

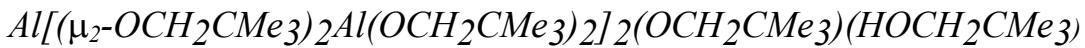
## E. 1. Zusammenfassung

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 eleganste 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  $\text{Al}_x(\text{OR})_y$  und Aluminiumacetylacetonaten  $\text{Al}(\text{acac})_3$  zeigten ein unterschiedliches Koordinationsverhalten des Aluminiums in den Verbindungen. Die Strukturaufklärungen erfolgten anhand spektroskopischer (IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{27}\text{Al}$ -NMR) und röntgenographischer Methoden (Einkristall- sowie Pulverdiffraktometrie). An sechs Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden:

- *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.

- *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.

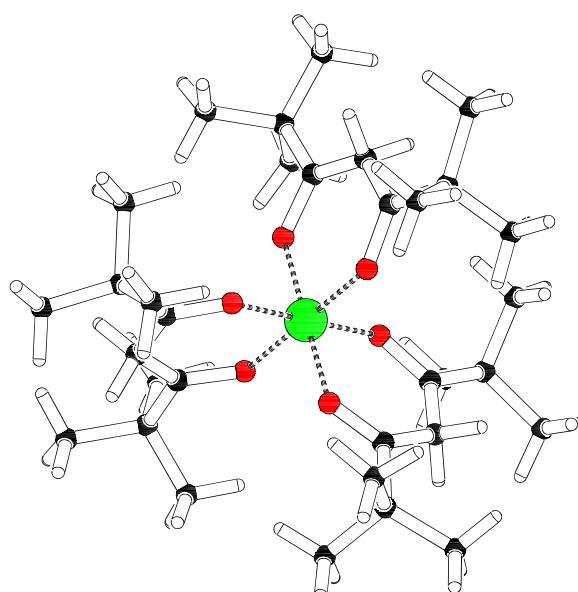
- *Aluminum-tris-trimethylsilylmethanolat*  $\text{Al}[(\mu_2\text{-OCH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_2]_3$  kristallisiert als tetramerer Komplex. In der Verbindung sind sechs Liganden verbrückend und sechs endständig. Das zentrale Aluminium koordiniert pseudooktaedrisch mit 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  $\text{Al}(\text{acac})_3/3$ -Einheit vergleichbar.

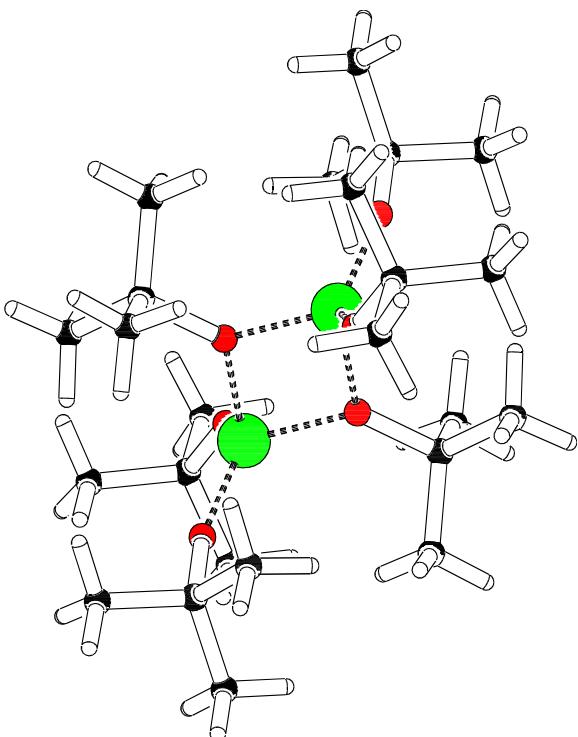
- *Aluminium-tris(2,2,6,6-tetramethylheptadion-3,5-at)* kristallisiert als monomerer Komplex mit drei chelatisierenden Liganden. Aluminium koordiniert

pseudooktaedrisch mit sechs Sauerstoffatomen der Acetylacetone.

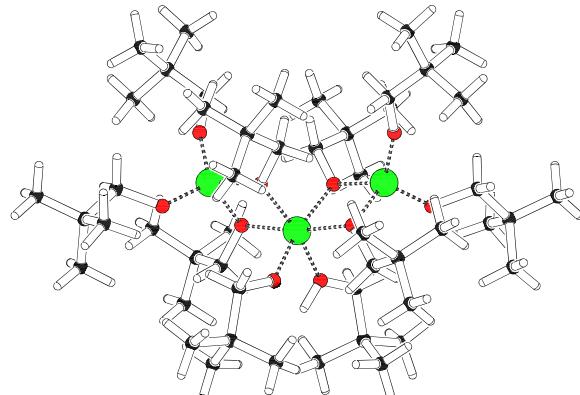
- *Aluminium-tris(1,1,1-trifluoracetylacetonat)* kristallisiert als monomerer Komplex mit drei chelatisierenden Liganden. Aluminium koordiniert pseudooktaedrisch mit sechs Sauerstoffatomen der Acetylacetone.



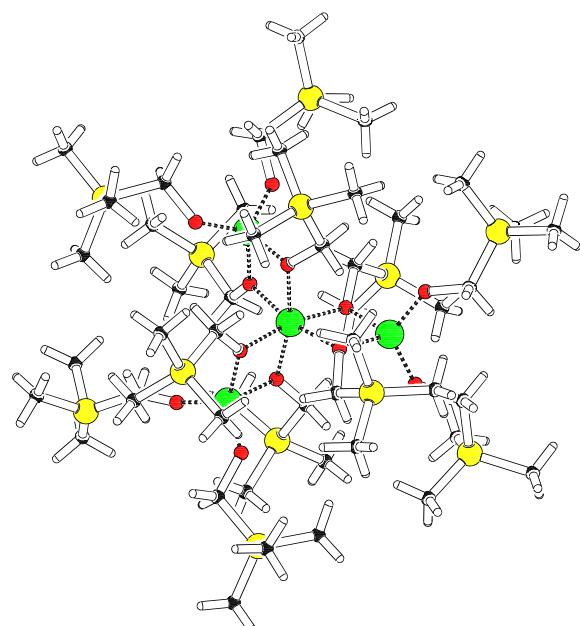
A



B



C

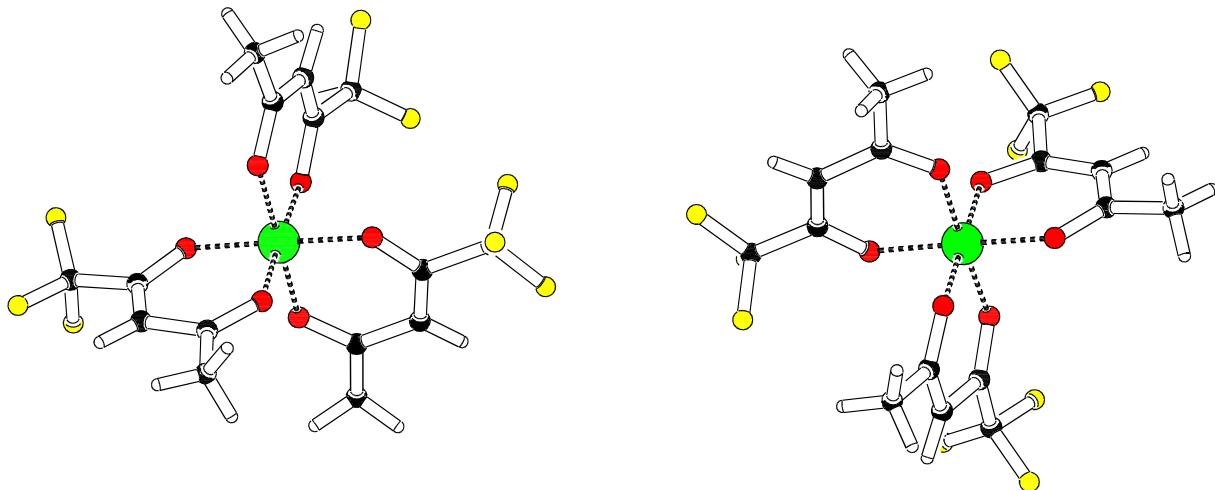


D

**Abb. E1:** Strukturen von Alkoxiden und Acetylacetonen 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  $\text{Al}(\text{O}'\text{Pr})_3$ <sup>[45]</sup> eine tetramere und  $\text{Al}(\text{O}'\text{Bu})_3$  eine dimere Struktur. Im Gegensatz dazu, kristallisieren  $\text{Al}(\text{O}^{ne}\text{Pe})_3$  in einer trimeren und  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_3$  in einer tetrameren Struktur (Abb. E1).

Acetylacetone 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-Trifluoracetylaceteton, 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  $^1\text{H}$ -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

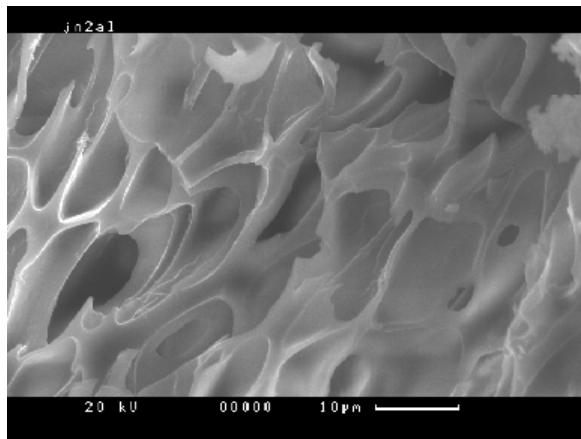
schwer zu erreichen. Die entstehenden Zwischenprodukte sind röntgenamorph und daher schwer zu charakterisieren (Abb. E3). In rasch ablaufenden Kondensationsschritten reagieren Aluminiumalkoxihydroxide unter Wasserabspaltung zu Aluminiumalkoxioxiden. Zunächst konnten drei Methoden entwickelt werden, mit denen die partielle Substitution von Alkoxidresten durch H<sub>2</sub>O ermöglicht wird.

Als Modellsubstanzen wurden Aluminiummethanolat Al(OMe)<sub>3</sub>, Aluminum-tris(trimethylsilylmethanolat) Al(OCH<sub>2</sub>SiMe)<sub>3</sub> und Aluminium-*tert.*-butanolat Al(O*t*Bu)<sub>3</sub> partiell hydrolysiert. XANES-Messungen an Intermediaten der Formel Al(OMe)(OH)<sub>2</sub> lassen auf unterschiedliche Koordinationsen des Aluminiums schließen (KZ = 4 + 6).

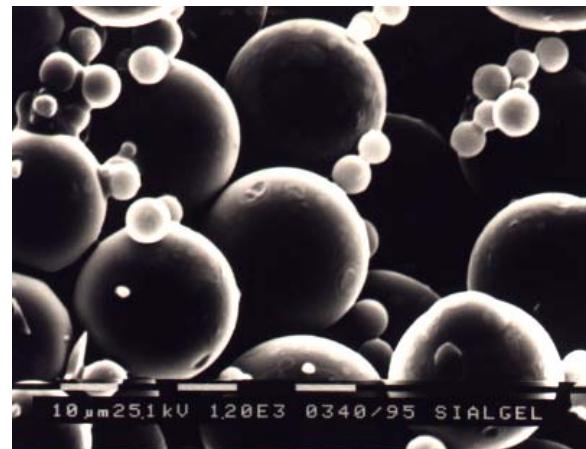
Aluminium-*tert.*-butanolat Al(O*t*Bu)<sub>3</sub> konnte mit H<sub>2</sub>O zu Al(O*t*Bu)<sub>2</sub>(OH) umgesetzt werden. Ein Kondensationsschritt folgte in wenigen Tagen nach:



Weiterhin wurde die thermochemische Reaktivität und die Morphologie der entstandenen Aluminiumoxide untersucht. Die Produkte bilden sich unterhalb von 400°C. Bei der thermischen Zersetzung von (*t*BuO)<sub>2</sub>Al-O-Al(O*t*Bu)<sub>2</sub> entstehen Mikrostrukturen mit Hohlräumen (Abb. E4). TEM-Aufnahmen zeigen kristalline Domänen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kap. D).



**Abb. E4:** Hochporöse Hohlräume in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x1100)



**Abb. E5:** Sphärisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> (x 1200)

Aus der thermischen Zersetzung von partiell hydrolysiertem Aluminium-tris(trimethylsilylmethanolat)  $\text{Al}[(\mu_2-\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_2]_3$  in O<sub>2</sub>-Atmosphäre resultieren zwei binäre Phasen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>). Dieses sphärische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> 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 acetylacetones of the aluminum. The reaction of this precursor to new aluminum oxide compounds is listed in chapter D.

According to extensive tests the most optimised method for the synthesis of alkoxides and acetylacetones 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  $\text{Al}_x(\text{OR})_y$  and aluminum acetylacetones  $\text{Al}(\text{acac})_3$  indicated a different coordination behavior of the aluminum in the compounds. The structures were characterized by spectroscopy (IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{27}\text{Al}$ -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*  $[\text{Al}(\mu_2\text{-OCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_2]_2$  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-pantanolate-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.

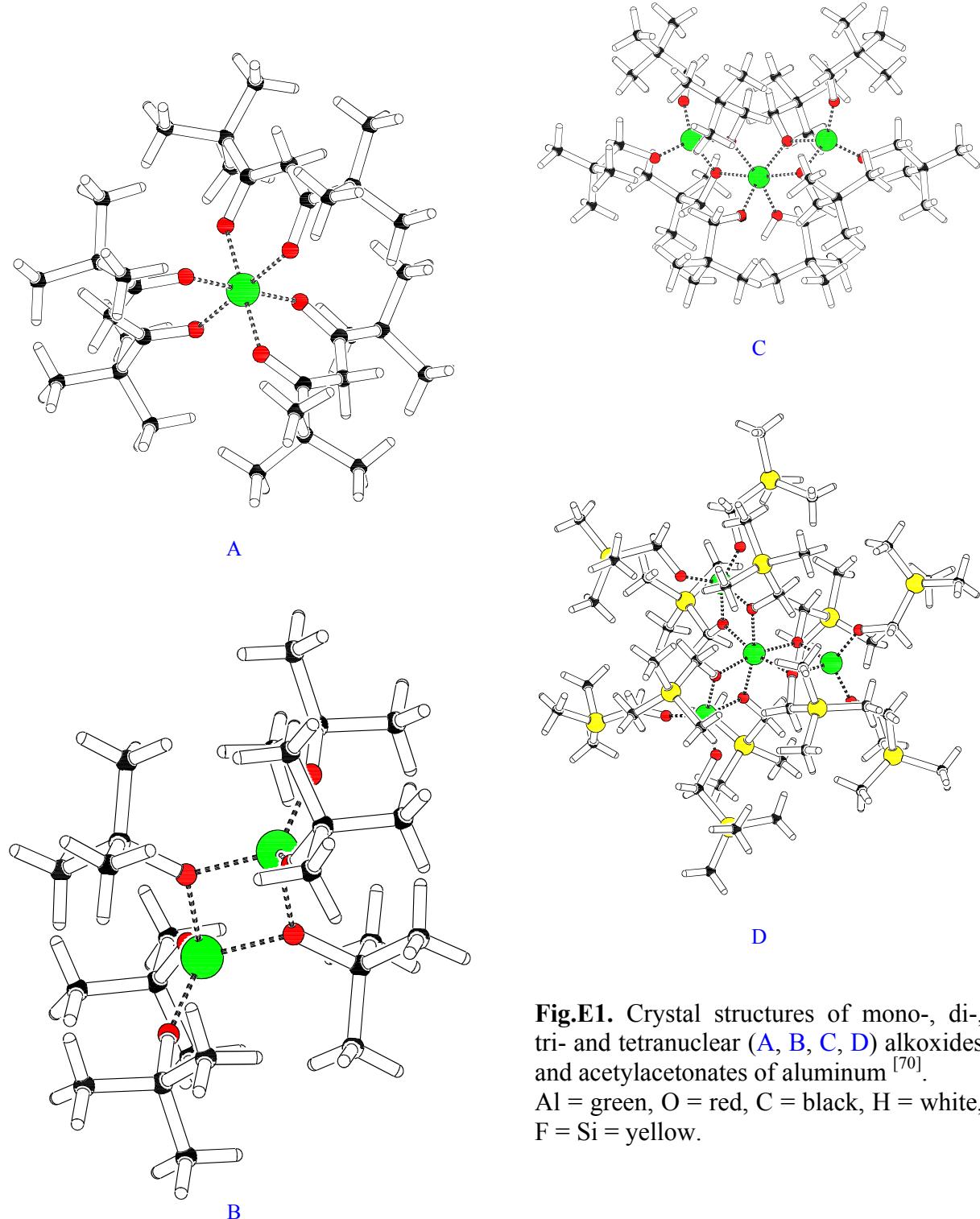
- *Aluminum-tris-trimethylsilylmethanolate*  $\text{Al}[(\mu_2\text{-OCH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_2]_3$  crystallizes as a tetranuclear complex. In the compound are six bridging and terminal ligands. The central aluminum is coordinated in a distorted octahedral moiety with 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  $\text{Al}(\text{acac})_3/3$ -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-trifluoracetylacetone)* 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.

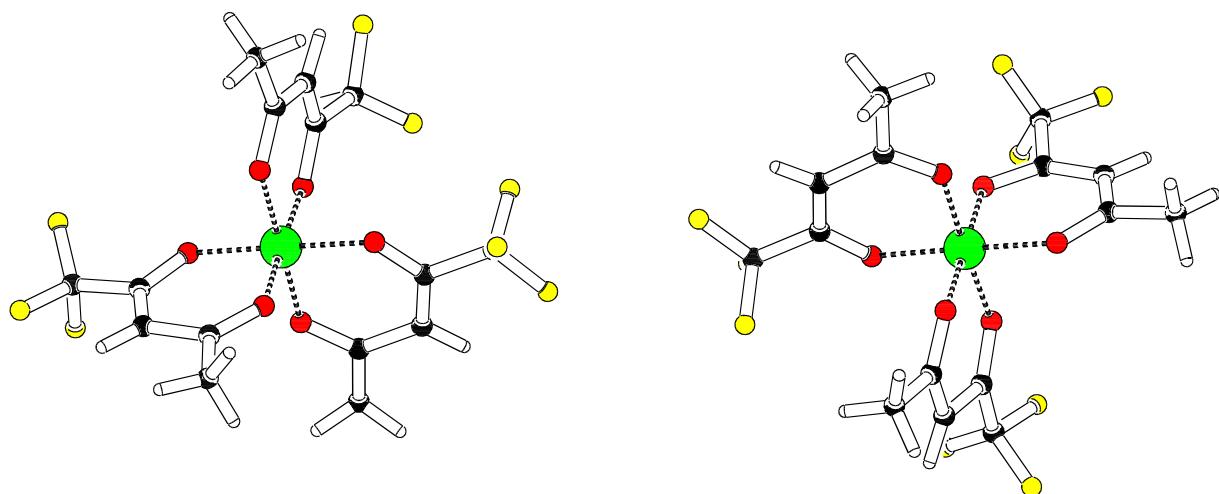


**Fig.E1.** Crystal structures of mono-, di-, tri- and tetranuclear (**A**, **B**, **C**, **D**) alkoxides and acetylacetones of aluminum<sup>[70]</sup>.  
Al = green, O = red, C = black, H = white, F = Si = yellow.

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,  $\text{Al}(\text{O}^{\text{i}}\text{Pr})_3$ <sup>[45]</sup> shows a tetranuclear

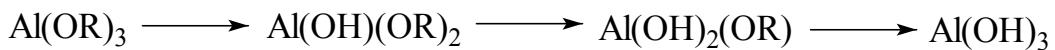
and  $\text{Al}(\text{O}'\text{Bu})_3$  a dinuclear structure. Unlike  $\text{Al}(\text{O}^{ne}\text{Pe})_3$  which crystallizes in a trimeric and  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_3$  in a tetrameric structure.

Acetylacetones form with aluminum monomeric aluminum acetylacetonates. Both oxygen atoms of the ligands are tied to the central atom. Acetylacetones which be asymmetrically like 1,1,1-trifluoracetylacetone 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-trifluoracetylacetone) (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.



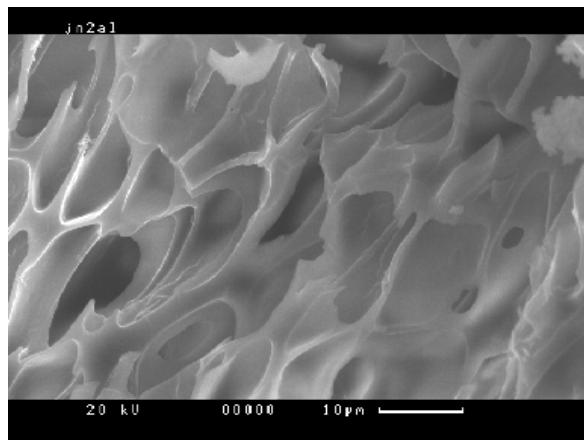
**Fig. E3.** Hydrolysis of Aluminumalkoxides

The partial hydrolysis of aluminum hydroxides is comparable with the synthesis of alumoxanes [24,51]. Exactly identical experiment conditions are hard to isolate (Fig. E3). The arising intermediate products are amorphic 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  $\text{Al}(\text{O}'\text{Bu})_3$  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).

$\text{Al(O'Bu)}_3$  could be converted with  $\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{Al('OBu)}_2\text{OH}$ . 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°C. Highly porous alumina (cavities) arise at the thermal decomposition of  $(\text{'BuO})_2\text{Al-O-Al(O'Bu)}_2$  (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 [74]. 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.