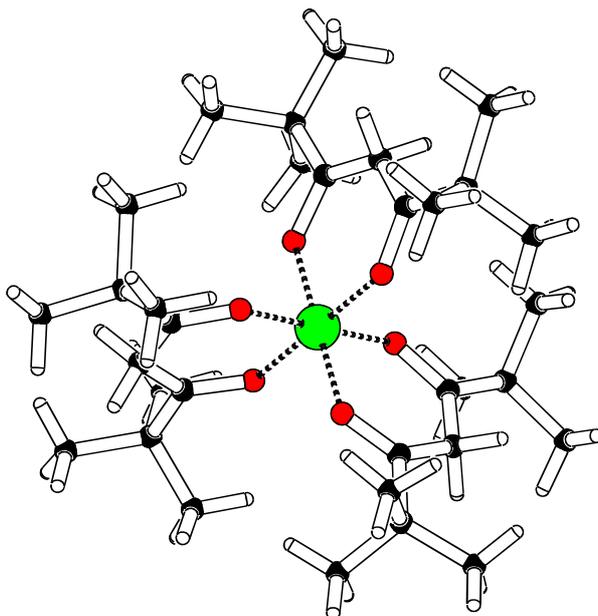


# Darstellung, Charakterisierung und Umsetzung von Alkoxiden und Acetylacetonaten des Aluminiums



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
am Fachbereich Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Jörg Nerbel**

aus Lüneburg

Hamburg 2001

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von April 1993 bis August 2001 unter Leitung von Prof. Dr. Armin Reller am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Meinem akademischen Lehrer Prof. Armin Reller danke ich für Überlassung des interessanten Themas und die fachliche Betreuung, die durch viele Denkanstöße nicht nur wissenschaftliche Überlegungen zuließ.

Den F-Praktikanten O. Bolender, M. Seifert und J. Stier sowie den Mitarbeitern des Arbeitskreises Reller danke ich für die Unterstützung bei einigen präparativen Umsetzungen.

Mein Dank geht ebenso an Dr. Kristina von Lacroix und Dr. Wiebke Hagendorf für die Überlassung einiger Methylalumoxane und die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Aluminiumalkoxide.

Weiterhin möchte ich Dr. Wolfram Luithardt erwähnen, der bereitwillig Aluminiumacetylacetonate als Precursor für die CVD zur Abscheidung amorpher aluminiumhaltiger Kohlenwasserstoffschichten einsetzte.

Dr. Peter Michael Wilde, Dr. Melitta Jercher und Dr. Gunther Schmidt danke ich für die Aufnahme einiger elektronenmikroskopischer Aufnahmen und die hervorragende Zusammenarbeit, was auch für Dr. Dirk Abeln zutrifft, der mir bei röntgenographischen Fragen zur Seite stand. Prof. Fröba führte die XANES-Messungen durch.

*Der Stein der Weisen sieht  
dem Stein der Narren zum  
Verwechseln ähnlich.*

*Joachim Ringelnatz*

Gutachter: Prof. Dr. A. Reller  
Prof. Dr. R. Kramolowsky

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 9. Oktober 2001

<b>Inhaltsverzeichnis:</b>	<b>Seite</b>
<b>A. Einleitung und Zielsetzung</b>	1
1. Einleitung	1
2. Zielsetzung	2
<b>B. Metallalkoxide (Metallalkoholate)</b>	4
1. Einführung	4
2. Synthesevarianten	5
2.1. Synthese von Metallalkoxiden aus Metallen und Alkoholen	5
2.2. Synthese von Metallalkoxiden und Alkoholen	6
2.3. Synthese von Metallalkoxiden aus Metallamiden und Alkoholen	6
2.4. Synthese von Metallalkoxiden aus Hydroxiden und Oxiden	6
2.5. Synthese von Metallkoxiden aus Metallalkylen und Alkoholen	6
2.6. Synthese von Metallkoxiden mit unterschiedlichen Alkoholen	7
3. Strukturelle Beziehungen	7
3.1. Allgemeine Überlegungen	7
3.2. Aluminiumalkoxide	8
4. Synthese von Aluminiumalkoholaten	9
5. Aluminium- <i>tert.</i> -butanolat ( <b>1</b> )	10
5. 1. Spektroskopische Untersuchungen an Aluminium- <i>tert.</i> -butanolat ( <b>1</b> )	11

5. 2. Röntgenographische Untersuchungen an Aluminium- <i>tert.</i> -butanolat ( <u>1</u> )	11
6. Aluminium- <i>neo</i> -pentanolat ( <u>2</u> )	13
6. 1. Spektroskopische Untersuchungen an Aluminium- <i>neo</i> -pentanolat ( <u>2</u> )	14
6. 2. Röntgenographische Untersuchungen an Aluminium- <i>neo</i> -pentanolat ( <u>2</u> )	14
7. Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) ( <u>3</u> )	16
7. 1. Spektroskopische Untersuchungen an Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) ( <u>3</u> )	17
7. 2. Röntgenographische Untersuchungen an Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) ( <u>3</u> )	18
8. Fazit	19
<b>C. Aluminiumverbindungen mit Acetylacetonaten</b>	21
1. Phänomenologie	21
1.1. 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (Hthd) ( <u>4</u> )	21
1.2. Röntgenstruktur von 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (Hthd) ( <u>4</u> )	22
2. Synthese von Aluminiumacetylacetonaten	23
3. Aluminium-tris-(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) ( <u>5</u> )	24
4. Aluminium-tris-(1,1,1-trifluoracetylacetonat) ( <u>6</u> )	27
5. Aspekte der Chiralität	29
6. Fazit	30

<b>D. Reaktivitätsuntersuchungen an Aluminiumalkoxiden und Aluminiumacetylacetonaten</b>	31
1. Oxide, Oxihydroxide und Hydroxide des Aluminiums	31
2. Synthese v. Aluminiumhydroxiden u. Intermediaten aus Aluminiumalkoxiden	33
3. Modifizierte Hydrolysemethoden für Aluminiumalkoxide	35
3.1. Hydrolyse nach Methode D-"	36
3.2. Hydrolyse nach Methode D-β	36
3.3. Hydrolyse nach Methode D-γ	36
4. Aluminium-monomethoxi-hydroxid Al(OMe)(OH) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	37
4.1. Darstellung von Al(OMe)(OH) <sub>2</sub> ( <b>8</b> ) nach D-γ	37
4.2. XANES-Untersuchungen an Al(OMe) <sub>3</sub> ( <b>7</b> ) und Al(OMe)(OH) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	37
5. Bis-[aluminium-di-( <i>tert.</i> -butoxy)]oxid (tBuO) <sub>2</sub> Al-O-Al(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ( <b>10</b> )	38
5.1. Darstellung von (tBuO) <sub>2</sub> Al-O-Al(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ( <b>10</b> ) nach Methode D-\$	38
5.2. Thermischer Abbau von (tBuO) <sub>2</sub> Al-O-Al(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ( <b>10</b> )	39
6. Morphologische Untersuchung an Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
7. Erzeugung von amorphen Aluminiumkohlenwasserstoffschichten	44
7.1. Einführung	44
7.2. Metallhaltige amorphe Kohlenwasserstoffschichten	45
7.3. Darstellung aluminiumhaltiger Kohlenwasserstoffschichten	46

8.Fazit	47
<b>E.1. Zusammenfassung</b>	49
<b>E.2. Summary</b>	54
<b>F. Experimenteller Teil</b>	58
1. Instrumentelle Analytik	58
1.1. IR-Spektroskopie	58
1.2. NMR-Spektroskopie	58
1.3. XANES-Untersuchungen	58
1.4. Elementaranalysen	58
1.5. Thermoanalyse	59
1.6. Röntgen-induzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	59
1.7. Pulverdiffraktometrie	59
1.8. Einkristallröntgenstrukturanalysen	60
1.9. Elektronenmikroskopie	60
2. Arbeitsmethoden und Lösungsmittel	61
2.1. Arbeitsmethoden	61
2.2. Lösungsmittel	61
3. Darstellung der Verbindungen	61
3.1. Umsetzung von MAO mit <i>tert.</i> -Butanol zu ( <b>1</b> )	62
3.2. Umsetzung von MAO mit <i>neo</i> -Pentanol zu ( <b>2</b> )	63

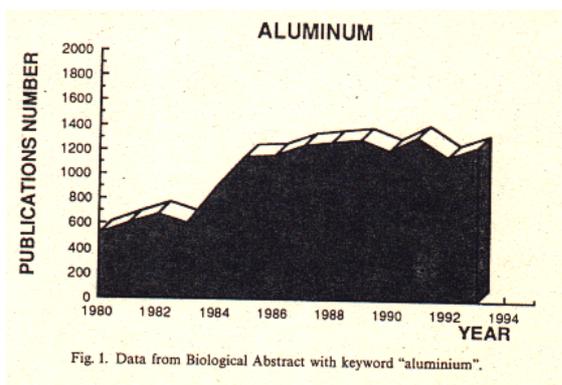
3.3. Umsetzung von MAO mit Trimethylsilylmethanol zu (3)	63
3.4. Umsetzung von MAO mit 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 zu (5)	64
3.5. Umsetzung von MAO mit 1,1,1-Trifluoracetylaceton zu (6)	64
3.6. Umsetzung von MAO mit Methanol zu (7)	65
3.7. Umsetzung von Aluminiummethanolat (7) an Eisoberflächen zu (8)	65
3.8. Darstellung von (tBuO) <sub>2</sub> Al-O-Al(OtBu) <sub>2</sub> (10) nach Methode D-β	65
<b>G. Röntgenographische Daten</b>	66
1. Aluminium- <i>tert.</i> -butanolat (1)	66
2. Aluminium- <i>neo</i> -pentanolat (2)	70
3. Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) (3)	74
4. 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (4)	80
5. Aluminium-tris-(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (5)	83
6. Aluminium-tris-(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (6)	86
7. Pulverdaten von " -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Korund) und 1 -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93
7.1. Pulverdaten von " -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Korund)	93
7.2. Pulverdaten von 1 -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93
<b>H. Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes</b>	94
1. Gesetze, Richtlinien, Verordnungen	94
2. Verwendete Chemikalien	95

3. Entsorgung	96
<b>I. Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>

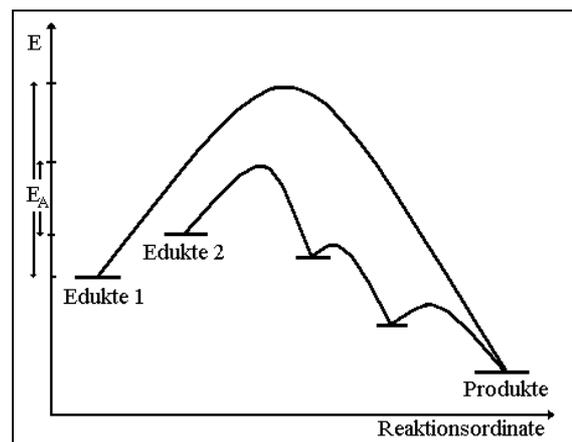
## A. Einleitung und Zielsetzung

### 1. Einleitung

Die Chemie von Sauerstoffverbindungen des Aluminiums ist seit langem im Interesse der Materialwissenschaften. Bereits im vierten Jahrtausend v. Chr. war im alten Ägypten die Erzeugung von Schmuck aus Metallen und Edelsteinen sowie Gebrauchsgegenständen sehr verbreitet. Dies spiegelt sich über die Jahrhunderte in ursprünglichen Synthesen und deren Modifikation von z.B. Keramiken, Tonen und Gläsern wider <sup>[1-4]</sup>. In der Gegenwart hat die industrielle Gewinnung von Aluminiumverbindungen gesellschaftliche Relevanz. Mit einer jährlich weltweiten Produktion von 20 Millionen Tonnen sind Aluminiumoxide, -oxihydroxide und -hydroxide die zweithäufigsten Produkte aus der Veredlung von Bauxit, das 1995 in einer Menge von 114 Millionen Tonnen abgebaut wurde <sup>[5]</sup>.



**Abb. A1:** Publikationen unter dem Stichwort: Aluminium <sup>[6]</sup>



**Abb. A2:** Schematisches Energieprofil verschiedener Reaktionswege

Die strukturellen Beziehungen zwischen den zahlreichen kristallinen Formen von Aluminiumoxiden, -oxihydroxiden und -hydroxiden sind von komplexer Natur und von außerordentlichem wissenschaftlichen Interesse und großer technischer Notwendigkeit. In Abbildung A1 ist die Bedeutung von Aluminium durch die Zahl der Veröffentlichungen in einem Zeitraum von 13 Jahren dargestellt <sup>[6]</sup>. Die klassische Synthese der Verbindungen besteht in der Zersetzung von Metallsalzen bei hohen Temperaturen. Die Nachteile dieser Methode sind die Erzeugung von inhomogenen Materialien und die Vernachlässigung der entstehenden Intermediate. Abbildung A2 zeigt schematisch ein Energieprofil von möglichen Reaktionsbilanzen und Zwischenstufen. Die Renaissance der Festkörperchemie soll andere Wege als die Zersetzung von Salzen beschreiten, da die Produkte kinetisch und

thermodynamisch vorbestimmt sind und nur noch durch z. B. Sintern oder Tempern modifiziert werden können. Um metastabile Systeme zu synthetisieren, ist es notwendig neue präparative Wege einzuschlagen.

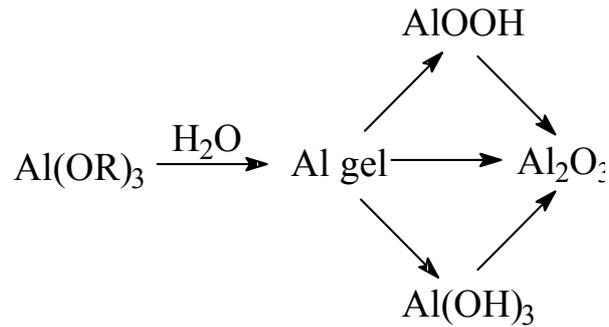
Die Tieftemperatursynthese ist eine Methode, um „maßgeschneiderte Materialien“ unter moderaten Bedingungen zu erhalten. Eine Alternative ist die Umsetzung der Precursor, die zu dreidimensionalen Gerüststrukturen umgesetzt werden können. Die Koordinationschemie ist also das entscheidende Bindeglied zwischen metallorganischen Edukten und neuartigen Materialien.

Eine chemische Gruppe, die diese phänomenologischen Wege eröffnet, sind die Alkoxide <sup>[7]</sup> (Alkoholate) und ihre modifizierten chelatisierenden Verwandten - die Acetylacetonate <sup>[8]</sup>. Fast die gesamten Metalle im Periodensystem bilden Alkoxide. Es sind nur wenige Ausnahmen, z. B. das Silber, bekannt. Die meisten Alkoholate, zeichnen sich durch komplexe Strukturen aus <sup>[9-13]</sup>. Direkt nach dem zweiten Weltkrieg wurde die Erforschung der Verbindungen intensiviert. Seinerzeit standen nur unzureichende Untersuchungsmethoden zur Verfügung, um die Komplexität von Strukturen zu analysieren. Die Möglichkeiten, die sich dabei durch die Neuerungen in der EDV ergaben, unterstützten diese Entwicklungen ganz entscheidend und machten die Röntgenstrukturanalyse zu einer routinemäßig anwendbaren Untersuchungsmethode. Das gilt für die Strukturen von Alkoxiden und Acetylacetonaten, deren Aufbau durch neue Forschungsergebnisse geklärt werden konnte, falls Einkristalle gezüchtet werden konnten <sup>[14-23]</sup>.

## **2. Zielsetzung**

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Aluminiumalkoxide und Aluminiumacetylacetonate auf unterschiedliche Weise synthetisiert werden. Durch Variation der Edukte könnten reproduzierbare Wege zur Darstellung von nano- und mikrokristallinen Systemen aufgezeigt werden. Eine wichtige Ausgangsverbindung ist das Methylalumoxan (MAO), dessen struktureller Aufbau nicht abschließend geklärt ist <sup>[24-26]</sup>. Falls es möglich ist die Eigenschaften der Produkte bezüglich ihrer Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit zu steuern, wäre die Anwendungsvielfalt der Precursorchemie überwältigend. Durch die Syntheseplanung könnten im Vorfeld der präparativen Arbeiten Aussagen über neue Reaktionswege getroffen werden. Zunächst ist die Charakterisierung der Moleküle eine wichtige Voraussetzung für weitere Umsetzungen, so daß die Aufklärung der Verbindungen Aufschlüsse über ihren Einsatz in der Synthese von Aluminiumoxiden, -oxihydroxiden und -hydroxiden geben können.

Nach der Identifizierung der Aluminiumalkoxide und Aluminiumacetylacetonate sollen im nächsten Schritt geeignete Verfahren für ihre weitere Umsetzung entwickelt werden (Abb. A3).



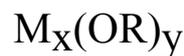
**Abb. A3:** Die Darstellung von Aluminium-Sauerstoffverbindungen

Die partielle Hydrolyse sowie die Thermolyse zu Mischsystemen mit neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in den Fokus von Wissenschaft und Technik gerückt. So sind neuartige Hydroxide, Oxihydroxide oder Oxide in verschiedensten Anwendungsbereichen von Bedeutung. Ein Stichwort sind maßgeschneiderte Materialien, z. B. oxidische Keramiken und Gläser, die als hochdispersive oder poröse Pulver entstehen, Mikro- und Nanoteilchen sowie extrem dünne Halbleiterschichten. Synthesemethoden, die heute eingesetzt werden können, sind u. a. das Sol-Gel-Verfahren, die Flash-Evaporation, die Spray-Pyrolyse, das Spin-Coating oder die Chemical-Vapor-Deposition (CVD) mit ihren vielen Variationen <sup>[1,2,23,24,27-30]</sup>.

## B. Metallalkoxide (Metallalkoholate)

### 1. Einführung

Alkoxide der Art



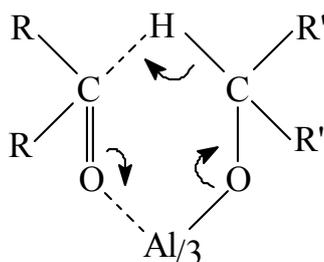
sind schon seit der Mitte des 19ten Jahrhunderts bekannt <sup>[7]</sup>. Erste Arbeiten über Bor- und Siliziumalkoholate wurden durch Forschungen an Übergangsmetallalkoxiden um 1875 erweitert <sup>[31]</sup>. In den folgenden Jahren wurden von fast allen Metallen Alkoxidverbindungen synthetisiert. Ausnahmen bezüglich der Synthese bilden bis heute die 4d- und 5d-Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 11 und einige Actinide. Durch die Einführung der IR- und NMR-Spektroskopie zu Beginn der 2. Hälfte des 20sten Jahrhunderts als Standardmethoden konnten viele synthetisierte Alkoxide strukturell aufgeklärt werden. Publikationen in den 50er und 60er Jahren spiegeln die Renaissance dieser Verbindungen wider <sup>[14-16]</sup>. Weitere Veröffentlichungen bis zum heutigen Tag zeigen den rasanten Aufschwung dieses Gebietes auf <sup>[6,10,12,13]</sup>. Dabei haben Alkoxide mit unterschiedlichen Liganden, z.B.



und Heterometallalkoxide der Art



an Bedeutung gewonnen. Im Vordergrund steht bei den meisten Publikationen die Strukturaufklärung, die zunächst nur durch die Interpretation von spektroskopischen Ergebnissen möglich war. Die Röntgenstrukturanalyse (RSA) an Einkristallen ist die Standardmethode geworden, um räumliche Verknüpfungen von Atomen im Molekül zu charakterisieren. Alkoxide sind nicht nur wegen ihrer interessanten Strukturen untersucht worden, sondern auch Anwendungen als Katalysatoren in der organischen Synthese führten zur Popularität dieser Verbindungen. Es seien hier nur exemplarisch Aldol- sowie Claisen-Kondensationen genannt, wo Alkalialkoxide angewendet werden, oder die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion. Hier wird Aluminiumalkoholat als Reduktionsmittel für Aldehyde eingesetzt (Abb. B1) <sup>[32]</sup>.



**Abb. B1:** Mechanismus der Umlagerung von Aldehyden

## 2. Synthesevarianten

Die Synthese von Metallalkoxiden wird neben der Art des Alkohols in erster Linie von den Eigenschaften des Metalls bestimmt. Elektronegativitätswerte sowie Atom- und Ionenradien sind physikalische Größen, die für Aussagen über Synthesemöglichkeiten aussagekräftig sind. Alkohole reagieren leichter direkt mit Metallen, wenn diese im Periodensystem weit links stehen, d. h. daß Alkali- und Erdalkalimetalle direkt mit Alkoholen zu den entsprechenden Alkoxiden umgesetzt werden können. Kurzkettige Alkohole, wie z. B. das Methanol fördern diese Tendenz. Ein Überblick der Umsetzungsmöglichkeiten von Alkoholen mit Metallen und Metallverbindungen zu Metallalkoxiden wird in den folgenden Punkten behandelt.

### 2.1. Synthese von Metallalkoxiden aus Metallen und Alkoholen

Die Umsetzung von Metallen der ersten und zweiten Gruppe sowie von Aluminium mit Alkoholen ist aufgrund ihres unedlen Charakters direkt möglich. Als Nebenprodukt bildet sich Wasserstoff, der aufgrund der schlechten Löslichkeit im Solvens schnell entweicht <sup>[7,10]</sup>.



Die Synthese setzt eine aktivierte Form der Metalle voraus, d. h. sie müssen fein verteilt vorliegen und die Oberfläche darf nicht durch eine Oxidschicht passiviert sein. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist die begrenzte Zahl von Alkoholen, da unpolare Vertreter keine genügende Reaktivität besitzen. Ein wichtiger Vorteil hingegen ist die Reinheit der Produkte, da die Reaktanden äquimolar eingesetzt werden können, und das Nebenprodukt aus dem System entweicht <sup>[7,10]</sup>.

## 2.2. Synthese von Metallalkoxiden aus Metallhalogeniden und Alkoholen

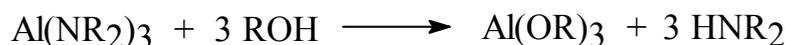
Bei elektronegativeren Metallen als Erdalkalielemente oder Aluminium sind in der Regel die Umsetzungen nach 2.1 nicht durchführbar <sup>[7,10]</sup>. Es wird daher das wasserfreie Metallhalogenid des entsprechenden Metalls eingesetzt.



Nachteil dieser Methode sind entstehende Nebenprodukte. So reagiert Titantetrachlorid mit Alkoholen zunächst nur zum Titandichlordialkoxid. Erst in weiteren Reaktionen entsteht das reine Titanalkoxid.

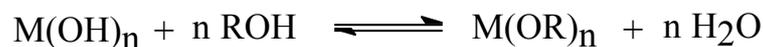
## 2.3. Synthese von Metallalkoxiden aus Metallamiden und Alkoholen

In einigen Fällen gelingt es, Alkoxide durch die Verwendung von entsprechenden Metalldialkylamiden darzustellen. Als Nebenprodukt entsteht ein sek. Amin <sup>[7,33]</sup>.



## 2.4. Synthese von Metallalkoxiden aus Hydroxiden und Oxiden

Die Umsetzung von Metallhydroxiden oder Metalloxiden mit Alkoholen ist für einige Elemente z. B. das Thallium anwendbar <sup>[7,10]</sup>. Bei den meisten anderen Metallen tritt aus energetischen Gründen die Rückreaktion ein. Das läßt sich aber für die gezielte Hydrolyse von Metallalkoxiden zu Hydroxiden, Oxohydroxiden und Oxiden mit neuartigen Eigenschaften ausnutzen.



## 2.5. Synthese von Metallalkoxiden aus Metallalkylen und Alkoholen

Metallalkyle eignen sich gut als Edukte für Umsetzungen mit Alkoholen. Die entstehenden niederen Alkane entweichen vollständig aus dem Reaktionsansatz. Ein Vorteil ist die parallele volumetrische Bestimmung des Produktgases <sup>[7,10]</sup>.



## 2.6. Synthese von Metallalkoxiden mit unterschiedlichen Alkoholen

Die Synthese von Alkoholaten der Art  $\text{M}_x(\text{OR})_y(\text{OR}')_z$  erfolgt durch Substitution von Alkoholen an Alkoholaten des Typs  $\text{M}_x(\text{OR})_y$ . Bei unvollständigem Alkoholaustausch entstehenden Mischalkoxide. Die sterisch anspruchsvolleren Liganden koordinieren terminal, die kleineren Reste wirken verbrückend, es kommt aber in der Regel zu Produktgemischen (Abb. B2) <sup>[7,10]</sup>.

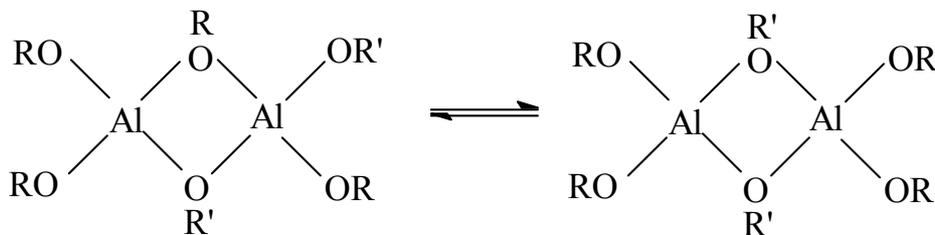
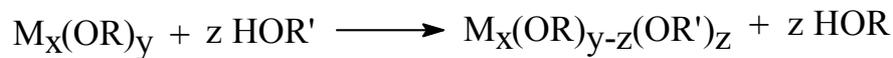


Abb. B2: Ligandenaustausch in dimeren Aluminiumalkoxiden

## 3. Strukturelle Beziehungen

### 3.1. Allgemeine Überlegungen

Alkali-, Erdalkali- und Aluminiumalkoxide bilden oligomere oder polymere Einheiten, die nach Art des Metalls und des Restes R variieren können <sup>[31]</sup>. Diese Assoziate sind durch den verbrückenden Charakter der Alkoholreste bedingt. Die möglichen Bindungsverhältnisse in Metallalkoxiden zeigt Abbildung B3.

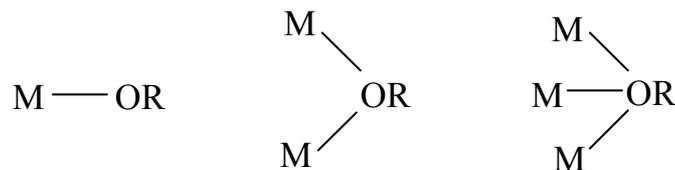


Abb. B3: Terminale, zwei- und dreifachverbrückende Alkoxide

Durch die Eigenschaften der Alkohole als Brückenliganden zu wirken, ist die Vielzahl der strukturellen Varianz sehr groß. Folgende Regeln können aufgestellt werden:

- Alkoxidliganden in Metallalkoxiden fungieren als verbrückende Einheiten
- Diese Verbrückungen bewirken eine größere Koordinationszahl des Metalls
- Die Koordinationszahl von Sauerstoff wird 4 nicht überschreiten
- Kleinere Alkoholreste fördern tendentiell größere Assoziate

Die Tatsache, daß kleine Reste R durch die sterischen Effekte größere Strukturelemente fördern ist durch viele Ergebnisse bestätigt worden <sup>[21-23]</sup>. Es gibt Ausnahmen, die im weiteren vorgestellt und diskutiert werden sollen.

### 3.2. Aluminiumalkoxide

Die Strukturen von Aluminiumalkoxiden sind sehr variabel <sup>[9-23,33-49]</sup>. Im einfachsten Fall resultiert eine dimere Einheit, in der zwei vierfach koordinierte Aluminiumzentren nach der Formel  $Al_2(OR)_6$  über zwei verbrückende  $\mu_2$ - und vier terminale Liganden abgesättigt sind (**A**). Ein Beispiel für den Strukturtyp (**A**): Aluminium-*tert.*-butanolat  $Al(O^tBu)_3$  <sup>[37]</sup>.

Die nächst größere Einheit ist ein Trimer  $Al_3(OR)_9$ . Dabei sind zwei Isomere denkbar. Im ersten Fall gibt es zwei vierfach- und ein fünffachkoordiniertes Aluminiumzentren. Fünf Alkoholate sind endständig und vier verbrückend (**B**).

Im zweiten Fall bildet sich eine cyclische Einheit, die aus vierfach koordiniertem Aluminium besteht. Drei Liganden wirken verbrückend (**C**). Gesicherte Beispiele von trimeren Alkoxiden des Aluminiums waren bisher nicht bekannt. In Kapitel B6 wird die Struktur von Aluminium-*neo*-pentanolat vorgestellt.

Bei tetrameren Einheiten  $Al_4(OR)_{12}$  (**D**) ist ein sechsfach koordiniertes Aluminium über die Sauerstoffatome der Liganden mit drei weiteren Aluminiumatomen verknüpft. Drei Zentralatome sind vierfach koordiniert. Ein Beispiel für den Strukturtyp (**D**): Aluminium-*iso*-propanolat  $Al(O^iPr)_3$  <sup>[45]</sup>.

Bei sterisch anspruchslosen Liganden sind polymere Strukturen denkbar. Die endständigen Zentralatome sind vierfach koordiniert, während die mittleren Aluminiumatome fünffach koordiniert sind (**E**), z. B.  $Al(OMe)_3$ ,  $Al(OEt)_3$  <sup>[9]</sup>.

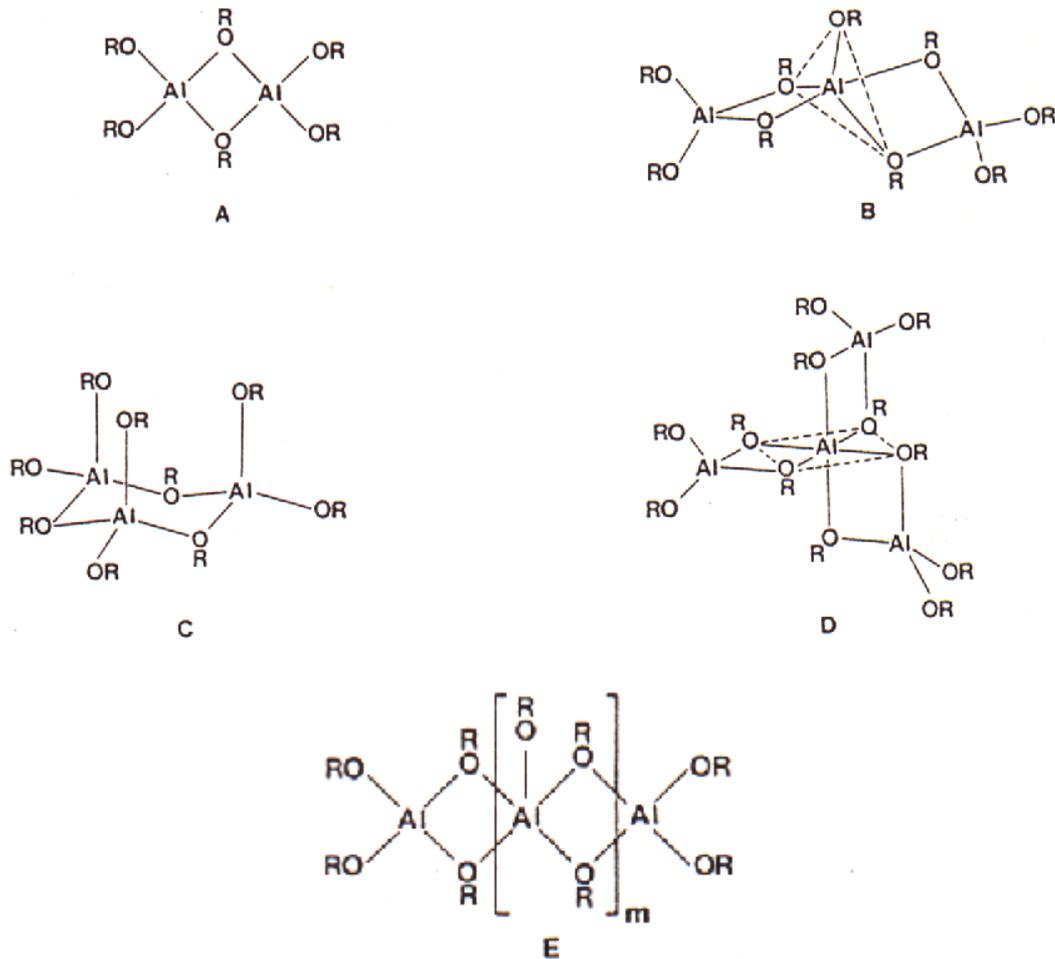
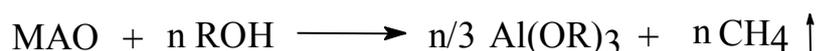


Abb. B4: Strukturvorschläge für Aluminiumalkoxide<sup>[9]</sup>

#### 4. *Synthese von Aluminiumalkokolaten durch Umsetzung von Methylalumoxan (MAO) mit Alkoholen*

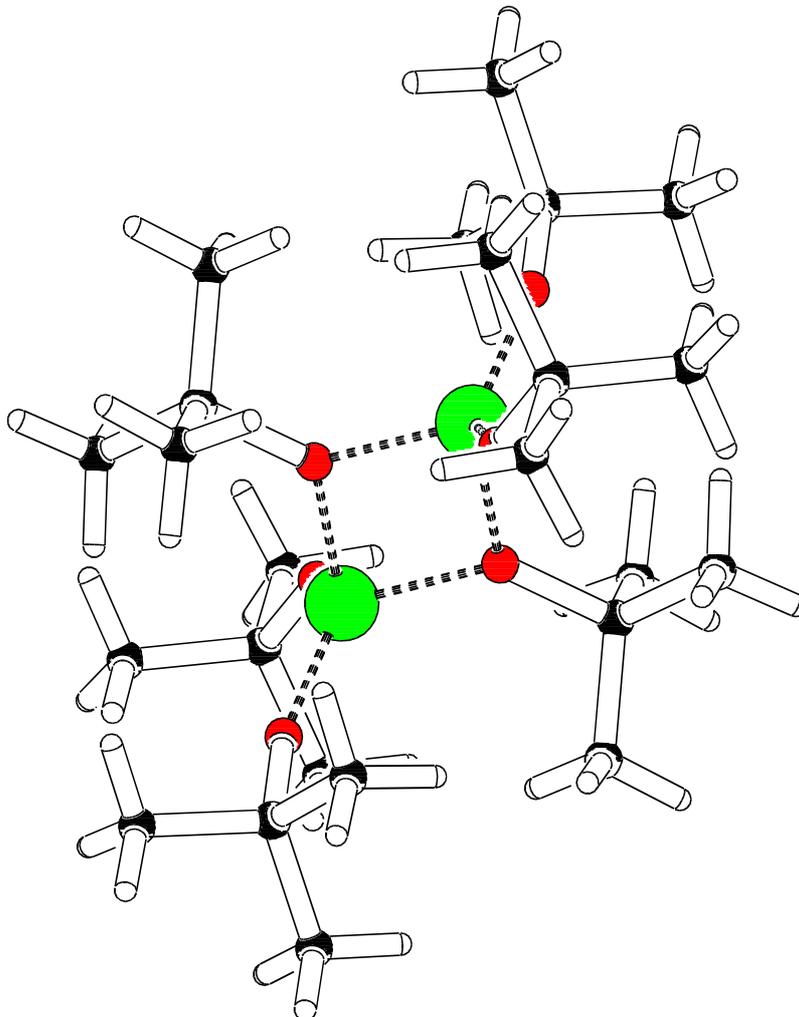
Alumoxane sind partiell hydrolysierte Aluminiumalkylverbindungen ( $\text{Al}_2\text{R}_6$ , mit  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{tBu}$ ) und werden als Cokatalysatoren im Ziegler-Natta-Prozeß eingesetzt<sup>[24,37]</sup>. Methylalumoxane wurden durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium dargestellt. Die Reaktion von Wasser mit  $\text{AlMe}_3$  ist stark exotherm und kann zur Selbstentzündung oder Explosion führen. Daher muß die Reaktionswärme abgeführt werden. Eine Alternative ist die Umsetzung an Eisoberflächen<sup>[24-26]</sup>. Außerdem führt die Darstellung der Methylalumoxane zu unterschiedlichen Produkten, z. B. verschiedenem Gehalt an freiem  $\text{AlMe}_3$  im Produkt. Nach der Variation, der in Kapitel B.2. aufgeführten Synthesemöglichkeiten, hat sich gezeigt, daß die Synthese von Metallalkoxiden mittels Methylalumoxanen den effizientesten Weg für die Darstellung von Aluminiumalkoxiden darstellt. Dabei kommt es unter Abspaltung von Methan zu den gewünschten Produkten.



Es wird der entsprechende Alkohol mit Methylalumoxan <sup>[24-26]</sup> in abs. Toluol umgesetzt. Die Lösung wird Rückfluß gekocht. Die Produkte können in den wenigsten Fällen durch Ausfrieren kristallisiert werden. Durch Variation des Lösungsmittels lassen sich geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewinnen.

### 5. Aluminium-*tert.*-butanolat (**1**) $[Al(\mu_2-OCMe_3)(OCMe_3)_2]_2$

Die Synthese von Aluminium-*tert.*-butanolat wurde bereits 1899 zum ersten Mal dokumentiert <sup>[49]</sup>. Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen folgten <sup>[9,26,37]</sup>. Es handelt sich um ein dimeres Aluminiumalkoholat.



**Abb. B5:** Struktur von  $[Al(\mu_2-OCMe_3)(OCMe_3)_2]_2$

Farbloses Aluminium-*tert.*-butanolat (**1**) (Abb. B5) wird nach Synthese B.4. durch Umsetzung von Methylalumoxan mit *tert.*-Butanol gewonnen (Abb. B6).

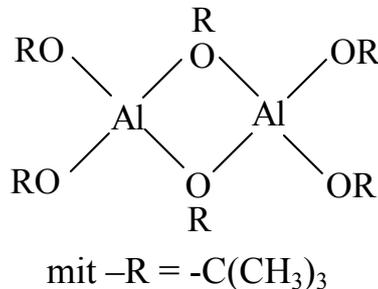


Abb. B6: Darstellung von  $[\text{Al}(\mu_2\text{-OCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_2]_2$

### 5. 1. Spektroskopische Untersuchungen an Aluminium-*tert.*-butanolat (**1**)

Die Verbindung (**1**) wurde mittels IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie und Verbrennungsanalyse charakterisiert (Abb. B7).

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2970 und 2929  $\nu$  (C-H), 1084 und 1057 (C-O-C), 1469  $\delta$ (C-H), 668, 547  $\nu$  (Al-O)

$^1\text{H}$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 1.33, 1.44$  (m, 9 H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 31.29, 33.40$  (m, 3  $\text{CH}_3$ ), 68.53, 74.30 (m, 1 C-O)

$^{27}\text{Al}$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 77,6$  (breit, 2 Al, Al-O)

Abb. B7: Spektroskopische Daten von Aluminium-*tert.*-butanolat (**1**)

### 5. 2. Röntgenographische Untersuchungen an Aluminium-*tert.*-butanolat (**1**)

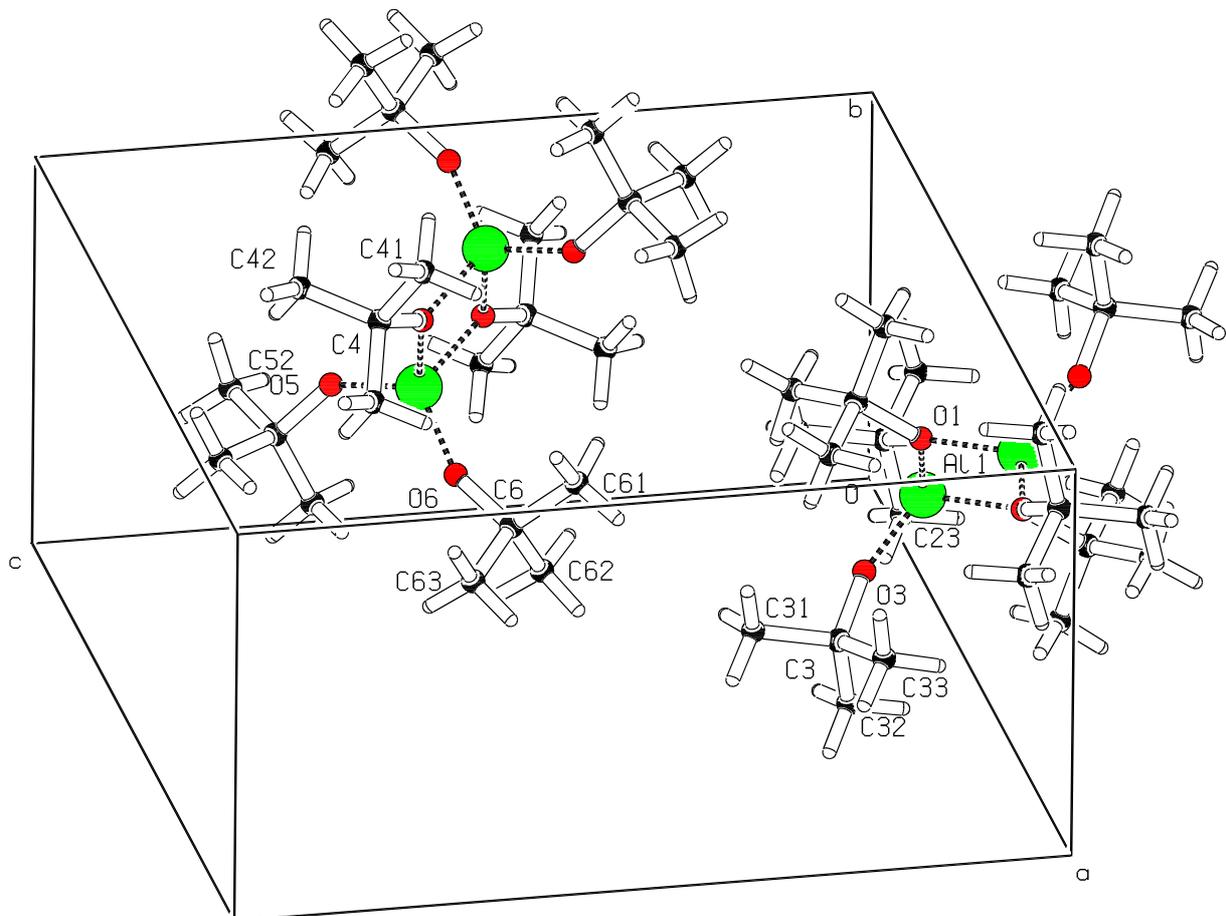
(**1**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr.2). Die Zelldaten:  $a = 977.1$  (4) pm,  $b = 997.4$  (5) pm,  $c = 1632.9$  (8) pm,  $\alpha = 73.77$  (4),  $\beta = 88.95$  (4) $^\circ$ ,  $\gamma = 88.96$  (4),  $Z = 2$ ,  $V = 1.5275 \text{ nm}^3$ . Aluminium-*tert.*-butanolat  $[\text{Al}(\mu_2\text{-OCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_2]_2$  kristallisiert als dimerer Komplex. In der Verbindung binden zwei Liganden verbrückend und vier endständig. Aluminium koordiniert pseudotetraedrisch mit vier Sauerstoffatomen der Alkoholreste. Die

Koordinationszahl der Aluminiumatome beträgt vier (Abb. B9). Die Al-O-Abstände betragen 168.6(3) pm für terminale und 182.7(3) pm für verbrückende Liganden. Der kleinste O-Al-O-Winkel beträgt 81.4° (Abb. B8).

Al1 -	Abstände	Winkel		
O3	1.686 (0.003)			
O2	1.695 (0.003)	115.16 (0.13)		
O1	1.829 (0.003)	116.45 (0.13)	111.71 (0.13)	
O1_\$1	1.827 (0.003)	118.19 (0.13)	109.43 (0.12)	81.38 (0.11)
Al1_\$1	2.772 (0.002)	127.24 (0.11)	117.60 (0.10)	
	Al1	O3	O2	O1

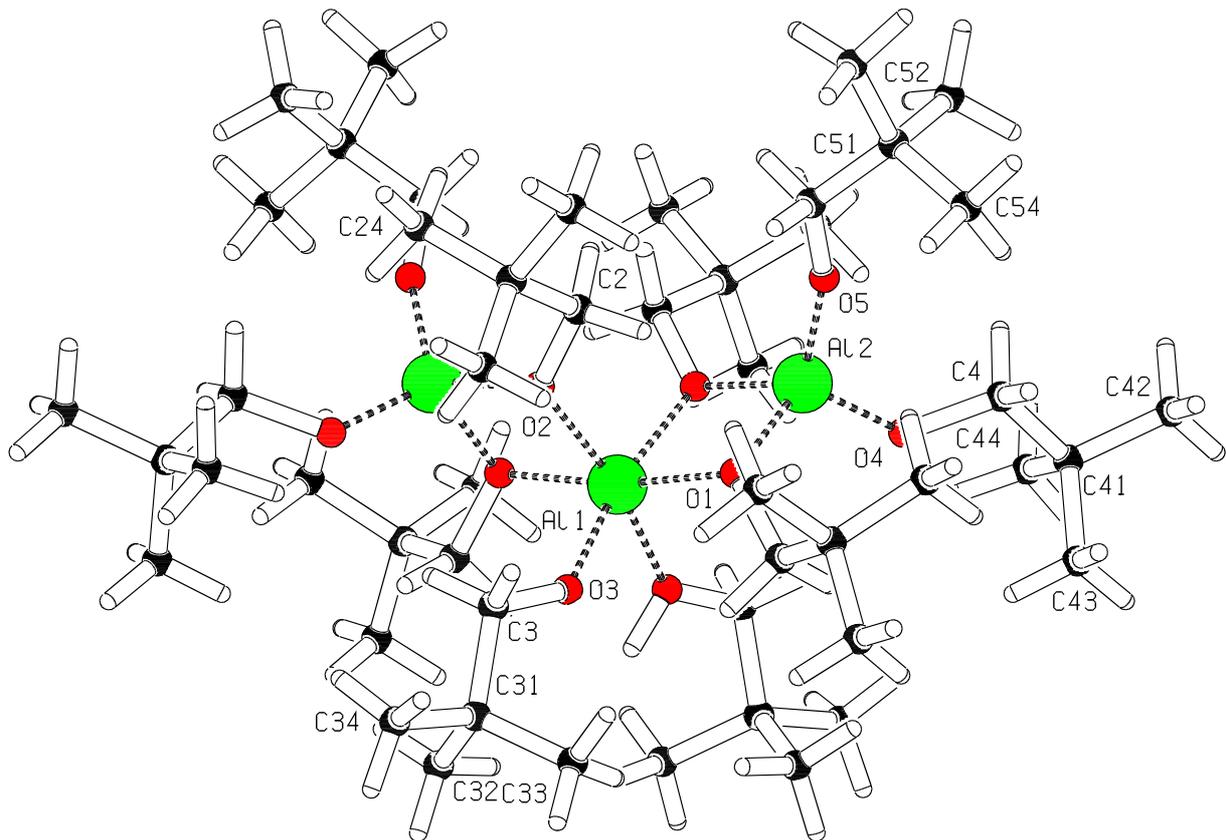
**Abb. B8:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) mit Standardabweichungen für Aluminium-*tert.*-butanolat (**1**) (§ ≅ symmetrieverwandte Atome)

**Anmerkung:** Die Ergebnisse zeigen Übereinstimmung mit den Literaturdaten von [9,26,37]. Die R-Werte der Tieftemperaturmessung an (**1**) konnten aber um 2% verbessert werden. Daraus ergeben sich genauere Atomabstände und –winkel.



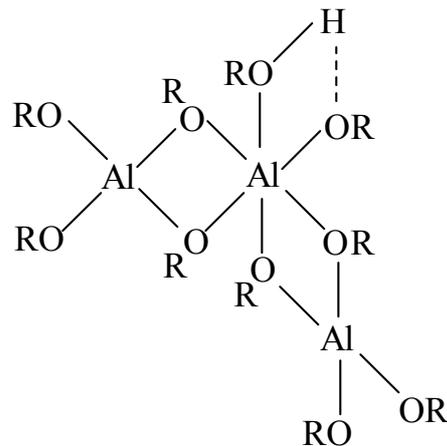
**Abb. B9:** Zellzeichnung von  $[\text{Al}(\mu_2\text{-OCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_2]_2$

**6. Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (2)**



**Abb. B10:** Struktur von Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (2)

Farbloses Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (2) (Abb. B10) wird nach Synthesemethode B.4. durch Umsetzung von Methylalumoxan mit *neo*-Pentanol gewonnen (Abb.11). Interessanterweise koordiniert ein Alkoholligand unumgesetzt am zentralen Aluminium. Die Charakterisierung erfolgte mittels IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie und Verbrennungsanalyse (Abb. B12).



mit  $-\text{R} = -\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

**Abb. B11:** Darstellung von Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (**2**)

### 6. 1. Spektroskopische Untersuchungen an Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (**2**)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 3459  $\nu$  (O-H), 2955 und 2869  $\nu$  (C-H), 1053 und 1018 (C-O-C), 1481, 1632 und 1654  $\delta$ (C-H), 575, 698, 566  $\nu$  (Al-O)

$^1\text{H-NMR}$  in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 0.88$  (s, 9H, -CH), 3.35 (s, 2H, -CH-)

(vgl. Neopentanol in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 0.84$  (s, 9H, -CH), 3.18 (s, 2H, -CH-), 4.69 (s (breit) 1H, -OH))

$^{13}\text{C-NMR}$  in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 36.13$  und  $26.98$  (2 s, -CH), 32.59 und 27.25 (2 s, C-C), 73.15 (s, -CH -O)

$^{27}\text{Al-NMR}$  in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 8$  (s, 1 Al, Al-O), 65 (breit, 2Al, Al-O)

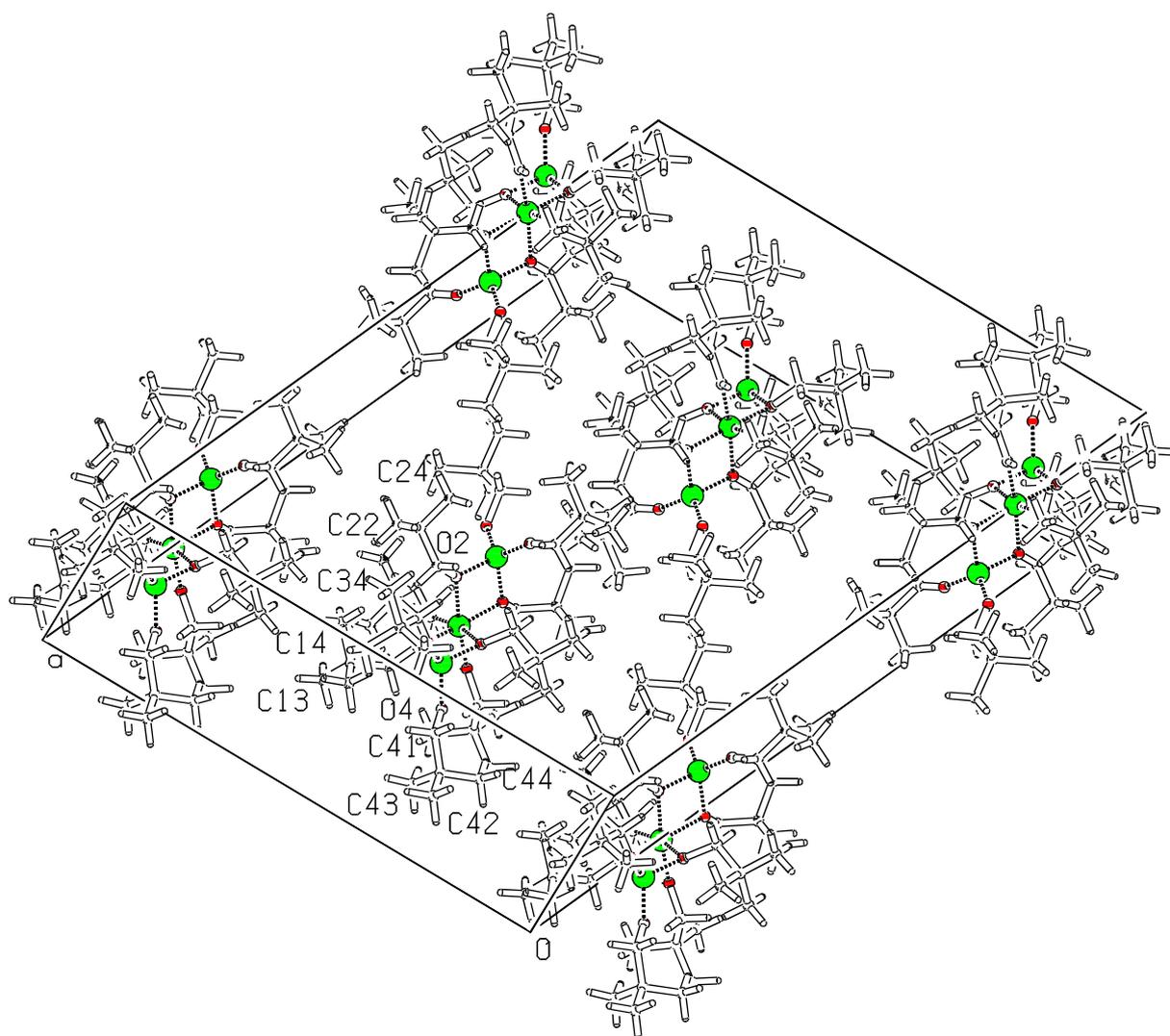
**Abb. B12:** Spektroskopische Daten von Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (**2**)

### 6. 2. Röntgenographische Untersuchungen an Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (**2**)

**(2)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c (Nr.15) mit 4 Formeleinheiten in der Zelle (Abb. 13). Die Zelldaten:  $a = 2066.5$  (3) pm,  $b = 1172.4$  (1) pm,  $c = 2697.9$  (6) pm,  $\beta = 110.16$  (1) $^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 6.1359 \text{ nm}^3$ .

Das zentrale Aluminiumatom koordiniert in einer pseudooktaedrischen Koordinationsphäre, während die äußeren Aluminiumatome eine

pseudotetraedrische Umgebung aufweisen (Abb. B13). Die Al(1)-O-Abstände betragen 186.4(3) pm für terminale und 194.5(4) pm für verbrückende Liganden. Der kleinste O-Al(1)-O-Winkel beträgt 76.3°. Die Al(2/3)-O-Abstände betragen 169.1(4) pm für terminale und 180.2(4) pm für verbrückende Liganden. Der kleinste O-Al(2/3)-O-Winkel beträgt 83.5° (Abb. B14).



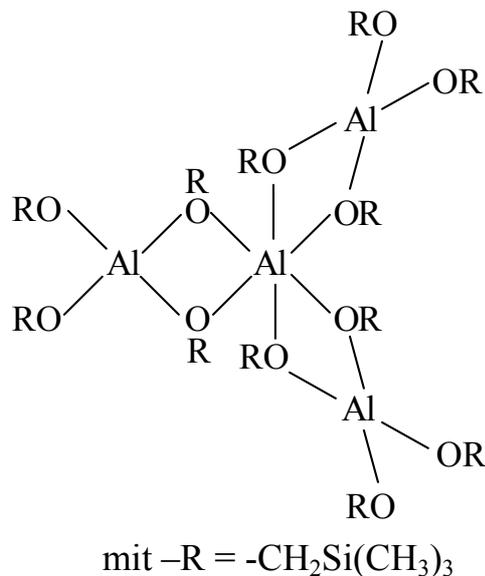
**Abb. B13:** Zellzeichnung von



Al1 -	Abstände	Winkel
O3_\$1	1.864 (0.004)	
O3	1.864 (0.004)	79.50 (0.26)



Farbloses Aluminium-tris-trimethylsilylmethanolat (**3**) (Abb. B15) wird nach Synthesemethode B.4. durch Umsetzung von Methylalumoxan mit Trimethylsilylmethanol gewonnen und mittels IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie und Verbrennungsanalyse charakterisiert (Abb. B16, B17).



**Abb. B16:** Darstellung von Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) (**3**)

### 7. 1. Spektroskopische Untersuchungen an Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) (**3**)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 2956 und 2901  $\nu$  (C-H), 1424, 1246 und 1143  $\delta$  (C-H)  
1095 und 1024 (C-O-C), 722, 696, 580  $\nu$  (Al-O)

$^1\text{H}$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm] :  $\delta = -0.2$  bis  $0.2$  (m, 9H, Si-CH), 3.2 bis 3.8 (m, 2H, O-CH-Si)

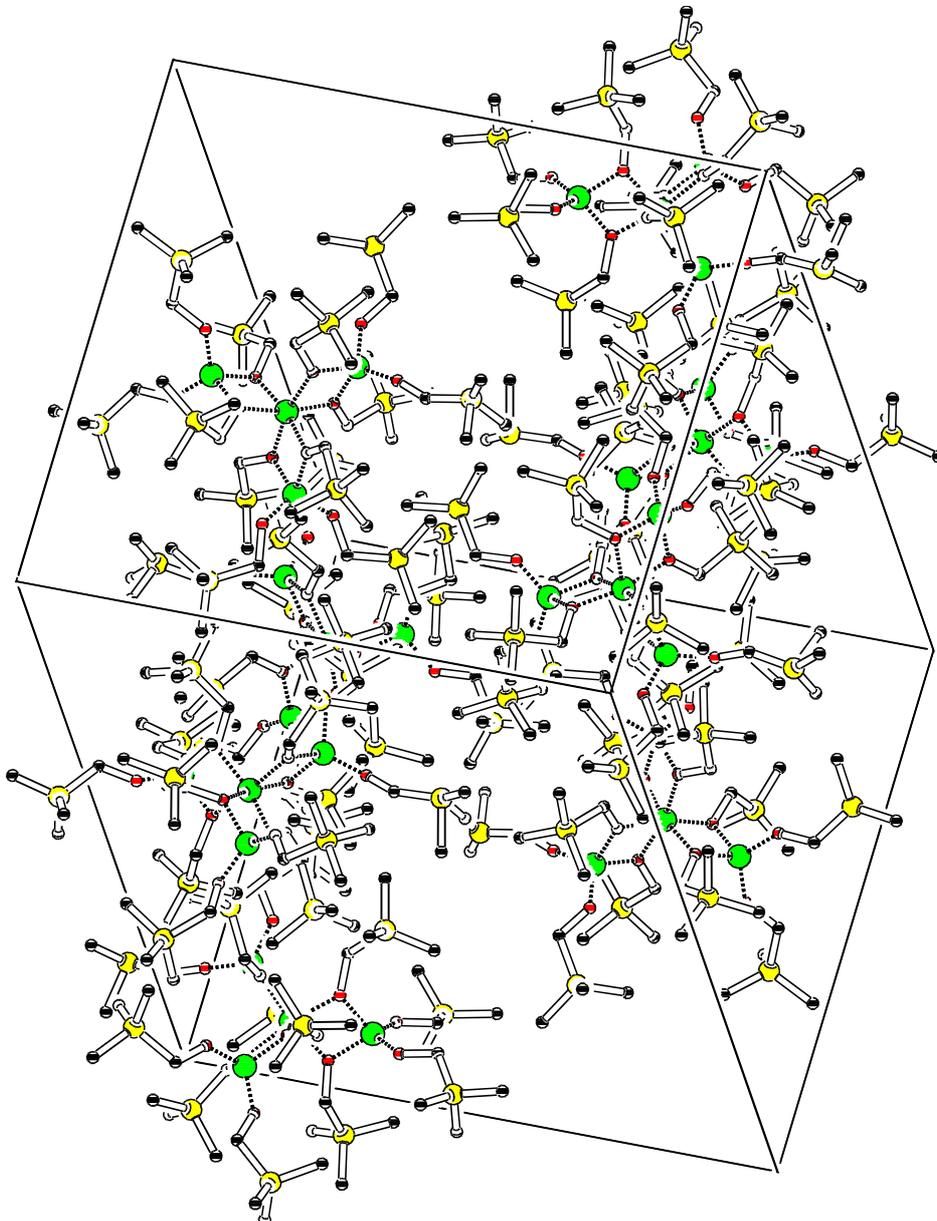
$^{13}\text{C}$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm] :  $\delta = -3.5$  bis  $-1,6$  (m, 3 C, SiCH), 57.2 bis 58.8 (m, 1 C, O-CH-Si)

$^{27}\text{Al}$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm] :  $\delta = 2.5$  (s, 1 Al, Al-O), 87.6 (br., 3 Al, Al-O)

**Abb. B17:** Spektroskopische Daten von Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) (**3**)

## 7. 2. Röntgenographische Untersuchungen an Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) (**3**)

**(3)** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr.61) mit 8 Formeleinheiten in der Zelle, wie in der Zellzeichnung B18 zu erkennen ist. Die Zelldaten:  $a = 2020.7 (5) \text{ pm}$ ,  $b = 2124.1 (5) \text{ pm}$ ,  $c = 3901.8 (9) \text{ pm}$ ,  $Z = 8$ ,  $V = 16.7472 \text{ nm}^3$ . In der Verbindung liegen sechs Liganden verbrückend und sechs endständig vor. Das zentrale Aluminiumatom koordiniert pseudooktaedrisch, während die äußeren Aluminiumatome eine pseudotetraedrische Umgebung aufweisen (Abb B18). Alle Aluminiumatome bilden eine Ebene. Bezüglich der Zentralatome ist die Verbindung also planar. Die Al(1)-O-Abstände betragen  $190.0(4) \text{ pm}$  für terminale und  $192.2(3) \text{ pm}$  für verbrückende Liganden (Abb. B19).



**Abb. B18:** Zellzeichnung von  $\text{Al}_4[(\text{OCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_{12}]$  (**3**) ohne Wasserstoffatome

All -	Abstände	Winkel				
O8	1.898 (0.004)					
O3	1.902 (0.004)	167.76 (0.17)				
O6	1.910 (0.004)	95.54 (0.16)	76.38 (0.16)			
O5	1.915 (0.004)	95.12 (0.16)	94.62 (0.16)	94.00 (0.16)		
O4	1.921 (0.004)	95.05 (0.16)	94.48 (0.15)	166.10 (0.17)	76.08 (0.15)	
O2	1.922 (0.003)	77.16 (0.15)	94.44 (0.16)	96.58 (0.16)	167.43 (0.17)	94.54 (0.15)
Al4	2.843 (0.002)	38.61 (0.11)	132.36 (0.12)	97.63 (0.12)	133.01 (0.13)	96.27 (0.12)
	All	O8	O3	O6	O5	O4

**Abb. B19:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) mit Standardabweichungen für Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) (**3**)

## 8. Fazit

In dem Kapitel B wurden Synthesen, spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturen von Metallalkoxiden vorgestellt. Folgende Aussagen lassen sich treffen:

Die Metall-Sauerstoffbindungen sind nach  $M(\delta^+)-(O\delta^-)-R$  in Metallalkoholaten polarisiert. Da der kovalente Anteil in den Alkoxiden im Periodensystem von links nach rechts zunimmt, zeigen viele Vertreter von Alkoholaten der Gruppen 14 bis 16 im Periodensystem monomere Einheiten <sup>[7]</sup>. Auch Aluminiumalkoholate sind im Gegensatz zu Alkalialkoxiden in organischen Lösungsmitteln löslich, was man auf den schon weitgehend kovalenten Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung zurückführen kann. Aluminium besitzt mit drei Außenelektronen eine Elektronenlücke. Da Sauerstoff freie Elektronenpaare besitzt ist neben der  $\sigma$ -Bindung eine koordinative Sauerstoff→Aluminiumrückbindung möglich. Durch die Bildung der vollen „Achterschale“ erreicht Aluminium die Koordinationszahl vier und  $\mu_2$ -Sauerstoff in den Liganden die Koordinationszahl drei. Es ist von einer  $sp^3$ -Hybridisierung des Aluminiums in tetraedrischer und einer  $sp^3d^2$ -Hybridisierung in oktaedrischer Umgebung auszugehen.

Aluminiumalkoxide bilden oligomere oder polymere Einheiten, die nach Art des Restes R variieren können. Diese Assoziate sind durch den verbrückenden Charakter der Alkoholatreste bedingt.

Aluminium-*tert.*-butanolat (**1**) kristallisiert als dimerer Komplex. In der Verbindung binden zwei Liganden verbrückend und vier endständig. Aluminium koordiniert pseudotetredrisch mit vier Sauerstoffatomen der Alkoholreste (Abb. B5 und B9).

Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (**2**) kristallisiert als trimerer Komplex mit vier verbrückenden und sechs endständigen Liganden. Ein Ligand ist ein nicht umgesetztes *neo*-Pentanol-Molekül. Das zentrale Aluminiumatom koordiniert pseudooktaedrisch mit sechs Sauerstoffatomen der Alkoholreste. Die äußeren Aluminiumatome koordinieren mit vier Sauerstoffatomen der Liganden in tetraedrischer Umgebung (Abb. B10 und B14).

Aluminum-tris-(trimethylsilylmethanolat) (**3**) kristallisiert als tetramerer Komplex. In der Verbindung sind sechs Liganden verbrückend und sechs endständig. Das zentrale Aluminium koordiniert pseudooktaedrisch mit sechs die äußeren Zentralatome mit vier Liganden (Abb. B15 und B19).

Ein Vergleich der Aluminiumalkoxidstrukturen zeigt, daß die Ausdehnung des koordinierten Restes am Liganden ab einer bestimmten Größe keine Steuerung der Struktur des entstehenden Alkoxids bewirkt. Während  $\text{Al}(\text{OMe})_3$  <sup>[9]</sup> ähnlich zu  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$  <sup>[21,22]</sup> eine polymere Struktur aufweist, zeigt  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  <sup>[45]</sup> eine tetramere und  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_3$  eine dimere Struktur. Im Gegensatz dazu, kristallisieren  $\text{Al}(\text{O}^{neo}\text{Pe})_3$  in einer trimeren und  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_3$  in einer tetrameren Struktur, obwohl sie sterisch anspruchsvoller sind. Hier sind die induktiven Effekte der Alkoxidreste zu berücksichtigen. In den Zellzeichnungen von Aluminium-*tert.*-butanolat (Abb. B9), Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol (Abb. B14) und Aluminum-tris-trimethylsilylmethanolat (Abb. B19) wird veranschaulicht, wie sich der positive, induktive Effekt (+I) der aliphatischen Reste auf den intermolekularen Abstand der Molekülen auswirkt. Die Alkoxide stoßen sich durch gleiche Ladungsausrichtung ab. Dadurch entstehen im Kristall Lücken, die auch nicht von Lösungsmittelmolekülen besetzt werden können, da die Polarität von allen Liganden nach außen identisch ist.

Die Struktur von Aluminium-*neo*-pentanolat ist überraschend. Obwohl *neo*-Pentanol sterisch anspruchsvoller als *tert.*-Butanol ist, bildet sich ein trimerer Komplex mit vier verbrückenden und sechs endständigen Liganden. Ein Ligand ist ein nicht umgesetztes *neo*-Pentanol-Molekül, welches im Kristall fehlgeordnet vorliegt. Das Molekül hat eine C<sub>2</sub>-Symmetrie. Das zentrale Aluminiumatom befindet sich wie das Wasserstoffatom des nicht reagierten Alkoholliganden auf der Symmetrieachse. <sup>27</sup>Al-NMR-Untersuchungen an (**2**) gingen von einem tetrameren Aluminiumalkoxid aus <sup>[9]</sup>.

In Kapitel D werden die synthetisierten Aluminiumalkoxide als Precursor zur Darstellung von Aluminiumhydroxiden und Aluminiumoxiden eingesetzt.

## C. Aluminiumverbindungen mit Acetylacetonaten

### 1. Phänomenologie

Acetylacetone bzw. Diketone-3,5 sind zweizählige Liganden, die mit vielen Metallen Koordinationsverbindungen eingehen<sup>[8]</sup>. Acetylacetone unterliegen der Keto-Enol-Tautomerie. Abbildung C1 veranschaulicht die Bindungsverhältnisse in den Liganden. Die Lage des Gleichgewichts, das über den Vergleich der Methyl- und Methylen-Signale in der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gut zu bestimmen ist, wird von den Substituenten R eingestellt. Beim 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylaceton (hfac) liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite der Enol-Form; somit ist die Acidität dieses Derivats in der Reihe hfac > tfac > acac > hthd am größten <sup>[8]</sup>.

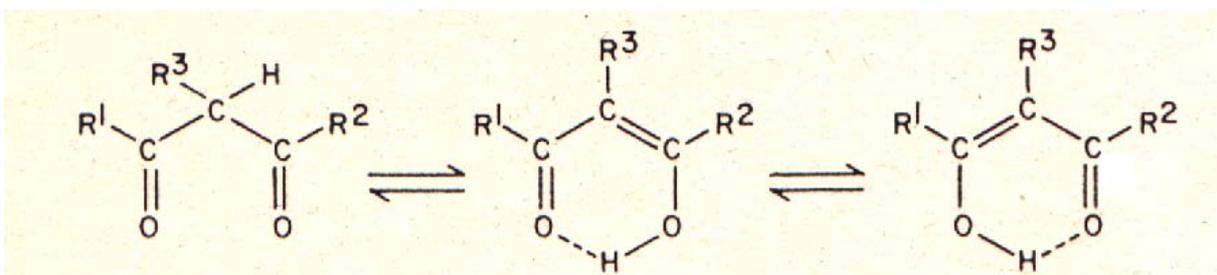


Abb. C1: Keto-Enol-Tautomerie der Acetylacetone <sup>[8]</sup>

Die Abkürzungen der Acetylacetone sind folgendermaßen definiert:

Hacac : Acetylaceton (nicht derivatisiert)

Htfac : 1,1,1-Trifluoracetylaceton

Hhfac : 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylaceton

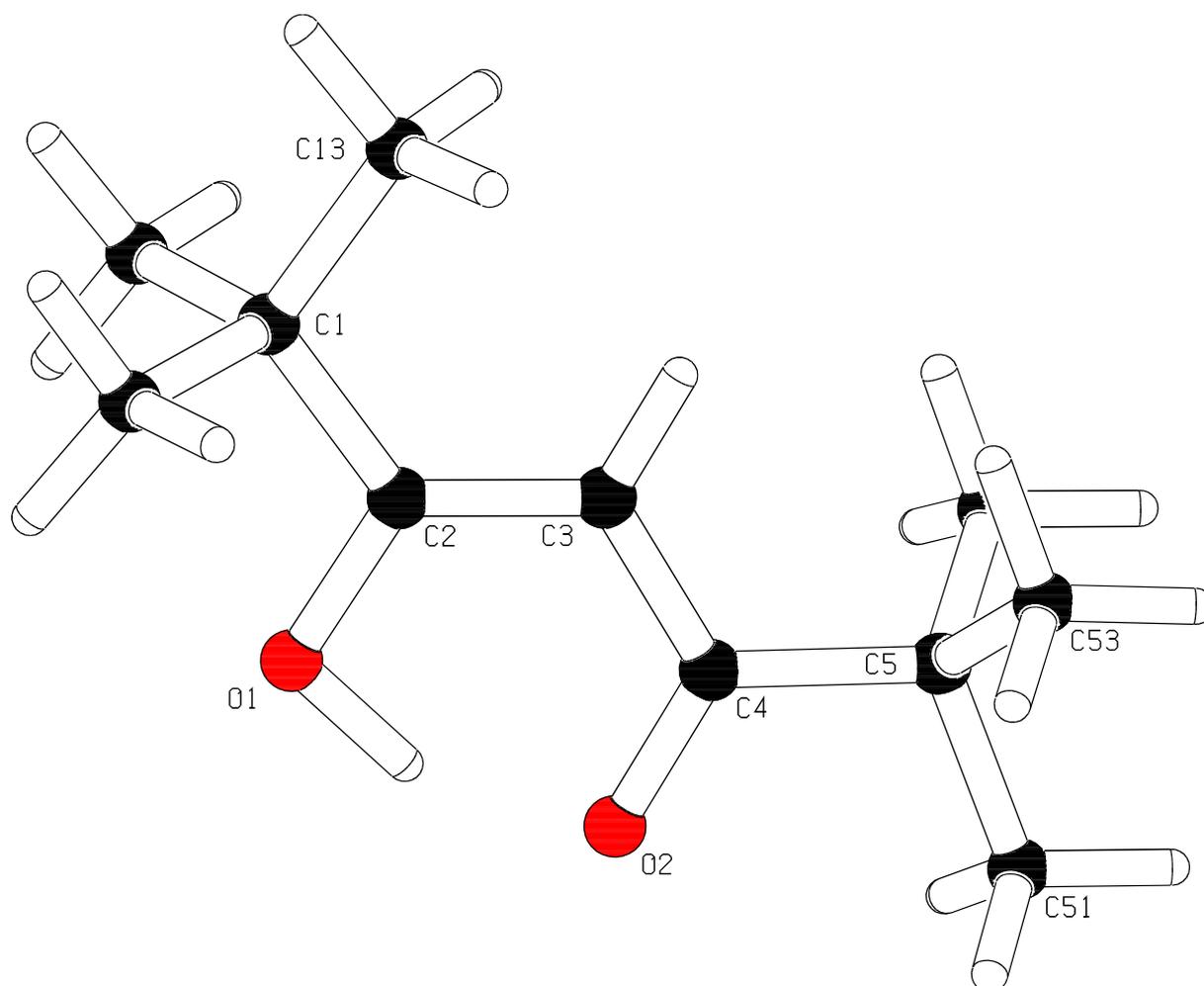
Hthd: 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5  $\cong$  1,1,1,5,5,5-Hexamethylacetylaceton

die Metallacetylacetonate haben eine angelehnte Kurzform:

z.B. Al(thd)<sub>3</sub>: Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at)

#### 1.1. 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (Hthd) (4)

Anhand des Liganden 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 soll exemplarisch gezeigt werden, daß eine Ringbildung durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vorgegeben ist. Die Struktur zu einer Al(acac)<sub>3</sub>/3-Einheit analog ist (Abb. C2).

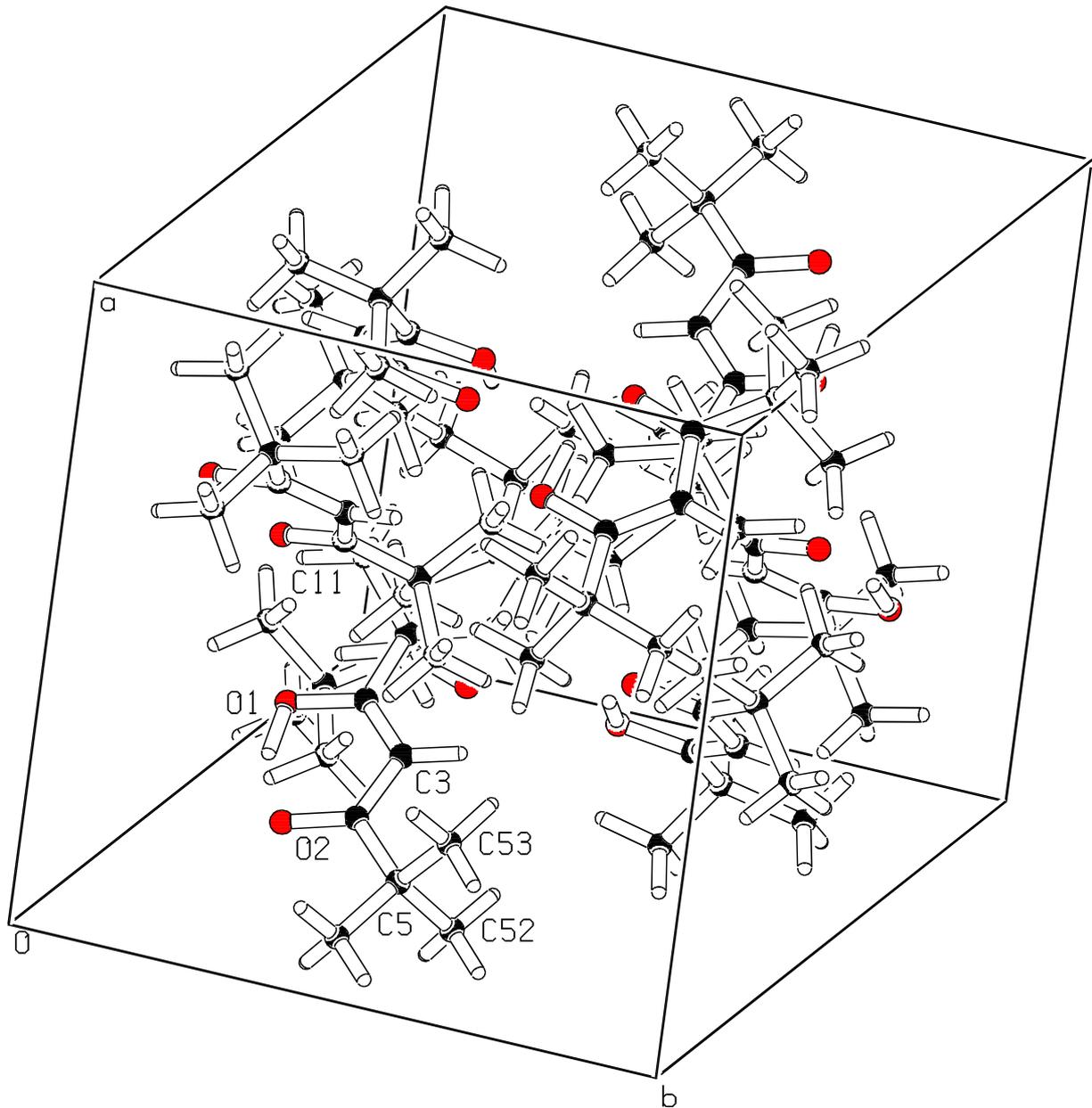


**Abb. C2:** Struktur von 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5

### 1.2. Röntgenstruktur von 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (Hthd) (**4**)

Die Verbindung (**4**) kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit  $a = 1152.1$  (4) pm,  $b = 1156.8$  (3) pm,  $c = 1723.0$  (4) pm,  $Z = 8$ ,  $V = 2.2963$  nm<sup>3</sup>. 2,2,6,6-Tetramethylheptadion (Hthd) kristallisiert in der Enol-Form. Eine Pseudoringbildung entsteht durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung des Hydroxylwasserstoffs H1 mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe O2, ähnlich einer Al(acac)<sub>3</sub>/3-Einheit. Die wichtigsten Bindungsabstände:

O1 -	Abstände	O2 -	Abstände
C2	1.327 (0.002)	C4	1.254 (0.002)
H1	1.061 (0.032)	H1	1.474 (0.034)
O1		O2	



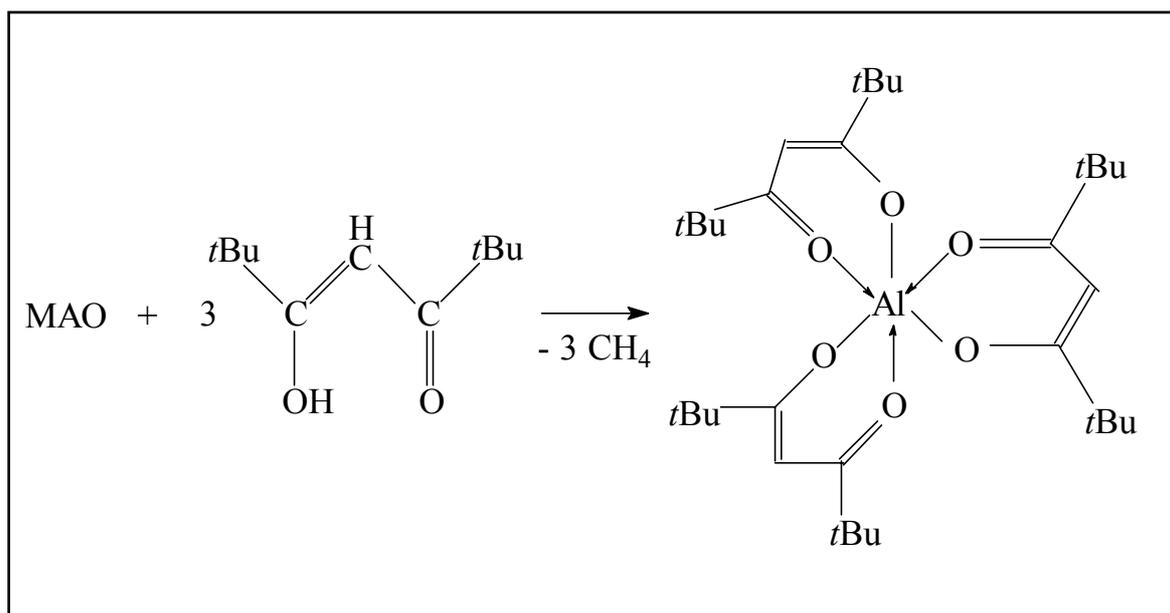
**Abb. C3:** Zellzeichnung von 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5

In der Abbildung C3 wird verdeutlicht, daß außer intra- auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffatomen und den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen im kristallinen Zustand vorhanden sind.

## ***2. Synthese von Aluminiumacetylacetonaten***

Die Acetylacetonate sind zweizählige Komplexbildner, die leicht durch Substitution von Alkoholliganden an Aluminiumalkoxiden koordiniert werden

können. Der entstehende Alkohol wird im Solvens gelöst und das Produkt kann über Kristallisationsvorgänge in der Regel leicht isoliert werden. Der elegantere Weg besteht in der Umsetzung von Methylalumoxanen (MAO) mit Acetylacetonen nach Methode B.4., in deren Folge Methan abgespalten wird, welches leicht als Abgangsgruppe aus dem Reaktionsgemisch entweicht. Exemplarisch ist in Abbildung C4 die Darstellung von Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) gezeigt. Umsetzungen mit anderen Acetylacetonen verlaufen analog. Bislang war nur die Einkristallstruktur vom nicht derivatisierten  $\text{Al}(\text{acac})_3$  bekannt <sup>[52]</sup>.



**Abb.C4:** Darstellung von Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at)

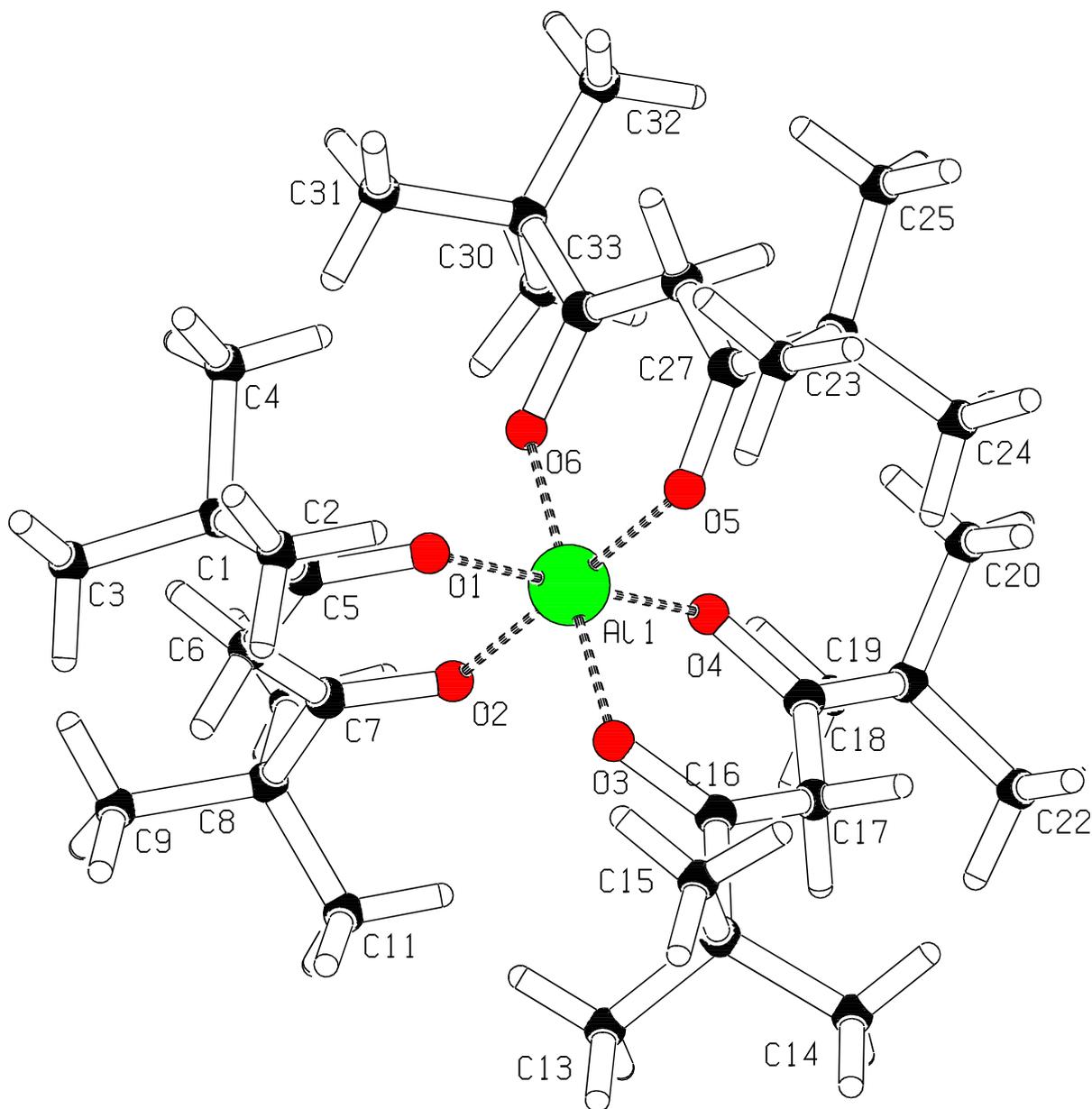
### 3. Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (5)

Farbloses Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (5) wird nach Synthesemethode B.4. durch Umsetzung von Methylalumoxan mit 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 gewonnen (Abb. C4).

Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) wurde mittels IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie Verbrennungsanalyse charakterisiert. Die Valenzdoppelschwingung (ac) von  $\nu$  (C-O) und  $\nu$  (C-C) im Bereich von 1600 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  ist für Acetylacetonate charakteristisch <sup>[53]</sup>.

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 2957 und 2866  $\nu$  (C-H), 1594 und 1542  $\nu$  (ac), 1481, 1177 und 1018 (C-O-C), 795 und 661  $\nu$  (Al-O)

### 3.1. Röntgenstrukturanalyse von Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (**5**)



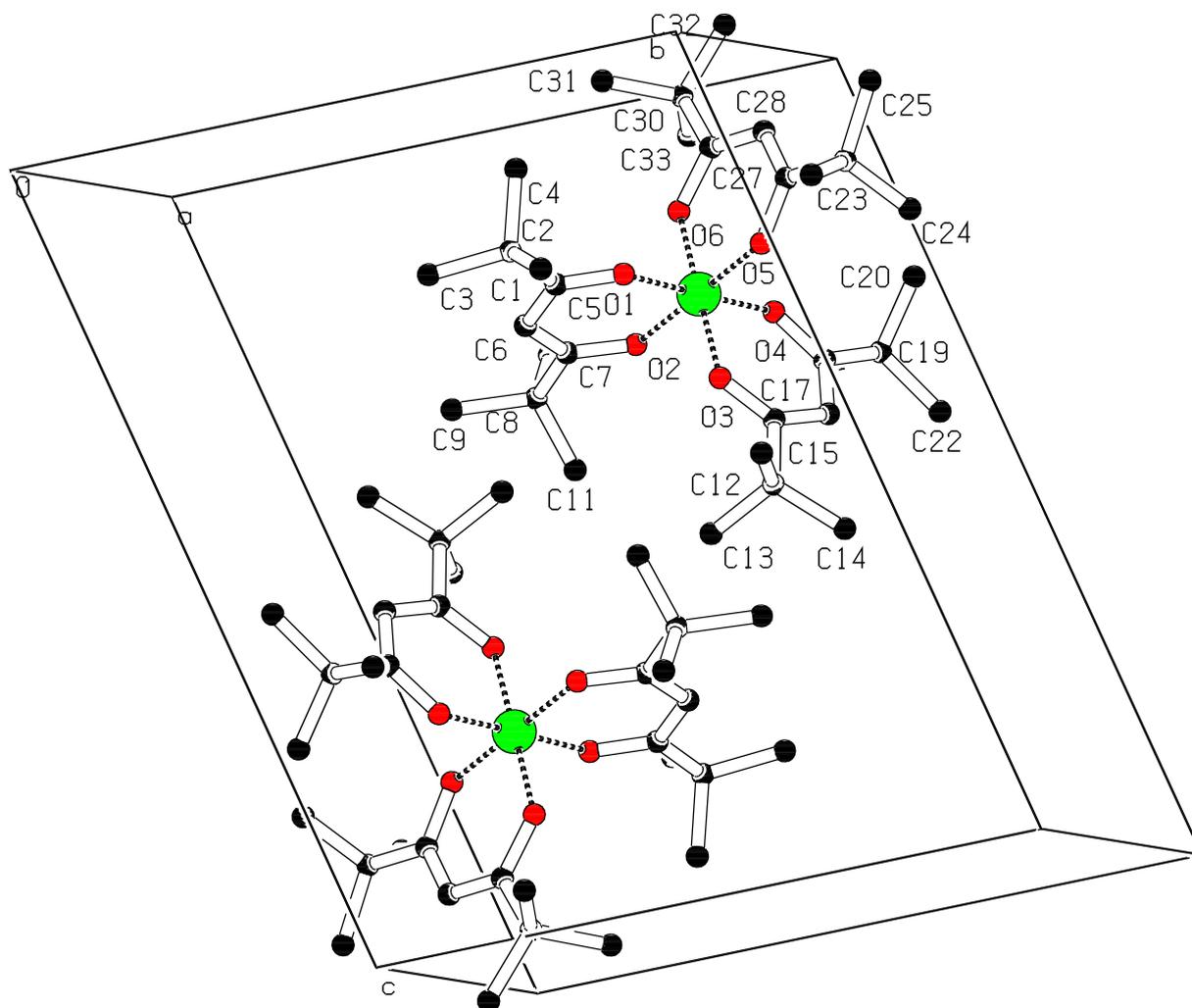
**Abb. C5:** Struktur von Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (**5**)

**(5)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr.2) mit 2 Formeleinheiten in der Zelle als monomere Komplex mit drei chelatisierenden Liganden (Abb. C5).  $a = 990.3(3)$  pm,  $b = 1254.1(2)$  pm,  $c = 1631.3(2)$  pm,  $\alpha = 77.16(2)^\circ$ ,  $\beta = 75.69(2)^\circ$ ,  $\gamma = 96.82(2)^\circ$ ,  $V = 1.8216$  nm<sup>3</sup>. Das Aluminiumzentralatom koordiniert pseudooktaedrisch mit sechs Sauerstoffatomen der Acetylacetonate (Abb. C7). Die Al-O-Abstände betragen 185.0 (1.2) pm. Der kleinste O-Al-O-Winkel beträgt 88.7° (vergl. Abb. C6).

Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) zeigt Chiralität (s. Kap. C.5.).

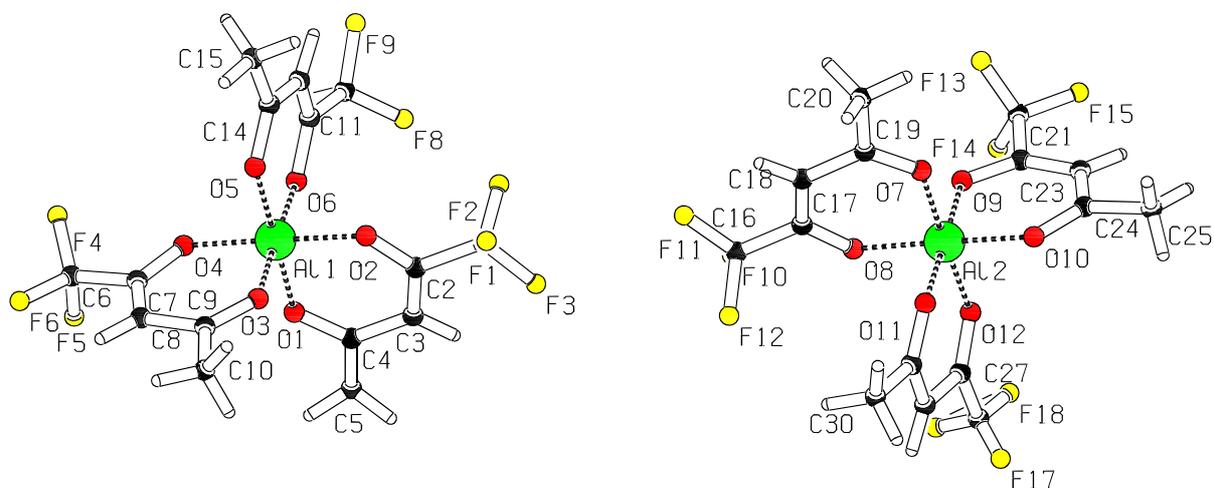
All -	Abstände	Winkel				
O6	1.838 (0.010)					
O1	1.865 (0.010)	90.50 (0.44)				
O2	1.864 (0.010)	89.61 (0.43)	90.83 (0.43)			
O3	1.856 (0.009)	179.32 (0.46)	90.15 (0.44)	90.57 (0.44)		
O4	1.845 (0.010)	88.65 (0.45)	178.95 (0.46)	89.79 (0.45)	90.70 (0.43)	
O5	1.863 (0.010)	90.37 (0.42)	88.60 (0.46)	179.42 (0.51)	89.45 (0.44)	90.79 (0.46)
	All	O6	O1	O2	O3	O4

**Abb. C6:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) mit Standardabweichungen für Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) ( $\bar{5}$ )



**Abb. C7:** Zellzeichnung von Al(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) ohne Wasserstoffatome

#### 4. Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (**6**)



**Abb. C8:** Struktur von mer- und fac-Al(tfac)<sub>3</sub> (**6**)

Farbloses Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (**6**) wird analog zu (**5**) durch Umsetzung von Methylalumoxan mit 1,1,1-Trifluoracetylaceton gewonnen (vergl. Abb. C4). (**6**) wurde mittels IR-Spektroskopie [ $\nu$  (C-O) 1589 und  $\nu$  (C-C) = 1543 cm<sup>-1</sup> und Verbrennungsanalyse charakterisiert und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pca2(1) (Nr.29) mit 8 Formeleinheiten in der Zelle als monomerer Komplex mit drei chelatisierenden Liganden.  $a = 1464.5(2)$  pm,  $b = 1957.1(3)$  pm,  $c = 1341.8(2)$  pm,  $V = 3.8458$  nm<sup>3</sup>. Das Aluminiumzentralatom koordiniert pseudooktaedrisch mit sechs Sauerstoffatomen der Acetylacetone (Abb. C8). Die Al-O-Bindungslängen betragen 180.0 (0.7) pm. Der kleinste O-Al-O-Winkel beträgt 87.6 (0.3)° (Abb. C9 und C10). (**6**) zeigt außer optischer auch geometrische Isomerie (s. Kap. C.5.).

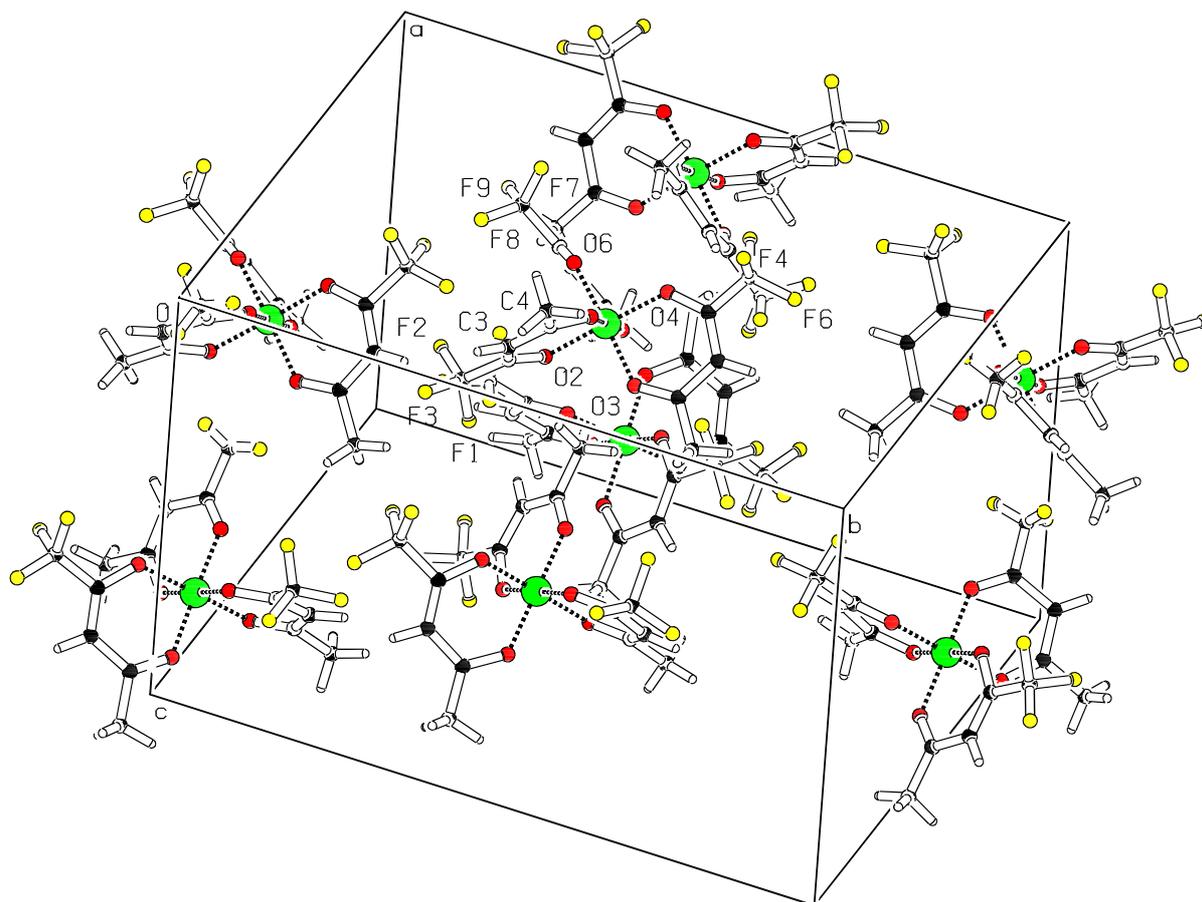
Anmerkung: Es wurde bereits versucht die Struktur aus Pulverdaten zu bestimmen. Die Indizierung ergab die Raumgruppe *Pcab*<sup>[54]</sup>.

All -	Abstände	Winkel				
O6	1.863 (0.007)					
O4	1.877 (0.007)	91.15 (0.32)				
O3	1.880 (0.007)	178.06 (0.34)	90.74 (0.31)			
O2	1.884 (0.007)	90.42 (0.32)	178.36 (0.35)	87.69 (0.32)		
O1	1.884 (0.007)	89.16 (0.32)	88.40 (0.31)	91.34 (0.32)	92.10 (0.30)	
O5	1.886 (0.008)	91.14 (0.31)	90.72 (0.32)	88.38 (0.32)	88.78 (0.31)	179.07 (0.33)
	All	O6	O4	O3	O2	O1

**Abb. C9:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) mit Standardabweichungen für Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (**6**)

Al2 -	Abstände	Winkel				
O12	1.878 (0.007)					
O9	1.879 (0.008)	179.06 (0.34)				
O8	1.877 (0.007)	88.70 (0.29)	90.36 (0.33)			
O7	1.886 (0.008)	89.44 (0.32)	90.67 (0.34)	91.11 (0.32)		
O10	1.888 (0.008)	89.52 (0.33)	91.43 (0.32)	177.79 (0.36)	87.58 (0.33)	
O11	1.899 (0.008)	91.03 (0.31)	88.89 (0.33)	90.96 (0.31)	177.89 (0.34)	90.37 (0.33)
	Al2	O12	O9	O8	O7	O10

**Abb. C10:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) mit Standardabweichungen für Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (**6**)



**Abb. C11:** Zellzeichnung von Al(tfac)<sub>3</sub> (**6**). Die geometrischen Isomere sind in der Ansicht von links nach rechts gestapelt. Schichtreihe fac-mer-fac.

### 5. Aspekte der Chiralität <sup>[55-58]</sup>

Aluminiumacetylacetonate sind chirale Verbindungen. In symmetrischen Ligandensystemen mit  $R_1 = R_2$  und  $R_3 = H$  (s. Abb. C1) werden nach der „Rechten-Hand-Regel“ die Verbindungen in  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Isomere unterteilt. Ein Beispiel für diese optische Isomerie ist Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (**5**).

Asymmetrisch koordinierte Acetylacetonate mit  $R_1 \neq R_2$  und  $R_3 = H$  zeigen außerdem geometrische Isomerie (s. Abb. C1) und bilden fac- und mer-Isomere (Abb. C12). Es liegen dann  $2 \times 2$  Isomere vor, denn die mer- und fac-Isomere bilden jeweils noch  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Isomere. Schematisch werden sie als Typ  $MC_3D_3$  dargestellt (M = Zentralatom).

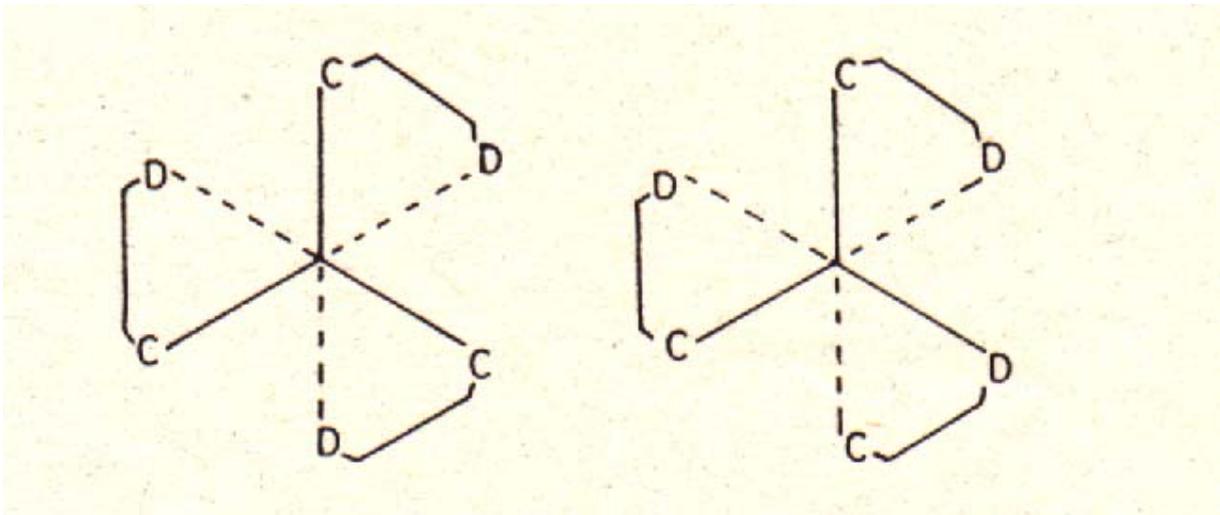


Abb. C12: fac- und mer-Isomerie der Art  $MC_3D_3$

Ein Beispiel für  $MC_3D_3$ -Chiralität, also geometrische Isomerie, ist Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (**6**) (mit C = Fluor-, D = Wasserstoffsubstituierten Resten) in Abb. C13.

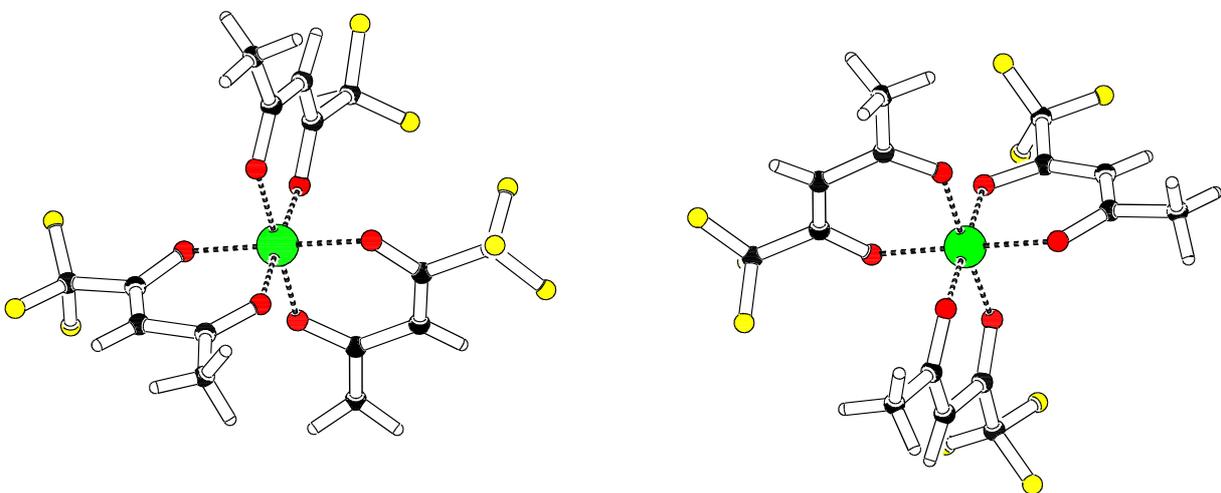
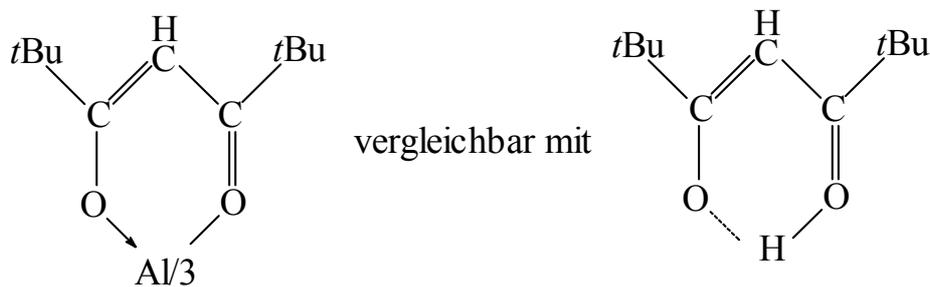


Abb. C13: mer- und fac-Isomere von  $Al(tfac)_3$  (**6**)

## 6. Fazit

In dem Kapitel C wurden Synthesen, spektroskopische Untersuchungen und Röntgenstrukturen von Aluminiumacetylacetonaten vorgestellt. Folgende Aussagen lassen sich treffen:

In Acetylacetonen, z. B. 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (Hthd) ist eine Pseudoringbildung durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung des Hydroxylwasserstoffs mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe vorgegeben, die mit einer  $\text{Al}(\text{acac})_3/3$ -Einheit vergleichbar ist (Abb. C14).



**Abb. C14:** Vergleich der Ringbildung in Acetylacetonaten und Acetylacetonen

Aus drei dieser Liganden wird Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (**5**) synthetisiert. Acetylacetone wirken chelatisierend und bilden mit Aluminium monomere Aluminiumacetylacetonate. Es binden beide Sauerstoffatome des zweizähligen Liganden an das Zentralatom. Durch den Einsatz von asymmetrisch koordinierten Acetylacetonen, wie 1,1,1-Trifluoracetylaceton, entstehen chirale Produkte. Die *mer*- und *fac*-Isomerie konnte anhand der Kristallstruktur von Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (**6**) aufgezeigt werden (Abb. C13).

Im Kristallgitter von (**5**) liegen ähnliche intermolekulare Bindungsverhältnisse wie bei Aluminiumalkoxiden vor (Abb. C7). Die  $\delta^+$ -geladenen Alkoxidreste stoßen sich ab, da sie gleiche Polarität besitzen. Dadurch entstehen lose gepackte Molekülverbände im Kristall. (**5**) ist daher bei einer Temperatur von  $155^\circ\text{C}$  (bei 1Torr) sublimierbar und kann für die Erzeugung von aluminiumhaltigen Kohlenwasserstoffschichten mittels CVD eingesetzt werden (s. Kapitel D).

## D. Reaktivitätsuntersuchungen an Aluminiumalkoxiden und Aluminiumacetylacetonaten

### 1. Oxide, Oxihydroxide und Hydroxide des Aluminiums <sup>[60,61]</sup>

Die strukturellen Beziehungen zwischen den zahlreichen kristallinen Formen von Aluminiumoxid und -hydroxid sind außerordentlich komplex, doch sind sie von außergewöhnlichem wissenschaftlichen Interesse und großer technischer Bedeutung. Die Hauptstrukturtypen sind in Abb. D1 zusammengestellt. Es sind auch viele Zwischenformen und verwandte Strukturen bekannt.

Formel	Name des Minerals	Idealisierte Struktur
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund	O in hdkp, mit Al in zwei Dritteln der oktaedrischen Zwischenräume
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Diaspor	O und OH in hdkp, mit Oktaederketten, die zu Schichten gestapelt und über H-Brücken verbunden sind
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Bayerit	OH in hdkp, mit Al in zwei Dritteln der oktaedrischen Zwischenräume
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	–	O in kdkp, Spinell mit Fehlstellen, mit Al in $21\frac{1}{3}$ der 16 oktaedrischen und 8 tetraedrischen Zwischenräume
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Böhmit	O und OH in kdkp in Schichten, Details unsicher
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Hydrargillit	OH in kdkp in Schichten kantenverbrückter $\text{Al(OH)}_6$ ; Oktaeder vertikal über H-Brücken gestapelt

**Abb. D1:** Die wichtigsten Aluminiumsauerstoffverbindungen <sup>[60]</sup>

Die griechischen Präfixe  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\chi$ ,  $\Theta$  etc. werden nicht einheitlich verwendet. Es gibt eine Vielzahl von Daten über Zwischenphasen in der JCPDS-Pulverdiffraktionskartei <sup>[61]</sup>. Einige Oxide werden bereits industriell hergestellt und wurden elektronenmikroskopisch untersucht <sup>[62]</sup>.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kommt in mineralischer Form als Korund vor.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird technisch durch Erhitzen von  $\text{Al(OH)}_3$  sowie bei der Calcinierung diverser Aluminiumsalze hergestellt. Es besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur, in der eine hexagonal dichteste Kugelpackung von Oxidionen vorliegt, deren oktaedrische Zwischenräume zu zwei Dritteln mit Al-Atomen in geordneter Weise besetzt werden. Die zweite Modifikation des Aluminiumoxids ist das weniger kompakte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es entsteht bei der Dehydratisierung von Aluminiumhydroxid (Hydrargillit) oder dem Aluminiumoxihydroxid Böhmit bei Temperaturen unterhalb von 450°C. Bei der thermischen Behandlung von Bayerit wird bei 230°C  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und bei 850°C  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  gebildet.  $\alpha$ -Aluminiumoxid (Korund) entsteht bei Temperaturen oberhalb von 1200°C (Abb. D2).

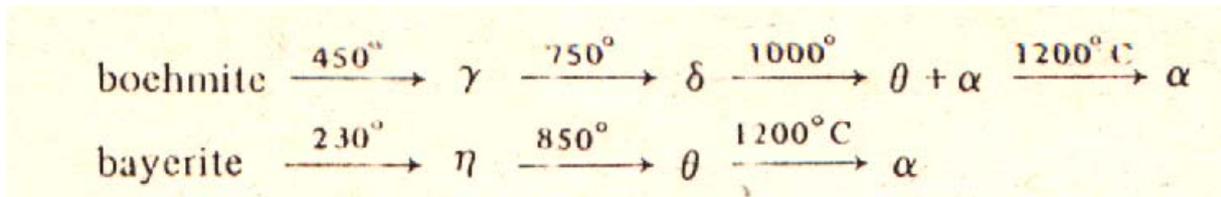


Abb. D2: Die thermische Zersetzung von Böhmit und Bayerit zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>[63]</sup>.

Diaspor,  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ , ist in einigen Ton- und Bauxitarten enthalten; er ist im Bereich von  $280^\circ\text{-}450^\circ\text{C}$  stabil und läßt sich durch hydrothermische Behandlung von Böhmit,  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ , mit 0.4%iger wäßriger NaOH bei  $380^\circ\text{C}$  und 500 bar gewinnen. Kristalliner Böhmit läßt sich leicht darstellen durch Erwärmen des amorphen, gelatinösen, weißen Niederschlags.

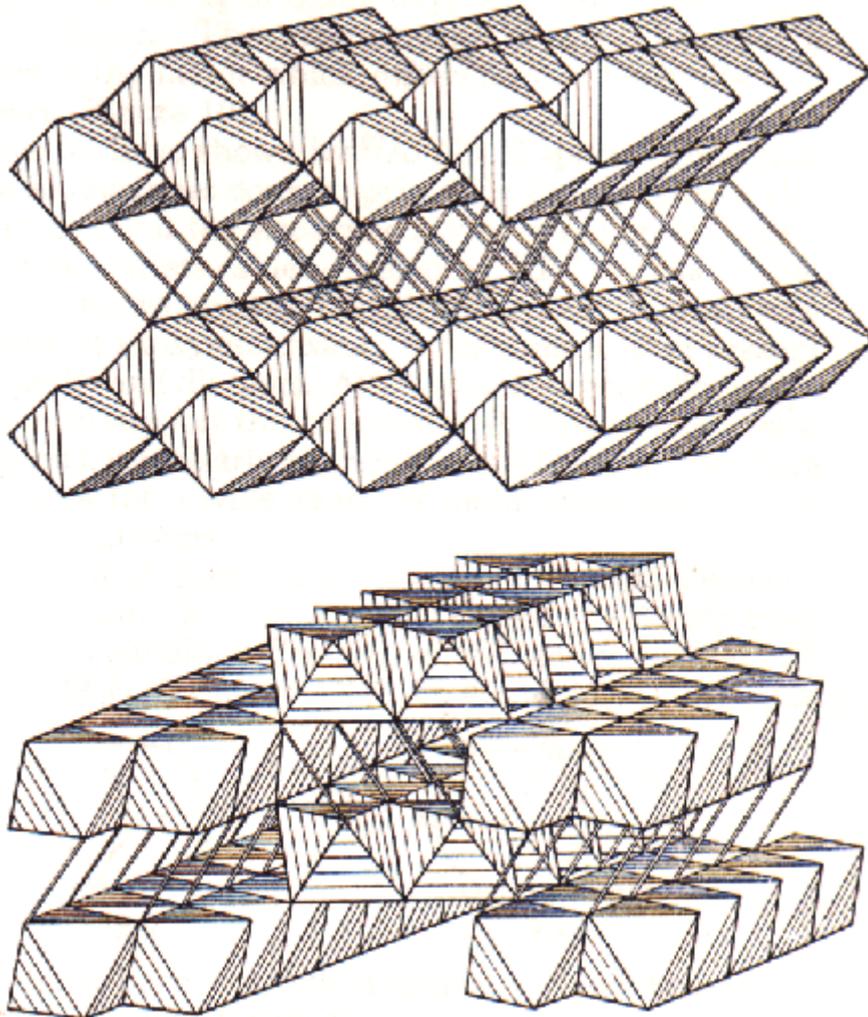


Abb. D3: Die Struktur von Böhmit (oben) und Diaspor. Die Wasserstoffbrücken sind durch Linien gekennzeichnet <sup>[64]</sup>

Im  $\alpha$ -AlO(OH) sind die O-Atome in einer hdkp angeordnet; lange Ketten kantenverbrückter Oktaeder sind zu Schichten gestapelt, die durch H-Brücken miteinander verbunden sind (durch Linien angedeutet). Durch die hdkp-Anordnung ist sichergestellt, daß bei der Dehydratisierung von Diaspor direkt  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Korund) gebildet wird. Anders liegen die Verhältnisse bei der Böhmit-Struktur,  $\gamma$ -AlO(OH): die Struktur liegt als Ganzes nicht in dichtest gepackter Form vor, aber die O-Atome zeigen innerhalb einer jeden Schicht eine kubisch dichteste Kugelpackung (Abb. D3). Die Aluminiumhydroxide Gibbsit (Hydrargillit) und Bayerit kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Weitere Daten sind in Abb. D1 aufgeführt. Es existiert noch eine weitere Form: Nordstrandit. Die trikline Nordstranditstruktur zeigt Übereinstimmungen mit den Strukturtypen von Gibbsit (Hydrargillit) und Bayerit. Die Packungsdichte der Hydroxylgruppen um die hexagonal angeordneten Aluminiumionen ist aber weniger dicht in Doppelschichten gestaffelt.

## 2. Synthese von Aluminiumhydroxiden und Intermediaten aus Aluminiumalkoxiden

Die klassische Synthese der Aluminiumoxide besteht in der Zersetzung von Aluminiumsalzen bei hohen Temperaturen. Die Nachteile dieser Methode sind die Erzeugung von inhomogenen Materialien und die Vernachlässigung der entstehenden Intermediate (Abb. D4).

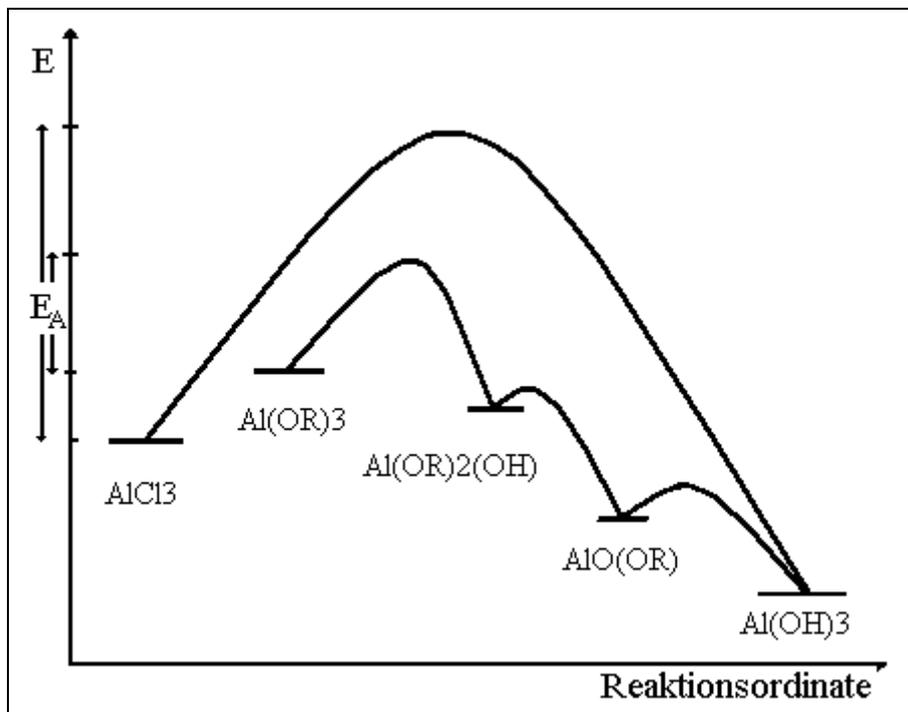
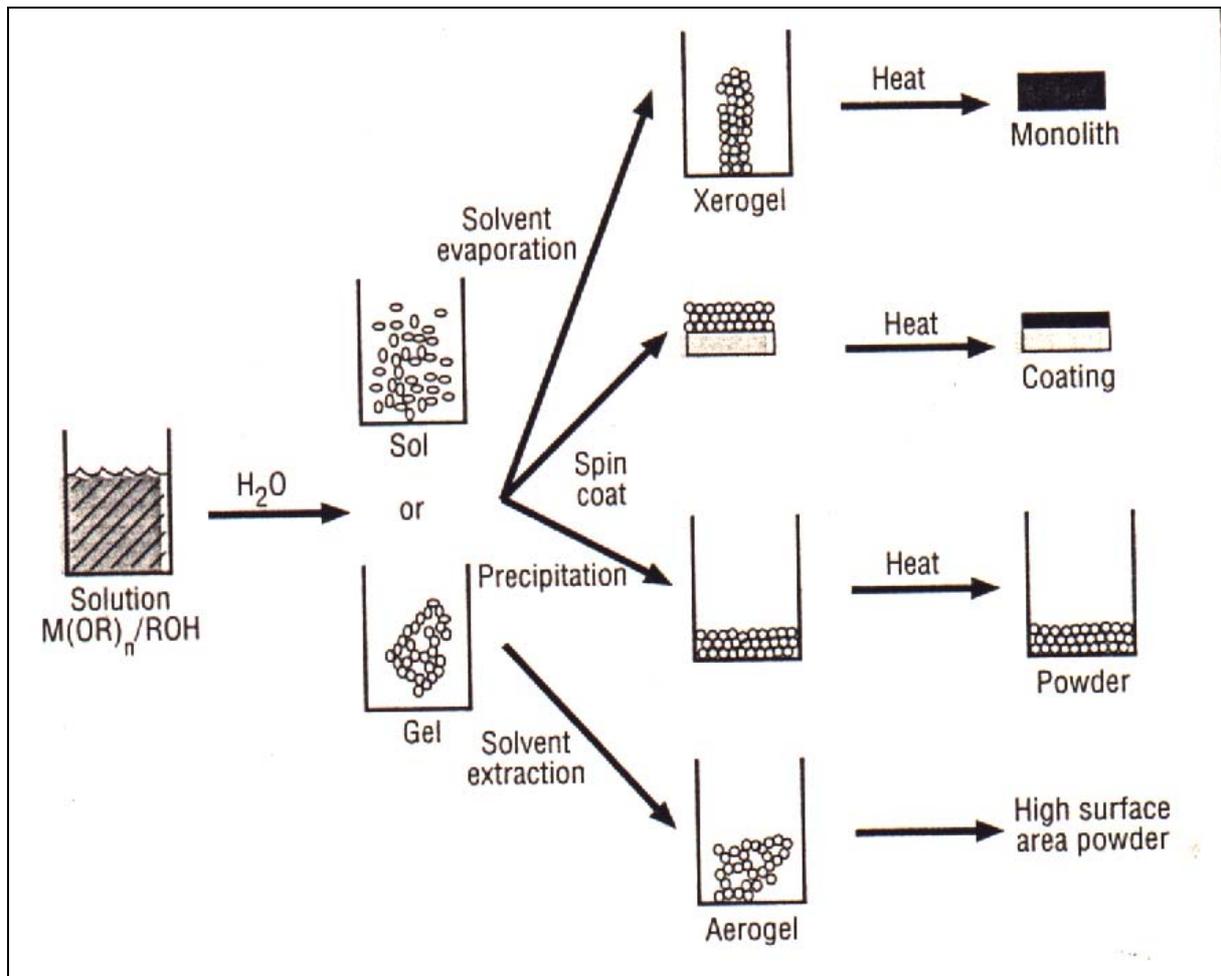


Abb. D4: Schematisches Energieprofil verschiedener Reaktionswege

Die Synthese von neuartigen Al-O- und Al-O-H-Phasen ist von dem Einsatz verschiedener Edukte, den Reaktionsbedingungen und der weiteren physikalischen und chemischen Behandlung abhängig. Wie im weiteren gezeigt wird, sind partielle Hydrolysen und Kondensationsreaktionen von Aluminiumalkoxiden unter dem Stichwort Sol-Gel-Verfahren<sup>[30,64,65]</sup> einzuordnen, um neuartige Intermediate zu synthetisieren (Abb. D5).



**Abb. D5:** Sol-Gel-Verfahren als neuer Weg zu Aluminiumverbindungen<sup>[30]</sup>

Die entstehenden Intermediate können Aerogele und Xerogele mit neuen physikalischen Eigenschaften sein. So wurden morphologische Aspekte untersucht, die für Hydroxide, Oxihydroxide oder Oxide in verschiedensten Anwendungsbereichen von Bedeutung sind. Die Darstellung maßgeschneiderter Materialien, z. B. oxidische Keramiken und Gläser, die als hochdispersive oder poröse Pulver entstehen, Mikro- und Nanoteilchen sowie Filme als Beschichtungen, ist von großem wissenschaftlichen Interesse.

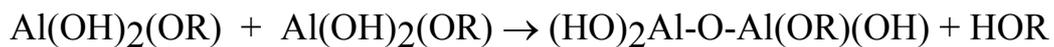
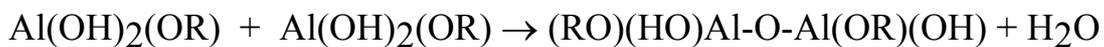
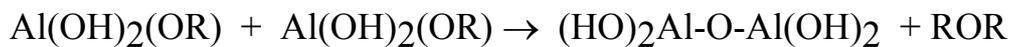
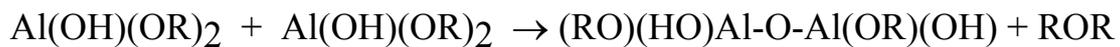
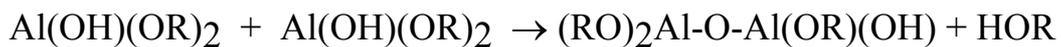
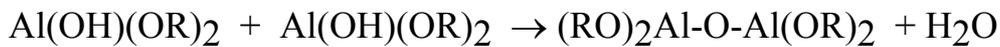
Die gezielte Hydrolyse von Verbindungen des Aluminiums des Typs  $Al(OR)_3$  ist präparativ wegen der großen Affinität des Elements zum Sauerstoff schwierig zu steuern. Lösungen von  $Al(OR)_3$  in ihren Alkoholen unter vorsichtiger

hydrolytischer Behandlung gehen zunächst nur in reine Aluminiumhydroxide über. Durch Modifikationen der Hydrolysebedingungen (Kapitel D.3) ist es hingegen möglich Zwischenstufen zu isolieren. Abbildung D6 zeigt die Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden zu Aluminiumhydroxid. Die interessanten Intermediate bestehen aus Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl von Hydroxyl- und Alkoxygruppen.



**Abb. D6:** Hydrolytischer Weg zum Aluminiumhydroxid

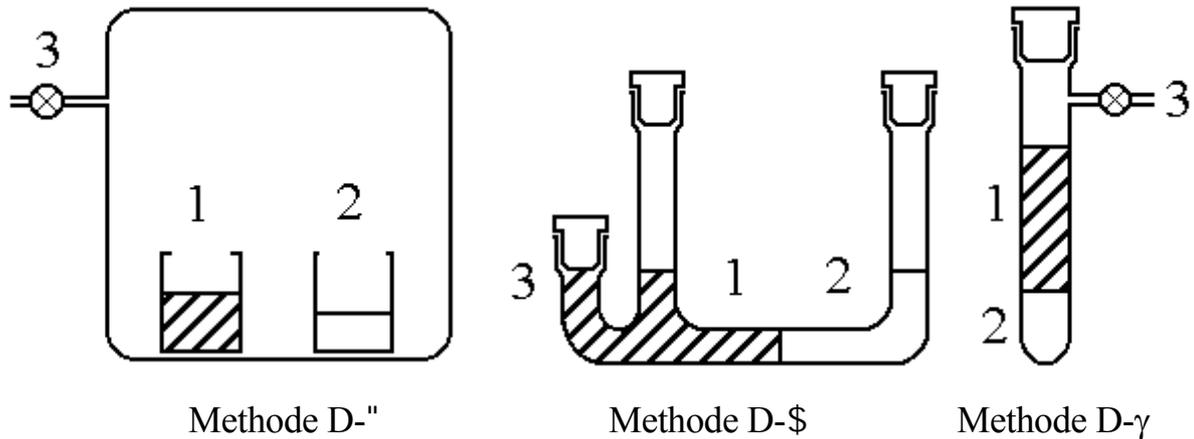
Mögliche Nebenreaktionen sind Kondensationsreaktionen der Art (Abb. D7):



**Abb. D7:** Kondensationsreaktionen von partiell hydrolysierten Alkoxiden

### ***3. Modifizierte Hydrolysemethoden für Aluminiumalkoxide***

Zunächst konnten drei Methoden entwickelt werden, mit denen die partielle Substitution von Alkoxidliganden durch H<sub>2</sub>O ermöglicht wird (Abb. D8). Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte kontrollierbar sein oder zumindest verlangsamt werden können. Es konnte angenommen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit  $V$  eine Funktion der Temperatur und des Partialdrucks sein würde ( $V = f(T,p)$ ).



**Abb. D8:** Verfahren zur partiellen Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden

### 3.1. Hydrolyse nach Methode D-''

Nach Methode D-'' werden in einen evakuierbaren Glaszylinder zwei Bechergläser gestellt. In Becherglas (1) wird das Edukt gelöst. Becherglas (2) wird mit Wasser gefüllt. Über das Ventil (3) kann der innere Atmosphärendruck reguliert werden. So kann der Unterdruck im System kontrolliert werden. Durch die langsame Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden in einem „Mesokosmos“ unter definierten Bedingungen ist es möglich, Intermediate zu isolieren.

### 3.2. Hydrolyse nach Methode D-\$\$\$

Nach Methode D-\$\$\$ wird in einem, in zwei Kammern durch ein Diaphragma getrennten U-Rohr auf der linken Seite (1) das gelöste Edukt und auf der rechten Seite (2) Wasser vorsichtig in die Apparatur gegeben. Die Probenahme erfolgt über einen separaten Zugang (3) auf der Seite (1).

### 3.3. Hydrolyse nach Methode D-γ

Nach Methode D-γ wird in einem geschlossenen System, z. B. einem „Schlenkrohr“ Wasser gefroren. Auf diese Eisoberfläche (2) überführt man vorsichtig eine verdünnte Lösung des Edukts (1). Über das Ventil (3) ist es möglich, einen Überdruck im System zu erzeugen, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beeinflussen.

#### 4. Aluminium-monomethoxi-hydroxid $Al(OMe)(OH)_2$ (**8**)

##### 4.1. Darstellung von $Al(OMe)(OH)_2$ (**8**) nach D- $\gamma$

Die Synthese von  $Al(OMe)_3$  erfolgt durch Umsetzung von Methanol mit Methylalumoxan unter Methanentwicklung. Durch Hydrolyse von  $Al(OMe)_3$  (**7**) nach Methode D- $\gamma$  entsteht  $Al(OMe)(OH)_2$  (**8**).

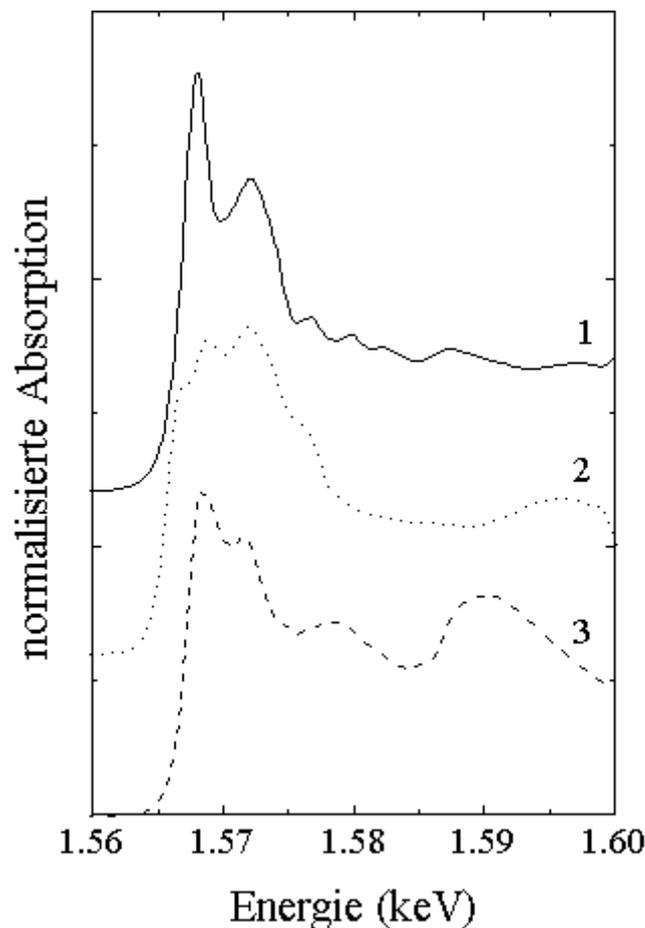
##### 4.2. Xanes-Untersuchungen an Aluminiummethanolat $Al(OMe)_3$ (**7**) und Aluminium-monomethoxi-hydroxid $Al(OMe)(OH)_2$ (**8**)

Das Aluminiummethanolat wurde bislang wegen des schlechten Löslichkeitsverhalten ähnlich des Magnesiummethanolats kaum untersucht. Die schlechte Löslichkeit ist in beiden Fällen durch den polymeren Charakter der Substanzen bedingt <sup>[9,21,22]</sup>. Die Aufklärung der koordinativen Verhältnisse ist bedeutend, weil angenommen wird, daß Aluminiummethanolat isostruktuell zu Aluminiumhydroxid sein könnte.

Die Charakterisierung der partiell hydrolysierten Alkoholate ist ebenso schwierig wie ihre Darstellung. Diese röntgenamorphen Zwischenstufen wurden mittels Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Xanes-Messungen untersucht. Die Röntgen-Absorptionsspektroskopie an der Al-K-Kante ist ein möglicher Weg Informationen über die strukturellen Verhältnisse in der Verbindung zu erhalten. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine Methode, um Aussagen über Bindungsverhältnisse und koordinative Zustände zu treffen. Gerade bei röntgenamorphen Proben sind solche Aussagen mit anderen Untersuchungsmethoden nicht zu bewältigen. Die Auswertungen bei der Röntgenabsorption sind aber keinesfalls trivial. Vergleicht man den Absorptionskoeffizienten einer Substanz als Funktion der eingestrahnten Energie, dann ist es möglich das entstehende Spektrum in zwei Bereiche zu unterteilen, in denen unterschiedliche physikalische Prozesse ablaufen. Der erste Bereich ist der Nahkantenabschnitt, die XANES („X-Ray Absorption Near-Edge-Structure“) zu nennen. Hier ist die eingestrahlte Energie nicht groß genug, um Kernelektronen vollständig zu entfernen, aber es ist möglich dipolerlaubte Elektronenübergänge anzuregen. Charakteristische Merkmale sind Vorpeaks und weiße Linien zu nennen. Der Energiebereich der Xanes ist abhängig von der Wellenlänge des emittierten Photoelektrons bis zu einer Grenze, die durch den Abstand zum nächsten Streuatom gesetzt wird. Im zweiten Bereich bei kürzeren Wellenlängen beginnt die EXAFS („Extended X-Ray Absorption Fine Structure“) <sup>[59,69]</sup>.

Das Xanesspektrum von  $Al(OMe)(OH)_2$  (**2**) zeigt ein verzerrtes Dublett zwischen 1.56 und 1.58 keV. Dieses verzerrte Dublett spricht für eine vierfach- und sechsfach- Koordination des Aluminiums, die auch bei Aluminiumalkoholaten (Kap. B) bestimmt worden ist. Die Vierfachkoordination ist gegenüber der

Sechsfachkoordination ausgeprägter <sup>[67,68]</sup>. Sind bei Aluminium-monomethoxyhydroxid  $\text{Al}(\text{OMe})(\text{OH})_2$  noch tetraedrische neben oktaederischen Einheiten etwa gleichbedeutend, dominiert die Oktaedersymmetrie (bezeichnend durch ein Dublett mit Maxima bei 1.568 keV und 1.572 keV) bei  $\text{Al}(\text{OMe})_3$  (3) und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (1) (Abb. D9).



**Abb. D9:** Xanes-Spektrum von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (1),  $\text{Al}(\text{OMe})(\text{OH})_2$  (2) und  $\text{Al}(\text{OMe})_3$  (3)

## 5. Bis-[aluminium-di-(tert.-butoxy)]oxid $(^t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**10**)

### 5.1. Darstellung von $(^t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**10**) nach Methode D-§

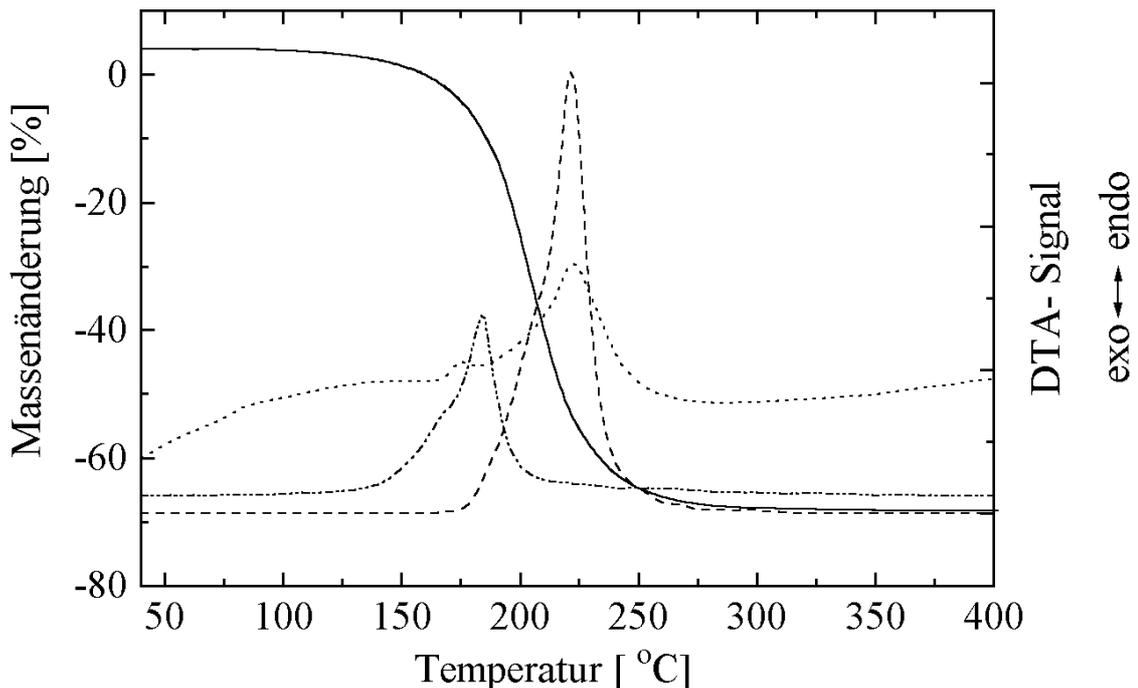
Das Edukt  $\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$  (**1**) wird in einem U-Rohr nach vier Stunden hydrolysiert. Das entstandene röntgenarmorphe Zwischenprodukt erweist sich in Kombination der Untersuchungsmethoden Thermoanalyse, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse als  $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{OH}$  (**9**), das durch vorsichtiges Erhitzen ( $80^\circ\text{C}$ )

und Trocknen im Exsikkator in wenigen Tagen zu  $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al(O}^t\text{Bu)}_2$  (**10**) umgesetzt wird.



### 5.2. Thermischer Abbau von $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al(O}^t\text{Bu)}_2$ (**10**) <sup>[70]</sup>

Die thermische Zersetzung von Aluminiumalkoxiden, Intermediaten der Art  $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al(O}^t\text{Bu)}_2$  und Aluminiumhydroxiden kann mit der Thermoanalyse verfolgt werden. Abbildung D10 zeigt die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bzw. die Zersetzung von  $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al(O}^t\text{Bu)}_2$ .



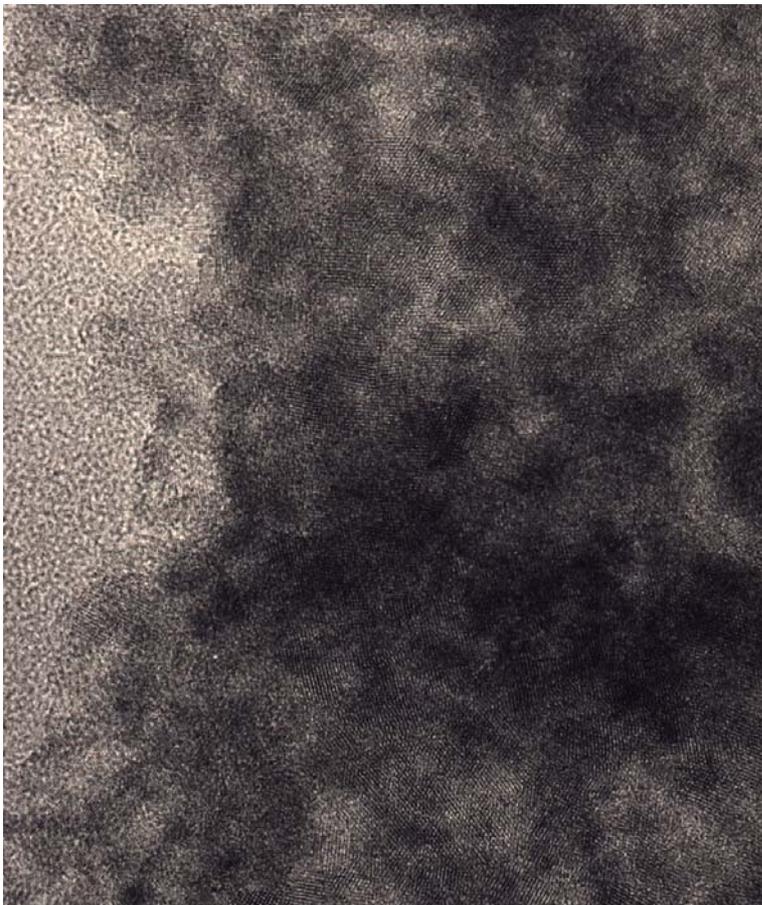
**Abb. D10:** TG/DTA/MS-Diagramm der Zersetzung von  $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al(O}^t\text{Bu)}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$

————— :  $\Delta m$  = Massenänderung (%), ..... : DTA-Signal = Differenz-Thermoanalyse, -.-.-.-.-.-.-.-.-.- : Wasser ( $m/e = 18$ ), - - - - - :  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Fragment aus der Zersetzung der *tert.*-Butylgruppen. Die  $\text{CO}_2$ -Bildung ( $m/e = 44$ ) erfolgt im Temperaturbereich zwischen  $170^\circ$  und  $260^\circ\text{C}$ . Auf eine graphische Darstellung wurde in Hinsicht der Überschaubarkeit verzichtet. Heizrate:  $10^\circ/\text{min}$ ; Trägergasdurchflußrate:  $50 \text{ ml}(\text{O}_2)/\text{min}$ .

Die thermogravimetrische Auswertung zeigt in einem einstufigen Abbau des Edukts eine Massenabnahme von 64% im Temperaturbereich von 130° bis 260°C. Das entspricht der Massendifferenz von Edukt  $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al(O}t\text{Bu})_2$  zum Produkt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Zur Thermogravimetrie erfolgt parallel die Wärmemengenbestimmung (DTA). Abb. D8 zeigt zwei endotherme Signale bei 150°-180°C und 180°-260°C. Parallel zum ersten Maximum wird die Abgabe von Wasser im Massenspektrum detektiert.  $\text{C}_2$ -Fragmente werden während des zweiten DTA-Maximums aufgezeichnet. Bei der Zersetzung von  $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al(O}t\text{Bu})_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zerfallen die *tert.*-Butylgruppen zu  $\text{C}_2$ -Fragmenten ( $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$ ),  $\text{CO}_2$  und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Im ersten Schritt werden die Methylgruppen der *tert.*-Butylgruppen noch vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Bei Temperaturen oberhalb von 170°C kollabiert die Molekülstruktur vollständig, Hohlräume entstehen und  $\text{C}_2$ -Fragmente spalten sich ab.

Das erhaltene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist röntgenamorph. Eine hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme zeigt aber nanoskopische, aber hochkristalline Domänen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Größenordnung von 10 nm (Abb. D11). Diese Textureffekte sind für Oxidsysteme der „low-temperature“-Route charakteristisch.



**Abb. D11:** TEM-Aufnahmen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (x 1.200.000)

Die Struktur des Produkts ist bis 800°C stabil. Die erste Phasenumwandlung zu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tritt im Temperaturbereich von 800° bis 880°C ein.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist isostrukturell zu  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , in die O-Atome in der kubisch dichtesten Kugelpackung vorliegen <sup>[60]</sup>.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) wird bei Temperaturen oberhalb von 1200°C gebildet.

## 6. Morphologische Untersuchung an $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die klassische Synthese der Aluminiumoxide besteht in der Zersetzung von Aluminiumsalzen bei hohen Temperaturen. Es gibt eine Vielzahl von Daten über Aluminiumoxide in der JCPDS-Pulverdiffraktionskartei <sup>[61]</sup>. Einige Oxide werden bereits industriell hergestellt und wurden elektronenmikroskopisch untersucht <sup>[62]</sup>. Abbildung D12 zeigt die rasterelektronische Aufnahme eines Aluminiumoxids, das aus der „klassischen“ Zersetzung von Aluminiumhydroxid bei hohen Temperaturen gewonnen wurde.

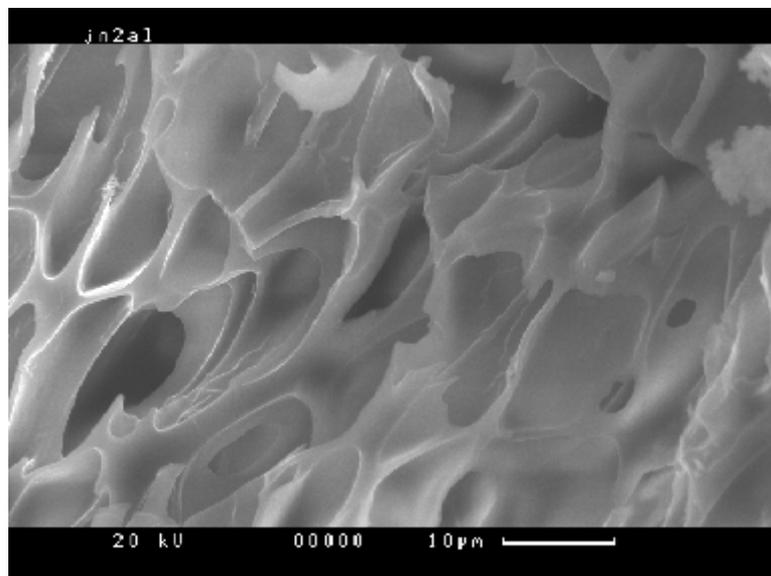


**Abb. D12:** REM-Aufnahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (x 300)

Die kontrollierte Synthese von mesophasischen oder mesoporösen Aluminiumoxid ist nicht nur für die Grundlagenforschung interessant, sondern für industrielle Anwendungen von wirtschaftlichem Interesse. Solche Produkte können als Katalysatoren oder Trägermaterialien für Katalysen eingesetzt werden. Hier seien nur Molekularsiebe oder Zeolithe genannt. Molekularsiebe der Art M41S werden aus Aluminium-sec.-butanolat hergestellt. Die Umsetzung erfolgt in nichtionischem Polyethylenoxidtensiden und anschließender Calcinierung des Intermediates bei 500°C <sup>[71]</sup>. BET-Messungen am mesoporösen Produkt zeigen

eine spezifische Oberfläche von 420-530 m<sup>2</sup>/g. Zum Vergleich zeigen BET-Messungen an Al(OMe)<sub>3</sub> eine spezifische Oberfläche von 545 m<sup>2</sup>/g [25]. Dies erklärt die extrem kleinen Korngrößen und die schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

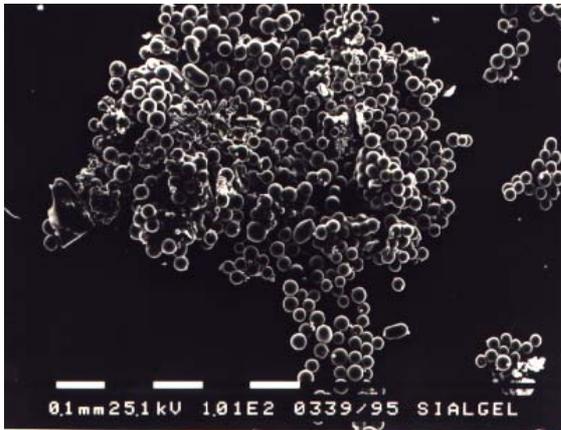
Auf aluminiumoxidbasierende Mesophasen wurden durch die Umsetzung von Aluminiumalkoxiden in Bis-dodekyl-sulfat hergestellt [72]. Bei der thermischen Zersetzung von (tBuO)<sub>2</sub>Al-O-Al(OtBu)<sub>2</sub> unter „milden Bedingungen“ entsteht oberhalb von 260°C röntgenamorphes Aluminiumoxid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kap. D.5.2.). Durch die Zersetzung der räumlich anspruchsvollen der *tert.*-Butylgruppen [73] entstehen im Produkt Mikrostrukturen mit Hohlräumen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da die Beweglichkeit der Atome im Festkörper begrenzt ist. Die Porengrößen variieren zwischen 10µm und 20µm (Abb. D13).



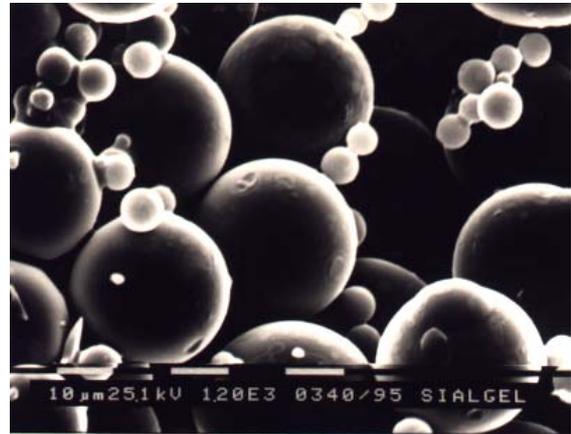
**Abb. D13:** REM-Aufnahme von Hohlräumen in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x1100)

Die Herstellung von sphärischen Aluminiumoxid gelingt durch die Hydrolyse und Calcinierung von Aluminium-tris-trimethylsilylmethanolat. So wurde Al[(µ<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al(OCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**3**) nach Methode D-" 2 Tage hydrolysiert und danach im Sauerstoffstrom bis 400 °C erhitzt. Es zersetzt sich zu zwei binären Phasen (SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ternäre Verbindungen werden unter diesen Bedingungen nicht synthetisiert. Unter Argon entstehen SiC und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. SiC ist dunkel gefärbt. Reines Siliciumdioxid ist farblos (Carborund) [74]. Es ist isostrukturell zum Diamant. Die Untersuchung der Produkte SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgte durch Pulverdiffraktion und elektronenmikroskopisch. Die Abbildungen D14 und D15 zeigen die sphärischen Einheiten bei unterschiedlichen Maßstäben.

$\text{SiO}_2$  – Kugeln haben einen Durchmesser von  $25\ \mu\text{m}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Kugeln von  $8\ \mu\text{m}$ . Das Si/Al-Verhältnis im Edukt beträgt 3/1. Daher ist zu folgern, daß die Größe der entstandenen Einheiten von der Quantität der Elemente im Edukt abhängig ist.

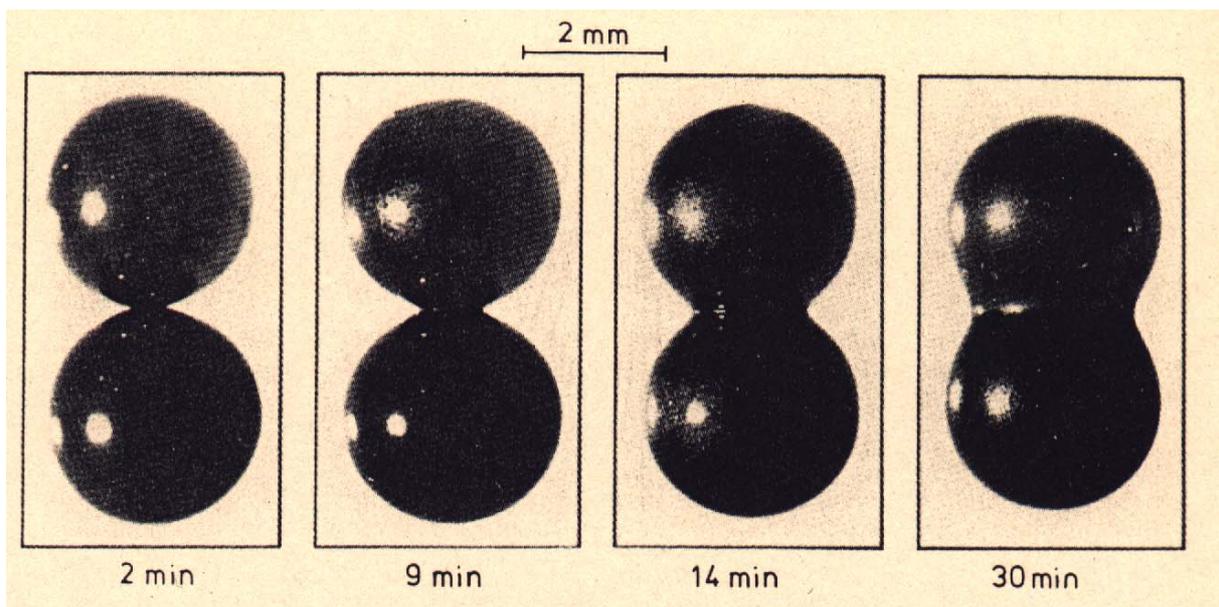


**Abb. D14:** REM-Aufnahme von sphärischem  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (x 101)



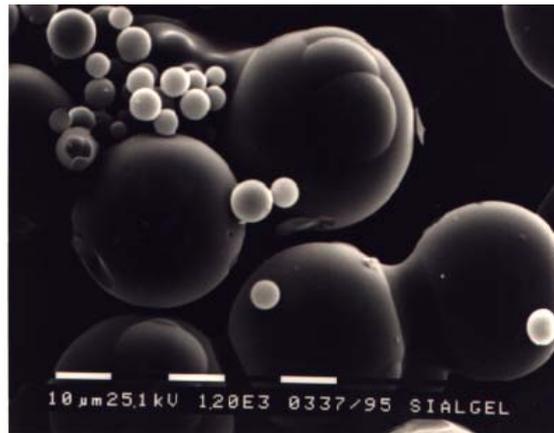
**Abb. D15:** Sphärisches  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (x 1200)

Die Bildung von Siliziumdioxid  $\text{SiO}_2$  und Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist eine Funktion von Reaktionszeit und Temperatur (Abb.: D16) [66].

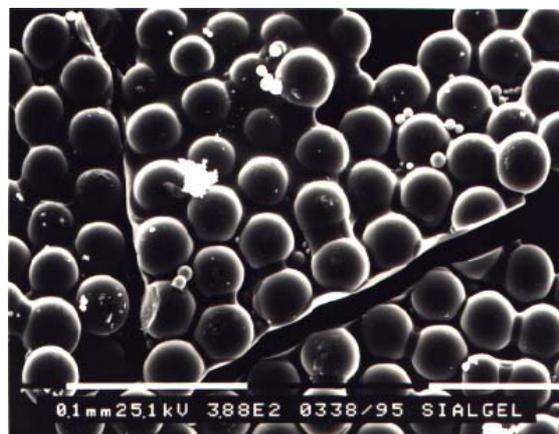


**Abb. D16:** Konglomeration von sphärischen Oxiden [65]

Innerhalb von Minuten beginnt die Verschmelzung dieser Kugeln zu größeren Einheiten. Abbildung D17 zeigt die rasterelektronische Aufnahme Calcinierung von Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat) bei 400°C nach 20 Minuten. Die Konglomeration von sphärischen Einheiten ist deutlich zu erkennen. Nach 100 Minuten (Abb. D18) haben sich die Kugeln zu einer Schichtstruktur verbunden. Der Verlust der strukturellen Integrität der sphärischen Einheiten ist eine Funktion ( $\delta$ ) der Zeit und Temperatur, die auch bei Temperaturerhöhung festgestellt wird ( $\delta = f(t, T)$ ).



**Abb. D17:** : REM-Aufnahme von sphärischem SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach 20 min (x 1200)



**Abb. D18:** REM-Aufnahme von sphärischem SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach 100 min (x 388)

## ***7. Erzeugung von amorphen Aluminiumkohlenwasserstoffschichten***

### ***7.1. Einführung***

Unter der Chemical Vapor Deposition (CVD) versteht man allgemein die Abscheidung fester, dünner Filme aus der Gasphase auf ein Trägermaterial. Dies

erreicht man durch Zerfallsreaktionen chemischer Substanzen (Precursor). In der Praxis wird ein Precursor zunächst verdampft. Berührt dieser gasförmige Precursor eine heiße Oberfläche wird die Verbindung thermisch zersetzt. Nicht flüchtige Reaktionsprodukte verbleiben als dünner Film auf der Trägermaterialoberfläche. Vor allen Dingen die Entwicklungen im Bereich der Halbleitertechnik und der Mikroelektronik führten auf diesem Gebiet zu einer stürmischen Entwicklung innerhalb der letzten 20 Jahre, da hier nach hochreinen, dünnen Filmen mit speziellen elektronischen oder optischen Eigenschaften gesucht wird. Tabelle D18 liefert einen Überblick über dünne Schichten mit definierten Eigenschaften, die durch CVD hergestellt werden können <sup>[28-30]</sup>.

<b>Allg. Materialeigenschaften</b>	<b>ausgewählte Beispiele</b>
Leiter	Al, Cu, W, MoSi, TaSi, TiSi
Halbleiter	Si, Ge, C, GaAs, InP, ZnS, CdTe
Isolatoren	SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Reflektoren	Al, Rh, Ag, Cu
Adsorbate	Cr, Ni

**Abb. D18:** Beispiele für Anwendungen in der CVD

### 7.2. Metallhaltige amorphe Kohlenwasserstoffschichten

Ähnlich zu nicht metallhaltigen Kohlenwasserstoffschichten besitzen auch die metallhaltigen analogen Schichten in der Literatur unterschiedliche Bezeichnungen (z.B. Me-C:H, a-C:H (Me) oder a-C:H:Me).

Hier soll die Form 'Me-C:H' verwendet werden, wobei für Me das entsprechende Metall angegeben ist. Durch den Einbau von Metall werden die inneren mechanischen Spannungen der Schichten herabgesetzt, was zu einer besseren Haftung führt. Zwar verlieren die Schichten durch den Einbau von Metall an Härte, jedoch können die tribologischen Eigenschaften wie z.B. der Reibungskoeffizient durchaus noch geringer sein als bei reinen a-C:H-Schichten. Beispielhaft sei hier auf die Reibungseigenschaften von eisenhaltigen amorphen Kohlenwasserstoffen verwiesen, bei denen der Reibungskoeffizient gegenüber Stahl unabhängig von der Feuchtigkeit des Umgebungsgases konstant bei Werten um 0,15 lag. Abgesehen von den tribologischen Eigenschaften besitzen metallhaltige amorphe Kohlenwasserstoffschichten sehr interessante elektrische Eigenschaften, da je nach Anteil an Metall in der Schicht die

elektrische Leitfähigkeit über einen Bereich von 12 Größenordnungen eingestellt werden kann. Aus diesem Grunde wurden Me-C:H-Schichten unter anderem für photovoltaische Anwendungen vorgeschlagen. Die Autoren verweisen auf die Möglichkeit aufgrund der einstellbaren elektrischen Leitfähigkeit Metall-Halbleiter-Übergänge zu erzeugen, die photovoltaisch aktiv sind <sup>[75]</sup>.

### 7.3. Darstellung aluminiumhaltiger amorpher Kohlenwasserstoffschichten <sup>[75,76]</sup>

Das reine Aluminiumacetylacetonat  $\text{Al}(\text{acac})_3$  ist nicht sublimierbar. Fluorierungen der Seitenketten erhöhen zwar potentiell die Flüchtigkeit des Precursors, erzeugen aber Fluorverunreinigungen in den Schichten. So ist der Fluoranteil im entstehenden Aluminiumoxid 2-3% <sup>[29,30]</sup>.

Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (**5**) ist bei einer Temperatur von 155°C (bei 1Torr) sublimierbar. So lag es auf der Hand, diese Verbindung für die Erzeugung von aluminiumhaltigen Kohlenwasserstoffschichten zu erproben. Die Beschichtung erfolgte in einer MOCVD-Apparatur. Untersuchungen der entstandenen Schichten erfolgte mittels XPS. In Abb. D19 zeigt den gesamten Meßbereich bei unterschiedlichen Abscheidungszeiten:

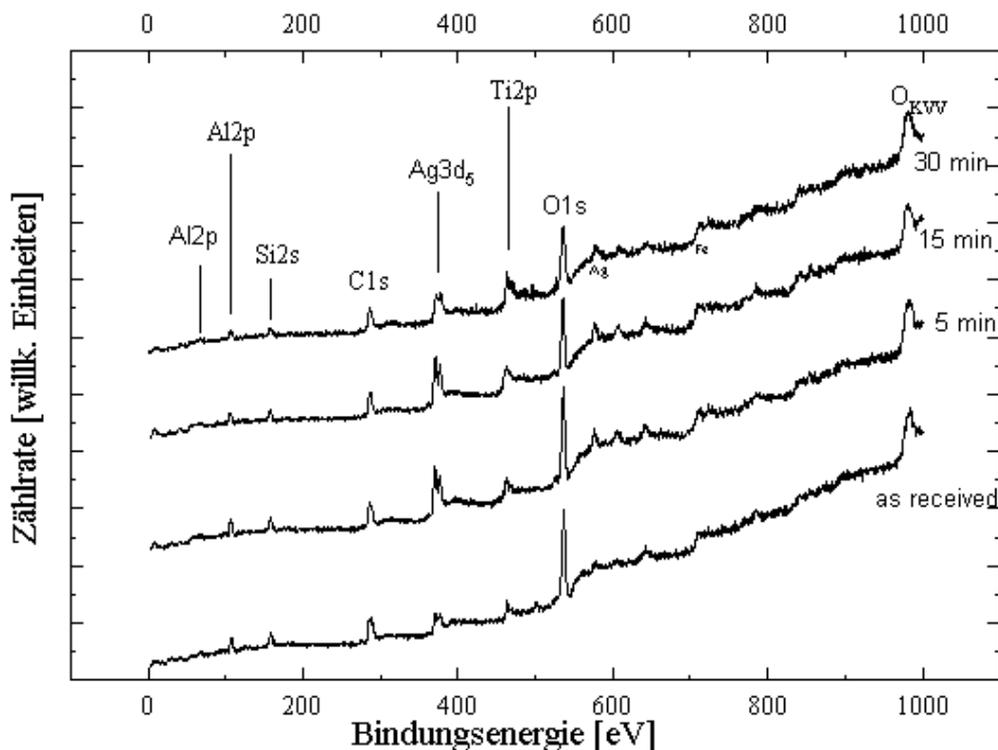


Abb. D19: XPS-Spektren nach verschiedenen Reaktionszeiten

Die Untersuchungen an diesen Beschichtungen befinden sich noch in der Erprobung. Es sind bereits folgende Aussagen zu treffen: 5 Peaks sind der Probe zuzuordnen. (O: 532 und 955, C: 284, Al: 74.7 und 119 eV). Das Aluminium wird in oxidischer Umgebung vorliegen. In Abbildung D20 liegt das Produkt nach halbstündiger Umsetzungszeit in der MOCVD-Apparatur stäbchenförmig vor.



**Abb. D20:** REM-Aufnahme des Zersetzungsprodukts nach 30 min (x 925)

Es ist also möglich, Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (**5**) als Precursor für die Erzeugung aluminiumhaltige Kohlenwasserstoffschichten einzusetzen. Weitere Untersuchungen sind in Vorbereitung.

## 8. Fazit

In dem Kapitel D wurden Produkte, die in den Kapiteln B und C synthetisiert wurden, zu Festkörpern mit neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften umgesetzt.

Zunächst wurden die Verbindungen Aluminiummethanolat  $Al(OMe)_3$  (**7**), Aluminium-monomethoxy-hydroxid  $Al(OMe)(OH)_2$  (**8**), Aluminium-di-(*tert.*-butoxy)hydroxid  $Al(O^tBu)_2OH$  (**9**), Bis-[aluminium-di-(*tert.*-butoxy)]oxid  $(^tBuO)_2Al-O-Al(O^tBu)_2$  (**10**) dargestellt.

Zunächst konnten neue Syntheseverfahren für die Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden entwickelt werden. So wurden verschiedene Edukte über die „Sol-Gel-Route“ partiell hydrolysiert und mit modernsten Untersuchungsmethoden charakterisiert (XANES, Elektronenmikroskopie,

kombinierte thermoanalytische und massenspektroskopische Analyse, etc.). Einige Ergebnisse wurden durch die Kombination verschiedener Methoden erhalten. Das in Kapitel D. 5. dargestellte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist röntgenamorph. Eine hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme zeigt aber nanoskopische, aber hochkristalline Domänen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Es konnte gezeigt werden, daß Intermediate unterschiedliches Koordinationsverhalten zu Edukten und Endprodukten zeigen.

Morphologische Untersuchungen an Aluminiumoxiden zeigten eine Vielzahl von Ergebnissen. Thermoanalytische Aspekte konnten an  $(^t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al(O}^t\text{Bu)}_2$  (**10**) bei der Bildung von Aluminiumoxiden aufgezeigt werden. Die erste Phasenumwandlung zu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tritt im Temperaturbereich von  $800^\circ$  bis  $880^\circ\text{C}$  ein.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund) wird bei Temperaturen oberhalb von  $1200^\circ\text{C}$  gebildet.

Im letzten Teil der Arbeit konnte Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (**5**) als Precursor für die CVD eingesetzt werden, um amorphe metallhaltige Kohlenwasserstoffschichten zu erzeugen.

## E. 1. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt in drei Kapiteln die Chemie von Sauerstoffverbindungen des Aluminiums. In den Kapiteln B und C wird die Darstellung und Charakterisierung von Alkoxiden und Acetylacetonaten des Aluminiums beschrieben. Die Umsetzung dieser Precursor zu neuartigen Aluminiumoxidverbindungen ist im Kapitel D aufgeführt.

Nach aufwendigen Versuchen wurde die eleganteste Methode zur Darstellung von Alkoxiden und Acetylacetonaten des Aluminiums bestimmt. Durch Umsetzung von Methylalumoxanen <sup>[24,51]</sup> mit den entsprechenden Alkoholen und Acetylacetonen konnten neuartige reine Verbindungen synthetisiert werden, da das Nebenprodukt Methan aus dem Reaktionsansatz entweicht. Die physikalischen Untersuchungen an Aluminiumalkoxiden  $Al_x(OR)_y$  und Aluminiumacetylacetonaten  $Al(acac)_3$  zeigten ein unterschiedliches Koordinationsverhalten des Aluminiums in den Verbindungen. Die Strukturaufklärungen erfolgten anhand spektroskopischer (IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>27</sup>Al-NMR) und röntgenographischer Methoden (Einkristall- sowie Pulverdiffraktometrie). An sechs Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden:

- *Aluminium-tert.-butanolat*  $[Al(\mu_2-OCMe_3)(OCMe_3)_2]_2$  kristallisiert als dimerer Komplex. In der Verbindung binden zwei Liganden verbrückend und vier endständig. Aluminium koordiniert pseudotetraedrisch mit vier Sauerstoffatomen der Alkoholreste.

- *Aluminium-neo-pentanolat-mono-neo-pentanol*



kristallisiert als trimerer Komplex mit vier verbrückenden und sechs endständig Liganden. Aluminium koordiniert pseudooktaedrisch mit sechs Sauerstoffatomen der Alkoholreste. Die äußeren Aluminiumatome koordinieren mit vier Sauerstoffatomen der Liganden in tetraedrischer Umgebung. Ein Ligand ist ein nicht umgesetztes *neo*-Pentanol-Molekül.

- *Aluminum-tris-trimethylsilylmethanolat*  $Al[(\mu_2-OCH_2SiMe_3)_2Al(OCH_2SiMe_3)_2]_3$

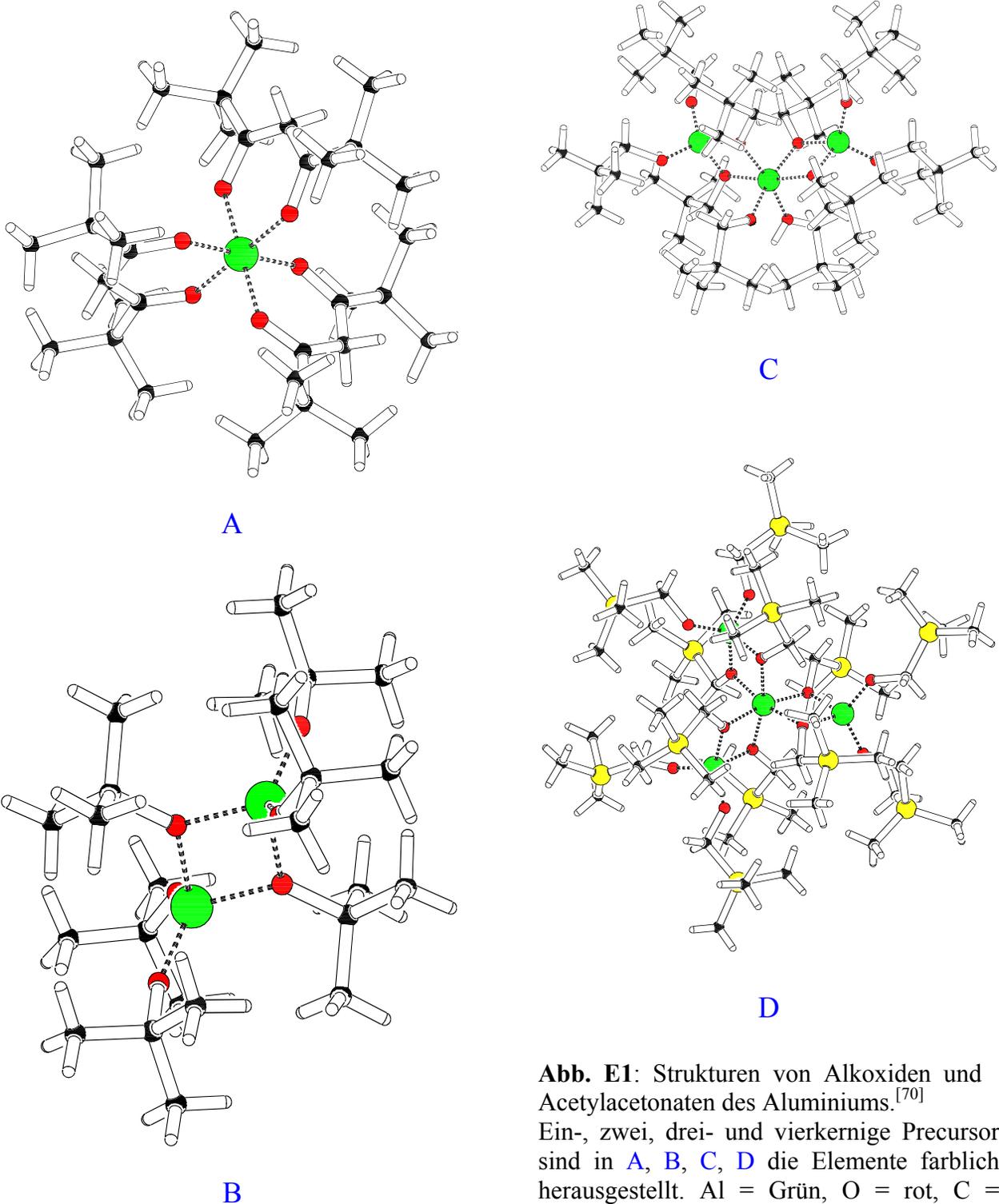
kristallisiert als tetramerer Komplex. In der Verbindung sind sechs Liganden verbrückend und sechs endständig. Das zentrale Aluminium koordiniert pseudooktaedrisch mit sechs Liganden, die äußeren Zentralatome pseudotetraedrisch mit vier Liganden.

- *2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (Hthd)* kristallisiert in der Enol-Form. Eine Pseudoringbildung entsteht durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung des Hydroxylwasserstoffs mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe. Die Struktur ist mit einer  $Al(acac)_3/3$ -Einheit vergleichbar.

- *Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at)* kristallisiert als monomerer Komplex mit drei chelatisierenden Liganden. Aluminium koordiniert

pseudooktaedrisch mit sechs Sauerstoffatomen der Acetylacetonate.

- *Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat)* kristallisiert als monomerer Komplex mit drei chelatisierenden Liganden. Aluminium koordiniert pseudooktaedrisch mit sechs Sauerstoffatomen der Acetylacetonate.

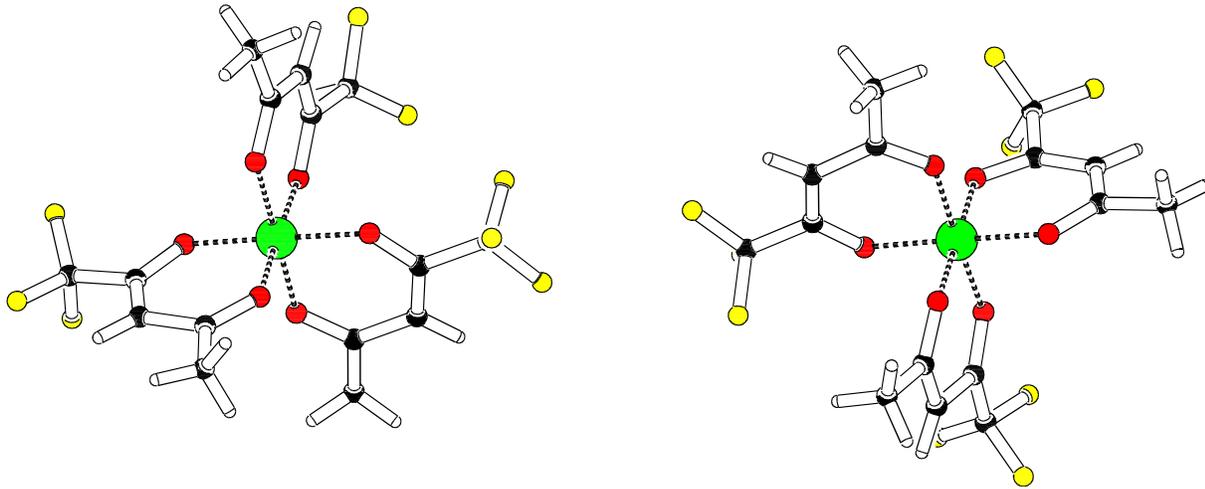


**Abb. E1:** Strukturen von Alkoxiden und Acetylacetonaten des Aluminiums.<sup>[70]</sup>

Ein-, zwei, drei- und vierkernige Precursor sind in A, B, C, D die Elemente farblich herausgestellt. Al = Grün, O = rot, C = schwarz, H = weiß, F = Si = gelb.

Ein Vergleich der Aluminiumalkoxidstrukturen zeigt, daß die Ausdehnung des koordinierten Restes am Liganden ab einer bestimmten Größe keine Steuerung der Struktur des entstehenden Alkoxids bewirkt. Während  $\text{Al}(\text{OMe})_3$ <sup>[9]</sup> ähnlich zu  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ <sup>[21,22]</sup> polymere Einheiten aufweist, zeigt  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ <sup>[45]</sup> eine tetramere und  $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  eine dimere Struktur. Im Gegensatz dazu, kristallisieren  $\text{Al}(\text{O}^{neo}\text{Pe})_3$  in einer trimeren und  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_3$  in einer tetrameren Struktur (Abb. E1).

Acetylacetonen wirken chelatisierend und bilden mit Aluminium monomere Aluminiumacetylacetonate. Es binden beide Sauerstoffatome des zweizähnigen Liganden an das Zentralatom. Durch den Einsatz von asymmetrisch koordinierten Acetylacetonen, wie 1,1,1-Trifluoracetylaceton, zeigen die Produkte geometrische Chiralität. Die *mer*- und *fac*-Isomerie konnte anhand der Kristallstruktur von Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) aufgezeigt werden (Abb. E2).



**Fig.E2.** Kristallstruktur von *mer*- und *fac*-Isomeren in  $\text{Al}(\text{thd})_3$

Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kap. D) wurden die Verbindungen aus Kapitel B und C zu neuartigen Aluminiumsauerstoffverbindungen umgesetzt. Die Strukturvorschläge erfolgten anhand von IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, XANES, XPS, Elektronenmikroskopie, Pulverdiffraktometrie sowie TG/DTA/MS.



**Abb. E3:** Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden

Die partielle Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden ist mit der Synthese von Alkylalumoxanen<sup>[24,51]</sup> vergleichbar. Exakt identische Versuchsbedingungen sind

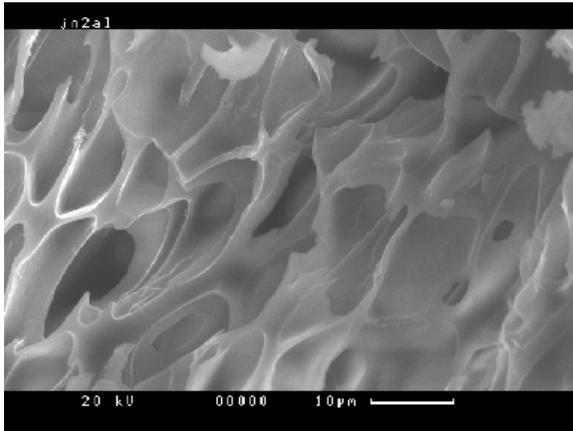
schwer zu erreichen. Die entstehenden Zwischenprodukte sind röntgenamorph und daher schwer zu charakterisieren (Abb. E3). In rasch ablaufenden Kondensationschritten reagieren Aluminiumalkoxihydroxide unter Wasserabspaltung zu Aluminiumalkoxiden. Zunächst konnten drei Methoden entwickelt werden, mit denen die partielle Substitution von Alkoxidresten durch  $H_2O$  ermöglicht wird.

Als Modellsubstanzen wurden Aluminiummethanolat  $Al(OMe)_3$ , Aluminium-tris-trimethylsilylmethanolat  $Al(OCH_2SiMe_3)_3$  und Aluminium-*tert.*-butanolat  $Al(O^tBu)_3$  partiell hydrolysiert. XANES-Messungen an Intermediaten der Formel  $Al(OMe)(OH)_2$  lassen auf unterschiedliche Koordinationen des Aluminiums schließen ( $KZ = 4 + 6$ ).

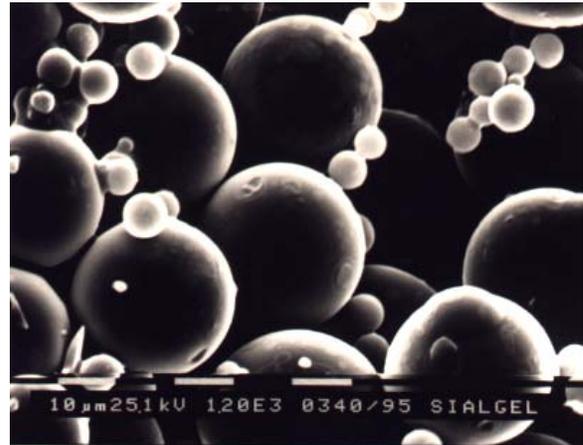
Aluminium-*tert.*-butanolat  $Al(O^tBu)_3$  konnte mit  $H_2O$  zu  $Al(O^tBu)_2(OH)$  umgesetzt werden. Ein Kondensationsschritt folgte in wenigen Tagen nach:



Weiterhin wurde die thermochemische Reaktivität und die Morphologie der entstandenen Aluminiumoxide untersucht. Die Produkte bilden sich unterhalb von  $400^\circ C$ . Bei der thermischen Zersetzung von  $(O^tBu)_2Al-O-Al(O^tBu)_2$  entstehen Mikrostrukturen mit Hohlräumen (Abb. E4). TEM-Aufnahmen zeigen kristalline Domänen von  $Al_2O_3$  (Kap. D).



**Abb. E4:** Hochporöse Hohlräume in  $Al_2O_3$  (x1100)



**Abb.E5:** Sphärisches  $Al_2O_3$  u.  $SiO_2$  (x 1200)

Aus der thermischen Zersetzung von partiell hydrolysiertem Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat)  $Al[(\mu_2-OCH_2SiMe_3)_2Al(OCH_2SiMe_3)_2]_3$  in  $O_2$ -Atmosphäre resultieren zwei binäre Phasen ( $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ ). Dieses sphärische  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  zeigt Abb. E5.

Unter Argonatmosphäre entsteht außer Aluminiumoxid dunkles Siliciumcarbid (SiC). Reines SiC (Carborund) ist farblos<sup>[74]</sup>.

Im letzten Teil der vorgestellten Anwendungen wurde Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (**5**) als Precursor für die Erzeugung aluminiumhaltiger Kohlenwasserstoffschichten eingesetzt. Weitere Untersuchungen sind in Vorbereitung. Erste Versuche fielen vielversprechend aus.

## E.2. Summary

The present thesis treats the chemistry of oxygen compounds of the aluminum in three chapters. Chapters B and C describe the characterisation of alkoxides and acetylacetonates of the aluminum. The reaction of this precursor to new aluminum oxide compounds is listed in chapter D.

According to extensive tests the most optimized method for the synthesis of alkoxides and acetylacetonates of the aluminum was determined. New pure compounds could get synthesised by reaction of alumoxanes <sup>[24,51]</sup> with the corresponding alcohols and acetylacetones since the by-product methane escapes from the system. The physical examinations to aluminum alkoxides  $Al_x(OR)_y$  and aluminum acetylacetonates  $Al(acac)_3$  indicated a different coordination behavior of the aluminum in the compounds. The structures were characterized by spectroscopy (IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>27</sup>Al-n.m.r.) and X-ray methods (single crystal- and powder diffraction). The results from single crystal X-ray measurements of six compounds could be obtained:

- *Aluminum-tert.-butanolate*  $[Al(\mu_2-OCMe_3)(OCMe_3)_2]_2$  crystallizes as a dinuclear complex. In the compound are two bridging and four terminal ligands. The aluminum ion coordinates in an distorted tetrahedral oxygen moiety with four ligands.

- *Aluminum-neo-pentanolate-mono-neo-pentanol*



crystallizes as a trinuclear complex. In the compound are four bridging and six terminal ligands. The central aluminum coordinates in a distorted octahedral moiety and is associated with four oxygen atoms of the bridging and two terminal ligands. The other aluminums coordinates in a distorted tetrahedral moiety with four oxygen atoms of the alcohols. Unexpectedly one ligand is a non reacted *neo-pentanolate*.

- *Aluminum-tris-trimethylsilylmethanolate*  $Al[(\mu_2-OCH_2SiMe_3)_2Al(OCH_2SiMe_3)_2]_3$

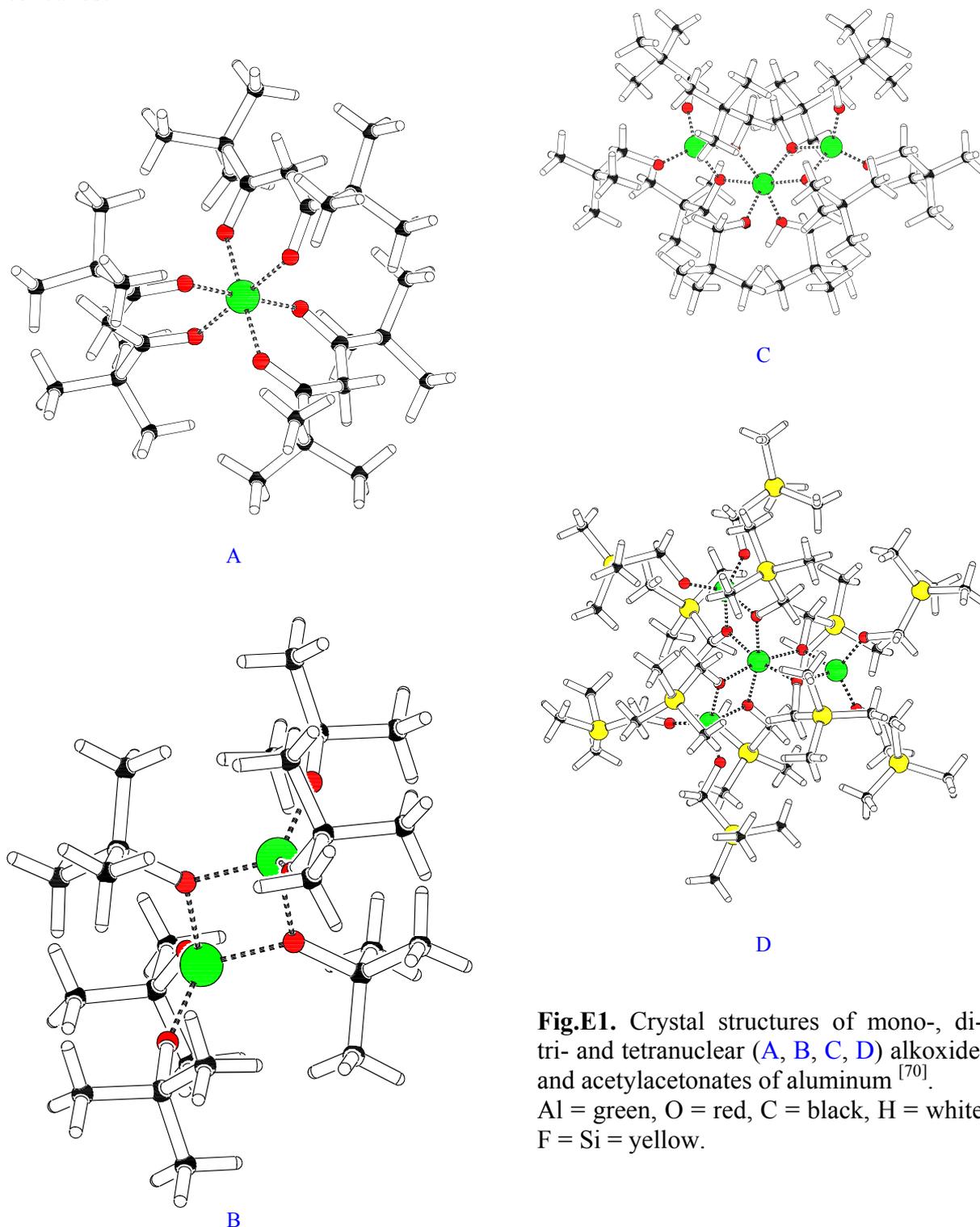
crystallizes as a tetranuclear complex. In the compound are six bridging and terminal ligands. The central aluminum is coordinated in a distorted octahedral moiety with six oxygen atoms of bridging ligands. The other aluminums are associated with four ligands.

- *2,2,6,6-Tetramethylheptadione-3,5 (Hthd)* crystallizes in the *enole*-form. It exists an innerspheric bridge-binding between the carbonylgroup and the hydrogen atom of the hydroxide. The structure is comparable with an  $Al(acac)_3/3$ -unity.

- *Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-ate)* crystallizes as a monomeric complex with aluminum in distorted octahedral moiety.

- *Aluminum-tris(1,1,1-trifluoroacetylacetonate)* crystallizes as a mononuclear complex with aluminum in distorted octahedral moiety.

Fig. E1 shows the crystal structures of mono-, di-, tri- and tetranuclear precursors for the preparation of alumina exhibiting tailored morphologies and textures.

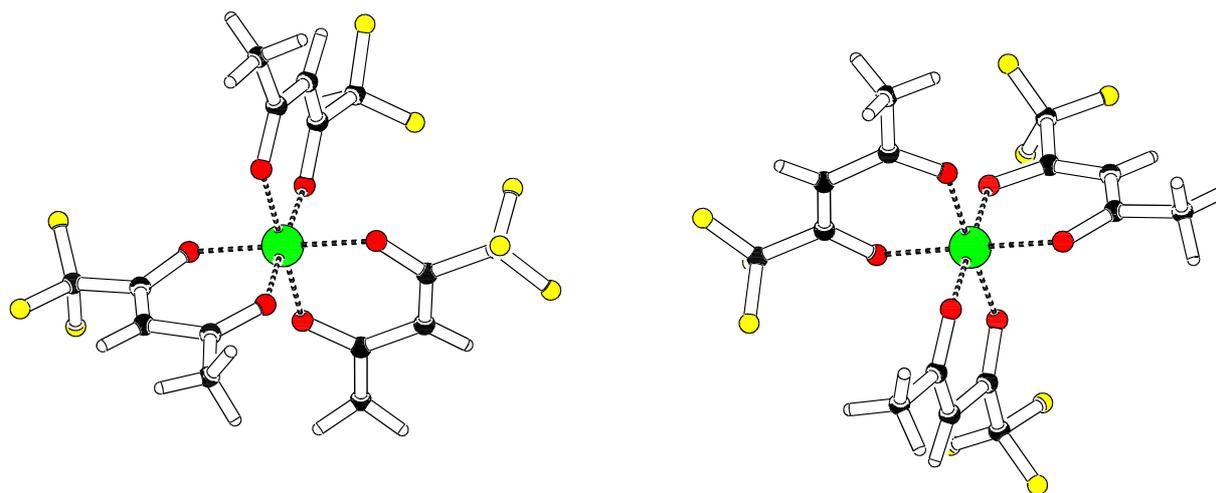


**Fig.E1.** Crystal structures of mono-, di-, tri- and tetranuclear (A, B, C, D) alkoxides and acetylacetonates of aluminum<sup>[70]</sup>. Al = green, O = red, C = black, H = white, F = Si = yellow.

A comparison of the aluminum alkoxide structures shows that, from a certain size, the extension of the coordinated rest of the ligands doesn't cause any control of the structure of the developing alkoxides. While  $\text{Al}(\text{OMe})_3$ <sup>[9]</sup> shows similar to  $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ <sup>[21,22]</sup> polymeric unities,  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ <sup>[45]</sup> shows a tetranuclear

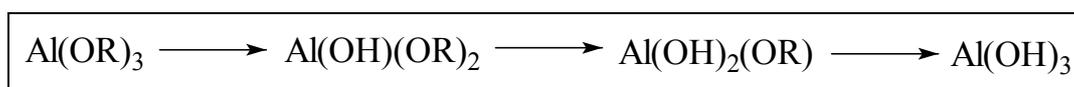
and  $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  a dinuclear structure. Unlike  $\text{Al}(\text{O}^{neo}\text{Pe})_3$  which crystallizes in a trimeric and  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_3$  in a tetrameric structure.

Acetylacetonates form with aluminum monomeric aluminum acetylacetonates. Both oxygen atoms of the ligands are tied to the central atom. Acetylacetonates which be asymmetrically like 1,1,1-trifluoroacetylacetonate result in important products and show geometrical isomerism. These are *mer*- and *fac*-isomers and could be shown by the crystalline structure of Aluminum-tris(1,1,1-trifluoroacetylacetonate) (Fig. 2).



**Fig.E2.** Crystal structure of *mer*- and *fac*-isomeric  $\text{Al}(\text{thd})_3$

In the second part of this work (chapt. D) the compounds of chapter B and C were converted to new aluminium oxygen connections. The structure suggestions were carried out with infrared- and  $^1\text{H}$ -n.m.r.-Spectroscopy, XANES, XPS, powder diffraction, scanning electron micrography as well as TG/DTA/MS.



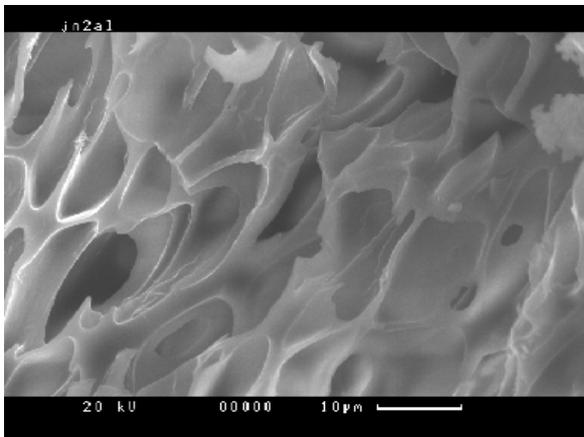
**Fig. E3.** Hydrolysis of Aluminumalkoxides

The partial hydrolysis of aluminum hydroxides is comparable with the synthesis of alumoxanes <sup>[24,51]</sup>. Exactly identical experiment conditions are hard to isolate (Fig. E3). The arising intermediate products are amorphous and therefore hard to characterize. Aluminum alkoxyhydroxides react in condensation steps under water splitting to aluminumalkoxides. At first methods could be developed with which the partial substitution of ligands by  $\text{H}_2\text{O}$  is made possible. As with model substances  $\text{Al}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_3$  and  $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  which became partially hydrolysed. XANES measurements to intermediates  $\text{Al}(\text{OMe})(\text{OH})_2$  concludes different coordination numbers of the aluminum (cn. 4 and 6).

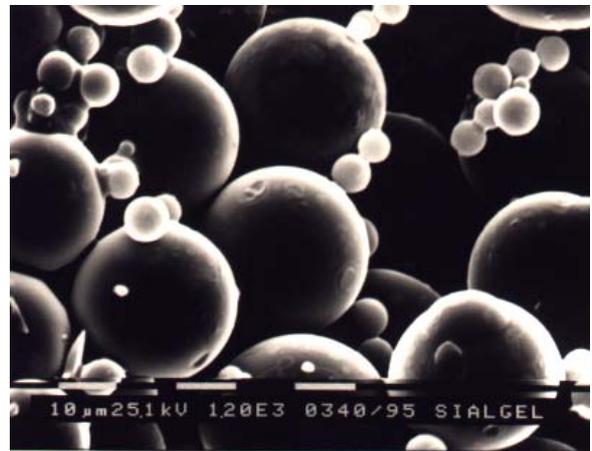
$\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  could be converted with  $\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{OH}$ . The following condensation step occurs in a few days:



Furthermore the thermochemical reaction and the morphology of the arisen aluminum oxides was examined. The products resulting from this reaction appear below  $400^\circ\text{C}$ . Highly porous alumina (cavities) arise at the thermal decomposition of  $(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Al-O-Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  (Fig. E4). High-resolution transmission electron micrographs show nanoscopic highly crystalline areas of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (see Chapter D.5.).



**Fig. E4.** Highly porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (x 1100)



**Fig. E5.** Spherical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  (x 1200)

Two binary phases of alumina and silica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ ) result from the thermal degradation of partially hydrolysed Aluminum-tris-trimethylsilylmethanolate  $\text{Al}[(\mu_2\text{-OCH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_2]_3$  in an  $\text{O}_2$  atmosphere. Spherical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  could be obtained (Fig. E5). Dark SiC arises under argon atmosphere along with aluminum oxide. Pure SiC (carborundum) is colourless <sup>[74]</sup>. The last part of this work shows aluminum-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-ate) as a precursor for CVD-processes for amorphous Al-C-H-layers. First results are promising.

## F. Experimenteller Teil

### 1. Instrumentelle Analytik

#### 1.1. IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren wurden im Bereich zwischen  $400\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Feststoffe) bzw.  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Flüssigkeiten) an einem PERKIN-ELMER 1720 Infrared Fourier Transform Spektrometer mit jeweils vier Scans aufgenommen. Die Lösungen wurden in einer  $\text{CaF}_2$ -Küvette (0.1 mm Spaltbreite) vermessen, während die Spektren der Feststoffe als KBr-Pressling oder als Nujol-Verreibung aufgenommen wurden. Die Probenvorbereitung erfolgte unter Schutzgas.

#### 1.2. NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren erfolgte auf einem Spektrometer Gemini-200 BB der Fa. Varian bzw. AM 360 der Fa. Bruker. Luftempfindliche Proben wurden in 5- oder 10 mm-Röhrchen versiegelt. Als Standard für  $^1\text{H}$ -Messungen diente TMS ( $^{27}\text{Al}$ - Standard  $\text{Al}(\text{acac})_3$ ).

#### 1.3. XANES-Untersuchungen

Alle XANES-Messungen erfolgten im Stanford Synchrotron Radiation Laboratorium (SSRL, Stanford, USA) an Al-Kanten. Die Kalibrierung wurde an der Al K-Kante (Al K-Kante: 1559 eV) des Elements durchgeführt. In polyethylengepresste Proben konnten an dem JUMBO beamline gekoppelten YB66 (400) double-crystal Monochomator vermessen werden. Die Untersuchungen erfolgten bei Raumtemperatur im step-scanning Modus. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm WINXAS<sup>[77]</sup>.

#### 1.4. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden an einem Gerät Elementaranalysator CHN-O-Rapid der Fa. Heraeus (jetzt Elementar Analysensysteme GmbH) im analytischen Labor des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Dabei wurden etwa 5 mg Probe eingewogen und bei ca.  $1000\text{ °C}$  verbrannt.

### 1.5. Thermoanalyse

Die thermogravimetrischen bzw. differenzthermoanalytischen Messungen wurden mit einer Simultan-Thermoanalyse-Anlage STA 409C/MS der Firma Netzsch durchgeführt. Dieses Gerät ist über ein Kapillarkopplungssystem 403/4 mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMS 421 der Firma Balzers verbunden. Die verwendeten DSC-Tiegel bestehen aus Aluminiumoxid. Die jeweiligen Alkoxide wurden in dynamischer Pressluftatmosphäre mit einer Durchflussrate von 50 ml/min vermessen. Die Einwaage der Substanzen lag durchschnittlich bei 50-200 mg. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 10° C/min im Bereich zwischen 30°C bis maximal 1000°C auf ihr thermochemisches Verhalten untersucht. Die Reaktionsgase wurden im Massenspektrometer durch Elektronenstoß über Crossbeam-Elektronenquelle ionisiert. Bei allen Messungen wurde im Multiple Ion Detection Mode (MID) der zeitliche Verlauf der Massen/Ladungsverhältnisse  $m/z$  untersucht.

### 1.6. Röntgen-induzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Untersuchung der abgeschiedenen metallhaltigen amorphen Kohlenwasserstoffschichten erfolgte mittels röntgeninduzierter Photoelektronen-Spektroskopie. Dazu stand ein VG ESCALAB 5 zur Verfügung, das bei einem Kammerdruck von ca. 10000 Pa arbeitete. Als Röntgenröhre stand eine AlK - Quelle zur Verfügung, dessen Strahlung eine Energie von 1486.6 eV besaß.

### 1.7. Pulverdiffraktometrie

Die Pulverröntgendiagramme wurden auf einem Pulverdiffraktometer PW 1049 der Firma Philips aufgenommen. Für die Messung wurde eine Cu-K-Strahlung (Wellenlänge: 1,54178 Å) mit einer Geschwindigkeit von 1 /min eingesetzt. Der Strahl wird an der Probe aufgrund ihrer Kristallinität gebeugt. Durch Interferenz nach Bragg entsteht ein Beugungsmuster, das auf einem lichtempfindlichen Film abgebildet werden kann. Aus dem Beugungsbild des Pulvers wird der D-Wert als Abstand der beiden zusammengehörenden Beugungslinien bestimmt. Die Berechnung des 2-Theta-Wertes ( $2\Theta$  in°) erfolgt mit Hilfe des Kameraradius (R). Die Interpretation der Spektren erfolgte durch Vergleich der 2-Theta- und D-Werte mit bekannten Spektren. Eine explizite Berechnung der Miller'schen Indices (h,k,l) und somit die Beschreibung des reziproken Gitter wurde nicht vorgenommen. Als Standard zur Bestimmung des linearen Korrekturterms ( $D = a + b \cdot D_{\text{gemessen}}$ ) wurde Kaliumchlorid benutzt. Es wurde a zu 0,1856 und b zu 0,9963 bestimmt.

### 1.8. Einkristallröntgenstrukturanalysen

Röntgenstrukturanalysen wurden an Einkristallen durchgeführt. Die Messungen der Beugungsmuster erfolgten bei tiefer Temperatur nach der  $\Theta/\Theta 2$  -Methode auf Vierkreisdiffraktometern mit Cu-K - Strahlung ( $\lambda = 154.178 \text{ pm}$ ) auf einem Gerät Enraf-Nonius CAD 4. Die Berechnungen erfolgten unter dem Betriebssystem VMS auf den Rechnern -VAX und VAX-Station 3200 der Firma Digital Equipment bzw. unter dem Betriebssystem LINUX auf PCs unter Verwendung folgender Programme :

*INDEX, TRANS, ANALYSE, XPREP, RAUM, SHELXS, SHELXL, PLATON, SCHAKAL, PLUTON und XP* [78-83,85-89]

Die äquivalenten Temperaturfaktoren sind folgendermaßen definiert:

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

Die verwendeten Gütefaktoren sind wie folgt definiert:

- R-Werte:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR^2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

- Goodness of fit:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

n : Anzahl der Reflexe

p : Anzahl der Parameter

aus [84]

### 1.9. Elektronenmikroskopie

Die REM-Untersuchungen an den Verbindungen wurden nach vorherigem Sputterns mit dem Elektronenmikroskop der Fa. Philips XL20 durchgeführt.

## 2. Arbeitsmethoden und Lösungsmittel

### 2.1. Arbeitsmethoden

Methylalumoxane wurden durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium dargestellt. Die Reaktion von Wasser mit  $\text{AlMe}_3$  ist stark exotherm und kann zur Selbstentzündung oder Explosion führen. Daher muß die Reaktionswärme abgeführt werden. Eine Alternative ist die Umsetzung an Eisoberflächen<sup>[24-26]</sup>. Außerdem führt die Darstellung der Methylalumoxane zu unterschiedlichen Produkten, z. B. verschiedenem Gehalt an freiem  $\text{AlMe}_3$  im Produkt. Im folgendem wurde mit den Methylalumoxanen MAO 26-5 und MAO 33<sup>[25]</sup> gearbeitet.

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit einiger Edukte und dargestellter Verbindungen wurden sämtliche Arbeiten in geschlossenen Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre mittels der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Trocknung der Substanzen erfolgte im Ölpumpenvakuum ( $5 \cdot 10^{-2}$  Torr), ihre Aufbewahrung unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Grundsätzlich wurden alle Umsetzungen IR-spektroskopisch verfolgt.

### 2.2. Lösungsmittel

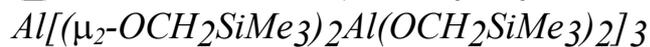
Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und über frisch regeneriertem Molekularsieb aufbewahrt. Pentan, Diethylether und THF wurden drei Tage über  $\text{LiAlH}_4$  und anschließend auf Molekularsieb ( $4\text{\AA}$ ) destilliert. Toluol wurde 48 h über Natrium gekocht und über Molekularsieb ( $4\text{\AA}$ ) aufbewahrt. Dimethoxyethan wurde 36 h über  $\text{CaH}_2$  gekocht und auf Molekularsieb ( $4\text{\AA}$ ) destilliert. MeOH wurde zunächst mit basischen Aluminiumoxid vorgetrocknet und daraufhin über Magnesiumspänen unter Zusatz von 1 ml  $\text{CCl}_4$  / Liter 24 h gekocht und auf Molekularsieb ( $3\text{\AA}$ ) destilliert.

## 3. Darstellung der Verbindungen

**(1)** - Aluminium-*tert.*-butanolat  
 $[\text{Al}(\mu_2\text{-OCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_2]_2$

**(2)** - Aluminium-*neo*-pentanolat-mono-*neo*-pentanol  
 $\text{Al}[(\mu_2\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_2]_2(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)(\text{HOCH}_2\text{CMe}_3)$

**(3)** - Aluminium-tris-(trimethylsilylmethanolat)



**(5)** - Aluminium-tris-(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at)  $Al(thd)_3$

**(6)** - Aluminium-tris-(1,1,1-trifluoracetylacetonat)  $Al(tfac)_3$

**(7)** - Aluminiummethanolat  $Al(OMe)_3$

**(8)** - Aluminium-monomethoxy-hydroxid  $Al(OMe)(OH)_2$

**(9)** - Aluminium-di-(*tert.*-butoxy)hydroxid  $Al(^tOBu)_2OH$

**(10)** - Bis-[aluminium-di-(*tert.*-butoxy)]oxid  $(^tBuO)_2Al-O-Al(O^tBu)_2$

### 3.1. Umsetzung von Methylalumoxan mit *tert.*Butanol zu **(1)**

Zu einer Lösung von 2,571 g MAO in 15 ml abs. Toluol wurde eine Lösung von 5,430 g (73,38 mmol) trockenem *tert.*Butanol in 10 ml abs. Toluol unter Rühren und Eiskühlung langsam zugetropft. Die Methanentwicklung war äußerst langsam, so daß auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach weiteren 4 d konnte keine erneute Gasentwicklung mehr beobachtet werden. Die blanke, farblose Lösung wurde auf -6 °C gekühlt, dies führte zur Gelbfärbung. Die Lösung wurde verdünnt und Diethylether zugegeben. Nach 24 d erhielt man farblose Kristalle.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern) :

C : 58.52 % (60.99 %), H : 10.94 % (11.74 %)

IR in KBr [ $cm^{-1}$ ] : 2970 und 2929 (C-H), 1084 und 1057 (C-O-C), 1469 (C-H), 668, 547 (Al-O)

$^1H$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 1.33, 1.44$  (m, 9 H,  $CH_3$ )

$^{13}C$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 31.29, 33.40$  (m, 3  $CH_3$ ), 68.53, 74.30 (m, 1 C-O)

$^{27}Al$ -NMR in Toluol- $d_8$  [ppm]:  $\delta = 77,6$  (breit, Al-O)

### 3.2. Umsetzung von Methylalumoxan mit neo-Pentanol zu (2)

10,92 g MAO und 30,84 g 2,2-Dimethylpropanol wurden jeweils in 30 ml abs. Toluol gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 55 ml der Alkohollösung zu der Methylaluminioxanlösung getropft. Nach Abkühlung auf 6 °C fiel innerhalb von 3 d ein kristallines Produkt aus.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern) :

C : 59.22 % (62.99 %), H : 11.64 % (11.74 %)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 3459 (O-H), 2955 und 2869 (C-H), 1053 und 1018 (C-O-C), 1481, 1632 und 1654 (C-H), 754, 698, 566 (Al-O)

$^1\text{H-NMR}$  in Toluol- $\text{d}_8$  [ppm]:  $\delta = 0.88$  (s, 9H, -CH), 3.35 (s, 2H, -CH-)

(vgl. Neopentanol in Toluol- $\text{d}_8$  [ppm]:  $\delta = 0.84$  (s, 9H, -CH), 3.18 (s, 2H, -CH-), 4.69 (s (breit) 1H, -OH))

$^{13}\text{C-NMR}$  in Toluol- $\text{d}_8$  [ppm]:  $\delta = 36.13$  und  $26.98$  (2 s, -CH),  $32.59$  und  $27.25$  (2 s, C-C),  $73.15$  (s, -CH -O)

$^{27}\text{Al-NMR}$  in Toluol- $\text{d}_8$  [ppm]:  $\delta = 8$  (schmal, Al-O),  $65$  (breit, Al-O)

### 3.3. Umsetzung von Methylalumoxan mit Trimethylsilylmethanol zu (3)

Es wurden 1,37 g MAO in 10 ml abs. Toluol gelöst und tropfenweise innerhalb von 1 h mit 2,05 g (19,67 mmol) Trimethylsilylmethanol versetzt. Nach Einengung auf die Hälfte der Toluolmenge und Lagerung bei -10 °C für 5 d wurde eine klare, leicht gelbliche Lösung erhalten.

Anschließend wurden weitere 2,07 g (19,86 mmol) Trimethylsilylmethanol tropfenweise unter Rühren und Gasregistrierung innerhalb von 30 min zugegeben. Anschließend wurde die klare Lösung auf 6 °C gekühlt. Nach 4 d konnten ca. 0,8 g farblose Kristalle abgetrennt werden. Nach weiterem Einengen der Lösung und 11 d Stehenlassen bei 6 °C konnten weitere 0,3 g an farblosen Kristallen abfiltriert werden. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt, zurück blieben 2,58 g farbloses Pulver. Dieses Pulver wurde in 5 ml abs. Dimethyläther blank gelöst und auf -10 °C gekühlt. Nach 10 d konnte eine weitere Fällung von farblosen Kristallen beobachtet werden.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern) :

Al : 8.35 % (8.01 %), C : 41.67 % (42.82 %), H : 9.76 % (9.88 %)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 2956 und 2901 (C-H), 1424, 1246 und 1143 (C-H)  
1095 und 1024 (C-O-C), 722, 696, 580 (Al-O)

$^1\text{H-NMR}$  in Toluol- $\text{d}_8$  [ppm] :  $\delta = -0.2$  bis  $0.2$  (m, 9H, Si-CH), 3.2 bis 3.8 (m, 2H, O-CH-Si)

$^{13}\text{C-NMR}$  in Toluol- $\text{d}_8$  [ppm] :  $\delta = -3.5$  bis  $-1,6$  (m, 3 C, SiCH), 57.2 bis 58.8 (m, 1 C, O-CH-Si)

$^{27}\text{Al-NMR}$  in Toluol- $\text{d}_8$  [ppm] :  $\delta = 2.5$  (s, Al, Al-O), 87.6 (br., Al, Al-O)

### 3.4. Umsetzung v. Methylalumoxan mit 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 zu (5)

Zu einer Lösung von 2,52 g MAO in 15 ml abs. Toluol wurde 20 ml Edukt zugetropft. Die Methanentwicklung war äußerst langsam, so daß auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach weiteren 24 d konnte keine erneute Gasentwicklung mehr beobachtet werden. Die blanke, farblose Lösung wurde auf  $-6\text{ C}$  gekühlt. Einkristalle wurden konnten durch Verdünnung der Lösung und Zugabe von Diethylether gewonnen werden.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern) :

C : 68.73 % (68.64 %) , H : 9.96 % (9.88 %)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 2957 und 2866 (C-H), 1594 und 1542 (ac), 1481, 1177 und 1018 (C-O-C), 795 und 661 (O-Al)

$^1\text{H-NMR}$  in Toluol- $\text{d}_8$  [ppm]:  $\delta = 0.19$  (s, 9H,-CH), 2.30 (s, 2H, -CH-)

### 3.5. Umsetzung von Methylalumoxan mit 1,1,1-Trifluoracetylaceton zu (6)

Zu einer Lösung von 1,52 g MAO in Hexan wurde 20 ml 1,1,1-Trifluoracetylaceton zugetropft. Die Methanentwicklung war äußerst langsam, so daß auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach weiteren 24 d konnte keine erneute Gasentwicklung mehr beobachtet werden. Die blanke, rote Lösung wurde auf  $-6\text{ C}$  gekühlt. Einkristalle konnten durch Verdünnung der Lösung und Zugabe von Diethylether gewonnen werden.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern) :

C : 34.56 % (37.00 %) , H : 3.47 % (3.98 %)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 2953, 2863 (C-H), 1626, 1543 (ac), 1488, 1198 und 1144 (C-O), 736 und 599 (O-Al)

### 3.6. Umsetzung von Methylalumoxan mit Methanol zu (**7**)

Zu einer Lösung von 1.48 g MAO in 20 ml abs. Toluol wurde eine Lösung von 1.30g (40.4 mmol) trockenem Methanol in 10 ml abs. Toluol unter Rühren und Eiskühlung langsam zugetropft. Die Methanentwicklung war spontan, so daß auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach 24 d erhielt man ein farbloses Pulver  $\text{Al}(\text{OMe})_3$ . Unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern) :  
C : 30.01 % (28.89 %), H : 7.56 % (7.08 %)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 2953, 2911 (C-H), 1475, 1445 und 1407 (C-O), 731 und 441 (O-Al)

### 3.7. Umsetzung von Aluminiummethanolat (**7**) an Eisoberflächen zu (**8**)

1.2g  $\text{Al}(\text{OMe})_3$  (**7**) wurden in Toluol suspensiert und nach Methode D- $\gamma$  über einer Eisoberfläche langsam hydrolysiert. Nach 3 d wurde der Versuch beendet. Es bildet sich ein farbloses Pulver von  $\text{Al}(\text{OMe})_2(\text{OH})$  (**8**).

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern) :  
C : 11.94 % (13.95 %), H : 4.99 % (5.48 %)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 3567 (O-H), 2925, 2888 (C-H), 1622, 1373 und 1369 (C-O), 1050, 667, 590 (O-Al)

### 3.8. Darstellung von $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ (**10**) nach Methode D- $\beta$

$\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$  (**1**) wurde in einem U-Rohr 4 Stunden hydrolysiert. Das entstandene  $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{OH}$  (**9**), wird durch vorsichtiges Erhitzen ( $80^\circ\text{C}$ ) und Trocknen im Exsikkator zu  $(t\text{BuO})_2\text{Al-O-Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2$  (**10**) umgesetzt.

Elementaranalyse (berechnete Werte in Klammern) :  
C : 52.02 % (54.03 %), H : 10.30 % (10.01 %)

IR in KBr [ $\text{cm}^{-1}$ ] : 2954, 2924, 2855 (C-H), 1463, 1378 (C-O), 1020, 669, 550 (O-Al) Anm.: Keine OH-Bande vorhanden.

## G. Röntgenographische Daten

### 1. Aluminium-tert.-butanolat (1) $[Al[(\mu_2\text{-OCMe}_3)_2(\text{OCMe}_3)_4]_2]$

Summenformel:	$\text{C}_{24} \text{H}_{54} \text{O}_6 \text{Al}_2$
Molare Masse:	$M = 362.32 \text{ g/mol}$
Meßtemperatur:	$T = 173 \text{ K}$
Berechnete Dichte:	$\rho = 1.071 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	P-1 (Nr.2)
Zelldimensionen:	$a = 977.1(4) \text{ pm}$ , $b = 997.4(5) \text{ pm}$ , $c = 1632.9(8) \text{ pm}$ , $\alpha = 73.77(4)^\circ$ , $\beta = 88.95(4)^\circ$ , $\gamma = 88.96(4)^\circ$
Zellvolumen:	$V = 1.5275 \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 2$
Linearer Absorptionskoeffizient:	$\mu = 1.11 \text{ mm}^{-1}$ (Cu- $K_\alpha$ : 154.178 pm)
F(000):	544.0
Max. $2\Theta$ -Wert:	$152.82^\circ$
$hkl$ -Bereich:	$-12 \leq h \leq 12$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-20 \leq l \leq 20$
Symmetrieunabhängige Reflexe:	6389
Signifikante Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	5814
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	R1: 0.0548, wR2: 0.2185
R-Werte (sämtliche Daten):	R1: 0.0638, wR2: 0.2401
Goof (S):	1.474
Verfeinerte Parameter:	290
Max. + Min. der Diff.-Fouriersynthese:	$1050 \text{ e/nm}^3$ und $-910 \text{ e/nm}^3$
Diffraktometer:	Enraf-Nonius CAD 4

1.1. Atomkoordinaten  $x, y, z$  und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}(\text{Å})$  mit Standardabweichungen für Aluminium-tert.-butanolat (**1**)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
A11	0.42705 0.00010	0.38128 0.00010	0.04026 0.00006	0.02365 0.00029
O1	0.45540 0.00024	0.55673 0.00023	0.05023 0.00014	0.02541 0.00051
C1	0.41266 0.00035	0.62085 0.00034	0.11759 0.00020	0.02607 0.00067
C11	0.29003 0.00041	0.54046 0.00040	0.16384 0.00024	0.03584 0.00081
C12	0.37408 0.00045	0.77231 0.00038	0.07481 0.00023	0.03754 0.00084
C13	0.53148 0.00043	0.61060 0.00044	0.17724 0.00024	0.03863 0.00084
O2	0.26828 0.00025	0.36604 0.00024	0.00393 0.00015	0.02931 0.00053
C2	0.16373 0.00035	0.26478 0.00035	0.02200 0.00023	0.02974 0.00071
C21	0.05237 0.00047	0.31940 0.00050	-0.04324 0.00030	0.04788 0.00101
C22	0.10659 0.00047	0.24723 0.00044	0.11204 0.00027	0.04354 0.00094
C23	0.22183 0.00048	0.12555 0.00044	0.01398 0.00034	0.04863 0.00105
O3	0.47855 0.00026	0.24698 0.00026	0.12243 0.00015	0.03216 0.00056
C3	0.58361 0.00036	0.18080 0.00035	0.17796 0.00021	0.02881 0.00070
C31	0.53733 0.00047	0.17556 0.00044	0.26876 0.00023	0.04091 0.00090
C32	0.60144 0.00054	0.03235 0.00043	0.16992 0.00028	0.04724 0.00105
C33	0.71719 0.00042	0.26139 0.00050	0.15635 0.00027	0.04341 0.00092
A12	0.04098 0.00010	0.36887 0.00010	0.54927 0.00006	0.02502 0.00030
O4	0.05039 0.00025	0.55163 0.00024	0.54905 0.00014	0.02767 0.00053
C4	0.10456 0.00039	0.61297 0.00036	0.61315 0.00021	0.03052 0.00073
C41	0.13709 0.00056	0.76561 0.00045	0.56831 0.00028	0.05023 0.00111
C42	-0.00601 0.00055	0.60410 0.00056	0.68195 0.00028	0.05314 0.00117
C43	0.23175 0.00055	0.53285 0.00057	0.64991 0.00036	0.05845 0.00132
O5	-0.06681 0.00028	0.28347 0.00026	0.62796 0.00016	0.03476 0.00060
C5	-0.07808 0.00041	0.15427 0.00036	0.69147 0.00022	0.03220 0.00076
C51	-0.01198 0.00057	0.03559 0.00043	0.66213 0.00029	0.05098 0.00117
C52	-0.23147 0.00046	0.12749 0.00047	0.70776 0.00030	0.04977 0.00110
C53	-0.01234 0.00058	0.16743 0.00047	0.77239 0.00028	0.05207 0.00114
O6	0.18771 0.00028	0.28371 0.00029	0.54041 0.00019	0.03950 0.00064
C6	0.31719 0.00039	0.27045 0.00041	0.50546 0.00025	0.03615 0.00081
C61	0.35203 0.00055	0.40644 0.00057	0.43601 0.00032	0.05790 0.00125

C62	0.31412	0.14585	0.46756	0.05771	C63	0.42144	0.24249	0.57605	0.05703
	0.00057	0.00055	0.00035	0.00125		0.00053	0.00059	0.00034	0.00121

*1.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) mit Standardabweichungen für Aluminium-tert.-butanolat (I)*  
*[Al[(μ<sub>2</sub>-OCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>]*

All -	Abstände	Winkel			
O3	1.686 (0.003)				
O2	1.695 (0.003)	115.16 (0.13)			
O1	1.829 (0.003)	116.45 (0.13)	111.71 (0.13)		
O1_\$1	1.827 (0.003)	118.19 (0.13)	109.43 (0.12)	81.38 (0.11)	
All_\$1	2.772 (0.002)	127.24 (0.11)	117.60 (0.10)	40.67 (0.08)	40.71 (0.08)
	All	O3	O2	O1	O1_\$1

C1 -	Abstände	Winkel		
O1	1.470 (0.003)			
C13	1.513 (0.005)	108.19 (0.27)		
C12	1.520 (0.005)	107.62 (0.26)	111.17 (0.31)	
C11	1.521 (0.005)	107.42 (0.26)	111.24 (0.30)	111.01 (0.30)
	C1	O1	C13	C12

C2 -	Abstände	Winkel		
O2	1.418 (0.004)			
C21	1.521 (0.006)	106.62 (0.30)		
C23	1.529 (0.005)	109.60 (0.30)	110.57 (0.34)	
C22	1.528 (0.005)	109.81 (0.29)	110.11 (0.34)	110.07 (0.33)
	C2	O2	C21	C23

C3 -	Abstände	Winkel		
O3	1.409 (0.004)			
C33	1.529 (0.005)	111.01 (0.30)		
C32	1.529 (0.005)	107.75 (0.30)	110.98 (0.34)	
C31	1.529 (0.005)	107.62 (0.30)	109.67 (0.31)	109.74 (0.31)
	C3	O3	C33	C32

Al2 -	Abstände	Winkel			
O6	1.678 (0.003)				
O5	1.690 (0.003)	115.31 (0.15)			
O4_\$2	1.822 (0.003)	116.79 (0.14)	111.38 (0.14)		
O4	1.826 (0.003)	118.11 (0.14)	109.55 (0.13)	81.02 (0.12)	
Al2_\$2	2.773 (0.002)	127.32 (0.12)	117.37 (0.11)	40.56 (0.08)	40.45 (0.08)
	Al2	O6	O5	O4_\$2	O4

C4 -	Abstände	Winkel		
O4	1.463 (0.004)			
C43	1.505 (0.006)	108.58 (0.30)		
C41	1.530 (0.005)	107.43 (0.28)	111.00 (0.38)	
C42	1.530 (0.006)	108.05 (0.31)	111.29 (0.38)	110.35 (0.36)
	C4	O4	C43	C41

C5 -	Abstände	Winkel		
O5	1.415 (0.004)			
C51	1.525 (0.005)	111.40 (0.29)		
C53	1.519 (0.006)	108.64 (0.31)	111.01 (0.38)	
C52	1.533 (0.006)	106.57 (0.32)	109.65 (0.35)	109.45 (0.35)
	C5	O5	C51	C53

C6 -	Abstände	Winkel		
O6	1.398 (0.005)			
C63	1.516 (0.006)	108.63 (0.35)		
C62	1.536 (0.006)	107.85 (0.35)	109.69 (0.39)	
C61	1.544 (0.006)	109.61 (0.35)	110.09 (0.39)	110.91 (0.39)
	C6	O6	C63	C62

\$ \cong\$ symmetrieverwandte Atome

## 2. Aluminium-neo-pentanolat-mono-neo-pentanol (2)



Summenformel:	$\text{C}_{50} \text{H}_{111} \text{O}_{10} \text{Al}_3$
Molare Masse:	$M = 922.22 \text{ g/mol}$
Meßtemperatur:	$T = 173 \text{ K}$
Berechnete Dichte:	$\rho = 1.901 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem:	Monoklin
Raumgruppe:	$\text{C2/c}$ (Nr.15)
Zelldimensionen:	$a = 2066.5(3) \text{ pm}$ , $b = 1172.4(1) \text{ pm}$ , $c = 2697.9(6) \text{ pm}$ , $\beta = 110.16(1)^\circ$
Zellvolumen:	$V = 6.1359 \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 4$
Linearer Absorptionskoeffizient:	$\mu = 1.80 \text{ mm}^{-1}$ (Cu- $\text{K}_\alpha$ : 154.178 pm)
F(000):	3880.0
Max. $2\Theta$ -Wert:	$152.78^\circ$
$hkl$ -Bereich:	$-8 \leq h \leq 26$ , $-2 \leq k \leq 14$ , $-33 \leq l \leq 31$
Symmetrieunabhängige Reflexe:	6419
Signifikante Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	4701
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	R1: 0.0920, wR2: 0.2401
R-Werte (sämtliche Daten):	R1: 0.1038, wR2: 0.2939
Goof (S):	1.652
Verfeinerte Parameter:	263
Max. + Min. der Diff.-Fouriersynthese:	$2270 \text{ e/nm}^{-3}$ und $-1160 \text{ e/nm}^{-3}$
Diffraktometer:	Enraf-Nonius CAD 4

2.1. Atomkoordinaten  $x,y,z$  und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  (Å) mit Standardabweichungen für Aluminium-neo-pentanolat (**2**)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$					
					C3	0.12844	0.83068	0.30719	0.04268
						0.00031	0.00051	0.00025	0.00130
A11	0.00000	0.97121	0.25000	0.02510					
	0.00000	0.00016	0.00000	0.00053	C31	0.14613	0.70188	0.31500	0.04774
						0.00036	0.00051	0.00025	0.00150
A12	-0.05132	1.08933	0.15094	0.02541					
	0.00007	0.00012	0.00005	0.00048	C32	0.09927	0.64626	0.34146	0.07840
						0.00051	0.00070	0.00041	0.00271
O1	0.01346	0.98473	0.18235	0.02673					
	0.00017	0.00028	0.00012	0.00075	C33	0.13984	0.64859	0.26128	0.07644
						0.00055	0.00067	0.00033	0.00270
C1	0.02538	0.88595	0.15532	0.04602					
	0.00036	0.00051	0.00026	0.00142	C34	0.22255	0.69639	0.35362	0.07667
						0.00050	0.00084	0.00036	0.00261
C11	0.07056	0.90490	0.12226	0.03649					
	0.00030	0.00047	0.00021	0.00119	O4	-0.11758	1.03228	0.10060	0.03549
						0.00019	0.00033	0.00013	0.00089
C12	0.03440	0.97509	0.07332	0.06038					
	0.00042	0.00066	0.00027	0.00207	C4	-0.15168	1.07448	0.04901	0.03825
						0.00028	0.00052	0.00020	0.00121
C13	0.09106	0.79207	0.10558	0.07488					
	0.00056	0.00068	0.00034	0.00258	C41	-0.21149	1.00062	0.01717	0.04364
						0.00031	0.00059	0.00021	0.00133
C14	0.13807	0.96339	0.15734	0.07133					
	0.00041	0.00087	0.00036	0.00241	C42	-0.24545	1.05755	0.03706	0.06635
						0.00040	0.00087	0.00025	0.00215
O2	0.06664	1.08573	0.28724	0.02713					
	0.00017	0.00027	0.00013	0.00075	C43	-0.18281	0.88135	0.00916	0.07111
						0.00050	0.00068	0.00031	0.00235
C2	0.09305	1.17522	0.26272	0.03577					
	0.00028	0.00046	0.00021	0.00112	C44	-0.26459	0.99053	0.04535	0.08473
						0.00038	0.00113	0.00029	0.00335
C21	0.16715	1.20967	0.29284	0.04272					
	0.00031	0.00053	0.00022	0.00135	O5	-0.02037	1.21252	0.13525	0.04100
						0.00020	0.00033	0.00016	0.00095
C22	0.18759	1.29318	0.25703	0.05446					
	0.00036	0.00066	0.00027	0.00171	C5	0.02143	1.29832	0.13899	0.06569
						0.00084	0.00150	0.00068	0.00382
C23	0.21483	1.10727	0.30437	0.05561					
	0.00033	0.00065	0.00032	0.00172	C51	0.01740	1.36852	0.09286	0.05378
						0.00035	0.00066	0.00028	0.00157
C24	0.17273	1.27364	0.34396	0.06828					
	0.00047	0.00074	0.00029	0.00237	C52	-0.05283	1.41773	0.06443	0.06623
						0.00146	0.00253	0.00119	0.00644
O3	0.06094	0.84901	0.27166	0.03910					
	0.00021	0.00032	0.00015	0.00092	C53	0.07311	1.46709	0.11149	0.07868
						0.00169	0.00302	0.00136	0.00807

C54 0.03623 1.29270 0.05112 0.07045  
 0.112 0.00194 0.00089 0.00514

2.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) mit Standardabweichungen für Aluminium-neo-pentanolat-mono-neo-pentanol (2)  
 $Al[(\mu_2-OCH_2CMe_3)_2Al(OCH_2CMe_3)_2]_2(OCH_2CMe_3)(HOCH_2CMe_3)$

Al1 - Abstände Winkel

O3_\$1	1.864 (0.004)					
O3	1.864 (0.004)	79.50 (0.26)				
O2	1.938 (0.004)	167.95 (0.16)	95.02 (0.16)			
O2_\$1	1.938 (0.004)	95.02 (0.16)	167.95 (0.16)	92.28 (0.21)		
O1_\$1	1.945 (0.003)	93.28 (0.16)	93.91 (0.16)	76.28 (0.14)	97.13 (0.14)	
O1	1.945 (0.003)	93.91 (0.16)	93.28 (0.16)	97.13 (0.14)	76.28 (0.14)	170.65 (0.22)
	Al1	O3_\$1	O3	O2	O2_\$1	O1_\$1

Al2 - Abstände Winkel

O5	1.691 (0.004)				
O4	1.698 (0.004)	113.97 (0.20)			
O1	1.798 (0.004)	114.59 (0.18)	111.86 (0.18)		
O2_\$1	1.802 (0.003)	116.99 (0.19)	112.36 (0.18)	83.54 (0.15)	
Al1	2.869 (0.002)	126.52 (0.16)	119.48 (0.14)	41.88 (0.10)	41.67 (0.11)
	Al2	O5	O4	O1	O2_\$1

C11 - Abstände Winkel

C1	1.513 (0.008)			
C13	1.504 (0.008)	109.98 (0.53)		
C12	1.516 (0.008)	111.96 (0.49)	108.78 (0.53)	
C14	1.550 (0.010)	108.26 (0.51)	106.54 (0.61)	111.18 (0.65)
	C11	C1	C13	C12

C21 -	Abstände	Winkel		
C23	1.516 (0.010)			
C2	1.520 (0.007)	111.29 (0.48)		
C22	1.533 (0.008)	109.53 (0.54)	106.16 (0.49)	
C24	1.539 (0.008)	111.06 (0.63)	111.04 (0.55)	107.55 (0.52)

C21                  C23                  C2                  C22

C31 -	Abstände	Winkel		
C32	1.533 (0.010)			
C33	1.542 (0.010)	113.78 (0.75)		
C34	1.565 (0.011)	109.08 (0.61)	110.36 (0.64)	
C3	1.551 (0.008)	108.69 (0.54)	109.10 (0.51)	105.49 (0.62)

C31                  C32                  C33                  C34

C41 -	Abstände	Winkel		
C4	1.511 (0.008)			
C44	1.540 (0.009)	110.22 (0.54)		
C43	1.563 (0.011)	108.45 (0.52)	111.61 (0.73)	
C42	1.540 (0.008)	107.91 (0.56)	109.48 (0.60)	109.08 (0.59)

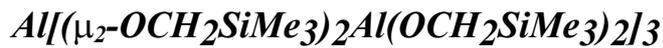
C41                  C4                  C44                  C43

C51 -	Abstände	Winkel		
C5	1.470 (0.018)			
C52	1.503 (0.029)	114.20 (1.36)		
C53	1.586 (0.035)	108.46 (1.48)	110.47 (1.73)	
C54	1.585 (0.023)	109.35 (1.18)	106.43 (1.47)	107.73 (1.48)

C51                  C5                  C52                  C53

\$ \cong\$ symmetrieverwandte Atome

### 3. Aluminum-tris-(trimethylsilylmethanolat) (3)



Summenformel:	$\text{C}_{48} \text{H}_{132} \text{O}_{12} \text{Al}_4 \text{Si}_{12}$
Molare Masse:	$M = 1344.13 \text{ g/mol}$
Meßtemperatur:	$T = 173 \text{ K}$
Berechnete Dichte:	$\rho = 1.068 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pbca (Nr.61)
Zelldimensionen:	$a = 2020.7(5) \text{ pm}$ , $b = 2124.1(5) \text{ pm}$ , $c = 3901.8(9) \text{ pm}$
Zellvolumen:	$V = 16.7472 \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 8$
Linearer Absorptionskoeffizient:	$\mu = 2.51 \text{ mm}^{-1}$ (Cu-K $_{\alpha}$ : 154.178 pm)
F(000):	5888.0
Max. 2 $\Theta$ -Wert:	152.97
<i>hkl</i> -Bereich:	$0 \leq h \leq 25$ , $0 \leq k \leq 26$ , $0 \leq l \leq 49$
Symmetrieunabhängige Reflexe:	17555
Signifikante Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	12144
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	R1: 0.0888, wR2: 0.2185
R-Werte (sämtliche Daten):	R1: 0.1157, wR2: 0.2351
Goof (S):	1.493
Verfeinerte Parameter:	666
Max. + Min. der Diff.-Fouriersynthese:	1350 e/nm $^{-3}$ und -860 e/nm $^{-3}$
Diffraktometer:	Enraf-Nonius CAD 4

3.1. Atomkoordinaten  $x, y, z$  und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  (Å) mit Standardabweichungen für Aluminum-tris-(trimethylsilylmethanolat) (**3**)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Al1	0.49680	0.21420	0.62717	0.04065 0.00008 0.00007 0.00003 0.00034
Al2	0.39771	0.11854	0.61893	0.04932 0.00008 0.00008 0.00004 0.00039
Al3	0.61895	0.17686	0.65782	0.05015 0.00009 0.00008 0.00004 0.00040
Al4	0.47373	0.33992	0.60521	0.04949 0.00009 0.00007 0.00004 0.00039
Si1	0.18171	0.14500	0.60906	0.07069 0.00009 0.00009 0.00005 0.00050
Si2	0.61527	0.30990	0.54095	0.07083 0.00010 0.00010 0.00004 0.00052
Si3	0.65565	0.07532	0.58312	0.07386 0.00010 0.00010 0.00005 0.00054
Si4	0.40533	0.13804	0.52504	0.05651 0.00009 0.00008 0.00004 0.00042
Si5	0.37775	0.10351	0.71152	0.08259 0.00012 0.00011 0.00005 0.00064
Si6	0.58414	0.28767	0.73048	0.07994 0.00011 0.00011 0.00004 0.00061
Si7	0.81334	0.26924	0.64851	0.07694 0.00010 0.00010 0.00005 0.00056
Si8	0.33529	0.34299	0.67175	0.08410 0.00012 0.00010 0.00005 0.00063
Si9	0.64385	0.01671	0.72865	0.08671 0.00012 0.00010 0.00005 0.00066
Si10	0.34557	0.40035	0.51985	0.08231 0.00012 0.00010 0.00005 0.00062
Si11	0.57951	0.51156	0.63413	0.09110 0.00013 0.00011 0.00006 0.00070
Si12	0.42833	-0.08503	0.60520	0.11565 0.00018 0.00010 0.00007 0.00104
O1	0.31600	0.13415	0.62168	0.06383 0.00020 0.00020 0.00010 0.00105
O2	0.53092	0.27712	0.59651	0.04768 0.00018 0.00016 0.00008 0.00083
O3	0.56934	0.15830	0.62090	0.04550 0.00018 0.00015 0.00007 0.00081
O4	0.44236	0.17454	0.59306	0.04448 0.00017 0.00015 0.00008 0.00079
O5	0.44486	0.15515	0.65272	0.04880 0.00018 0.00016 0.00008 0.00085
O6	0.55396	0.23315	0.66477	0.05065 0.00019 0.00016 0.00008 0.00088
O7	0.69272	0.20866	0.64719	0.06000 0.00019 0.00019 0.00009 0.00100
O8	0.43874	0.28319	0.63443	0.04573 0.00018 0.00015 0.00008 0.00080
O9	0.61972	0.12060	0.68885	0.06977 0.00022 0.00020 0.00010 0.00118
O10	0.41797	0.35596	0.57362	0.06436 0.00022 0.00018 0.00010 0.00108
O11	0.51504	0.40103	0.62290	0.06323 0.00021 0.00017 0.00011 0.00106
O12	0.41609	0.04298	0.61017	0.07002 0.00023 0.00019 0.00012 0.00116

3.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) mit Standardabweichungen für Aluminum-tris-(trimethylsilylmethanolat) (**3**)  
 $Al[(\mu_2-OCH_2SiMe_3)_2Al(OCH_2SiMe_3)_2]_3$

Al1 -	Abstände	Winkel				
O8	1.898 (0.004)					
O3	1.902 (0.004)	167.76 (0.17)				
O6	1.910 (0.004)	95.54 (0.16)	76.38 (0.16)			
O5	1.915 (0.004)	95.12 (0.16)	94.62 (0.16)	94.00 (0.16)		
O4	1.921 (0.004)	95.05 (0.16)	94.48 (0.15)	166.10 (0.17)	76.08 (0.15)	
O2	1.922 (0.003)	77.16 (0.15)	94.44 (0.16)	96.58 (0.16)	167.43 (0.17)	94.54 (0.15)
Al4	2.843 (0.002)	38.61 (0.11)	132.36 (0.12)	97.63 (0.12)	133.01 (0.13)	96.27 (0.12)

Al1 O8 O3 O6 O5 O4

Al2 -	Abstände	Winkel			
O12	1.682 (0.004)				
O1	1.688 (0.004)	114.60 (0.23)			
O4	1.802 (0.004)	113.92 (0.20)	113.31 (0.20)		
O5	1.803 (0.004)	116.32 (0.22)	112.70 (0.20)	81.97 (0.16)	
Al1	2.871 (0.002)	122.96 (0.18)	122.43 (0.17)	41.09 (0.11)	40.90 (0.11)

Al2 O12 O1 O4 O5

Al3 -	Abstände	Winkel			
O7	1.688 (0.004)				
O9	1.701 (0.004)	116.60 (0.22)			
O6	1.797 (0.004)	114.59 (0.20)	111.52 (0.21)		
O3	1.799 (0.004)	112.52 (0.18)	114.91 (0.20)	81.92 (0.16)	
Al1	2.855 (0.002)	123.32 (0.15)	120.08 (0.17)	41.10 (0.11)	40.86 (0.12)

Al3 O7 O9 O6 O3

Al4 -	Abstände	Winkel			
O11	1.691 (0.004)				
O10	1.704 (0.004)	117.91 (0.21)			
O2	1.797 (0.004)	109.24 (0.20)	115.92 (0.19)		
O8	1.803 (0.004)	116.64 (0.19)	109.37 (0.20)	82.85 (0.16)	
Al1	2.843 (0.002)	121.14 (0.16)	120.95 (0.15)	41.78 (0.11)	41.07 (0.12)

Al4 O11 O10 O2 O8

Si1 -	Abstände	Winkel			
C11	1.869 (0.010)				
C12	1.870 (0.009)	107.91 (0.55)			
C13	1.888 (0.010)	111.57 (0.57)	108.42 (0.54)		
C1	1.899 (0.007)	111.25 (0.43)	110.64 (0.38)	107.04 (0.41)	
	Si1	C11	C12	C13	

Si2 -	Abstände	Winkel			
C23	1.855 (0.008)				
C22	1.874 (0.009)	110.12 (0.42)			
C21	1.875 (0.009)	110.05 (0.46)	109.73 (0.50)		
C2	1.905 (0.006)	105.07 (0.33)	109.94 (0.34)	111.84 (0.34)	
	Si2	C23	C22	C21	

Si3 -	Abstände	Winkel			
C32	1.850 (0.011)				
C3	1.863 (0.007)	111.81 (0.50)			
C31	1.865 (0.009)	111.22 (0.61)	106.30 (0.37)		
C33	1.888 (0.011)	107.62 (0.70)	110.96 (0.45)	108.94 (0.51)	
	Si3	C32	C3	C31	

Si4 -	Abstände	Winkel			
C42	1.867 (0.007)				
C43	1.868 (0.007)	108.77 (0.36)			
C41	1.888 (0.007)	110.79 (0.36)	108.83 (0.37)		
C4	1.897 (0.005)	104.85 (0.29)	112.68 (0.29)	110.87 (0.28)	
	Si4	C42	C43	C41	

Si5 -	Abstände	Winkel			
C53	1.846 (0.009)				
C51	1.859 (0.010)	111.57 (0.48)			
C52	1.862 (0.009)	110.00 (0.51)	106.92 (0.54)		
C5	1.889 (0.007)	111.76 (0.36)	111.73 (0.40)	104.50 (0.39)	
	Si5	C53	C51	C52	

Si6 -	Abstände	Winkel		
C63	1.835 (0.010)			
C62	1.857 (0.011)	106.81 (0.65)		
C61	1.877 (0.009)	106.57 (0.57)	113.79 (0.54)	
C6	1.895 (0.006)	111.39 (0.39)	114.20 (0.39)	103.91 (0.37)

Si6 C63 C62 C61

Si7 -	Abstände	Winkel		
C71	1.874 (0.009)			
C73	1.885 (0.010)	109.50 (0.50)		
C72	1.896 (0.010)	111.35 (0.51)	110.77 (0.59)	
C7	1.908 (0.008)	106.86 (0.37)	109.13 (0.43)	109.13 (0.44)

Si7 C71 C73 C72

Si8 -	Abstände	Winkel		
C82	1.815 (0.009)			
C8	1.882 (0.006)	113.03 (0.37)		
C81	1.886 (0.011)	109.74 (0.49)	105.86 (0.39)	
C83	1.911 (0.011)	110.01 (0.63)	108.59 (0.39)	109.50 (0.62)

Si8 C82 C8 C81

Si9 -	Abstände	Winkel		
C93	1.860 (0.012)			
C92	1.858 (0.010)	109.77 (0.55)		
C9	1.883 (0.008)	107.48 (0.57)	104.95 (0.44)	
C91	1.895 (0.010)	111.52 (0.67)	111.57 (0.53)	111.27 (0.41)

Si9 C93 C92 C9

Si10 -	Abstände	Winkel		
C10	1.850 (0.007)			
C102	1.857 (0.010)	111.49 (0.40)		
C103	1.891 (0.008)	106.75 (0.37)	113.62 (0.52)	
C101	1.892 (0.010)	110.75 (0.39)	106.95 (0.57)	107.25 (0.46)

Si10 C10 C102 C103

Si11 -	Abstände	Winkel			
C113	1.740 (0.025)				
C11	1.801 (0.009)	100.63 (0.88)			
C111	1.809 (0.012)	111.37 (0.93)	113.58 (0.55)		
C112	1.808 (0.011)	105.64 (1.02)	113.58 (0.60)	111.27 (0.58)	
	Si11	C113	C11	C111	

Si12 -	Abstände	Winkel			
C12	1.652 (0.014)				
C122	1.706 (0.039)	131.79 (1.41)			
C121	1.859 (0.042)	79.71 (1.29)	90.13 (1.69)		
C123	1.848 (0.027)	111.63 (1.09)	115.22 (1.54)	89.08 (1.50)	
	Si12	C12	C122	C121	

**4. 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (4)**

Summenformel:	$C_{11} H_{20} O_2$
Molare Masse:	$M = 184.12 \text{ g/mol}$
Meßtemperatur:	$T = 173 \text{ K}$
Berechnete Dichte:	$\rho = 1.066 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pbca (Nr.61)
Zelldimensionen:	$a = 1152.1(4) \text{ pm}$ , $b = 1156.8(3) \text{ pm}$ , $c = 1723.0(4) \text{ pm}$
Zellvolumen:	$V = 2.2963 \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 8$
Linearer Absorptionskoeffizient:	$\mu = 0.56 \text{ mm}^{-1}$ (Cu-K $_{\alpha}$ : 154.178 pm)
F(000):	816.0
Max. 2 $\Theta$ -Wert:	152.63°
<i>hkl</i> -Bereich:	$-4 \leq h \leq 14$ , $-14 \leq k \leq 5$ , $-6 \leq l \leq 21$
Symmetrieunabhängige Reflexe:	2403
Signifikante Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	2094
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	R1: 0.0739, wR2: 0.2283
R-Werte (sämtliche Daten):	R1: 0.0805, wR2: 0.2334
Goof (S):	1.063
Verfeinerte Parameter:	199
Max. + Min. der Diff.-Fouriersynthese:	400 e/nm $^{-3}$ und -310 e/nm $^{-3}$
Diffraktometer:	Enraf-Nonius CAD 4

4.1. Atomkoordinaten  $x,y,z$  und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}$ ) mit Standardabweichungen für 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (Hthd) (4)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
O1	0.20727 0.00015	0.17544 0.00012	0.41901 0.00010	0.05660 0.00051
H1	0.15121 0.00292	0.18087 0.00303	0.37030 0.00175	0.07770 0.00864
O2	0.08334 0.00016	0.24246 0.00013	0.31069 0.00010	0.05927 0.00052
C1	0.30749 0.00016	0.30154 0.00017	0.50487 0.00011	0.04146 0.00050
C11	0.41602 0.00021	0.22753 0.00027	0.49320 0.00016	0.06142 0.00071
C12	0.24234 0.00020	0.25804 0.00020	0.57664 0.00013	0.04911 0.00055
C13	0.34086 0.00025	0.42760 0.00021	0.51658 0.00016	0.05914 0.00068
C2	0.22990 0.00016	0.28540 0.00016	0.43502 0.00012	0.03979 0.00049
C3	0.18252 0.00015	0.37158 0.00015	0.39093 0.00011	0.03869 0.00048
H31	0.19982 0.00227	0.45167 0.00261	0.40459 0.00144	0.05609 0.00675
C4	0.10690 0.00015	0.34525 0.00016	0.32769 0.00011	0.04108 0.00049
C5	0.05070 0.00016	0.44257 0.00017	0.28116 0.00011	0.04305 0.00051
C51	-0.01751 0.00026	0.39355 0.00027	0.21321 0.00017	0.06491 0.00072
C52	-0.03174 0.00022	0.50784 0.00022	0.33443 0.00014	0.05555 0.00063
C53	0.14367 0.00023	0.52531 0.00029	0.25097 0.00019	0.06973 0.00082

4.2. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und –winkel ( $^\circ$ ) mit Standardabweichungen für 2,2,6,6-Tetramethylheptadion-3,5 (Hthd) (4)

O1 -	Abstände	Winkel
C2	1.327 (0.002)	
H1	1.061 (0.032)	103.13 (1.90)
	O1	C2
O2 -	Abstände	Winkel
C4	1.254 (0.002)	
H1	1.474 (0.034)	100.41 (1.34)
	O2	C4

C1 -	Abstände	Winkel		
C2	1.511 (0.003)			
C13	1.522 (0.003)	111.94 (0.17)		
C11	1.529 (0.003)	108.06 (0.18)	110.34 (0.21)	
C12	1.532 (0.003)	108.22 (0.16)	109.37 (0.19)	108.85 (0.18)
	C1	C2	C13	C11

C2 -	Abstände	Winkel		
O1	1.327 (0.002)			
C3	1.367 (0.003)	120.33 (0.18)		
C1	1.511 (0.003)	113.59 (0.17)	126.07 (0.17)	
	C2	O1	C3	

C3 -	Abstände	Winkel		
C2	1.367 (0.003)			
C4	1.428 (0.003)	120.80 (0.17)		
H31	0.976 (0.029)	118.46 (1.55)	120.71 (1.54)	
	C3	C2	C4	

C4 -	Abstände	Winkel		
O2	1.254 (0.002)			
C3	1.428 (0.003)	120.82 (0.18)		
C5	1.526 (0.003)	119.00 (0.17)	120.16 (0.16)	
	C4	O2	C3	

C5 -	Abstände	Winkel		
C51	1.520 (0.003)			
C52	1.521 (0.003)	109.09 (0.19)		
C4	1.526 (0.003)	110.41 (0.18)	108.30 (0.17)	
C53	1.528 (0.003)	109.52 (0.22)	109.40 (0.22)	110.09 (0.17)
	C5	C51	C52	C4

**5. Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (5)**

Summenformel:	$C_{33} H_{57} O_6 Al_1$
Molare Masse:	$M = 576.43 \text{ g/mol}$
Meßtemperatur:	$T = 173 \text{ K}$
Berechnete Dichte:	$\rho = 2.103 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem:	triklin
Raumgruppe:	P-1 (Nr.2)
Zelldimensionen:	$a = 990.3(3) \text{ pm}$ , $b = 1254.1(2) \text{ pm}$ , $c = 1631.3(2) \text{ pm}$ , $\alpha = 77.16(2)^\circ$ , $\beta = 75.69(2)^\circ$ , $\gamma = 96.82(2)^\circ$
Zellvolumen:	$V = 1.8216 \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 2$
Linearer Absorptionskoeffizient:	$\mu = 1.55 \text{ mm}^{-1}$ (Cu-K $_{\alpha}$ : 154.178 pm)
F(000):	1264.0
Max. 2 $\Theta$ -Wert:	152.79°
<i>hkl</i> -Bereich:	$-2 \leq h \leq 12$ , $-14 \leq k \leq 15$ , $-19 \leq l \leq 20$
Symmetrieunabhängige Reflexe:	7284
Signifikante Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	2628
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	R1: 0.0782, wR2: 0.2646
R-Werte (sämtliche Daten):	R1: 0.1355, wR2: 0.2958
Goof (S):	1.551
Verfeinerte Parameter:	362
Max. + Min. der Diff.-Fouriersynthese:	990 e/nm <sup>-3</sup> und -990 e/nm <sup>-3</sup>
Diffraktometer:	Enraf-Nonius CAD 4

5.1. Atomkoordinaten  $x, y, z$  und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  ( $\text{\AA}$ ) mit Standardabweichungen für Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (5)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
				A11 0.25199 0.28618 0.74567 0.03440 0.00051 0.00033 0.00026 0.0010
O1	0.36711 0.00107	0.35384 0.00074	0.77847 0.00055	0.03573 0.00229
				O4 0.13772 0.21766 0.71519 0.03608 0.00106 0.00072 0.00056 0.00230
O2	0.12611 0.00108	0.43034 0.00078	0.71156 0.00058	0.03785 0.00234
				O5 0.37895 0.14274 0.78014 0.04288 0.00115 0.00075 0.00058 0.00266
O3	0.36639 0.00111	0.28645 0.00072	0.63674 0.00054	0.03843 0.00248
				O6 0.13788 0.28465 0.85326 0.03724 0.00109 0.00071 0.00056 0.00236

5.2. Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und –winkel ( $^\circ$ ) mit Standardabweichungen für Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at) (5)

All -	Abstände	Winkel
O6	1.838 (0.010)	
O1	1.865 (0.010)	90.50 (0.44)
O2	1.864 (0.010)	89.61 (0.43) 90.83 (0.43)
O3	1.856 (0.009)	179.32 (0.46) 90.15 (0.44) 90.57 (0.44)
O4	1.845 (0.010)	88.65 (0.45) 178.95 (0.46) 89.79 (0.45) 90.70 (0.43)
O5	1.863 (0.010)	90.37 (0.42) 88.60 (0.46) 179.42 (0.51) 89.45 (0.44) 90.79 (0.46)
	A11	O6 O1 O2 O3 O4
C1 -	Abstände	Winkel
C5	1.498 (0.019)	
C2	1.495 (0.022)	110.36 (1.19)
C3	1.572 (0.019)	113.75 (1.27) 108.81 (1.26)
C4	1.544 (0.019)	104.80 (1.20) 109.47 (1.40) 109.54 (1.22)
	C1	C5 C2 C3

C8 -	Abstände	Winkel		
C11	1.516 (0.023)			
C10	1.529 (0.021)	112.40 (1.71)		
C7	1.561 (0.020)	107.82 (1.27)	106.87 (1.19)	
C9	1.568 (0.020)	110.33 (1.26)	107.74 (1.35)	111.68 (1.35)

C8                      C11                      C10                      C7

C12 -	Abstände	Winkel		
C15	1.555 (0.025)			
C14	1.552 (0.022)	109.72 (1.46)		
C13	1.518 (0.022)	111.03 (1.67)	108.41 (1.38)	
C16	1.576 (0.019)	107.68 (1.23)	112.49 (1.25)	107.51 (1.28)

C12                      C15                      C14                      C13

C19 -	Abstände	Winkel		
C21	1.551 (0.022)			
C20	1.530 (0.019)	110.36 (1.36)		
C18	1.523 (0.018)	107.39 (1.08)	107.36 (1.16)	
C22	1.556 (0.019)	107.49 (1.30)	111.27 (1.19)	112.92 (1.21)

C19                      C21                      C20                      C18

C23 -	Abstände	Winkel		
C24	1.517 (0.022)			
C25	1.546 (0.020)	109.39 (1.36)		
C27	1.520 (0.019)	108.34 (1.38)	114.16 (1.32)	
C26	1.619 (0.025)	111.45 (1.54)	106.71 (1.52)	106.80 (1.23)

C23                      C24                      C25                      C27

C30 -	Abstände	Winkel		
C33	1.565 (0.022)			
C29	1.525 (0.018)	107.31 (1.17)		
C32	1.539 (0.020)	109.91 (1.40)	112.16 (1.18)	
C31	1.534 (0.020)	111.53 (1.43)	106.63 (1.21)	109.27 (1.28)

C30                      C33                      C29                      C32

**6. Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (6)**

Summenformel:	$C_{15} H_{12} O_6 Al_1 F_9$
Molare Masse:	$M = 270.05 \text{ g/mol}$
Meßtemperatur:	$T = 173 \text{ K}$
Berechnete Dichte:	$\rho = 1.680 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	Pca2(1) (Nr.29)
Zelldimensionen:	$a = 1464.5(2) \text{ pm}$ , $b = 1957.1(3) \text{ pm}$ , $c = 1341.8(2) \text{ pm}$
Zellvolumen:	$V = 3.8458 \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro Zelle:	$Z = 8$
Linearer Absorptionskoeffizient:	$\mu = 2.06 \text{ mm}^{-1}$ (Cu- $K_{\alpha}$ : 154.178 pm)
F(000):	1952.0
Max. $2\Theta$ -Wert:	$152.64^{\circ}$
<i>hkl</i> -Bereich:	$0 \leq h \leq 18$ , $-4 \leq k \leq 24$ , $0 \leq l \leq 16$
Symmetrieunabhängige Reflexe:	4215
Signifikante Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	3362
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:	R1: 0.0798, wR2: 0.1970
R-Werte (sämtliche Daten):	R1: 0.1019, wR2: 0.2105
Goof (S):	1.240
Verfeinerte Parameter:	560
Max. + Min. der Diff.-Fouriersynthese:	$1080 \text{ e/nm}^{-3}$ und $-840 \text{ e/nm}^{-3}$
Diffraktometer:	Enraf-Nonius CAD 4

6.1. Atomkoordinaten  $x,y,z$  und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}$ ) mit Standardabweichungen für Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetonat) (**6**)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$					
A11	0.12871	0.51836	0.55750	0.02600	C11	0.00910	0.34727	0.43358	0.03623
	0.00019	0.00014	0.00021	0.00061		0.00077	0.00050	0.00088	0.00225
O1	0.22663	0.52533	0.46700	0.03133	F7	-0.00216	0.36716	0.34085	0.04780
	0.00043	0.00034	0.00054	0.00149		0.00052	0.00034	0.00051	0.00161
O2	0.18939	0.45087	0.63264	0.03053	F8	0.08568	0.30897	0.43679	0.05959
	0.00044	0.00034	0.00051	0.00143		0.00058	0.00036	0.00061	0.00208
C1	0.28523	0.35871	0.67202	0.04218	F9	-0.05925	0.30578	0.45844	0.06947
	0.00081	0.00060	0.00089	0.00253		0.00061	0.00041	0.00072	0.00259
F1	0.28040	0.37389	0.76735	0.06841	A12	0.11921	0.01922	0.81897	0.02707
	0.00066	0.00042	0.00056	0.00252		0.00020	0.00014	0.00022	0.00061
F2	0.23034	0.30739	0.65415	0.07404	O7	0.02060	0.02165	0.90930	0.03236
	0.00065	0.00035	0.00080	0.00269		0.00048	0.00035	0.00053	0.00155
F3	0.37004	0.33500	0.65580	0.06981	O8	0.06184	-0.04945	0.74408	0.02962
	0.00050	0.00041	0.00078	0.00247		0.00044	0.00033	0.00050	0.00141
O3	0.18194	0.58383	0.64193	0.03204	C16	-0.02001	-0.14837	0.70940	0.05174
	0.00044	0.00034	0.00055	0.00145		0.00098	0.00061	0.00112	0.00319
O4	0.06887	0.58737	0.48564	0.03089	F10	-0.01848	-0.13498	0.61417	0.07200
	0.00044	0.00035	0.00054	0.00146		0.00072	0.00045	0.00059	0.00260
C6	0.02197	0.69356	0.42336	0.03500	F11	-0.09900	-0.17941	0.72708	0.10659
	0.00068	0.00051	0.00088	0.00223		0.00085	0.00057	0.00093	0.00450
F4	-0.05678	0.66831	0.40179	0.08735	F12	0.04327	-0.19544	0.72408	0.12095
	0.00053	0.00052	0.00097	0.00346		0.00104	0.00052	0.00111	0.00519
F5	0.07079	0.69684	0.33802	0.07789	C17	-0.00585	-0.08647	0.77423	0.03288
	0.00065	0.00053	0.00067	0.00278		0.00074	0.00049	0.00079	0.00208
F6	0.01206	0.75911	0.45101	0.08241	C18	-0.05871	-0.07544	0.85494	0.03924
	0.00068	0.00044	0.00088	0.00293		0.00084	0.00059	0.00076	0.00241
O5	0.02999	0.51279	0.64744	0.03076	C19	-0.04472	-0.01930	0.92028	0.02846
	0.00046	0.00033	0.00053	0.00148		0.00067	0.00050	0.00071	0.00197
O6	0.07712	0.45119	0.47684	0.03041	C20	-0.10741	-0.00761	1.00670	0.03945
	0.00045	0.00035	0.00049	0.00143		0.00079	0.00065	0.00083	0.00254

O9	0.06342	0.08665	0.74001	0.03348	O11	0.22016	0.01979	0.73016	0.03363
	0.00051	0.00036	0.00055	0.00151		0.00046	0.00035	0.00054	0.00157
O10	0.17638	0.08619	0.89872	0.03570	O12	0.17418	-0.04929	0.89649	0.02983
	0.00049	0.00036	0.00055	0.00160		0.00044	0.00033	0.00051	0.00141
C21	0.02897	0.18984	0.65882	0.03793	C26	0.24528	-0.15351	0.92837	0.04388
	0.00071	0.00056	0.00089	0.00228		0.00092	0.00056	0.00097	0.00256
F13	-0.05865	0.18471	0.67132	0.07369	F16	0.27175	-0.13869	1.02042	0.06580
	0.00051	0.00050	0.00078	0.00276		0.00070	0.00036	0.00061	0.00244
F14	0.05093	0.16786	0.57154	0.08462	F17	0.30203	-0.19949	0.89354	0.08976
	0.00076	0.00053	0.00061	0.00327		0.00081	0.00044	0.00079	0.00345
F15	0.04886	0.25621	0.65976	0.07423	F18	0.16640	-0.18479	0.93665	0.08820
	0.00063	0.00038	0.00083	0.00265		0.00064	0.00045	0.00096	0.00360

6.2. *Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) mit Standardabweichungen für Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat) (**6**)*

All - Abstände Winkel

O6	1.863 (0.007)					
O4	1.877 (0.007)	91.15 (0.32)				
O3	1.880 (0.007)	178.06 (0.34)	90.74 (0.31)			
O2	1.884 (0.007)	90.42 (0.32)	178.36 (0.35)	87.69 (0.32)		
O1	1.884 (0.007)	89.16 (0.32)	88.40 (0.31)	91.34 (0.32)	92.10 (0.30)	
O5	1.886 (0.008)	91.14 (0.31)	90.72 (0.32)	88.38 (0.32)	88.78 (0.31)	179.07 (0.33)

All O6 O4 O3 O2 O1

C1 - Abstände Winkel

F2	1.309 (0.014)			
F1	1.315 (0.014)	108.57 (1.15)		
F3	1.344 (0.013)	105.85 (0.99)	106.58 (1.02)	
C2	1.535 (0.014)	110.78 (0.92)	112.63 (0.95)	112.10 (1.01)

C1 F2 F1 F3

C2 -	Abstände	Winkel		
O2	1.284 (0.012)			
C3	1.346 (0.014)	128.12 (0.91)		
C1	1.535 (0.014)	112.29 (0.87)	119.59 (0.92)	
	C2	O2	C3	

C3 -	Abstände	Winkel		
C2	1.346 (0.014)			
C4	1.435 (0.015)	122.23 (0.91)		
	C3	C2		

C4 -	Abstände	Winkel		
O1	1.252 (0.012)			
C3	1.435 (0.015)	122.18 (0.90)		
C5	1.481 (0.015)	117.14 (0.95)	120.66 (0.96)	
	C4	O1	C3	

C6 -	Abstände	Winkel			
F4	1.288 (0.013)				
F5	1.352 (0.014)	107.55 (1.13)			
F6	1.343 (0.013)	109.38 (1.00)	104.23 (0.96)		
C7	1.517 (0.014)	113.23 (0.87)	108.11 (0.83)	113.77 (0.98)	
	C6	F4	F5	F6	

C7 -	Abstände	Winkel		
O4	1.252 (0.012)			
C8	1.383 (0.015)	128.16 (0.98)		
C6	1.517 (0.014)	115.27 (0.93)	116.48 (0.92)	
	C7	O4	C8	

C8 -	Abstände	Winkel
C7	1.383 (0.015)	
C9	1.417 (0.015)	120.33 (0.91)
	C8	C7

C9 -	Abstände	Winkel
O3	1.300 (0.012)	
C8	1.417 (0.015)	122.29 (0.91)
C10	1.470 (0.014)	117.94 (0.94) 119.67 (0.94)
	C9	O3 C8

C11 -	Abstände	Winkel
F7	1.314 (0.013)	
F9	1.331 (0.012)	108.87 (0.99)
F8	1.350 (0.013)	107.40 (0.95) 106.14 (0.88)
C12	1.515 (0.014)	111.79 (0.82) 111.92 (0.94) 110.46 (0.92)
	C11	F7 F9 F8

C12 -	Abstände	Winkel
O6	1.284 (0.012)	
C13	1.358 (0.015)	126.20 (0.96)
C11	1.515 (0.014)	113.03 (0.89) 120.76 (0.92)
	C12	O6 C13

C13 -	Abstände	Winkel
C12	1.358 (0.015)	
C14	1.429 (0.015)	121.99 (0.92)
	C13	C12

C14 -	Abstände	Winkel	
O5	1.258 (0.011)		
C13	1.429 (0.015)	122.33 (0.89)	
C15	1.501 (0.014)	117.91 (0.89)	119.76 (0.89)
	C14	O5	C13

Al2 -	Abstände	Winkel				
O12	1.878 (0.007)					
O9	1.879 (0.008)	179.06 (0.34)				
O8	1.877 (0.007)	88.70 (0.29)	90.36 (0.33)			
O7	1.886 (0.008)	89.44 (0.32)	90.67 (0.34)	91.11 (0.32)		
O10	1.888 (0.008)	89.52 (0.33)	91.43 (0.32)	177.79 (0.36)	87.58 (0.33)	
O11	1.899 (0.008)	91.03 (0.31)	88.89 (0.33)	90.96 (0.31)	177.89 (0.34)	90.37 (0.33)
	Al2	O12	O9	O8	O7	O10

C16 -	Abstände	Winkel		
F10	1.305 (0.017)			
F12	1.321 (0.017)	105.90 (1.32)		
F11	1.328 (0.016)	106.36 (1.24)	105.39 (1.28)	
C17	1.506 (0.015)	113.70 (1.06)	112.22 (1.16)	112.63 (1.14)
	C16	F10	F12	F11

C17 -	Abstände	Winkel	
O8	1.293 (0.012)		
C18	1.349 (0.015)	127.00 (0.94)	
C16	1.506 (0.015)	112.07 (0.97)	120.91 (1.04)
	C17	O8	C18

C18 -	Abstände	Winkel
C17	1.349 (0.015)	
C19	1.421 (0.014)	122.45 (1.00)
	C18	C17

C19 -	Abstände	Winkel	
O7	1.257 (0.011)		
C18	1.421 (0.014)	122.06 (0.95)	
C20	1.497 (0.015)	117.41 (0.90)	120.52 (0.97)
	C19	O7	C18

C21 -	Abstände	Winkel		
F14	1.288 (0.014)			
F13	1.298 (0.013)	109.78 (1.17)		
F15	1.331 (0.013)	106.24 (1.06)	106.89 (0.98)	
C22	1.556 (0.015)	109.91 (0.89)	111.61 (0.89)	112.23 (0.96)
	C21	F14	F13	F15

C22 -	Abstände	Winkel	
O9	1.261 (0.012)		
C23	1.360 (0.016)	128.77 (1.00)	
C21	1.556 (0.015)	112.59 (0.91)	118.52 (0.93)
	C22	O9	C23

C23 -	Abstände	Winkel	
C22	1.360 (0.016)		
C24	1.424 (0.016)	120.77 (0.96)	
	C23	C22	

C24 -	Abstände	Winkel	
O10	1.293 (0.012)		
C23	1.424 (0.016)	122.79 (0.90)	
C25	1.487 (0.014)	116.28 (0.99)	120.87 (0.98)
	C24	O10	C23

C26 -	Abstände	Winkel		
F17	1.311 (0.014)			
F18	1.312 (0.015)	105.54 (1.07)		
F16	1.327 (0.015)	107.26 (1.11)	106.29 (1.14)	
C27	1.529 (0.015)	114.15 (1.06)	110.80 (1.04)	112.28 (0.92)
	C26	F17	F18	F16

C27 -	Abstände	Winkel	
O12	1.289 (0.011)		
C28	1.353 (0.015)	129.95 (0.98)	
C26	1.529 (0.015)	111.26 (0.92)	118.77 (0.97)
	C27	O12	C28

C28 -	Abstände	Winkel
C27	1.353 (0.015)	
C29	1.458 (0.015)	119.61 (0.98)
	C28	C27

C29 -	Abstände	Winkel	
O11	1.265 (0.011)		
C28	1.458 (0.015)	121.80 (0.93)	
C30	1.476 (0.014)	119.12 (0.98)	119.00 (0.96)
	C29	O11	C28

## 7. Pulverdaten von $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Korund) und $\Theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 7.1. $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Korund) - (vergl. JCPDS – Karte 10-173):

**Meßdaten:** Aufnahmebereich:  $10.000 \leq 2\theta \leq 69.988$ ; Meßschritte 0.021/15s.

<b>d</b> (Å)	<b><math>\Delta\mathbf{I} = \mathbf{I}/\mathbf{I}_0</math></b> (1-100)	<b>h k l</b>
3.479	75	0 1 2
2.552	90	1 0 4
2.379	40	1 1 0
2.085	100	1 1 3
1.740	45	0 2 4
1.601	80	1 1 6
1.404	30	2 1 4
1.374	50	3 0 0
1.239	16	1 0 10

### 7.2. Pulverdaten von $\Theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (vergl. JCPDS – Karte 11-517):

**Meßdaten:** Aufnahmebereich:  $10.000 \leq 2\theta \leq 69.988$ ; Meßschritte 0.021/15s.

<b>d</b> (Å)	<b><math>\Delta\mathbf{I} = \mathbf{I}/\mathbf{I}_0</math></b> (1-100)	<b>h k l</b>
4.5	60	-2 0 2
2.85	80	4 0 0
2.72	80	-2 0 4
2.43	80	2 2 1
2.31	60	1 1 4
2.24	60	0 2 3
2.01	80	-4 2 2
1.54	60	-1 1 7
1.40	60	1 3 5
1.39	100	2 4 0

## **H. Aspekte des Arbeits- und Umweltschutzes**

### ***1. Gesetze, Richtlinien und Verordnungen***

In der Bundesrepublik Deutschland ist der Umgang mit Chemikalien aufgrund ihres Gefahrenpotentials durch verschiedene Gesetze, Richtlinien und Verordnungen geregelt. Im Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) ist der Schutz von Mensch, Tier, Pflanze, Boden, Wasser, Atmosphäre sowie Sach- und Kulturgütern vor schädlichen Umwelteinwirkungen, erheblichen Nachteilen und Belästigungen aufgeführt. Das Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (AbfG) regelt die Sammlung, Entsorgung und Umwandlung von Abfällen in harmlose bzw. weniger gefährliche Stoffe. So wird die spätere Entsorgung durch den Einsatz ungefährlicherer Edukte, z.B. die Substitution von Benzol durch Toluol, entlastet. Das Chemikaliengesetz (ChemG) dient dem Schutz vor gefährlichen Stoffen und definiert Gefahrstoffe. Es ermächtigt den Gesetzgeber, das Herstellen, Inverkehrbringen und Verwenden von gefährlichen Stoffen und Zubereitungen durch weitere Verordnungen zu regeln. So ist es Ziel der Gefahrstoffverordnung, Mensch und Umwelt durch Regelungen über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von gefährlichen Stoffen und Zubereitungen sowie über den Umgang mit Gefahrstoffen zu schützen. Umgang bedeutet in diesem Zusammenhang Herstellen, Gewinnen und Verwenden einschließlich Umfüllen, Abfüllen, Lagern, innerbetrieblicher Beförderung und Vernichtung. Die GefStoffV definiert die Gefährlichkeitsmerkmale von Gefahrstoffen ( z.B. "entzündlich" oder "giftig" ) und legt fest, daß dem Abnehmer vom Inverkehrbringer Sicherheitsdatenblätter mit Daten zur Toxikologie und Entsorgungshinweisen vorzulegen sind (§14). In Laboratorien müssen arbeitsbereichs- und stoffbezogene (bzw. stoffgruppenbezogene) Betriebsanweisungen vorliegen, die auf die Gefahren beim Umgang mit dem jeweiligen Stoff hinweisen. Schutzmaßnahmen und Verhaltensweisen aufzeigen sowie Entsorgungshinweise enthalten (§20). Inhalt und Aussehen der Betriebsanweisungen werden von der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 555 definiert. Im Hochschulbereich wird der Umgang mit Gefahrstoffen außerdem durch die TRGS 526 geregelt. Grundsätzlich geben die TRGS den Stand der sicherheitstechnischen, arbeitswissenschaftlichen, arbeitsmedizinischen und hygienischen Anforderungen an den Umgang und das Inverkehrbringen von Gefahrstoffen wieder.

## 2. *Verwendete Chemikalien*

- Alumoxane : R : 14-17-34; S : 16-26-43, 46; partiell pyrophor
- Aluminiumalkoxide : R : 11; S : 8-16; Zersetzung mit Wasser
- Ethanol : leichtentzündlich; R : 11; S : 7-16; MAK 1991 1000 ml/m; Fruchtschädigender Arbeitsstoff, Gruppe D; LD 50 orl rat 7060 mg/kg
- Ether : hochentzündlich; R : 12-19; S : 9-16-29-33; MAK 1991 400 ml/m; Fruchtschädigender Arbeitsstoff, Gruppe D; LD 50 orl rat 1215 mg/kg; Sdp. 34 °C; F.p. -40 °C
- Isopropanol : leichtentzündlich; R : 11; S : 7-16; MAK 1991 400 ml/m ; Fruchtschädigender Arbeitsstoff, Gruppe D; LD 50 orl rat 5045 mg/kg; Sdp. 82°C; F.p. 12°C
- Toluol : leichtentzündlich, mindergiftig; R : 47-11-20; S : 53-16-25-29-33; MAK 1991 100 ml/m ; Fruchtschädigender Arbeitsstoff, Gruppe B, LD 50 orl rat 5000 mg/kg, Sdp. 111°C; Fp. 6°C

## 3. *Entsorgung*

Die reaktiven und pyrophoren Methylalumoxane werden unter Schutzgas in Diethylether gelöst und dann tropfenweise vorsichtig mit Isopropanol versetzt, bis keine Reaktion mehr zu beobachten ist. Das ausgefallene Alkoxid wird abfiltriert und die Ether/Alkohol-Mischung in die Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel überführt.

Alle halogenfreien Alkoxide können leicht und unbedenklich mit Wasser hydrolysiert werden, da keine heftigen Reaktionen mit protischen Substanzen erfolgt. Dazu wird das Alkoxid an Luft mit einem großen Überschuss an Wasser versetzt und 24 h gerührt. Die ausgefallenen Hydroxide können (bei kleinen Mengen) mit der wässrigen Phase zusammen in den Ausguß gegeben werden. Bei größeren Mengen wird das Hydroxid abfiltriert, getrocknet und in den Sammelbehälter für feste Laborabfälle gegeben. Die wässrige Phase kann in den Ausguß gegeben werden. Im Falle der halogenierten Acetylacetonate wird in Diethylether suspendiert, mit einem Überschuss an Wasser versetzt und 24 h gerührt. Das Hydroxid wird abfiltriert, getrocknet und in den Sammelbehälter für feste Laborabfälle gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und entsorgt.

## I. Literaturverzeichnis

- [1] R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992) 201.
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1988) 1245.
- [3] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin (1988) 549.
- [4] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter (1985), 91.- 100. Auflage.
- [5] *Der Fischer Weltalmanach*, Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt (1998).
- [6] Editors' foreword, *Coord. Chem. Rev.* **149** (1996) vii-ix.
- [7] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, Metal Alkoxides, *Academic Press*, London (1978).
- [8] R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur, Metal  $\beta$ -Diketonates and allied derivatives, *Academic Press*, London (1978).
- [9] O. Kriz, B. Casensky, A. Lycka, J. Fusek, S. Hermanek, *J. Magn. Res.* **60** (1984) 375.
- [10] M. H. Chisholm, in: inorganic Chemistry towards the 21st Century, *American Chemical Society*, Washington DC (1983) 243.
- [11] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1317.
- [12] C. K. Narula, A. Varshney, U Rjaz, *Chem. Vap. Deposition* **1** (1996) 13.
- [13] D. C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15** (1972) 259.
- [14] D. C. Bradley, *Prog. Inorg. Chem.* **2** (1960) 303.
- [15] N. Y. Turova, A. V. Novoselova, *Russ. Chem. Rev.* **34** (1965) 161.
- [16] R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1** (1967) 99.

- [17] K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfaltzgraf, *Chem. Rev.* **90** (1990) 969.
- [18] R. C. Mehrotra, A. Singh, *Chem. Soc. Re.* **1** (1996).
- [19] J. Calabrese, M. A. Cushing, S. D. Ittel, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 867.
- [20] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 21.
- [21] H. Thoms, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg (1993).
- [22] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **4** (1965) 101.
- [23] H. Thoms, *Dissertation*, Universität Hamburg (1997).
- [24] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **72** (1960) 829.
- [25] C. v. Lacroix, *Dissertation*, Universität Hamburg (1996).
- [26] W. Hagendorf, *Dissertation*, Universität Hamburg (1994).
- [27] D. Schulz, *Adv. Mater.* **6** (1994) 719.
- [28] A.C. Jones, *Chem. Vap. Deposition* **1** (1995) 24.
- [29] M.J. Hampden-Smith, *Chem. Vap. Deposition* **1** (1995) 39.
- [30] C. Roger, M.J. Hampden-Smith, *Chem Tech*, (1993) 27.
- [31] J.J. Ebelmann, M. Bouquet, *Ann. Chim. Phys.* **17** (1846) 54.
- [32] A. Streitwieser Jr., C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1986).
- [33] M.H. Chisholm, J.C. Huffman, J.L. Wesemann, *Polyhedron*, **12** (1991) 1367.
- [34] A. Mehrotra, R.C. Mehrotra, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2170.
- [35] R.C. Mehrotra, *Inorg. Chem.* **1** (1967) 99.
- [36] N.Y. Turova, A.V. Novoselova, *Russ. Chem. Rev.* **34** (1965) 161.

- [37] R.H. Cayton, M.H. Chisholm, E.R. Davidson, V.F. DiStasi, P. Du, J.C. Huffman, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 1020.
- [38] D.C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15** (1972) 259.
- [39] W. Fieggen, H. Gerding, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **90** (1971) 411.
- [40] J.G. Oliver, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc. A* (1970) 845.
- [41] A. Kunicki, W. Kosinska, *J. Organomet. Chem.* **141** (1977) 283.
- [42] R.C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.* **31** (1954) 85.
- [43] R.C. Mehrotra, R.K. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.* **39** (1962) 635.
- [44] H. Sato, R. Tarao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 1588.
- [45] K. Folting, W.E. Streib, K. G. Caulton, O. Ponvelet, L.G. Hubert-Pfaltzgraf, *Polyhedron*, **12** (1991) 1639.
- [46] D.C. Bradley, *Prog. Inorg. Chem.* **2** (1960) 303.
- [47] D.C. Bradley, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1317.
- [48] T. Yoshida, T. Tanaka, H. Yoshida, T. Funabiki, S. Yoshida, T. Murata, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 10890.
- [49] A. Tischtschenko, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **31** (1899) 694.
- [50] H.C. Brown, R. F. McFarlin, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 252.
- [51] H. Sinn, J. Bliemeister, D. Clausnitzer, L. Tikwe, H. Winter, O. Zarncke, *Transition metals and Organometallics as Catalysts for Olefin polymerisation*; ed. by W. Kaminsky, H. Sinn, Springer Verlag: Berlin, 1988.
- [52] B.W. McClelland, *Acta Cryst.* **B31** (1975) 2496.
- [53] S. Turlsiloadi, H. Imai, H. Hirashima, *Aust. J. Chem.* **49** (1996) 569.
- [54] V.I. Lisoivan, S.A. Gromilov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **31** (1986) 4.
- [55] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, Verlag Sauerländer Aarau (1979).

- [56] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter & Co, Berlin (1988) 735.
- [57] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. (1972).
- [58] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1994)
- [59] E. F. Kaelbe, Handbook of x-rays, *McGraw Hill: Toronto* (1967).
- [60] R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992) 300.
- [61] JCPDS-Powder Diffraction File, 1601 Parklane, Swarthmore 19081, USA
- [62] A. Reller, D.L. Cocke, *Catalysis Letters* **2** (1989) 91.
- [63] J. Wong, G. N. George, L. J. Pichering, Z. U. Rek, M. Rowen, T. Tanaka, G. H. Via, B. DeVries, D. E. W. Vaughan, G. E. Brown Jr., *Solid State Commun.* **92** (1994) 559.
- [64] G. Scherer, J. Brinker, *Sol-Gel Science*, Academic Press Inc., London, Toronto 1990.
- [65] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
- [66] S. Rezgui, B.C. Gates, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2386.
- [67] Ph. Ildefonse, G. Calas, A.M. Flanc, P. Lagarde, *Nucl. Intr. And Meth. In Phys. Res.* **B97** (1995) 172.
- [68] M. Fröba, *Persönliche Mitteilung*, Universität Hamburg (1996).
- [69] L. Bish, J.E. Post, *Modern powder diffraction*, Mineralogical Society of America, Washington DC (1989).
- [70] H.G. Wiedemann, J. Nerbel, A. Reller, *Thermochimica Acta* **3889** (1998) 1.
- [71] S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **108** (1996) 1180.
- [72] M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, *Langmuir* **13** (1997) 5252.

- [73] G.H. Robinson, *Coordination Chemistry of Aluminum*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993).
- [74] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter (1985) 91.- 100. Auflage, 756.
- [75] W. Luithardt, *Dissertation*, Universität Hamburg (1997).
- [76] W. Luithardt, C. Benndorf, J. Nerbel, A. Reller, unveröffentlicht.
- [77] T. Ressler, *WINXAS*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg (1993).
- [78] J.D. Schagen, L. Straver, F. v. Meurs, G. Williams, *INDEX, TRANS* aus CAD4 - Version 5.0 Steuerprogrammpaket, ENRAF NONIUS, Delft (1988).
- [79] G. Fendesak, *ANALYSE*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg (1990).
- [80] G. Fendesak, *RAUM*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg (1988).
- [81] J. Kopf, *CADSHL*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg (1988).
- [82] *XPREP* - Space Group Determination & Reciprocal Space Plots, Copyright 1990 Siemens Analytical X-Ray Inst., Inc..
- [83] G. Fendesak, *BOND*, unveröffentlichtes Programm, Universität Hamburg (1989).
- [84] T. Hahn, *International Tables for Crystallography Vol. A*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London (1992) 302.
- [85] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Programs for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen (1986).
- [86] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen (1993).
- [87] A.L. Spek, *PLUTON*, Programs for the Display and Analysis of Crystal Molecular Structures, Universität von Utrecht (1988-1990).

- [88] E. Keller, *SCHAKAL-88*, A FORTRAN-Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg (1988).
- [89] *XP 4.211*, Copyright 1990 Siemens Analytical X-Ray Instr, Inc..

# Lebenslauf

von Jörg Nerbel, geboren am 15.09.1965 in Lüneburg  
Familienstand: Verheiratet und zwei Kinder

<b>1971 - 1975</b>	Grundschule in Lüneburg
<b>1975 - 1977</b>	Orientierungsstufe Kaltenmoor, Lüneburg
<b>1977 - 1982</b>	Realschule Kopernikus, Lüneburg
<b>1982 - 1986</b>	Gymnasium Oedeme in Lüneburg Leistungskurse Mathematik und Chemie
<b>Juli 1986</b>	Abitur
<b>WS 1986/87</b>	Immatrikulation Universität Hamburg
<b>April 1989</b>	Vordiplom
<b>Juli 1992 - Jan. 1993</b>	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Armin Reller
<b>Januar 1993</b>	Erlangung des Diploms
<b>April 1993 - Aug. 2001</b>	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Armin Reller
<b>seit Mai 1995</b>	Sachkundiger gemäß §5 ChemVO
<b>April – Sept. 1992</b>	Tutor im Nebenfachpraktikum für Anorganische und Organische Chemie in Hamburg
<b>Okt. 1992 - März 1993</b>	Praktikumsassistent im Medizinerpraktikum in Hamburg
<b>April 1993 - März 1996</b>	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Anorganische und Angewandte Universität Hamburg
<b>April 1996 - Aug. 1996</b>	Praktikumsassistent im Medizinerpraktikum in Hamburg
<b>Sept. 1996 - Sept. 1997</b>	Hochschulassistent am Kristallographischen Institut in Genf
<b>Okt. 1997 – März 2000</b>	Praktikumsassistent im Medizinerpraktikum in Hamburg