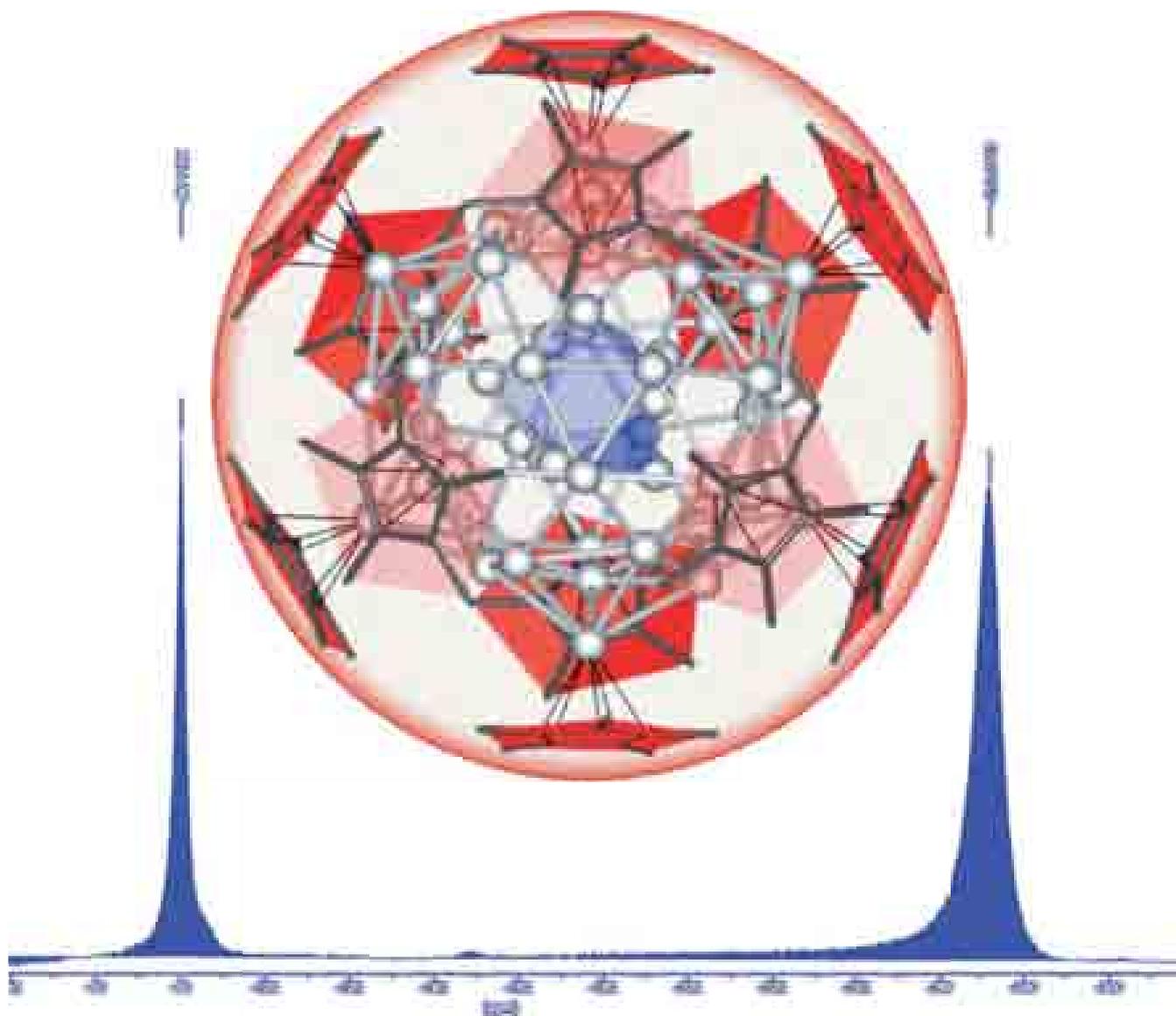


**Jean Vollet**

**Darstellung und strukturelle Charakterisierung  
neuer polyedrischer und metalloider  
Al-Cluster**



**Cuvillier Verlag Göttingen**

---

# **Darstellung und strukturelle Charakterisierung neuer polyedrischer und metalloider Al-Cluster**

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. Jean Vollet**

**aus Rüsselsheim**

Dekan: Prof. Dr. M. Kappes  
Referent: Prof. Dr. H. Schnöckel  
Korreferent: Prof. Dr. W. Freyland  
Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 2004

## **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2004

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2004

ISBN 3-86537-308-9

## **Ehrenwörtliche Erklärung**

Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt.

Karlsruhe, den 09.12.2004



⊕ CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2004

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, 2004

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-308-9

---

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2001 bis August 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. H. Schnöckel.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Hansgeorg Schnöckel danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung in diesem aktuellen Gebiet der Grundlagenforschung. Seine stete anregende Diskussionsbereitschaft, die mir gewährten Freiräume und das in mich gesetzte Vertrauen haben diese Arbeit ermöglicht.



---

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt dabei:

- Nicole, die den Alltagskram von mir fernhielt und mich wo's nur ging unterstützte,
- meiner Mutter, die immer Verständnis für meine Entscheidungen hatte, meiner Familie,
- Dr. Andreas Schnepf, der mir beim Vertiefen in die Schnöckelsche Gallium-Chemie auf die Sprünge half und mit mir öfters einen Arbeitsplatz und einen Kaffeerest teilen musste,
- Dr. Gregor Stösser für viele Rechnungen, Partys, Concerts & more, Dr. Jochen Steiner für eine fast dreijährige Laborkollegenschaft mit seinem (thanks God) guten Musikgeschmack,
- dem Diffraktometerkreis Dr. Elke Baum für Ihre Kristallographiekunst, Ordnungstipps und freundliche Unterstützung in puncto Strukturanalyse, Evelyn Wurster und Petra Hauser für ihre technische Unterstützung und Dr. Ralf Köppe für Gartenevents und Gelassenheit,
- dem Mensakreis PD Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für Wanderungen, Stadtbesichtigungen und anregende Diskussionen, Dr. Benjamin Gaertner für gelungene Sondereinlagen beim Umgang mit Silan und  $\text{LiAlH}_4$ , Rechner- und Serverservice und ein tolles Abschiedsfest, Kathrin Koch alias Weiß für schöne Massenspektren, daraus abgeleitete hilfreiche Sichtweisen und ihren Glauben an meine Literaturkenntnisse, dem Destillengeist und Boxen-Saubwart Gunar Hadiprono für sein AK-Engagement, sein Talent als Gut-Zuhörer und Skript-Korrektor (vor allem beim Abfassen meiner Dissertation), Ralf Burgert für seine Massenspektren und AK-Initiativen hinsichtlich Wander-, Grill- und Orgeltage,
- dem Glockenkreis Jens Hartig für rechnerische, redaktionelle und aufheiternde Unterstützung, Michael Huber und Patrick Henke, die es geschafft haben mir ein Stück Labor abzurufen, Bettina Jee für freundliche Gespräche, Dr. Katharina Baranowska und Taike Duan,
- dem WCA-Kreis Marcin Gonsior für nette Abende und nach(t)chemische Themen, Prof. Dr. Ingo Krossing für Fachkompetenz und technische Tipps, den Krossings Ines Raabe, Andreas Reisinger, Nils Trapp, Dr. Daniel Himmel für Kühltürmtrümpfungsaktionen und nette Feste, Lutz Müller,
- dem Sekretariat Silvia Soldner und Monika Kayas für ihre Unterstützung bei der Ausgabe von Büromaterialien und dem Erledigen von Papierkram,

- 
- € den Ehemaligen Christoph Klemp mit seiner Ruhe und Freundlichkeit, auch wenn gar nichts klappte, und Harald Köhnlein vor allem für den Arbeitsplatz, den er mir in 406 hinterlassen hat, Dr. Jan Bahlo für lustige Sprüche und Kinotipps,
  - € dem Untergeschoss mit der NMR-Abteilung um Dr. Eberhard Mattern für die Aufnahme der NMR-Spektren und seine guten Tipps für die Probenvorbereitung, Helga Berberich und Sybille Schneider für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, der Werkstatt um Bernd Schucker, Werner Kastner und Jenz Schendzielorz für ihre hervorragende Unterstützung und spontane Hilfestellungen bei etlichen technischen Probleme, der Glasbläserei um Kalam Keilhauer für die zusammengeblasenen Glasgeräte, der Chemikalienausgabe um Gabi Kuhne, Achim Balloff und Jens Treptow für Beratung beim Chemikalienkauf, Bereitstellung von Chemikalien und Gasflaschen,
  - € Silvia Diewald und Dr. Christian Zimmermann für ihre präparative Unterstützung, Nadja Tröndle und Juliane Nowak für das Abfüllen von Lösungsmitteln, PD Dr. Bernd Pilawa für die Aufnahme der ESR-Spektren, Petra Scheer und Soheila Chitsaz für TGA/DSC-, Sibylle Schneider für TGA- und STM-Messungen, Ian Hewitt für SQUID-Messungen, Sigrid Maurer und Dieter Müller,
  - € all jenen, die für ein angenehmes Drumherum gesorgt haben wie meinen Freunden, meiner WG und ehemaligen Studienkollegen.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Niedervalente Aluminiumverbindungen</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Aluminiumorganische Verbindungen</b>	<b>4</b>
2.1.1	Allgemeines zum Aluminium	4
2.1.2	Subvalente Aluminiumorganyle	4
<b>2.2</b>	<b>Pentamethylcyclopentadienylaluminium</b>	<b>8</b>
2.2.1	Dekamethylmagnesocen und andere Hauptgruppenmetallocene	8
2.2.2	Synthese und Charakterisierung von $[\text{AlCp}^*]_4$ <b>1</b> und vom $[\text{AlCp}^*]$ <b>2</b>	9
2.2.3	Reaktionsprodukte bei Umsetzungen mit $[\text{AlCp}^*]_4 \rightleftharpoons [\text{AlCp}^*]$ in Lösung	12
2.2.4	Al-Cluster mit stabilisierenden $[\text{AlCp}^*]$ -Resten	14
<b>2.3</b>	<b>Metalloide Aluminium-Cluster</b>	<b>14</b>
<b>2.4</b>	<b>Isolierte Aluminiumsubhalogenide</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>Techniken und Methoden</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Darstellung von Aluminiumsubhalogeniden</b>	<b>20</b>
3.1.1	Grundlagen der Kokondensationstechnik	20
3.1.2	Darstellung von $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ -haltigen Lösungen	21
3.1.3	Subvalente „ $\text{AlX} \cdot \text{D}$ “-Lösungen	23
<b>3.2</b>	<b><math>^{27}\text{Al}</math>-NMR-Spektroskopie</b>	<b>24</b>
3.2.1	Grundlagen zur $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie	24
3.2.2	Einordnung der Verbindungen	27
<b>3.3</b>	<b>SQUID-Magnetometer</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b><math>\text{AlCp}^*</math> – Synthese und Charakterisierung</b>	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>Dekamethylmagnesocen</b>	<b>33</b>
4.1.1	Einleitung	33
4.1.2	Charakterisierung der Reaktion	34
4.1.3	Diskussion der Ergebnisse	35
4.1.4	Experimentelles	37

---

4.1.5	Schlussbetrachtung	37
<b>4.2</b>	<b>Synthese von <math>[\text{AlCp}^*]_4</math> mit <math>\text{AlCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}</math></b>	<b>37</b>
4.2.1	Einleitung	37
4.2.2	Charakterisierung der Reaktion	38
4.2.3	Diskussion	40
4.2.4	Experimentelles	44
4.2.5	Schlussbetrachtung	45
<b>5</b>	<b>Teilsubstituierte metalloide Aluminiumcluster</b>	<b>46</b>
<b>5.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>46</b>
<b>5.2</b>	<b>Charakterisierung der Reaktionen</b>	<b>47</b>
5.2.1	Reaktion von $[\text{AlBr} \cdot \text{NEt}_3]_4$ <b>4</b> mit $[\text{AlCp}^*]_4$ <b>1</b>	47
5.2.2	$\text{MgCp}^*_2$ <b>6</b> und $\text{AlCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	51
<b>5.3</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>56</b>
<b>5.4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>62</b>
<b>5.5</b>	<b>Schlussbetrachtung</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>Dodekakis(pentamethylcyclopentadienyl)pentacontaalan</b>	<b>65</b>
<b>6.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>65</b>
<b>6.2</b>	<b>Synthese und strukturelle Charakterisierung</b>	<b>66</b>
<b>6.3</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>72</b>
<b>6.4</b>	<b>Weitere Charakterisierung von <u>13</u></b>	<b>78</b>
<b>6.5</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>85</b>
<b>6.6</b>	<b>Schlussbetrachtung</b>	<b>86</b>
<b>7</b>	<b>Umsetzungen mit Tris(trimethylsilyl)silanid – ein Weg zur Darstellung von Silaalan-Polyedern?</b>	<b>88</b>
<b>7.1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>88</b>
<b>7.2</b>	<b>Umsetzungen mit <math>\text{LiHsi} \cdot 2, x\text{THF}</math> (<math>\text{Hsi} = -[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]</math>)</b>	<b>88</b>
7.2.1	Einleitung	88
7.2.2	Synthese und Charakterisierung	90
7.2.3	Diskussion der Ergebnisse	93
7.2.4	Experimentelles	96

---

<b>7.3</b>	<b>Umsetzungen mit <math>\text{KHsi} \cdot 2\text{THF}</math>, <math>\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_2\text{Hex}</math> und <math>\text{Mg}(\text{Hsi})_2 \cdot 2\text{THF}</math></b>	<b>97</b>
7.3.1	Einleitung	97
7.3.2	Synthese und Charakterisierung	98
7.3.3	Diskussion der Ergebnisse	101
7.3.4	Experimentelles	102
<b>7.4</b>	<b>Schlussbetrachtung</b>	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>Charakterisierte Nebenprodukte</b>	<b>106</b>
<b>8.1</b>	<b><math>[\text{AlBr}_2 \cdot \text{NEt}_3]_2</math> <u>7</u> und <math>[\text{AlBr}_3 \cdot \text{NEt}_3]</math> <u>8</u></b>	<b>106</b>
<b>8.2</b>	<b><math>\{[\text{Mg}_6\text{Cl}_8\text{Cp}^*_5] [\text{AlCp}^*_2]^+\} \cdot \text{C}_6\text{H}_6</math> <u>11</u></b>	<b>108</b>
<b>8.3</b>	<b><math>[\text{MgCp}^*\text{Br} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]_2</math> <u>12</u> und <math>[\text{MgCp}^*\text{Br} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_2</math> <u>14</u></b>	<b>110</b>
<b>8.4</b>	<b><math>[\text{AlBr}_2\text{Hsi}_2][\text{Li}(\text{THF})_4]</math> <u>17</u> und <math>[\text{AlMe}_2\text{Hsi}_2][\text{Li}(\text{THF})_4]</math> <u>18</u></b>	<b>113</b>
<b>8.5</b>	<b><math>[\text{MgHsiCl} \cdot \text{THF}]_2</math> <u>20</u></b>	<b>115</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
<b>10</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>121</b>
<b>10.1</b>	<b>Ausgangsverbindungen</b>	<b>121</b>
<b>10.2</b>	<b>Allgemeine Arbeitstechnik</b>	<b>122</b>
<b>10.3</b>	<b>Spektroskopische Methoden</b>	<b>123</b>
10.3.1	NMR-Spektroskopie in Lösung	123
10.3.2	EPR-Spektroskopie	124
10.3.3	IR-Spektroskopie	124
10.3.4	Massenspektrometrie	124
<b>10.4</b>	<b>Mikroskopische Methoden</b>	<b>125</b>
<b>10.5</b>	<b>Magnetische Messung</b>	<b>125</b>
<b>10.6</b>	<b>Kristallstrukturanalyse</b>	<b>125</b>
<b>10.7</b>	<b>Ab-initio-Rechnungen</b>	<b>126</b>
<b>10.8</b>	<b>Verwendete Hardware</b>	<b>126</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>127</b>
<b>11.1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>127</b>
<b>11.2</b>	<b>Verbindungsnummerierung</b>	<b>130</b>
<b>11.3</b>	<b>Daten zu den Kristallstrukturanalysen</b>	<b>131</b>

---

<b>11.4</b>	<b>ORTEP-Darstellungen</b>	<b>139</b>
<b>11.5</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>152</b>
<b>11.6</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>157</b>
<b>11.7</b>	<b>Publikationsliste und Tagungsbeiträge</b>	<b>159</b>
<b>12</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>160</b>

---

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der schnelle Fortschritt in der Mikroelektronik und der Wunsch nach hoher Funktionalität bei der Herstellung neuer technischer Produkte schaffen einen hohen Bedarf an verschiedenen Materialien. Halbleitermaterialien und Metalle haben eine fundamentale Bedeutung, da sie ein breites Spektrum an Funktionalität eröffnen. Seit einigen Jahren finden neue Materialien ein großes Interesse, die sich ihrer Größe nach auf eine Skala von 1 bis 100 nm einordnen lassen („Nano-Materialien“). Die Bereitstellung und die Prüfung der Struktur und Eigenschaften dieser neuen Materialien ist mehr denn je zu einer interdisziplinären Aufgabe geworden [1].

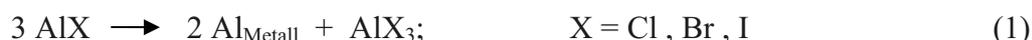
Der Größe nach lassen sich viele metallreiche Clusterverbindungen am unteren Ende einer Sub-100-nm-Skala einordnen. Allein die Größe verleiht diesen Metall-Nanopartikeln besondere katalytische und physikalische Eigenschaften [2]. Zum Beispiel wird das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis mit abnehmender Partikelgröße sehr groß, was neben der Katalyse für viele chemische Prozesse sehr von Nutzen sein kann [3].

In ihren kinetisch stabilisierten Verbindungen stellen metallatomreiche Cluster Intermediate zwischen „Kleinmolekül“ und metallreicher Volumenphase dar. Im Bereich zwischen einem und zehn nm besitzen Elektronen dieser Metallcluster sehr interessante quantenmechanische Eigenschaften, die sogenannten Quantengröße-Effekte [4].

Für die grundlegenden physikalischen Untersuchungen und damit einhergehenden Überprüfungen bestehender quantenmechanischer Theorien und Modelle [5] ist es wichtig, Metallcluster dieser Größe bereitzustellen, deren Struktur und Zusammensetzung gut bekannt sind. Um Strukturinformationen von Metallclustern dieser Größenordnung erhalten zu können, müssen diese vor der Bildung der thermodynamisch begünstigten Volumenphase abgefangen werden. Die derzeit einzige Möglichkeit, dies zu erreichen, ist deren kinetische Stabilisierung mithilfe von geeigneten Liganden.

Die hier vorgelegte Arbeit befasst sich mit der Synthese und der strukturellen Charakterisierung metalloider Aluminium-Cluster. Für die Synthese aluminiumreicher Cluster in niedriger Oxidationsstufe werden subvalente Aluminium(I)halogenid-Lösungen, die einen hohen  $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ -Gehalt besitzen, mithilfe der Kokondensationstechnik hergestellt (siehe Kap. 3.1) [6]. In den Lösungen liegt das zuvor bei hoher Temperatur erzeugte  $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ -Hochtemperaturmolekül im metastabilen Zustand vor. Ein Ligand-Halogen-Austausch ermöglicht die Herstellung ungewöhnlicher, aluminiumorganischer Verbindungen.

Durch Austausch der Chlorid-Funktion im subvalenten  $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$  mit dem Pentamethylcyclopentadienid-Rest ( $\text{Cp}^*$ ) gelang beispielweise 1991 erstmalig die Darstellung von Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)tetraalan  $[\text{AlCp}^*]_4$  [7]. Auch konnten verschiedene, ungewöhnliche Aluminiumsubhalogenide aus diesen Lösungen isoliert werden [8]. Doch damit ist das Potential dieser reaktiven Subhalogenid-Lösungen längst nicht ausgeschöpft. Die metastabilen  $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$ -Lösungen lassen durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen parallel zur Halogensubstitution eine kontrollierte Disproportionierung gemäß Gleichung 1 zu [9].



Findet diese Disproportionierung etwas schneller als der Ligand-Halogen-Austausch statt, können mit Hilfe ausgewählter Ligandsysteme reaktive Al-Cluster in ungewöhnlichen Oxidationsstufen vor der Bildung der Volumenphase abgefangen und kinetisch stabilisiert werden. Beispiele von subvalenten Aluminiumverbindungen und metalloiden Al-Clustern werden in Kapitel 2 vorgestellt.

Die Mehrzahl dieser metalloiden Al-Cluster konnte bisher mit dem Hexamethyldisilazid-Rest  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  dargestellt werden. Bei der Verwendung von Silanid- und Alkanid-Liganden ist diese strukturelle Vielfalt bisher ausgeblieben. Die bevorzugte Bildung tetraedrisch gebauter  $\text{Al}_4$ -Tetraalane scheint hier ein weiteres Clusterwachstum zu erschweren.

Ziel dieser Arbeit war das Auffinden neuer metalloider Aluminiumclusterverbindungen. Die zunächst wichtigen Eigenschaften für neue Aluminiumcluster sollten neben einer nanoskalierten Größe, eine gute Löslichkeit und eine gute Reproduzierbarkeit sein.

Die Ligandauswahl erfolgte aus der 14. Gruppe. Dabei wurden zwei Konzepte verfolgt:

- ∉ Mit dem  $\text{Cp}^*$ -Rest könnte es gelingen, größere Cluster darzustellen, da sich in Lösung das  $[\text{AlCp}^*]$ -Tetramer mit seinem Monomer im Gleichgewicht befindet. Die Chemie mit  $[\text{AlCp}^*]_4$  ist gut untersucht, und es ist bekannt, dass das in situ generierte  $[\text{AlCp}^*]$ -Monomer auch als Ligand fungieren kann (siehe Kap. 2.2.3). Über die Umsetzungen von Dekamethylmagnesocen  $\text{MgCp}^*_2$  und  $\text{Al}^{\text{I}}\text{X}$  wird in den Kapiteln 4, 5 und 6 berichtet.

---

∄ Mit dem Tris(trimethylsilyl)silanid-Rest kann durch geeignete Derivatisierung der Ligandsphäre die Löslichkeit der Produkte erhöht werden. In Hinblick auf die Strukturvielfalt der mit diesem Rest dargestellten subvalenten Galliumverbindungen könnte auch hier die Möglichkeit bestehen, dass sich größere Al-Cluster als das bevorzugte Tetraalan bilden. Über Umsetzungen mit Oligosilaniden wird in Kapitel 7 berichtet.

In Kapitel 8 sind angefallene Nebenprodukte aufgenommen. Kapitel 9 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse wieder, und in Kapitel 10 sind Details zu den experimentellen Techniken zu finden. Im Anhang (Kap. 11) sind die Daten zu den Kristallstrukturanalysen und Ortep-Darstellungen röntgenstrukturell charakterisierter Verbindungen aufgenommen.

---

## 2 Niedervalente Aluminiumverbindungen

### 2.1 Aluminiumorganische Verbindungen

#### 2.1.1 Allgemeines zum Aluminium

Aluminium ist das häufigste Metall der Erdkruste. Aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität findet man es in der Natur nur in Form oxidischer Verbindungen. 1827 entdeckte F. Wöhler reines Aluminium in seiner elementaren Form [10]. An der Atmosphäre ist metallisches Aluminium auf seiner Oberfläche mit einer dünnen Oxidschicht passiviert. Um technisch hochreaktives Aluminium zu erzeugen, wird dieses pulverisiert. Beispielsweise ist Aluminium-Pulver als Zusatz bei Verbrennungsprozessen erfolgreich getestet worden.<sup>1</sup> Um die hohe Verbrennungsenthalpie zu erhalten, wird vorgeschlagen, die Aluminium-Partikel mit Kohlenstoff zu überziehen [12].

Die einzige bekannte Elementmodifikation ist  $\zeta$ -Aluminium in kubisch-dichter Kristallpackung. Silberweißes  $\zeta$ -Aluminium besitzt eine niedrige Dichte, eine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit und – aufgrund der Passivierung – eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Eine  $\eta$ -Aluminium-Modifikation gemäß der rhomboedrischen  $\zeta$ -Bor-Struktur ist zumindest im Gedankenexperiment möglich, wenn man einen Weg finden würde, das  $\zeta$ -Aluminium-Grundzustandsvolumen  $V_0$  um das 1,4fache zu expandieren [13]. Dass ikosaedrische  $Al_{12}$ -Baueinheiten mit terminalen  $AlX_2$ -Liganden herstellbar sind, konnte zum Beispiel mit den ikosaedrischen Subhalogeniden des Typs  $Al_{12}X_{20} \cdot 12D$  aufgezeigt werden ( $X = Cl, Br$ ;  $D = Donor$ ; siehe Kap. 2.4, Abb. 2.11) [8].

#### 2.1.2 Subvalente Aluminiumorganyle

Streng genommen spricht man von einer metallorganischen Verbindung erst dann, wenn mindestens eine direkte bindende Wechselwirkung zwischen einem Metallatom und einem Kohlenstoffatom vorhanden ist. Für viele Metallkomplexe gilt, dass zwar eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung fehlt, wohl aber der Ligand Kohlenwasserstoff-Strukturelemente enthält. Dies gilt zum Beispiel für die Stoffklassen der Metallsilanide  $M_x(SiR_3)_y$  und der Metallamide  $M_x(NR_2)_y$ . Im alltäglichen Laborjargon werden auch solche Verbindungen

---

<sup>1</sup> Außer einer stark erhöhten Verbrennungsrate verbrennen beispielsweise auf Ammoniumperchlorat basierende Propellane mit dem Al-Additiv rückstandslos [11].

als „metallorganisch“ bezeichnet.

Obwohl die Al-C-Bindung seit 1859 bekannt ist [14], erlangten aluminiumorganische Verbindungen erst mit den Arbeiten K. W. Zieglers ab 1950 ein größeres Interesse [15]. So ist zum Beispiel Triethylaluminium ein wichtiger Bestandteil des Ziegler-Natta-Katalysators [16]. Die Darstellung von Aluminiumtriorganyleen wird technisch vorwiegend durch Carb- und Hydroaluminierung realisiert; dagegen ist im Labor neben der Transmetallierung die Metathese von Alkali- oder Erdalkaliorganyleen mit Aluminiumhalogeniden von zentraler Bedeutung.

Mitte der achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts begann die Darstellung subvalenter, aluminiumorganischer Moleküle. W. Uhl knüpfte 1988 mit dem Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan  $\text{Al}_2[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_4$  (Abb. 2.1) die erste molekulare  $\text{Al}^{\text{II}}\text{-Al}^{\text{II}}$ -Bindung [17].<sup>2</sup> Ein Anion, das strukturell dem isoelektronischen  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  entspricht, stellte Uhl mit dem dianionischen  $[\text{Al}_{12}^i\text{Bu}_{12}]^{2-}$  im Jahr 1991 vor [19] (Abb. 2.1).

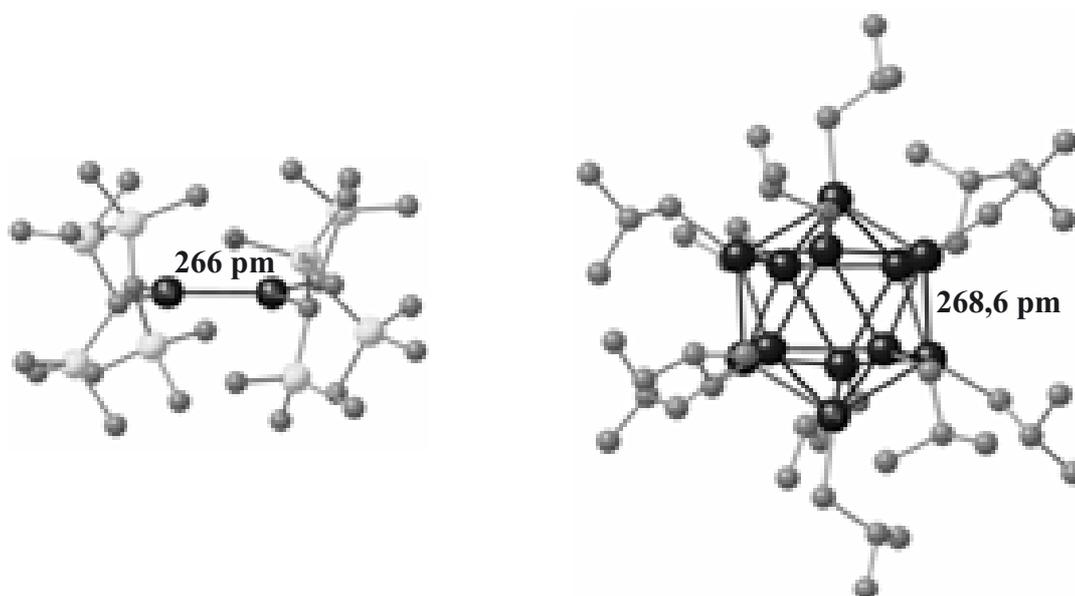


Abbildung 2.1: Tetrakis(disilyl)dialan(II) (links) und das Dianion Dodeka(*iso*-butyl)-dodekaalanat (ohne H-Atome). Der mittlere Al-Al-Abstand ist hervorgehoben.

<sup>2</sup> Auch in den Festkörperstrukturen intermetallischer Aluminide sind Al-Al-Bindungen charakterisiert worden: zum Beispiel  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$  [18].

Zur Darstellung von beispielsweise  $K_2[Al_{12}{}^iBu_{12}]$  werden die mit dem sperrigen  ${}^iBu$ -Rest versehenen  $RAIX_2$ -Precursoren in der Hitze mit einem starken Reduktionsmittel wie Kalium reaktiv enthalogeniert. Wesentlich milder ist es, zuvor eine metastabile Lösung von  $Al^I X$  herzustellen [20] (siehe Kap. 3.1). Auf diesem Weg gelang es C. Dohmeier die ersten  $Al^I$ -organische Verbindungen herzustellen.

Durch Metathese von metastabilen  $AlCl$  und  $MgCp^*_2$  konnte bei  $78\text{ }^\circ C$  in hohen Ausbeuten das Tetrakis(pentamethylcyclopentadienyl)tetraalan  $[AlCp^*]_4$  **1** (Abb. 2.2) 1991 zum ersten Mal hergestellt (siehe Kap. 2.2) werden [7]. Diese  $Al(I)$ -Verbindung bezeichnet C. Elschenbroich als einen Meilenstein der modernen Organometallchemie [21]. Die Synthese von unsubstituierten  $AlCp$  gelang im Jahr 1993 [22]. Das  $AlCp$  ist im Gegensatz zu  $[AlCp^*]_4$  nur bis  $60\text{ }^\circ C$  stabil.

Eine weitere polyedrische Aluminium-Verbindung stellte C. Dohmeier mit dem Radikalanion  $[Al^iBu_6]^\ominus$  her: Der erste Aluminiumpolyeder mit oktaedrischer Geometrie (Abb. 2.2), wie das EPR-Spektrum unterstützt von *ab-initio*-Rechnungen eindeutig belegt [23].

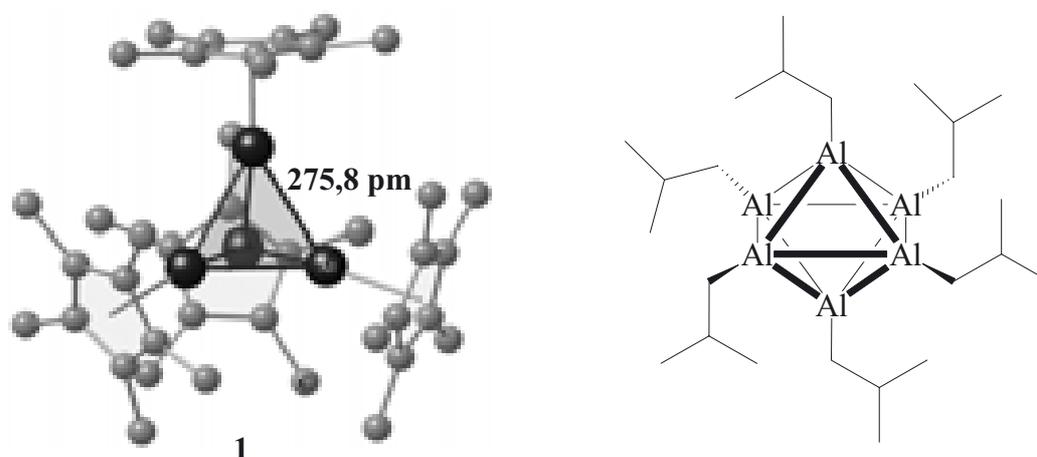


Abbildung 2.2:  $[AlCp^*]_4$  **1** und das Radikalanion  $[Al_6{}^iBu_6]^\ominus$  (H-Atome weggelassen). Der mittlere Al-Al-Abstand in **1** ist hervorgehoben.

Versuche, mit verschiedenen sterisch anspruchsvollen  $\omega$ -Donor-Liganden (Abb. 2.3), neue aluminiumorganische Verbindungen zu schaffen, brachten eine Reihe tetraedrisch gebauter Alane hervor.

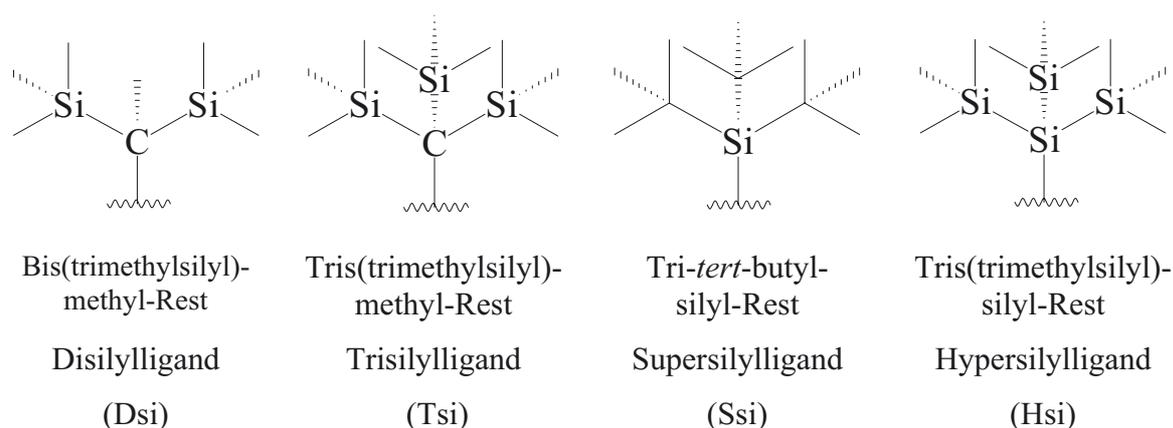


Abbildung 2.3: Gebräuchliche Bezeichnungen und Abkürzungen für häufig verwendete Alkanid- und Silanidreste.

Die ersten Belege zur Existenz eines Tetrasupersilyltetraalans  $[\text{Ssi-Al}]_4$  erbrachte C. Dohmeier 1991 [24]. Die fehlende Kristallstruktur zu dieser Verbindung konnte A. Purath 1998 ergänzen [25]. H. W. Roesky stellte 1998 das isostrukturelle Tetrakistrisilyltetraalan  $[\text{Tsi-Al}]_4$  [26] vor. Ein Jahr später gelang A. Purath die Synthese von  $[\text{Hsi-Al}]_4$  [27]. Diese Aluminium-Tetraeder sind außerordentlich stabil und zeigen kein Monomer-Tetramer-Gleichgewicht in Lösung, wie es für  $[\text{AlCp}^*]_4$  ab  $T > 30\text{ °C}$  in Toluol beobachtet wird (siehe Kap. 2.2). Beim  $[\text{AlCp}^*]_4$  werden die Al-Al-Bindungen durch Rückbindungsanteile vom Liganden geschwächt und aufgeweitet [28].

Analog zum Aluminium sind auch vom Gallium entsprechende Tetragallane bekannt:  $[\text{Tsi-Ga}]_4$  [29],  $[\text{Hsi-Ga}]_4$  [30] und  $[\text{Ssi-Ga}]_4$  [31]. Darüber hinaus sind mit diesen Resten Galliumcluster stabilisiert worden. So gibt es auch ein  $\text{Ga}_8\text{Tsi}_6$  und ein  $[\text{Ga}_{19}\text{Tsi}_6]$  [32]. Die letztgenannte Verbindung vom Typ metallatomzentrierter, metalloider Cluster ist zudem in aprotischen organischen Lösungsmitteln löslich. Beispiele für weitere mit dem Hsi-Rest stabilisierte Verbindungen des Galliums sind  $[\text{Ga}_9\text{Hsi}_6]$  [33] und  $\text{Ga}_{22}\text{Hsi}_8$  [34] (siehe Kap. 7). Es war also eine Herausforderung, den Zugang zu einer analogen Chemie des Aluminiums zu finden.

## 2.2 Pentamethylcyclopentadienylaluminium

### 2.2.1 Dekamethylmagnesocen und andere Hauptgruppenmetallocene

Homoleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe sind Aromatenkomplexe, eine Klasse von organischen Metallkomplexen, die bei der häufig vorkommenden Zusammensetzung  $\text{MCp}_2$  ( $\text{M}$  = Metallatom) als monomere Metallocene bezeichnet werden.

Ein Metallocen-Monomer hat eine sogenannte „Sandwich“-Struktur, wenn das Metallatom zentral zwischen den zwei  $\xi^5$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringen, deren Molekülringebenen parallel angeordnet sind, liegt. Die Synthese des ersten Metallocens, des Ferrocens  $\text{FeCp}_2$ , gelang T. J. Kealy und P. L. Pauson [35] sowie S. A. Miller und J. A. Tebboth [36] im Jahr 1951 unabhängig voneinander. Die „Doppelkegel“- bzw. „Sandwich“-Struktur wurde von E. O. Fischer durch Kristallstrukturanalyse [37] sowie von G. Wilkinson durch spektroskopische Studien [38] im Jahr 1952 unabhängig voneinander erkannt, wofür beide 1973 den Nobelpreis erhielten [39]. Alle Übergangsmetalle sowie auch fast alle Hauptgruppenmetalle bilden Metallocene. Ferrocen-ähnliche „Sandwich“- und „Halbsandwich“-Komplexe der Hauptgruppenelemente werden in einigen kürzlich erschienenen Übersichten diskutiert [40-42]. In manchen Fällen sind solche Metallocenkomplexe unter Normalbedingungen nicht stabil (beispielsweise  $\text{SiCp}_2$ ), im Gegensatz zu ihren metallocenartigen Derivaten, in denen die H-Funktionen mit sperrigen Resten substituiert wurden. Das bekannteste Cp-Derivat ist der Pentamethylcyclopentadienyl-Rest  $\text{C}_5\text{Me}_5$  ( $\text{Cp}^*$ ).

Die Darstellung der meisten permethylierten Hauptgruppenmetallocene gelingt durch Metathese, indem man das Metallsalz mit den gut darstellbaren Alkali- oder Erdalkaliverbindungen wie  $\text{LiCp}^*$ ,  $\text{NaCp}^*$  oder  $\text{MgCp}^*_2$  umsetzt. Die Verwendung des Magnesiumorganyls hat den Vorteil, dass selbst bei tiefen Temperaturen noch eine gute Löslichkeit des Liganden in organischen Lösungsmitteln festzustellen ist, während die Alkalicyclopentadienide als schlecht löslich zu bezeichnen sind. Ein Nachteil bei der Verwendung von  $\text{MgCp}^*_2$  ist der stöchiometrische Verlust eines  $\text{Cp}^*$ -Restes, da dieser meist im gebildeten Grignard-Nebenprodukt wie beispielsweise  $[\text{MgClCp}^* \cdot \text{Et}_2\text{O}]_2$  am Magnesium gebunden bleibt [43]. Ist man nicht auf tiefe Temperaturen angewiesen, kann ein Umweg über das flüssige, gelbe Trimethylsilylderivat  $\text{Me}_3\text{SiCp}^*$  von großem Vorteil sein. Es lässt sich in hohen Ausbeuten in einer Ampullenreaktion darstellen, indem man  $\text{LiCp}^*$  in Chlortrimethylsilan löst und damit zur Reaktion bringt [44]. Mit  $\text{Me}_3\text{SiCp}^*$  kann man beispielsweise selektiv  $\text{AlCp}^*\text{Cl}_2$  dar