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 AlX-Hochtemperaturteilchen durch Kokondensation 7
1.6 Synthesepotential der AlX-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 Pentamethylyclopentadienylaluminium 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 $Al_4Cp^*_4$, $Al(Cp^{4Me})_4$ und Al_4Cp_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_4R_4-Molekülen (R = Cp, Cp*): Disproportionierung und Bildung metalloider Al-Cluster 39
2.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse 43
2.2 ^{27}Al Festkörper-NMR-Untersuchungen an der metalloiden Clusterverbindung $Al_{50}Cp^*_{12}$ 44
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 $[Al^{III}X_2]^+$-Verbindungen [X = Cp, Cp^{4Me}, Cp^*]: 55
Kristallstruktur des Aluminoceniumkations $[AlCp_2]^+$

2.3.1 Einleitung 55
2.3.2 $[AlCp_2]^+$ und $[AlCp_2 \bullet 2Et_2O]^+$ 56

2.3.2.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung 56
2.3.2.2 Untersuchung des Gleichgewichts $[AlCp_2]^+ + 2Et_2O \rightleftharpoons [AlCp_2 \bullet 2Et_2O]^+$ 59

2.3.3 Polymerisation von Isobuten: Aktivität der $[AlX_2]^+$-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 $Si@Al_{14}(N(Dipp)SiMe_3)_6$: ein Si-zentrierter Aluminiumcluster mit analoger 72
Struktur zu $Si@Al_{14}Cp^*_6$

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

2.4.3 $Si@Al_{56}[N(Dipp)SiMe_3]_{12}$ - 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 $SiAl_{56}R'_{12}$ 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

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 $[Al_{50}Cp^*_{12} \bullet 6C_6H_6]$ (5) 101
3.5.2 Reaktion von $AlBr \bullet D$ (D = Et_2O, THF) mit $NaCp^{4i}$ 101
3.5.3 Darstellung von Al_4Cp_4 (9) 102
3.5.4 Reaktion von Al_4Cp_4 mit $(CO)_5Cr(COT)$ 102
3.5.5 Reaktion von Al_4Cp_4 mit $Ni(COD)_2$ 103
3.5.6 Darstellung von $Al_4(Cp^{4Me})_4$ (10) 103
3.5.7 Reaktion von $AlX \bullet D$ (X = Cl ,Br; D= Et_2O, THF) mit $Al_4(Cp^{4Me})_4$ 104
3.5.8 Darstellung von $[Cp^{4Me}MgBr \bullet THF]_2$ (11) 105

3.5.9 Reaktion von H_2 mit $Al_4(Cp^{4Me})_4$ 105
3.5.10 Darstellung von $[AlCp_2][Al(OR^F)_4]$ (16a) 106
3.5.11 Darstellung von $[AlCp_2 \cdot 2Et_2O][Al(OR^F)_4]$ (18a) 107
3.5.12 Darstellung von $Si@Al_{14}(2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3NSi(CH_3)_3)_6$ (8) 107
3.5.13 Darstellung von $Si@Al_{56}(2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3NSi(CH_3)_3)_{12}$ (22) 108
3.5.14 Darstellung von $Si@Al_{56}(2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3NSi(CH_3)_3)_{12} \cdot Al_4(Si(CH_3)_3)_4$ (22a) 109
3.5.15 Darstellung von $Cl_2Al(2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3NSi(CH_3)_3) \cdot OEt_2$ (26) 109
3.5.16 Darstellung von $[ClAl(2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3NSi(CH_3)_3)(OEt)]_2$ (27) 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_2Al_7Cl-Strukturen 135
7.2 Ergebnisse der EDX-Messung an Verbindung 22 136
7.3 Lebenslauf 137
7.4 Danksagung 138