



Michael Huber (Autor)
**Struktur, Stabilität und Funktionalisierung
metalloider Aluminiumcluster**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1272>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
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 ²⁷ Al-NMR-Spektroskopie	13
2. Ergebnisse und Diskussion	15
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 ₂₀ Cl ₁₀ Cp* ₈ und Al ₂₀ Br ₁₀ Cp* ₈	18
2.1.2.3 Der größte neutrale, homoatomare, metalloide Aluminiumcluster: Al ₅₀ Cp* ₁₂	19
2.1.2.4 Einbau von Fremdatomen - Si@Al ₁₄ Cp* ₆	20
2.1.2.5 Zusammenfassung.....	21
2.1.3 Reaktion von Cp ⁴ⁱ mit Al ^I -Halogeniden	22
2.1.4 Reaktion von Cp mit Al ^I -Halogeniden	24
2.1.5 Reaktion von Cp ^{4Me} mit Al ^I -Halogeniden	25
2.1.5.1 Darstellung metalloider Clusterspezies Al _n (Cp ^{4Me}) _m , (n>m).....	25
2.1.5.2 Synthese von Al ₄ (Cp ^{4Me}) ₄	27
2.1.5.3 Reaktion von Al ₄ (Cp ^{4Me}) ₄ mit Wasserstoff.....	30
2.1.6 Al ₄ Cp* ₄ , Al(Cp ^{4Me}) ₄ und Al ₄ Cp ₄ - 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 ₄ R ₄ -Molekülen (R = Cp, Cp*):.....	39
Disproportionierung und Bildung metalloider Al-Cluster	
2.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse	43
2.2 ²⁷ Al Festkörper-NMR-Untersuchungen an der metalloiden Clusterverbindung	44
Al ₅₀ Cp* ₁₂	
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
2.3 Bildung reaktiver $[\text{Al}^{\text{III}}\text{X}_2]^+$ -Verbindungen $[\text{X} = \text{Cp}, \text{Cp}^{4\text{Me}}, \text{Cp}^*]$:.....	55
Kristallstruktur des Aluminoceniumkations $[\text{AlCp}_2]^+$	
2.3.1 Einleitung	55
2.3.2 $[\text{AlCp}_2]^+$ und $[\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$	56
2.3.2.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung	56
2.3.2.2 Untersuchung des Gleichgewichts $[\text{AlCp}_2]^+ + 2\text{Et}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{AlCp}_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]^+$	59
2.3.3 Polymerisation von Isobuten: Aktivität der $[\text{AlX}_2]^+$ -Kationen	64
2.3.3.1 Einleitung	64
2.3.3.2 Polymerisation von Isobuten und Bestimmung der Lewis-Acidität	64
2.3.4 Zusammenfassung.....	68
2.4 Einfluss des Liganden auf die Struktur metalloider Aluminiumcluster:.....	69
Funktionalisierung nanoskaliger Partikel	
2.4.1 Einleitung	69
2.4.2 $\text{Si}@\text{Al}_{14}(\text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3)_6$: ein Si-zentrierter Aluminiumcluster mit analoger	72
Struktur zu $\text{Si}@\text{Al}_{14}\text{Cp}^*_6$	
2.4.2.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung	72
2.4.2.2 Neues zur Struktur des $\text{Si}@\text{Al}_{14}\text{Cp}^*_6$ -Clusters	74
2.4.2.3 Diskussion der Struktur von $\text{Si}@\text{Al}_{14}\text{Cp}^*_6$ und $\text{Si}@\text{Al}_{14}(\text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3)_6$	79
mit bekannten Festkörperstrukturen	
2.4.3 $\text{Si}@\text{Al}_{56}[\text{N}(\text{Dipp})\text{SiMe}_3]_{12}$ - der größte, neutrale metalloide Aluminiumcluster: ..	81
Ein Modell für eine Si-arme Al/Si-Legierung ?	
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 $\text{SiAl}_{56}\text{R}'_{12}$ 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
2.5 Zusammenfassung und Ausblick	95
3. Experimentelles	97
3.1 Allgemeine Arbeitstechniken.....	97
3.2 Lösungsmittel.....	97
3.3 Ausgangsverbindungen	98
3.4 Spektroskopische Untersuchungen	99
3.5 Darstellung der beschriebenen Verbindungen	101
3.5.1 Darstellung von $[\text{Al}_{50}\text{Cp}^*_{12} \cdot 6\text{C}_6\text{H}_6]$ (5)	101
3.5.2 Reaktion von $\text{AlBr} \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}, \text{THF}$) mit $\text{NaCp}^{4\text{i}}$	101
3.5.3 Darstellung von Al_4Cp_4 (9)	102
3.5.4 Reaktion von Al_4Cp_4 mit $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{COT})$	102
3.5.5 Reaktion von Al_4Cp_4 mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$	103
3.5.6 Darstellung von $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$ (10).....	103
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 $\text{Al}_4(\text{Cp}^{4\text{Me}})_4$	104
3.5.8 Darstellung von $[\text{Cp}^{4\text{Me}}\text{MgBr} \cdot \text{THF}]_2$ (11)	105

3.5.9	Reaktion von H ₂ mit Al ₄ (Cp ^{4Me}) ₄	105
3.5.10	Darstellung von [AlCp ₂][Al(OR ^F) ₄] (<u>16a</u>).....	106
3.5.11	Darstellung von [AlCp ₂ •2Et ₂ O][Al(OR ^F) ₄] (<u>18a</u>)	107
3.5.12	Darstellung von Si@Al ₁₄ (2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ NSi(CH ₃) ₃) ₆ (<u>8</u>)	107
3.5.13	Darstellung von Si@Al ₅₆ (2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ NSi(CH ₃) ₃) ₁₂ (<u>22</u>)	108
3.5.14	Darstellung von Si@Al ₅₆ (2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ NSi(CH ₃) ₃) ₁₂ •Al ₄ (Si(CH ₃) ₃) ₄ (<u>22a</u>).....	109
3.5.15	Darstellung von Cl ₂ Al(2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ NSi(CH ₃) ₃)•OEt ₂ (<u>26</u>).....	109
3.5.16	Darstellung von [ClAl(2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃ NSi(CH ₃) ₃)(OEt)] ₂ (<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 ₂ Al ₇ Cl-Strukturen	135
7.2	Ergebnisse der EDX-Messung an Verbindung <u>22</u>	136
7.3	Lebenslauf.....	137
7.4	Danksagung.....	138