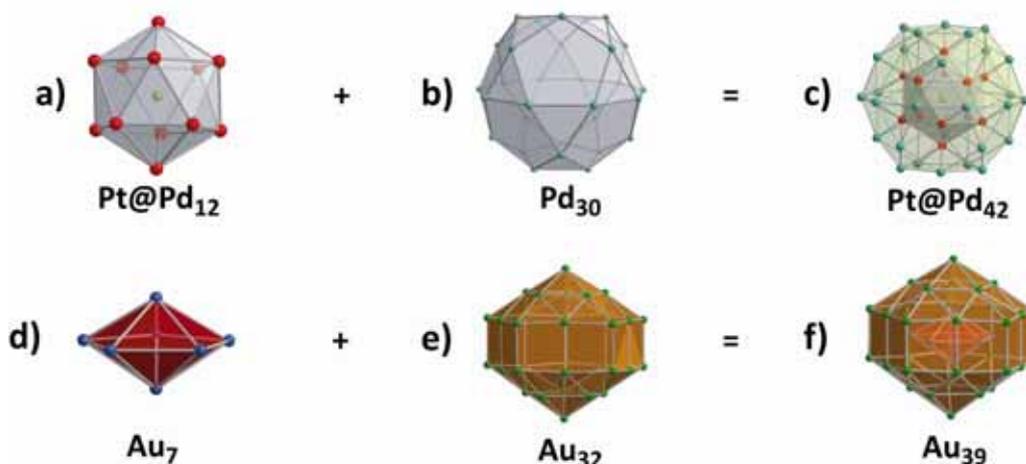


Abbildung 2.48: Schematische Darstellung des schalenförmigen Aufbaus der „nackten“ Metallatome der Clusterverbindungen  $(\mu_{12}\text{-Pt})\text{Pd}_{164-x}\text{Pt}_x(\text{CO})_{72}(\text{PPh}_3)_{20}$  (**24**, a-c) und  $\text{Au}_{102}(\text{p-SC}_6\text{H}_4\text{COOH})_{44}$  (**25**, d-f). Diese Clusterverbindungen besitzen 43 (**24**) bzw. 39 (**25**) „nackten“ Metallatome. Die übrigen Metallatome sind durch Liganden miteinander verbunden:  $\text{Pt}@\text{Pd}_{12}@\text{Pd}_{30}/\text{Pd}_{12}(\text{CO})_{12}/\text{Pd}_{60}/(\text{CO})_{60}/\text{Pd}_{30}/\text{Pd}_{20}/(\text{PPh}_3)_{20}$  (**24**) und  $\text{Au}_7@\text{Au}_{32}/\text{Au}_{63}(\text{p-SC}_6\text{H}_4\text{COOH})_{44}$  (**25**).<sup>[4-7]</sup> Die beschreibende Formel für den schalenförmigen Aufbau von **24**, wurde idealisiert. In Realität ist eine unbekannte Anzahl von Pd-Atomen im Cluster durch Pt-Atome ersetzt.

Nach der erfolgreichen Funktionalisierung solcher Cluster erscheint auch die Möglichkeit einer Substitution von Silicium durch Übergangsmetalle mit besonderem magnetischem Verhalten nicht utopisch. Wie im kristallinen 22 käme man auf diese Weise statt zu einer Struktur aus nanoseparierten kubisch primitiv angeordneten Si-Atomen zu einer definierten Anordnung entsprechender magnetischer Zentren in einer metallischen Matrix (Abbildung 2.49).

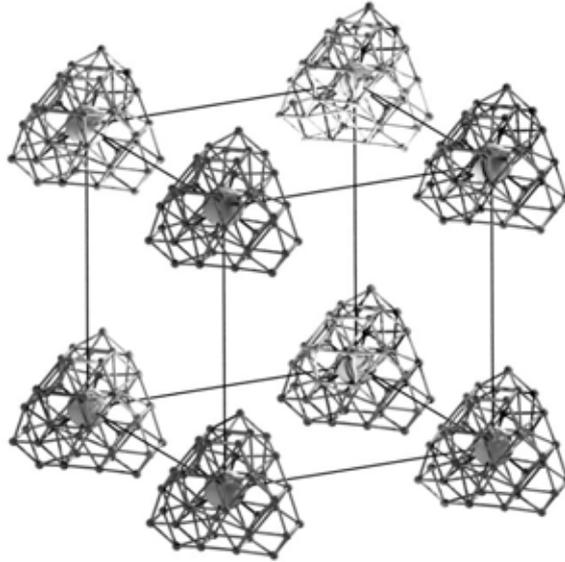


Abbildung 2.49: Kubisch-primitive Anordnung der  $\text{SiAl}_{44}$ -Kerne zur Verdeutlichung der metallischen Matrix, in die magnetische Zentren in Form von Übergangsmetallen eingelagert werden könnten.

Die vorgelegten Ergebnisse zeigen also, dass kleinste „Verunreinigungen“ besonders bei metalloiden Systemen drastische Auswirkungen auf die Struktur nanoskaliger Partikel haben können. Sie sind nur über eine Einkristallstrukturanalyse nachzuweisen; mit beispielsweise STM<sup>34</sup>- oder AFM<sup>35</sup>-Untersuchungen dürfte man solche Feinheiten wohl schwerlich erkennen und man würde 22 unter Umständen als  $\text{Al}_{55}$ -Cluster ansehen. Somit sind die hier vorgestellten Ergebnisse eine Ernüchterung, was sowohl die Darstellung als auch die Interpretation jeglicher nanoskaliger Spezies betrifft. Andererseits ist diese Desillusionierung auch eine große Herausforderung und Chance, da die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass ein einziges zentrales Atom, das nur ein Elektron und ein Proton mehr als die große Zahl

---

<sup>34</sup> Scanning Tunneling Microscope

<sup>35</sup> Atomic Force Microscope

der umgebenden Clusteratome mitbringt, sogar strukturbestimmend und damit auch noch eigenschaftsbestimmend für die nanoskalige Spezies sein kann.

### 2.4.3.6 Charakterisierte Nebenprodukte

Bei der Synthese von **22** konnten zwei dreiwertige Al-haltige Verbindungen als Nebenprodukte isoliert und strukturell charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um  $\text{Cl}_2\text{Al}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)\cdot\text{OEt}_2$  **26** und  $[\text{ClAl}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)(\text{OEt})]_2$  **27**. Diese Molekülstrukturen sind in Abbildung 2.50 dargestellt. Beide Verbindungen sind typische Vertreter der bei der Darstellung metalloider Clusterverbindungen auftretender Nebenprodukte, da die in den Lösungen vorliegenden dreiwertigen Aluminiumhalogenide schneller als die subvalenten Halogenide substituiert werden. Verbindung **27** zeigt außerdem, dass während der Reaktion eine unerwünschte Etherspaltung erfolgt ist, die bei der Synthese von metalloiden Clustern nicht selten zu derartigen Nebenprodukten führt.<sup>[147]</sup>

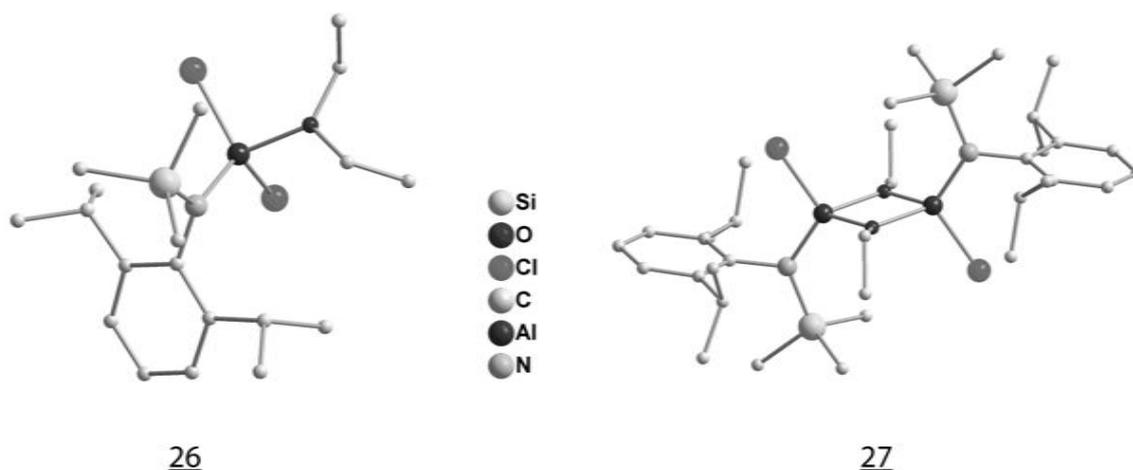


Abbildung 2.50: Molekülstrukturen von **26** und **27** im Kristall.

### 2.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Wesentlichen die Struktur und Stabilität von metalloiden Clusterverbindungen des Aluminiums in Abhängigkeit der stabilisierenden Ligandsysteme genauer untersucht. So konnten im Bereich der Cp-Derivate die bevorzugte Bildung und besondere Stabilität bezüglich der Disproportionierung von metalloiden Clustersystemen des Aluminiums mit Cp\* als stabilisierendem Rest im Vergleich zu Cp<sup>4Me</sup> und Cp erklärt werden. Mit Verbindung **10** konnte die zweite tetramere Al<sub>4</sub>-Verbindung, die ausschließlich substituierte Cp-Liganden als stabilisierende Reste enthält, strukturell charakterisiert werden.

Durch Untersuchungen zum Gleichgewicht zwischen monomerem AlR und tetramerem Al<sub>4</sub>R<sub>4</sub> (R = Cp, Cp<sup>4Me</sup>, Cp\*) und der Neigung dieser Spezies in festes Aluminiummetall und AlR<sub>3</sub> zu disproportionieren, konnte die Sonderstellung erklärt werden, die Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> bezüglich der Disproportionierung und der Reaktivität im Vergleich zu Al<sub>4</sub>(Cp<sup>4Me</sup>)<sub>4</sub> und Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub> einnimmt. Durch diese Untersuchungen wird auch erstmals die klassische Synthesemöglichkeit von Al<sub>4</sub>Cp\*<sub>4</sub> als einzigem Cp-Derivat im Bereich der Al(I)-Verbindungen verständlich.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit konnte das Aluminocenium-Kation, dessen Struktur lange Zeit nur in Lösung bekannt war, mit Hilfe eines schwach koordinierenden Anions kristallisiert und dessen Struktur im Festkörper bestimmt werden. Seine besonders große Aktivität bezüglich der Polymerisation von Isobuten wurde experimentell und durch quantenchemische Rechnungen mit anderen Derivaten des Aluminocenium-Kations untersucht und anschließend verglichen.

Durch die leichte Modifizierung eines N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Liganden und eine drastische Änderung der Reaktionsbedingungen bei der Clustersynthese konnten neuartige Si-zentrierte metalloide Clusterverbindungen dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Durch den Einbau von nur einem Fremdatom zeigt sich eindrucksvoll die dramatische Auswirkung auf die Struktur metalloider Al-Clusterspezies. So zeigen diese Clusterverbindungen Struktur motive, die den Legierungen des Aluminiums ähnlicher sind als dem reinen Metall selbst. Es wurden Vergleiche mit einer Fe<sub>3</sub>Al-Legierung und Si-Al-Legierungen gezogen. Dabei kann der Cluster Si@Al<sub>56</sub>[N(Dipp)SiMe<sub>3</sub>]<sub>12</sub> **22** als molekulares Modell einer Si-armen Al-Si-Legierung verstanden werden. Desweiteren handelt es sich bei dieser Verbindung um den größten neutralen bisher strukturell charakterisierten metalloiden Aluminiumcluster, dessen Kern

sogar als größte, strukturell charakterisierte, neutrale nanoskalige „Metallkugel“ überhaupt bezeichnet werden kann.

Im Zuge der Synthese dieser Si-zentrierten Clusterverbindungen des Aluminiums konnte auch die bis heute nicht genau verstandene Struktur des ersten Clusters dieser Art, dem  $\text{Si@Al}_{14}\text{Cp}^*_6$  genauer beschrieben und dessen Orientierung im Kristall besser verstanden werden.

Nach der erfolgreichen Funktionalisierung solcher Cluster erscheint auch die Möglichkeit einer Substitution von Silicium durch Übergangsmetalle mit besonderem magnetischem Verhalten nicht utopisch. Wie im kristallinen  $\text{Si@Al}_{56}[\text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3]_{12}$  **22** käme man auf diese Weise statt zu einer Struktur aus nanoseparierten kubisch primitiv angeordneten Si-Atomen zu einer definierten Anordnung entsprechender magnetischer Zentren in einer metallischen Matrix.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten metalloiden Aluminiumclusterverbindungen konnte somit eindrucksvoll eine Verbindung zwischen der Molekül- und Festkörperchemie aufgezeigt werden. Das Bindeglied sind eben diese metalloiden Clusterverbindungen, die ausgehend von metastabilen molekularen Verbindungen – z.B. bei der Disproportionierung von  $\text{Al}^{\text{I}}$ -Halogeniden – Momentaufnahmen auf dem Weg der Bildung des Metalls darstellen und die sich folgerichtig hinsichtlich der Topologie der Metallatome der Struktur der Metalle annähern.

## 3. Experimentelles

### 3.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeitsschritte wurden unter Verwendung der Schlenktechnik unter Vakuum ( $p = 10^{-3}$  mbar) oder Schutzgasbedingungen durchgeführt. Als Inertgas wurde Stickstoff verwendet, der in mehreren Schritten gereinigt wurde. Spuren von Sauerstoff wurden durch Überleiten über einen Kupfer-Katalysator (bei BTS-Katalysator, 140 °C) entfernt. Um Spuren von Wasser zu beseitigen, wurden Phosphorpentoxid (auf Bimsstein) und Kaliumhydroxid sowie konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Alle verwendeten Glasgefäße und Apparaturen wurden bei 120 °C getrocknet und vor ihrer Verwendung im Ölpumpenvakuum ( $p = 10^{-3}$  mbar) ausgeheizt und mit Stickstoff gefüllt.

Das Einwiegen und Umfüllen fester Edukte erfolgte in Glove-Boxen der Firma Braun (MBraun MB120 G/ und 150 B/G) unter Inertgas (Argon 4.8).

Lösungsmittel und flüssige Edukte wurden mit Hilfe von Kanülen aus Edelstahl bzw. Teflon unter Stickstoffüberdruck umgepresst.

Die Filtration der Reaktionslösungen wurde ebenfalls unter Verwendung von Edelstahl/Teflonkanülen, an deren Ende Filterpapier mit Teflonband fixiert wurde, durchgeführt.

### 3.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden stoffspezifisch von Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit, anschließend destilliert, entgast und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Die deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und über Molekularsieb getrocknet.

#### 3.3 Ausgangsverbindungen

Al-Band, Acetaldehyd,  $n\text{BuLi}$ ,  $n\text{Bu}_2\text{Mg}$ , Dicyclopentadien, Diethylketon, Iodmethan,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ , Diisopropylanilin, Kaliumhydroxid, Mg-Späne,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $p\text{-TolSO}_3\text{H}$  wurden wie im Handel erworben eingesetzt und je nach Bedarf stoffspezifisch zur Reinigung gewaschen, umkristallisiert, getrocknet oder destilliert.

*Protonierter Ether* wurde von Dr. A. Reisinger und Dr. G. Steinfeld synthetisiert.<sup>[106]</sup>

*Cyclopentadien* wurde durch Cracken von Dicyclopentadien bei 170 °C hergestellt.

*Pentamethylcyclopentadien* wurde in einer dreistufigen Synthese aus Acetaldehyd, Diethylketon und Methylchlorid präpariert.<sup>[148, 149]</sup>

*1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadien* wurde aus Acetaldehyd, Diethylketon und  $\text{LiAlH}_4$  nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[148-150]</sup>

*Tetraisopropylcyclopentadienyl-Natrium* stand als Ausgangsverbindung zur Verfügung.

*Magnesocen*, *Octamethylmagnesocen* und *Dekamethylmagnesocen* wurden aus Dibutylmagnesium und Cyclopentadien bzw. Tetra- und Pentamethylcyclopentadien nach Literaturvorschrift dargestellt.<sup>[151, 152]</sup>

*AlCp<sub>3</sub>* wurde aus Magnesocen und  $\text{AlCl}_3$  nach Literaturvorschrift synthetisiert.<sup>[68]</sup>

*Li(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NSiMe<sub>3</sub>)* wurde aus Diisopropylanilin,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $n\text{BuLi}$  nach Literaturvorschrift dargestellt.<sup>[153]</sup>

*AlCl·Et<sub>2</sub>O*, *AlBr·Et<sub>2</sub>O* und *AlBr·THF* wurden mit Hilfe der Kokondensationstechnik (vgl. Kap. 1.5) dargestellt.

*Titrimetrische Bestimmung des Al-Gehaltes:* 2 mL der Probelösung werden in einem 100 mL-Becherglas mit 20 mL dest. Wasser, 10 mL einer 0,1 M EDTA und 10 mL einer 1 M  $\text{HNO}_3$  vermischt. Dazu wird eine Spatelspitze NaAc gegeben (pH 6); man kocht kurz auf und fügt abschließend ein wenig Xylenorange-Indikator hinzu. Zur Gehaltsbestimmung wird mit einer 0,1 M  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung zurücktitriert. Die Farbe der Lösung wechselt am Äquivalenzpunkt von gelb-orange nach rot-pink (je nach Indikatorkonzentration).

*Argentometrische Bestimmung des Halogenid-Gehaltes:* 1 mL Probelösung wird in einem 50 mL-Becherglas vorgelegt, mit 20 mL dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und mit etwa 1 mL einer 1 M  $\text{HNO}_3$  auf pH 2 eingestellt. Die Vorlage wird mit einer 0,1 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung potentiometrisch titriert.

#### 3.4 Spektroskopische Untersuchungen

##### NMR-Spektroskopie in Lösung

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an Lösungen, die im Ölpumpenvakuum in NMR-Röhrchen (Glas,  $\phi = 5$  mm) abgeschmolzen wurden, durchgeführt.

NMR-Spektrometer: BRUKER AMX 300  
BRUKER AVANCE 400

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen wurden an internen Lösungsmittelsignalen kalibriert:

$^1\text{H}$ :  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  ( $\delta = 7,16$  ppm).

$^{13}\text{C}$ :  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta = 128,8$  ppm).

Andere Resonanzen wurden auf externe Standards bezogen:

$^{27}\text{Al}$ :  $0.5$  M  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $\delta = 0$ ).

$^{29}\text{Si}$ :  $\text{SiMe}_4$  ( $\delta = 0$ ).

$^{19}\text{F}$ :  $\text{Cl}_3\text{CF}$  ( $\delta = 0$  ppm).

Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und erhalten ein positives Vorzeichen, wenn das Signal der fraglichen Verbindung bei tieferer Feldstärke detektiert wird als das des Standards. Kopplungskonstanten sind als Absolutwerte angegeben.

Die Messungen wurden von Dr. E. Matern und Frau S. Berberich durchgeführt.

##### EPR-Messungen

Zur Messung von EPR-Spektren im Festkörper wurden die Proben im Ölpumpenvakuum in Suprasil-Quarz-Röhrchen eingeschmolzen (SQS,  $\phi$  3 mm).

EPR-Spektrometer: BRUKER EMXplus  
Software: BRUKER WINEPR

Die Messungen wurden von Dipl.-Chem. I. Kuzu durchgeführt.

#### EDX-Messungen

|                              |                                   |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Rasterelektronenmikroskop:   | ZEISS Supra™ 40 VP                |
| Röntgenfluoreszenzmessungen: | EDAX PV7715/89ME (Detecting unit) |
| Software:                    | AMETEK GmbH, Genesis 4.52         |

Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dipl.-Chem. S. Diewald vorgenommen.

#### SQUID-Messungen

|                     |   |
|---------------------|---|
| SQUID-Magnetometer: | Quantum Design,<br>Magnetic Properties Measurement System |
|---------------------|---|

Die Messungen wurden am Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe (TH) von Frau Dr. G. Fischer durchgeführt.

#### **Isobuten-Polymerisation**

Die Polymerisations-Experimente wurden in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. I. Krossing (Universität Freiburg) und Prof. Dr. R. Mülhaupt (Freiburger Materialforschungszentrum, Universität Freiburg) durchgeführt.

### 3.5 Darstellung der beschriebenen Verbindungen

#### 3.5.1 Darstellung von $[\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}\cdot 6\text{C}_6\text{H}_6]$ (**5**)

In einem 100-mL-Kolben werden bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  2,92 g (10 mmol) von in 30 mL *n*-Heptan gelöstem  $\text{MgCp}^*_{12}$  (10 mmol) mit  $\text{AlBr}_3$ , gelöst in einer Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung (3:1, 0.31 M), deren Donorkomponente bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  sechs Stunden lang im Vakuum entfernt wurde, versetzt und bei dieser Temperatur 24 h lang gehalten.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man eine dunkelrote Lösung, die  $\text{Al}_4\text{Cp}^*_4$  **1**, die Grignardverbindung  $[\text{Cp}^*\text{MgBr}\cdot\text{Et}_2\text{O}]_2$  und  $\text{AlBr}_3$  enthält. Durch mehrfaches Aufkonzentrieren und Kühlen bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  können **1** und die Grignardverbindung abgetrennt werden. Anschließend wird die Toluol/Heptan-Lösung bis zur Trockene eingeeengt, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und mit Benzol extrahiert. Nach wenigen Tagen wachsen bei Raumtemperatur schwarze Kristalle von **5**.

#### Ausbeute

84 mg ( 0,24  $\mu\text{mol}$ ).

#### NMR-Daten

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1,97$  ppm (s, 180 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 10,7$  ( $\text{Me}_5\text{C}_5$ ), 111,0 ( $\text{Me}_8\text{C}_5$ ) ppm.

$^{27}\text{Al}$ -NMR (104 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -273$  ppm ( $\text{Al}_8$ ).

#### 3.5.2 Reaktion von $\text{AlBr}\cdot\text{D}$ ( $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$ ) mit $\text{NaCp}^{4i}$

In einem 100-mL-Kolben werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  2,92 g (5 mmol) von in 20 mL *Toluol* suspendiertem  $\text{NaCp}^{4i}$  mit  $\text{AlBr}_3$ , gelöst in einer Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung (3:1, 0.31 M), deren Donorkomponente bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  sechs Stunden lang im Vakuum entfernt wurde, versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und bei dieser Temperatur 24h lang gehalten.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man eine dunkelrote Lösung, die anschließend auf ca. die Hälfte eingeeengt wird. Dabei ausfallendes  $\text{NaBr}$  wird durch Filtration entfernt. Eine  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt die Anwesenheit von  $\text{AlCp}^{4i}$  und einer unbekanntem Clusterverbindung an. Kristalle konnten trotz weiterem Einengen und

Extrahierens mit mehreren Lösungsmitteln (Pentan, 1,2-Difluorbenzol, n-Heptan) nicht erhalten werden.

#### NMR-Daten

$^{27}\text{Al}$ -NMR (104 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -159$  ppm ( $\text{AlCp}^{4i}$ ),  $-297$  ppm.

#### **3.5.3 Darstellung von $\text{Al}_4\text{Cp}_4$ (**9**)**

**9** wird durch die Reaktion von in 20 mL Toluol gelöstem  $\text{MgCp}_2$  (309 mg, 2 mmol) mit  $\text{AlCl}_3$  (1.8 mmol), gelöst in einer Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung (3:1) synthetisiert. Die Edukte wurden bei  $-78$  °C miteinander vereinigt und innerhalb einer Stunde unter Rühren auf  $-70$  °C gebracht. Dabei färbt sich die Lösung dunkelbraun. Nach mehrtägiger Lagerung bei  $-78$  °C wird die Lösung bei  $-78$  °C filtriert um entstandenen Niederschlag zu entfernen. Eine  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt die Anwesenheit von  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  in Lösung an. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten bisher nicht isoliert werden.

#### NMR-Daten:

$^{27}\text{Al}$ -NMR (104 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -107$  ppm .

#### **3.5.4 Reaktion von $\text{Al}_4\text{Cp}_4$ mit $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{COT})$**

10 mL einer Lösung, die  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  enthält ( $c = 0,2$  mol/L,  $m(\text{Al}_4\text{Cp}_4) = 739$  mg) werden bei  $-78$  °C mit 334 mg (2 mmol)  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , gelöst in 10 mL Toluol, versetzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf  $-60$  °C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Nachfolgend wird die Lösung innerhalb mehrerer Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei tritt schon knapp oberhalb von  $-60$  °C eine Entfärbung der Lösung von dunkelbraun nach hellgelb unter Abscheidung von metallischem Aluminium ein.

#### NMR-Daten:

$^{27}\text{Al}$  NMR (104 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 83$  ppm .

#### **3.5.5 Reaktion von $\text{Al}_4\text{Cp}_4$ mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$**

10 mL einer Lösung, die  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$  enthält ( $c = 0,2$  mol/L,  $m(\text{Al}_4\text{Cp}_4) = 739$  mg) werden bei  $-78$  °C mit 596 mg (2 mmol)  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{COT})$ , gelöst in 10 mL Toluol, versetzt und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam auf  $-60$  °C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Nachfolgend wird die Lösung innerhalb mehrerer Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei tritt schon knapp oberhalb von  $-60$  °C eine Aufhellung der Lösung von dunkelbraun nach hellgrün unter Abscheidung von metallischem Aluminium ein.

#### NMR-Daten:

$^{27}\text{Al}$ -NMR (104 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 83$  ppm .

#### **3.5.6 Darstellung von $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$ (**10**)**

**10** wird durch die Reaktion von in 10 mL Toluol gelöstem  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  (800 mg, 3 mmol) mit  $\text{AlBr}_3$  (2.7 mmol), gelöst in einer Toluol/THF-Mischung (3:1, 0,28 M), synthetisiert. Die Edukte werden bei  $-78$  °C miteinander vereinigt und innerhalb mehrerer Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit n-Heptan aufgenommen. Der n-Heptan-Extrakt wird nun mehrere Tage bei  $-25$  °C gelagert. Durch wiederholtes Einengen kristallisiert zunächst **11**. Nach vollständigem Entfernen des Nebenproduktes, können bei  $-25$  °C blasgelbe Kristalle von **10**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, isoliert werden.

#### Ausbeute:

76 mg ( $1,33 \times 10^{-4}$  mmol), 19 %.

#### NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz),  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 5,33$  (s, 4H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ), 1,99 (s, 24H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}$ ), 1,85 (s, 24H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11,84$  ( $\text{CH}_3$ ), 13,69 ( $\text{CH}_3$ ), 110,21 ( $\text{C}_5\text{H}$ ), 115,08 ( $\text{C}_5\text{CH}_3$ ), 117,35 ( $\text{C}_5\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$  (104 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -82$  ppm .

#### **3.5.7 Reaktion von $\text{AlX}\cdot\text{D}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$ ) mit $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$**

In einem 100-mL-Kolben werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  1,33 g (5 mmol) von in 10 mL *n*-Heptan suspendiertem  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  mit  $\text{AlBr}$ , gelöst in einer Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Mischung (3:1, 0,31 M), deren Donorkomponente bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  sechs Stunden lang im Vakuum entfernt wurde, versetzt. Anschließend wird auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und diese Temperatur 24 h lang gehalten.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhält man eine rotbraune Lösung, die anschließend auf ca. die Hälfte eingeeengt wird. Die dabei ausfallende Grignardverbindung **11** sowie anfallende Kristalle von **10** werden in mehreren Filtrationsschritten entfernt. Die Lösung wird anschließend bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert.

Die Reaktion wurde mit  $\text{AlBr}$ -Lösungen in Toluol/THF (Verhältnis 3:1) und  $\text{AlCl}$ -Lösungen in Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  wiederholt. Extrakte wurden mit mehreren Lösungsmitteln (Pentan, 1,2-Difluorbenzol, *n*-Heptan) gewonnen und bei verschiedenen Temperaturen gelagert ( $-78\text{ }^\circ$ ,  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Bei  $^{27}\text{Al-NMR}$ -spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur werden für alle Reaktionslösungen dieselben Signale beobachtet.

#### NMR-Daten

$^{27}\text{Al-NMR}$  (104 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -82$  ppm ( $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$ ),  $-243$  ppm.

#### 3.5.8 Darstellung von $[\text{Cp}^{4\text{Me}}\text{MgBr}\cdot\text{THF}]_2$ (**11**)

**11** wird durch die Reaktion von in 10 mL Toluol gelöstem  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2$  (800 mg, 3 mmol) mit  $\text{AlBr}$  (2.7 mmol), gelöst in einer Toluol/THF-Mischung (3:1, 0,28 M), synthetisiert. Die Edukte werden bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  miteinander vereinigt und innerhalb mehrerer Stunden unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit n-Heptan aufgenommen. Der n-Heptan-Extrakt wird nun mehrere Tage bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Durch wiederholtes Einengen kristallisiert **11** in Form farbloser Plättchen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

#### Ausbeute:

410 mg ( $6,9 \times 10^{-4}$  mmol), 23%.

#### NMR-Daten:

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz),  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 5,72$  (s, 4H,  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}$ ),  $3,65$  (b, 8H,  $\text{CH}_2$ ),  $2,27$  (s, 24H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}$ ),  $2,16$  (s, 24H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{H}$ ),  $1,27$  (t, 8H,  $J = 6,4\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 12,28$  ( $\text{CH}_3$ ),  $14,41$  ( $\text{CH}_3$ ),  $25,88$  ( $\text{CH}_2$ ),  $70,50$  ( $\text{CH}_2$ ),  $103,62$  ( $\text{C}_5\text{H}$ ),  $111,89$  ( $\text{C}_5\text{CH}_3$ ),  $112,85$  ( $\text{C}_5\text{CH}_3$ ) ppm.

#### 3.5.9 Reaktion von $\text{H}_2$ mit $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$

In einem Schlenkkolben werden 12 mg  $\text{Al}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_4$  in 3 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Anschließend werden 0,7 mL in ein NMR-Rohr überführt (a). Anschließend wird unter Rühren  $\text{H}_2$  ( $p(\text{H}_2) = 2\text{ bar}$ ) eingeleitet, der Kolben fest verschlossen und 4 Tage unter Rühren gelagert. Dabei ist eine leichte Aufhellung der gelben Reaktionslösung zu erkennen. Nach 4 Tagen werden wiederum 0,7 mL der Reaktionslösung in ein NMR-Rohr überführt (b).

#### NMR-Daten

a) ohne  $\text{H}_2$

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz),  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 1.86$  ( $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_4$ ),  $1.99$  ( $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_4$ ),  $5.35$  ( $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_4$ ) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$  (104 MHz),  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = -81.9$  ppm.

b) mit H<sub>2</sub>

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δ = 1,86 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 1,99 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 5,35 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) ppm.

<sup>27</sup>Al-NMR (104 MHz), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δ = -33,9, -82 ppm.

Zur Kontrolle wurde die Lösung (a) nach 24 Stunden nochmals gemessen. In dieser Zeit ist die Verbindung Al<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)<sub>4</sub> bereits disproportioniert (erkennbar an Al-Grieß im NMR-Rohr).

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δ = 1,89 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 1,99 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 1,94 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 2,03 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 4,66 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 4,87 (C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) ppm.

<sup>27</sup>Al-NMR (104 MHz), C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δ = 65 ppm.

#### 3.5.10 Darstellung von [AlCp<sub>2</sub>][Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] (**16a**)

2.14 g (2 mmol) [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub>] werden in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und anschließend unter Rühren bei -78 °C mit 445 mg (2mmol) AlCp<sub>3</sub>, gelöst in 5 mL Toluol, versetzt. Dabei tritt eine leichte Gelbfärbung der Reaktionslösung ein. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung eine Stunde bei -78 °C rühren und erwärmt anschließend auf -30 °C. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der Rückstand mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die Lösung bei -28 °C gelagert. Nach mehreren Tagen erhält man farblose Kristalle von **16a**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da es nur wenige Kristalle vorhanden waren.

#### NMR-Daten

<sup>1</sup>H-NMR (400MHz, -30 °C), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Es konnten ausschließlich Signale von Verbindung **18** detektiert werden.

<sup>13</sup>C-NMR (100MHz, -30 °C), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: δ = 13,92 (s) ppm, 70,54 (s) ppm, 114,3 (s) ppm, 121,54 (q, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 291,5 Hz) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (376 MHz, -30 °C), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: δ = -75,47 (s) ppm.

<sup>27</sup>Al-NMR (104 MHz, -30 °C), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: δ = 35 (s) ppm.

**3.5.11 Darstellung von  $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$  (**18a**)**

2,14 g (2 mmol)  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$  werden in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und anschließend unter Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 445 mg (2 mmol)  $\text{AlCp}_3$ , gelöst in 5 mL Toluol, versetzt. Dabei tritt eine leichte Gelbfärbung der Reaktionslösung ein. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung eine Stunde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  rühren und erwärmt anschließend auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der Rückstand mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und die Lösung bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach mehreren Tagen kristallisiert **18a** in Form farbloser Plättchen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute :

1,249 g (0,99 mmol), 41 %.

NMR-Daten:

$^1\text{H}$ -NMR (400MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 1,47$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,1\text{Hz}$ , 12 H) ppm, 4,13 (q,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,1\text{ Hz}$ , 8 H) ppm, 6,17 (s, 10 H) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (100MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 13,92$  (s) ppm, 70,54 (s) ppm, 114,3 (s) ppm 121,54 (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 291,5\text{ Hz}$ ) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (376 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = -75,47$  (s) ppm.

$^{27}\text{Al}$ -NMR (104 MHz,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 35$  (s) ppm.

**3.5.12 Darstellung von  $\text{Si}@\text{Al}_{14}(2,6\text{-}^1\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)_6$  (**8**)**

**8** wird durch die Umsetzung einer Suspension von 667 mg (2,5 mmol)  $\text{Li}[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  in 10 mL Heptan mit  $\text{AlCl}_3$  (2,25 mmol) in einer Lösung von Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  (3:1, 0.32 M) synthetisiert. Nachdem die  $\text{AlCl}_3$ -Lösung zunächst für 30 min bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  vorbehandelt wurde, werden beide Reaktionspartner bei  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  miteinander vereinigt. Nun lässt man die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Dabei erhält man eine dunkelbraune Lösung. Nach vierstündigem Erwärmen auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  und anschließendem Erhitzen für eine Stunde auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  lässt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, engt ein und filtriert die nun tiefbraune Lösung von entstandenem  $\text{LiCl}$  ab. Nun wird die Lösung für 14 Tage bei  $+60\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Dabei bildet sich weiteres  $\text{LiCl}$ , das

abfiltriert wird. Nach 4 Tagen Lagerung bei 120 °C bilden sich wenige dunkelrote, quaderförmige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

#### **3.5.13 Darstellung von $\text{Si@Al}_56(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)_{12}$ (**22**)**

**22** wird durch die Umsetzung einer Suspension von  $\text{Li}[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  (1,25 g, 5 mmol) in 10 mL Toluol mit  $\text{AlCl}_3$  (4,5 mmol, 0,27 M) in einer Lösung von Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  (3:1) synthetisiert. Nachdem die  $\text{AlCl}_3$ -Lösung zunächst für 30 min bei 60 °C vorbehandelt wurde, werden beide Reaktionspartner bei Raumtemperatur miteinander vereinigt. Dabei tritt eine tiefe Braunfärbung der Lösung ein. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in mehreren Schritten bis auf 80 °C erwärmt. Dabei fällt  $\text{LiCl}$  aus, das nach Abkühlen auf Raumtemperatur und wiederholtem Einengen abgetrennt werden kann. Anschließend wird die Lösung auf 120 °C erwärmt und 7 Tage bei eben dieser Temperatur aufbewahrt. Nachdem zunächst die Nebenprodukte **26**, und **27** auskristallisieren und entfernt wurden, bilden sich bei 120 °C schwarze würfelförmige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Synthese kann auch mit direktem Erhitzen auf 120 °C variiert werden. Außerdem können Kristalle aus Heptan-, und Pentan-Extrakten erhalten werden. Da **22** in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, konnten keine NMR-Spektren in Lösung aufgenommen werden.

#### Ausbeute

Ca. 12 mg ( $2,1 \times 10^{-3}$  mmol). Eine Angabe in Prozent erscheint wenig sinnvoll, da während der Reaktion außerdem elementares Aluminium entstanden ist.

#### 3.5.14 Darstellung von $\text{Si@Al}_5\text{6}(\text{2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)_{12}\cdot\text{Al}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_4$ (**22a**)

**22a** wird durch die Umsetzung einer Suspension von  $\text{Li}[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  (1,25 g 5 mmol) in 10 mL Toluol mit  $\text{AlCl}_3$  (4,5 mmol 0,27 M) in einer Lösung von Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  (3:1) synthetisiert. Nachdem die  $\text{AlCl}_3$ -Lösung zunächst für 30 min bei 60 °C vorbehandelt wurde, werden beide Reaktionspartner bei Raumtemperatur miteinander vereinigt. Dabei tritt eine tiefe Braunfärbung der Lösung ein. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in mehreren Schritten bis auf 80 °C erwärmt. Dabei fällt  $\text{LiCl}$  aus, das nach Abkühlen auf Raumtemperatur und wiederholtem Einengen abgetrennt werden kann. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Aufnahme des Rückstandes mit n-Heptan wird die Lösung auf 120 °C erwärmt und 7 Tage bei eben dieser Temperatur aufbewahrt. Nachdem zunächst die Nebenprodukte **26**, und **27** auskristallisieren und entfernt wurden, bilden sich bei 120 °C schwarze würfelförmige Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. **22a** kristallisiert auch aus  $d_6$ -Benzol-Lösungen. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da nur wenige Kristalle vorhanden waren. Da **22a** in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, konnten keine NMR-Spektren in Lösung aufgenommen werden. Die Lösung in  $d_6$ -Benzol, aus der die Kristalle erhalten wurden, zeigt im  $^{27}\text{Al}$ -NMR keine Signale.

#### 3.5.15 Darstellung von $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)\cdot\text{OEt}_2$ (**26**)

**26** wird durch die Umsetzung einer Suspension von  $\text{Li}[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  (1,25 g, 5 mmol) in 10 mL Toluol mit  $\text{AlCl}_3$  (4,5 mmol 0,27 M, in einer Lösung von Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  (3:1) synthetisiert. Nachdem die  $\text{AlCl}_3$ -Lösung zunächst für 30 min bei 60 °C vorbehandelt wurde, werden beide Reaktionspartner bei Raumtemperatur miteinander vereinigt. Dabei tritt eine tiefe Braunfärbung der Lösung ein. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in mehreren Schritten bis auf 80 °C erwärmt. Dabei fällt  $\text{LiCl}$  aus, das nach Abkühlen auf Raumtemperatur und wiederholtem Einengen abgetrennt werden kann. Anschließend wird die Lösung auf 120 °C erwärmt und 7 Tage bei eben dieser Temperatur aufbewahrt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich farblose Kristalle von **26** die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

#### 3.5.16 Darstellung von $[\text{ClAl}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)(\text{OEt})_2]$ (**27**)

**27** wird durch die Umsetzung einer Suspension von  $\text{Li}[2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]$  (1,25 g, 5 mmol) in 15 mL Toluol mit  $\text{AlCl}_3$  (4,5 mmol, 0,27 M) in einer Lösung von Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  (3:1) synthetisiert. Nachdem die  $\text{AlCl}_3$ -Lösung zunächst für 30 min bei 60 °C vorbehandelt wurde, werden beide Reaktionspartner bei Raumtemperatur miteinander vereinigt. Dabei tritt eine tiefe Braunfärbung der Lösung ein. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung in mehreren Schritten bis auf 80 °C erwärmt. Dabei fällt  $\text{LiCl}$  aus, das nach Abkühlen auf Raumtemperatur und wiederholtem Einengen abgetrennt werden kann. Anschließend wird die Lösung auf 120 °C erwärmt und 7 Tage bei eben dieser Temperatur aufbewahrt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich farblose Kristalle von **27**, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

#### 3.6 Quantenchemische Methoden

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt.<sup>[109-111, 154-157]</sup> Für alle chemischen Elemente wurde das RI-DFT-Modul (BP86 Funktional, Basissatz auf SV(P)-Niveau) verwendet.

Die Schwingungsfrequenzen wurden mit AOFORCE auf BP86/SV(P) Niveau berechnet, um die erhaltenen Minima zu überprüfen.

Die NMR-Verschiebungen wurden mit dem MPSHIFT-Modul berechnet.

Auf Basis der berechneten Frequenzen wurden die temperaturkorrigierten Enthalpien und Gibbs-Energien mit dem in dem Programmpaket Turbomole implementierten FREEH-Modul berechnet.

Die molekularen Volumina wurden mit Gaussian03 auf SCF-Niveau mit 3-21G\*-Basissätzen berechnet.<sup>[158]</sup> Dazu wurden Einzelpunktrechnungen basierend auf experimentellen Strukturdaten unter Anwendung des „ICPM solvation model“ durchgeführt.

Die Energien in Lösung wurden mit dem in TUROBMOLE implementierten COSMO-Modul berechnet.

Die quantenchemischen Rechnungen in Kap. 2.4.2.2 wurden von Dr. J. Hartig durchgeführt.

#### Berechnung von Gitterenergien

Die Gibbs-Gitterenergien für den Born-Haber-Fajans-Zyklus wurden mit Hilfe der auf dem molekularen Volumen basierenden, modifizierten Kapustinskii-Gleichung nach Jenkins und Glasser berechnet.<sup>[113, 115-118, 159]</sup>:

$$U_{pot} = z_+z_- \left( \frac{\alpha}{V_m^{1/3}} + \beta \right)$$

$$\alpha = 117.3 \text{ kJ nm mol}^{-1}; \beta = 51.9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Auf ähnliche Weise wurde die Entropie nach Jenkins und Glasser berechnet<sup>[114]</sup>:

$$S = kV_m + c$$

$$K = 1360 \text{ J (nm}^3 \text{ K mol)}^{-1}; c = 15 \text{ J (K mol)}^{-1}$$

Da es sich bei den berechneten Werten für S um absolute Entropien handelt, müssen die Entropiewerte für die gasförmigen Verbindungen subtrahiert werden:

$$dS = S_{\text{Gas}} - S_{\text{Latt}}$$

Im letzten Schritt wird die Gibbs Gitterenergie nach thermodynamischen Standard-Gleichungen berechnet:

$$dG = dH - TdS = U_{\text{pot}} + 2RT - TdS$$

#### 3.7 Röntgenografische Kristallstrukturbestimmungen

##### 3.7.1 Allgemeines

Die röntgenografische Strukturbestimmung wurde an ausgesuchten Einkristallen durchgeführt. Die verwendeten Einkristalle wurden unter Schutzgas (Argon 4.8) in eine mit Mineralöl gefüllte Petrischale überführt. Anschließend wurden die Kristalle unter einem Mikroskop (Olympus Binokular mit Polarisationsvorrichtung) präpariert.

Die so präparierten Kristalle wurden daraufhin auf das Ende eines Glasfadens, der sich auf der Spitze eines Goniometerkopfes befindet, befestigt und sofort in den zur Kühlung verwendeten kalten Stickstoffstrom gebracht. Im kühlen Stickstoffstrom erstarrt das Mineralöl glasartig, wodurch der Kristall fixiert und vor atmosphärischen Einflüssen geschützt wird.

Zur Messung standen zwei Geräte der Firma STOE (IPDS I und II) sowie ein Bruker SMART Apex-Gerät zur Verfügung, die durch Kühlvorrichtung der Firma OXFORD CRYOSYSTEMS Messtemperaturen von bis zu 100 K ermöglichen und mit monochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  ) arbeiten. Am Anschluss an die Messung konnten die Kristalle mit Hilfe einer CCD-Kamera vermessen und die so bestimmte Kristallgeometrie direkt für die numerische Absorptionskorrektur verwendet werden.

#### Verwendete Gerätesoftware

##### Datensammlung/

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Absorptionskorrektur:   | BRUKER SMART-NT 5.6/ BRUKER SADABS<br>STOE X-AREA, Version 1.19/STOE X-RED                                 |
| Strukturlösung:         | SHELXL 97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen)   |
| Strukturverfeinerung:   | SHELXS 97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen)   |
| Graphische Darstellung: | DIAMOND, Version 3.  |
| Datenbanken:            | CCSD Cambridge Crystallographic Structural Database<br>ICSD Inorganic Crystallographic Structural Database |

Vorgehensweise

Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit Hilfe der Programmsysteme SHELXS-97 und SHELXL-97 sowie SHELXP. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix. Die angegebenen Gütewerte  $R_1$  (für die beobachteten Daten) und  $\omega R_2$  (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum [\omega (F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega (F_0^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [\omega (F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}}$$

Debye und Waller führten zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors  $f_0$  einen temperaturabhängigen Faktor  $B$  ein, der zu folgender Gleichung führt:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{mit: } B = 8\pi^2 u^2 = 8\pi^2 U$$

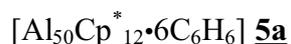
$u$  ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene. Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoides beschrieben. Dessen räumliche Lage wird durch die sechs Koeffizienten  $U_{ij}$  des Schwingungstensors angegeben. Der äquivalente Temperaturfaktor  $U_{eq}$  bzw.  $U_{iso}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit:  $a_i, a_j$  = Gitterkonstanten;  $a_i^*, a_j^*$  = reziproke Gitterkonstanten.

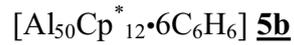
Die im Folgenden angegebenen  $R_1$ -Werte beziehen sich jeweils auf die beobachteten Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ), die  $\omega R_2$ -Werte auf alle Daten.

## 3.7.2 Kristallstrukturdaten der beschriebenen Verbindungen



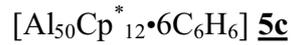
|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | $\text{C}_{156}\text{H}_{216}\text{Al}_{50}$                 |
| T [K]   | 150(2)   |
| Molmasse [g/mol]                                      | 3440.29  |
| Kristallfarbe   | schwarz  |
| Kristallsystem  | orthorhombisch   |
| Raumgruppe  | Pnnn   |
| a [Å]   | 19.239(4)  |
| b [Å]   | 21.487(4)  |
| c [Å]   | 21.792(4)  |
| $\alpha = \beta = \gamma$ [°]                         | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                   | 9008(3)  |
| Z   | 2  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]            | 1.268  |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 0.297  |
| F(000)  | 3604   |
| hkl-Bereich   | $-11 \leq h \leq 12, -25 \leq k \leq 23, -25 \leq l \leq 24$ |
| Messbereich 2 $\theta$ [°]                            | 1.41 – 24.95   |
| gemessene Reflexe                                     | 69189  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                          | 7873   |
| [R <sub>int</sub> ]                                   | 0.0968   |
| beobachtete Reflexe [F > 4 $\sigma$ (F)]              | 6997   |
| Parameter / Restraints                                | 492/12   |
| Scanmethode   | $\phi$   |
| Goof  | 1.075  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4 $\sigma$ (F)] | 0.0605/0.1558  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)         | 0.0664/0.1598  |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ]     | 0.970/-1.002   |

### 3. Experimentelles



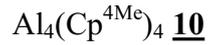
|   |  |
|---|--|
| Summenformel                                      | $\text{C}_{156}\text{H}_{216}\text{Al}_{50}$ |
| T [K]   | 175(2)                                       |
| Molmasse [g/mol]                                  | 3440.29                                      |
| Kristallfarbe                                     | schwarz                                      |
| Kristallsystem                                    | orthorhombisch                               |
| Raumgruppe  | Pnnn   |
| a [Å]   | 19.280(4)                                    |
| b [Å]   | 21.527(4)                                    |
| c [Å]   | 21.808(4)                                    |
| $\alpha = \beta = \gamma$ [°]                     | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                               | 9051(3)                                      |
| Z   | 2  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]        | 1.262  |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                         | 0.296  |
| F(000)  | 3604   |
| hkl-Bereich                                       | -22 ≤ h ≤ 22, -25 ≤ k ≤ 25, -25 ≤ l ≤ 24     |
| Messbereich 2θ [°]                                | 1.41 – 25.00                                 |
| gemessene Reflexe                                 | 78928  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                      | 7954   |
| [R <sub>int</sub> ]                               | 0.0968                                       |
| beobachtete Reflexe [F > 4σ(F)]                   | 7052   |
| Parameter / Restraints                            | 486/12                                       |
| Scanmethode                                       | φ  |
| Goof  | 1.078  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4σ(F)]      | 0.0586/0.1557                                |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)     | 0.0640/0.1594                                |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ] | 0.930/-0.884                                 |

### 3. Experimentelles



|   |  |
|---|--|
| Summenformel                                      | C <sub>156</sub> H <sub>216</sub> Al <sub>50</sub> |
| T [K]   | 200(2)   |
| Molmasse [g/mol]                                  | 3440.29  |
| Kristallfarbe                                     | schwarz  |
| Kristallsystem                                    | orthorhombisch                                     |
| Raumgruppe  | Pnnn   |
| a [Å]   | 19.353(4)  |
| b [Å]   | 21.589(4)  |
| c [Å]   | 21.818(4)  |
| $\alpha = \beta = \gamma$ [°]                     | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                               | 9116(3)  |
| Z   | 2  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]        | 1.253  |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                         | 0.294  |
| F(000)  | 3604   |
| hkl-Bereich                                       | -22 ≤ h ≤ 22, -24 ≤ k ≤ 23, -25 ≤ l ≤ 24           |
| Messbereich 2θ [°]                                | 1.41 – 24.97                                       |
| gemessene Reflexe                                 | 59149  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                      | 7671   |
| [R <sub>int</sub> ]                               | 0.0879   |
| beobachtete Reflexe [F > 4σ(F)]                   | 6997   |
| Parameter / Restraints                            | 486/12   |
| Scanmethode                                       | φ  |
| Goof  | 1.049  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4σ(F)]      | 0.0598/0.1692                                      |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)     | 0.0682/0.1769                                      |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ] | 1.073/-0.805                                       |

### 3. Experimentelles



|   |  |
|---|--|
| Summenformel                                      | $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{Al}_4$  |
| T [K]   | 150(2)                                   |
| Molmasse [g/mol]                                  | 592.70                                   |
| Kristallfarbe                                     | blassgelb                                |
| Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]            | 0.2 x 0.15 x 0.13                        |
| Kristallsystem                                    | triklin                                  |
| Raumgruppe  | P-1                                      |
| a [Å]   | 10.484(2)                                |
| b [Å]   | 10.801(2)                                |
| c [Å]   | 18.161(4)                                |
| $\alpha$ [°]                                      | 81.75(3)                                 |
| $\beta$ [°]                                       | 80.69(3)                                 |
| $\gamma$ [°]                                      | 63.87(3)                                 |
| V [Å <sup>3</sup> ]                               | 1815.9(6)                                |
| Z   | 2  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]        | 1.084                                    |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                         | 0.150                                    |
| F(000)  | 640                                      |
| hkl-Bereich                                       | -12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 20 |
| Messbereich 2θ [°]                                | 2.11 – 24.86                             |
| gemessene Reflexe                                 | 14705                                    |
| symmetrieunabhängige Reflexe                      | 5905                                     |
| [R <sub>int</sub> ]                               | 0.0732                                   |
| beobachtete Reflexe [F > 4σ(F)]                   | 3810                                     |
| Parameter / Restraints                            | 377/0                                    |
| Scanmethode                                       | φ  |
| Goof  | 1.000                                    |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4σ(F)]      | 0.0569/0.1148                            |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)     | 0.1008/0.1289                            |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ] | 0.253/-0.225                             |
| CSCD-Nummer                                       | 634979                                   |

### 3. Experimentelles



|   |  |
|---|--|
| Summenformel                                      | C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> Mg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| T [K]   | 150(2)   |
| Molmasse [g/mol]                                  | 595.04   |
| Kristallfarbe                                     | farblos  |
| Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]            | 0.16 x 0.13 x 0.07   |
| Kristallsystem                                    | monoklin   |
| Raumgruppe  | P2(1)/m  |
| a [Å]   | 9.227(18)  |
| b [Å]   | 11.822(2)  |
| c [Å]   | 12.826(3)  |
| α [°]   | 90   |
| β [°]   | 90.16(3)   |
| γ [°]   | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                               | 1399.0(5)  |
| Z   | 4  |
| ρ <sub>calc.</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]           | 1.413  |
| μ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 2.962  |
| F(000)  | 616  |
| hkl-Bereich                                       | -10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15                                       |
| Messbereich 2θ [°]                                | 2.72 – 24.88   |
| gemessene Reflexe                                 | 8559   |
| symmetrieunabhängige Reflexe                      | 2276   |
| [R <sub>int</sub> ]                               | 0.0256   |
| beobachtete Reflexe [F > 4σ(F)]                   | 2170   |
| Parameter / Restraints                            | 158/0  |
| Scanmethode                                       | φ  |
| Goof  | 1.217  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4σ(F)]      | 0.0343/0.0839  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)     | 0.0360/0.0845  |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ] | 0.539/-0.406   |
| CSCD-Nummer                                       | 634980   |

### 3. Experimentelles



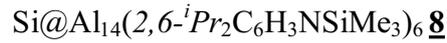
|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | $\text{C}_{26}\text{H}_{10}\text{Al}_2\text{F}_{36}\text{O}_4$ |
| T [K]   | 150(2)   |
| Molmasse [g/mol]                                      | 1124.26  |
| Kristallfarbe   | farblos  |
| Kristallsystem  | monoklin   |
| Raumgruppe  | C2/c   |
| a [Å]   | 19.172(4)  |
| b [Å]   | 19.540(4)  |
| c [Å]   | 19.405(4)  |
| $\alpha$ [°]  | 90   |
| $\beta$ [°]   | 98.02(3)   |
| $\gamma$ [°]  | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                   | 7401(3)  |
| Z   | 8  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]            | 2.023  |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 0.299  |
| F(000)  | 4396   |
| hkl-Bereich   | -24<=h<=23, -23<=k<=23, 0<=l<=23                               |
| Messbereich 2 $\theta$ [°]                            | 1.73 – 25.89   |
| gemessene Reflexe                                     | 13079  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                          | 7120   |
| [R <sub>int</sub> ]                                   | 0.0581   |
| beobachtete Reflexe [F > 4 $\sigma$ (F)]              | 4688   |
| Parameter / Restraints                                | 663/36   |
| Scanmethode   | $\phi$   |
| Goof  | 1.045  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4 $\sigma$ (F)] | 0.0475/0.151   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)         | 0.0839/0.1276  |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ]     | 0.279/-0.386   |
| CSCD-Nummer   | 637292   |

### 3. Experimentelles



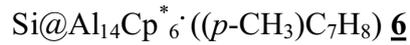
|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Al}_2\text{F}_{36}\text{O}_6$ |
| T [K]   | 150(2)   |
| Molmasse [g/mol]                                      | 1272.54  |
| Kristallfarbe   | farblos  |
| Kristallsystem  | monoklin   |
| Raumgruppe  | P2(1)/n  |
| a [Å]   | 29.964(4)  |
| b [Å]   | 9.5526(19)   |
| c [Å]   | 24.831(5)  |
| $\alpha$ [°]  | 90   |
| $\beta$ [°]   | 91.05(3)   |
| $\gamma$ [°]  | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                   | 4734.7(16)   |
| Z   | 4  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]            | 1.785  |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 0.246  |
| F(000)  | 2528   |
| hkl-Bereich   | $-22 \leq h \leq 22, -10 \leq k \leq 10, -27 \leq l \leq 27$   |
| Messbereich $2\theta$ [°]                             | 4.08 – 23.25   |
| gemessene Reflexe                                     | 24105  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                          | 6755   |
| [R <sub>int</sub> ]                                   | 0.0529   |
| beobachtete Reflexe [F > 4 $\sigma$ (F)]              | 4796   |
| Parameter / Restraints                                | 1034/211   |
| Scanmethode   | $\phi$   |
| Goof  | 1.030  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4 $\sigma$ (F)] | 0.0992/0.2377  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)         | 0.1291/0.2587  |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ]     | 0.646/-0.469   |
| CSCD-Nummer   | 688755   |

### 3. Experimentelles



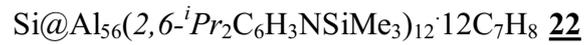
|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | $\text{C}_{90}\text{H}_{156}\text{Al}_{14}\text{Si}_7\text{N}_6$ |
| T [K]   | 150(2)   |
| Molmasse [g/mol]                                      | 1896.56  |
| Kristallfarbe   | dunkelrot  |
| Kristallsystem  | monoklin   |
| Raumgruppe  | C2/c   |
| a [Å]   | 17.787(4)  |
| b [Å]   | 26.168(5)  |
| c [Å]   | 24.289(5)  |
| $\alpha$ [°]  | 90   |
| $\beta$ [°]   | 91.79(3)   |
| $\gamma$ [°]  | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                   | 11304(4)   |
| Z   | 4  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]            | 1.114  |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 0.234  |
| F(000)  | 4072   |
| hkl-Bereich   | -17<=h<=17, -26<=k<=26, -0<=l<=24                                |
| Messbereich 2 $\theta$ [°]                            | 1.38 – 21.00   |
| gemessene Reflexe                                     | 11905  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                          | 6054   |
| [R <sub>int</sub> ]                                   | 0.0511   |
| beobachtete Reflexe [F > 4 $\sigma$ (F)]              | 3737   |
| Parameter / Restraints                                | 529/0  |
| Scanmethode   | $\phi$   |
| Goof  | 0.954  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4 $\sigma$ (F)] | 0.0633/0.1485  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)         | 0.1072/0.1667  |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ]     | 0.6426/-0.273  |
| CSCD-Nummer   | 688754   |

### 3. Experimentelles



|   |   |
|---|---|
| Summenformel                                      | C <sub>68</sub> H <sub>101</sub> Al <sub>14</sub> Cl <sub>1</sub> Si <sub>1</sub> |
| T [K]   | 293(2)  |
| Molmasse [g/mol]                                  | 1359,85   |
| Kristallfarbe                                     | schwarz   |
| Kristallsystem                                    | monoklin  |
| Raumgruppe  | I 2/m   |
| a [Å]   | 13.340(27)  |
| b [Å]   | 18.0784(37)   |
| c [Å]   | 17.14449(34)  |
| α [°]   | 90  |
| β [°]   | 96.61(3)  |
| γ [°]   | 90  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                               | 4107.30(14)   |
| Z   | 2   |
| ρ <sub>calc.</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]           | 1.149   |
| μ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 0.228   |
| F(000)  | 1506  |
| hkl-Bereich                                       | -16<=h<=16, -13<=k<=22, -20<=l<=21  |
| Messbereich 2θ [°]                                | 2.39-26.00  |
| gemessene Reflexe                                 | 8523  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                      | 3613  |
| [R <sub>int</sub> ]                               | 0.2535  |
| beobachtete Reflexe [F > 4σ(F)]                   | 2263  |
| Parameter / Restraints                            | 331/0   |
| Scanmethode                                       | φ   |
| Goof  | 1.116   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4σ(F)]      | 0.0454/0.1173   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)     | 0.0730/0.1469   |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ] | 0.543/-0.497  |

### 3. Experimentelles



|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | $\text{C}_{264}\text{H}_{444}\text{Al}_{56}\text{Si}_{13}\text{N}_{12}$ |
| T [K]   | 150(2)  |
| Molmasse [g/mol]                                      | 5580.01   |
| Kristallfarbe   | schwarz   |
| Kristallsystem  | kubisch   |
| Raumgruppe  | Pa-3  |
| a [Å]   | 39.1908(8)  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                   | 60194(2)  |
| Z   | 8   |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]            | 1.231   |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 0.270   |
| F(000)  | 23688   |
| hkl-Bereich   | -34<=h<=35, -135<=k<=13, -34<=l<=34                                     |
| Messbereich 2 $\theta$ [°]                            | 2.60– 18.87   |
| gemessene Reflexe                                     | 77844   |
| symmetrieunabhängige Reflexe                          | 7903  |
| [R <sub>int</sub> ]                                   | 0.1159  |
| beobachtete Reflexe [F > 4 $\sigma$ (F)]              | 5282  |
| Parameter / Restraints                                | 784/0   |
| Scanmethode   | $\phi$  |
| Goof  | 1.044   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4 $\sigma$ (F)] | 0.0617/0.1473   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)         | 0.1015/0.1622   |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ]     | 0.628/-0.380  |
| CSCD-Nummer   | 683229  |

### 3. Experimentelles



|   |   |
|---|---|
| Summenformel  | $\text{C}_{192}\text{H}_{348}\text{Al}_{60}\text{Si}_{17}\text{N}_{12}$ |
| T [K]   | 150(2)  |
| Molmasse [g/mol]                                      | 4921.16   |
| Kristallfarbe   | schwarz   |
| Kristallsystem  | kubisch   |
| Raumgruppe  | F-43c   |
| a [Å]   | 40.929(5)   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                   | 68564(14)   |
| Z   | 8   |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]            | 0.954   |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 0.253   |
| F(000)  | 20816   |
| hkl-Bereich   | $0 \leq h \leq 29, 0 \leq k \leq 39, 4 \leq l \leq 39$                  |
| Messbereich 2 $\theta$ [°]                            | 1.65 – 20.00  |
| gemessene Reflexe                                     | 8475  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                          | 1404  |
| [R <sub>int</sub> ]                                   | 0.1064  |
| beobachtete Reflexe [F > 4 $\sigma$ (F)]              | 544   |
| Parameter / Restraints                                | 131/0   |
| Scanmethode   | $\phi$  |
| Goof  | 0.826   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4 $\sigma$ (F)] | 0.0784/0.2153   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)         | 0.1491/0.2381   |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ]     | 0.492/-0.307  |
| CSCD-Nummer   | 683230  |

### 3. Experimentelles



|   |  |
|---|--|
| Summenformel  | $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Al}_1\text{Cl}_2\text{N}_1\text{OSi}$ |
| T [K]   | 150(2)   |
| Molmasse [g/mol]                                      | 420.7  |
| Kristallfarbe   | farblos  |
| Kristallsystem  | orthorhombisch   |
| Raumgruppe  | P2(1)2(1)2(1)  |
| a [Å]   | 11.8454  |
| b [Å]   | 12.8322  |
| c [Å]   | 15.5111  |
| $\alpha$ [°]  | 90   |
| $\beta$ [°]   | 90   |
| $\gamma$ [°]  | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                                   | 2357.73  |
| Z   | 4  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]            | 1.185  |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                             | 0.37   |
| F(000)  | 904  |
| hkl-Bereich   | -10<=h<=14, -15<=k<=15, -16<=l<=18                                     |
| Messbereich 2 $\theta$ [°]                            | 2.06 – 25.42°  |
| gemessene Reflexe                                     | 7324   |
| symmetrieunabhängige Reflexe                          | 4267   |
| [R <sub>int</sub> ]                                   | 0.0260   |
| beobachtete Reflexe [F > 4 $\sigma$ (F)]              | 4138   |
| Parameter / Restraints                                | 226/0  |
| Scanmethode   | $\phi$   |
| Goof  | 1.054  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4 $\sigma$ (F)] | 0.0245/0.0659  |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)         | 0.0255/0.0664  |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ]     | 0.318/-0.167   |

### 3. Experimentelles



|   |   |
|---|---|
| Summenformel                                      | $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Si}_2$ |
| T [K]   | 150(2)  |
| Molmasse [g/mol]                                  | 711.9   |
| Kristallfarbe                                     | farblos   |
| Kristallsystem                                    | triklin   |
| Raumgruppe  | P-1   |
| a [Å]   | 9.5523(19)  |
| b [Å]   | 9.6131(19)  |
| c [Å]   | 12.827(3)   |
| $\alpha$ [°]                                      | 103.97(3)   |
| $\beta$ [°]                                       | 90.98(3)  |
| $\gamma$ [°]                                      | 117.77(3)   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                               | 999.8(3)  |
| Z   | 10  |
| $\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]        | 1.182   |
| $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]                         | 0.297   |
| F(000)  | 384   |
| hkl-Bereich                                       | -10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -14 ≤ l ≤ 14  |
| Messbereich 2θ [°]                                | 1.65-24-025   |
| gemessene Reflexe                                 | 6411  |
| symmetrieunabhängige Reflexe                      | 2967  |
| [R <sub>int</sub> ]                               | 0.0517  |
| beobachtete Reflexe [F > 4σ(F)]                   | 2335  |
| Parameter / Restraints                            | 207/0   |
| Scanmethode                                       | φ   |
| GooF  | 1.052   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> [F > 4σ(F)]      | 0.0499/0.1418   |
| R <sub>1</sub> / wR <sub>2</sub> (alle Daten)     | 0.0651/0.1494   |
| Restelektronendichte min/max [e·Å <sup>-3</sup> ] | 0.425/-0.738  |

## 4. Literatur

- [1] P. Braunstein, L. A. Oro, P. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry, Vol. I-III*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [2] G. Schmid, L. F. Chi, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 515.
- [3] G. Schmid, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, 1077.
- [4] R. Burgert, H. Schnöckel, *Chemical Communications* **2008**, *accepted*.
- [5] R. Burgert, S. T. Stokes, K. H. Bowen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7904.
- [6] R. Burgert, H. Schnöckel, A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, K. H. Bowen, G. F. Ganteför, B. Kiran, P. Jena, *Science* **2008**, *319*, 438.
- [7] N. T. Tran, M. Kawano, D. R. Powell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10986.
- [8] G. Schmid, *Inorg. Syn.* **1990**, *7*, 214.
- [9] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 22, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 4121.
- [10] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3683; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4170.
- [11] H. Schnöckel, *Dalton Transactions* **2005**, 3131.
- [12] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 3248; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3186.
- [13] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 734; *Angew. Chem. Int. Ed.*, *40*, 712.
- [14] J. Hagel, M. T. Kelemen, G. Fischer, B. Pilawa, J. Wosnitza, E. Dormann, H. von Loehneysen, A. Schnepf, H. Schnöckel, U. Neisel, J. Beck, *J. of Low Temp. Phys.* **2002**, *129*, 133.
- [15] O. N. Bakharev, N. Zelders, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2003**, *24*, 101.
- [16] O. N. Bakharev, D. Bono, H. B. Brom, A. Schnepf, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Letters* **2006**, *96*, 117002.
- [17] D. Bono, A. Schnepf, J. Hartig, H. Schnöckel, G. J. Nieuwenhuys, A. Amato, L. J. de Jongh, *Phy. Rev. Letters* **2006**, *97*.
- [18] D. Bono, O. N. Bakharev, A. Schnepf, J. Hartig, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *Z. für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2173.
- [19] J. Hartig, A. Schnepf, J. d. Jongh, D. Bono, H. Schnöckel, *Z. für Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 63.
- [20] P. d. Ältere, *historia naturalis* (übersetzt von R. König), wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, **1978**. Buch XXXV Kapitel LII § 183 ff.
- [21] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp-Chemie Lexikon*, 9. erweiterte Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [22] P. d. Ältere, *Historia Naturalis* (übersetzt von R. König), Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, **1978**, Buch XXXVI Kapitel LXVI §195.
- [23] P. Arbiter, *Satyricon*, 51.
- [24] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter Verlag, **1995**.
- [25] G. A. Olah, *Friedel-Crafts and other related reactions*, Interscience Publ., New York, **1963**.
- [26] W. Ziegler, G. Natta, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 154.

- [27] W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, A. Vieregge, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2000**, 280, 37.
- [28] W. Klemm, E. Voss, K. Geigersberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 256.
- [29] H. Schnöckel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1976**, 1291.
- [30] H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 203.
- [31] H. Schnöckel, S. Schunck, *Chem. in Unserer Zeit* **1987**, 21, 73.
- [32] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141; *Angew. Chem.-International Edition in English* **1996**, 35, 129.
- [33] W. Uhl, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **1988**, 43, 1113.
- [34] W. Hiller, K. W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 179.
- [35] M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895.
- [36] C. Klemp, R. Köppe, E. Weckert, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1740.
- [37] C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Haeussermann, G. Stöber, L. van Wuellen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9099.
- [38] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 1217.
- [39] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York, **1990**.
- [40] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc.-Dalt. Trans.* **1999**, 3339.
- [41] W. A. Deheer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Solid State Physics-Advances in Research and Applications* **1987**, 40, 93.
- [42] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 1.
- [43] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 16.
- [44] W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 297.
- [45] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 1.
- [46] H. Schnöckel, A. Schnepf, *ACS Symposium Series* **2002**, 822, 154.
- [47] A. Schnepf, G. Stöber, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9178.
- [48] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 564.
- [49] J. Vollet, J. R. Hartig, H. Schnöckel, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 3248; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3186.
- [50] H. Köhnlein, G. Stöber, E. Baum, E. Möllhausen, U. Huniar, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **114**, 3683 - 3704 (2002) **2000**, 39, 799. *Angewandte Chemie* **112**, 828 - 330 (2000)
- [51] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **114**, 3683 - 3704 (2002) **1999**, 38, 2926. *Angew. Chem.* **111**, 3114 - 3116 (1999)
- [52] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Comm. (Cambridge)* **1999**, 1933.
- [53] H. Köhnlein, A. Purath, C. Klemp, E. Baum, I. Krossing, G. Stöber, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4830.
- [54] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature (London)* **1997**, 387, 379.
- [55] R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem* **1986**, 98, 851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 861.
- [56] J. W. Attkitt, in *Multinuclear NMR*, J. Mason, Plenum Press, New York, **1987**, S. 20 ff S. 259 ff.
- [57] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2402.
- [58] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **2003**.

- [59] A. Haaland, K. G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3116.
- [60] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1993**, *32*, 1729. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828.
- [61] J. Vollet, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem* **2005**, *117*, 7117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6956.
- [62] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, R. Köppe, H. Krautscheid, H. Schnöckel, R. Ahlrichs, C. Stoermer, J. Friedrich, P. Jutzi, *J. Am. Chem. Soc* **2000**, *122*, 6955.
- [63] A. Purath, C. Dohmeier, E. Baum, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2144.
- [64] C. Dohmeier, H. Krautscheid, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2570 *Angew. Chem, Int. Ed.* **1994**, *33*, 2482
- [65] Q. Yu, A. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Org. Chem.* **1999**, *584*, 94.
- [66] C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kemper, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161.
- [67] H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Uffing, H. Schnöckel, *J. Org. Chem.* **1998**, *561*, 203.
- [68] J. D. Fisher, P. H. M. Budzelaar, P. J. Shapiro, R. J. Staples, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 871
- [69] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics* **1998**, *17*, 1894
- [70] C. Schnitter, H. W. Roesky, C. Ropken, R. Herbst-Irmer, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1998**, *37*, 1952; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2059.
- [71] A. Purath, H. Schnöckel, *J. Org. Chem.* **1999**, *579*, 373.
- [72] M. Schiefer, N. D. Reddy, H. W. Roesky, M. Schiefer, N. D. Reddy, D. Vidovic, *Organometallics* **2003**, *22*, 3637
- [73] A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, P. Jena, R. Burgert, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc* **2007**, *129*, 5969.
- [74] P. Henke, H. Schnöckel, in *Vorbereitung*.
- [75] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225; *Angew. Chem.-International Edition in English* **1994**, *33*, 199.
- [76] P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 1.
- [77] S. J. Lee, P. J. Shapiro, B. Twamley, *Organometallics* **2006**, *25*, 5582.
- [78] K. Weiss, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1175.
- [79] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- [80] H. Schnöckel, A. Schnepf, *Adv. Org. Chem.* **2001**, *47*, 235.
- [81] L. J. de Jongh, in *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*, Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [82] A. Schnepf, B. Jee, H. Schnöckel, E. Weckert, A. Meents, D. Luebbert, E. Herrling, B. Pilawa, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7731.
- [83] P. L. Sagalyn, J. A. Hofmann, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 68.
- [84] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, **1961**.
- [85] A. Morello, O. N. Bakharev, H. B. Brom, R. Sessoli, L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 19720.
- [86] A. Suter, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *J. Phys.-Conds. Matt.* **1998**, *10*, 5977
- [87] J. J. Spokas, C. P. Slichter, *Phys. Rev. Letters* **1959**, *113*, 1462.
- [88] F. Cordero, R. Cantelli, M. Corti, A. Campana, A. Rigamonti, *Physical Review B* **1999**, *59*, 12078.
- [89] D. Braga, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 633.
- [90] M. Prager, A. Heidemann, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2933.

- [91] S. Torre, A. Rigamonti, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 8274.
- [92] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [93] S. A. Miller, J. A. Tebboth, *J. Chem. Soc., Abstracts* **1952**, 632.
- [94] E. O. Fischer, P. W., *Z. Naturforsch. B*, **1952**, 377.
- [95] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, **1952**, *74*, 2125.
- [96] P. L. Pauson, *Nature* **1973**, *246*, 3.
- [97] P. Jutzi, *Chem. in unserer Zeit* **1999**, 342.
- [98] T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 1623.
- [99] D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2168.
- [100] U. Holtmann, P. Jutzi, T. Kuhler, B. Neumann, H. G. Stammler, *Organometallics* **1999**, *18*, 5531.
- [101] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1714; *Angew. Chem.-International Edition in English* **1993**, *32*, 1655.
- [102] J. Vollet, E. Baum, H. Schnöckel, *Organometallics* **2003**, *22*, 2525.
- [103] M. Bochmann, D. M. Dawson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2371; *Angew. Chem.-International Edition in English* **1996**, *35*, 2226.
- [104] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [105] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H. G. Stammler, *Science* **2004**, *305*, 849
- [106] I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1979.
- [107] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [108] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [109] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [110] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [111] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1998**, *294*, 143.
- [112] K. Leszczynska, I. Madura, A. R. Kunicki, J. Zachara, *J. Org. Chem.* **2006**, *691*, 5970.
- [113] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609.
- [114] H. D. B. Jenkins, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8702.
- [115] L. Glasser, H. D. B. Jenkins, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 866.
- [116] H. D. B. Jenkins, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1754.
- [117] H. D. B. Jenkins, J. F. Liebman, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6359.
- [118] H. D. B. Jenkins, *J. Chem. Ed.* **2005**, *82*, 950.
- [119] E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [120] I. Krossing, I. Raabe, *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10*, 5017.
- [121] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101*, 151.
- [122] P. Hanefeld, M. Sigl, V. Boehm, M. Roeper, H.-M. Walter, I. Krossing, G. (BASF Aktiengesellschaft, *PCT Int. Appl.* **2007**, 27pp..
- [123] G. Steinfeld, I. Krossing, P. Hanefeld, N. Hildebrand, *to be published*.
- [124] M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. R. Power, A. V. Protchenko, A. Ruzicka, J. Steiner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4339. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4333-4337.
- [125] Für diesen Al<sub>48</sub>R<sub>12</sub>-Cluster wurden folgende Zellkonstanten ermittelt [Li(OEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[Al<sub>48</sub>(NSiMe<sub>3</sub>Dipp)<sub>12</sub>:3C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>]: triklin, P, a = 20.2286(15) Å, b = 20.5317(15) Å, c = 20.7166(16) Å, α = 80.823(6)°, β = 68.234(6)°, γ = 78.389(6)°, V = 7793.1(10) Å<sup>3</sup>.<sup>[126]</sup>
- [126] G. Hadiprono, *Dissertation*, Karlsruhe, **2005**.
- [127] J. Vollet, G. Stößer, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1298.

- [128] K. Koch, Dissertation, Karlsruhe, **2005**.
- [129] K. Weiss, H. Schnöckel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2003**, 377, 1098.
- [130] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich, T. Lange, *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters* **1991**, 19, 25.
- [131] E. Popiel, M. Tuszynski, W. Zarek, W. Rendecki, *Journal of Solid State Chemistry*, **1976**, 385.
- [132] J. Hartig, J. Steiner, A. Stöber, H. Schnöckel, *Chemistry--A European Journal* **2007**, 13, 4475.
- [133] K. A. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw - Hill Publ. Co., New York/Toronto/London., **1958**.
- [134] S. C. Zhan, B. X. Li, J. S. Yang, *Physica B-Condensed Matter* **2007**, 387, 421.
- [135] M. Brack, *Reviews of Modern Physics* **1993**, 65, 677.
- [136] X. Li, H. B. Wu, X. B. Wang, L. S. Wang, *Phys. Rev. Letters* **1998**, 81, 1909.
- [137] E. D. Jemmis, M. M. Baslakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4313..
- [138] Th. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters - A Bridge to Solid - State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.33 ff.
- [139] J. Hartig, A. Stöber, P. Hauser, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1687. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 1658-1662.
- [140] E. G. Mednikov, M. C. Jewell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11619.
- [141] D. E. Jiang, M. L. Tiago, W. D. Luo, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2777.
- [142] R. L. Whetten, R. C. Price, *Science* **2007**, 318, 407.
- [143] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, 318, 430.
- [144] K. Holczer, O. Klein, S. M. Huang, R. B. Kaner, K. J. Fu, R. L. Whetten, F. Diederich, *Science* **1991**, 252, 1154.
- [145] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich, K. Holczer, *Nature* **1991**, 351, 632.
- [146] M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2008**, 12, 2288; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 2256.
- [147] A. Ecker, *Dissertation*, Karlsruhe, **1996**.
- [148] F. X. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.-Recueil* **1981**, 114, 488.
- [149] D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 466.
- [150] G. Schmitt, S. Özman, *Chemiker-Zeitung* **1975**, 3, 143.
- [151] A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Org. Chem.* **1985**, 293, 271.
- [152] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Org. Chem* **2001**, 617, 588
- [153] B. Luo, V. G. Young, W. L. Gladfelter, *J. Org. Chem* **2002**, 649, 268
- [154] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Häser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [155] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652.
- [156] M. H. F. Weigend, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 331.
- [157] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 639.
- [158] M. J. Frisch, (Ed.: R. C. Gaussian 03), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [159] H. K. Roobottom, H. D. B. Jenkins, J. Passmore, L. Glasser, *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1570.

## 5. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1**  $\text{Al}_4\text{Cp}^*$
- 2**  $\text{Al}_{20}\text{Cp}^*_8\text{Cl}_{10}$
- 3**  $\text{Al}_{20}\text{Cp}^*_8\text{Br}_{10}$
- 4**  $\text{Al}_{22}\text{Br}_{20}$
- 5**  $\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12}\cdot 6\text{C}_6\text{H}_6$
- 6**  $\text{Si}@\text{Al}_8(\text{AlCp}^*)_6$
- 7**  $\text{Si}(\text{AlCl}_2)_4\cdot 4\text{Et}_2\text{O}$
- 8**  $\text{Si}@\text{Al}_8(\text{Al}(\text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3))_6$        $\text{Dipp} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$
- 9**  $\text{Al}_4\text{Cp}_4$
- 10**  $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$
- 11**  $[(\text{Cp}^{4\text{Me}})\text{MgBr}\cdot\text{THF}]_2$
- 12**  $[\text{Cp}^*\text{MgBr}\cdot\text{THF}]_2$
- 13**  $[(\mu_2\text{-H})_2\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4]$
- 14**  $\text{Al}_{50}\text{Cp}_{12}$
- 15**  $[\text{AlCp}^*_2]^+$
- 16**  $[\text{AlCp}_2]^+$
- 16a**  $[\text{AlCp}_2][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$        $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$
- 17**  $[\text{Al}(\text{Cp}^{4\text{Me}})_2]^+$
- 18**  $[\text{AlCp}_2\cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$
- 18a**  $[\text{AlCp}_2\cdot 2\text{Et}_2\text{O}][\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]$        $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$
- 19**  $[\text{Al}_{77}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_3)_{20}]^{2-}$
- 20**  $[\text{Al}_{69}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_3)_{18}]^{3-}$
- 21**  $\text{Sn}_{15}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3)_6$
- 22**  $\text{Si}@\text{Al}_{56}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3)_{12}\cdot 12\text{C}_7\text{H}_8$
- 22a**  $\text{Si}@\text{Al}_{56}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSiMe}_3)_{12}\cdot [\text{Al}(\text{SiMe}_3)]_4$
- 23**  $\text{Si}@\text{Al}_{56}(\text{NH}_2)_{12}$
- 24**  $(\mu_{12}\text{-Pt})\text{Pd}_{164-x}\text{Pt}_x(\text{CO})_{72}(\text{PPh}_3)_{20}$
- 25**  $\text{Au}_{102}(\text{p-SC}_6\text{H}_4\text{COOH})_{44}$
- 26**  $\text{Cl}_2\text{Al}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)\cdot\text{Et}_2\text{O}$
- 27**  $[\text{ClAl}(2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)(\text{OEt})]_2$

## 6. Publikationsliste

### Veröffentlichungen:

- [1] “ $^{27}\text{Al}$ -NMR Study of the Metal Cluster Compound  $\text{Al}_{50}\text{C}_{120}\text{H}_{180}$ ”  
D. Bono, J. Hartig, M. Huber, H. Schnöckel, L. J. de Jongh, *J. Cl. Sci.* **2007**, *18*, 319.
- [2] “ $\text{Al}_4(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_4$ : Structure, Reactivity and Bonding”  
M. Huber, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 457.
- [3] „ $\text{Si}@\text{Al}_{56}\text{R}'_{12}$  - Der größte, neutrale metalloide Aluminiumcluster:  
Ein molekulares Modell für eine Si-arme Al-Si-Legierung?“  
M. Huber, A. Schnepf, C. E. Anson, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2008**, *43*, 8323;  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *43*, 8201.
- [4] “An isolated  $[\text{AlCp}_2]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  salt: Structure, Properties and  
Isobutene Polymerization”  
M. Huber, A. Kurek, I. Krossing, R. Mülhaupt, H. Schnöckel, (in Vorbereitung).
- [5] “ $\text{Al}_4(\text{PtBu}_2)_6$  and other  $\text{Al}_4$  species: A challenge for bonding interpretation between  
Zintl ions and metalloid clusters”  
P. Henke, M. Huber, J. Steiner, K. Bowen, H. Schnöckel, (in Vorbereitung).

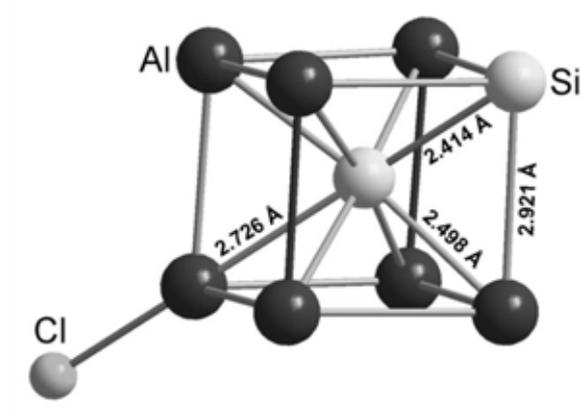
### Tagungsbeiträge (Poster):

- [1] “[ $\text{AlCp}_2$ ] $^+$ : Preparation, Structure und Quantum Chemical Investigations”  
M. Huber, A. Reisinger, I. Krossing, H. Schnöckel, „Ferrocentagung“, Kaiserslautern (Germany),  
25.–27. Februar, 2007.
- [2] “Si-Centered Metalloid Cluster Compounds - a New Topology in Metalloid Clusters”  
M. Huber, J. R. Hartig, H. Schnöckel, “International Karlsruhe Nanoscience Workshop: Metal-rich  
Compounds”, Karlsruhe (Germany), 8.-10. Oktober, 2007.
- [3] “ $\text{Si}@\text{Al}_{56}\text{R}'_{12}$  - a Molecular Model for a Si-poor Al-Si Alloy”  
M. Huber, A. Schnepf, C. E. Anson, H. Schnöckel, „Dalton Discussions 11: Renaissance in Main Group  
Chemistry“, Berkeley, CA (Vereinigte Staaten von Amerika), 23.-25. Juni 2008.

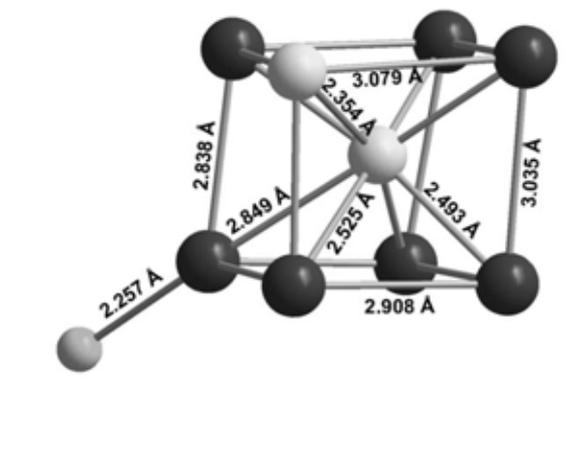
## 7. Anhang

### 7.1 Darstellung der berechneten $\text{Si}_2\text{Al}_7\text{Cl}$ -Strukturen

#### Fall (1)



#### Fall (2)



#### Fall (3)

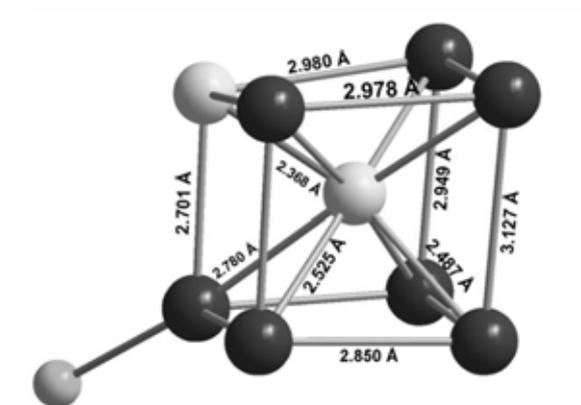
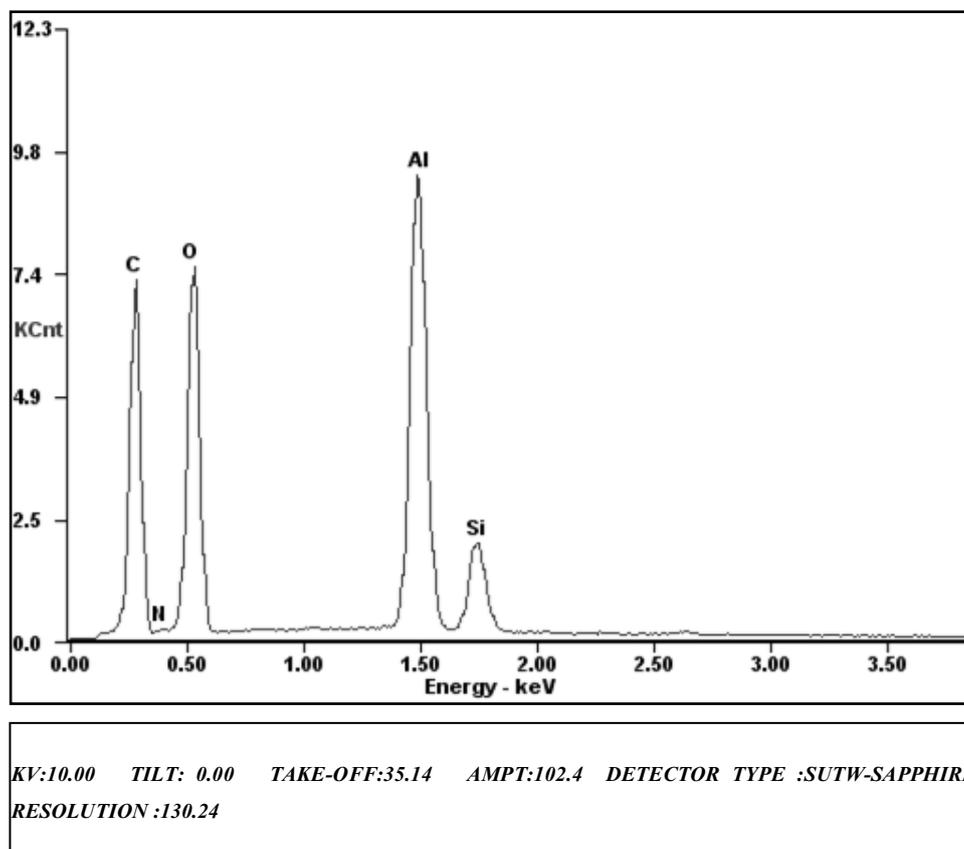


Abbildung 7.1: Darstellung der berechneten  $\text{Si}_2\text{Al}_7\text{Cl}$ -Einheiten mit ausgewählten  $\text{Al}_{\text{Würfel}}$ - $\text{Al}_{\text{Würfel}}$ -,  $\text{Si}_{\text{Center}}$ - $\text{Si}_{\text{Würfel}}$ - und  $\text{Si}_{\text{Center}}$ - $\text{Al}_{\text{Würfel}}$ -Bindungsabständen aus Kapitel 2.4.2.2 .

7.2 Ergebnisse der EDX-Messung an Verbindung 22

|    | Probe 1 | Probe 2 | theoretischer Wert |
|----|---------|---------|--------------------|
| Al | 80,48 % | 80,79 % | 81,16 %            |
| Si | 19.52%  | 19,21 % | 18,84 %            |

Tabelle 7.1: Prozentuale Zusammensetzung der untersuchten Kristalle (die prozentuale Zusammensetzung ist nur auf die Al- und Si-Atome berechnet).

### 7.3 Lebenslauf

Name: Michael Johannes Huber

Geburtsdatum: 16. November 1975

Geburtsort: Karlsruhe

Eltern: Dr. Rolf-Dieter Huber, Chemiker  
Martha Huber (geb. Fabis)

Bildungsweg: 1982 bis 1986 Grundschule (GHS Daxlanden in Karlsruhe)  
1986 bis 1995 Gymnasium (Bismarck-Gymnasium in Karlsruhe)  
27. Juni 1995 Abitur

Fremdsprachen: 9 Jahre Latein  
5 Jahre Englisch  
3 Jahre Französisch  
1 Jahr Spanisch

Zivildienst: In der Abteilung für Individuelle Schwerstbehinderten Betreuung (ISB) der Arbeiterwohlfahrt in Freiburg i. Breisgau zwischen September 1995 und November 1996.

Studium: Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe (TH) vom Wintersemester 1996/97 bis Wintersemester 1997/98.  
Studium der Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) vom Sommersemester 1998 bis Wintersemester 2003/2004.

Diplomarbeit: „Synthese von ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-Aluminium und Versuch der Strukturbestimmung im Festkörper“.

Diplom-Prüfung: 23. Dezember 2003 mit der Gesamtnote „gut“.

Promotion: Seit Februar 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH).

Tätigkeit: Betreuung des qualitativen Praktikums für Studierende der Chemie, des Lehramts Chemie und der Mineralogie von 2004 bis 2008.

Sonstiges: Mitarbeit als Pfleger in einem privaten Pflegedienst (Arbeitskreis Behinderte-Nichtbehinderte (AKBN) e. V.) in Freiburg i. Breisgau von Dezember 1996 bis Dezember 2003.

### 7.4 Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei all denen bedanken, ohne die diese Arbeit in der heute vorliegenden Form nicht realisierbar gewesen wäre:

Zu allererst möchte ich sehr herzlich meinem Doktorvater Prof. Dr. Hansgeorg Schnöckel für die äußerst interessante Themenstellung, für beste Arbeitsbedingungen, für die mir gewährten Freiräume, für seine stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung ,sowie für sein in mich gesetztes Vertrauen, bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Ingo Krossing für Diskussionen und Anregungen, vor allem zur Berechnung von Gitterenergien.

Dr. Andreas Schnepf danke ich für allerlei Diskussionen nicht nur chemischer Art und für seine Unterstützung bei der Lösung kristallografischer Probleme.

Dankbar bin ich auch Dr. Ralf Köppe für die Möglichkeit mich „quantitativ“ weiterbilden zu können.

Ganz herzlich danke ich Dr. Jean Vollet für seine Hilfe bei der Einarbeitung in das Themengebiet.

Dr. Jens Hartig bin ich dankbar für zahlreiche Gespräche über chemische Probleme, die Einführung in das Reich der quantenchemischen Rechnungen, viele gemeinsame Unternehmungen und viel Spaß.

Dr. Simon Dürr danke ich dafür, dass eine Freundschaft zwischen Badensern und Schwaben doch möglich ist.

Herrn Dr. Robert Feuerhake danke ich für eine wunderbare gemeinsame Studienzeit und viele anregende Gespräche.

Bei meinem Laborkollegen Patrick Henke möchte ich mich ganz herzlich für die schönen viereinhalb Jahre gemeinsame Laborzeit und neue Einblicke in die Zubereitung von Pfannkuchen bedanken.

Meinen ehemaligen Arbeitskreiskollegen:

Dr. Ralf Burgert für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft bei allen Problemen, die beim Umgang mit Computern auftauchen und für die massenspektrometrische Hilfe.

Dr. Jochen Steiner für das Überlassen seines Laborplatzes und vergnügliche Kickerrunden.

Dr. Gunar Hadiprono für viele Diskussionen über die Eintracht und den KSC.

Dr. Katharina Koch für das massenspektrometrische Untersuchen meiner Verbindungen.

Dr. Taike Duan für allerlei Tipps naturwissenschaftlicher Art.

Den „Klingonen“ Ines Raabe, Daniel Himmel und Lutz Müller für schöne gemeinsame Skiseminare und die Zeit in Karlsruhe.

Dr. Andreas Reisinger für die Möglichkeit Lausanne kennenzulernen und für zahlreiche Unternehmungen während der Studienzeit.

Nils Trapp für die gemeinsame Studienzeit (besonders während des F-Praktikums in anorganischer Chemie) und die Erkenntnis dass man alles pessimistisch sehen kann, wenn man nur will.

Dr. Christoph Jacob für viele „risikoreiche“ Kämpfe um Australien.

Dr. Kai Bartel für das Befördern auf hohe Gipfel der Savoyen und das hautnahe Erlebnis von Guggemusik.

Turbo-Rolf für das gute Arbeitsklima in den Ecklabors und kurzweilige Autofahrten nach Biberach.

## 7. Anhang

---

Den Mitarbeitern im Untergeschoss des Instituts:

Frau Helga Berberich und Dr. Eberhard Matern für das Messen von NMR-Spektren. Der Werkstatt um Bernd Schuckr, Frank Rieß, Werner Kastner und Jens Schendzielorz für die sehr kompetente Betreuung der Werkstätten. Kalam Keilhauer für das schnelle Anfertigen von Glasgeräten. Gabriele Kuhne für eine immer offene Tür in der Chemikalienausgabe.

Den Bewohnern des Kaffeezimmers:

Sibylle Schneider für Unterstützung grafischer Art und die Möglichkeit am Ende meiner Promotion nochmals den Geruch von Cp\*H wahrnehmen zu dürfen.

Petra Hauser vor allem für Hilfe am und das Überlassen des Diffraktometers.

Besonders möchte ich mich für die fortwährende Versorgung mit koffeinhaltigen Extrakten und Obst jeglicher Art bedanken.

Ein besonderer Dank geht auch an das Sekretariat um Frau Sylvia Soldner und Frau Monika Kayas, die im Arbeitskreis alles am Laufen halten, für die Hilfe bei der Uni-Bürokratie.

Dem gesamten Institut für das tolle Arbeitsklima.

Meinen bisher nicht genannten Studienkollegen und allen Freunden für stetigen Rückhalt.

Meiner Familie für alles.

Christine, für deine Unterstützung, deine Geduld und Nachsicht während des Schreibens dieser Arbeit und dafür dass es dich gibt.





