

***Synthese und Charakterisierung
von neuartigen Halogenalanderivaten
und
deren Anwendung in der chemischen
Gasphasenabscheidung (CVD)***

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Tatjana Kirs

Saarbrücken
2011

***Synthese und Charakterisierung
von neuartigen Halogenalanderivaten
und
deren Anwendung in der chemischen
Gasphasenabscheidung (CVD)***

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Tatjana Kirs

Saarbrücken

2011

Tag des Kolloquiums: 29.02.2012

Dekan: Prof. Dr. W. F. Maier

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. M. Veith
Prof. Dr. Dr. h. c. T. Eicher

Akad. Mitarbeiter: PD Dr. H. Kohlmann

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. U. Kazmaier

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2008 bis 2011 am Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Michael Veith.

Ich danke meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Michael Veith

für die interessante Themenstellung, ständiges Interesse, Vertrauen und wissenschaftliche Freiheit, sowie die wertvollen Ratschläge, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Allgemeine Chemie (Arbeitskreis von Herrn Prof. M. Veith) für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppen herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Dr. Volker Huch** für die Röntgenstrukturanalysen der Einkristalle, die Hilfe bei der Lösung der Strukturen und die interessanten Fachdiskussionen. Seine steten hilfreichen Ratschläge und fachliche Kompetenz waren bedeutend für den Erfolg dieser Arbeit.

Herrn Dr. Michael Zimmer für die Aufnahme von speziellen NMR-Spektren, seiner Hilfe bei der Interpretation der Spektren und sowohl ihm, als auch Herrn Armin Kempf für ihre Hilfsbereitschaft bei den NMR-Messungen.

Herrn Dr. Peter König für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, sowie für seine Aufmunterungen.

Außerdem möchte ich auch folgenden Personen danken, die mich auf unterschiedliche Weise bei dieser Arbeit unterstützt haben:

Frau Susanne Harling für die Durchführung der CHN-Analysen und Metall- sowie Halogengehaltsbestimmungen. Für Reparaturarbeiten, Sonderanfertigungen und Besorgungen Herrn Hermann Recktenwald und Frau Sylvia Beetz (Werkstatt), Frau Evelyne Altmeyer und Herrn Günther Müller (Chemikalienausgabe), Herrn Günther Berlin (Glasbläserwerkstatt), Herrn Andreas Adolf und Herrn Mathias Gasthauer.

Meinen ehemaligen und jetzigen Kollegen des Arbeitskreises, die stets für die Hilfe auf verschiedenste Weise und das angenehme Arbeitsklima gesorgt haben:

Herrn Dr. Nils Köhler, **Frau Dipl.-Chem. Fadime Şahin**, Frau Dr. Hakima Smail, Herrn Dr. Carsten Bubel, Herrn Dr. Amadou Ndiaye, Herrn Dr. Markus Ehses, Herrn PD Dr. Herman Sachdev, Herrn Dr. Andreas Rammo, Frau Dr. Hinka Hreleva-Capparotti, Frau Dr. Daniela Summa, Herrn Dr. Thorsten Voigt, Frau Dipl.-Chem. Sandra Litzenburger, Herrn Dr. Michael Bender, Herrn Dipl.-Chem. Andreas Walgenbach, Frau Dr. Celine Belot, Frau LM-Chem. Dorothea Loytved und Herrn Dr. Eung-Chul Yu.

Herrn Dr. Oral Cenk Aktaş, Frau Dipl.-Chem. Ing. Marina Miro Martinez, Herrn Dipl.-Ing. Yu Seok Lee, Herrn M.Sc. Çağrı Kaan Akkan, Frau Dipl.-Ing. Cecile Dufloux und Herrn M.Sc. Ayman Haidar (Leibniz Institut für Neue Materialien, CVD/Biooberflächen-Gruppe) möchte ich für die Kooperation, die diese Arbeit interdisziplinär ermöglichte, danken.

Insbesondere möchte ich mich bei meinen Laborkollegen und „*dicken*“ Freunden (UdS, Labor 350): **Herrn Dr. David Kolano** und **Herrn Dr. Hameed Ullah Wazir** für die ständige Hilfsbereitschaft, ihren Rückhalt, den sie beiden mir auch während der Anfertigung dieser Arbeit gegeben haben, und sehr freundliche Arbeitsatmosphäre ganz herzlich bedanken.

Ein großer Dank gilt ebenfalls Frau Dipl.-Chem. Elena Reichert für ihre Hilfsbereitschaft außerhalb und innerhalb der Arbeit.

Zum Schluss möchte ich den herzlichsten Dank meinen lieben Eltern aussprechen, die immer an mich geglaubt und unermüdlich auf meinem Lebensweg bis hierher unterstützt haben. Ein besonderer Dank geht an meine ganze große Familie (Fa. Kirs, Fa. Klink und Fa. Shametov) und den Freunden, die immer hinter mir standen und mich in dieser Zeit aufgemuntert haben. Vor allem aber danke ich recht herzlich meinem Valerij Schuhmann für seine Liebe, Geduld und Unterstützung, was mit zum Gelingen dieser Arbeit führte.

Моей семье

Kurzzusammenfassung

Die Synthese und Charakterisierung der Mono- und Dihalogenalane wird systematisch dargestellt. Stabilisierungsmöglichkeiten der monomeren Form unter Anwendung geeigneter Basen (tertiäres Amin, N-Methylpiperidin) standen dabei im Vordergrund. Alle Verbindungen sind Donor-Akzeptor-Systeme, in denen der Lewis-saure Halogenalkern über die freien Elektronenpaare der Aminliganden koordiniert und damit stabilisiert wird.

Im Gegensatz zu tertiären Aminen konnte wie erwartet mit sekundären Aminen (Piperidin) Dimere mit einer kovalenten Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Aluminiumatom gebildet werden.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass Chloraluminiumhydride als Edukte zur Darstellung von weiteren interessanten Verbindungen effizient angewendet werden können.

Durch eine weitere Modifikation der Substituenten am Aluminiumatom konnten die einzigartigen Heterohalogenverbindungen synthetisiert werden, von denen bis heute noch keine Analogen in der Literatur bekannt sind.

Die erhaltenen Verbindungen konnten mittels spektroskopischen Methoden und Röntgenstrukturbestimmung charakterisiert werden.

Im materialwissenschaftlichen Teil wurden mögliche Applikationen der Halogenalanderivate im innovativen Beschichtungsverfahren, des thermischen CVD-Prozesses, untersucht. Die neuen Single-Source-Precursoren wurden auf verschiedenen Materialoberflächen abgeschieden. Die entstandenen Oberflächen sind homogen kristallin und konnten als Aluminiumschichten charakterisiert werden.

Abstract

The synthesis and characterization of mono and dihalogenalanes is systematically shown. Stabilization opportunities of the monomeric species using suitable bases (tertiary amines, N-methylpiperidine) kept in focus. All compounds are donor acceptor systems in which the Lewis-acid halogenalane core is coordinated and stabilized by free electron pairs of the amine ligands.

In contrast to tert-amines as expected with sec-amines dimeres with a covalent bond from nitrogen to aluminium atom could be built. Furthermore was shown that chloroaluminium hydrides are suitable efficient educts in producing more interesting compounds. By advanced modifications of substituents at aluminium unique hetero halogen compounds could be synthesized until now analogues are unknown in literature.

The obtained new compounds could be characterized by spectroscopic methods and x-ray structure determination.

In the material science part of work the possible applications of the halogenalane derivatives in the innovative coating process, the thermal chemical vapour deposition was investigated. New single source precursors were deposited on surfaces of different materials. The resulted surfaces were homogeny crystalline and could be characterized as thin aluminium layers.

Inhaltsverzeichnis

Nummerierung der Verbindungen

Liste der verwendeten Chemikalien

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

1. EINLEITUNG -----	1-3
2. ZIELSETZUNG -----	4-5
3. THEORETISCHER HINTERGRUND (TEIL1: Molekülchemie) -----	6-19
3.1. Alane und ihre Anwendungen	6-10
3.2. Halogenaluminiumverbindungen und Alkoxo-Derivate	11-12
3.3. Polyalumosiloxane	13-16
3.4. Alkoxyalane und ihre Darstellung	17-19
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION (TEIL1) -----	20-127
4.1. Monomere halogenhaltige Alane des Typs [H₂AIX]	
mit X= Cl, Br und I	20-30
4.1.1. Darstellung der Monohalogenalane [H ₂ AIX·2NMP] <u>1</u> , <u>2</u> und <u>3</u> über Salzeliminierung und über Dismutation	20
4.1.2. Charakterisierung der Verbindungen [H ₂ AIX·2NMP] <u>1</u> , <u>2</u> und <u>3</u> mittels NMR- und IR- Spektroskopie	23
4.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur von [H ₂ AIX·2NMP] <u>1</u> , <u>2</u> und <u>3</u>	24
4.2. Aluminiumverbindungen des Typs [AlH₃] und [AIX₃]	
mit X= Cl, Br und I	31-44
4.2.1. Aluminiumtrihalogenide [AIX ₃ ·NMP] <u>4</u> , <u>5</u> und <u>6</u>	31
4.2.1.1. Darstellung der Aluminiumtrihalogenidaddukte [AICl ₃ ·NMP] <u>4</u> , [AlBr ₃ ·NMP] <u>5</u> und [AlI ₃ ·NMP] <u>6</u>	31
4.2.1.2. Charakterisierung der Verbindungen [AIX ₃ ·NMP] <u>4</u> , <u>5</u> und <u>6</u> mittels NMR- Spektroskopie	32

4.2.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur von Verbindungen [AlX ₃ ·NMP] <u>4</u> , <u>5</u> und <u>6</u> mit X= Cl, Br und I	33
4.2.2. Aluminiumhydrid [AlH ₃ ·NMP] ₂ <u>7</u>	39
4.2.2.1 Darstellung der [AlH ₃ ·NMP] ₂ <u>7</u> über Salzeliminierung	39
4.2.2.2. Charakterisierung der Verbindung [AlH ₃ ·NMP] ₂ <u>7</u> mittels NMR- und IR- Spektroskopie	40
4.2.2.3. Die Molekül und Kristallstruktur von [AlH ₃ ·NMP] ₂ <u>7</u>	41
4.3. Monomere halogenhaltige Alane des Typs [HAIX₂] mit X= Cl, Br und I	45-55
4.3.1. Darstellung der Dihalogenalane [HAIX ₂ ·2NMP] <u>8</u> , <u>9</u> und <u>10</u> über Salzeliminierung	45
4.3.2. Charakterisierung der Verbindungen [HAIX ₂ ·2NMP] <u>8</u> , <u>9</u> und <u>10</u> mittels NMR- und IR- Spektroskopie	47
4.3.3. Die Molekül und Kristallstruktur von [HAIX ₂ ·2NMP] <u>8</u> , <u>9</u> und <u>10</u>	50
4.4. Umsetzungen des Monochloralans [H₂AlCl·2NMP] <u>1</u>	56-68
4.4.1. Bromchloralan [Br(Cl)AlH·2NMP] <u>11</u>	56
4.4.1.1. Darstellung der Verbindung [Br(Cl)AlH·2NMP] <u>1</u>	56
4.4.1.2. Charakterisierung der [Br(Cl)AlH·2NMP] <u>11</u> mittels NMR- und IR- Spektroskopie	57
4.4.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur von [Br(Cl)AlH·2NMP] <u>11</u>	58
4.4.2. [(Ph ₂ SiO) ₈ (AlO _{1,5}) ₄ ·2NMP] <u>12</u>	61
4.4.2.1. Umsetzung von [H ₂ AlCl·2NMP] <u>1</u> mit Polyalumosiloxan [(Ph ₂ SiO) ₈ (AlO(OH) ₄ ·4OEt ₂)]	61
4.4.2.2. Charakterisierung von [(Ph ₂ SiO) ₈ (AlO _{1,5}) ₄ ·2NMP] <u>12</u> mittels NMR- Spektroskopie	63
4.4.2.3. Die Molekül und Kristallstruktur der Verbindung [(Ph ₂ SiO) ₈ (AlO _{1,5}) ₄ ·2NMP] <u>12</u>	64

4.5. Umsetzungen des Dichloralans [HAICl₂·2NMP] <u>8</u>	69-83
4.5.1. [Cl ₂ Al{(μ-O ^c Hex) ₂ AlCl ₂ } ₂] ⁻ ·[H] ⁺ ·2NMP·OEt ₂ <u>13</u>	69
4.5.1.1. Umsetzung von [HAICl ₂ ·2NMP] <u>8</u> mit <i>cyclo</i> -Hexanol	69
4.5.1.2. Charakterisierung der Verbindung <u>13</u> mittels NMR-Spektroskopie	71
4.2.5.3. Die Molekül und Kristallstruktur von [Cl ₂ Al{(μ-O ^c Hex) ₂ AlCl ₂ } ₂] ⁻ ·[H] ⁺ ·2NMP·OEt ₂ <u>13</u>	73
4.5.2. [Cl ₂ Al(OR)·NMP] <u>14</u> mit R = 2,6- ^t Bu-4-MeC ₆ H ₂	78
4.5.2.1. Umsetzung von [HAICl ₂ ·2NMP] <u>18</u> mit HOR (R = 2,6- ^t Bu-4-MeC ₆ H ₂)	78
4.5.2.2. Charakterisierung der Verbindung [Cl ₂ Al(OR)·NMP], (R = 2,6- ^t Bu-4-MeC ₆ H ₂) <u>14</u> mittels NMR- Spektroskopie	79
4.5.2.3. Die Molekül und Kristallstruktur der Verbindung Cl ₂ Al{(μ-O ^c Hex) ₂ AlCl ₂ } ₂ (R = 2,6- ^t Bu-4-MeC ₆ H ₂) <u>14</u>	80
4.6. Alane des Typs [Y₂Al(Do)] mit Y = H, Cl, Br; Do = NPh₂, O^tBu	84-96
4.6.1. Bis[<i>tert.</i> -butoxyaluminiumbromidchlorid] [Al(O ^t Bu)BrCl] ₂ <u>15</u>	84
4.6.1.1. Darstellung von [Al(O ^t Bu)BrCl] ₂ <u>15</u>	84
4.6.1.2. Charakterisierung der Verbindung [Al(O ^t Bu)BrCl] ₂ <u>15</u> mittels NMR- Spektroskopie	86
4.6.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur von [Al(O ^t Bu)BrCl] ₂ <u>15</u>	87
4.6.2. Diphenylaminoaluminiumdihydrid [H ₂ Al(NPh ₂)·OEt ₂] <u>16</u>	91
4.6.2.1. Darstellung der Verbindung [H ₂ Al(NPh ₂)·OEt ₂] <u>16</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	91
4.6.2.2. Charakterisierung von Verbindung [H ₂ Al(NPh ₂)·OEt ₂] <u>16</u> mittels NMR- und IR- Spektroskopie	93
4.6.2.3. Die Molekül und Kristallstruktur von [H ₂ Al(NPh ₂)·OEt ₂] <u>16</u>	94
4.7. Alane des Typs [HAl(X)(Do)], [X₂Al(Do)] und [XAl(Do)₂] mit X = Cl, Br und I; Do = Piperidin	97-127
4.7.1. Bis[piperidinoaluminiumdihalogenide] [X ₂ Al(μ-NC ₅ H ₁₀) ₂] <u>17</u> , <u>18</u> und <u>19</u> mit X = Cl, Br und I	97

4.7.1.1. Darstellung der $[X_2Al(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ -Verbindungen <u>17</u> , <u>18</u> und <u>19</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	97
4.7.1.2. Charakterisierung der Verbindungen <u>17</u> , <u>18</u> und <u>19</u> mittels NMR- Spektroskopie	99
4.7.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur von $[X_2Al(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ <u>17</u> , <u>18</u> und <u>19</u>	100
4.7.2. Bis[dipiperidinoaluminiumhalogenide] $[X_2Al(NC_5H_{10})(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ <u>20</u> , <u>21</u> und <u>22</u> mit X = Cl, Br und I	107
4.7.2.1. Darstellung der $[X_2Al(NC_5H_{10})(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ - Verbindungen <u>20</u> , <u>21</u> und <u>22</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	107
4.7.2.2. Charakterisierung der Verbindungen <u>20</u> , <u>21</u> und <u>22</u> mittels NMR-Spektroskopie	109
4.7.2.3. Die Molekül und Kristallstruktur von $[X_2Al(NC_5H_{10})(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ <u>20</u> , <u>21</u> und <u>22</u>	110
4.7.3. Bis[piperidinoaluminiumhalogenidhydride] $[H(X)Al(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$, <u>23</u> , <u>24</u> und <u>25</u> mit X = Cl, Br und I	117
4.7.3.1. Darstellung der $[H(X)Al(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ – Verbindungen <u>23</u> , <u>24</u> und <u>25</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	117
4.7.3.2. Charakterisierung der Verbindungen <u>23</u> , <u>24</u> und <u>25</u> NMR-und IR-Spektroskopie	119
4.7.3.3. Die Molekül und Kristallstruktur von $[H(X)Al(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ <u>23</u> , <u>24</u> und <u>25</u>	120
5. THEORETISCHER HINTERGRUND (TEIL2: CVD)-----	128-132
5.1. Merkmale der Precursoren und des CVD- Prozesses	128
5.2. Ablauf des CVD- Prozesses	130
5.3. Beschreibung der CVD- Apparatur	131
6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION (TEIL2: CVD)-----	133-162
6.1. Gasphasenabscheidung von $[H_2AlCl\cdot NMP]_2$ <u>1</u> und Charakterisierung der Schichtoberflächen mittels REM, EDX, XRD, XPS und TEM	133-154

6.2. Gasphasenabscheidung von $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ <u>7</u> und Charakterisierung der Schichtoberflächen mittels REM, EDX und XRD	155-159
6.3. Gasphasenabscheidung von $[\text{HAICl}_2 \cdot \text{NMP}]_2$ <u>8</u> und Charakterisierung der Schichtoberflächen mittels REM, EDX und XRD	160-162
7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK-----	163-168
8. EXPERIMENTELLER TEIL-----	169-207
8.1. Allgemeine Arbeitstechniken, Analysemethoden und Geräte	169-171
8.2. Versuchsbeschreibung und Charakterisierungen	172-207
8.2.1. Synthese von Monochloralalan $[\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ <u>1</u>	172
8.2.1.1. über Salzeliminierung und Koordination von NMP	172
8.2.1.2. über Dismutation aus $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ <u>7</u> und $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMP}]$ <u>4</u>	172
8.2.2. Synthese von Monobromalalan $[\text{H}_2\text{AlBr} \cdot 2\text{NMP}]$ <u>2</u>	174
8.2.2.1. über Salzeliminierung und Koordination von NMP	174
8.2.2.2. über Dismutation aus $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ <u>7</u> und $[\text{AlBr}_3 \cdot \text{NMP}]$ <u>5</u>	175
8.2.3. Synthese von Monoiodalalan $[\text{H}_2\text{AlI} \cdot 2\text{NMP}]$ <u>3</u> über Salzeliminierung und Koordination von NMP	176
8.2.4. Synthese von $[\text{AlX}_3 \cdot \text{NMP}]$ <u>4</u> , <u>5</u> und <u>6</u> (X= Cl, Br und I)	178
8.2.5. Synthese von Aluminiumtrihydrid $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ <u>7</u> über Salzeliminierung und Koordination von NMP	179
8.2.6. Synthese von Dichloralalan $[\text{HAICl}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ <u>8</u> über Salzeliminierung und Koordination von NMP	181

8.2.7. Synthese von Dibromalan [HAIBr ₂ ·2NMP] 9 über Salzeliminierung und Koordination von NMP	182
8.2.8. Synthese von Diiodalan [HAI ₂ ·2NMP] 10 über Salzeliminierung und Koordination von NMP	184
8.2.9. Synthese von Bromchloralan [Br(H)AlCl·NMP] 11	185
8.2.10. Synthese von [(Ph ₂ SiO) ₈ (AlO _{1,5}) ₄ ·2NMP] 12 über Umsetzung von [H ₂ AlCl·2NMP] 1 mit Alumosiloxan [(Ph ₂ SiO) ₈ (AlO(OH) ₄ ·4OEt ₂)	186
8.2.11. Synthese von [Cl ₂ Al{(μ-O ^c Hex) ₂ AlCl ₂ } ₂] ⁻ ·[H] ⁺ ·2NMP·OEt ₂] 13 über Alkohololyse von [HAICl ₂ ·2NMP] 8 mit <i>cyclo</i> -Hexanol	188
8.2.12. Synthese von [Cl ₂ Al(OR)·NMP] 14 über Alkohololyse von [HAICl ₂ ·2NMP] 8 mit HOR (R = 2,6- ^t Bu-4-MeC ₆ H ₂)	190
8.2.13. Synthese von Bis[<i>tert.</i> -butoxyaluminiumbromidchlorid] [Al(O ^t Bu)BrCl] ₂ 15	192
8.2.14. Synthese von Diphenylaminoaluminiumdihydrid [H ₂ Al(NPh ₂)·OEt ₂] 16 über Salzeliminierung und Aminolyse	193
8.2.15. Synthese von Bis[piperidinoaluminiumdichlorid] [Cl ₂ Al(μ-NC ₅ H ₁₀)] ₂ 17 über Salzeliminierung und Aminolyse	194
8.2.16. Synthese von Bis[piperidinoaluminiumdibromid] [Br ₂ Al(μ-NC ₅ H ₁₀)] ₂ 18 über Salzeliminierung und Aminolyse	196
8.2.17. Synthese von Bis[piperidinoaluminiumdiiodid] [I ₂ Al(μ-NC ₅ H ₁₀)] ₂ 19 über Salzeliminierung und Aminolyse	197

8.2.18. Synthese von $[\text{ClAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ <u>20</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	199
8.2.19. Synthese von $[\text{BrAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ <u>21</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	200
8.2.20. Synthese von $[\text{IAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ <u>22</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	202
8.2.21. Synthese von Bis[piperidinoaluminiumchloridhydrid] $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ <u>23</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	203
8.2.22. Synthese von Bis[piperidinoaluminiumbromidhydrid] $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ <u>24</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	205
8.2.23. Synthese von Bis[piperidinoaluminiumiodidhydrid] $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ <u>25</u> über Salzeliminierung und Aminolyse	206

9. LITERATURVERZEICHNIS-----208-220

10. ANHANG-----221-276

10.1. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>1</u>	221
10.2. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>2</u>	222
10.3. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>3</u>	223
10.4. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>4</u>	227
10.5. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>5</u>	228
10.6. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>6</u>	229
10.7. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>7</u>	230
10.8. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>8</u>	232
10.9. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>9</u>	233
10.10. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>10</u>	235
10.11. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>11</u>	237
10.12. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>12</u>	239
10.13. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>13</u>	245

10.14. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>14</u>	251
10.15. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>15</u>	254
10.16. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>16</u>	256
10.17. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>17</u>	258
10.18. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>18</u>	259
10.19. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>19</u>	260
10.20. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>20</u>	262
10.21. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>21</u>	264
10.22. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>22</u>	268
10.23. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>23</u>	270
10.24. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>24</u>	271
10.25. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur der Verbindung <u>25</u>	273

Nummerierung der hergestellten Verbindungen:

Monochloralan	$[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$	<u>1</u>
Monobromalan	$[\text{H}_2\text{AlBr}\cdot 2\text{NMP}]$	<u>2</u>
Monoiodalan	$[\text{H}_2\text{AlI}\cdot 2\text{NMP}]$	<u>3</u>
Aluminiumtrichlorid	$[\text{AlCl}_3\cdot \text{NMP}]$	<u>4</u>
Aluminiumtribromid	$[\text{AlBr}_3\cdot \text{NMP}]$	<u>5</u>
Aluminiumtriiodid	$[\text{AlI}_3\cdot \text{NMP}]$	<u>6</u>
Aluminiumtrihydrid	$[\text{AlH}_3\cdot \text{NMP}]_2$	<u>7</u>
Dichloralan	$[\text{HAICl}_2\cdot 2\text{NMP}]$	<u>8</u>
Dibromalan	$[\text{HAIBr}_2\cdot 2\text{NMP}]$	<u>9</u>
Diiodalan	$[\text{HAI}_2\cdot 2\text{NMP}]$	<u>10</u>
Chlorbromalan	$[\text{Br(H)AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$	<u>11</u>
Alumosiloxan	$[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4\cdot 2\text{NMP}]$	<u>12</u>
trinucleares Alkoxyaluminiumchlorid	$[\text{Cl}_2\text{Al}\{(\text{O}^c\text{Hex})_2\text{AlCl}_2\}_2\cdot [\text{H}]\cdot 2\text{NMP}\cdot \text{OEt}_2]$	<u>13</u>
monomeres Aluminiumalkoxyhalogenid	$[\text{Cl}_2\text{Al(OR)}\cdot \text{NMP}]$	<u>14</u>
Bis[tert.-butoxyaluminiumbromidchlorid]	$[\text{BrClAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$	<u>15</u>
Diphenylaminoaluminiumdihydrid	$[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot \text{OEt}_2]$	<u>16</u>
Bis[piperidinoaluminiumdichlorid]	$[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>17</u>
Bis[piperidinoaluminiumdibromid]	$[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>18</u>
Bis[piperidinoaluminiumdiiodid]	$[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>19</u>
Bis[dipiperidinoaluminiumchlorid]	$[\text{ClAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>20</u>
Bis[dipiperidinoaluminiumbromid]	$[\text{BrAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>21</u>
Bis[dipiperidinoaluminiumiodid]	$[\text{IAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>22</u>
Bis[piperidinohydroaluminiumchlorid]	$[\text{H(Cl)Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>23</u>
Bis[piperidinohydroaluminiumbromid]	$[\text{H(Br)Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>24</u>
Bis[piperidinohydroaluminiumiodid]	$[\text{H(I)Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$	<u>25</u>

Liste der verwendeten Chemikalien (Risiko- und Sicherheitssätze):

Aluminium(III)-bromid	AlBr_3	R: 22-34 S: 28-45-7/8
Aluminium(III)-chlorid	AlCl_3	R: 34 S: 28-45-7/8
Aluminium(III)-iodid	AlI_3	R: 34 S: 26-36/37/39-45
Benzol	C_6H_6	R: 45-11-48/23/24/25 S: 53.1-45
Blei(II)-bromid	PbBr_2	R: 61-20/22-33-62-50/53 S: 53-45-60-61
Blei(II)-chlorid	PbCl_2	R: 61-20/22-33-62-50/53 S: 53-45-60-61
<i>tert</i> - Butanol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	R: 11-20 S: 9-16
n-Butyllithium	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	R: 11-14/15-17-34- 48/20-51/53-62-65-67 S: 7/8-16-26-36/37/39- 45-61
<i>cyclo</i> -Hexanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	R: 20/22-37/38 S: 24/25
Diethylether	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	R: 12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33
Diphenylamin	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$	R: 23/24/25-33-50/53 S: (1/2)-28-36/37-45- 60-61
Diphenylsilanediol	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	R: 11 S: 16-22-24/25
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OH}$	R: 22-36/37/38 S: 26-36
Hexadeuterobenzol	C_6D_6	R: 45-11-48/23/24/25 S: 53.1-45
n-Hexan	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	R: 11-38-48/20-51/53-62- 65-67 S: 9-16-29-33-36/37- 61-62
Lithiumaluminiumhydrid	LiAlH_4	R: 15 S: 24/25-43.12-7/8
N- Methylpiperidin	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)$	R: 11-34 S: 16-26-36/37/39-45
Piperidin	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	R: 11-23/24-34 S: 16-26-27-45
Toluol	$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	R: 11-38-48/20-63-65-67 S: (2)-36/37-62

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
Å	Ångström
Äq.	Äquivalent
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
CVD	Chemical Vapour Deposition
δ	chemische Verschiebung
^o Hex	<i>cyclo</i> - Hexyl
EDX	Energie Dispersive Röntgenspektroskopie
Et	Ethyl
FIB	Focused Ion Beam
Gl.	Gleichung
g	Gramm
IR	Infrarot Spektroskopie
m	Multiplett
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
Min	Minuten
NMP	N- Methylpiperidin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
ppm	Parts per million
R	organischer Rest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
SSP	Single- Source Precursor
s	Singulett
h	Stunde
Tab.	Tabelle
tert	tertiär
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
t	Triplett
λ	Wellenlänge
XRD	X-Ray-Diffraktion (Röntgendiffraktometrie)
z.B.	zum Beispiel

1. Einleitung

Im Rahmen der ständigen Verbesserung und Neuentwicklung hochwertiger Werkstoffe konnten sich die Nanomaterialien ein breites Anwendungsspektrum erobern und sind in einigen Lebensbereichen praktisch unverzichtbar. Nanoskalige Systeme sind aber auch in ganz alltäglichen Produkten zu finden^[1].

Die Nanotechnologie besitzt somit in der Materialwissenschaft inzwischen eine enorme Bedeutung und wird zurzeit intensiv erforscht. In Anwendungen für Optik^[2-4], Elektronik^[5-8], und als magnetische Datenspeicherung^[9] haben die Nanomaterialien und ihre Strukturen ein großes Potenzial.

In der modernen Medizin und Biologie spielt die Nanotechnologie ebenfalls eine wichtige Rolle. Magnetische Nanopartikel werden in medizinischen Diagnostika eingesetzt, um schnellere und effiziente Diagnosen zu erstellen^[10-12]. In klinischen Studien konnte die Möglichkeit neuer innovativer Krebstherapien gezeigt werden, wie z.B. Hyperthermie- bzw. Thermoablationsverfahren^[13-21]. Weitere medizinische Einsatzgebiete der nanoskaligen Partikel stellen Nanotransportsysteme dar, die der Verteilung der Wirkstoffe im menschlichen Körper dienen können, somit wird weniger Wirksubstanz benötigt und es werden unerwünschte Nebenwirkungen vermindert^[22-26].

Wechselwirkungen von nanostrukturierten Oberflächen mit verschiedenen Biozellen bieten neue wissenschaftliche Erkenntnisse und technologische Entwicklungen im biokompatiblen Implantatbereich, z.B. Netzhaut^[27], Nerven^[28-29], Knochen^[30-32] und Gewebeimplantate^[33].

Auf diesem Gebiet stellen ebenfalls die nanoskaligen Aluminiumoxidmaterialien gut bioverträgliche Oberflächen dar^[34-36].

Molekulare Aluminiumverbindungen, wie *tert.*-Butoxyaluminiumdihydrid $[H_2AlO^tBu]_2$, können besonders erfolgreich für die Darstellung von nanoskaligen Al/Al₂O₃-Schichten benutzt werden^[37-38].

In letzter Zeit wird eine rasante Entwicklung dieser molekularen Aluminiumverbindungen beobachtet und diesbezüglich wurde eine ganze Reihe verschiedener Syntheserouten bearbeitet.

Im Jahr 1859 wurde die erste aluminiumorganische Verbindung durch direkte Synthese aus Aluminium und Ethyliodid hergestellt ^[39].

Durch die Arbeiten von K. Ziegler und G. Natta wurde die Entwicklung der Chemie der Aluminiumalkyle vorangetrieben, die 1955 ein Verfahren zur Polyolefinherstellung durch eine Elektroneneinschubreaktion der Aluminiumalkylverbindungen in die π -Bindung der Olefine entdeckten ^[40-41]. Die Reaktion wird durch Organoaluminium- und Übergangsmetallverbindung ^[42-49] katalysiert. So kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe von AlEt_3 und TiCl_4 als Co-Katalysatoren beeinflusst werden. Für diese Forschungen wurden sie 1963 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Eine breite Verwendung der Aluminiumverbindungen in der organischen Synthese wurde durch die Friedel-Crafts- Alkylierung und Acylierung begründet. ^[50-63] Als Katalysator wird dabei Aluminiumtrichlorid verwendet, das aufgrund seiner Elektronenaffinität das Alkylierungsreagenz positiviert.

Da Aluminiumhalogenide starke Lewis-Säuren sind, werden sie in der organischen Synthese ebenfalls als Katalysatoren bei Polymerisationen und Umlagerungen ^[64-65] eingesetzt. Weiterhin können sie zur Übertragung von Halogenen genutzt werden ^[66-67].

Aluminiumalkoholate, die als schwache Basen bekannt sind, wurden erfolgreich in der Claisen-Tishchenko-Reaktion^[68] zur Disproportionierung von aliphatischen Aldehyden sowie in der Oppenauer-Oxidation bzw. Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion von Carbonylverbindungen und Alkoholen eingesetzt ^[69-76].

Aluminiumhydridverbindungen sind aufgrund der starken hydridischen Aktivität als effektive Hydrierungsmittel bzw. Reduktionsmittel (z.B. DIBAL-H) in der organischen Synthese weit verbreitet ^[77-78].

Aluminiumverbindungen werden im Bereich der elektronischen Materialwissenschaft eingesetzt, z.B. für die Herstellung dünner Schichten der III/V-Verbindungshalbleiter, die für optoelektronische Komponenten in Laser und Leuchtdioden genutzt werden können ^[79-80].

Eine besondere Unterklasse für die Modifizierung der Oberflächen mittels CVD-Prozessen (Chemical Vapor Deposition) stellen Aluminiumprecursoren (Vorlagemoleküle) mit einem breiten Anwendungsspektrum dar. Häufig werden molekulare Aluminiumverbindungen^[81-82] eingesetzt, da sie aufgrund ihrer Flüchtigkeit und Selektivität für die Gasphasenabscheidung gut geeignet sind. Für die Darstellung von Al_2O_3 -Schichten^[37,83-86] mit hohem elektrischen Isolationsvermögen werden Aluminiumalkoxide verwendet, ebenso könnten außergewöhnlich feste und wärmeleitfähige AlN-Schichten ausgehend von stickstoffstabilisierten Aluminiumverbindungen hergestellt werden.

2. AUFGABESTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit sollten zwei Schwerpunktsthemen bearbeitet werden.

Im ersten, molekülchemischen Teil, sollen Monohalogenalane $[H_2AlX]$ und Dihalogenalane $[HAlX_2]$ mit $X = \text{Clor, Brom und Iod}$ als monomere Verbindungen synthetisiert werden. Die monomere Form soll unter Anwendung des Basenstabilisierungskonzepts erhalten und anhand der 1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Ausgehend von Lithiumaluminiumhydrid $LiAlH_4$ können die Substitutionsreaktionen durch eine Salzeliminierungsreaktion mit AlX_3 in den stöchiometrischen Verhältnissen 1:1 und 1:3 erhalten werden, wodurch formal ein bzw. zwei Halogenatome durch Wasserstoffatome ersetzt werden. Über eine andere Syntheseroute, wie Metathesereaktion, sollen auch die Monochlor- und Monobromalane isoliert werden.

Zur Ergänzung und Fortführung der Anwendungsgebiete der halogenhaltigen Alanen sollen weitere Synthesen ausgehend von Chloralanen durchgeführt werden, wie z.B. Alkoholyse- und Redoxreaktion, um die neuen Derivate des Alans zu erschließen.

Weiteres Interesse gilt der Darstellung von Aminoalanderivaten, die bisher nur wenig erforscht sind. Die Synthese beruht auf dem ähnlichen Prinzip, wie bei oben beschriebenen Halogenalanen, wobei als Folgereaktion der Salzeliminierung eine Aminolyse stattfindet. Ausgehend von dem sterischen Anspruch der NR_2 -Substituenten soll der Oligomerisierungsgrad der Verbindungen selektiv gesteuert werden.

Außerdem sollen die neuartigen molekularen Aluminiumverbindungen mit unterschiedlichen Halogenresten hergestellt werden, die sowohl in monomerer als auch in dimerer Form stabilisiert werden können.

Vereinfacht lässt sich die Zielsetzung der Dissertation als Abb.1 darstellen:

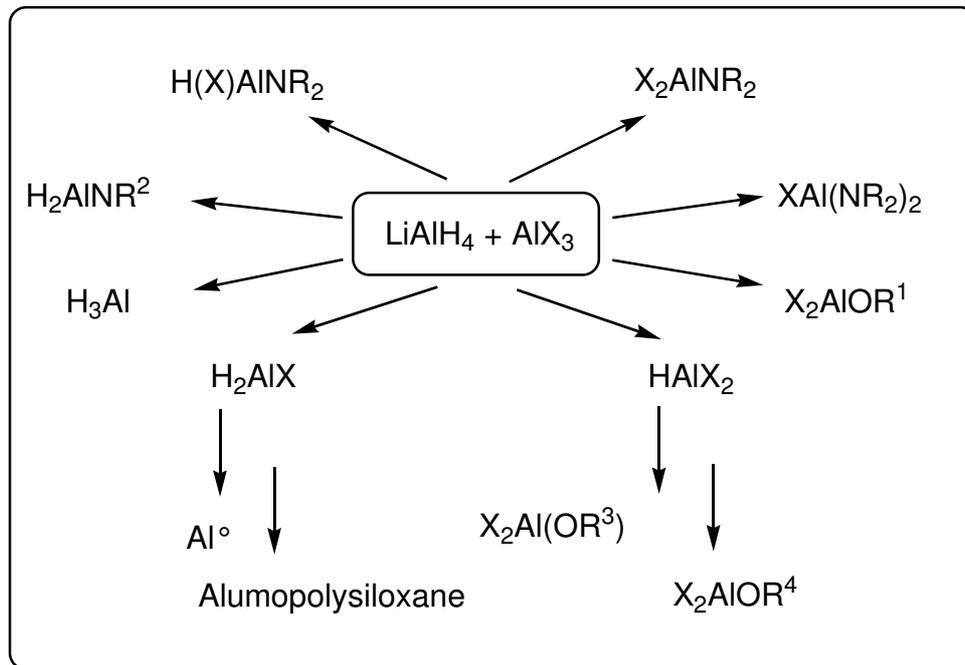


Abbildung 1: Schematische Darstellung

Für den zweiten materialwissenschaftlichen Teil der Arbeit sollen die neu dargestellten, auf Alan basierenden Verbindungen $[\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ **1** und $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ **2** synthetisiert werden, die als mögliche Ausgangsverbindung („Precursor“) für die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) dienen können. Die hergestellten Beschichtungen sollen mit Hilfe der Untersuchungsmethoden XRD, REM, EDX und XPS analysiert und charakterisiert werden.

Das Interesse an solchen Alanderivaten besteht nach Single-Source-Precursor-Konzept (SSP) ^[17] in der Möglichkeit der Erzeugung von dünnen metallischen Aluminium- bzw. Aluminiumoxidschichten, die in der Dünnschichttechnologie verschiedene Anwendungen finden können, wie z.B. in optischen oder elektronischen Komponenten.

3. Theoretischer Hintergrund (Teil 1: Molekülchemie)

3.1. Alane und ihre Anwendungen

Als ein Element der 13. Gruppe kann Aluminium durch kovalente Bindung nur Elektronenmangelverbindungen ausbilden. Das angestrebte Elektronenoktett kann alleine durch die Spin-Paarung der drei Elektronen aus der äußeren Schale nicht erfüllt werden^[87-88].

Im Unterschied zu Bor, das $p\pi-p\pi$ Wechselwirkungen aufweist^[87-88], kann Aluminium unter normalen Bedingungen keine π -Bindungen ausbilden. Daher ist auch eine Stabilisierung durch Doppelbindung nicht möglich und kann in Lösung nur durch Koordination von Liganden oder eines Elektronendonors erfolgen.

Eine weitere Stabilisierungsmöglichkeit ist die Ausbildung von Mehrzentrenbindung.^[87-89] (s. Abb. 2)

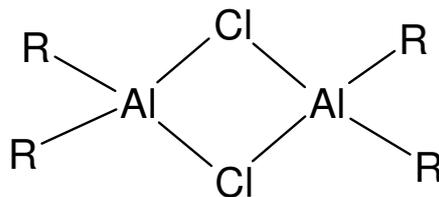


Abbildung 2: dimere Aluminiumverbindung

Als Elektronendonorzentrum können die Elemente der 15. Gruppe, überwiegend Stickstoff und Phosphor, sowie die Elemente der 16. Gruppe, wie z.B. Sauerstoff oder Schwefel in funktionalisierten Molekülen verwendet werden^[90-93].

Im Falle einer intramolekularen Stabilisierung der Metallkomplexe durch diese Elemente wird die Elektronenlücke am Lewis-Aciden Metallzentrum durch eine Lewis-Base in demselben Molekül aufgefüllt, wobei sich ein stabiler Chelatkomplex ausbildet. (s. Abb. 3)

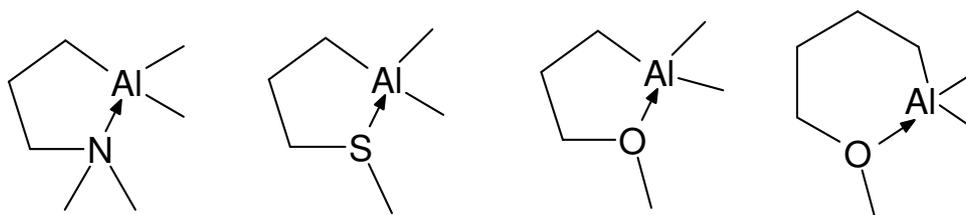


Abbildung 3: intramolekular stabilisierte Aluminiumorganyle^[91-92]

Es wird eine koordinative Bindung zwischen Aluminium und Donor ausgebildet. In der Regel sind diese stabilisierten Verbindungen weniger empfindlich gegenüber Einflüssen von Wasser und Luft als reine Aluminiumorganyle. Durch die Auffüllung der Elektronenhülle ist das Aluminium gegen nucleophile Angriffe geschützt.

Weiterhin können die Aluminiumverbindungen intermolekular, durch Koordination eines als Lewis-Base fungierenden polaren Lösungsmittels wie z.B. durch Diethylether oder THF stabilisiert werden, wie z.B. $[\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{THF}]$ $[\text{H}_3\text{Al}\cdot 2\text{THF}]$ ^[94-95]

Eine besondere Herausforderung stellt die Stabilisierung der Alane dar, die aufgrund der geringen Elektronendichte des Wasserstoffatoms sehr schwer zu erreichen ist.

Wasserstoff kann mit fast allen Elementen des Periodensystems binäre oder ternäre Verbindungen eingehen. Dazu gehören salzartige Verbindungen der ersten Periode, die molekularen Verbindungen der elektronegativeren Elemente der zweiten Periode sowie die oft nicht stöchiometrischen Einlagerungsverbindungen der dritten und vierten Periode.

In den Verbindungen der 13. Gruppe des PSE trägt der Wasserstoff eine negative Ladung, während das jeweilige Metallatom positiv geladen ist. Daher werden einige Bor- und Aluminiumhydride (NaBH_4 oder LiAlH_4) als Hydrierungsreagenzien oft verwendet ^[96].

E. Wiberg und M. Schmidt ^[97-101] waren die ersten, die den Einsatz von Alanen (AlH_3) sowie von Aluminiumwasserstoffhalogeniden (H_2AlX bzw. HALX_2 mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) als Reduktionsmittel untersuchten. Sie stellten dabei fest, dass die Hydrierungen mit Halogenalanen erwartungsgemäß milder im Vergleich zu Lithiumalanat LiAlH_4 , aber schnell genug, um glatte Umsetzungen zu erzielen, verliefen.

Ein besonderer Vorteil der Halogenalane liegt außerdem in der Löslichkeit in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln.

Die Strukturen der Alane können durch das VSEPR-Modell erklärt werden. Die Al-H-Bindung verhält sich in vieler Hinsicht wie eine typische metallorganische Bindung. Ihre Valenzschwingungsfrequenz wird sehr empfindlich durch die Art der Nachbarbindung beeinflusst ^[87].

Die elektronegativen Substituenten, wie z.B. Halogene, vermindern die Elektronendichte und verkürzen somit die Al-H-Bindung. Somit liegt dann die Frequenz bei höheren Wellenzahlen. Die allgemeine Reaktivität solcher

Verbindungen wird im Vergleich mit AlH_3 vermindert. So ist Monochloralan (H_2AlCl) weniger reaktiv als Aluminiumhydrid AlH_3 , was mit der Addition eines weiteren Chloratoms gesteigert werden kann. So ergibt sich bezüglich der Reaktivität folgende Reihe:



Durch Aminosubstituenten am Aluminium wird die Al-H-Bindung in $\text{AlCl}_n\text{H}_{3-n}$ geschwächt. Die Verbindung ist dann reaktiver als die entsprechenden Halogenalane. (s. Abb. 4)

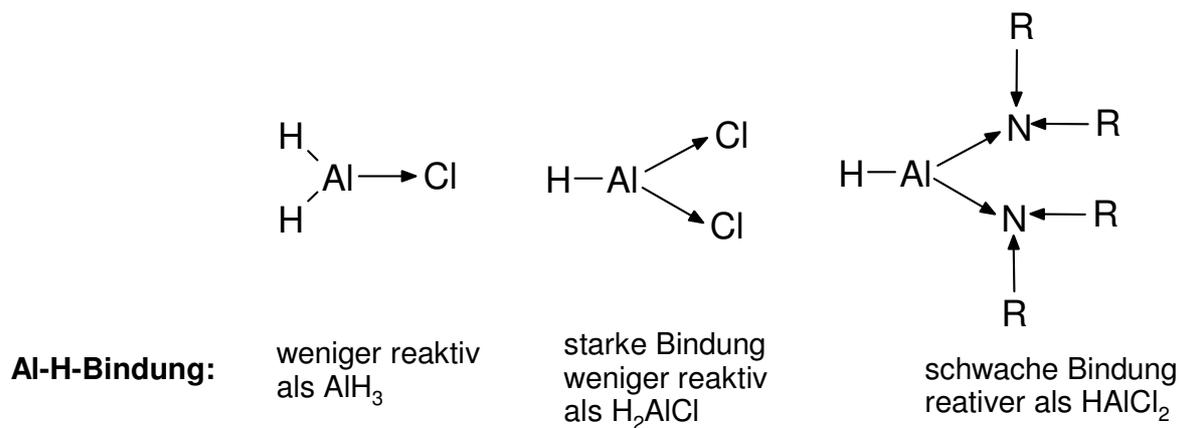


Abbildung 4: Vgl. der Al-H-Bindungen (die Pfeile stellen induktive Effekt dar)

Die einfachen Aluminiumhydridverbindungen sind aufgrund ihres Elektronenmangels als Monomer nicht stabil. Es existiert aber eine große Anzahl von Lewis-Base-Addukten, in welchen die Komplexbildung über freie Elektronenpaare des Donoratoms, z.B. Sauerstoff- Phosphor- oder Stickstoffatome, erfolgt. ^[102-104] Abhängig von der Größe des koordinierenden Liganden kann Das Aluminiumatom in Alan 4- oder 5- fach koordiniert sein. ^[105-109]

Wenn das Aluminiumzentrum von einem Liganden koordiniert ist, spricht man von einem Monoaddukt ^[110-112], sind zwei Liganden an der Koordination beteiligt, so ergibt sich ein Bisaddukt ^[113-114].

Die Monoaddukte sind jedoch weniger verbreitet, da sie sterisch sehr anspruchsvolle Reste sowie starke σ -Donoren als Liganden erfordern.

So bildet Aluminiumhydrid mit Chinuclidin ($C_7H_{13}N$) ein Monomer^[115] (s. Abb. 5),

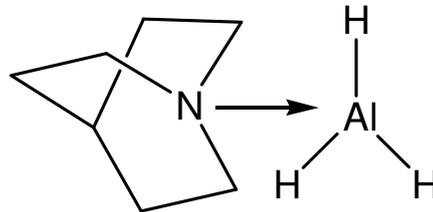


Abbildung 5: Monomeres Alan^[115]

während es mit Trimethylamin (NMe_3) zu einem hydridverbrückten Dimer reagiert^[116] (s. Abb. 6)

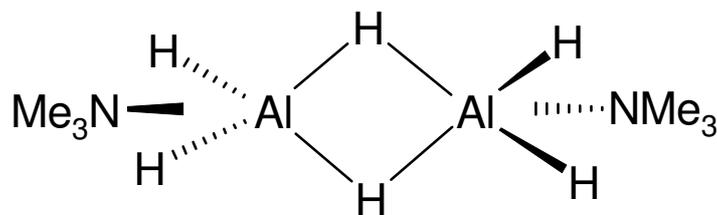


Abbildung 6: Dimeres Alan^[116]

Auch die Monochloralane können als Monoaddukte stabilisiert werden. Bekanntes Beispiel dafür ist Tetramethylpiperidin-Monochloralan.^[117]

Mit dem sterisch anspruchsvollen Chinuclidinligand dagegen, werden Bisaddukte ausgebildet.^[118] (s. Abb. 7)

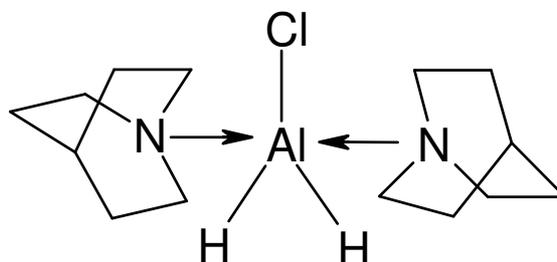


Abbildung 7: Monochloralan als monomeres Bisaddukt^[118]

Gehören zwei Donoratome zu einem Molekül, so spricht man von zweizähnigen Liganden. Diese können polymeren Strukturen bilden, wie z.B. $[\text{AlH}_3 \cdot (\text{N}(\text{R})\text{Morph})]_\infty$ mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ^[119].

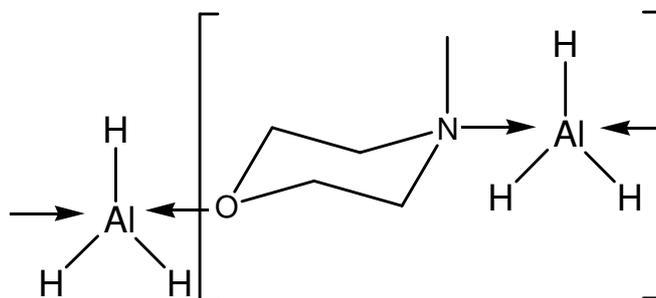


Abbildung 8: Alan mit einem zweizähnigen Ligand (N-Methyl-morpholin)

Im Gegensatz zu den Chlorsubstituierten, sind die Brom- und Iodalanen weniger bekannt. Verantwortlich dafür sind die schwächere „Al-Hal- Bindungsenergie“ sowie die größere räumliche Beanspruchung. A. Ahmed und W. Schwarz ^[120] haben aus einer redoxchemischen Substitutionsreaktion ausgehend von einem Dimethylaminoalan und Quecksilberiodid Diiod(dimethylamino)alan erhalten, wobei durch die Verringerung der Sterik der verbrückenden Basen das entsprechende Dimer ausreichend stabilisiert werden konnte. (s. Abb. 9)

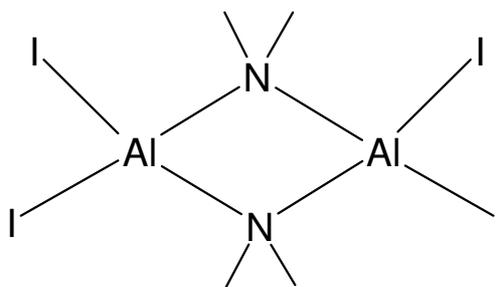


Abbildung 9: $[\text{I}_2\text{AlNMe}_2]_2$ ^[120]

Ein spezifisches Interessengebiet in der Verbindungsklasse der molekularen Aluminiumverbindungen stellt die Herstellung so genannter „gemischter“ Alane Mono- und Dihalogenalane (H_2AlHal bzw. HALHal_2) sowie die Erschließung neuer Einsatzbereiche für diese Verbindungen dar.

3.2. Halogenaluminiumverbindungen und Alkoxoderivate

Alkoxyaluminiumchloride erhalten ihre molekularen Strukturen in erster Linie durch die intermolekulare Oligomerisierung über Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen, die zur Ausbildung von Dimeren und Trimeren führen. Bisher wurde lediglich über sehr wenige Beispiele für monomere Alkoxyaluminiumchloride berichtet, in welchen das elektronenarme Aluminiumatom über elektronenschiebende Liganden (Basen) stabilisiert ist und die intermolekulare Wechselwirkungen auf Grund der sterischen Hinderung großer Alkoxygruppen unterbunden wird. Der Sauerstoff der Alkoxygruppe fungiert als stabilisierende Base auf das Aluminiumatom und setzt die Halogenliganden in terminale Positionen.

Der Oligomerisierungs- bzw. Polymerisationsgrad ist abhängig von der sterischen Größe des Alkylrestes. Das allgemein bekannte Strukturmuster der Alkoxyaluminiumchloride stellen Dimere oder Trimere dar.

Das dimere Alkoxyaluminiumhalogenid zeigt einen zentralen viergliedrigen Al_2O_2 -Ring, welches ebenso in Lösung vorliegt ^[85].

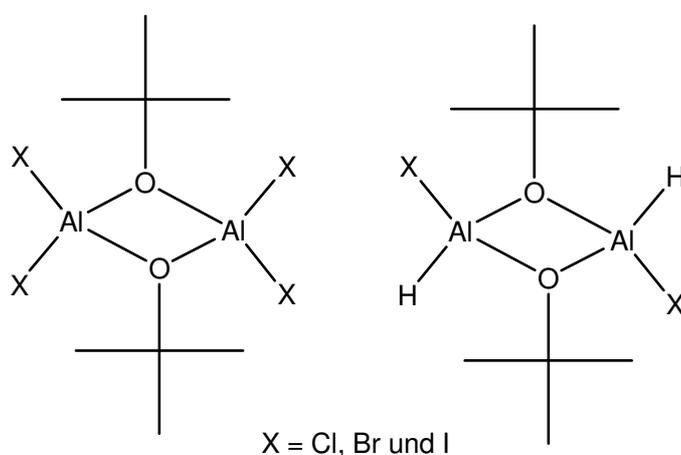
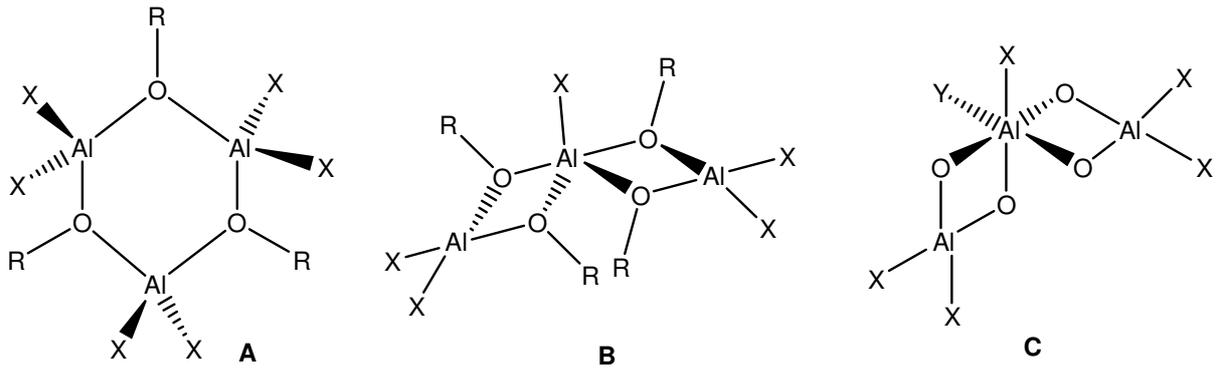


Abbildung 10: dimere Halogenaluminiumalkoxide ^[85]

Die trinuklearen Alkoxyaluminiumchloride weisen drei verschiedene Strukturtypen auf, die in Abbildung 11 vorgestellt werden: Die Struktur A hat einen cyclischen sechsgliedrigen Aufbau, welcher aufgrund der Abstoßung der exocyclischen Chloride und der Alkylreste nicht eben ist. Die anderen trinuclearen Alkoxyaluminiumchloride weisen bicyclische viergliedrige Al_2O_2 -Strukturen auf, in denen neben den endständigen tetrakoordinierten Aluminiumatomen, die zentralen Aluminiumatome penta- (Abb. 11, B) bzw. hexakoordiniert (Abb. 11, C) vorliegen ^[121-123].



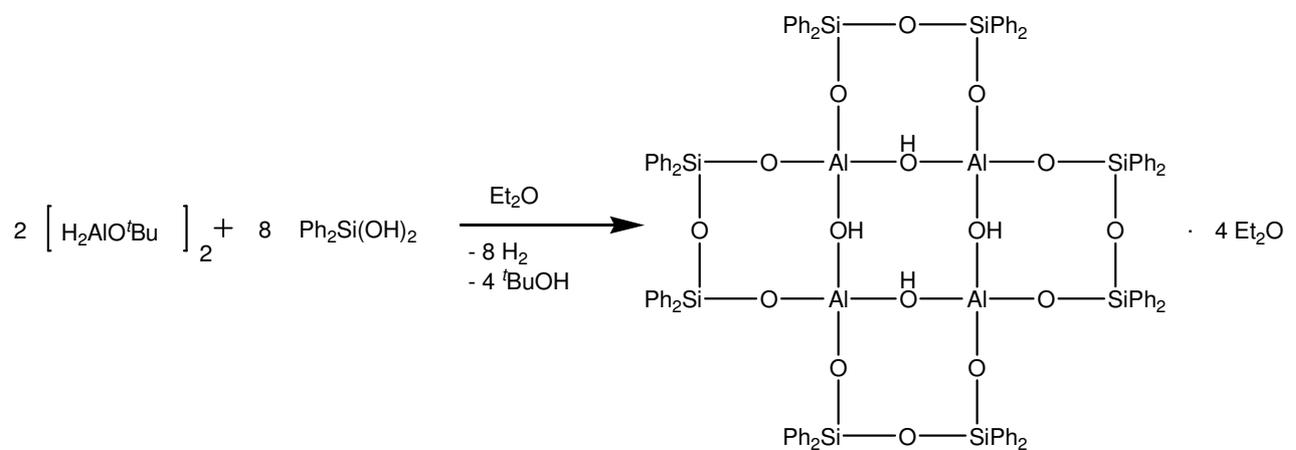
X = Cl und R = Alkyl

Abbildung 11: Unterschiedliche Strukturen der trinuklearen
Alkoxyaluminiumchloride ^[121-123]

3.3. Polyalumosiloxane und ihre Darstellung

Eine interessante Anwendung der Aluminiumhydridverbindung ist die Darstellung eines polyzyklischen Systems, welches aus fünf annelierten Achtringen aufgebaut ist. Durch Zugabe von Diphenylsilandiol zu *tert*-Butoxyaluminiumdihydrid in Diethylether als Reaktionsmedium wurde von M. Veith et al. ein polycyclisches Alumopolysiloxan der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4$ dargestellt ^[124-125]

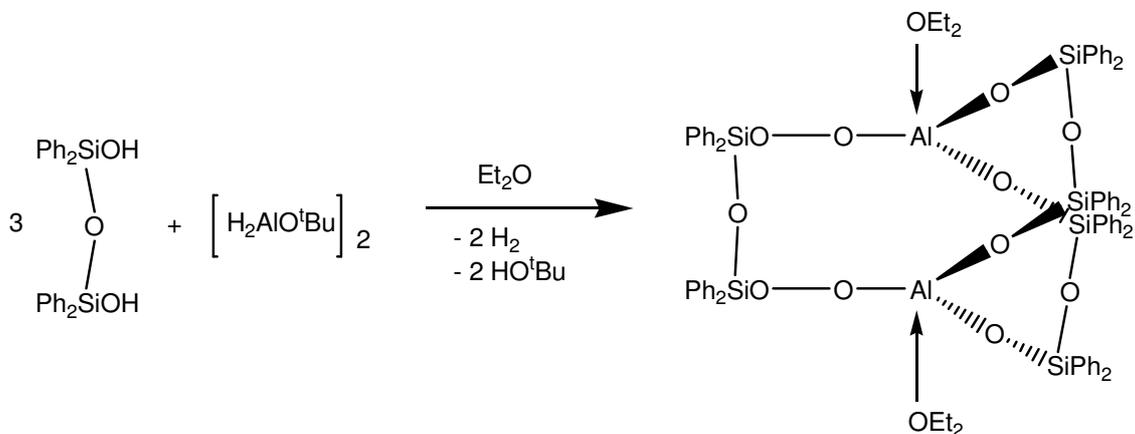
Bei dieser Reaktion bilden jeweils zwei Moleküle Diphenylsilandiol mittels einer Heterokondensationsreaktion eine Siloxanbrücke, die eine Al-OH-Al-Kante des gebildeten zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Rings überspannt und sich abwechselnd ober- beziehungsweise unterhalb der Ringebene ausrichten. Die gebildete Struktur beinhaltet vier Moleküle Diethylether, wobei drei dieser Diethylethermoleküle über starke Wasserstoffbrückenbindungen an den inneren $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring binden und das vierte Molekül im van der Waals-Gitter eingebaut ist, weswegen das Alumopolysiloxan lediglich eine annähernde S_4 -Symmetrie aufweist. ^[124-125]



Gleichung 1: Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ ^[124-125]

Durch die Lewis-aciden OH-Gruppen (innerhalb des inneren $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Rings) ergeben sich Speicherungs- und Reaktionsmöglichkeiten, die von Raumanspruch des Polyalumosiloxangerüsts abhängig sind. Die selektive Stofftrennung, Anwendung in optischen Bereichen oder Katalyse wird bereits in den bekannten Gerüstsilicaten, den beispielsweise den Zeolithen (technische Teco-Silicate) ausgenutzt. Dabei wird die Selektivität anhand der Größe der Hohlräume und Kanäle im Gerüst eingestellt ^[126-131].

Wird *tert*-Butoxyaluminiumdihydrid in Diethylether mit 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan umgesetzt, welches das Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Diphenylsilandiol darstellt, so wird das bicyclische Alumopolysiloxan $\text{Al}_2[(\text{OPh}_2\text{Si})_2\text{O}]_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ gebildet [132].

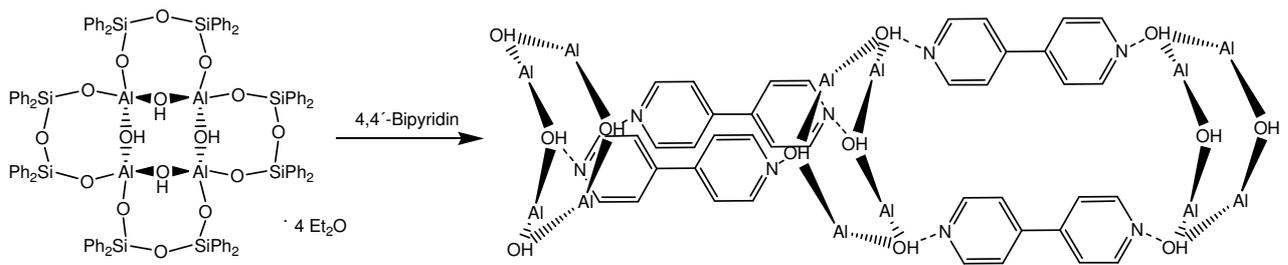


Gleichung 2: Darstellung von $\text{Al}_2[(\text{OPh}_2\text{Si})_2\text{O}]_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [132]

Da die zentrale $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit in $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4$ vier acide Wasserstoffatome besitzt, ist es möglich mit verschiedenen ein- und zweiwertigen Basen weitere Säure-Base-Addukte darzustellen, bei denen die eingesetzten Basen über Wasserstoffbrückenbindungen an das Alumopolysiloxan koordinieren.

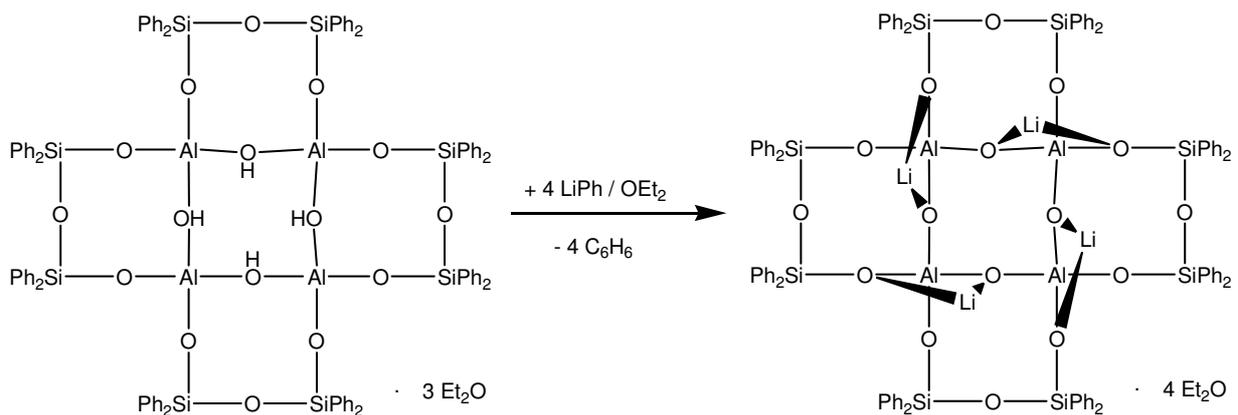
In Abhängigkeit der jeweiligen Basenstärke und Sterik koordinieren zwei bis vier Basenmoleküle ans Alumopolysiloxan [124, 133-135]. Pyridin bildet beispielsweise eine Verbindung in der sich die Ligandmoleküle zwischen zwei Phenylgruppen der Siloxanflügel befinden und somit eine Sandwichartige Konstitution bilden, weswegen insgesamt vier Basenmoleküle am Alumopolysiloxan koordinieren können [135]. Wird Triethylamin verwendet, so verformt sich aufgrund des Platzbedarfs der eingesetzten Base die Struktur des Alumopolysiloxans, sodass zwei Hydroxylgruppen des Alumopolysiloxans koordinativ nicht mehr zugänglich sind [124].

Bei der Verwendung von mehrwertigen Basen ist es weiterhin möglich verschiedene Netzwerke zu bilden, so können durch geeignete Basenauswahl gezielt ein-, zwei- oder dreidimensionale Netzwerke konstruiert werden, bei denen die Alumopolysiloxaneinheiten über die Ligandmoleküle miteinander verbunden werden [136-140].



Gleichung 3: Synthese von $\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 2\text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\}_\infty$ [136-137]

Neben der Bildung diverser Säure-Base-Addukte kann das Alumopolysiloxan auch Reaktionen mit ein- und zweiwertigen Metallatomen eingehen [141-142]. 1998 wurde von M. Veith et al. eine Syntheseroute mit Phenyllithium publiziert in der alle Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Alumopolysiloxans durch Lithiumatome substituiert wurden [135].



Gleichung 4: Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{LiAlO}_2)_4$ [135]

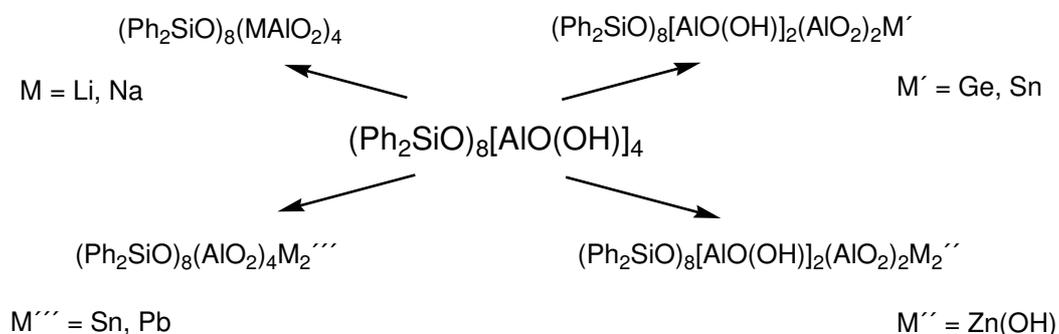
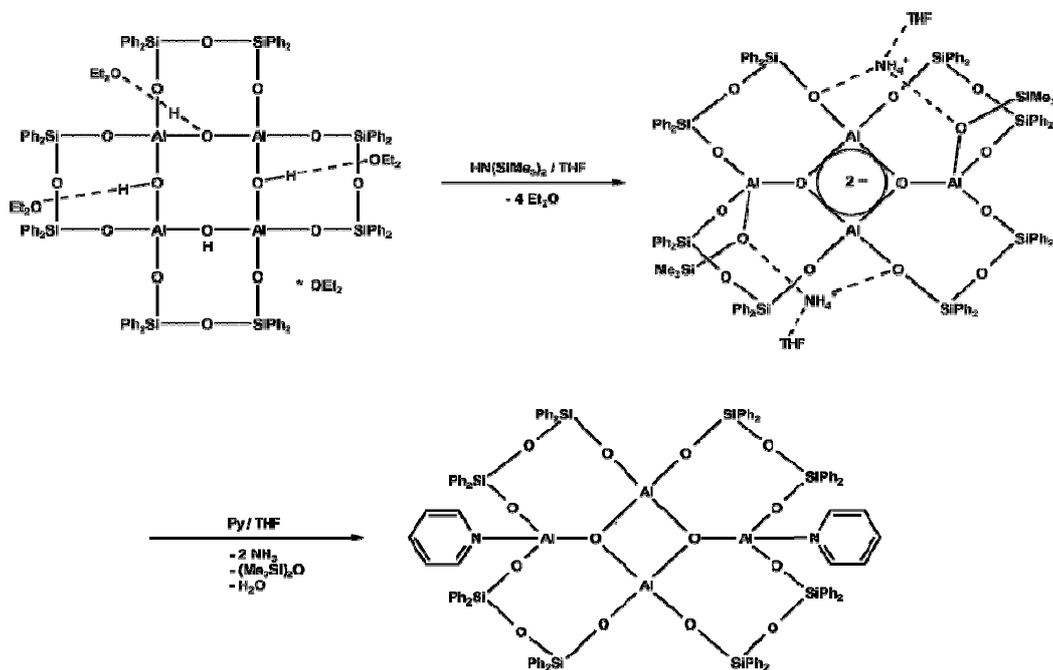


Abbildung 12: Reaktionen von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4$ mit ein- und zweiwertigen Metallen [135, 143-145]

Bei den Reaktionen des Alumopolysiloxans $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ mit Basen können auch Produkte gebildet werden, die sich im strukturellen Aufbau der Gerüststruktur unterscheiden ^[146]. So wird bei der Reaktion von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4$ mit Hexamethyldisilazan und Pyridin in Tetrahydrofuran ein Produkt erhalten, in dem formal zwei Wassermoleküle fehlen. ^[147]

Diese Verbindung weist einen zentrosymmetrischen Al_2O_2 -Ring auf, dessen Sauerstoffatome annähernd trigonal-planar von Aluminiumatomen umgeben sind. Außerdem werden zwei Aluminiumatome dieses Produkts durch Pyridinmoleküle abgesättigt ^[147].



Gleichung 5: Darstellung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ^[147]

3.4. Alkoxyalane und ihre Darstellung

Ein im Arbeitskreis von M. Veith sehr bekanntes Beispiel für Aluminiumalkoxide ist das Bis[*tert*-Butoxy-aluminiumdihydrid] $[H_2AlO^tBu]_2$, welches sich u.a. auch im CVD-Prozess als Precursor bewährt hat. ^[37, 148-151]

Es bildet cyclische Dimere, wodurch ein zentraler Al_2O_2 -Ring resultiert:

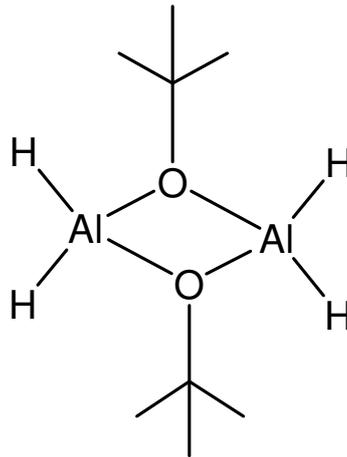


Abbildung 13: *tert*- Butoxyaluminiumdihydrid ^[37]

Die Aluminiumatome weisen eine Oxidationsstufe von +3 auf und sind tetraedrisch koordiniert. Die brückenbildenden Sauerstoffatome befinden sich in einer trigonal planaren Umgebung. Die Dimerenbildung wird durch sterisch anspruchsvolle Reste (*tert*-Butylgruppen) gefördert, Aluminium wird als Lewis-Säure abgesättigt.

Da es sich bei der *tert*-Butoxygruppe um eine relativ große und sterisch anspruchsvolle Gruppe handelt, wird die Polymerisation, wie sie bei kleineren Alkylresten *R* erfolgt, unterbunden.

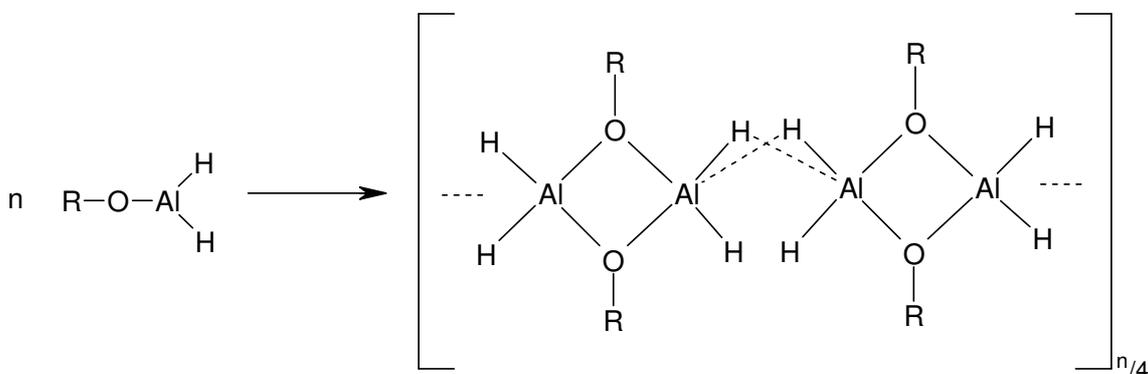
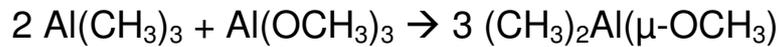


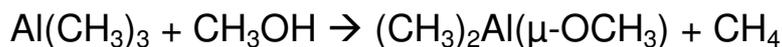
Abbildung 14: mögliche Polymerisation

Ein weiteres Beispiel für Aluminiumalkoxide ist das Dimethyl-*tert*-butoxyaluminium. Das $[\text{Me}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ wurde schon 1966 von T. Mole als Dimer beschrieben. ^[152-153] Die Synthese von Dimethylaluminiumalkoxiden wurden nach bekanten Methoden durchgeführt.

1) durch Ligandenaustausch: ^[154]



2) durch die Solvolyse von Trimethylaluminium. ^[154]



3) unter Salzeliminierung nach folgender Gleichung:



Die Struktur der Dimethylaluminiumalkoxide hängt von der Sterik der Alkoholreste oder von den Liganden ab, die in der Lage sind, die Elektronenlücke an Aluminium zu füllen. ^[154]

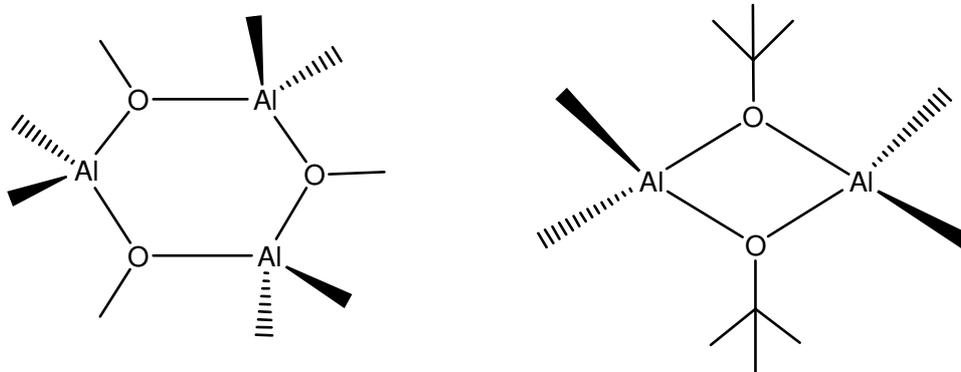


Abbildung 15: Struktur der Dimethylaluminium-alkoxiden
(links Ligand am Sauerstoff Methyl, rechts ^tButyl)

Dimethylaluminiumalkoxide und ihre Derivate verwendet man ebenfalls bei den CVD-Beschichtungsverfahren als Precursoren zur Darstellung dünner Al_2O_3 -Schichten. Der Vorteil eines Single-Source Precursors ist, dass ein stöchiometrisches Mischen der eingesetzten Spezies nicht mehr erforderlich ist, da die zur Bildung des erwünschten Oberflächenmaterials notwendigen Atome bereits im richtigen Verhältnis molekular vorliegen. ^[155]

Monohalogensubstituierte Alkoxyalane der allgemeinen Struktur $[(X)(H)AlOR]_2$ ($R=$ Alkyl, Silyl) sind bisher jedoch sehr wenig untersucht worden. ^[85,156]

Aus früheren Zeiten sind nur wenige Verbindungen bekannt und teils nur unvollständig charakterisiert worden.

Die Verbindungen $[(X)(H)AlOR]_2$ mit ($R=$ Silyl) wurden schon in der Literatur ^[156-158] beschrieben und durch eine Substitutionsreaktion aus $[R_3SiOAlCl_2]_2$ mit $LiAlH_4$ hergestellt:

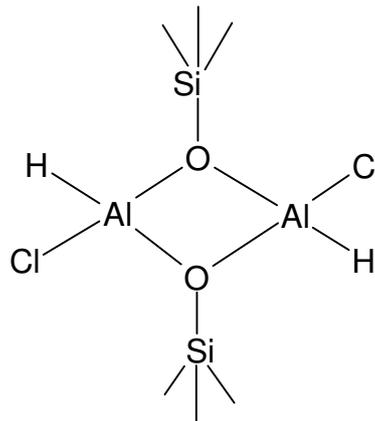


Abbildung 16: Trimethylsilyloxyaluminiumchloridhydrid

Monohalogenhaltige Verbindungen $[(X)(H)AlOR]_2$ ($R=$ Alkyl) wie z. B. Bis[*tert*-butoxy]-aluminiumchlorhydrid] wurden durch eine Austausch oder „Scrambling“-Reaktion ^[85] synthetisiert



oder durch eine Redoxreaktion hergestellt ^[85]:



$[(X)(H)AlO^tBu]_2$ zeigen im Vergleich zu den Dihalogenverbindungen eine höhere thermische Stabilität und eine geringe Lichtempfindlichkeit ^[85].

Aufgrund dessen könnten sich diese monohalogenierten Aluminiumalkoxide als Vorlagemoleküle im CVD-Prozess zur Herstellung von $[AlOCl]_n$ -Schichten bewähren. ^[85] Diese Schichten könnten für weitere Untersuchungen dienen, z.B. als Basis zur Kristallisation der amorphen $[HAIO]$ -Schicht ^[159] in Form einer topochemischen Reaktion oder in der Verwendung und Entwicklung funktioneller Oberflächen.

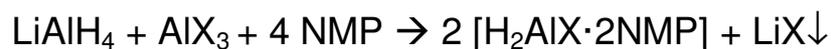
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION (TEIL1)

4.1. Monomere halogenhaltige Alane des Typs [H₂AIX] mit X = Cl, Br und I

4.1.1. Darstellung der Monohalogenalane [H₂AlCl·2NMP] 1, [H₂AlBr·2NMP] 2 und [H₂AlI·2NMP] 3 über Salzeliminierung und Dismutation

Die Monohalogenalanverbindungen 1, 2 und 3 wurden bereits als monomere Bisaddukte durch eine Salzeliminierungsreaktion hergestellt ^[146, 160].

Der Bildung von aminostabilisierten Monohalogenalan [H₂AIX·2NMP] mit X = Cl, Br und I liegt folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



Diese Reaktion lässt sich in drei Schritten darstellen:

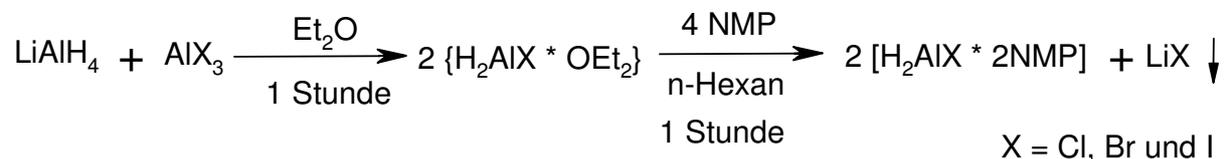
- a) $3 \text{ LiAlH}_4 + \text{AlX}_3 \rightarrow 4 \{ \text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2 \} + 3 \text{ LiX} \downarrow$
- b) $4 \{ \text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2 \} + 2 \text{ AlX}_3 \rightarrow 6 \{ \text{H}_2\text{AlX} \cdot \text{OEt}_2 \}$
- c) $\{ \text{H}_2\text{AlX} \cdot \text{OEt}_2 \} + 2 \text{ NMP} \rightarrow [\text{H}_2\text{AlX} \cdot 2\text{NMP}] + \text{OEt}_2$

Zuerst wird das Aluminiumhydrid AlH₃ ausgehend von Aluminiumtrihalogenid AlX₃ und Lithiumaluminiumhydrid LiAlH₄ in etherischer Lösung synthetisiert. Das Alan wird als Etheraddukt durch die Lösemittelmoleküle stabilisiert, wobei eine weitergehende Polymerisation verhindert wird. Aufgrund der Salzeliminierung LiX verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der gewünschten Zwischenstufe „AlH₃·Et₂O“. Dieses Etherat reagiert weiter mit AlX₃ und führt zum nächsten Zwischenprodukt {H₂AlX·OEt₂} (s. Gl. 6). Die direkte Zugabe von N-Methylpiperidin verdrängt die Ethermoleküle, wobei die Stabilisierung des Alans als monomeres Bisaddukt durch die sterische Ausrichtung des Piperidinrings gesichert wird.

Um die vollständige Abtrennung des Produktes vom Lithiumsalz zu gewährleisten, wird nach Zugabe des Amins das Lösemittel gegen n-Hexan ausgetauscht. Dabei

wird die Löslichkeit des Lithiumhalogenids weiter erniedrigt, so dass die Ausbeute des Produktes sich erheblich verbessert ^[146].

Die detaillierte Abfolge sieht folgendermaßen aus:



Gleichung 6: Synthese von Monohalogenalan mittels Salzeliminierung

Die Monohalogenalane $[\text{H}_2\text{AlX} \cdot 2\text{NMP}]$ wurden als farblose Feststoffe in Ausbeuten von 77-89 % erhalten (**1** 77%, **2** 80% und **3** 89%). Nach der Auskristallisation in n-Hexan bei -17°C wurden die entstandenen farblosen Kristalle jeweils mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR sowie IR charakterisiert.

Die Strukturaufklärungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse haben ergeben, dass die Produkte als monomere Bisaddukte $[\text{H}_2\text{AlX} \cdot 2\text{NMP}]$ vorliegen.

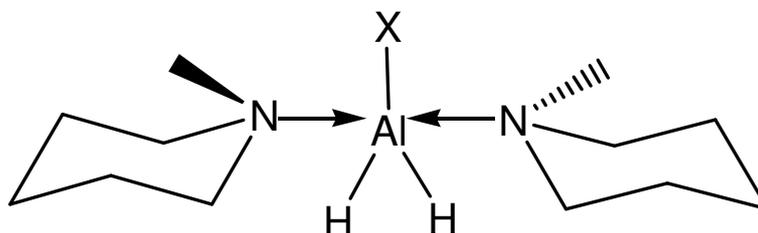
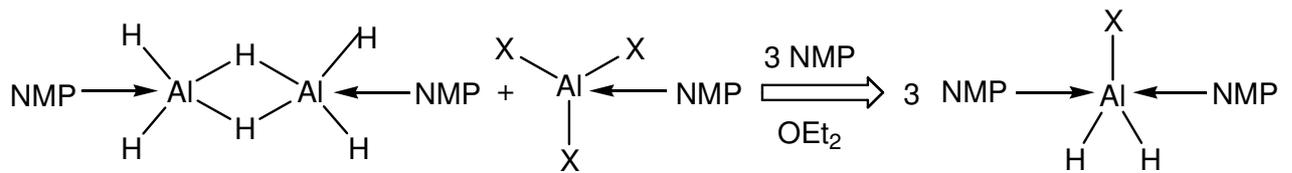


Abbildung 17: Monomeres Bisaddukt von Monohalogenalanen $[\text{H}_2\text{AlX} \cdot 2\text{NMP}]$
mit X = Cl, Br und I

Für Monochloralan **1** und Monobromalan **2** wurde eine neue Syntheseroute gefunden. Dabei wurden in einer Scramblingreaktion $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ **7** mit $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMP}]$ **4** bzw. $[\text{AlBr}_3 \cdot \text{NMP}]$ **5** unter Zugabe von N-Methylpiperidin umgesetzt.



Gleichung 7: Synthese von Verbindungen **1** und **2** (X = Cl bzw. Br)
mittels „Scramblingreaktion“

Diese beiden Ansätze wurden jeweils in Diethylether nach vollständiger Vermischung etwa 6 Stunden bei RT gerührt. Aus dem Chloransatz kristallisieren innerhalb eines Tages und aus dem Bromansatz innerhalb einer Woche bei -17°C die farblosen Kristalle.

Die Verbindungen **1**, **2** und **3** sind reaktiv und feuchtigkeitsempfindlich. Sie sind sowohl in den polaren als auch in unpolaren Lösemitteln löslich, was sich als ein Vorteil für weitere Umsetzungen erweist. Aufgrund seiner Struktur eignet sich das Monochloralalan **1** ganz besonders als ein stabiler Single-Source-Precursor zur Gasphasenabscheidung von Aluminiumschichten (s. Kap. 6).

4.1.2. Charakterisierung der Verbindungen [H₂AlX·2NMP] 1, 2 und 3 mittels NMR- und IR-Spektroskopie

Im Folgenden sollen die ¹H-, ¹³C-, ²⁷Al-NMR und IR-spektroskopischen Ergebnisse der Verbindungen 1, 2 und 3 diskutiert werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum weist ein Triplett bei 2,57-2,52 ppm für Verbindung 1, ein sehr breites Signal bei 2,53 ppm für Verbindung 2 und ein Triplett 2,51-2,46 ppm für Verbindung 3 auf, welches den α-ständigen -CH₂-Gruppen des N-Methylpiperidin zuzuordnen ist. Die CH₃-Gruppe am Stickstoff zeigt ein scharfes Singulett bei 2,23 ppm für Chlor- 1, bei 2,23 ppm für Brom- 2 und bei 2,20 ppm für Jodderivat 3, welches der Methylgruppe des NMP entspricht. Bei 1,43-1,32 ppm (für 1), bei 1,40-1,35 ppm (für 2) und 1,39- 1,29 ppm (für 3) erscheint noch ein breites Signal, das den β-ständigen -CH₂-Gruppen des N-Methylpiperidin zugeordnet werden kann. Ein weiteres Multiplett bei 1,23-1,16 ppm (Chlorverbindung 1), bei 1,20- 1,16 ppm (Bromverbindung 2) und bei 1,20-1,11 ppm (Jodverbindung 3) deutet auf die -CH₂-Gruppe hin, die in γ-Position zum Stickstoffatom steht.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der monomeren Verbindungen [H₂AlCl·2NMP] 1 [H₂AlBr·2NMP] 2 und [H₂AlI·2NMP] 3 sind jeweils vier Signale zu beobachten.

Das ¹³C-NMR zeigt die Signale bei 54,16 ppm (für Chlorderivat 1), bei 54,03 ppm (für Bromderivat 2) und bei 53,83 ppm (für Iodderivat 3) der α-ständigen -CH₂-Gruppen; bei 42,92 ppm (für Monochloralan 1), bei 42,95 ppm (für Monobromalan 2) und bei 42,60 ppm (für Monojodalan 3) der Methylgruppe; bei 23,63 ppm (für 1), bei 23,03 ppm (für 2) und bei 22,62 ppm (für 3) der β-ständigen -CH₂-Gruppen; und bei 22,09 ppm (für Chlorverbindung 1), bei 22,10 ppm (für Bromverbindung 2) und bei 21,32 ppm (für Chlorverbindung 3) der γ-ständigen -CH₂-Gruppe des NMP.

Im ²⁷Al-NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 121,16 ppm für das Aluminiumatom für [H₂AlCl·2NMP] 1, bei 126 ppm für [H₂AlBr·2NMP] 2 und bei 131,48 ppm für [H₂AlI·2NMP] 3.

Im IR-Spektrum findet man eine Bande die Al-H-Valenzschwingung bei 1770,15 cm⁻¹ in [H₂AlCl·2NMP] 1 und bei 1775,18 cm⁻¹ in [H₂AlBr·2NMP] 2.

4.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur der Monohalogenalanen [H₂AlX·2NMP] 1, 2 und 3 mit X = Cl, Br und I

a) Die Strukturbestimmung von [H₂AlCl·2NMP] 1,
[H₂AlBr·2NMP] 2 und [H₂AlI·2NMP] 3

Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von 1 und 2 wurden aus der n-Hexanlösung nach dem Evaporieren des Lösemittels erhalten. Durch Abkühlen auf -17°C einer konzentrierten n-Hexan-Lösung der Verbindung 3 konnten Einkristalle isoliert werden.

Die geeigneten Kristalle wurden bei 200 K (Kühlung im Stickstoffstrom) einer Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

Die Strukturaufklärung erfolgt mit direkten Methoden. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome werden durch Differenzfouriersynthesen bestimmt. Nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren werden die Wasserstoffatome durch Differenzfouriersynthesen bestimmt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für die Verbindungen [H₂AlCl·2NMP] 1 und [H₂AlBr·2NMP] 2 die Raumgruppe Pbcn im orthorhombischen Kristallsystem und für [H₂AlI·2NMP] 3 die Raumgruppe P2₁/n im monoklinen Kristallsystem. Die Verfeinerung führt für die Strukturmodelle 1, 2 und 3 zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von R1= 0,0299 für 1, R1= 0,0232 für 2 und R1= 0,0288 für 3.

Anhand der Gitterkonstanten zeigt sich, dass die Verbindungen Monochloralan 1 und Monobromalan 2 isostrukturell sind.

Die Daten zu den Kristallen und zur Strukturbestimmungen von 1, 2 und 3 sind aus Tabellen 1-3 ersichtlich.

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1

Identifizierungscode	sh2623
Summenformel	C12 H28 Al Cl N2
Molmasse	262.79
Messtemperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pbcn
Gitterkonstanten	a = 12.0452(12) Å b = 12.6545(12) Å c = 9.8399(9) Å
Zellvolumen	1499.9(2) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1.164 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.294 mm ⁻¹
F(000)	576
Kristallgröße	0.48 x 0.3 x 0.22 mm ³
Gemessener θ -Bereich	3.12 bis 44.66°
hkl- Indexbereich	-19<=h<=23, -24<=k<=22, -19<=l<=17
Anzahl gemessener Reflexe	24735
Symmetrieunabhängige Reflexe	5603 [R(int) = 0.0291]
Datenvollständigkeit (bis $\theta = 44.66^\circ$)	92.0 %
Absorptionskorrektur	None
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	5603 / 0 / 130
Güte des Fit auf F ²	1.050
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0817
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0941
Restelektronendichte	0.381 und -0.371 e.Å ⁻³

Tabelle 2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2

Identifizierungscode	sh2629
Summenformel	C12 H28 Al Br N2
Molmasse	307.25
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pbcn
Gitterkonstanten	a = 12.0658(4) Å b = 13.1870(5) Å c = 9.7191(4) Å
Zellvolumen	1546.42(10) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten	4
Röntgenographische Dichte	1.320 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.696 mm ⁻¹
F(000)	648

Kristallgröße	0.78 x 0.41 x 0.29 mm ³
Gemessener θ -Bereich	2.29 to 36.54°
hkl- Indexbereich	-20<=h<=13, -20<=k<=22, -16<=l<=16
Anzahl gemessener Reflexe	19275
Symmetrieunabhängige Reflexe	3789 [R (int) = 0.0294]
Datenvollständigkeit (bis θ = 36.54°)	99.5 %
Absorptionskorrektur	multiscan
Max. und min. Transmission	0.5065 und 0.2276
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen / Parameter	3789 / 0 / 130
Güte des Fit auf F ²	1.011
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0572
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0640
Restelektronendichte	0.588 and -0.346 e.Å ⁻³

Tabelle 3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3

Identifizierungscode	sh2642	
Summenformel	C12 H28 Al I N2	
Molmasse	354.24	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Gitterkonstanten	a = 10.7242(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 34.2055(10) Å	$\beta = 97.819(2)^\circ$
	c = 13.4781(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4898.2(3) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	12	
Röntgenographische Dichte	1.441 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.998 mm ⁻¹	
F(000)	2160	
Kristallgröße	0.52 x 0.33 x 0.28 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	1.19 to 30.48°	
hkl- Indexbereich	-15<=h<=15, -48<=k<=48, -19<=l<=19	
Anzahl gemessener Reflexe	95255	
Symmetrieunabhängige Reflexe	14908 [R (int) = 0.0316]	
Datenvollständigkeit (bis θ = 30.48°)	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.6047 and 0.4231	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	14908 / 0 / 463	
Güte des Fit auf F ²	1.122	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0615	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0648	
Restelektronendichte	1.552 and -0.838 e.Å ⁻³	

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ 1, $[\text{H}_2\text{AlBr}\cdot 2\text{NMP}]$ 2 und $[\text{H}_2\text{AlI}\cdot 2\text{NMP}]$ 3

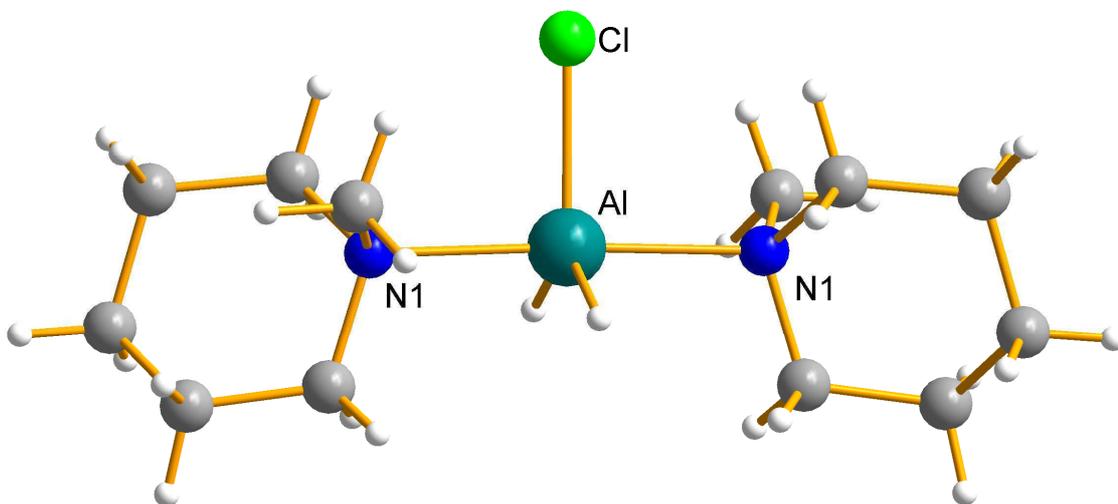


Abbildung 18: Molekülstruktur von Monochloraluran $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ 1

Das Lewis-Säure-Base-Addukt 1 existiert im Festkörper als Monomer. Die Molekülstruktur weist die kristallographische Punktsymmetrie $C_2(2)$ auf.

Das Aluminiumatom wird von zwei Aminliganden koordiniert, so dass das Aluminiumzentrum trigonalbipyramidal von seinen Resten umgeben ist. Dabei nehmen die Basen wegen ihrer Größe erwartungsgemäß die axialen Positionen ein. Das Chloratom sowie die hydridischen Wasserstoffe sind in äquatorialer Position trigonal planar angeordnet.

Nach Gutmanns Regeln über die Variation von Bindungslängen sollte die Adduktbildung stets eine Verlängerung der Bindung sowohl zum Donor- als auch zum Akzeptor bewirken ^[161]. Im Vergleich zum monomeren im Festkörper vorliegenden Tetramethylpiperidin-Monochloraluran $[\text{tmpH}\cdot\text{AlH}_2\text{Cl}]$ mit einem Al-Cl- Abstand von $2,154(2)\text{Å}$ ^[117] wird bei der NMP-Adduktbildung in $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ 1 die Al-Cl- Bindungslänge auf $2,2221(3)\text{Å}$ erhöht. Der gefundene koordinative $\text{N}\rightarrow\text{Al-}$ Abstand von $2,1618(4)\text{Å}$ ist länger im Vergleich zu den Bindungslängen in anderen Tetramethylpiperidinalan-Addukten, wie z.B. $\text{tmpH}\cdot\text{AlH}_2\text{Cl}$ mit einem Al-N- Abstand von $2,019(3)\text{Å}$ oder mit $\text{tmpH}\cdot\text{AlCl}_3$ ^[117] mit einer Al-N- Bindungslänge von $2,014(2)\text{Å}$.

Der $\angle Cl-Al-H$ Winkel ist kleiner als $\angle H-Al-H$, da durch die kurzen Abstände und die Abstoßung der H-Atome eine Winkelaufweichung erfolgen muss.

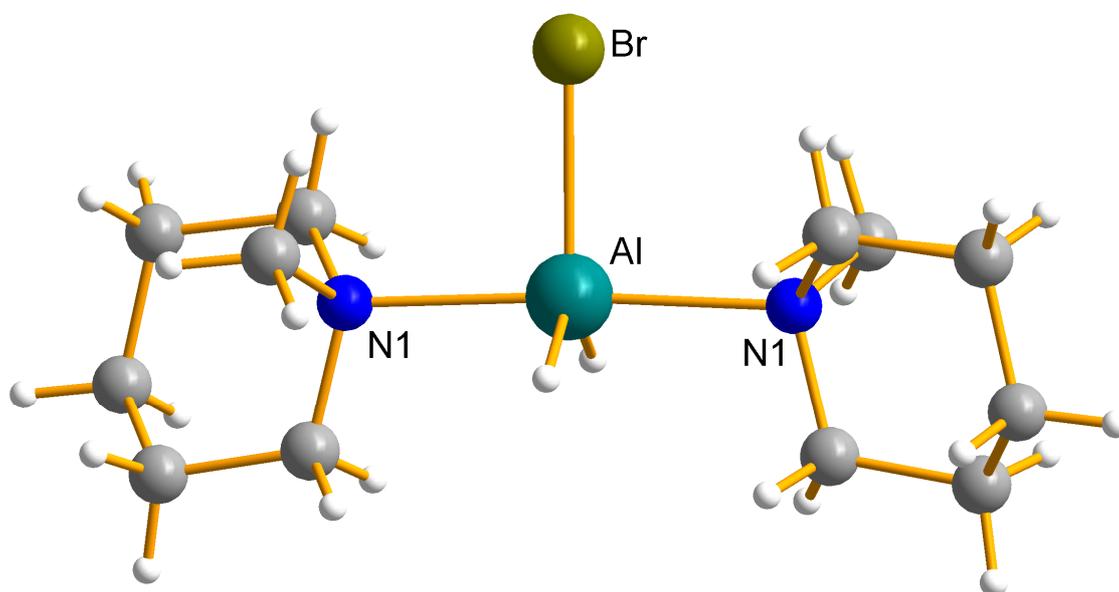


Abbildung 19: Molekülstruktur von Monobromalan $[H_2AlBr \cdot 2NMP]$ **2**

Das Strukturprinzip des Monobromalans $[H_2AlBr \cdot 2NMP]$ **2** ist analog zur oben genannten Verbindung Monochloralan $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ **1**. Wie aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse folgt, kristallisiert **2** in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist damit isotyp zur Struktur **1**.

Das Aluminiumatom weist eine fünffache Koordination in Form einer verzerrten trigonalen Bipyramide auf. Die beiden N-Methylpiperidinreste stehen gestaffelt zueinander und das Bromatom ist senkrecht zur $N-Al-N$ - Bindungslinie gebunden.

Der Winkel $\angle Br-Al-N$ hat sich auch auf $91,95(2)^\circ$ vergrößert ($\angle Cl-Al-N = 91,36(1)^\circ$).

Da sowohl die Aminliganden, als auch das Bromatom einen großen Raumbedarf besitzen, stoßen sie sich gegenseitig ab, was zur Vergrößerung des Winkels zwischen ihnen führt.

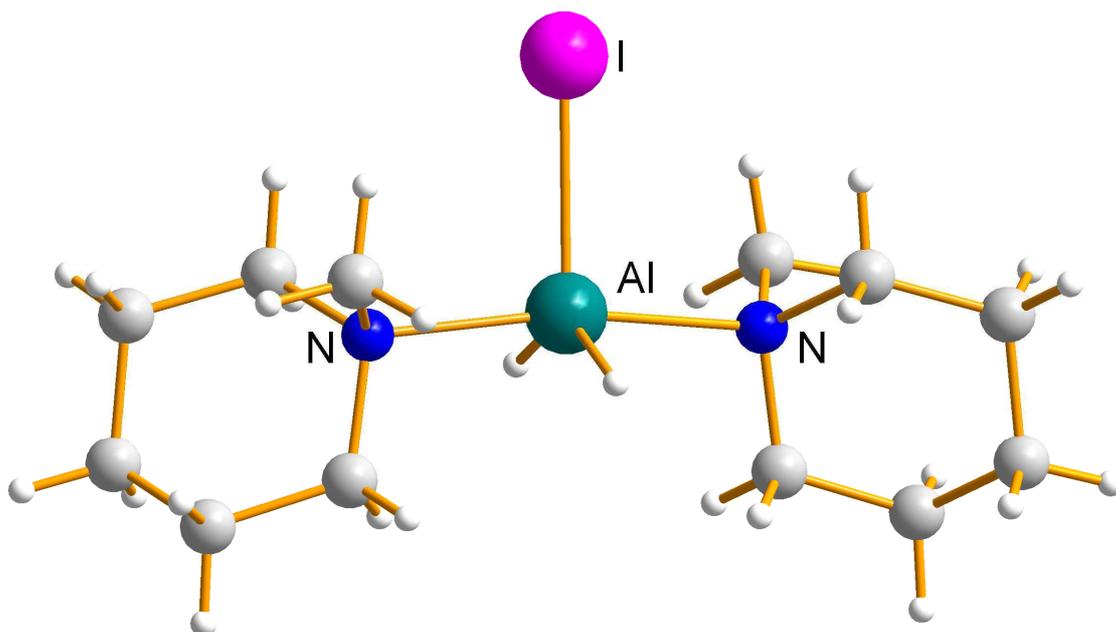


Abbildung 20: Molekülstruktur von Monoiodalan $[H_2AlI \cdot 2NMP]$ **3**

Im Gegensatz zu den obigen monomeren Verbindungen $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ **1** und $[H_2AlBr \cdot 2NMP]$ **2** kristallisiert $[H_2AlI \cdot 2NMP]$ **3** in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ mit 12 Formeleinheiten pro Elementarzelle und dementsprechend 3-fach größerem Zellvolumen.

Wie erwartet führt die Größe des Iodatoms in **3** im Vergleich zu den Halogenatomen in **1** und **2** zur Vergrößerung der Winkel von $91,36(1)^\circ$ (Monochloralan) und $91,95(2)^\circ$ (Monobromalan) auf $94,885(5)^\circ$ (*Mittelwert*) hier zwischen $\angle I-Al-N$. Die Raumbeanspruchung des Iodatoms führt hier zu einer sehr deutlichen Auslenkung der Amine aus der orthogonalen Position.

Der in diesen Molekülen **1-3** größte *Al-Hal*-Abstand ($Al-I$ $2,6257(6)\text{\AA}$) lässt sich durch den Einfluss des voluminösen Iodatoms am Aluminium erklären. Da die Wasserstofflagen hier in Nachbarschaft zum Iod durch die Röntgenbeugung nur extrem fehlerbehaftet bestimmt werden können, sollen sie hier nicht weiter diskutiert werden.

Die unerwartet große Elementarzelle mit drei Molekülen in der asymmetrischen Einheit ergibt sich aus Stapeleffekten, wie ein Blick entlang der *b*-Achse zeigt. (s. Abb. 21).

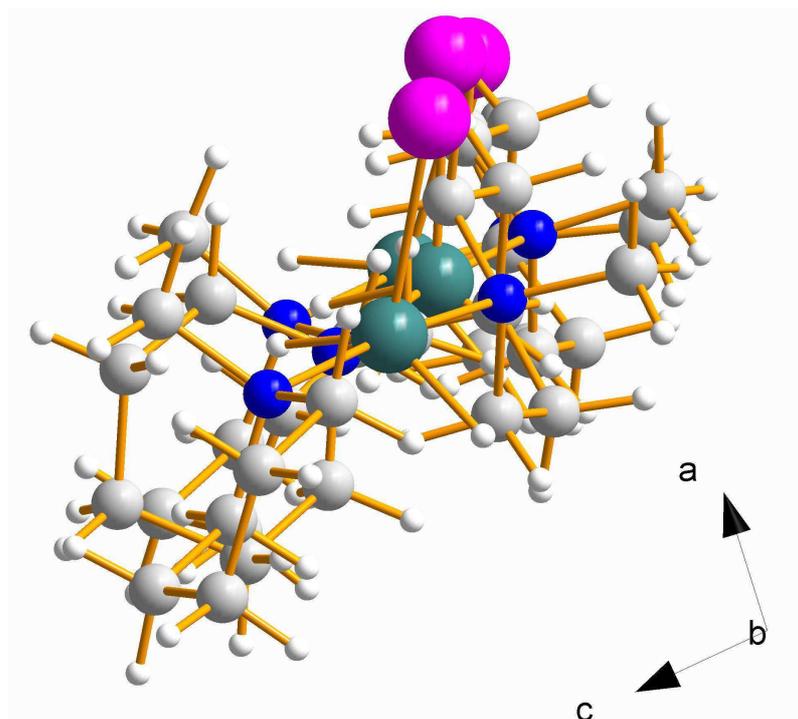


Abbildung 21: drei Moleküle von Verbindung **3** entlang der *b*- Achse

Die intermolekularen Abstände zwischen benachbarten Iodatomen betragen für *I*(1)–*I*(2) 11,65 Å und für *I*(2)–*I*(3) 11,28 Å.

Bindungslänge[Å]/ Bindungswinkel[°]	[H ₂ AlCl·2NMP] 1	[H ₂ AlBr·2NMP] 2	[H ₂ AlI·2NMP] 3
<i>Al-Hal</i>	2,2221(3)	2,3853(4)	2,6257(6)
<i>Al-N</i>	2,1618(4)	2,1646(7)	2,171(2)
∠ <i>Hal-Al-N</i>	91,36(1)	91,95(2)	95,33(5)/94,44(5)
∠ <i>N-Al-N</i>	177,27(2)	176,10(4)	169,99(7)

Tabelle 4: Vgl. der wichtigen Bindungsabständen und- winkeln

Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ergeben sich für die jeweils größeren Halogenatome erwartungsgemäß auch eine Zunahme der *Al-Hal*-Bindungslänge und eine zunehmende Abweichung aus der idealen trigonalbipyramidalen Koordination des jeweiligen Aluminiumzentrums. Die im Vergleich zu den übrigen *Al-Hal*-Bindungen deutlich kleinere *Al-Cl*-Bindungslänge lässt sich auch durch die höhere Elektronegativität von Chlor erklären.

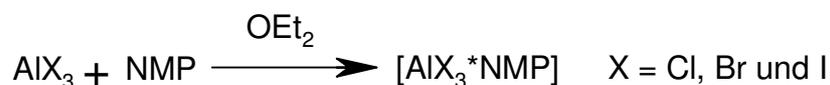
4.2. Aluminiumverbindungen des Typs [AlH₃] und [AlX₃] mit X= Cl, Br und I

4.2.1. Aluminiumtrihalogenid [AlX₃·NMP] 4, 5 und 6

4.2.1.1. Darstellung der Aluminiumtrihalogenidaddukte [AlCl₃·NMP] 4, [AlBr₃·NMP] 5 und [AlI₃·NMP] 6

Die entsprechenden Aluminiumtrihalogenidverbindungen 4, 5 und 6 lassen sich durch eine klassische Lewis-Säure-Base-Koordinationsreaktion aus AlX₃ (X = Cl, Br und I) und N-Methylpiperidin herstellen. Hierbei stellt das zentrale Aluminiumatom eine Lewis-Säure dar und das Stickstoffatom, welches ein freies Elektronenpaar zur Bindungsbildung zur Verfügung stellen kann, ist eine Lewis-Base. Die zwischen AlX₃ und NMP entstehende Bindung ist eine koordinative Bindung.

Der Bildung der monomeren Aluminiumtrihalogenide als Mono-NMP-Addukte liegt folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



Gleichung 8: Synthese der Verbindungen [AlX₃·NMP] 4, 5 und 6

Aufgrund der stark exothermen Reaktionen wurden die Aluminiumtrihalogenide unter Stickstoff-Kühlung in Diethylether vorgelegt. Die äquivalenten Mengen der Base wurden langsam bei RT hinzugegeben. Nach der vollständigen Vermischung wurde die Reaktion etwa 5 Stunden gerührt. Nach dem Evaporieren des Lösemittels unter reduziertem Druck wurden die Aminaddukte in quantitativer Ausbeute erhalten. Die entstandenen Produkte wurden im Falle der Verbindung 4 als farblose, 5 als gelbliche und 6 als dunkelbraune Feststoffe synthetisiert.

Obwohl versucht wurde, die Stöchiometrie der Umsetzungen der Lewis Säure und Base von 1:1 auf 1:2 und 1:3 zu erweitern, konnten ausschließlich monomere Mono-NMP-Amin-Addukte synthetisiert werden. Dies ist dem sterischen Anspruch der Halogenreste zuzuschreiben.

Die Strukturaufklärungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse haben ergeben, dass die Produkte als monomere Mono-Amin-Addukte $[AlX_3 \cdot NMP]$ mit $X = Cl, Br$ und I **4**, **5** und **6** vorliegen:

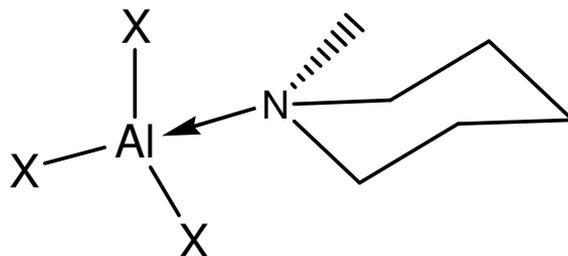


Abbildung 22: Aluminiumtrihalogeniden $[AlX_3 \cdot NMP]$ **4**, **5** und **6**

4.2.1.2. Charakterisierung der Verbindungen $[AlCl_3 \cdot NMP]$ **4**, $[AlBr_3 \cdot NMP]$ **5** und $[AlI_3 \cdot NMP]$ **6** mittels NMR- Spektroskopie

Im 1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **4**, **5** und **6** wurde jeweils bei der chemischen Verschiebung im Bereich von 2,60 bis 2,48 ppm (2,59-2,56 von **4**, 2,56-2,48 von **5** und 1,60-2,57 von **6**) gegenüber C_6D_6 ein Triplett beobachtet, welches den α -ständigen CH_2 -Gruppen des N-Methylpiperidin entspricht. Bei 2,09 ppm, 1,99 ppm bzw. 2,00 ppm weisen die Spektren ein Singulett auf, dies ist der CH_3 -Gruppe des NMP zuzuordnen. Das Multiplett bei 1,56-1,51 von $[AlCl_3 \cdot NMP]$ **4** bzw. 1,82-1,38 ppm von $[AlBr_3 \cdot NMP]$ **5** gehört zu den β -ständigen $-CH_2-$ Gruppen. Ein weiteres Multiplett bei etwa 1,25 - 0,71 ppm deutet auf die $-CH_2-$ Gruppe der jeweiligen $[AlX_3 \cdot NMP]$ hin, die in γ -Position zum Stickstoffatom steht.

Die chemischen Verschiebungen der Signale im ^{27}Al -NMR liegen bei 102,05 ppm für das Chlorderivat, bei 104,83 ppm für das Bromderivat und bei 61,93 ppm für das Iodderivat.

4.2.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur der Verbindungen [AlX₃·NMP] 4, 5 und 6 mit X = Cl, Br und I

a) Die Strukturbestimmung von [AlCl₃·NMP] 4, [AlCl₃·NMP] 5
und [AlI₃·NMP] 6

Die monomeren Verbindungen 4, 5 und 6 wurden als Mono-Amino-Addukte auskristallisiert.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten kristallisieren Aluminiumtrichlorid [AlCl₃·NMP] 4 und Aluminiumtribromid [AlBr₃·NMP] 5 im orthorhombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe Cmc2₁(36) und für das Jodderivat [AlI₃·NMP] 6 resultiert das monokline Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/n(14).

Chlor- 4, Brom- 5 und Jodderivate 6 kristallisieren mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturaufklärung erfolgte mit direkten Methoden.

Alle Atome, außer den Wasserstoffatomen, wurden anisotrop verfeinert.

Die Tabellen 5-7 beinhalten die Ergebnisse der Strukturanalyse.

Tabelle 5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 4

Identifizierungscode	sh2864	
Summenformel	C6 H13 Al Cl3 N	
Molmasse	232.50	
Messtemperatur	132(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	Cmc2(1)	
Gitterkonstanten	a = 10.2877(6) Å	α = 90°
	b = 8.4417(6) Å	β = 90°
	c = 12.3844(7) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1075.53(12) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Röntgenographische Dichte	1.436 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.878 mm ⁻¹	
F(000)	480	
Kristallgröße	0.52 x 0.41 x 0.28 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	3.12 to 38.26°	
hkl- Indexbereich	-17<=h<=17, -14<=k<=14, -20<=l<=21	
Anzahl gemessener Reflexe	20357	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3053 [R(int) = 0.0617]	
Datenvollständigkeit (bis θ=38.26°)	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. and min. Transmission	0.7887 and 0.6558	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen/ Parameter	3053 / 1 / 81	
Güte des Fit auf F ²	1.104	
Endgültige R-Werte [I>2sigma (I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0903	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0928	
Absolute structure parameter	0.00(6)	
Restelektronendichte	0.705 and -0.311 e.Å ⁻³	

Tabelle 6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5

Identifizierungscode	sh3035	
Summenformel	C6 H13 Al Br3 N	
Molmasse	365.88	
Messtemperatur	213(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	Cmc2(1)	
Gitterkonstanten	a = 10.718(2) Å	α = 90°
	b = 8.5763(17) Å	β = 90°
	c = 12.967(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1191.9(4) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Röntgenographische Dichte	2.039 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	10.177 mm ⁻¹	
F(000)	696	

Kristallgröße	0.56 x 0.45 x 0.25 mm ³
Gemessener θ –Bereich	3.04 to 28.04°
hkl- Indexbereich	-14<=h<=14, -8<=k<=11, -15<=l<=17
Anzahl gemessener Reflexe	3252
Symmetrieunabhängige Reflexe	1324 [R(int) = 0.0980]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=28.04^\circ$)	97.4 %
Absorptionskorrektur	Numerical
Max. and min. Transmission	0.1852 and 0.0697
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Einschränkungen/ Parameter	1324 / 1 / 59
Güte des Fit auf F ²	0.954
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1265
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0736, wR2 = 0.1377
Absolute structure parameter	0.00(4)
Restelektronendichte	0.684 and -1.214 e.Å ⁻³

Tabelle 7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 6

Identifizierungscode	sh3003a	
Summenformel	C6 H13 Al I3 N	
Molmasse	506.85	
Messtemperatur	152(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Gitterkonstanten	a = 8.760(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.521(5) Å	$\beta = 94.50(3)^\circ$
	c = 13.407(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1348.9(7) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Röntgenographische Dichte	2.496 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.973 mm ⁻¹	
F(000)	912	
Kristallgröße	0.48 x 0.39 x 0.18 mm ³	
Gemessener θ –Bereich	2.68 to 28.17°	
hkl- Indexbereich	-11<=h<=11, -15<=k<=15, -17<=l<=17	
Anzahl gemessener Reflexe	12389	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3184 [R(int) = 0.0914]	
Datenvollständigkeit (bis $\theta=28.17^\circ$)	96.0 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. and min. Transmission	0.3733 and 0.1360	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen/ Parameter	3184 / 0 / 101	
Güte des Fit auf F ²	1.080	
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0779	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0809	
Restelektronendichte	1.398 and -1.615 e.Å ⁻³	

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von
[AlCl₃·NMP] 4, [AlCl₃·NMP] 5 und [AlI₃·NMP] 6

Die Trihalogenidaluminium Verbindungen [AlCl₃·NMP] 4, [AlBr₃·NMP] 5 und [AlI₃·NMP] 6 kristallisieren als monomere Moleküle. Das zentrale Aluminium ist in diesen drei Molekülen 4, 5 und 6 verzerrt tetraedrisch durch die drei Halogenatome und ein Stickstoffatom der Amingruppe koordiniert.

Die Verbindungen [AlCl₃·NMP] 4 und [AlBr₃·NMP] 5 weisen jeweils eine Spiegelebene auf, die durch ein Halogenatom, das Aluminium- und Stickstoffatom, das Kohlenstoffatom der Methylgruppe und das γ -ständigen Kohlenstoffatom des NMP-Moleküls verläuft.

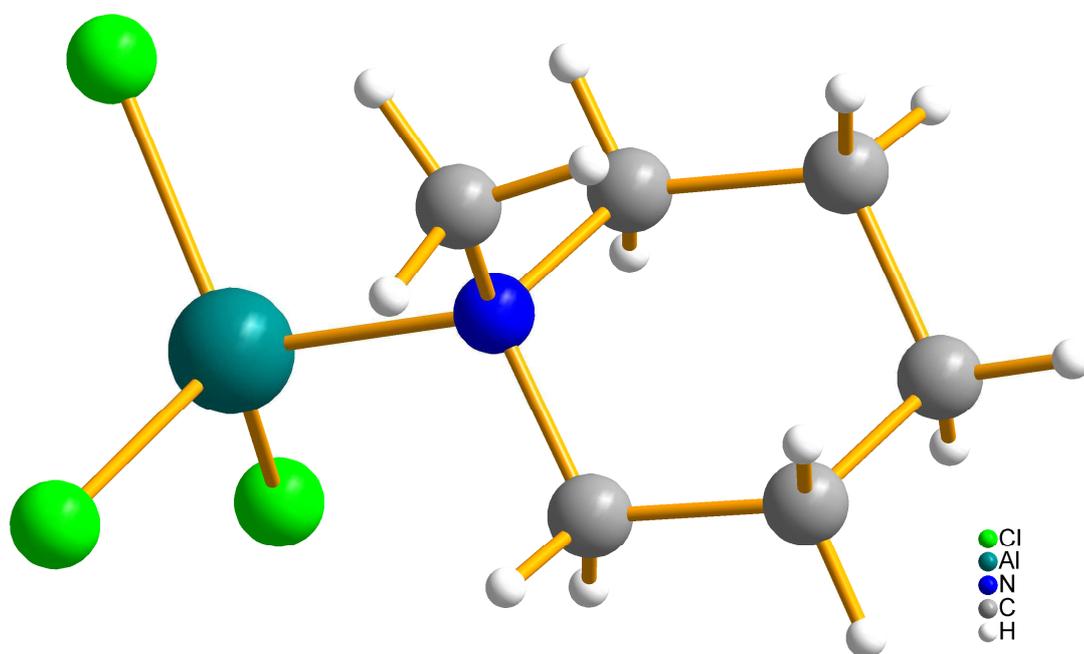


Abbildung 23: Molekülstruktur von Aluminiumtrichlorid [AlCl₃·NMP]₂ 4

Die *Al-Hal*-Bindungslängen der Molekülstrukturen 4, 5 und 6 bestätigen sowohl das VSEPR- Konzept als auch das Konzept der Elektronegativität.

Da der Atomradius der Halogenatome vom Chlor zum Iod hin zunimmt, ist die *Al-Hal*-Bindung in der Verbindung 4 kürzer als die in den Verbindungen 5 und 6. Die *Al-Br*-Abstände betragen im Mittel 2,2516(3)Å, sie sind kürzer als die *Al-I*- Abstände in der Verbindung 6 mit 2,5176(2)Å und länger als der *Al-Cl*-Abstand in der Verbindung 4

mit 2,1211(6)Å. Dies ist ebenfalls der Elektronegativität der Halogenatome zuzuschreiben.

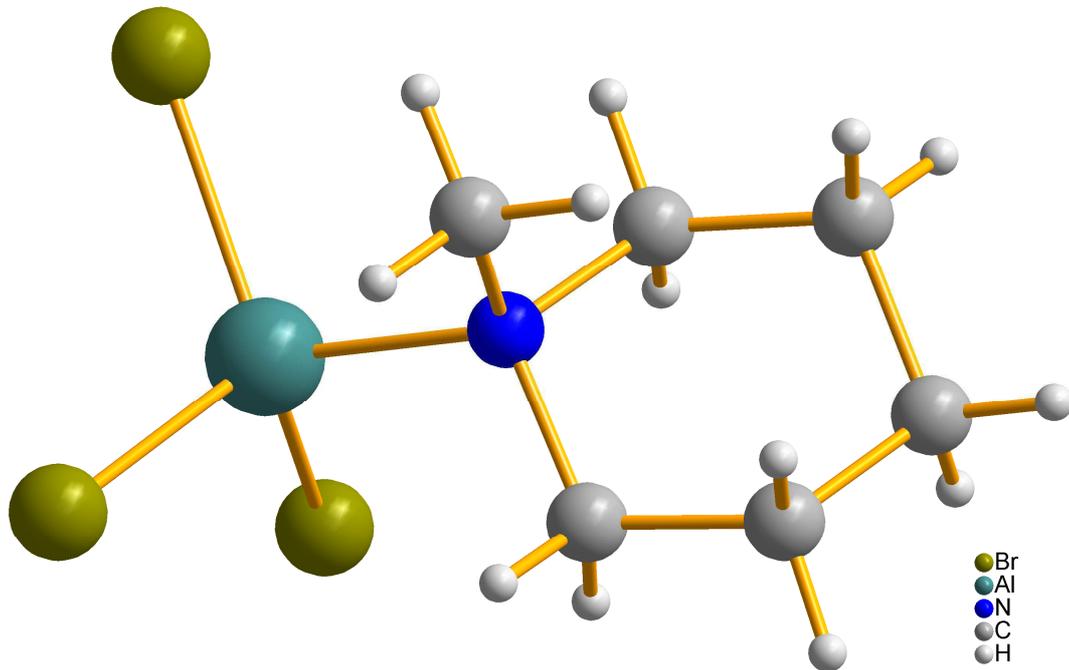


Abbildung 24: Molekülstruktur von Aluminiumtribromid [AlBr₃·NMP]₂ 5

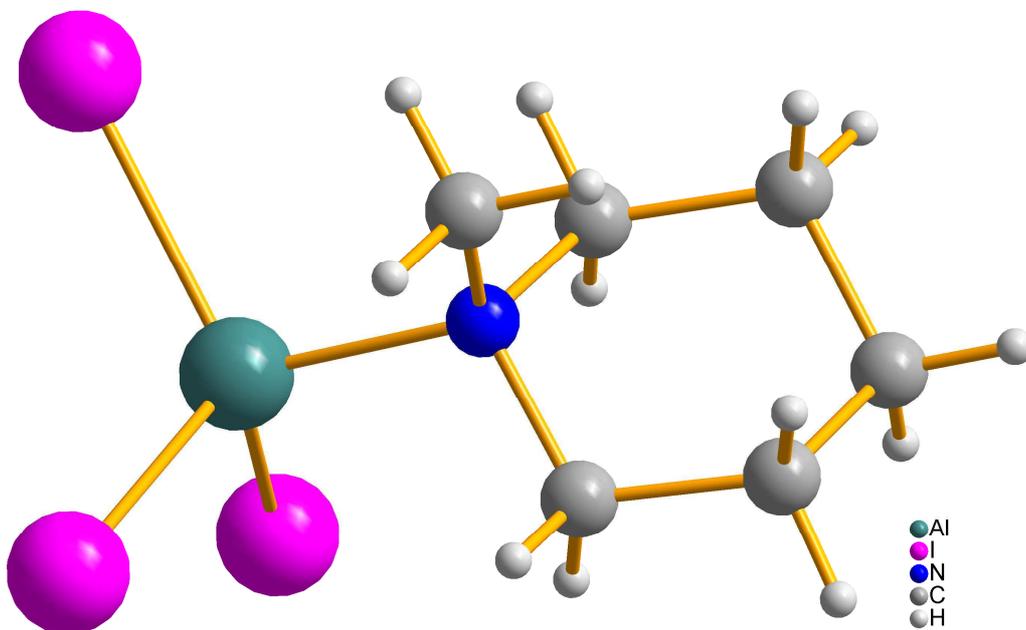


Abbildung 25: Molekülstruktur von Aluminiumtriiodid [AlI₃·NMP]₂ 6

Die *Al-N*- Abstände in den Verbindungen **4**, **5** und **6** liegen zwischen 1,94(1)Å und 1,990(3)Å, wobei die Verbindung **6** die längste *Al-N*- Bindung in dieser homologen Reihe aufweist, was auch üblichen Werten für Aminaddukte von Aluminiumhalogeniden entspricht (s. Tab. 8).

Chlor und Brom haben auf Grund ihrer höheren Elektronegativität einen stärkeren negativen induktiven Effekt als Wasserstoff, und bilden eine starke Bindung zum Aluminium. Im Vergleich zu den Mono- **1**, **2** und **3** und Dihalogenalanen **8**, **9** und **10**, in denen das Aluminium pentakoordiniert ist, sind die Bindungsabstände hier natürlich kürzer.

Die Winkelsumme am Aluminiumatom beträgt bezogen auf die Halogenatome für Chlor 336,22(2)°, für Brom 335,6(2)° und für Iod 333,83(4)°.

In der folgenden Tabelle 8 sind ausgewählte Bindungslängen und -Winkel von **4**, **5** und **6** denen von drei vergleichbaren Verbindungen $AlX_3 \cdot tmpH$ mit $X = Cl, Br$ und I ^[117] gegenübergestellt.

Bindungs- länge[Å] und -winkel[°]	[AlCl ₃ ·NMP] 4	[AlBr ₃ ·NMP] 5	[AlI ₃ ·NMP] 6	[AlCl ₃ ·tmpH] [117]	[AlBr ₃ ·tmpH] [117]	[AlI ₃ ·tmpH] [117]
<i>Al-Hal Mittelwert</i>	2,1211(6)	2,2516(3)	2,5176(2)	2,1313(1)	2,2877(2)	2,5357(3)
<i>Al-N</i>	1,955(1)	1,94(1)	1,990(3)	2,014(2)	2,009(5)	2,038(9)
<i>∠Hal-Al-Hal Mittelwert</i>	112,073(3)	111,867(2)	111,276(5)	108,3167(5)	107,39(7)	106,667(1)

Tabelle 8: vgl. der Bindungslängen und Winkel

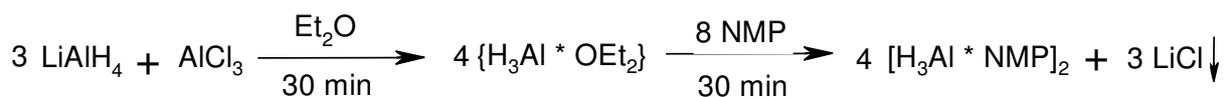
Wie aus der Tabelle ersichtlich unterscheiden sich die entsprechenden Bindungslängen und Winkel in den jeweiligen Aluminiumhalogenverbindungen nur in geringem Ausmaß voneinander.

4.2.2. Aluminiumhydrid $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ 7

4.2.2.1. Darstellung der Verbindung $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ 7 über Salzeliminierung

Weiterhin wurde in dieser Arbeit ein Aluminiumhydrid als NMP- Addukt isoliert. Das äußerst reaktive Produkt $[\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMP}]_2$ 7 entsteht in der Salzeliminierungsreaktion zwischen LiAlH_4 und AlCl_3 . Diese Verbindung wurde als Edukt für die Scrambling-Reaktion bei den oben beschriebenen Synthesen der Verbindungen 1 und 2 verwendet (s. Kapitel 4.1.1.).

Die Synthese wurde erst in Diethylether bei RT durchgeführt, danach wurde das gebildete Etherat $\{\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2\}$ mit der stärkeren Base NMP unter Kühlung umgesetzt, welche den OEt_2 -Ligand verdrängt und zum gewünschten NMP- Addukt $[\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMP}]_2$ 7 führt.



Gleichung 9: Synthese von $[\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMP}]_2$ 7 mittels Salzeliminierung

Nach Aufarbeitung kristallisiert das Alan als farbloser Feststoff bei -17°C aus Diethylether mit 95%-igen Ausbeute.

Die Röntgenstrukturanalyse hat ergeben, dass das Produkt $[\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMP}]_2$ 7 in einer dimeren Form vorliegt. Die Kristalle sind extrem luftempfindlich und schmelzen bei RT.

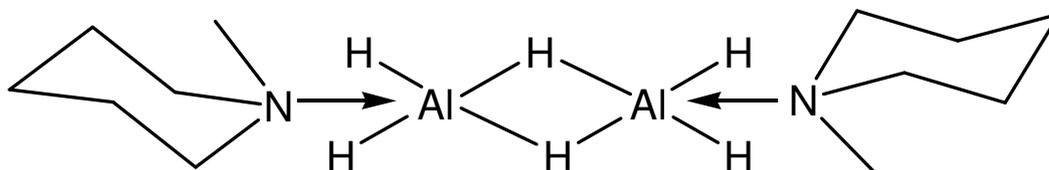


Abbildung 26: dimeres $[\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMP}]_2$ 7

Verbindung **7** kommt auf Grund seines niedrigen Molekulargewichts und seines Sublimationspunktes für CVD-Prozess als Single- Source-Precursor z.B. für die Abscheidung von Aluminiumschichten in Frage. Es wurden die entsprechenden Versuche durchgeführt, die später im CVD-Teil dieser Arbeit erläutert werden sollen (s. Kap. 6.2.).

Außerdem könnte es als ein äußerst effektives Hydrierungsmittel für die organischen Synthesen verwendet werden.

4.2.2.2. Charakterisierung der Verbindung $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ **7** mittels NMR- und IR- Spektroskopie

In ^1H -NMR-Spektrum von **7** sind vier Signale zu sehen. Bei 2,43- 2,37 wird ein Triplet beobachtet, welches den Wasserstoffatomen der $-\alpha\text{CH}_2-$ Gruppe zugeordnet ist. Bei 2,12 ppm erscheint ein Singulett der Methylgruppe. Zwei weitere Multipletts, die von den restlichen $-\beta\text{CH}_2-$ und $-\gamma\text{CH}_2-$ Gruppen stammen, sind bei 1,47-1,36 ppm und 1,16-1,07 ppm zusehen.

Aufgrund des Quadrupolmoments und der hohen Asymmetrie des Aluminiumatoms konnte der hydridische Wasserstoff im ^1H -NMR- Spektrum nicht nachgewiesen werden.

Das ^{13}C -NMR zeigt die Signale bei 54,95 ppm der α - ständigen CH_2 -Gruppen, bei 44,32 ppm der Methylgruppe, bei 23,25 ppm der β - ständigen CH_2 -Gruppen und bei 21,59 ppm der γ - ständigen CH_2 -Gruppe des NMP.

Im Vergleich zu den Signalen der NMP-Gruppen der Monohalogenalane $[\text{H}_2\text{AlX} \cdot 2\text{NMP}]$ **1-3**, sind die Signale des Alans $[\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMP}]_2$ **7** im NMR-Spektrum zum hohen Feld verschoben.

Dies kann durch die abschirmende Wirkung der freien Elektronenpaare am Halogenatom erklärt werden.

Laut Röntgenstrukturanalyse liegt $[\text{H}_3\text{Al} \cdot \text{NMP}]_2$ **7** im Festkörper als Dimer vor, wobei das Aluminiumatom die Koordinationszahl 5 hat. Das ^{27}Al -NMR- Spektrum weist allerdings ein Signal für das Aluminiumzentrum bei 134,2 ppm auf. Diese

Verschiebung überschreitet den konventionellen ^{27}Al -NMR-Bereich für die pentagonale Koordination des Aluminiums^[164]. Eine mögliche Erklärung der Diskrepanz der beiden Analyseergebnisse könnte in der eventuellen Dissoziation des Dimers in der Lösung liegen.

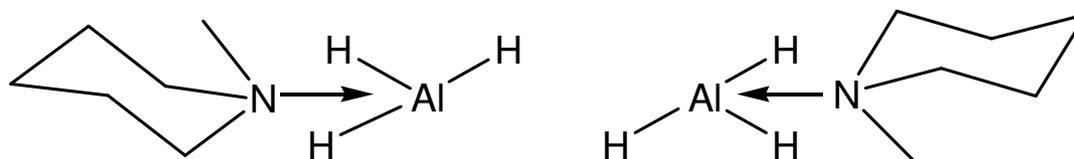


Abbildung 27: mögliche Dissoziation in Lösung von Alan 7

Das Ergebnis der Elementaranalyse bestätigt die erwarteten theoretischen Daten. Aus der IR-Analyse erkennt man die Signale des N-Methylpiperidins, sowie eine Bande bei 1768 cm^{-1} für Verbindung 7, die der Al-H-Valenzschwingung entspricht.

4.2.2.3. Die Molekül und Kristallstruktur von Aluminiumhydrid [AlH₃·NMP]₂ 7

a) Die Strukturbestimmung von [AlH₃·NMP]₂ 7

Einkristalle konnten aus dem Filtrat gewonnen werden und sie zeichnen sich durch eine überaus große Empfindlichkeit gegenüber Luft aus. Kontakt mit der Luft führt zur Zersetzung und schon unterhalb von RT zum Schmelzen. Aus diesem Grund wurde die Röntgenstrukturanalyse über eine Tieftemperaturmessung durchgeführt.

Die Kristalle hatten nadelförmige Gestalt. Es ergab sich ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c(14)$.

Durch das SHELX-Programm wurde die Lage der Aluminium-, Stickstoff-, Kohlenstoff-Atome bestimmt und anisotrop verfeinert.

Zur Berechnung der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet.

Der Zuverlässigkeitsfaktor der so berechneten Struktur erreichte einen Wert von $R=0,0282$.

Die Tabelle 9 enthält die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse.

Tabelle 9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 7.

Identifizierungscode	sh2774	
Summenformel	C ₁₂ H ₃₂ Al ₂ N ₂	
Molmasse	258.36	
Messtemperatur	123(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterkonstanten	a = 7.3102(2) Å	α = 90°
	b = 11.3336(3) Å	β = 97.630(1)°
	c = 10.0289(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen	823.55(4) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2	
Röntgenographische Dichte	1.042 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.159 mm ⁻¹	
F(000)	288	
Kristallgröße	0.84 x 0.25 x 0.22 mm ³	
Gemessener θ –Bereich	3.34 to 40.27°	
hkl- Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 18	
Anzahl gemessener Reflexe	19752	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5153 [R(int) = 0.0176]	
Datenvollständigkeit (bis θ=40.27°)	99.0 %	
Absorptionskorrektur	None	
Max. and min. Transmission	0.9655 and 0.8775	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen/ Parameter	5153 / 0 / 86	
Güte des Fit auf F ²	1.059	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0843	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0920	
Restelektronendichte	0.469 and -0.150 e.Å ⁻³	

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von Aluminiumhydrid [AlH₃·NMP]₂ 7

In der Kristallstruktur liegt die Verbindung [AlH₃·NMP]₂ 7 im Gegensatz zu den oben besprochenen Aluminiumhalogenidverbindungen 1- 6 als dimeres Molekül vor, das einem zentralen, planaren Al₂H₂-Vierring mit einem Inversionszentrum in der Mitte aufweist.

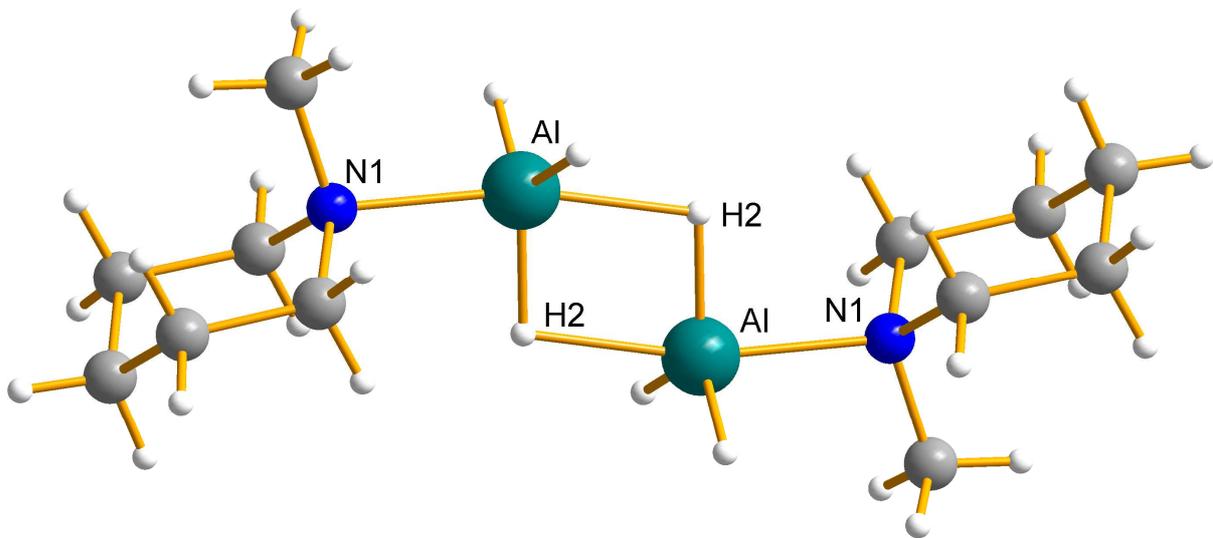


Abbildung 28: Molekülstruktur von Aluminiumtrihydrid $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ **7**

Die Bildung eines Vierrings ist in diesem Molekül zum einen auf Grund des geringen sterischen Anspruchs der Wasserstoffatome verglichen mit Halogenatomen, und zum anderen wegen der deutlich stärkeren Neigung des Wasserstoffs zur Bildung von Mehrzentrenbindungen durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken in Verbindungen möglich. Zwischen den beiden Aluminiumatomen liegen zwei Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen vor, wobei der Wasserstoff eine verbrückende Funktion aufweist. Die Bindung zum jeweils koordinierenden Wasserstoffatom ist mit 2,0(1) Å deutlich länger als die kovalente Aluminium-Wasserstoffbindung mit 1,59(5) Å.

Die Aluminiumatome sind verzerrt trigonalbipyramidal von jeweils vier Wasserstoffatomen und einem Stickstoffatom umgeben.

Die Bindungen der äquatorialen Wasserstoffatome zum Aluminiumatom bilden eine Winkelsumme von 358,2(3)°. Der Winkel $H(2)\text{-Al-N}(1)$ beträgt 167,4(4)° und weicht damit deutlich von dem für eine trigonalbipyramidale Struktur erwarteten Wert von 180° ab.

Die Al-N -Bindungslänge ist mit 2,0810(4)Å kürzer als in den monomeren Mono- und Dihalogenalanverbindungen, wie z.B. **1** und **8**, die zwei Basen an einem Aluminiumatom enthalten. Dies lässt sich durch die höhere Koordinationszahl und die Anzahl der Aminliganden in diesen Molekülen erklären.

In der Tabelle 10 sind die *Al-N*- Bindungsabstände gegenübergestellt.

<i>Bindungslänge</i> [Å]	[AlH ₃ ·NMP] ₂ <u>7</u>	[H ₂ AlCl·2NMP] ₂ <u>1</u>	[HAICl ₂ ·2NMP] ₂ <u>8</u>
<i>Al-N</i>	2,0810(4)	2,1618(4)	2,163(1)/2,175(1)

Tabelle 10: Vgl. der *Al-N*- Abstände

4.3. Monomere halogenhaltige Alane des Typs [HAIX₂] mit X= Cl, Br, I

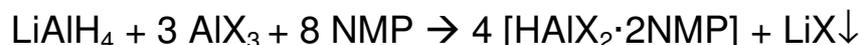
4.3.1. Darstellung der Dihalogenalane [HAICl₂·2NMP] 8, [HAIBr₂·2NMP] 9 und [HAI₂·2NMP] 10 über Salzeliminierung

Während die Dihalogenalanverbindungen sowohl als Mono- als auch als Bis-Addukte erst vor kurzem in der Literatur erschienen sind ^[162-163], war das Iodderivat, [HAI₂·2NMP] bisher noch nicht isoliert worden.

Innerhalb der Reihe: AlH₃ → AlH₂X → AlHX₂ weisen die Dihalogenalanverbindungen die höchste Stabilität auf, was auf den –I- Effekt der Halogenliganden zurückzuführen ist. Somit könnten diese Verbindungen als chemo- und regioselektive Hydrierungsmittel verwendet werden. Eine weitere Anwendung in der metallorganischen Chemie könnten sie in der Hydrometallierung finden.

Analog zu den Monohalogenalanen [H₂AlX·2NMP] 1, 2 und 3 wurden in dieser Arbeit die Dihalogenalanverbindungen [HAICl₂·2NMP] 8, [HAIBr₂·2NMP] 9 und [HAI₂·2NMP] 10 als monomere Bisaddukte isoliert.

Der Bildung von Dihalogenalan [HAIX₂·2NMP] (X= Cl, Br und I) liegt folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



Die Synthese der Dihalogenalane [HAIX₂·2NMP] erfolgt in drei Stufen:

- $3 \text{LiAlH}_4 + \text{AlX}_3 \rightarrow 4 \{\text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2\} + 3 \text{LiX} \downarrow$
- $\{\text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2\} + 2 \text{AlX}_3 \rightarrow 3 \{\text{HAIX}_2 \cdot \text{OEt}_2\}$
- $\{\text{HAIX}_2 \cdot \text{OEt}_2\} + 2 \text{NMP} \rightarrow [\text{HAIX}_2 \cdot 2\text{NMP}] + \text{OEt}_2$

Die Synthese wurde durch Salzeliminierungsreaktion, aber mit anderen Äquivalentmengen der Edukte, 1 Äq. LiAlH₄ und 3 Äq. AlX₃ (X = Cl, Br und I), in den

Lösemitteln Diethylether und n-Hexan umgesetzt. Die Dihalogenalane wurden durch N-Methylpiperidin als monomere Bisaddukte stabilisiert.

Nach jeweils fünf Stunden Reaktionszeit wurden die Reaktionslösungen aufgearbeitet und Dihalogenalane $[\text{HAIX}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ als farblose Feststoffe beim Abdestillieren des Lösungsmittels in Ausbeuten von **8** 70 %, **9** 75% und **10** 69% erhalten. Nach der Auskristallisation in n-Hexan bei -17°C wurden die entstandenen farblosen Kristalle jeweils mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR- sowie IR- Spektroskopie charakterisiert.

Die Strukturaufklärungen haben ergeben, dass die Produkte als monomere Bisaddukte $[\text{HAIX}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ vorliegen.

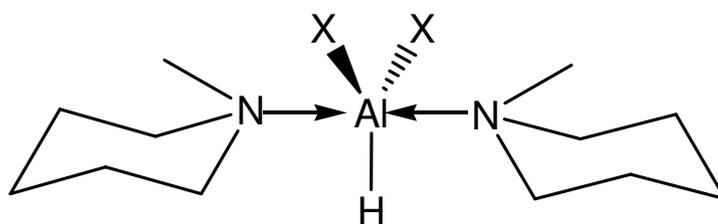


Abbildung 29: monomeres Bisaddukt von Dihalogenalanen (X = Cl, Br und I)

Im Gegensatz zur Verbindung $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ **7** haben die Verbindungen **8**, **9** und **10** keine pyrophore Eigenschaften, aber aufgrund der starken polaren $\text{Al}^{\sigma+}\text{Hal}^{\sigma-}$ -Bindung sind diese Dihalogenalane hydrolyseempfindlich.

Durch ihre größere Molmasse im Vergleich zu den Monohalogenalanen **1**, **2** und **3** lassen sich die Dihalogenalane **8**, **9** und **10** bei höheren Temperaturen $65\text{-}75^\circ\text{C}$ sublimieren und sie sind sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich. $[\text{HAIX}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ mit X = Cl, Br und I sind bei Raumtemperatur stabil.

Das Dichloralan **8** wurde im späteren Verlauf der Arbeit als Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen eingesetzt.

4.3.2. Charakterisierung der Verbindungen [HAIX₂·2NMP] 8, 9 und 10 mittels NMR- und IR- Spektroskopie

Im ¹H-NMR- Spektrum der monomeren Verbindungen [HAIX₂·2NMP] 8-10 sind jeweils vier Signale zu beobachten.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen Dichloralan 8, Dibromalan 9 bzw. Diiodalan 10 weisen jeweils ein Signal bei 2,50-2,44; 2,38-2,32 bzw. 2,49-2,42 ppm auf. Diese Signale sind den -CH₂- Gruppen in der α-Position zum Stickstoffatom zuzuordnen.

Die Methylgruppen am Stickstoff zeigen jeweils ein scharfes Signal bei 2,12 ppm; 2,08 bzw. 2,10 ppm.

Jeweils ein Multiplett bei 1,30- 1,19 ppm; 1,24-1,18 bzw. 1,21-1,13 ppm entsprechen den -CH₂- Gruppen, die in β-Position zum Stickstoffatom stehen.

Und jeweils ein weiteres Multiplett ist bei 1,08-1,00 ppm; 1,06-1,00 bzw. 1,01-0,97 ppm im Hochfeld zu sehen, das der -CH₂- Gruppe in der γ-Position zugeordnet wird.

In den ¹³C-NMR- Spektren der Verbindungen [HAICl₂·2NMP] 8, [HAIBr₂·2NMP] 9 bzw. [HAI₂·2NMP] 10 treten jeweils vier Signale auf:

bei 53,89 ppm, bei 54,73 ppm bzw. 54,36 ppm der α- ständigen -CH₂-Gruppen; 42,30 ppm, bei 43,50 bzw. 42,66 ppm der Methylgruppe; bei 23,03 ppm, 22,89 bzw. 22,90 ppm der β- ständigen -CH₂-Gruppen und bei 20,60 ppm, 20,74 ppm bzw. 21,78 ppm der γ-ständigen -CH₂-Gruppe des NMP.

Die ²⁷Al-NMR- Signale und IR- Valenzschwingungsfrequenzen sind in der folgenden Tabelle 11 zusammengefasst:

L=NMP	[H ₃ Al·L] ₂ <u>7</u>	[HAICl ₂ ·2L] <u>8</u>	[HAIBr ₂ ·2L] <u>9</u>	[HAI ₂ ·2L] <u>10</u>	[Br(H)AlCl·2L] <u>11</u>
²⁷ Al-NMR	134 ppm	118 ppm	122/107 ppm	108/64 ppm	118 ppm
IR: Al-H	1768 cm ⁻¹	1785 cm ⁻¹	1788 cm ⁻¹	1791 cm ⁻¹	1787 cm ⁻¹

Tabelle 11: Vgl. der ²⁷Al-NMR- und IR- Daten von Dihalogenalanen 8-11 und Aluminiumhydrid 7

Aus dem ^{27}Al -NMR-Spektrum lässt sich zuerst die Koordinationszahl des Aluminiumatoms ablesen. In allen sechs Verbindungen hat das zentrale Aluminiumatom jeweils eine Koordinationszahl 5 im Festkörper, was auch durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Die Signale dieser Verbindungen im ^{27}Al -NMR liegen im Bereich der chemischen Verschiebung von 108-131 ppm.

Fünffach koordinierte Organoaluminiumverbindungen wurden bereits in der Literatur beschrieben. Die chemische Verschiebung der Signale im ^{27}Al -NMR wurde z.B. von dimeren Verbindungen $[\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)\text{NEt}_2]_2$ bei 112 ppm, $[\text{Me}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)\text{OMe}]_2$ bei 121 ppm und $[\text{Et}_2\text{AlO}(\text{CH}_2)\text{OEt}]_2$ bei 126 ppm beobachten ^[164].

Aus der unsymmetrischen Substitution am Aluminiumatom erklärt sich auch die relativ große Breite der Signale.

Weiterhin erlaubt das ^{27}Al -NMR-Spektrum eine Aussage über die elektronische Wirkung der Reste. Mit steigender Halogenenzahl wird das Signal zum Hochfeld (zu kleineren ppm Zahlen) hin verschoben. Dabei sind zwei gegenläufige Effekte zu berücksichtigen:

a). $-I$ - Effekt der Halogenreste (d.h. elektronenziehend) \rightarrow Tiefes Feld

b). $+M$ - Effekt der Halogenreste (freie Elektronenpaare) \rightarrow Hohes Feld

Mehrere freie Elektronenpaare überkompensieren den $-I$ Effekt.

D.h. mit steigender Halogenanzahl verschieben sich die Signale aufgrund des steigenden mesomeren Effekts zum Hochfeld hin.

Was auch anhand der chemischen Verschiebungen in der Tab. 11. zu beobachten ist.

In ^{27}Al -NMR-Spektren sind bei 118 ppm von $[\text{HALCl}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **8**, 122 ppm $[\text{HALBr}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **9** und 108 ppm $[\text{HALI}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **10** die breiten Signale zu sehen, welche den Hauptprodukten zugeordnet sind. Bei den Brom- und Iod- Derivaten wurden jeweils zwei Signale beobachtet. Direkt neben den Hauptproduktsignalen stehende relativ scharfe Peaks treten bei 107 ppm (Verbindung **9**) und 64 ppm (Verbindung **10**) auf. Diese ins Hochfeld verschobenen Signale könnten vermutlich den Nebenprodukten der Aluminiumhalogeniden mit $X = \text{Br}$ und I zugeschrieben werden.

Die IR- spektroskopische Untersuchungen der Mono- und Dihalogenalane zeigen die Auswirkung der Halogensubstituenten auf die *Al-H*-Schwingungsfrequenz.

Die Aluminiumverbindungen wurden als Festkörper mittels ATR-IR- Spektroskopie vermessen und wie erwartet wurden die *Al-H*-Valenzschwingungen bei ~1780 Wellenzahlen beobachtet.

Aus der IR-Analyse erkennt man die Signale des N-Methylpiperidins, sowie eine Bande bei 1785 cm^{-1} für Dichloralan **8**, 1788 cm^{-1} für Dibromalan **9** und bei 1791 cm^{-1} für Diiodalan **10** die der *Al-H*-Valenzschwingung entspricht.

Wenn ein hydridisches Wasserstoffatom durch einen elektronenziehenden Halogenligand substituiert ist, wird Aluminium durch den –I-Effekt der Halogene noch mehr positiviert und die *Al-H*- Bindung wird kürzer und fester, dadurch verschiebt sich der Bereich der symmetrischen und asymmetrischen *Al-H*- Valenzschwingungen hin zu größeren Frequenzen.

Ein Vergleich der gefundenen IR- Daten von Mono- und Dihalogenderivaten zeigt, dass z.B. in Verbindung $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **1** die *Al-H*- Bande im Bereich von 1770 ± 10 cm^{-1} auftritt, während in Verbindung $[\text{HA}\text{Cl}_2\cdot 2\text{NMP}]$ **8** die *Al-H*-Schwingung um ca. 15 cm^{-1} hin zu größeren Wellenzahlen verschoben wurde.

Die terminalen *Al-Hal*-Schwingungen treten im Fingerprintbereich auf und aufgrund der Schwingungsüberlagerung konnten sie nicht einzeln zugeordnet werden.

4.3.3. Die Molekül und Kristallstruktur der Dihalogenalane [HAICl₂·2NMP] 8, [HAIBr₂·2NMP] 9 und [HAI₂·2NMP] 10

a) Die Strukturbestimmung von [HAICl₂·2NMP] 8, [HAIBr₂·2NMP] 9
und [HAI₂·2NMP] 10

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten von den Verbindungen 8, 9 und 10 geeignete Kristalle aus den entsprechenden n-Hexanlösungen isoliert werden.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für alle drei Verbindungen, [HAIX₂·2NMP] (X= Cl, Br und I), die Raumgruppe Pnma im orthorombischen Kristallsystem.

Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert.

Zur Berechnung der Lage der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet.

Der Zuverlässigkeitsfaktor der so erhaltenen Strukturen erreichte einen Wert von R₁= 0,0331 für 8, R₁= 0,0391 für 9 und R₁= 0,0192 für 10.

Die Verbindungen Dichloralan 8, Dibromalan 9 und Diiodalan 10 sind isotyp.

Die Ergebnisse der Strukturanalysen von 8, 9 und 10 sind in den Tabellen 12-14 zu finden:

Tabelle 12: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8

Identifizierungscode	sh2728
Summenformel	C ₁₂ H ₂₇ Al Cl ₂ N ₂
Molmasse	297.24
Messtemperatur	130(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pnma
Gitterkonstanten	a = 10.9807(9) Å b = 10.4692(8) Å c = 14.1319(12) Å
Zellvolumen	1624.6(2) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Röntgenographische Dichte	1.215 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.438 mm ⁻¹
F(000)	640
Kristallgröße	0.59 x 0.41 x 0.20 mm ³
Gemessener θ –Bereich	2.35 to 36.79°
hkl- Indexbereich	-18<=h<=18, -17<=k<=17, -23<=l<=11
Anzahl gemessener Reflexe	17621
Symmetrieunabhängige Reflexe	4237 [R(int) = 0.0237]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=36.79^\circ$)	99.9 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.9183 and 0.7815
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	4237 / 0 / 149
Güte des Fit auf F ²	1.028
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0916
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0999
Restelektronendichte	0.377 and -0.547 e.Å ⁻³

Tabelle 13: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9

Identifizierungscode	sh2771
Summenformel	C ₁₂ H ₁₈ Al Br ₂ N ₂
Molmasse	377.08
Messtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pnma
Gitterkonstanten	a = 10.8217(2) Å b = 10.6933(2) Å c = 14.1859(2) Å
Zellvolumen	1641.59(5) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Röntgenographische Dichte	1.526 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	4.975 mm ⁻¹
F(000)	748

Kristallgröße	0.32 x 0.28 x 0.11 mm ³
Gemessener θ –Bereich	2.37 to 33.22°
hkl- Indexbereich	-11<=h<=16, -16<=k<=16, -19<=l<=21
Anzahl gemessener Reflexe	11629
Symmetrieunabhängige Reflexe	3294 [R(int) = 0.0372]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=33.22^\circ$)	100.0 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.6156 and 0.2972
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	3294 / 0 / 73
Güte des Fit auf F ²	1.015
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0820
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0682, wR2 = 0.0927
Restelektronendichte	1.461 and -0.837 e.Å ⁻³

Tabelle 14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10

Identifizierungscode	sh2827
Summenformel	C12 H27 Al I2 N2
Molmasse	480.14
Messtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pnma
Gitterkonstanten	a = 10.6784(5) Å b = 11.2371(5) Å c = 14.4630(6) Å
Zellvolumen	1735.48(13) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Röntgenographische Dichte	1.838 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.661 mm ⁻¹
F(000)	928
Kristallgröße	0.17 x 0.16 x 0.06 mm ³
Gemessener θ –Bereich	2.30 to 36.38°
hkl- Indexbereich	-17<=h<=17, -18<=k<=17, -19<=l<=24
Anzahl gemessener Reflexe	38061
Symmetrieunabhängige Reflexe	4373 [R(int) = 0.0306]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=36.38^\circ$)	99.6 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.8021 und 0.5783
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	4373 / 0 / 149
Güte des Fit auf F ²	1.006
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0192, wR2 = 0.0383
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0411
Restelektronendichte	0.819 und -0.897 e.Å ⁻³

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur
von $[\text{HAICl}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **8**, $[\text{HAIBr}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **9** und $[\text{HAII}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **10**

Die Dihalogenalane kristallisieren jeweils im orthorombischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Pnma$ mit je vier Molekülen in der Elementarzelle. Anhand der Gitterkonstanten zeigt sich, dass die drei Verbindungen **8**, **9** und **10** isotyp sind.

Die Verbindungen $[\text{HAICl}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **8**, $[\text{HAIBr}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **9** und $[\text{HAII}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **10** stellen symmetrische Strukturen dar.

Die Atome Wasserstoff, Aluminium, Stickstoff und Kohlenstoff liegen auf einer Spiegelebene. Das Aluminiumatom befindet sich in der Mitte zwischen zwei Aminliganden und hat eine trigonalbipyramidale Umgebung. Die beiden Halogenatome und das Wasserstoffatom nehmen die äquatoriale Position ein, diese Substituenten weisen eine trigonalplanare Anordnung auf, wobei die Aminliganden in axialer Position ausgerichtet sind.

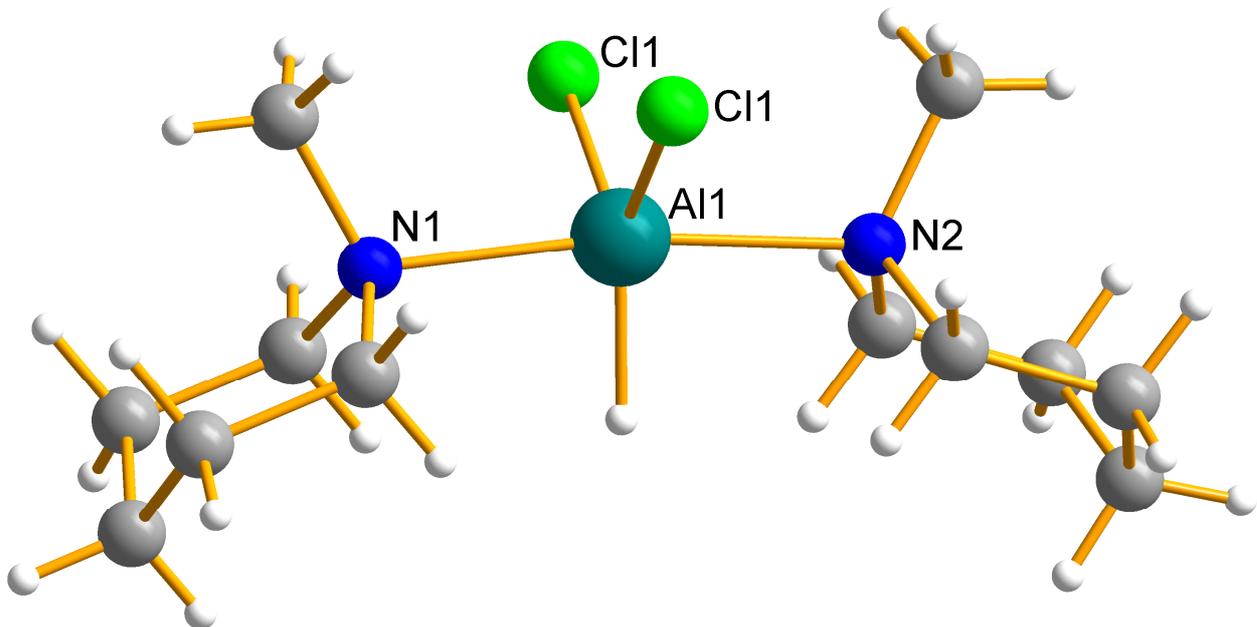


Abbildung 30: Molekülstruktur von Dichloroalan $[\text{HAICl}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **8**

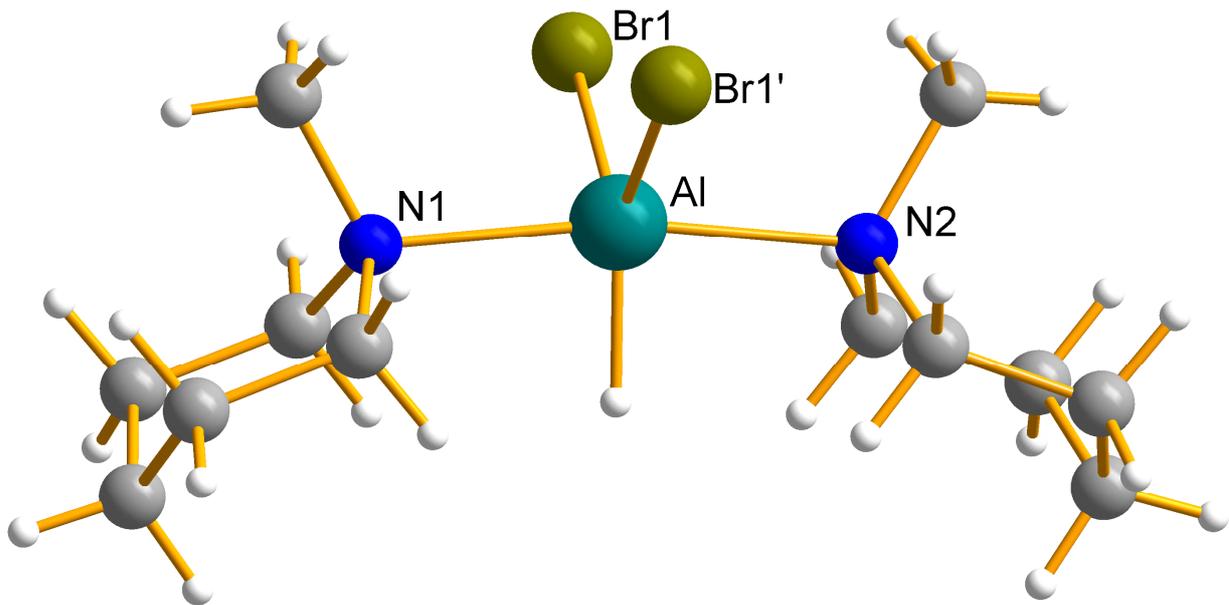


Abbildung 31: Molekülstruktur von Dibromalan [HAIBr₂·2NMP] **9**

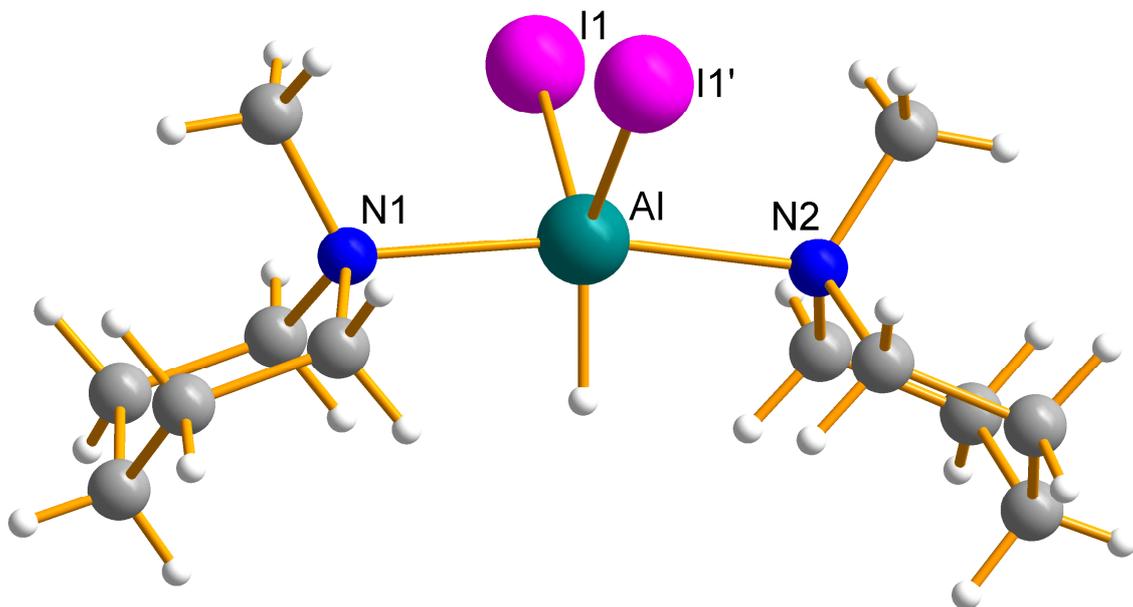


Abbildung 32: Molekülstruktur von Diiodalan [HAII₂·2NMP] **10**

Um die strukturellen Unterschiede in den Molekülen **8**, **9** und **10** zu vergleichen, sind die wichtigste Bindungswinkel und –längen in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Bindungslänge[Å] Bindungswinkel[°]	[HAICl ₂ ·2NMP] <u>8</u>	[HAIBr ₂ ·2NMP] <u>9</u>	[HAI ₂ ·2NMP] <u>10</u>
<i>Al-Hal</i>	2,1963(3)	2,3556(6)	2,6030(3)
<i>Al-N</i>	2,163(1)/2,175(1)	2,162(3)/2,174(3)	2,191(1)/2,194(1)
<i>∠N-Al-N</i>	171,51(4)	170,1(1)	169,33(5)
<i>∠Hal-Al-Hal</i>	112,72(2)	111,40(4)	109,288(18)

Tabelle 15: Bindungslänge [Å] und Bindungswinkel [°] der [HAIHal₂·2NMP]

Die effektive positive Kernladung am Aluminium wird durch die elektronenziehenden Halogensubstituenten (-I-Effekt) erhöht. Dadurch verkürzt sich die *Al-H*-Bindungslänge. Die hydridische *Al-H*-Bindung in diesen Dihalogenalanen [HAIHal₂·2NMP] ist stets etwas kürzer als in den entsprechenden Monohalogenalanen [H₂AlHal·2NMP].

Die *Al-Hal*-Bindungslänge ist in den Molekülen **8**, **9** und **10** stets kürzer als in den entsprechenden Monohalogenalanen **1**, **2** und **3** und länger als in den Trihalogenalanen **4**, **5** und **6**. Dies lässt sich wiederum durch die Zunahme der positiven effektiven Kernladung am Aluminium auf Grund der steigenden Anzahl an Halogenliganden erklären. Der größte *Al-Hal*-Abstand mit 2,6030(3)Å in diesen Molekülen lässt sich durch die sterische Raumbeanspruchung des Iodatoms am Aluminium erklären. Aufgrund der Zunahme der *Al-Hal*- Bindungslänge wird der *Hal-Al-Hal*-Winkel von Chlor hin zu Iod kleiner.

Die Zunahme der *Al-N*-Bindungslänge in diesen Molekülen im Vergleich zu den entsprechenden Monohalogenalanen, lässt sich gut durch den erhöhten Platzbedarf von zwei Halogensubstituenten erklären.

Wie erwartet, wird durch den größeren Radius des Iodatoms in **10**, im Vergleich zu den Halogenatomen in **8** und **9**, der *N-Al-N*-Winkel von 171,51(4)° (Dichloralan) über 170,1(1)° (Dibromalan) auf 169,33(5)° verringert. Die Raumbeanspruchung des Iodatoms führt hier zu einer sehr deutlichen Auslenkung der Amine aus der orthogonalen Position.

4.4. Umsetzungen von Monochloralalan [$\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}$] 1

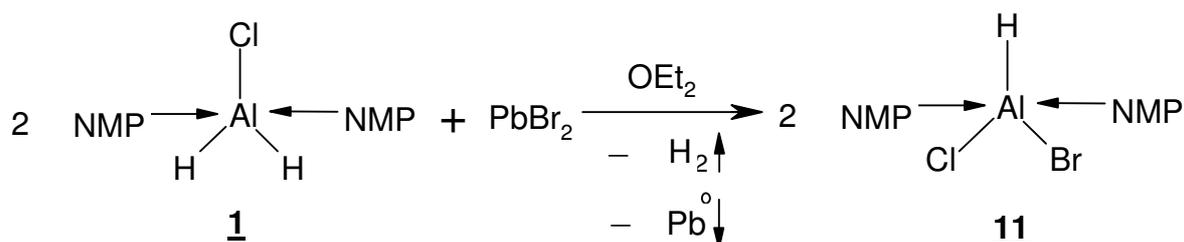
4.4.1. Bromchloralalan [$\text{Br}(\text{Cl})\text{AlH}\cdot 2\text{NMP}$] 11

4.4.1.1. Darstellung der Verbindung [$\text{Br}(\text{Cl})\text{AlH}\cdot 2\text{NMP}$] 11

Bisher wurden keine Alane mit verschiedenen Halogenen am selben Molekül isoliert, daher findet man keine vergleichbaren Analogen in der Literatur.

In dieser Arbeit konnte erstmals ein Molekül hergestellt werden, welches zwei verschiedene Halogenatome am Aluminium trägt. Darüber hinaus ist es in dieser Arbeit gelungen, diese Verbindung als monomeres Bis-Amin-Addukt [$\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}$] 11 zu isolieren.

Die Verbindung 11 wurde aus Monochloralalan [$\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}$] 1 in Diethylether hergestellt.



Gleichung 10: Synthese von Bromchloralalan [$\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}$] 11

Für diese Synthese wurde als Ausgangsverbindung zuerst Monochloralalan 1 hergestellt, welches danach mit $\frac{1}{2}$ Äq. PbBr_2 als Reduktionsmittel umgesetzt wurde. Bei dieser Reaktion liegt das Bleibromid ungelöst im Kolben vor. Beim Zutropfen der Lösung von [$\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}$] 1 in Diethylether wurde erwartungsgemäß eine leichte Wasserstoffgasentwicklung beobachtet, deren Stärke wurde dabei durch die Zutropfgeschwindigkeit kontrolliert. Während des Zutropfens wurde die Monochloralalanlösung gekühlt, um der Wärmeentwicklung entgegen zu wirken. Die farblose Suspension von Bleibromid wurde zu elementarem Blei reduziert, was in der Farbänderung des Niederschlags von Weiß (PbBr_2) zu Schwarz (Pb^0) zu erkennen war. Zur Vervollständigung des Reaktionsablaufs wurde die Reaktionsmischung nach dem Zutropfen noch weitere 6 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck teilweise entfernt. Das Produkt 11 wurde als farblose

Kristalle bei -17°C innerhalb einer Woche mit einer Ausbeute von 85% auskristallisiert.

Die Strukturanalyse hat ergeben, dass das Produkt als monomeres Bis-Addukt $[\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **11** vorliegt.

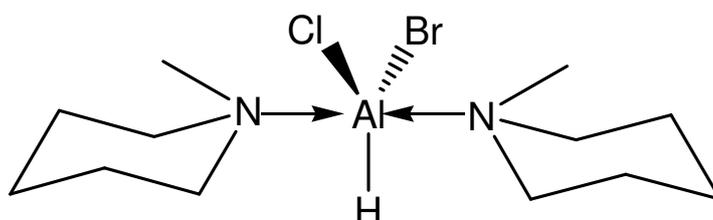


Abbildung 33: monomeres Bisaddukt von $[\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **11**

Aus der monomeren Form von $[\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **11** ist es ersichtlich, dass das Aluminiumzentrum eine trigonalbipyramidale Umgebung hat.

4.4.1.2. Charakterisierung der Verbindung $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlH}\cdot 2\text{NMP}]$ **11** mittels NMR- Spektroskopie.

Die Struktureinheiten der Verbindung **11** wurden durch ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al - NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein sehr breites Signal bei 2,34 ppm auf, welches den α -ständigen $-\text{CH}_2-$ Gruppen des N-Methylpiperidin zuzuordnen sind. Ein Singulett bei 2,02 ppm entspricht der Methylgruppe des NMP. Bei 1,43-1,29 ppm erscheint ein weiteres breites Signal, das den β -ständigen $-\text{CH}_2-$ Gruppen des N-Methylpiperidin zugeordnet werden kann. Das Multiplett bei 1,06-0,98 ppm ist der γ -ständigen $-\text{CH}_2-$ Gruppe zuzuordnen.

Das ^{13}C -NMR zeigt Signale bei 49,66 ppm, zugehörig den α -ständigen $-\text{CH}_2-$ Gruppen, bei 45,66 ppm der Methylgruppe zuzuordnen, bei 25,60 ppm den β -ständigen $-\text{CH}_2-$ Gruppen zuzuordnen und bei 22,44 ppm, welches der γ -ständigen $-\text{CH}_2-$ Gruppe des NMP zugehört.

Ein breites ^{27}Al -NMR-Signal der Verbindung **11** liegt in einem chemischen Verschiebungsbereich von 118,68 ppm.

Im IR-Spektrum findet man eine Bande der *Al-H*-Valenzschwingung bei 1787 cm^{-1} .

Aus der berechneten Molmasse der Verbindung **11**, mit $M(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlBrClN}_2) = 341,70\text{ g/mol}$, konnten die theoretischen Werte für den Gehalt der Elemente C, H, N- und Al berechnet werden (s. Kap.8).

4.4.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur von $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlH}\cdot 2\text{NMP}]$ **11**

a). Die Strukturbestimmung von $[\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **11**

Durch Abkühlen einer konzentrierten Diethyletherlösung der Verbindung $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlH}\cdot 2\text{NMP}]$ **11** auf -17°C konnten für Einkristallröntgenstrukturuntersuchung geeignete farblose Kristalle erhalten werden.

Ein geeigneter Kristall wird bei 200 K (Kühlung im Stickstoffstrom) einer Tieftemperaturröntgenstrukturanalyse zugeführt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe $Pnma$ im orthorombischen Kristallsystem. Mit Hilfe der direkten Methode gelingt die Strukturbestimmung.

Die Lagen der Nichtwasserstoffatome werden durch Differenzfouriersynthese bestimmt. Die Verfeinerung führt für dieses Molekülmodell zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R_1 = 0,0289$. Die Ergebnisse der Kristall- und zur Strukturbestimmungen von Chlorbromalan **11** sind in den Tabellen 16 zusammengefasst:

Tabelle 16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **11**

Identifizierungscode	sh2902
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlBrClN}_2$
Molmasse	341.70
Messtemperatur	132(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombic

Raumgruppe	Pnma
Gitterkonstanten	a = 10.8809(7) Å b = 10.5549(6) Å c = 14.1366(8) Å
Zellvolumen	1623.54(17) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Röntgenographische Dichte	1.398 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	2.735 mm ⁻¹
F(000)	712
Kristallgröße	0.45 x 0.41 x 0.27 mm ³
Gemessener θ –Bereich	2.36 to 28.93°
hkl- Indexbereich	-14<=h<=14, -14<=k<=13, -17<=l<=19
Anzahl gemessener Reflexe	29001
Symmetrieunabhängige Reflexe	2248 [R(int) = 0.0404]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=28.93^\circ$)	99.5 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.5212 and 0.3731
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	2248 / 2 / 152
Güte des Fit auf F ²	1.083
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0801
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0838
Restelektronendichte	0.380 and -0.482 e.Å ⁻³

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur

[Br(H)AlCl·2NMP] **11**

Chlorbromalan **11** liegt, ähnlich zu den vorherigen Kristallstrukturen der Dihalogenalane **8**, **9** und **10** im Festkörper als ein monomeres Bis-Addukt mit zwei koordinierenden Aminliganden vor.

Wie sich aus der Raumgruppe ergibt, liegt das Molekül auf der Spiegelebene, wie es bei den Verbindungen **8**, **9** und **10** ebenfalls der Fall ist. Um diese Symmetrie zu erfüllen, muss die Lage der Halogenatome zur Hälfte mit Brom- und Chloratomen besetzt sein. Im Kristall kann man sich eine Abfolge von um 180° gedrehten Molekülen vorstellen. Unter diesem Aspekt wäre aber auch eine äquivalente Mischung aus Dibrom- und Dichlormolekülen denkbar.

Das zentrale Aluminiumatom zeigt eine trigonalbipyramidale Umgebung. Die Chlor- und Bromatome sowie das Wasserstoffatom haben eine äquatoriale Position und sind trigonal planar angeordnet, die Aminreste stehen axial.

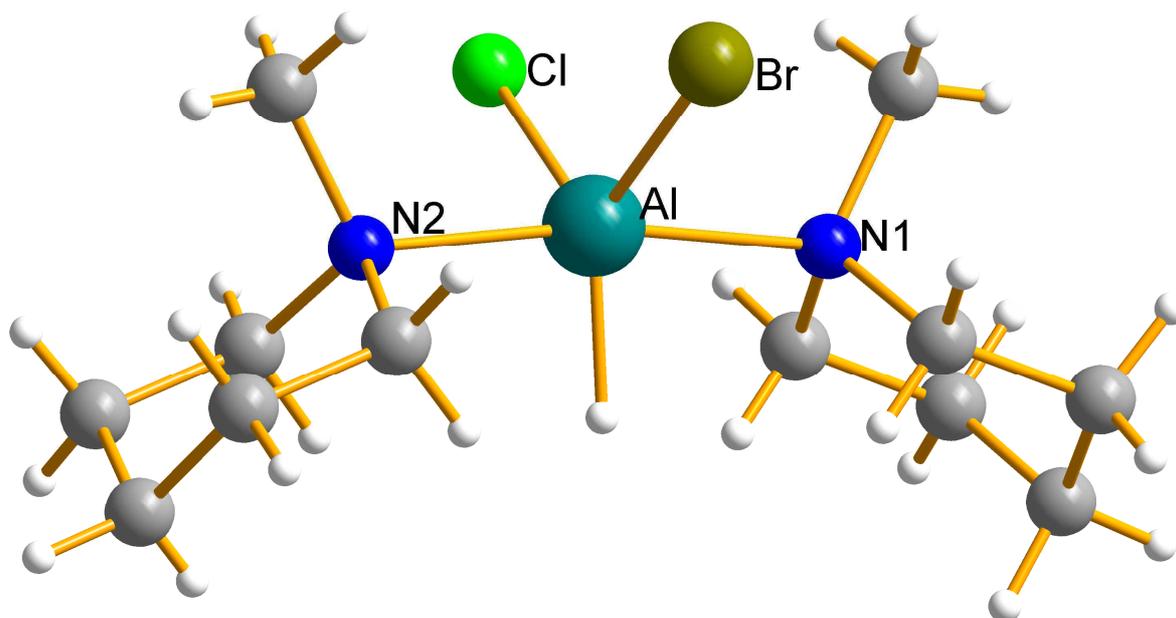


Abbildung 34: Molekülstruktur von Bromchloralan [Br(H)AlCl·2NMP] **11**

Die Tabelle 17 zeigt, dass bei steigender Größe der Halogenatome eine Zunahme der *Al-Hal*-Bindungslänge erfolgt. Die ermittelten *Al-Cl*- bzw. *Al-Br*-Bindungslängen in der Verbindung **11** sind den entsprechenden *Al-Hal*-Bindungslängen der Dichlor- bzw. Dibromalanen annähernd gleich.

Der \sphericalangle *N-Al-N*-Winkel der Verbindung **11** liegt wie erwartet zwischen den entsprechenden Winkeln der Verbindungen **8** bzw. **9**

Bindungslänge[Å] Bindungswinkel[°]	[HAICl ₂ ·2NMP] 8	[HAlBr ₂ ·2NMP] 9	[Br(H)AlCl·2NMP] 11
<i>Al-Cl</i>	2,1963(3)	-	2,190(3)/
<i>Al-Br</i>	-	2,3556(6)/2,3555(6)	2,338(1)
<i>Al-N</i>	2,163(1)/2,175(1)	2,162(3)/2,174(3)	2,156(2)/2,168(2)
\sphericalangle <i>N-Al-N</i>	171,51(4)	170,1(1)	170,92(8)

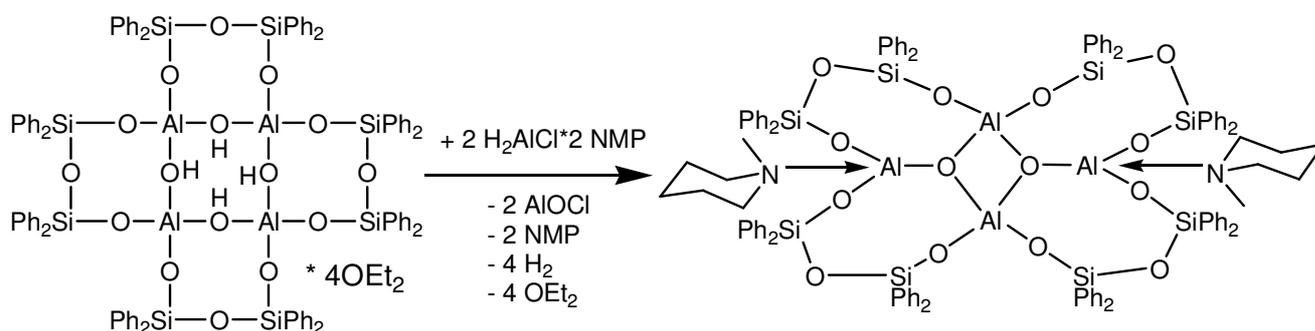
Tabelle 17: Vgl. der Bindungsabstände und -winkeln

4.4.2. $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12**

4.4.2.1. Umsetzung von Dichloralalan $[\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ **1**

mit Polyalumossiloxan $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4 \cdot 4\text{OEt}_2]$

Die Umsetzung von Monochloralalan $[\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ **1** mit einem Alumopolysiloxan $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4 \cdot 4\text{OEt}_2]$ ^[124-125], das im AK Prof. M. Veith erstmals dargestellt wurde, erfolgte im Verhältnis 2:1. ^[146]

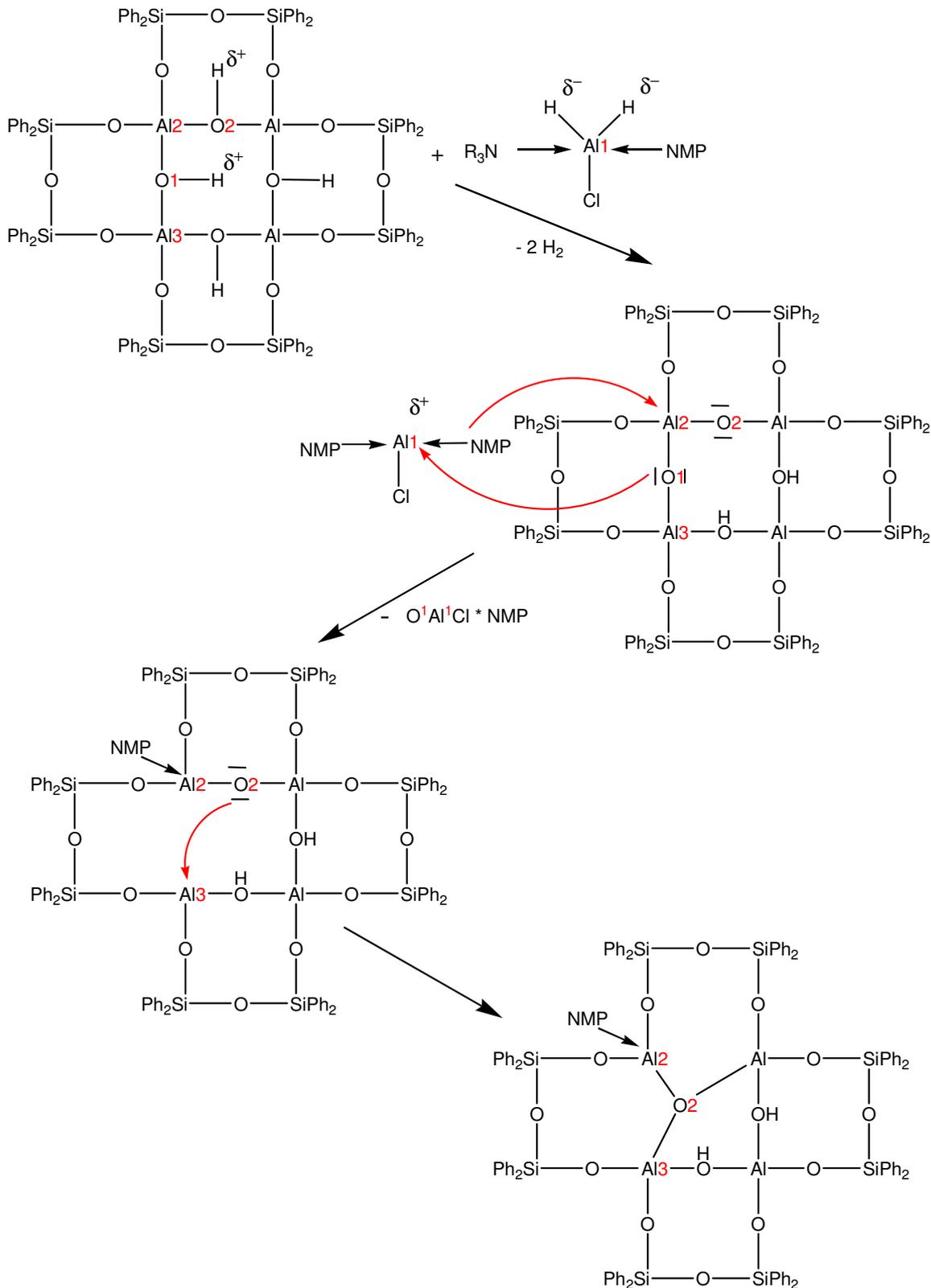


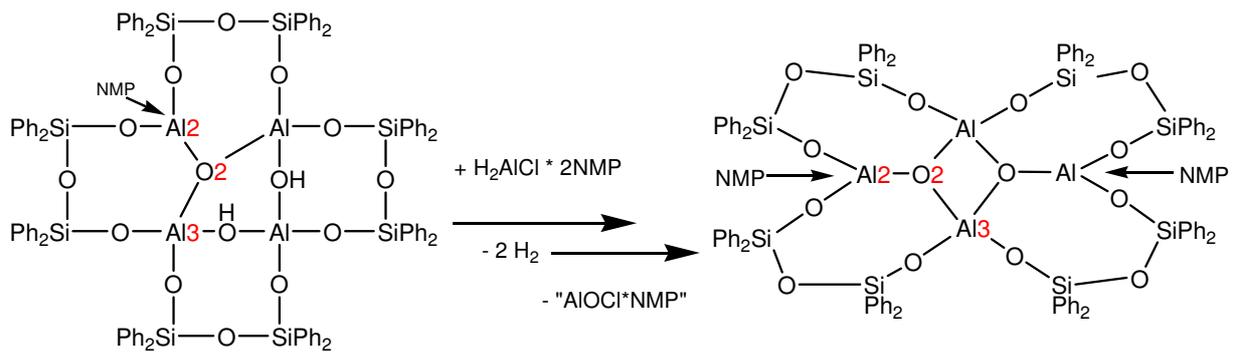
Gleichung 11: Darstellung der Verbindung **12**

Während der Zugabe von Monochloralalan **1** zum $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4 \cdot 4\text{OEt}_2]$ tritt eine Wasserstoffgaseliminierung ein, die man an der Blasenentwicklung beobachten konnte. Nach der formalen zweifachen Wasserabspaltung aus dem zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring kondensiert der Ring zu einem Al_2O_2 -Vierring, in dem die beiden O-Atome jeweils drei Aluminiumzentren koordinieren. Dieser Ansatz wurde 36 Stunden in Diethylether bei RT gerührt. Es fiel ein farbloser Feststoff aus, danach wurde das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12** wurde innerhalb einiger Wochen aus Toluol auskristallisiert.

Naheliegender für die mögliche Erklärung des Reaktionsmechanismus ist die Reaktion der hydridischen Wasserstoffe der Verbindung $[\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ **1** mit protischen Wasserstoffen des $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4 \cdot 4\text{OEt}_2]$. Nach der Wasserstoffentwicklung könnte eine Koordination eines Sauerstoffs (O1) im $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4 \cdot 4\text{OEt}_2]$ an das positiviert oxophile Aluminium (Al1) des „ $\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}$ “ erfolgen, worauf ein NMP-Molekül dissoziiert und sich an das Aluminium (Al2) des $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4 \cdot 4\text{OEt}_2]$

anlagert. Anschließend erfolgen ein Al2-O1-Al3 Bindungsbruch und das Ausfällen des „O1Al1Cl·NMP“. Ein intramolekularer Angriff des benachbarten Sauerstoffs (O2) an das ungebundene Aluminium (Al3) führt über eine O2-Al3- Zwischenstufe und parallele Addition eines weiteren Monochloralans [H2AlCl·2NMP] **1** zur Verbindung **12**. (s. Gl.12)





Gleichung 12: Mechanismusvorschlag der Bildung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12**

4.4.2.2. Charakterisierung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12** mittels NMR- Spektroskopie.

Die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Phenyl-, Diethylether- und NMP-Gruppen konnte mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum liegen im aromatischen Bereich von 7,23-6,83 ppm mehrere Multipletts, welche den Phenylgruppen zugeordnet werden. Weitere Signale sind zu beobachten: ein Multiplett bei 2,41 ppm, welches den Wasserstoffatomen an der $-\alpha\text{CH}_2-$ Gruppe und darauf folgende Multipletts bei 1,38-1,28 ppm und 1,04-0,88 ppm die von den restlichen $-\beta\text{CH}_2-$ und $-\gamma\text{CH}_2-$ Gruppen stammen.

Das Singulett für die Methylgruppe des NMP wird von dem Signal des Lösungsmittels Toluol überlagert.

Das ^{13}C -NMR zeigt die Signale der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen bei 135,36-130,98 ppm, bei 32,01 ppm- Signale der α -ständigen CH_2 -Gruppen, bei 29,42 ppm der Methylgruppe, bei 23,08 ppm der β -ständigen CH_2 -Gruppen und bei 22,75 ppm der γ -ständigen CH_2 -Gruppe des NMP.

Im ^{29}Si -NMR- Spektrum treten zwei Signale bei -45,47 ppm und -47,35 ppm auf, was auf zwei verschiedene Siliziumspezies hinweist. Dies ist in Einklang mit der Molekülstruktur, da $\text{Si}(1)$ und $\text{Si}(3)$ bzw. $\text{Si}(2)$ und $\text{Si}(4)$ äquivalent sind (s. unten Abb. 36).

4.4.2.3. Das Molekül und Kristallstruktur von Verbindung

$[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ 12

a) Die Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ 12

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ 12 wurden bei Raumtemperatur aus der Toluollösung erhalten. Ein geeigneter Kristall wurde isoliert und mit Hilfe der Röntgenstrukturuntersuchung charakterisiert.

Nach der Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen die entsprechenden idealisierten Geometrien zugrunde. Die Verbindung 12 kristallisiert mit einem Toluolmolekül pro Formeleinheit aus.

Der Zuverlässigkeitsfaktor für die so erhaltene Struktur konnte bis zu einem Wert von $R_1 = 0,0544$ verfeinert werden.

Die Daten zum Kristall und Strukturbestimmung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ 12 sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12

Identifizierungscode	sh2715
Summenformel	$\text{C}_{108} \text{H}_{106} \text{Al}_4 \text{N}_2 \text{O}_{14} \text{Si}_8 \times \text{C}_7 \text{H}_8$
Molmasse	2080.72
Messtemperatur	150(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 14.3357(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 62.6340(10)^\circ$ $b = 14.7160(4) \text{ \AA}$ $\beta = 83.0770(10)^\circ$ $c = 15.6775(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 65.3290(10)^\circ$
Zellvolumen	$2658.69(11) \text{ \AA}^3$
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	1
Röntgenographische Dichte	1.300 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.199 mm^{-1}
F(000)	1094
Kristallgröße	$0.50 \times 0.26 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Gemessener θ –Bereich	$1.47 \text{ to } 26.42^\circ$
hkl- Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 18$
Anzahl gemessener Reflexe	38569

Symmetrieunabhängige Reflexe	10800 [R(int) = 0.0385]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=26.42^\circ$)	98.8 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.9712 and 0.9077
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkungen/Parameter	10800 / 0 / 651
Güte des Fit auf F^2	1.027
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1454
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0821, wR2 = 0.1672
Restelektronendichte	0.599 and -0.412 e. \AA^{-3}

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur
von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1.5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12**

Bei der Umsetzung von 2 Äq. $[\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ **1** mit 1 Äq. $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{OEt}_2)]$ hat sich das Kondensationsprodukt $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1.5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12** gebildet. In der Kristallstruktur von **12** ist als Platzfüller ein Molekül Toluol erhalten, das nur Van-der-Waals- Kontakte aufweist.

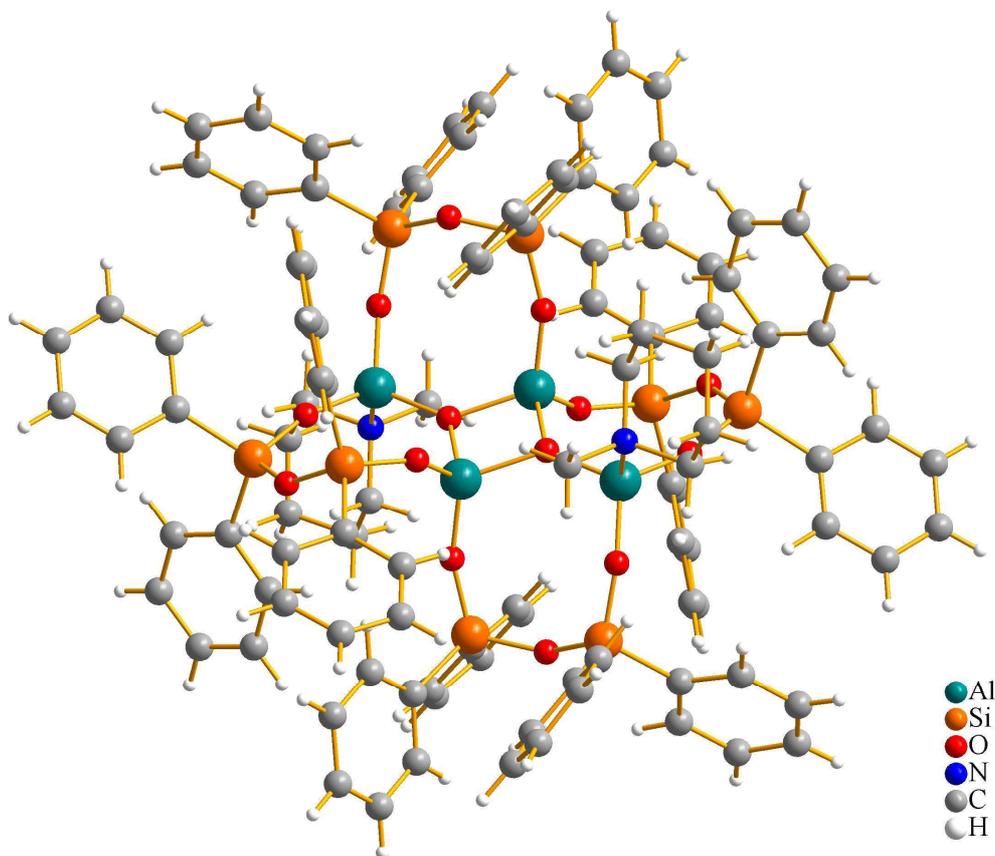


Abbildung 35: Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1.5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12**

Das Molekül hat die Punktsymmetrie C_i . Der zentrale $Al(1)-O(1)-Al(1)-O(1)$ -Vierring ist über vier $O-Ph_2Si-O-SiPh_2-O$ -Einheiten mit zwei weiteren $Al(2)$ -Atomen verknüpft. So bilden sich vier $Al_2-O_4-Si_2$ -Achtring-Einheiten aus (s. Abb. 35 und 36).

Die beiden zentralen Aluminiumatome $Al(1)$ sind verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen koordiniert und bilden mit den Sauerstoffatomen $O(1)$ einen planaren Vierring. Die zwei weiteren $Al(2)$ -Atome haben ebenfalls eine stark verzerrte tetraedrische Umgebung (z.B.: $\angle N(1)-Al(2)-O(1)$ $105,648^\circ$) von jeweils drei Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom.

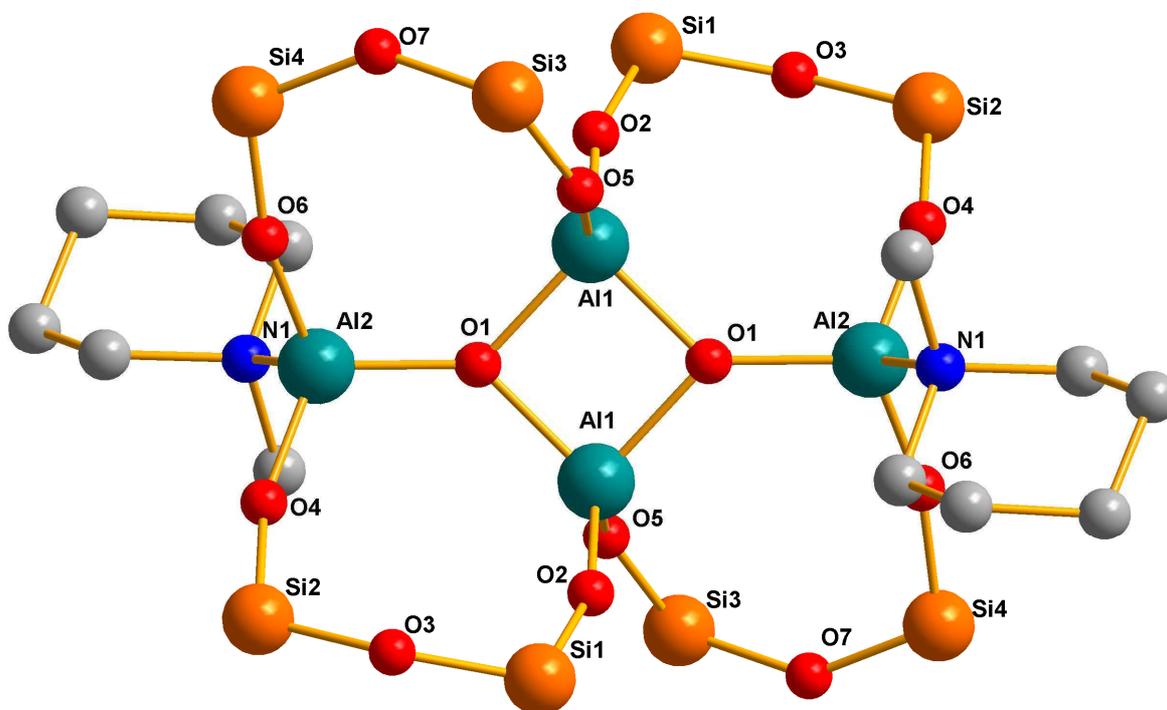


Abbildung 36: Molekülstruktur von $[(Ph_2SiO)_8(AlO_{1,5})_4 \cdot 2NMP]$ **12**
(Die *Phenyl*- und *Methyl*-Gruppen wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Im Gegensatz zur bereits bekannten und sehr ähnlichen Verbindung $[(Ph_2SiO)_8(AlO_{1,5})_4 \cdot 2Py]$ ^[147] hat dieses Molekül an Stelle der zwei Pyridinmoleküle zwei N-Methylpiperidin-Liganden.

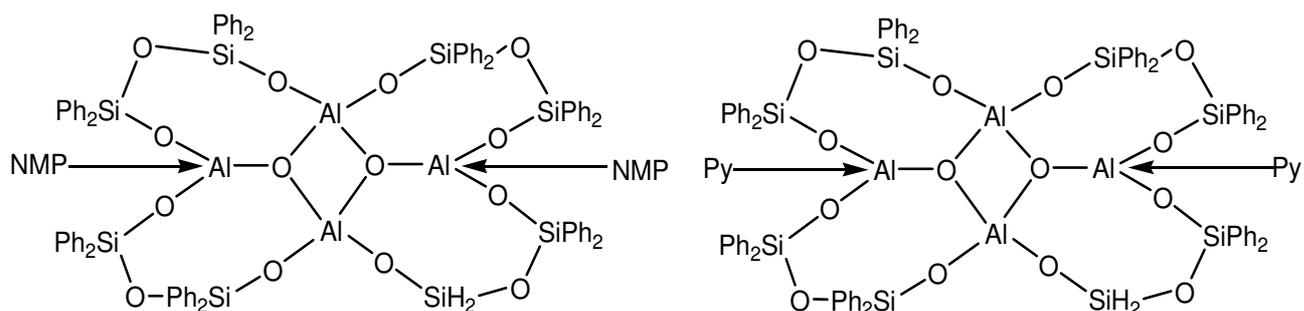


Abbildung 37: Schematische Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]^{[146]}$ und $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{Py}]^{[147]}$

Die beiden Verbindungen sind zentrosymmetrisch. Sowohl $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12** als auch $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{Py}]$ zeigen sehr ähnliche Bindungslängen und Winkel.

In der Tabelle 19 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12** und $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{Py}]$ gegenübergestellt.

Bindungslänge[Å]/ Bindungswinkel[°]	$[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ 12	$[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{Py}]$ [147]
$\text{Al}(1)\text{-O}(1)$	1,812(1)/1,815(2)	1,802(4)/1,814(4)
$\text{Al}(2)\text{-O}(1)$	1,755(2)	1,775(4)
$\text{Al}(2)\text{-N}(1)$	1,958(2)	1,934(6)
$\sphericalangle\text{O}(1)\text{-Al}(1)\text{-O}(1)$	86,67(8)	86,3(2)
$\sphericalangle\text{Al}(1)\text{-O}(1)\text{-Al}1$	93,33(8)	93,7(1)
$\sphericalangle\text{N}(1)\text{-Al}(2)\text{-O}(1)$	105,73(9)	102,4(2)

Tabelle 19: Vgl. der Bindungslängen und -winkeln

Da N-Methylpiperidin mit 971,1 kJ/mol eine stärkere Protonenaffinität im Vergleich zu Pyridin (928 kJ/mol) hat, wäre ein kürzerer Al-N - Abstand in Verbindung **12** im Vergleich zu $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{Py}]$ zu erwarten. Diese Vermutung deckt sich nicht mit den gefundenen Abständen, der $\text{Al}(2)\text{-N}(1)$ - Abstand in $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}]$ **12** ist länger als in $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{Py}]$ und der $\sphericalangle\text{N}(1)\text{-Al}(2)\text{-O}(1)$ - Winkel ist auch

größer. Offenbar ist der Raumbedarf der Basen, welche an Aluminiumatome koordinieren, bei den beobachteten Bindungslängen ausschlaggebend.

Wie aus der Polyederdarstellung erkennbar ist (s. Abb. 38), sind die beiden zentralen Aluminiumatome jeweils verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben und miteinander kantenverknüpft. Die zwei weiteren seitlich benachbarten Aluminiumatome sind jeweils von drei Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom koordiniert und mit den zwei zentralen AlO_4 -Tetraedern jeweils über die $O(1)$ -Ecken miteinander verknüpft.

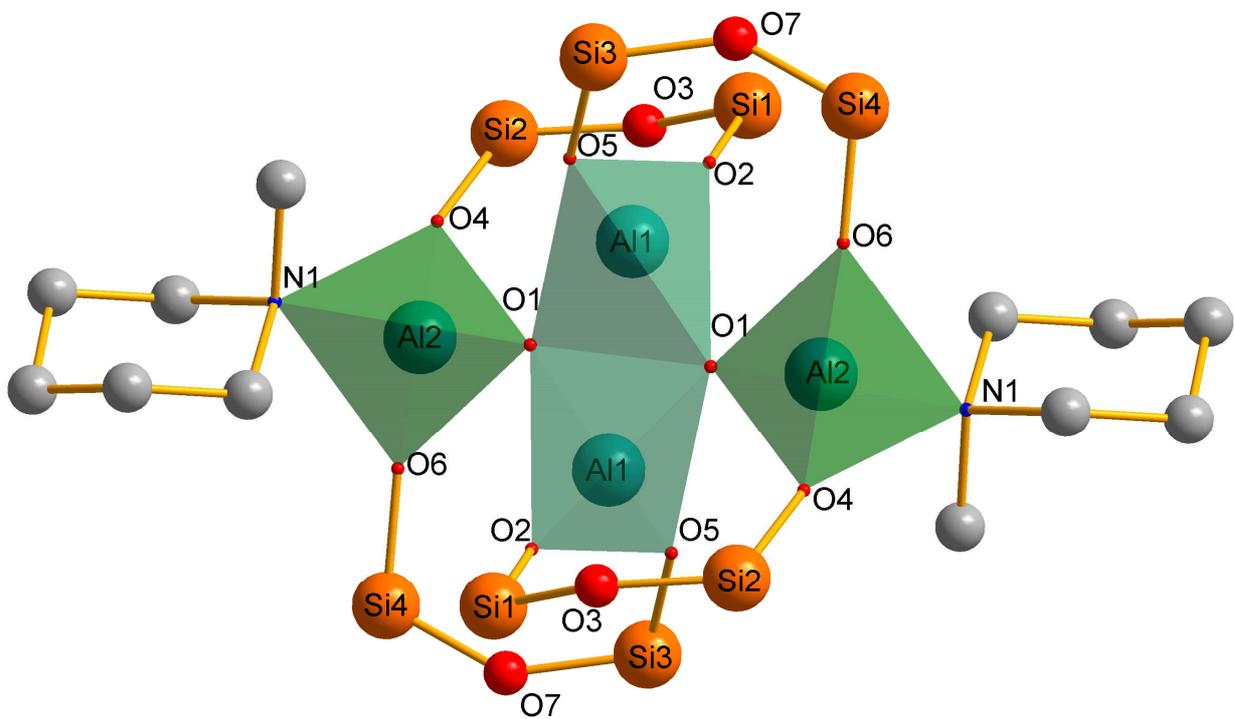


Abbildung 38: Die Koordinationspolyederdarstellung von **12**

4.5. Umsetzungen des Dichloralans [HAICl₂·2NMP] **8**

Im Folgenden wird von der Synthese und der Einkristallstrukturanalyse von zwei verschiedenen Alkoxyaluminiumchloriden **13** und **14** berichtet. Die Alkylgruppen der verschiedenen verwendeten Alkohole (*cyclo*-Hexanol und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol) weisen hierbei unterschiedliche Raumbeanspruchungen auf. Daher sind die gefundenen molekularen Strukturen oligomer bzw. monomer ^[162].

4.5.1. [Cl₂Al{(μ-O^cHex)₂AlCl₂}₂]⁻·[H]⁺·2NMP·OEt₂ **13**

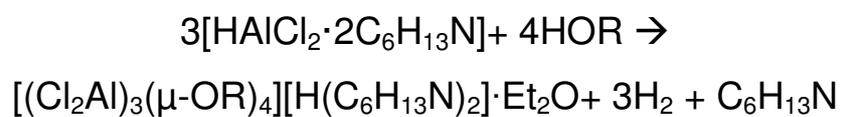
4.5.1.1. Umsetzung von Dichloralan [HAICl₂·2NMP] **8** mit *cyclo*-Hexanol

Eine klassische Herstellung der Halogenaluminiumalkoxide ist die bereits diskutierte „Eintopfreaktion“, in der erst eine Salzeliminierungsreaktion von AlX₃ (X = Cl, Br und I) und LiAlH₄, gefolgt von einer Alkoholysereaktion (z.B. mit HO^tBu) des zuvor synthetisierten Halogenalans stattfindet ^[85].

Hier sollte ein weiterer Syntheseweg für Halogenaluminiumoxide angegangen werden: zunächst wurde ein stabilisiertes monomeres Bis-Aminaddukt isoliert, welches im nächsten Schritt durch eine Alkoholysereaktion zu einem Halogenaluminiumalkoxid reagiert.

Hierzu wurde das monomere Dichloroalan [HAICl₂·2NMP] **8** bei RT in Diethylether vorgelegt. In einem 1:1 Verhältnis wurde langsam *cyclo*-Hexanol zu der vorgelegten Reaktionslösung getropft, wobei eine Wasserstoffgasentwicklung beobachtet werden konnte. Der Reaktionsansatz wurde weitere 6 Stunden bei RT gerührt. Nach Einengen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurden Kristalle der Chloralkoxyaluminiumverbindung [(Cl₂Al)₃(μ-O^cHex)₄][H(NMP)₂]⁻·Et₂O **13** erhalten.

Der Bildung der Aluminiumalkoxyhalogenidverbindung **13** liegt folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



Gleichung 13: Synthese der Verbindung **13** (R = ^oHex)

Die Strukturaufklärung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse hat ergeben, dass das Produkt **13** als trinucleares Alkoxyaluminiumchlorid vorliegt.^[162]

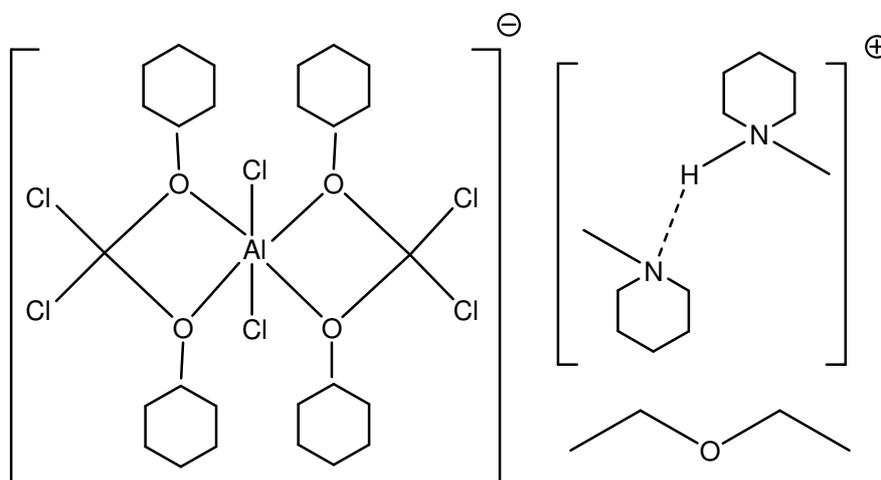


Abbildung 39: trinucleares Alkoxyaluminiumchlorid **13**

4.5.1.2. Charakterisierung der Verbindung $[\text{Cl}_2\text{Al}\{(\mu\text{-O}^c\text{Hex})_2\text{AlCl}_2\}_2]^- \cdot [\text{H}]^+ \cdot 2\text{NMP} \cdot \text{OEt}_2$ **13** mittels NMR-Spektroskopie

Die im Folgenden beschriebenen Analyseergebnisse bestätigen das Vorliegen der Verbindung **13**.

Das Quartett im ^1H -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von 3,31–3,18 ppm wird der $-\text{CH}_2$ -Gruppe, das Triplett bei 1,01–0,95 ppm der $-\text{CH}_3$ -Gruppe des Diethylethers zugeordnet.

Bei 3,17 ppm findet man ein Multiplett-Signal, das dem α -CH des *cyclo*-Hexanol zugeschrieben wird. Die $-\text{CH}_2$ -Gruppe des *cyclo*-Hexanols zeigt ein Multiplett-Signal bei 2,10–1,37 ppm.

Das Multiplett bei 2,21–2,17 ppm wird der α - CH_2 -Gruppe des NMP zugeschrieben. Das Singulett bei 2,06 ppm gehört zu der $-\text{CH}_3$ -Gruppe des NMP. Das Signal für die β - CH_2 -Gruppe des NMP findet man bei einer chemischen Verschiebung von 1,49–1,40 ppm als Multiplett. Die γ - CH_2 -Gruppe des NMP wird bei einer Verschiebung von 1,27–1,21 ppm als multiples Signal gefunden

Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen bei 66,28 ppm und bei 15,92 ppm jeweils ein Singulett vor, die der CH_3 - und der $-\text{CH}_2$ -Gruppe des Diethylethers zugehören.

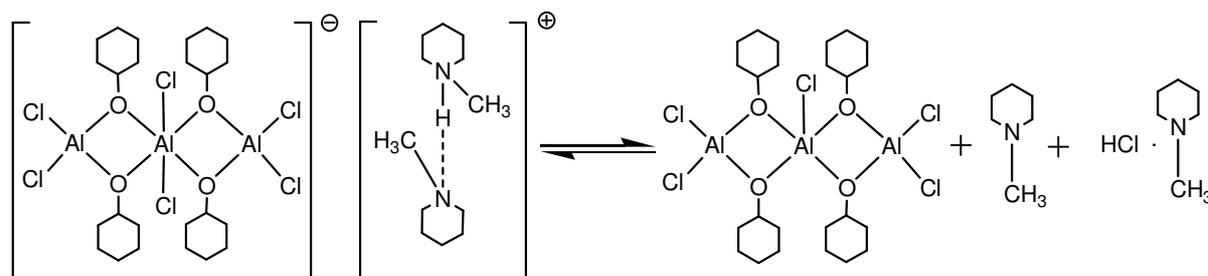
Bei 78,68 ppm ist das Signal für das α -CH, bei 36,30 ppm das Signal für das β - CH_2 -, bei 25,62 ppm das Signal für das δ - CH_2 -, und bei 22,56 ppm das Signal für das γ - CH_2 - der Alkoxygruppe zu finden.

Die Signale für das NMP lassen sich folgendermaßen zuordnen: bei 53,89 ppm ein Signal für das α - CH_2 -, bei 34,94 ppm für das $-\text{CH}_3$, das Signal bei 24,92 ppm für das β - CH_2 - und schließlich das Signal bei 21,41 ppm für das γ - CH_2 .

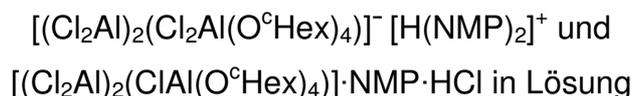
Eine weitere hilfreiche Methode zur Charakterisierung von Aluminiumverbindungen ist die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie, die einen Zusammenhang der chemischen Verschiebung und der Koordinationszahl des Aluminiums zeigt. Für die Organoaluminiumverbindungen der Koordinationszahl sechs am Aluminiumatom treten die Signale bei den niedrigsten Verschiebungen auf. Die fünffach-koordinierten Aluminiumatome liegen in einem Bereich ab etwa 40 ppm, gefolgt von

vierfach- koordinierten Aluminiumatomen in einem Bereich ab etwa 90 ppm vor. Weiter im Tieffeld verschoben werden die Signale für Aluminium der Koordinationszahl drei gefunden. In der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie haben die Substituenten am Aluminiumatom Einfluss auf die chemischen Verschiebungen [164-167].

Daher ist das ^{27}Al -NMR-Spektrum sehr hilfreich für die Analyse von Verbindung **13**. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigt vier Signale für das Alkoxyaluminiumhalogenid **13**. Die Signale bei 92 ppm und bei 4,5 ppm werden den vierfach- bzw. sechsfach koordinierten Aluminiumatomen zugeordnet. Das dritte Signal bei 43 ppm liegt im Bereich für fünffach koordiniertem Aluminium. Es wird angenommen, dass die Verbindung **13** in Lösung in Form von zwei unterschiedlichen Verbindungen, die im Gleichgewicht miteinander stehen, vorliegen (s. Gl.14).



Gleichung 14 : Vermutetes Gleichgewicht der beiden Verbindungen



Ein viertes scharfes Signal bei 109 ppm wird dem hochsymmetrischen $[\text{AlCl}_4]^-$, das als Nebenprodukt vorliegt, aber nicht Bestandteil der Verbindung ist, zugeschrieben.

**4.5.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur von
[Cl₂Al{(μ-O^cHex)₂AlCl₂}₂]⁻·[H]⁺·2NMP·OEt₂ 13**

a) Die Strukturbestimmung der Verbindung 13

Die zu untersuchenden Einkristalle der Verbindung [Cl₂Al{(μ-O^cHex)₂AlCl₂}₂]⁻·[H]⁺·2NMP·OEt₂ 13 kristallisieren bei 4°C aus einer Diethyletherlösung. Die Verbindung kristallisiert als farblose Nadeln. Ein geeigneter Kristall wurde mithilfe Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Messung erfolgte an einem IPDS image plate Diffraktometer der Firma STOE.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P2₁/c im monoklinen Kristallsystem. Die Reflexintensitäten wurden von 43139 Reflexen gemessen. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Die Lagen der Aluminium-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Chlor- und Kohlenstoffatomen wurden ermittelt und anisotrop verfeinert.

Zur Berechnung der Lagen der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so erhaltenen Struktur erreichte einen Wert von R1= 0,0501.

Die Tabelle 20 enthält die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung.

Tabelle 20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13

Identifizierungscode	sh2920	
Summenformel	C ₄₀ H ₈₁ Al ₃ Cl ₆ N ₂ O ₅	
Molmasse	963.71	
Messtemperatur	142(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterkonstanten	a = 11.9289(9) Å	α = 90°
	b = 17.0692(13) Å	β = 94.975(4)°
	c = 25.1099(19) Å	γ = 90°
Zellvolumen	5093.5(7) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Röntgenographische Dichte	1.257 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.429 mm ⁻¹	
F(000)	2064	
Kristallgröße	0.40 x 0.10 x 0.09 mm ³	
Gemessener θ –Bereich	1.44 to 27.14°	

hkl- Indexbereich	-15<=h<=15, -21<=k<=20, -32<=l<=32
Anzahl gemessener Reflexe	43139
Symmetrieunabhängige Reflexe	11234 [R(int) = 0.0820]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=27.14^\circ$)	99.5 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.9624 and 0.8480
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkungen/Parameter	11234 / 0 / 513
Güte des Fit auf F^2	1.003
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.0908
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1073, wR2 = 0.1076
Restelektronendichte	0.666 and -0.671 e.Å ⁻³

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[\text{Cl}_2\text{Al}\{\mu\text{-O}^c\text{Hex}\}_2\text{AlCl}_2]^- \cdot [\text{H}]^+ \cdot 2\text{NMP} \cdot \text{OEt}_2$ **13**

In der Kristallstruktur der Verbindung **13** sind neben dem Chloralkoxid, welches eine negative Ladung trägt, noch ein Molekül des Diethylethers sowie zwei Aminliganden vorhanden, die über eine Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden sind. Der protonierte Aminligand fungiert als Gegenion zum Kation der Aluminiumverbindung. Die Elementarzelle enthält vier Einheiten dieser Gruppierung.

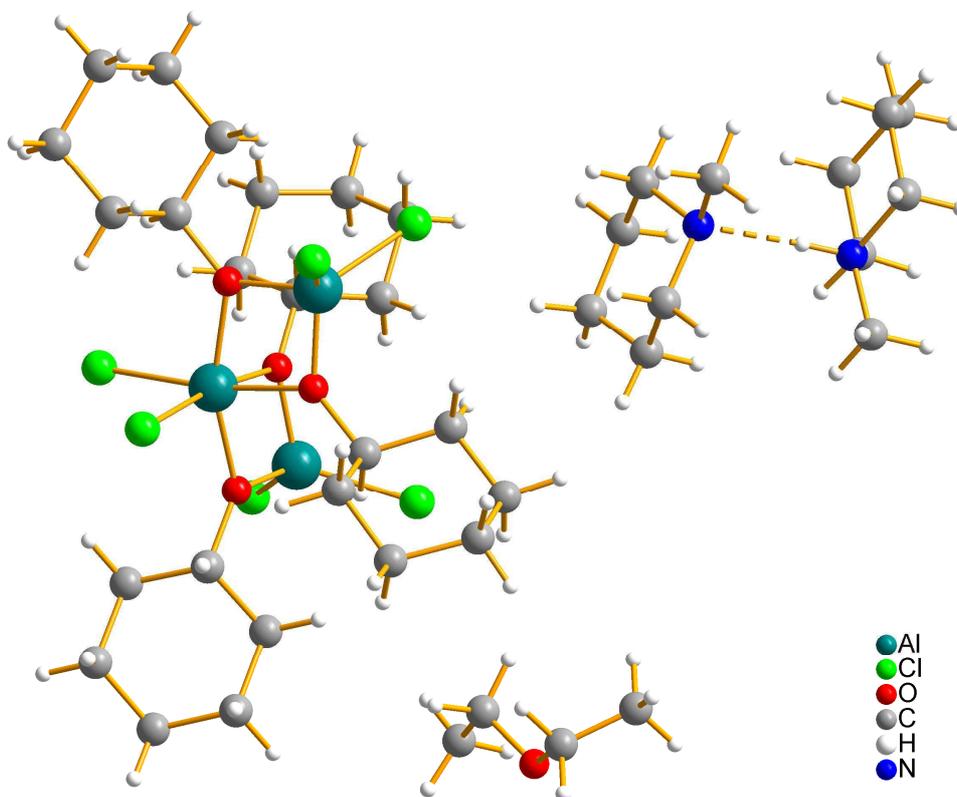


Abbildung 40: Molekülstruktur von $[\text{Cl}_2\text{Al}\{\mu\text{-O}^c\text{Hex}\}_2\text{AlCl}_2]^- \cdot [\text{H}]^+ \cdot 2\text{NMP} \cdot \text{OEt}_2$ **13**

Die Aluminiumverbindung stellt ein trinucleares Alkoxid dar, wobei die drei Aluminiumzentren mit den vier Sauerstoffatomen der *cyclo*-Hexoxyreste einen Bicyclus formen.

Das zentrale Aluminiumzentrum ist dabei oktaedrisch durch vier Sauerstoff- und zwei Chloratome, umgeben. Das zentrale Aluminiumatom fungiert als Spirozentrum und verknüpft dabei zwei Vierringe. Die weiteren Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch von zwei terminalen Chloratomen und zwei *cyclo*-Hexoxygruppen koordiniert, so dass die Bindungsgeometrie deutlich von der eines idealen Tetraeders abweicht. (s. Abb. 42)

Die Winkelsumme im $Al(1)-O(1)-Al(2)-O(2)$ - Ring beträgt $359,93(9)^\circ$ und im $Al(1)-O(3)-Al(3)-O(4)$ - Ring $360,00(8)^\circ$, und somit liegen beide Vierringe sehr nahe zum idealen Wert von 360° , der für planare Vierringe erwartet wird.

Die Metallatome sind nicht linear angeordnet, denn der Bindungswinkel $\angle Al(2)-Al(1)-Al(3)$ weicht mit $110,97(3)^\circ$ wesentlich von idealen Wert 180° ab.

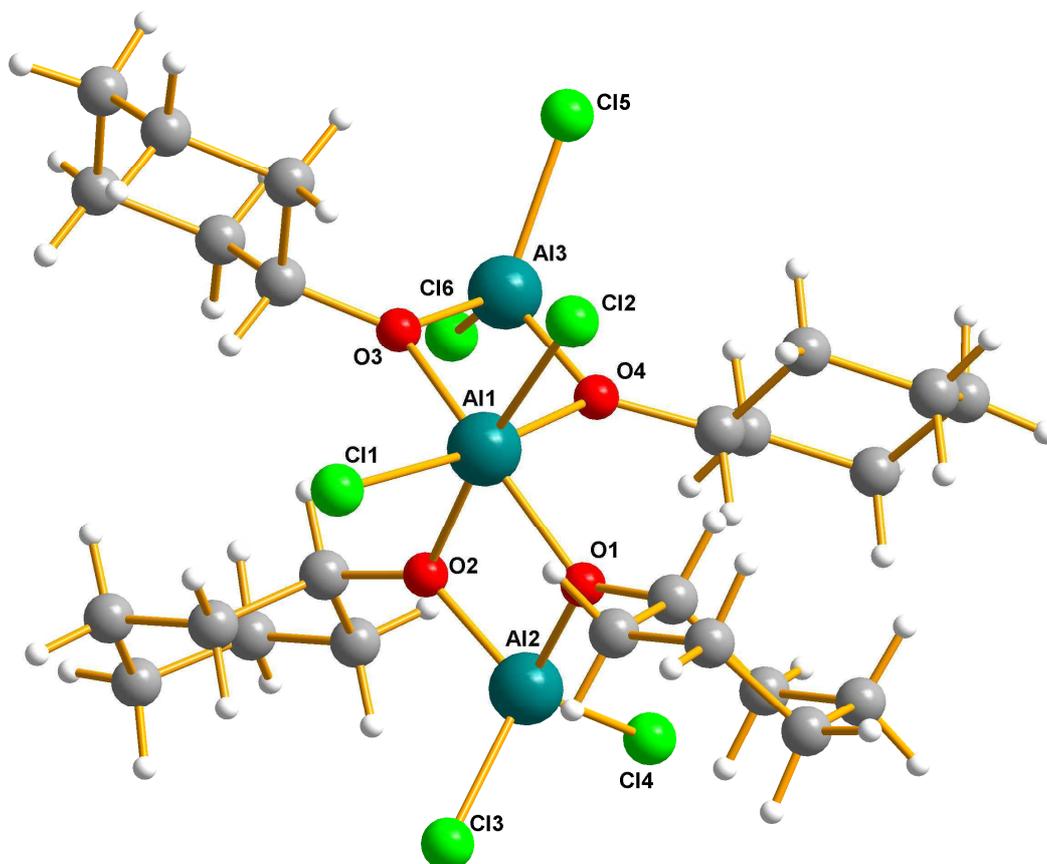


Abbildung 41: Molekülstruktur des Anions $[Cl_2Al\{(\mu-O^cHex)_2AlCl_2\}_2]^-$ **13**

Die endständigen *Al-Cl*- Bindungen sind annähernd gleich und betragen 2,117(1) Å für *Al(2)-Cl(3)* bzw. *Al(3)-Cl(5)*, sowie 2,1295(1) Å für *Al(2)-Cl(4)* bzw. *Al(3)-Cl(6)*. Die *Al(1)-Cl(2)*- Bindung ist als axiale Bindung mit 2,286(1) Å deutlich länger als die äquatoriale *Al(1)-Cl(1)*- Bindung mit 2,265(1) Å.

Ebenso sind die Bindungswinkel der endständigen Aluminiumatome $\angle Cl(3)Al(2)Cl(4)$ - und $\angle Cl(5)Al(3)Cl(6)$ - deutlich größer als der mittleren $\angle Cl(1)Al(1)Cl(2)$ - Winkel und liegen im Bereich zwischen 108,57(4)° und 107,87(4)°. Dies erklärt sich durch den hohen Platzbedarf der *cyclo*-Hexoxygruppen.

Die *Al(1)-Al(3)*- Bindung beträgt 2,866(1)Å und ist um 0,011(1)Å länger als die Bindungslänge zwischen *Al(1)-Al(2)* mit 2,855(1)Å.

Ein Vergleich der *Al-O*- Bindungslängen zeigt, dass facial zu den Halogenatomen eingeordneten Abstände *Al(1)-O2*- und *Al(1)-O(4)*- erwartungsgemäß länger sind als die Abstände *Al(1)-O(1)*- und *Al(1)-O(3)*.

Die Sauerstoffatome sind entsprechend ihrer Hybridisierung (sp^2 , 120°) planar koordiniert.

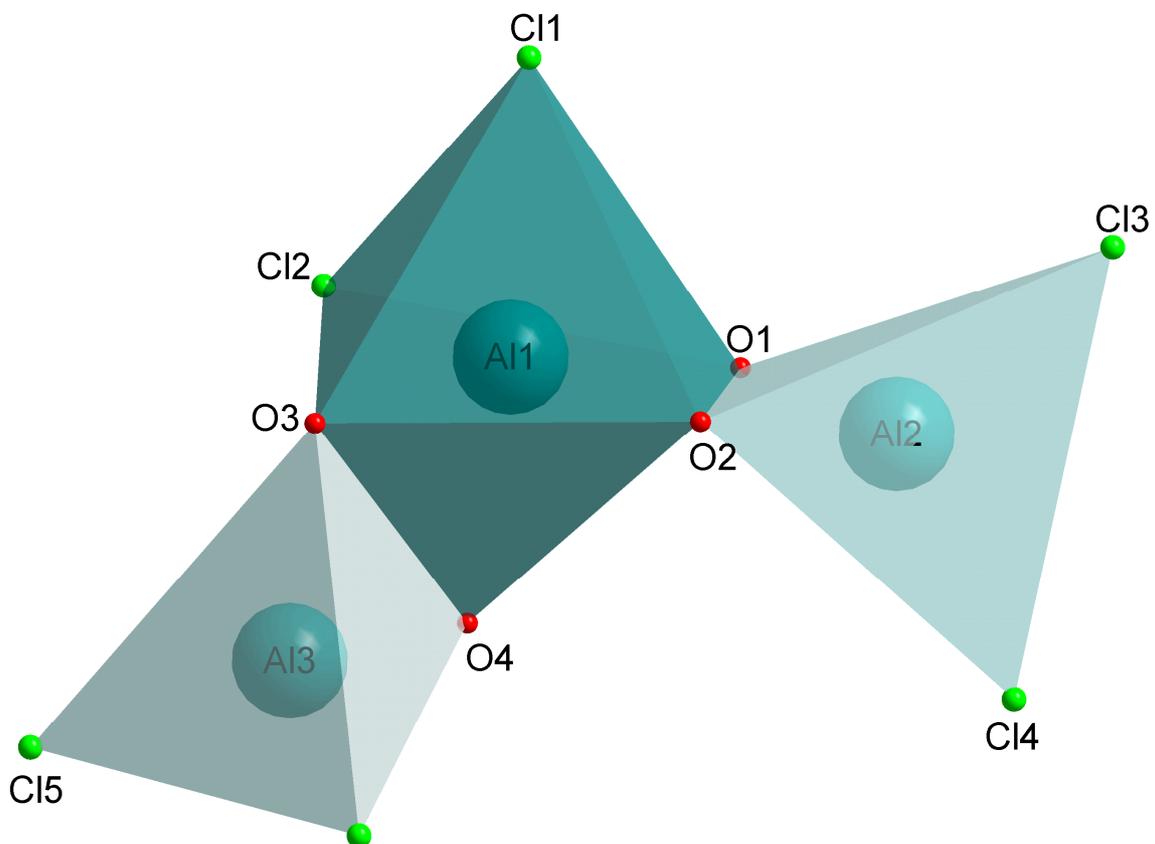


Abbildung 42: Polyederrdarstellung des Anions $[Cl_2Al\{(\mu-O^cHex)_2AlCl\}_2]^-$ **13**

Zur Veranschaulichung der Struktur des Anions wurde die Koordinationspolyederdarstellung benutzt (s. Abb. 42). Dadurch ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Tetraeder der endständigen Aluminiumzentren mit dem Oktaeder des zentralen Aluminiumzentrums kantenverknüpft ($O(1)$ - $O(2)$ bzw. $O(3)$ - $O(4)$) sind.

4.5.2. $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{NMP}]$ mit $\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$ **14**

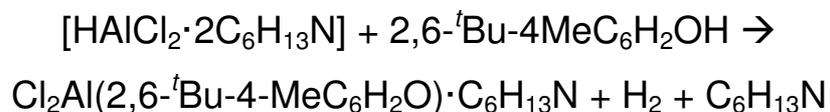
4.5.2.1. Umsetzung von $[\text{HAlCl}_2\cdot 2\text{NMP}]$ **8** mit HOR

($\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$)

Die Herstellung der Verbindung **14** lag zunächst dem Versuch zugrunde, eine monomere Alkoxyaluminiumverbindung zu synthetisieren.^[162]

Analog zur Synthese von trinuclearem Alkoxyaluminiumchlorid **13** wird die Verbindung $[\text{HAlCl}_2\cdot 2\text{NMP}]$ **8** mit dem Alkohol 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol in einem 1:1 Verhältnis bei RT in Diethylether umgesetzt. Durch die Alkohololyse wurde anschließend das Produkt $[\text{Cl}_2\text{Al}(2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2\text{O})\cdot\text{NMP}]$ **14** unter Wasserstoffeliminierung isoliert. Die Verbindung **14** stellt das monomere Aluminiumalkoxid dar.

Der Bildung der Aluminiumalkoxyhalogenidverbindung **14** liegt folgende Gesamtreaktionsgleichung zu Grunde:



Gleichung 15: Synthese der Verbindung **14**

Die Einkristallstrukturanalyse hat ergeben, dass das Produkt als Mono-Amin-Addukt $[\text{Cl}_2\text{Al}(2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2\text{O})\cdot\text{NMP}]$ **14** vorliegt, wobei das Aluminiumatom die Koordinationszahl vier aufweist und der N-Methylpiperidin eine koordinierende Rolle spielt:

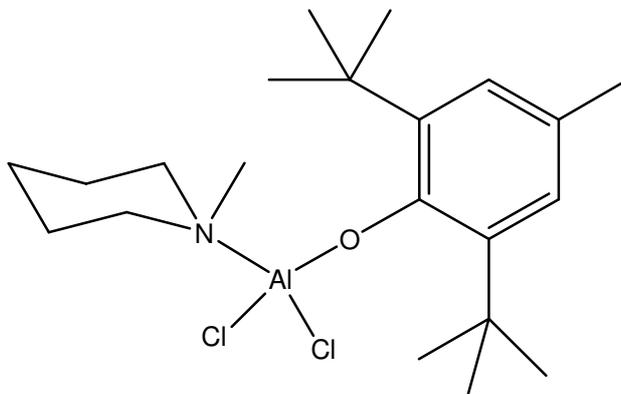


Abbildung 43: ein monomeres Alkoxyaluminiumhalogenid **14**

4.5.2.2. Charakterisierung der (2,6-Di-*tert*-Butyl-4-methylphenoxy)dichloro(N-Methylpiperidin)aluminium-Verbindung **14** mittels NMR- Spektroskopie

Die erhaltenen Kristalle der Verbindung **14** wurden in Benzol gelöst und mittels ^1H -, ^{13}C - sowie ^{27}Al -NMR- Spektroskopie durchgeführt. Die Charakterisierung des Produktes ergab folgende Ergebnisse:

Im ^1H -NMR-Spektrum sind bei einer chemischen Verschiebung von 6,89 ppm ein Singulett und bei 2,10 ppm ein weiteres Singulett zu sehen, die den γ -CH bzw. den - CH_3 Wasserstoffatomen des Arylringes zuzuordnen sind.

Das Multiplett-Signal bei 2,24 ppm wird den Wasserstoffatomen der α - CH_2 - Gruppe, das Multiplett-Signal bei 1,88-1,42 ppm den H-Atomen der β - und γ - CH_2 - Gruppen des NMP zugeschrieben. Ein weiteres Signal für NMP ist bei 2,11 ppm als Singulett zu sehen. Die CH_3 - Gruppe des *tert*-Butylrestes ist als Singulett bei 1,35 ppm zu finden.

Das im ^{13}C -NMR Signal bei 151,67 ppm wird dem α -C-Atom, bei 139,03 ppm dem β -C-Atom, bei 125,76 ppm dem γ -C-Atom und bei 130,00 ppm dem δ -C-Atom der Alkoxygruppe zugeschrieben.

Das Signal für die CH_3 - Gruppe des Alkoxyrestes findet man bei einer chemischen Verschiebung von 39,16 ppm, das Signal für das quartäre C-Atom der $\text{C}(\text{CH}_3)$ - Gruppe des Alkoxyrestes bei 34,05 ppm.

Bei 30,30 ppm wird das Signal dem Kohlenstoffatom der CH_3 -Gruppe des $\text{C}(\text{CH}_3)$ -Alkoxyrestes zugeordnet.

Die Signale für das NMP Molekül liegen bei 53,61 ppm für das α - CH_2 -, bzw. bei 21,13 ppm für das β - CH_2 und bei 17,97 ppm für das γ - CH_2 . Das Singulett für das C-Atom der - CH_3 - Gruppe des NMP wird bei 35,40 ppm beobachtet.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum der Verbindung **14** erscheint bei 82,5 ppm ein breites Singulett, dass für ein Al- Atom mit der Koordinationszahl vier charakteristisch ist.

**4.5.2.3. Die Molekül- und Kristallstruktur der
[Cl₂Al(OR)·NMP]- Verbindung 14 mit R = 2,6-^tBu-4-MeC₆H₂,**

a) Die Strukturbestimmung von [Cl₂Al(OR)·NMP] 14
(R=2,6-^tBu-4-MeC₆H₂)

Die Kristalle von [Cl₂Al(OR)·NMP] (R=2,6-^tBu-4-MeC₆H₂) 14 wurden aus dem Filtrat des Reaktionsgemischs nach Abzug des Lösungsmittels aus konzentrierter Lösung bei +4°C gewonnen. Ein geeigneter Kristall wurde isoliert und der Röntgenstrukturuntersuchung zugeführt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P2₁/c im monoklinen Kristallsystem. Die Reflexintensitäten wurden von 21609 Reflexen gemessen. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden ermittelt und anisotrop verfeinert, für die Bestimmung der Lagen der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet. Die Verfeinerung führt für das Strukturmodell 14 zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von R₁=0,0519.

Die Daten zu den Kristallen und zur Strukturbestimmung sind in der folgenden Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 14

Identifizierungscode	sh2910	
Summenformel	C ₂₁ H ₃₆ Al Cl ₂ N O	
Molmasse	416.39	
Messtemperatur	152(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterkonstanten	a = 10.1847(6) Å	α = 90°
	b = 15.8168(10) Å	β = 106.800(3)°
	c = 14.8238(10) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2286.0(3) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Röntgenographische Dichte	1.210 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.333 mm ⁻¹	
F(000)	896	
Kristallgröße	0.50 x 0.32 x 0.30 mm ³	
Gemessener θ –Bereich	1.93 to 27.94°	
hkl- Indexbereich	-13<=h<=13, -13<=k<=20, -19<=l<=19	
Anzahl gemessener Reflexe	21609	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5472 [R(int) = 0.0451]	

Datenvollständigkeit (bis $\theta=27.94^\circ$)	99.8 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.9056 and 0.8521
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkungen/Parameter	5472 / 0 / 379
Güte des Fit auf F^2	1.061
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1323
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1447
Restelektronendichte	0.784 and -0.629 e.Å ⁻³

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von
 $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{NMP}]$ mit $\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$ **14**

Der Lewis-Säure-Base- Komplex **14** existiert im Festkörper als Monomer mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Er kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

Im Zentrum der Struktur befindet sich ein Aluminiumatom, welches von zwei Chloratomen, einem Sauerstoffatom und einem N-Methylpiperidin-Ligand koordiniert ist und somit die Koordinationszahl vier besitzt.

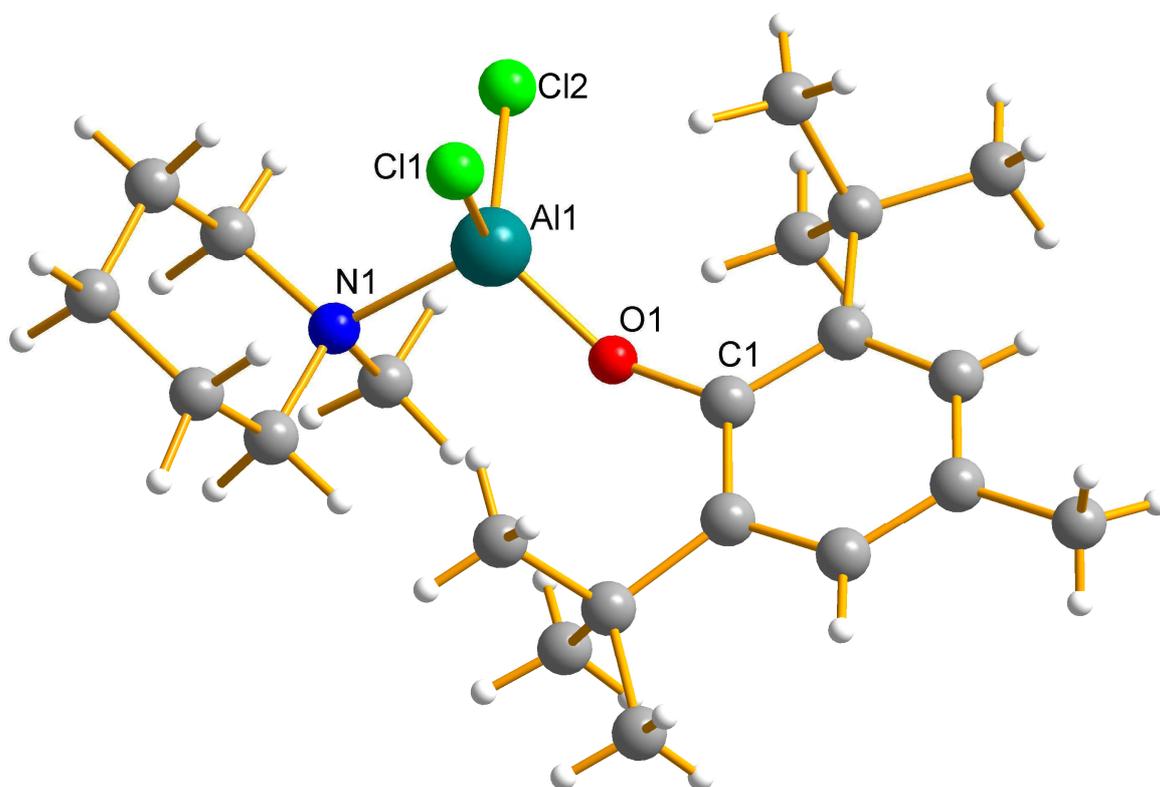


Abbildung 44: Molekülstruktur von $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{NMP}]$, ($\text{R}=2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$) **14**

Zum Vergleich von (2,6-Di-*tert*-Butyl-4-methylphenoxy)dichloro(N-Methylpiperidin) aluminium-Verbindung $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{NMP}]$ ($\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$) **14** mit bereits bekannten Verbindungen sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in der Tabelle 22 dargestellt.

Da fällt auf, dass die kovalenten *Al-O*-Abstände relativ identisch zu den Literaturwerten sind und die *Al-Cl*-Abstände der Verbindung **14** länger als bei $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{OEt}_2]$ mit $\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$ ^[168] und $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{OEt}_2]$ mit $\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2$ sind. ^[169]

Eine Abweichung der *Al-N*- Bindungslängen beträgt 0,081(4)Å im Vergleich zur Verbindung $[\text{H}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{NMe}_3]$ ($\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$) ^[170]. Dies lässt sich mit dem unterschiedlichen Raumbedarf der Basen (N-Methylpiperidin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)$ und Trimethylamin NMe_3) erklären. Darüber hinaus ist die *Al-N*-Bindungslänge von den Substituenten am Aluminiumatom abhängig. Aus dem Vergleich der entsprechenden Verbindungen $\text{Me}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$, $\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ und $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ ^[111, 172-173] folgt, dass die *Al-N*-Bindungslänge innerhalb dieser Reihe sich verkürzt. Das heißt, je elektronegativer die Substituenten am Aluminiumatom sind, desto kürzer wird der *Al-N*- Abstand.

Die weiteren Bindungslängen und Winkel sind auch annähernd gleich (s. Tab. 22).

Bindungslänge[Å] bzw. Bindungswinkel[°]	$[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{NMP}]$ 24 ($\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$) ^[162] X = Cl; Y = N	$[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{OEt}_2]$ ($\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$) ^[168] X = Cl; Y = O	$[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{OEt}_2]$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) ^[169] X = Cl; Y = O	$[\text{H}_2\text{Al}(\text{OR})\cdot\text{NMe}_3]$ ($\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$) ^[170] X = H; Y = N
<i>Al(1)-X(1) bzw.</i> <i>Al(1)-X(2)</i>	2,1258(9)/ 2,1422(9)	2,110(2)/ 2,104(2)	2,132(1)/ 2,125(1)	1,884/ 1,731
<i>Al(1)-Y_{koord}</i>	1,998(2)	1,873(2)	1,861(2)	2,079(4)
<i>Al(1)-O(1)</i>	1,713(2)	1,700(2)	1,699(2)	1,762(4)
$\sphericalangle\text{X(1)-Al(1)-X(2)}$	107,91(4)	110,1(1)	110,1(4)	112,8
$\sphericalangle\text{Y(1)-Al(1)-O(1)}$	107,74(8)	104,1(1)	105,9(8)	101,1(2)
$\sphericalangle\text{Al(1)-O(1)-C(1)}$	147,8(1)	154,482	152,7(2)	146,9(2)

Tabelle 22: Vgl. der Bindungsabständen und- winkeln unter Verbindungen des Typs $[\text{X}_2\text{AlOR}\cdot\text{Ligand}]$, X = Cl oder H

Anhand der Tabelle 22 ist der $\angle Cl(1)Al(1)Cl(2)$ - Bindungswinkel größer als der $\angle YAl(1)O(1)$ -Winkel in der Verbindung **24** und in den bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen $[Cl_2Al(OR) \cdot OEt_2]$ mit $R=2,6\text{-}^tBu\text{-}4\text{-}MeC_6H_2$ und $[Cl_2Al(OR) \cdot OEt_2]$ mit $R=2,4,6\text{-}^tBu_3C_6H_2$.

4.6. Alane des Typs $[Y_2Al(Do)]$ mit $Y = H, Cl, Br$ und $Do = NPh_2, O^tBu$

4.6.1. Bis[*tert*-butoxyaluminiumbromidchlorid][Br(Cl)AlO^tBu]₂ **15**

4.6.1.1. Darstellung der Verbindung [Br(Cl)Al(O^tBu)]₂ **15**

Bis Dato sind die binären heterohalogenhaltigen Aluminiumverbindungen in der Literatur unbekannt.

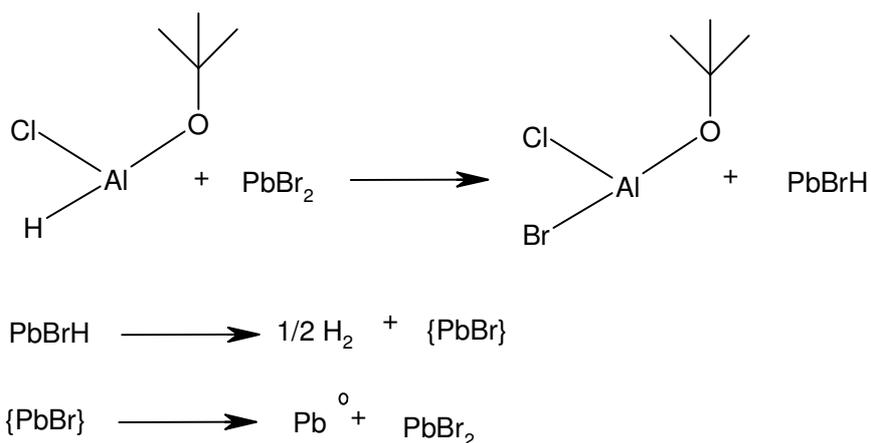
In dieser Arbeit wurden sie erstmals von Bis[*tert*-butoxyaluminiumdihydrid] $[H_2AlO^tBu]_2$ mit Bleihalogeniden dargestellt. Die Syntheseroute der Ausgangsverbindung, $[H(X)AlO^tBu]_2$, wurde im Arbeitskreis von M. Veith durch Dr. N. Köhler entwickelt und für die Synthese von Bis[*tert*-butoxyaluminiumhalogenidhydriden] $[H(X)AlO^tBu]_2$ ($X = Cl, Br$ und I) und Bis[*tert*-butoxyaluminiumdihalogeniden] $[X_2AlO^tBu]_2$ ($X = Cl$ und Br) genutzt ^[85].

Dementsprechend wurde Bis[*tert*-butoxymonochloralan] $[H(Cl)AlO^tBu]_2$ durch eine Reduktion von $PbCl_2$ mit $[H_2AlO^tBu]_2$ als Ausgangsverbindung für die Darstellung der heterohalogenhaltigen Aluminiumverbindung hergestellt. In einer weiteren Redoxreaktion wurde anschließend Bis[*tert*-butoxymonochloralan] mit $PbBr_2$ umgesetzt.

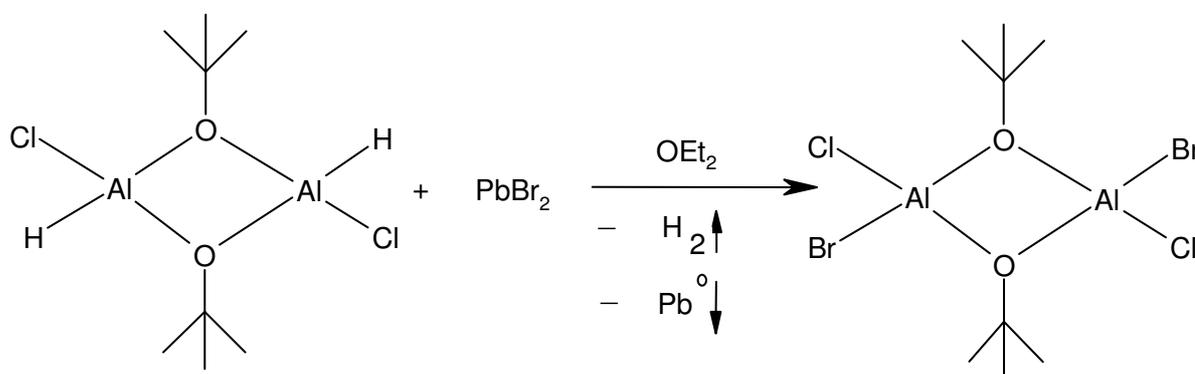
Somit liegt der Bildung von $[Br(Cl)AlO^tBu]_2$ **15** die folgende schematische Darstellungsfolge zu Grunde:



Die Synthese der Verbindung **15** erfolgt in drei Stufen von der Synthese des Bis[*tert*-butoxyalans] über Bis[*tert*-butoxymonochloralan] bis hin zu dem heterohalogenhaltige Bis[*tert*-butoxyaluminiumbromidchlorid]. Die letzte Synthesestufe könnte nach den folgenden Mechanismen verlaufen: (s. Gl. 16 bzw. 17).



Gleichung 16: Synthesemöglichkeit 1 von $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ **15**



Gleichung 27: Synthesemöglichkeit 2 von $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ **15**

Die Synthese über die „Bleiroute“ wurde nach dem gleichen Reaktionsprinzip und unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die Synthese von Bromchloralan $[\text{Br}(\text{H})\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ **11** (siehe Kapitel 4.5.1.) durchgeführt. Bei der Umsetzung von 1 Äq. $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ mit 1 Äq. PbBr_2 verlief sie ebenfalls unter Entwicklung des Wasserstoffs und Reduktion von Pb^{+2} zu Pb^0 . Nach der Filtration der Reaktionslösung und dem Evaporieren des Lösemittels wurde das Produkt innerhalb einer Woche in 80%-iger Ausbeute bei -17°C auskristallisiert.

Die Strukturaufklärungen haben ergeben, dass das Produkt in dimerer Form $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ **15** vorliegt, wobei die Aluminiumatome die Koordinationszahl vier aufweisen und jeder Aluminiumkern drei verschiedene Substituenten besitzt.

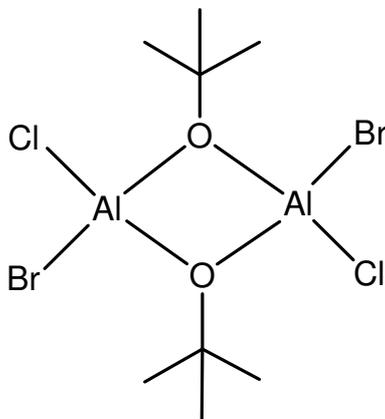


Abbildung 45: $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ **15**

4.6.1.2. Charakterisierung der Verbindung $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})\text{BrCl}]_2$ **15** mittels NMR- Spektroskopie

Die Charakterisierung des Produktes aus der Alkoholysereaktion erfolgte in Lösung mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR Spektroskopie.

Die ^1H -NMR-Charakterisierung der dimeren Verbindung $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ **15** ergab ein Singulett bei 1,50 ppm, das der tert-Butylgruppe entspricht.

Im ^{13}C - NMR Spektrum wurden zwei Signale für den primären Kohlenstoff der *tert.*-Butylgruppe bei 36,45 ppm und 34 ppm beobachtet, die den Konformationsisomeren in *cis*- und *trans*- Form zugeordnet werden konnten. Ein weiteres kleines Signal bei 61 ppm entspricht dem quartären Kohlenstoff der *tert.*- Butylgruppe.

Im ^{27}Al - NMR Spektrum der Halogenaluminiumverbindung **15** tritt ein breites Signal bei 88,95 ppm auf. Im Vergleich zum $[\text{H}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})]_2$, dessen Signal im Bereich von 124 ppm vorliegt ^[149], ist das Signal der Verbindung **15** um etwa 35 ppm ins Hochfeld verschoben. Da die hohe Elektronendichte der Halogensubstituenten eine starke

Abschirmung der Aluminiumatome bewirkt, konnte ihre Auswirkung auch am Beispiel der Verbindungen mit gleichen Halogenatomen, $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})]_2$ und $[\text{Br}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})]_2$ ^[85] beobachtet werden. Der Wert 88,95 ppm der chemischen Verschiebung des ²⁷Al-NMR Resonanzsignals ergibt sich annähernd als Mittelwert der Verschiebungen der Chlor- und Bromderivate, $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})]_2$ und $[\text{Br}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})]_2$, bei 90,1 ppm bzw. 86,5 ppm ^[85]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Molekül **15** sowohl Brom als auch Chlor als gleichwertigen Substituenten enthält.

Die Verschiebung des Aluminiumsignals von 88,95 ppm, entspricht daher einer Koordinationszahl vier ^[164]. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass beim Aluminiumzentrum eine tetragonale Umgebung vorliegt.

4.6.1.3. Die Molekül und Kristallstruktur von $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ Bis[*tert*-butoxyaluminiumbromidchlorid]- Verbindung **15**

a) Die Strukturbestimmung von $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ **15**

Die Kristalle von Bis[*tert*-butoxyaluminiumbromidchlorid] $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ **15** wurden innerhalb weniger Tage bei -17 °C aus dem Filtrat der Reduktionsreaktion gewonnen. Ein geeignetes Exemplar wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für die Verbindung die Raumgruppe $P2_1/c(14)$ im monoklinen Kristallsystem.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde.

Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur liegt bei $R1 = 0,0427$.

Die Daten sind in den Tabellen 22 zusammengefasst.

Tabelle 23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **15**

Identifizierungscode	sh2807
Summenformel	C8 H18 Al2 Br2 Cl2 O2
Molmasse	430.90
Messtemperatur	103(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic

Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterkonstanten	a = 14.6125(4) Å	α = 90°
	b = 9.0712(2) Å	β = 94.928(2)°
	c = 12.7157(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1679.27(7) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Röntgenographische Dichte	1.704 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	5.236 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Kristallgröße	0.59 x 0.29 x 0.18 mm ³	
Gemessener θ –Bereich	1.40 to 31.58°	
hkl- Indexbereich	-18<=h<=21, -13<=k<=11, -18<=l<=18	
Anzahl gemessener Reflexe	21370	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5617 [R(int) = 0.0355]	
Datenvollständigkeit (bis θ=31.58°)	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.4458 and 0.1487	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Einschränkungen/Parameter	5617 / 0 / 151	
Güte des Fit auf F ²	1.032	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1103	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1207	
Restelektronendichte	1.583 and -1.109 e.Å ⁻³	

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von [Br(Cl)Al(O^tBu)]₂ **15**

Das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt, dass die Verbindung [BrClAl(O^tBu)]₂ **15** im Kristall eine dimere Form aufweist. Bis[tert-butoxyaluminiumbromidchlorid] **15** liegt als *trans*- Isomer vor. (s. Abb. 46)

Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2₁/c(14), wobei eine Elementarzelle vier Moleküle aufweist. Aufgrund des Symmetriezentrums im planaren Al₂(μ-O)₂- Vierring besitzt das Molekül die Punktgruppe C_i nach der Schönflies-Symbolik. Es gibt zwei verschiedene Dimere im gleichen Kristall, da sie aber sehr ähnlich sind, werden für die Molekülbeschreibung gemittelte Werte benutzt.

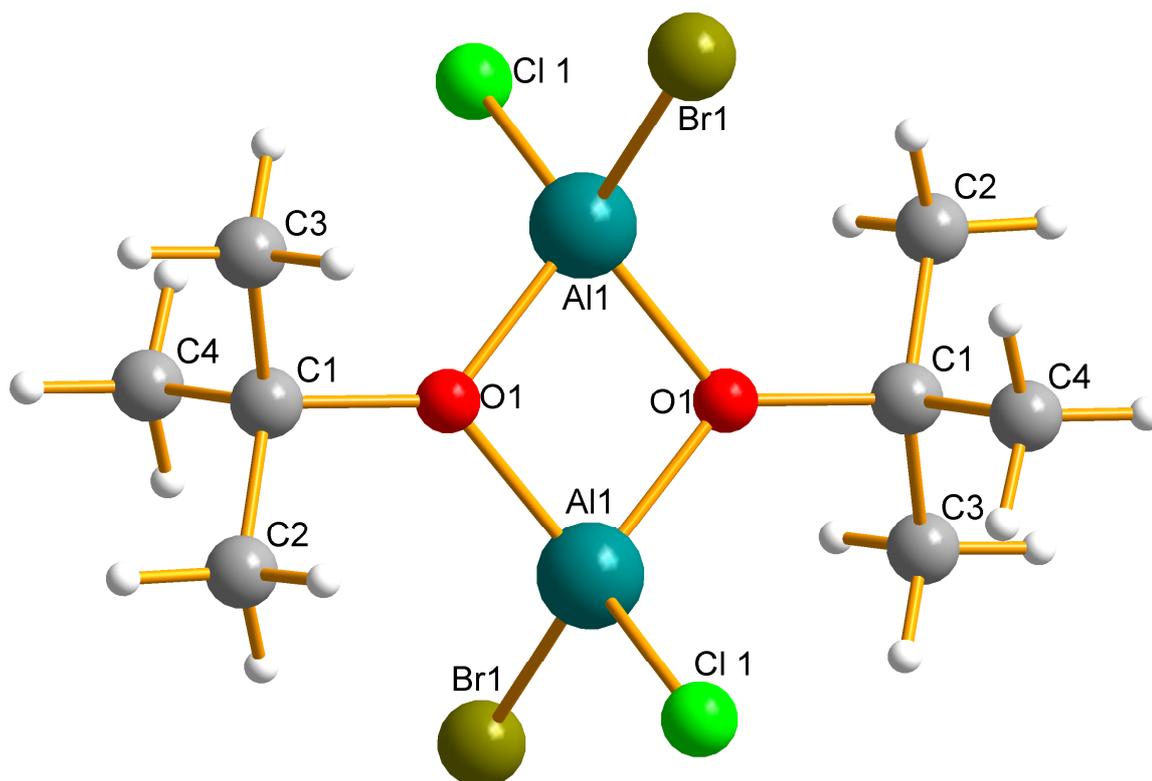


Abbildung 46: Molekülstruktur von Bis[*tert.*-butoxyaluminiumbromidchlorid]
 $[\text{Br}(\text{Cl})\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ **15**

Die Aluminiumatome zeigen eine verzerrt tetraedrische und die Sauerstoffatome eine leicht verzerrte trigonalplanare Umgebung. Die Winkelsumme am Sauerstoffatom beträgt $359,7(2)^\circ$.

An den Sauerstoffatomen stehen die *tert.*-Butoxygruppen in gestaffelter Anordnung bezüglich des $(\text{Al}-\mu\text{-O})_2$ Rings, während die quartären Kohlenstoffatome ($\text{C}(1)$ bzw. $\text{C}(1')$) der *tert.*-Butylgruppen oberhalb bzw. unterhalb der Al_2O_2 -Ebene angeordnet sind.

Die beiden Aluminiumatome enthalten jeweils zwei verschiedene Halogensubstituenten: Brom und Chlor.

Die $\text{Al}-\text{Br}$ -Bindungslänge in Verbindung **15** ist kürzer als die Bindungslänge der entsprechenden chlorfreien Verbindung $[\text{Br}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ ^[85], was aus der höheren Elektronegativität des Chloratoms in Verbindung **15** hervorgeht. Die Verringerung der Bindungslänge kommt durch den stärkeren Elektronenzug zustande.

Des Weiteren ist die $\text{Al}-\text{Br}$ -Bindungslänge der Verbindung **15** kürzer im Vergleich zur Verbindung $[\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **11**, die ebenfalls Chlor und Brom enthält. Dieser Unterschied kommt durch die kovalente Bindung des Aluminiums zum stärker

elektronenziehenden Sauerstoffatom in der Verbindung **15** zustande, die sich im Vergleich zu der koordinativen Stickstoffbindung zum NMP in der Verbindung **11** deutlich stärker auswirkt. Außerdem ist die *Al-Br*-Bindung natürlich länger als die *Al-Cl*-Bindung, was sich aus den unterschiedlichen Atomradien der Halogene ergibt.

Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen die weiteren Bindungslängen und Winkel in Verbindung **15** mit den entsprechenden Daten der bereits bekannten Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ und $[\text{Br}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ ^[85] überein.

Bindungslänge[Å]/ Bindungswinkel[°]	$[\text{BrClAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ 15	$[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ ^[85]	$[\text{Br}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ ^[85]
<i>Al-Br</i>	2,2124(8)	-	2,268(3)/2,251(3)
<i>Al-Cl</i>	2,1765(1)	2,105(4)/2,103(3)	-
<i>Al-O1/Al-O1`</i>	1,80775(2)	1,810(6)/1,815(5)	1,806(7)/1,817(7)
<i>Al---Al`</i>	2,7275(2)	2,735(4)	2,73786)
$\sphericalangle\text{Al-O-Al`}$	97,95(1)	97,9(3)	98,2(3)
$\sphericalangle\text{O-Al-O`}$	82,055(1)	82,1(3)	81,8(3)

Tabelle 24: Vgl. Bindungslänge und- winkel der Dihalogenalkoxyalanen

4.6.2. Diphenylaminoaluminiumdihydrid $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16**

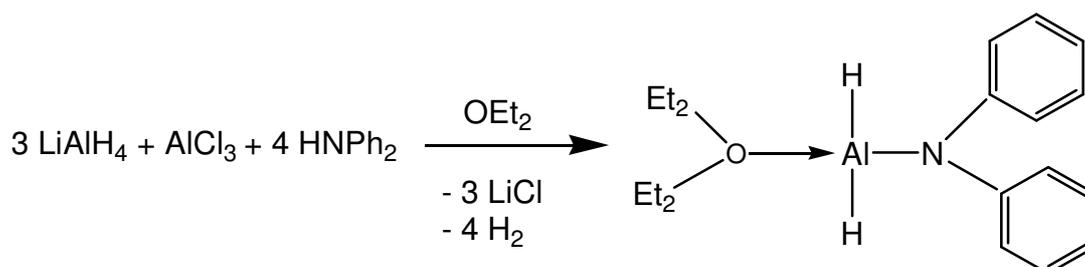
4.6.2.1. Darstellung der Verbindung $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16** über Salzeliminierung und Aminolyse

Der Synthese der Verbindung **16** lag zunächst die Herausforderung zugrunde, ein monomeres Aminoalan zu synthetisieren. Ein möglicher Verwendungszweck solcher Verbindungen ist ihr Einsatz als Single- Source- Precursor für die Herstellung von Aluminiumnitrid-Schichten im MOCVD-Prozess. Da eine solche Verbindung Aluminium und Stickstoff bereits im gewünschten Verhältnis aufweist, könnte der CVD-Prozess kontrolliert zu einer definierten Aluminiumnitrid-Schicht führen. Bisher sind noch keine solchen Verbindungen in der Literatur beschrieben. Diphenylamin wurde als der potentielle Ligand, für die Synthese monomerer Alane, ausgewählt, da dieses auf Grund der sterischen Ausrichtung seiner Phenylringe in der Lage sein sollte, das Produkt als Monomer zu stabilisieren.

Trotz der Größe des Amins, sollte so eine stabilisierte Aluminiumhydridverbindung immer noch leichtflüchtig genug sein und sich somit für den Einsatz in CVD-Reaktionen eignen.

Für die Darstellung der Verbindung **16** wurde auf die Methode von Wiberg et al. zurückgegriffen ^[97], wobei das Zwischenprodukt Alan in *situ* aus Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumchlorid in Diethylether hergestellt wurde. Durch die Aminolyse wurde anschließend das Produkt $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16** unter Wasserstoffeliminierung isoliert. Die Verbindung **16** stellt das erstmals synthetisierte und charakterisierte monomere Aminoalan dar.

Der Bildung von Diphenylaminoaluminiumdihydrid $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16** liegt folgende Gesamtreaktionsgleichung zu Grunde:



Gleichung 18: Synthese der Verbindung $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16**

Die Synthese der Verbindung **16** erfolgt in zwei Teilstufen:

- a) $3 \text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow 4 \{\text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2\} + 3 \text{LiCl} \downarrow$
b) $4 \{\text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2\} + 4 \text{HNPh}_2 \rightarrow 4 [\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2) \cdot \text{OEt}_2] + 4 \text{H}_2 \uparrow$

Im ersten Schritt wurde LiAlH_4 und AlCl_3 in etherischer Lösung im Molverhältnis 3:1 umgesetzt, was zum gewünschten Zwischenstufenprodukt Alan und Lithiumchlorid führte. Danach wurde das Diphenylamin gemäß Gleichung X mit dem Diethyletherat des Alans umgesetzt. Vor Zugabe des Amins wurde die etherische Lösung aufgrund der großen Reaktivität des Alans im Eisbad gekühlt, da die Reaktion stark exotherm ist. Nach 6 Stunden Rührzeit bei RT wurde der Niederschlag LiCl abfiltriert und das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingengt. In Diethyletherlösung bei -17°C wurden die farblosen Kristalle des Produktes $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2) \cdot \text{OEt}_2]$ **16** in einer Ausbeute von 90 % gebildet.

Die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass das Produkt **16** als monomeres Mono-Diethylether-Addukt vorliegt, wobei der Diethylether eine koordinierende Rolle spielt:

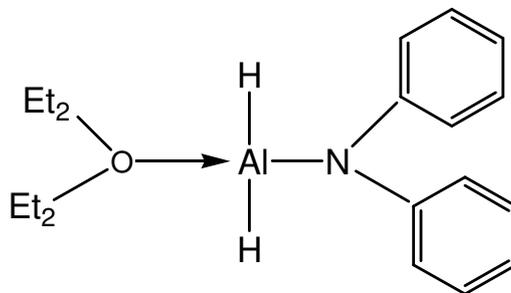


Abbildung 47: Diphenylaminoaluminiumdihydrid $[\text{H}_2\text{AlNPh}_2 \cdot \text{OEt}_2]$ **16**

Die Verbindung $[\text{H}_2\text{AlNPh}_2 \cdot \text{OEt}_2]$ **16** weist im Vergleich zu den Verbindungen $[\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ **1**, $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ **7** oder $[\text{HAICl}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **8** auf Grund der vorhandenen kovalenten *Al-N*-Bindung eine geringere Flüchtigkeit auf. Infolgedessen ist die Verbindung **16** für die CVD-Abscheidung nicht einsetzbar.

4.6.2.2. Charakterisierung von Verbindung $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16** mittels NMR- und IR- Spektroskopie

Das gebildete Produkt $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16** wurde mit Hilfe von ^1H -, ^{27}Al - NMR- und IR spektroskopisch in Lösung untersucht.

Im ^1H - NMR- Spektrum sind die folgenden Signale zu erkennen: ein Triplett bei 0,72-0,64 ppm und ein Quartett bei 3,38-3,25 ppm, die den $-\text{CH}_3$ bzw. $-\text{CH}_2-$ Gruppen des Diethylethers zuzuordnen sind. Im Bereich von 7,39-7,36 ppm ist ein Multiplett zu sehen, welches den Signalen der $-\text{CH}$ - Gruppen der Diphenylaminreste entspricht

Die Daten der ^1H -Analyse sind in folgender Tabelle 25 zusammengefasst, zum Vergleich wurde die bekannte Verbindung $[\text{Pr}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ gewählt. ^[174]

^1H - NMR [ppm]	$[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ 16	$[\text{Pr}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ ^[174]
$-\text{C}_6\text{H}_5$	7,39-7,36	7,10
$-\text{O}-\text{CH}_2-$	3,38- 3,25	3,57
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,72- 0,64	0,75

Tabelle 25: Vgl. ^1H - NMR- Daten von $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16**
und $[\text{Pr}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ ^[174]

Wie aus der Tabelle erkennbar, stimmen die Signallagen für beide Verbindungen im ^1H -NMR-Spektrum relativ gut überein.

Das Signal für das Al-Atom wird im ^{27}Al -NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von 123,7 ppm gefunden.

Im IR-Spektrum liegen die Banden für die symmetrische und asymmetrische Schwingung der Al-H-Bindungen bei 1850 bzw. 1803 cm^{-1} .

4.6.2.3. Die Molekül und Kristallstruktur von Diphenylaminoaluminiumdihydrid [H₂Al(NPh₂)·OEt₂] **16**

a) Die Strukturbestimmung von [H₂Al(NPh₂)·OEt₂] **16**

Die Kristalle von [H₂Al(NPh₂)·OEt₂] **16** konnten direkt aus der etherischen Reaktionslösung gewonnen werden. Aufgrund der schon bekannten Empfindlichkeit dieser Substanzklasse, bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, konnte auch in diesem Fall eine Röntgenstrukturanalyse nur über eine Tieftemperaturmessung erfolgen.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem mit dem Zellvolumen $V=773.26(49) \text{ \AA}^3$. Die Strukturlösung erfolgte nach direkten Methoden. Alle Atome, außer den Wasserstoffatomen, wurden anisotrop verfeinert.

In der Umgebung des Aluminiumatoms konnten die Lagen der hydridischen Wasserstoffatome aus der Restelektronendichte bestimmt werden.

Der Zuverlässigkeitsfaktor der so erhaltenen Struktur erreichte einen Wert von $R1=0,0388$.

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung der Verbindung **16** sind in der nachfolgenden Tabelle 26 zu finden.

Tabelle 26: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **16**

Identifizierungscode	sh2856	
Summenformel	C ₁₆ H ₂₂ Al N O	
Molmasse	271.33	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 9.1856(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 78.109(2)^\circ$
	$b = 9.5015(3) \text{ \AA}$	$\beta = 85.437(2)^\circ$
	$c = 9.9671(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 65.2880(10)^\circ$
Zellvolumen	773.26(4) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2	
Röntgenographische Dichte	1.165 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.124 mm ⁻¹	
F(000)	292	
Kristallgröße	0.52 x 0.43 x 0.32 mm ³	
Gemessener θ –Bereich	2.09 to 34.49°	

hkl- Indexbereich	-14<=h<=14, -15<=k<=14, -15<=l<=15
Anzahl gemessener Reflexe	23912
Symmetrieunabhängige Reflexe	6480 [R(int) = 0.0222]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=34.49^\circ$)	99.1 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.9619 and 0.9382
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkungen/Parameter	6480 / 0 / 260
Güte des Fit auf F^2	1.025
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.1093
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0518, wR2 = 0.1186
Restelektronendichte	0.466 and -0.223 e.Å ⁻³

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur
von $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16**

Diphenylaminoaluminiumdihydrid **16** kristallisiert als ein monomeres Molekül. Die Molekülstruktur von Verbindung **16** ist in Abbildung 48 zu sehen.

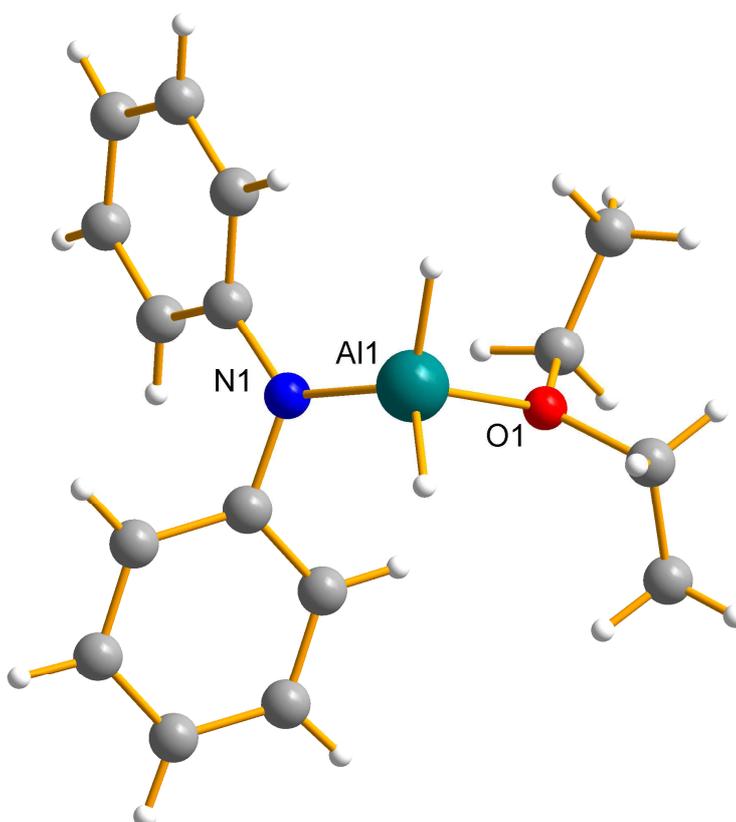


Abbildung 48: Molekülstruktur von $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16**

Im Kristall $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16** hat das Aluminiumatom die Koordinationszahl vier. Das zentrale Aluminiumatom besitzt mit seinen zwei Wasserstoffatomen, einem Stickstoffatom und dem Sauerstoffatom eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Der Winkel zwischen Stickstoffatom, Aluminium und Sauerstoff beträgt $104,38(3)^\circ$.

Der *Al-N*- Abstand von $1,8491(8)\text{\AA}$ in Diphenylaminoaluminiumdihydrid **16** liegt im Bereich der *Al-N*- Bindungslängen, die bereits bei endständigen Amiden ($1,78\text{-}1,88\text{ \AA}$) ^[174] beobachtet wurden. Im Vergleich zum verbrückenden Stickstoffatom in den dimeren Verbindungen **17-25**, ist dieser in den monomeren Verbindungen natürlich deutlich kürzer.

Das Sauerstoffatom des Diethylethers koordiniert das Aluminiumatom. Die koordinative *Al-O*- Bindung mit $1,8932(7)$ in Diphenylaminoaluminiumdihydrid **16** ist ebenfalls kürzer als der *Al-O*- Abstand mit $1,938(7)\text{\AA}$ in $[\text{iPr}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ ^[174]. Dies kann mit der höheren Raumbeanspruchung der *iso*- Propylreste im Vergleich zu den Wasserstoffatomen erklärt werden. Das Sauerstoffatom sowie das Stickstoffatom haben eine trigonal-planare Koordinationssphäre. Die Phenylgruppen am Stickstoffatom sind gegeneinander um ca. 90° verdreht.

Beim Vergleich der Bindungswinkel *N-Al-O* der Verbindung **16** und der Verbindung $[\text{iPr}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$, sowie der *Al-O*- bzw. *Al-N*- Abstände wurden nur geringe Abweichungen festgestellt ^[174]. Darüber hinaus ist der *N-Al-O*- Winkel in $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16** größer, als in $[\text{iPr}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$, da die Wasserstoffatome erheblich weniger Raum beanspruchen, als die *iso*- Propylreste.

Die monomere Struktur der Aminoaluminiumhydride ist nicht selbstverständlich. Im Falle des $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NR}_2)]_2$ ($\text{R} = \text{Et}$ oder iPr) ^[175-176] bildet sich z.B. ein Dimer und im Falle des Tris(dimethylaluminiumdihydrid) $[\text{H}_2\text{AlN}(\text{Me}_2)]_3$ ^[177] ein Trimer. Dies lässt sich zum einen durch die sterische Ausrichtung der Phenylreste am Stickstoffatom erklären. Aufgrund der Konjugation der aromatischen π - Bindungen sind die Phenylringe starr in einer Ebene ausgerichtet, woraus ein höherer Raumanspruch als der, der nicht aromatischen Reste resultiert. Zum anderen, wird das Monomer auch durch Diethylether stabilisiert.

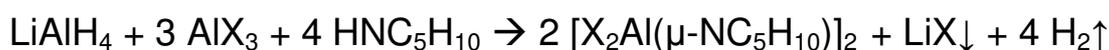
4.7. Alane des Typs [HAl(X)(Do)], [X₂Al(Do)] und [XAl(Do)₂] mit X = Cl, Br und I, Do = Piperidin

4.7.1. Bis[piperidinoaluminiumdihalogenide] [X₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ 17, 18 und 19 mit X = Cl, Br und I

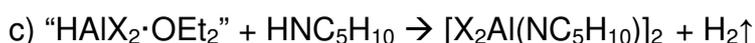
4.7.1.1. Darstellung von [X₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ 17, 18 und 19 über Salzeliminierung und Aminolyse

Die Synthesestrategie über die „Alan-Route“, die bereits von Wiberg und May im Jahre 1955 entwickelt wurde ^[97], kommt zweckmäßig für die weiteren Umsetzungen in dieser Arbeit zum Einsatz. Das von Wiberg als Zwischenstufe entwickelte Dihalogenoaluminiumhydrid „HAIX₂·OEt₂“, konnte in dieser Arbeit durch die Zugabe vom tertiären Amin N- Methylpiperidin als Monomer stabilisiert und charakterisiert werden. (s. Kapitel 4.3.). Die weitere Umsetzung von Dihalogenoalan „HAIX₂·OEt₂“ mit dem sekundären Amin Piperidin wurde zur Synthese der dimeren Bis[piperidinoaluminiumdihalogenide] [X₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ mit X= Cl, Br und I 17, 18 und 19 genutzt.

Die Bildung der Piperidinohalogenalane [X₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ verläuft gemäß folgender allgemeinen Gesamtreaktionsgleichung:



Die Synthese der Bis[piperidinoaluminiumdihalogenide] [X₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ mit X = Cl, Br und I kann formell in drei Stufen geteilt werden:



Zunächst wurde 1 Äq. Lithiumaluminiumhydrid mit 3 Äq. Aluminiumtrihalogenid in Diethylether umgesetzt, wobei der farblose Niederschlag von Lithiumhalogenid ausfiel. Das Zwischenprodukt „HAIX₂·OEt₂“ reagierte weiter *in situ* mit 4 Äq. Piperidin. Beim Zutropfen der etherischen Lösung von Piperidin wurde

erwartungsgemäß eine Wasserstoffgasentwicklung beobachtet, deren Stärke durch die Zutropfgeschwindigkeit kontrolliert wurde. Die Reaktion wurde durch Rühren innerhalb weiterer 3 Stunden bei Raumtemperatur vervollständigt, worauf das Lösungsmittel unter vermindertem Druck teilweise evaporiert wurde. Die Piperidinaluminiumdihalogenide $[X_2Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, **18** und **19** kristallisierten beim Einengen der Reaktionslösung als farblose Feststoffe mit jeweils einer Ausbeute von 80-85 %.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse belegte, dass die Produkte $[X_2Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, **18** und **19** mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I in der folgenden dimeren Form vorliegen:

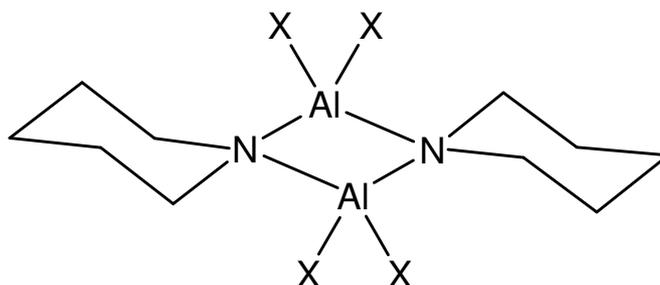


Abbildung 49: dimere Struktur der $[X_2Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ mit $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I

4.7.1.2. Charakterisierung der $[\text{X}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ - Verbindungen **17**, **18** und **19** mittels NMR- Spektroskopie

Die Reihe der synthetisierten Piperidinaluminiumdihalogenide **17**, **18** und **19** wurde durch die folgenden Analysemethoden: ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - NMR- Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert.

Im ^1H -NMR- Spektrum der dimeren Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, $[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18** und $[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19** sind jeweils drei Signale zu beobachten.

Das charakteristische Signal der $-\alpha\text{CH}_2-$ Gruppen erscheint im ^1H -NMR-Spektrum bei 2,77 ppm im Falle der Verbindung **17**, bei 2,85 ppm im Falle der Verbindung **18** und 3,02-2,98 ppm im Falle der Verbindung **19**. Zwei weitere Multipletts, die von den restlichen $-\beta\text{CH}_2-$ und $-\gamma\text{CH}_2-$ Gruppen des Piperidins stammen, sind bei 1,35-1,29 ppm und 0,98- 0,94 ppm im Spektrum des Chlorderivats; bei 1,39-1,33 ppm und 0,99-0,95 ppm im Falle der Brom- und bei 1,50-1,35 ppm sowie 1,08-0,96 ppm im Falle der Iodverbindung zu beobachten.

Das ^{13}C -NMR zeigt jeweils drei Signale der α - ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppen bei 50,23 ppm ($[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**), bei 51,78 ppm ($[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18**) und bei 54,53 ppm ($[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19**); der β - ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppen bei 26,12 ppm ($[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**), bei 26,09 ppm ($[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18**) und bei 26,11 ppm ($[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19**); und dementsprechend der γ - ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppe des Piperidins bei 22,93 ppm ($[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**), bei 22,78 ppm ($[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18**) und bei 22,49 ppm ($[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19**).

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum weist erwartungsgemäß ein breites Signal für das Aluminiumatom bei 114,51 ppm für $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, bei 118,13 ppm für $[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18** und bei 106,34 ppm für $[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19** auf. Die chemische Verschiebung der Signale entspricht der Koordinationszahl vier des Aluminiumatoms.

4.7.1.3. Die Molekül und Kristallstrukturen der Bis[piperidinoaluminiumdihalogenid]-Verbindungen **17**, **18** und **19**

- a) Die Strukturbestimmung von $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**,
 $[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18** und $[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19**

Nach der Umkristallisation der Rohprodukte in Diethylether konnten für die Einkristallröntgenstrukturuntersuchung geeignete farblose Kristalle der Bis[piperidinoaluminiumdihalogenid] Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, $[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18** und $[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19** erhalten werden. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für Molekül **17** die Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem, während die Moleküle **18** und **19** jeweils die Raumgruppe $P-1(2)$ im triklinen Kristallsystem aufwiesen.

Das Chlorderivat **17** kristallisiert mit zwei Molekülen in der Elementarzelle, demgegenüber werden für das Bromderivat **18** und das Jodderivat **19** je eine Formeleinheiten gefunden.

Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert, für die Bestimmung der Lagen der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet.

Der Zuverlässigkeitsfaktor der so erhaltenen Strukturen erreichte einen Wert von $R1 = 0,0373$ für $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, $R1 = 0,0657$ für $[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18** und $R1 = 0,0710$ für $[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19**.

Die Ergebnisse der Kristall- und -Strukturbestimmung sind in den folgenden Tabellen 28-30 zusammengefasst.

Tabelle 28: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 17

Identifizierungscode	sh3020	
Summenformel	C10 H20 Al2 Cl4 N2	
Molgewicht	364.04	
Messtemperatur	183(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterkonstanten	a = 8.759(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8.236(5) Å	$\beta = 106.75(6)^\circ$
	c = 12.196(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	842.5(8) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	1.435 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.792 mm ⁻¹	
F(000)	376	
Kristallgröße	0.27 x 0.22 x 0.19 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	3.47 to 28.05°	
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15	
Anzahl gemessener Reflexe	7980	
Unabhängige Reflexe	2005 [R(int) = 0.0498]	
Datenvollständigkeit (bis $\theta=28.05^\circ$)	98.0 %	
Absorptionskorrektur	None	
Max. and min. Transmission	0.8641 and 0.8146	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2005 / 0 / 122	
Güte des Fit auf F ²	1.030	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.1030	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1115	
Restelektronendichte	0.736 and -0.560 e.Å ⁻³	

Tabelle 29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18

Identifizierungscode	sh3006	
Summenformel	C10 H20 Al2 Br4 N2	
Molgewicht	541.88	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 7.242(7) Å	$\alpha = 83.08(12)^\circ$
	b = 7.603(6) Å	$\beta = 69.21(12)^\circ$
	c = 9.372(12) Å	$\gamma = 70.21(9)^\circ$
Zellvolumen	453.9(8) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	1	
Röntgenographische Dichte	1.982 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	8.950 mm ⁻¹	

F(000)	260
Kristallgröße	0.57 x 0.39 x 0.11 mm ³
Gemessener θ -Bereich	2.85 to 27.91°
Indexbereich	-9<=h<=9, -10<=k<=9, -12<=l<=12
Anzahl gemessener Reflexe	4202
Unabhängige Reflexe	1962 [R(int) = 0.1138]
Datenvollständigkeit (bis $\theta = 27.91^\circ$)	90.6 %
Absorptionskorrektur	Numerical
Max. und min. Transmission	0.4393 and 0.0800
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	1962 / 0 / 82
Güte des Fit auf F ²	1.278
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0657, wR2 = 0.1613
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0826, wR2 = 0.1704
Restelektronendichte	1.410 and -1.898 e.Å ⁻³

Tabelle 30: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 19

Identifizierungscode	sh3029	
Summenformel	C10 H20 Al2 I4 N2	
Molgewicht	729.84	
Temperatur	213(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 7.887(5) Å	$\alpha = 82.81(12)^\circ$
	b = 7.970(9) Å	$\beta = 66.91(9)^\circ$
	c = 9.287(9) Å	$\gamma = 70.33(10)^\circ$
Zellvolumen	505.7(8) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	1	
Röntgenographische Dichte	2.397 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.238 mm ⁻¹	
F(000)	332	
Kristallgröße	0.47 x 0.28 x 0.05 mm ³	
Gemessener θ -Bereich	2.71 to 27.87°	
Indexbereich	-10<=h<=10, -10<=k<=10, -12<=l<=12	
Anzahl gemessener Reflexe	4795	
Unabhängige Reflexe	2214 [R(int) = 0.1199]	
Datenvollständigkeit (bis $\theta = 27.87^\circ$)	91.9 %	
Absorptionskorrektur	Numerical	
Max. and min. Transmission	0.7456 and 0.1575	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	2214 / 0 / 82	
Güte des Fit auf F ²	1.274	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0710, wR2 = 0.1579	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0961, wR2 = 0.1643	
Restelektronendichte	2.475 and -2.941 e.Å ⁻³	

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstrukturen von $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, $[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18** und $[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19**

Die Bis[piperidinoaluminiumdihalogenid] Verbindungen **17**, **18** und **19** liegen in einer dimeren Form vor. Durch die koordinative Absättigung bildet sich ein zentraler planarer zentrosymmetrischer Al_2N_2 -Vierring aus. In den Molekülstrukturen nach der Schönfließ-Symbolik ergibt sich demnach die Punktgruppe C_i .

Die Bindungswinkel zwischen $\angle\text{Al-N-Al}$ betragen $90,26(8)^\circ$, zwischen $\angle\text{N-Al-N}$ dementsprechend $89,74(8)^\circ$ im Falle des $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**. Analog ergeben sich für die Bindungswinkel zwischen $\angle\text{Al-N-Al}$ - $90,0(2)^\circ$ und für $\angle\text{N-Al-N}$ - $90,0(2)^\circ$ im Falle der $[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ Verbindung **18**. Für das Iodderivat **19** betragen die Bindungswinkel zwischen $\angle\text{Al-N-Al}$ - $91,3(4)^\circ$ zwischen $\angle\text{N-Al-N}$ - $88,7(4)^\circ$.

Die Stickstoffatome sind in allen Verbindungen 4-fach koordiniert und dementsprechend sp^3 -hybridisiert.

In den zentrosymmetrischen Molekülen **17**, **18** und **19** liegt jeweils ein Inversionzentrum in der Mitte des planares Al_2N_2 -Vierrings. Eine zusätzliche Spiegelebene durch $\text{Al-N-C}(3)$ wird wenn man die leicht unterschiedlichen Bindungslängen berücksichtigt nicht erreicht.

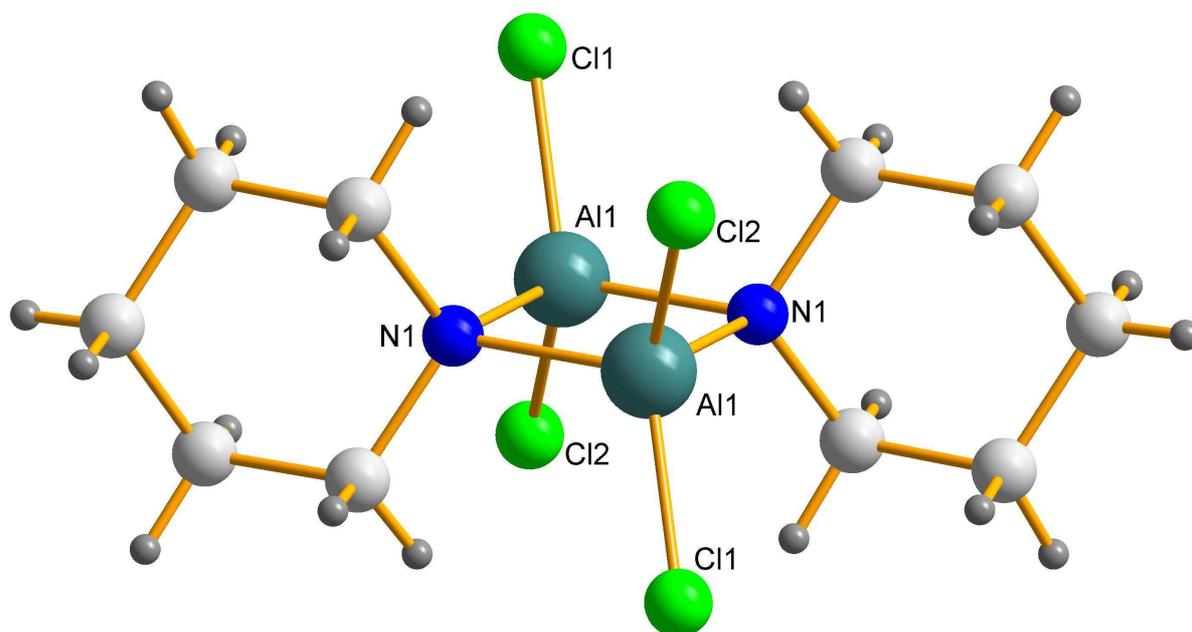


Abbildung 50: Molekülstruktur von Bis[piperidinoaluminiumdichlorid]
 $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**

Die Werte für die *Al-Cl*- Bindungslänge und den $\angle Cl-A-Cl$ - Bindungswinkel der Verbindung **17** entsprechen den in der Literatur bekannten Werten des Dichlor(dimethylamino)alans $[Cl_2AlN(Me)_2]_2$ ^[178] von 2,1055(3) Å und 112,6(2)°. Die geringe Verlängerung des *Al-Cl*- Abstands in Verbindung **17** resultiert aus dem höheren Raumbedarf des Heterozyklus gegenüber den kleinen Methylresten am Stickstoff in $[Cl_2AlN(Me)_2]_2$.

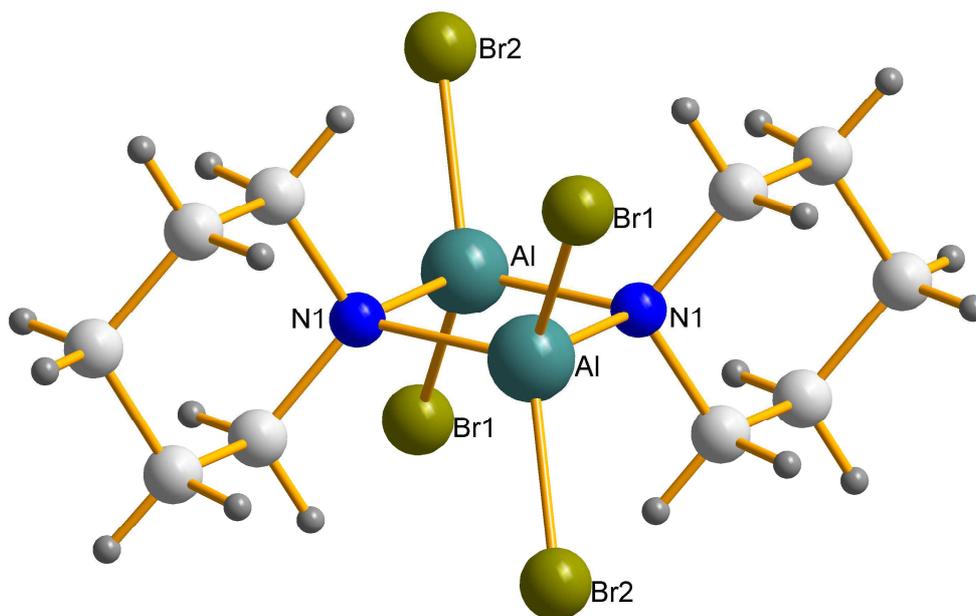


Abbildung 51: Molekülstruktur von Bis[piperidinoaluminiumdibromid]
 $[Br_2Al(\mu-NC_5H_{10})]_2$ **18**

Eine bekannte Referenz zum Bromderivaten $[Br_2Al(\mu-NC_5H_{10})]_2$ **18** ist $[Br_2Al(\mu-NEt_2)]_2$ Dibrom(diethylamino)alan ^[179]. Der Mittelwert der *Al-Br*- Abstände, in dieser Verbindung ergibt sich zu von 2,2645(4) Å mit einer geringfügigen Abweichung von 0,006(4)Å, was eine gute Übereinstimmung mit der in **18** bestimmten Bindungslängen darstellt.

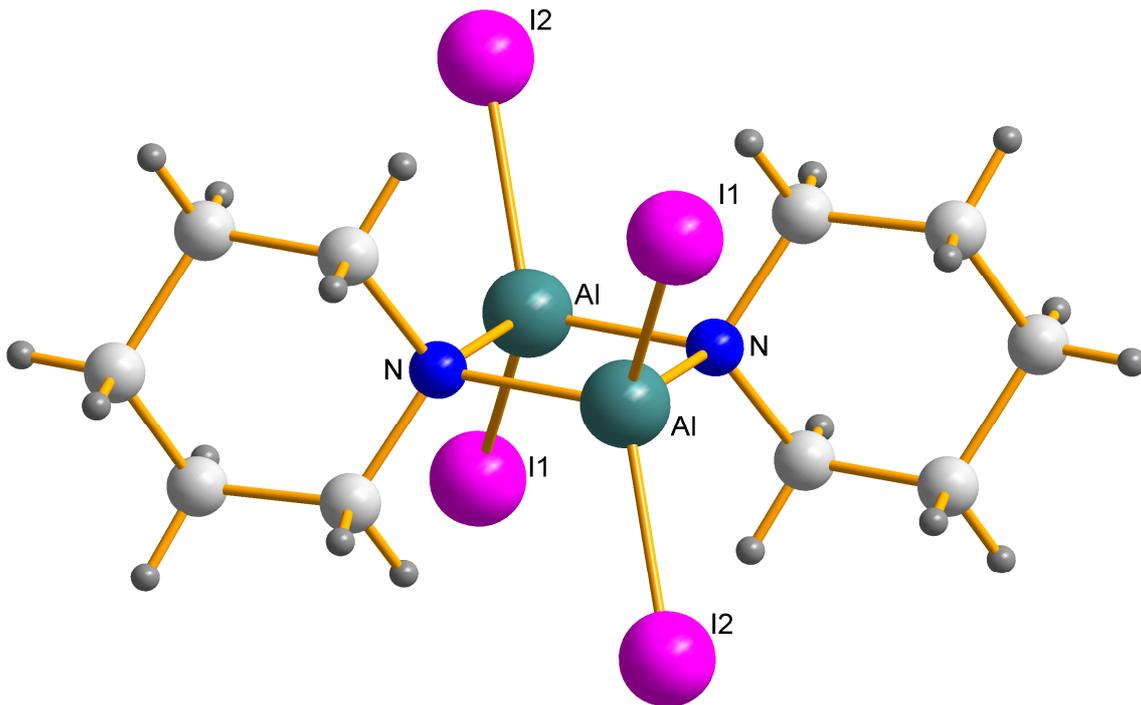


Abbildung 52: Molekülstruktur von Bis[piperidinoaluminiumdiiodid]
 $[I_2Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19**

Wie bereits in den Verbindungen $[H_2AlI \cdot 2NMP]$ **3**, $[AlI_3 \cdot NMP]$ **6** und $[HAlI_2 \cdot 2NMP]$ **10** zu beobachten, ergibt sich auch in **19** eine Verlängerung der Bindungslängen aufgrund des im Vergleich zu den Chlor- und Bromatomradien größeren Iodatoms.

Die *Al-Hal*- Bindungslängen liegen jeweils im Bereich der Summe ihrer Kovalenzradien von $Al-Cl = 2,17 \text{ \AA}$, $Al-Br = 2,32 \text{ \AA}$ und $Al-I = 2,51 \text{ \AA}$.

Im Gegensatz zu der bereits bekannten Verbindung $[H_2Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ ^[180] wird die Elektronendichte am Aluminiumatom in den Bis[piperidinoaluminiumdihalogenid]-Verbindungen **17**, **18** und **19** durch die jeweiligen elektronegativen Halogensubstituenten (-I-Effekt) erniedrigt, was sich in der Verkürzung der kovalenten *Al-N*-Bindung auswirkt. Allerdings zeigt sich, dass sich der planare Al_2N_2 -Vierring hinsichtlich der Bindungslänge und Winkel geringfügig verändert hat.

Die strukturellen Veränderungen (Bindungslängen und –winkel) in den Molekülen **17**, **18** und **19**, welche bzgl. Piperidinoalan ^[180] feststellbar sind, wurden in der Tabelle 31 zusammengefasst.

Bindungslänge[Å]/ Bindungswinkel[°]	[H ₂ Al(μ-NC ₅ H ₁₀) ₂] ^[180]	[Cl ₂ Al(μ-NC ₅ H ₁₀) ₂] 17	[Br ₂ Al(μ-NC ₅ H ₁₀) ₂] 18	[I ₂ Al(μ-NC ₅ H ₁₀) ₂] 19
<i>Al-Hal(1)</i>	-	2,124(1)	2,264(3)	2,513(4)
<i>Al-Hal(2)</i>	-	2,110(1)	2,277(5)	2,515(5)
<i>Al-N_{verbr.}</i>	1,9410(14)/ 1,9449(14)	1,933(2)/ 1,962(2)	1,935(6)/ 1,977(5)	1,940(9)/ 1,936(9)
<i>Al-Al</i>	2,7599(10)	2,761(2)	2,766(5)	2,772(6)
<i>∠Al-N_{verbr.}-Al</i>	90,51(6)	90,26(8)	90,0(2)	91,3(4)
<i>∠N_{verbr.}-Al-N_{verbr.}</i>	89,49(6)	89,74(8)	90,0(2)	88,7(7)
<i>∠Hal(1)-Al-Hal(2)</i>		112,79(5)	111,1(1)	110,7(1)

Tabelle 31: Vgl. Bindungswinkeln und- länge

4.7.2. Bis[dipiperidinoaluminiumhalogenid]-Verbindungen

$[XAl(NC_5H_{10})(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ **20**, **21** und **22** mit X = Cl, Br und I

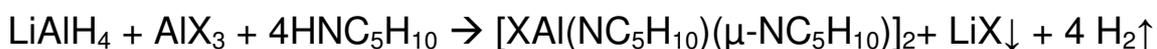
4.7.2.1. Darstellung der Verbindungen $[XAl(NC_5H_{10})(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$

20, **21** und **22** über Salzeliminierung und Aminolyse

Über die Synthese der Bis[dipiperidinoaluminiumhalogenide] $[XAl(\text{Piperidin})_2]_2$ mit X= Cl, Br und I **20**, **21** und **22** gibt es bis heute keine Literaturquellen.

Während in der Syntheseroute aus Kapitel 4.1. durch eine chemische Stabilisierung mit Hilfe des tertiären Amins (N-Methylpiperidin) ein Monohalogenalan $[H_2AlX \cdot NMP]$ als ein monomeres Bisaddukt erhalten wurde, konnte in diesem Fall durch die Zugabe des sekundären Amins (Piperidin), das mit beiden hydridischen Wasserstoffen am Aluminium reagiert, ein Bis[dipiperidinoaluminiumhalogenid] $[XAl(NC_5H_{10})(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ in seiner dimeren Form synthetisiert werden.

Der Bildung der Dipiperidinoaluminiumhalogenid-Verbindungen **20**, **21** und **22** liegt folgende allgemeine Gesamtgleichung zu Grunde:



Die Synthese der Bis[dipiperidinoaluminiumhalogeniden] erfolgt formal in drei Stufen:

- $3 LiAlH_4 + AlX_3 \rightarrow 4 \text{„}AlH_3 \cdot OEt_2\text{“} + 3 LiX \downarrow$
- $2 \text{„}AlH_3 \cdot OEt_2\text{“} + AlX_3 \rightarrow 3 \text{„}H_2AlX \cdot OEt_2\text{“}$
- $2 \text{„}H_2AlX \cdot OEt_2\text{“} + 4 HNC_5H_{10} \rightarrow [XAl(NC_5H_{10})]_2 + 4 H_2 \uparrow$

Für die Darstellung der Diaminoaluminiumhalogenidverbindung **20**, **21** oder **22** wurde erst Dihydridoaluminiumhalogenid „ $H_2AlX \cdot OEt_2$ “ *in situ* aus Lithiumalanat und Aluminiumtrichlorid in Diethylether generiert. Anschließend erfolgte Aminolyse mit Piperidin unter Wasserstoffabspaltung.

Die Dipiperidinaluminiumhalogenide $[XAl(\text{Piperidin})_2]_2$ **20**, **21** und **22** konnten mittels dieser Methode jeweils in etwa 79-91% iger Ausbeute gewonnen werden. Die Rohprodukte kristallisierten als farblose Kristalle bei -17°C innerhalb 2-3 Tage aus, und blieben bei Raumtemperatur stabil.

Nach den anschließenden Untersuchungen mittels Röntgenkristallstrukturanalyse wurde bestätigt, dass die Produkte $[XAl(NC_5H_{10})(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ **20**, **21** und **22** in einer dimeren Form vorliegen. Dabei befinden sich die terminalen Amine und Halogene in einer energiegunstigeren trans- Position zueinander.

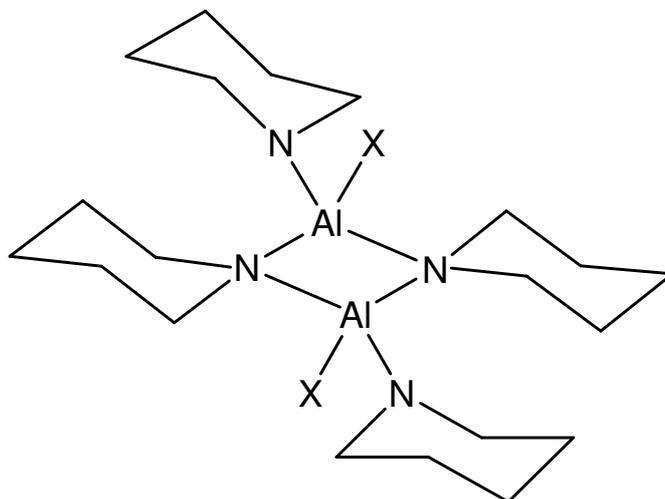


Abbildung 53: dimere Struktur der $[XAl(NC_5H_{10})(\mu\text{-}NC_5H_{10})]_2$ mit X = Cl, Br und I

4.7.2.2. Charakterisierung der Verbindungen

**[XAl(NC₅H₁₀)(μ-NC₅H₁₀)₂ 20, 21 und 22 mit X= Cl, Br und I
mittels NMR-Spektroskopie**

Die Positionen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Piperidingruppe konnten mit Hilfe ¹H- und ¹³C- NMR- Spektroskopie bestimmt werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von Chlorderivat 20 liegen die Signale für die Wasserstoffatome der -αCH₂- Gruppen der verbrückenden Piperidingruppen bei 2,93-2,84 ppm und für die terminalen Gruppen bei 2,65-2,58 ppm. Die Signale für die Wasserstoffatome der -βCH₂- und -γCH₂- Gruppen sowohl der verbrückenden als auch der terminalen Piperidin-Gruppen überlagern bei 1,64-1,08 ppm.

Im ¹H-NMR-Spektrum von Bromderivat 21 befinden sich die Lagen der Signale für die -αCH₂- Gruppen der verbrückenden Piperidinreste bei 3,06-2,96 ppm und für die terminalen Reste bei 2,89-2,82 ppm. Die jeweiligen -βCH₂- und -γCH₂- Gruppen der verbrückenden wie auch der terminalen Piperidingruppen überlagern im Bereich von 1,61-1,40 ppm.

Im ¹H-NMR-Spektrum von Iodderivat 22 werden die Signale für die Wasserstoffatome der -αCH₂- Gruppen der verbrückenden Piperidingeste bei 3,15-3,08 ppm und für die entsprechenden terminalen Gruppen bei 3,05-3,02 ppm gefunden. Wiederum liegen die Signale für -βCH₂- und -γCH₂- Gruppen beider Piperidingruppen übereinander zwischen 1,59-1,26 ppm.

Das ¹³C- NMR-Spektrum von Chlorverbindung 20 zeigt für die Kohlenstoffatome der -αCH₂-Gruppen der verbrückenden Piperidingruppen ein Signal bei 49,94 ppm sowie für die -βCH₂-Gruppen bei 29,00 ppm und für die -γCH₂-Gruppen bei 26,30 ppm. Die Signale für die Kohlenstoffatome der entsprechenden Gruppen der terminalen Piperidinreste finden sich bei 49,34 ppm für die -αCH₂-Gruppen, bei 26,33 ppm für die -βCH₂-Gruppen und bei 23,72 ppm für die -γCH₂-Gruppe.

Im ¹³C- NMR-Spektrum von Bromverbindung 21 werden für die Kohlenstoffatome der -αCH₂-Gruppen, der -βCH₂-Gruppen und der -γCH₂-Gruppe der verbrückenden Piperidingruppen Signale bei 50,92 ppm, 28,94 ppm und 26,24 ppm gefunden. Die Signale für die terminalen Piperidinreste liegen für die -αCH₂-Gruppen bei 49,74 ppm, für die -βCH₂-Gruppen bei 26,31 ppm und für -γCH₂-Gruppe 23,62 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Iodverbindung **22** weist Signale für die Kohlenstoffatome der verbrückenden Piperidinreste für die $-\alpha\text{CH}_2$ -Gruppen bei 52,61 ppm, für die $-\beta\text{CH}_2$ -Gruppen bei 28,82 ppm und für die $-\gamma\text{CH}_2$ -Gruppe bei 26,12 ppm auf. Die entsprechenden Signallagen für die terminalen Piperidingruppen finden sich für die $-\alpha\text{CH}_2$ -Gruppen bei 50,34 ppm, für die $-\beta\text{CH}_2$ -Gruppen bei 26,40 ppm sowie für die $-\gamma\text{CH}_2$ -Gruppe bei 23,53 ppm.

Die ^{27}Al -NMR-Spektren weisen ein breites Singulett bei 106,45 ppm im Falle der Chlorverbindung **20**, bei 106,16 ppm im Falle der bromhaltigen Verbindung **21**, und bei 107,50 ppm im Falle des Iodderivats **22** auf. Diese chemische Verschiebung entspricht dem vierfach koordinierten Aluminiumatom.

4.7.2.3. Die Molekül und Kristallstruktur der Verbindungen

$[\text{XAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20**, **21** und **22**

- a) Die Strukturbestimmung von $[\text{ClAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20**,
 $[\text{BrAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **21** und $[\text{IAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **22**

Aus der etherischen Reaktionslösung konnten für Einkristallröntgenstrukturuntersuchung geeignete farblose Kristalle der Verbindungen $[\text{XAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I **20**, **21** und **22** gewonnen und isoliert werden.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ im orthorhombischen Kristallsystem für die isotypen Chlor- und Bromderivate **20** und **21**. Für die Iodverbindung **22** konnte die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ im monoklinen Kristallsystem ermittelt werden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Lagen der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet. Die Verfeinerung führt für die Strukturmodelle **20**, **21** und **22** zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R_1 = 0,0373$ für die Verbindung **20**, $R_1 = 0,0465$ für die Verbindung **21** und $R_1 = 0,0503$ für die Verbindung **22**.

Die Daten zu den Kristallen und zu den Strukturbestimmungen sind in den nachfolgenden Tabellen 32-34 zusammengefasst.

Tabelle 32: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 20

Identifizierungscode	sh2955	
Summenformel	C ₂₀ H ₄₀ Al ₂ Cl ₂ N ₄	
Molmasse	461.42	
Messtemperatur	152(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	
Gitterkonstanten	a = 11.0433(2) Å	α = 90°
	b = 13.4714(3) Å	β = 90°
	c = 16.2884(3) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2423.20(8) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Röntgenographische Dichte	1.265 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.354 mm ⁻¹	
F(000)	992	
Kristallgröße	0.76 x 0.74 x 0.63 mm ³	
Gemessener θ –Bereich	1.96 to 40.26°	
hkl- Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 19, -24 ≤ k ≤ 24, -28 ≤ l ≤ 29	
Anzahl gemessener Reflexe	106788	
Symmetrieunabhängige Reflexe	15218 [R(int) = 0.0769]	
Datenvollständigkeit (bis θ=40.26°)	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.8065 and 0.7737	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Einschränkungen/Parameter	15218 / 0 / 253	
Güte des Fit auf F ²	1.072	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0997	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1066	
Absolute structure parameter	0.01(3)	
Restelektronendichte	0.411 and -0.931 e.Å ⁻³	

Tabelle 33: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21

Identifizierungscode	sh3026	
Summenformel	C ₂₀ H ₃₈ Al ₂ Br ₂ N ₄	
Molmasse	548.32	
Messtemperatur	213(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombic	
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	
Gitterkonstanten	a = 11.144(3) Å	α = 90°
	b = 13.886(6) Å	β = 90°
	c = 16.460(5) Å	γ = 90°
Zellvolumen	2547.0(15) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	
Röntgenographische Dichte	1.430 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	3.265 mm ⁻¹	
F(000)	1128	

Kristallgröße	0.33 x 0.26 x 0.23 mm ³
Gemessener θ –Bereich	2.34 to 28.11 °
hkl- Indexbereich	-14<=h<=14, -18<=k<=18, -21<=l<=21
Anzahl gemessener Reflexe	24268
Symmetrieunabhängige Reflexe	6073 [R(int) = 0.0806]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=28.11$ °)	98.1 %
Absorptionskorrektur	Numerical
Max. und min. Transmission	0.5205 and 0.4121
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	6073 / 0 / 253
Güte des Fit auf F ²	0.351
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0465, wR2 = 0.1650
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0626, wR2 = 0.2270
Absolute structure parameter	-0.016(14)
Restelektronendichte	0.966 and -0.987 e.Å ⁻³

Tabelle 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 22

Identifizierungscode	sh3011	
Summenformel	C20 H40 Al2 I2 N4	
Molmasse	644.32	
Messtemperatur	152(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterkonstanten	a = 10.0743(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.2984(6) Å	$\beta = 100.927(3)^\circ$
	c = 12.5600(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1279.46(13) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2	
Röntgenographische Dichte	1.672 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.540 mm ⁻¹	
F(000)	640	
Kristallgröße	0.23 x 0.19 x 0.10 mm ³	
Gemessener θ –Bereich	2.58 to 31.52 °	
hkl- Indexbereich	-14<=h<=13, -12<=k<=15, -17<=l<=18	
Anzahl gemessener Reflexe	15083	
Symmetrieunabhängige Reflexe	4246 [R(int) = 0.0848]	
Datenvollständigkeit (bis $\theta=31.52$ °)	99.8 %	
Absorptionskorrektur	None	
Max. und min. Transmission	0.7889 and 0.5939	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Einschränkungen/Parameter	4246 / 0 / 127	
Güte des Fit auf F ²	1.037	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1247	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0644, wR2 = 0.1335	
Restelektronendichte	1.018 and -0.850 e.Å ⁻³	

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur

von $[\text{ClAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20**, $[\text{BrAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **21**
und $[\text{IAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **22**

Analog zu den vorher beschriebenen Bis[piperidinoaluminiumdihalogenid]-Verbindungen $[\text{X}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}$, Br und I **17**, **18** und **19** konnte belegt werden, dass die Bis[dipiperidinoaluminiumhalogenid]-Verbindungen $[\text{XAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20**, **21** und **22** ebenfalls als dimere Moleküle vorliegen.

Die Verbindungen $[\text{ClAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20** und $[\text{BrAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **21** kristallisieren im orthorombischen System mit der Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ und besitzen vier Molekülen in der Elementarzelle. $[\text{IAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **22** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Anhand der Gitterkonstanten zeigt sich, dass das Chlor- **20** und das Bromderivat **21** isotyp sind.

Die dimeren Moleküle besitzen jeweils einen zentralen Vierring aus alternierenden Aluminium- und Stickstoffatomen. Der zentrale Al_2N_2 - Vierring ist leicht verzerrt, was anhand der unterschiedlichen Bindungswinkel $\angle\text{N-Al-N}$ mit $88,3(1)^\circ$ und $\angle\text{Al-N-Al}$ mit $91,7(1)^\circ$, z.B. im Iodderivat **22** belegt werden konnte.

Die Aluminiumatome und die verbrückenden Stickstoffatome zeigen eine verzerrt tetraedrische Umgebung, die terminalen Stickstoffatome eine trigonal planare Umgebung, da die jeweilige Bindungswinkelsumme nahezu 360° beträgt.

Die zentrosymmetrische Iodverbindung **22** besitzt ein Inversionszentrum, folglich ergibt sich nach der Schönflies-Symbolik die Punktsymmetrie C_i . (s. Abb. 56)

Demgegenüber haben die beiden Verbindungen **20** und **21** keine Inversionsymmetrie. Die verbrückenden Piperidinsubstituenten sind so angeordnet, dass sie diese höhere Symmetrie verletzen. Weiterhin ist der Al_2N_2 - Vierring in den beiden Verbindungen **20** und **21** nicht planar, sondern leicht gewinkelt, außerdem unterscheiden sich alle vier verbrückende Al-N - Abstände geringfügig unter einander. (s. Abb. 54 und 55)

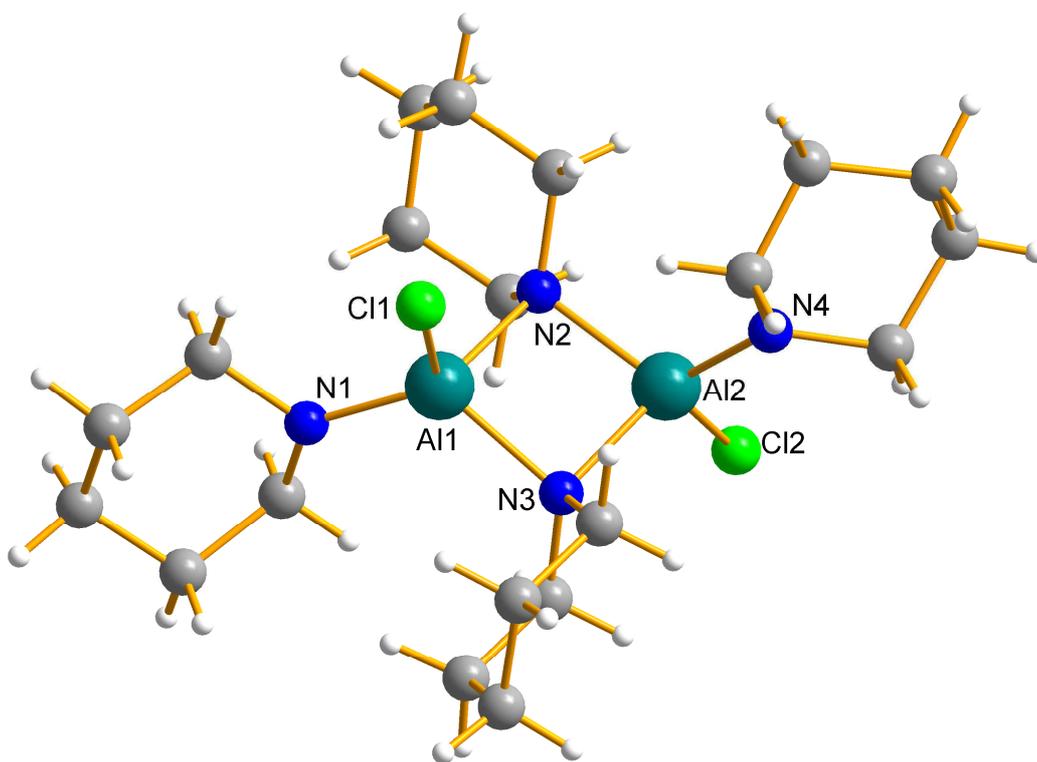


Abbildung 54: Molekülstruktur von Bis[dipiperidinoaluminiumchlorid] **20**

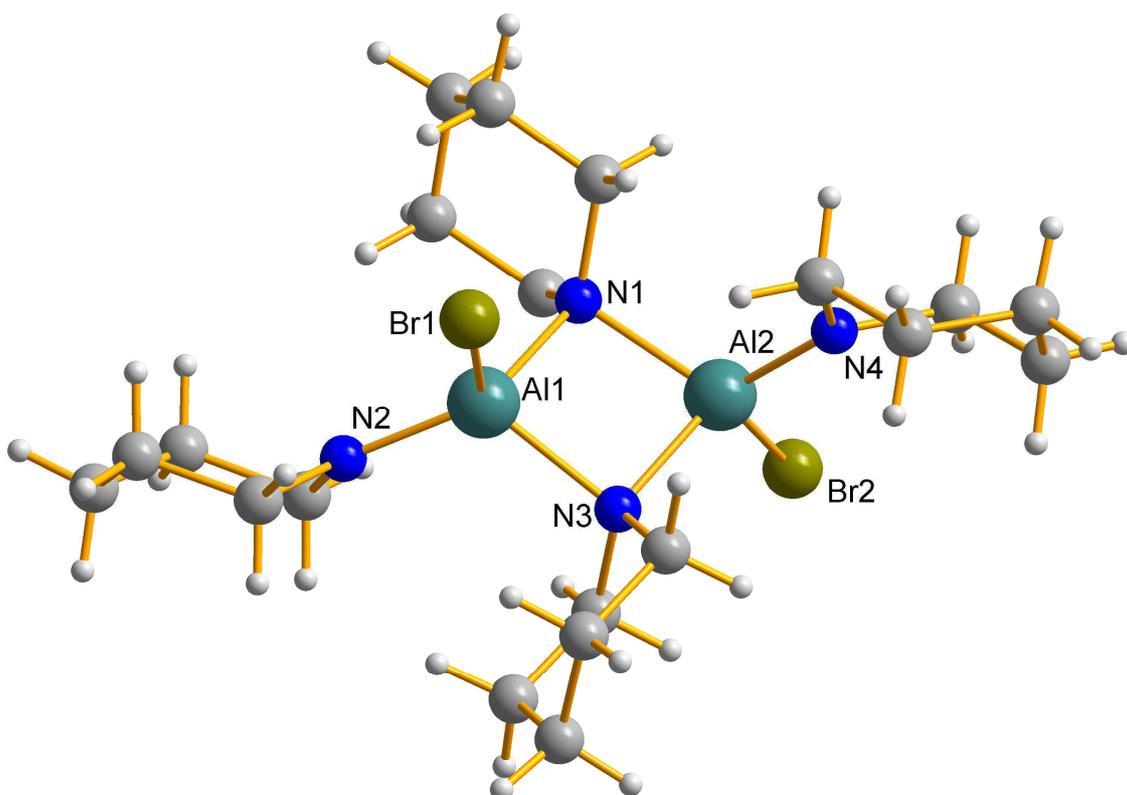


Abbildung 55: Molekülstruktur von Bis[dipiperidinoaluminiumbromid] **21**

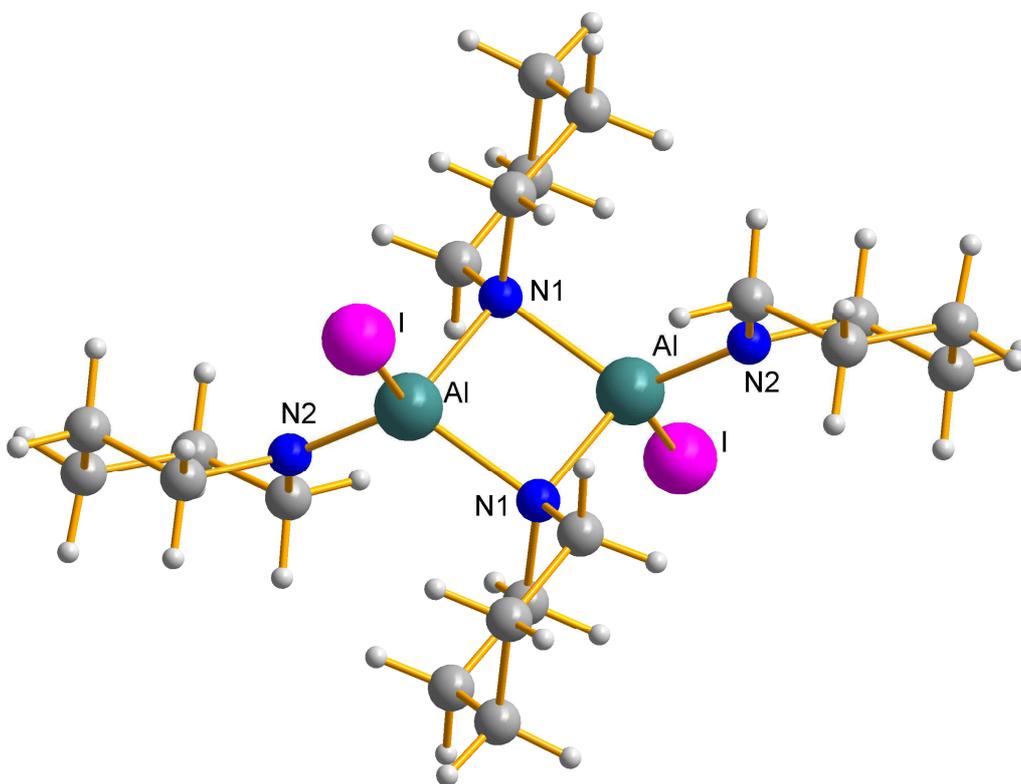


Abbildung 56: Molekülstruktur von Bis[dipiperidinoaluminiumiodid] **22**

Wie aus der Strukturanalyse ersichtlich, sind die verbrückenden $Al-N$ - Bindungen der Verbindungen **20**, **21**, **22** entsprechend ihres kovalenten oder koordinativen Charakter unterschiedlich lang.

Im Vergleich zu den Bis[piperidinoaluminiumdihalogenid]-Verbindungen **17**, **18** und **19** sowie zu dem in der Literatur bekannten piperidinhaltigen Alan $[H_2Al(Piperidin)]_2$ ^[180] sind die verbrückenden $Al-N_{verbr.}$ -Bindungen der Verbindungen **20**, **21** und **22** deutlich länger. Dies könnte durch den Raumbedarf der Halogenatome erklärt werden, als auch durch die räumliche Ausrichtung der Amidliganden. Der nicht bindende $Al(1)---Al(2)$ - Abstand ist mit 2,7912(4)Å, 2,829(3)Å bzw. 2,809(2)Å gegenüber den Verbindungen **17** (mit 2,761(2)Å), **18** (mit 2,766(5)Å), **19** (mit 2,772(6)Å) und der bereits bekannten Bis[piperidinoaluminiumdihydrid]-Verbindung mit 2,7599(10)Å ^[180] größer. (s. Tab. 31). Die Verlängerung in der $Al---Al$ -Bindung lässt sich auf die abstoßende Van-der-Waals- Wechselwirkung zwischen terminalen und verbrückenden Amidresten zurückzuführen.

Erwartungsgemäß erhöht sich der $Al-Hal$ - Abstand, innerhalb der homologen Reihe der Verbindungen **20**, **21** und **22** von der Chlor- zur Iodverbindung.

In der Tabelle 35 sind wichtigsten Bindungswinkel und -längen der Bis[dipiperidinoaluminiumhalogenid]-Verbindungen $[XAl(NC_5H_{10})(\mu-N C_5H_{10})_2]$ **20**, **21** und **22** zusammengefasst.

Bindungslänge[Å]/ Bindungswinkel[°]	[ClAl(Piperidin) ₂] ₂ 20	[BrAl(Piperidin) ₂] ₂ 21	[IAl(Piperidin) ₂] ₂ 22
<i>Al(1)-Hal(1)</i>	2,1458(4)	2,320(2)	2,550(1)
<i>Al(2)-Hal(2)</i>	2,1312(4)	2,306(2)	2,550(1)
<i>Al-N_{terminal}</i>	1,7910(8)/1,7883(9)	1,788(5)/1,798(6)	1,784(3)
<i>Al-N_{verbr}</i>	1,9505(8)/1,9586(8)	1,962(5)/1,970(5)	1,957(3)
	1,9460(8)/1,9634(8)	1,972(5)/1,974(5)	1,959(3)
<i>Al-N_{verbr.r} (Mittelwert)</i>	1,954625(8)	1,9695(5)	1,958(3)
<i>∠Hal(1)-Al(1)-N_{terminal}</i>	111.32(3)	109,9(2)	111,25(9)
<i>∠Hal(2)-Al(2)-N_{terminal}</i>	112.46(3)	111,1(2)	111,25(9)
<i>∠N_{verbr.}-Al-N_{verbr}</i>	88,08(3)/88,09(3)	87,3(2)/87,6(2)	88,3(1)
<i>∠Al(1)-N_{verbr.}-Al(2)</i>	90,98(3)/91,26(3)	91,6(2)/92,0(2)	91,7(1)
<i>Al(1)---Al(2)</i>	2,7912(4)	2,829(3)	2,809(2)

Tabelle 35: Vgl. Bindungswinkeln und -länge

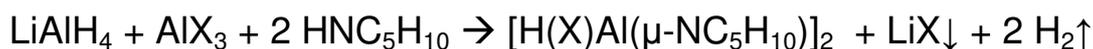
4.7.3. Bis[piperidinoaluminiumhalogenidhydride]

$[H(X)Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23**, **24** und **25** (X = Cl, Br und I)

4.7.3.1. Darstellung von $[H(X)Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23**, **24** und **25** über Salzeliminierung und Aminolyse

Die Synthese der Bis[piperidinoaluminiumhalogenidhydrid]-Verbindungen $[H(X)Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ mit X= Cl, Br und I **23**, **24** und **25** erfolgte nach den ähnlichen Synthesepinzipien, wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln 4.7.1. und 4.7.2. Auch in diesem Fall liegt der Synthese der Verbindungen **23**, **24**, **25** eine Salzeliminierungsreaktion zwischen Aluminiumhalogenid und Lithiumalanat zugrunde, die allerdings mit anderen Äquivalentmengen an Edukten, 1 Äq. $LiAlH_4$ und 1 Äq. AlX_3 (X= Cl, Br und I), in Diethylether durchgeführt wird. Das Zwischenprodukt „ $H_2AlX \cdot OEt_2$ “ wurde danach unter Wasserstoffgasentwicklung mit Piperidin umgesetzt. Die Endprodukte $[H(X)Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ mit X= Cl, Br und I wurden anschließend in ihrer dimeren Form stabilisiert.

Die Bildung von Piperidinomonohalogenalanen $[H(X)Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ mit X = Cl, Br und I erfolgt nach der folgenden Gesamtgleichung:



Die Gesamtreaktion lässt sich in drei formale Zwischenstufen unterteilen:

- $3 LiAlH_4 + AlX_3 \rightarrow 4 „AlH_3 \cdot OEt_2“ + 3 LiX\downarrow$
- $2 „AlH_3 \cdot OEt_2“ + AlX_3 \rightarrow 3 „H_2AlX \cdot OEt_2“$
- $2 „H_2AlX \cdot OEt_2“ + 2 HNC_5H_{10} \rightarrow [H(X)Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2 + 2 H_2\uparrow$

Innerhalb von 2-3 Tagen konnten die Produkte **23**, **24** und **25** nach der Aufarbeitung als farbloser Feststoff bei -17°C aus Diethylether mit jeweils $\approx 85\%$ -igen Ausbeute auskristallisiert werden. Die Kristalle erwiesen sich dabei als Luft- und Feuchtigkeitsempfindlich.

Die Strukturaufklärungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse belegten, dass die Bis[piperidinoaluminiumhalogenidhydride] als dimere Addukte vorliegen, wobei die Verbindung $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23** eine *trans*- und die Verbindungen $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **24** und $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **25** eine *cis*- Konformation aufweisen.

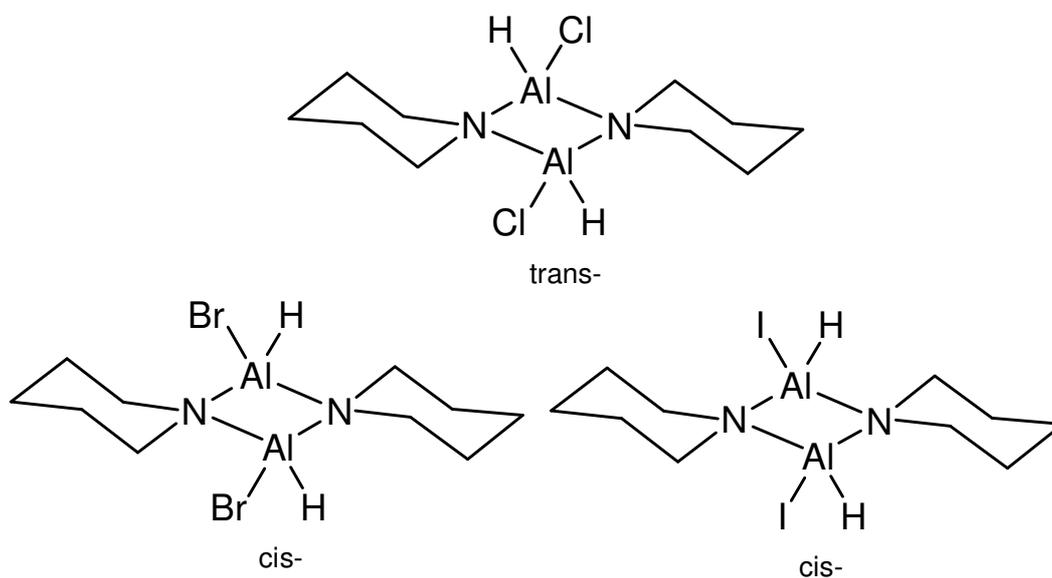


Abbildung 57: dimere Form der Piperidinomonohalogenalane
als *trans*- und *cis*- Isomere

4.7.3.2. Charakterisierung der $[\text{H}(\text{X})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$ -Verbindungen 23, 24 und 25 NMR-Spektroskopie

Die Struktureinheiten der Verbindungen 23, 24 und 25 wurden mit Hilfe von ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -NMR- und IR- Spektroskopie charakterisiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$ 23 weist für die Wasserstoffatome der $-\alpha\text{CH}_2-$ Gruppen Signale bei 2,86-2,70 ppm und 2,60-2,45 ppm auf. Für die $-\beta\text{CH}_2-$ und $-\gamma\text{CH}_2-$ Gruppen des Piperidins liegen Signale zwischen 1,31-1,11 ppm und 1,05-0,92 ppm.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$ 24 liegen die Signale für die Wasserstoffatome der $-\alpha\text{CH}_2-$ Gruppen als zwei breite Signale zwischen 3,19-3,09 ppm sowie 2,84-2,70 ppm und entsprechend für die $-\beta\text{CH}_2-$ und $-\gamma\text{CH}_2-$ Gruppen des Piperidins zwischen 1,58-1,20 ppm.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$ 25 werden für die Wasserstoffatome der $-\alpha\text{CH}_2-$ Gruppen des Piperidins Signale bei 3,05-2,86 ppm und bei 2,65-2,50 ppm sowie der $-\beta\text{CH}_2-$ sowie der $-\gamma\text{CH}_2-$ Gruppen bei 1,42-1,31 ppm; 1,26-1,19 ppm und 1,15-1,12 ppm; 1,08-0,99 ppm gefunden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die Kohlenstoffatome der Piperidinreste von $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$ 23 für die α -ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppen ein Signal bei 50,04 ppm, für die β -ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppen bei 26,15 ppm und γ -ständige $-\text{CH}_2$ -Gruppe bei 23,26 ppm auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$ 24 zeigt für die Kohlenstoffatome der α -ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppen des Piperidin- Restes Signale bei 51,61 ppm und 50,97 ppm, für die β -ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppen bei 26,62 ppm (breit) und für die γ -ständige $-\text{CH}_2$ -Gruppe des Piperidins bei 24,04 ppm (breit).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]$ 25 weist für die Kohlenstoffatome der α -ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppen Signale bei 52,49 ppm (klein) 51,77 ppm (groß), für die β -ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppen bei 26,53 ppm (klein) und 26,06 ppm (groß) sowie für die γ -ständigen $-\text{CH}_2$ -Gruppe des Piperidins bei 22,83 ppm (klein) und 23,16 ppm (groß) auf.

Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23** weist zwei Signale bei 129,28 ppm sowie bei 114,11 ppm auf. Im Falle der Verbindung $[\text{H}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})\text{Al}(\text{Pi})]_2$ **24** treten ebenfalls zwei Singulets bei 131,40 ppm und 117,50 ppm auf. Auch das ^{27}Al -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **25** zeigt zwei Signale bei 134,9 und 110,4 ppm.

Das Auftreten zweier Signallagen in den NMR-Spektren der Verbindungen **23-25** kann möglicherweise mit dem Vorhandensein von *cis*- bzw. *trans*- Isomeren oder aber auch mit Nebenprodukten oder Zersetzungsprodukten erklärt werden.

Das IR-Spektrum der chloresubstituierten Verbindung **23** weist eine Bande der *Al-H*-Valenzschwingung bei 1890 cm^{-1} auf. Bei 1892 cm^{-1} wurde im IR-Spektrum die *Al-H*-Valenzschwingung im Falle des Bromderivates **24** beobachtet, während die Valenzschwingungsbande des Iodderivates bei 1894 cm^{-1} auftritt. .

4.7.3.3. Die Molekül und Kristallstrukturen der Bis[piperidinoaluminiumhalogenid]-Verbindungen **23**, **24** und **25**

a). Die Strukturbestimmung von $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23**, $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **24** und $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **25**

Die Kristalle von Bis[piperidinoaluminiumhalogenid]-Verbindungen $[\text{H}(\text{X})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I **23**, **24** und **25** konnten aus Diethylether bei -17°C innerhalb von 2-3 Tagen gewonnen werden.

Jeweils ein geeigneter farbloser Kristall wurde einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zugeführt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für das Chlor- und Bromderivat die Raumgruppe P-1 in triklinem Kristallsystem, während für das Iodderivat **25** die Raumgruppe P2/c im monoklinen Kristallsystem bestimmt wurde.

Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Lage der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet.

Die Lage der hydridischen Wasserstoffatome konnte direkt aus der Restelektronendichte bestimmt werden.

Die Zuverlässigkeitsfaktoren der so erhaltenen Strukturen erreichten einen Wert von $R_1 = 0,0418$, im Falle der Verbindung $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23**, $R_1 = 0,0749$ im Falle der Verbindung $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **24** und $R_1 = 0,18$ bei $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **25**.

Die nachfolgenden Tabellen 36-38 beinhalten die Daten zum Kristall und zur Strukturverfeinerung.

Tabelle 36: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 23

Identifizierungscode	sh3054
Summenformel	$\text{C}_{10} \text{H}_{20} \text{Al}_2 \text{Cl}_2 \text{N}_2$
Molmasse	293.14
Messtemperatur	152(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 6.3696(2) \text{ Å}$ $\alpha = 88.136(2)^\circ$ $b = 7.3102(3) \text{ Å}$ $\beta = 81.787(2)^\circ$ $c = 8.8407(3) \text{ Å}$ $\gamma = 66.221(2)^\circ$
Zellvolumen	$372.70(2) \text{ Å}^3$
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	1
Röntgenographische Dichte	1.306 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	0.531 mm^{-1}
F(000)	154
Kristallgröße	$0.36 \times 0.20 \times 0.09 \text{ mm}^3$
Gemessener θ –Bereich	$2.33 \text{ to } 43.09^\circ$
hkl- Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 16$
Anzahl gemessener Reflexe	19783
Symmetrieunabhängige Reflexe	5503 [R(int) = 0.0318]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=43.09^\circ$)	99.1 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.9517 and 0.8313
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkungen/Parameter	5503 / 0 / 117
Güte des Fit auf F^2	1.059
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1 = 0.0418, wR_2 = 0.1161$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0689, wR_2 = 0.1307$
Restelektronendichte	$0.746 \text{ and } -0.568 \text{ e.Å}^{-3}$

Tabelle 37: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 24

Identifizierungscode	sh3009
Summenformel	$\text{C}_{10} \text{H}_{22} \text{Al}_2 \text{Br}_2 \text{N}_2$

Molmasse	384.08
Messtemperatur	152(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 6.5586(3) Å α = 87.622(2)° b = 8.7219(3) Å β = 87.084(2)° c = 13.7114(5) Å γ = 79.876(2)°
Zellvolumen	770.70(5) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	2
Röntgenographische Dichte	1.655 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	5.352 mm ⁻¹
F(000)	384
Kristallgröße	0.68 x 0.41 x 0.36 mm ³
Gemessener θ –Bereich	1.49 to 33.23°
hkl- Indexbereich	-10<=h<=10, -13<=k<=12, -21<=l<=21
Anzahl gemessener Reflexe	18850
Symmetrieunabhängige Reflexe	5868 [R(int) = 0.0825]
Datenvollständigkeit (bis θ=33.23°)	99.4 %
Absorptionskorrektur	None
Max. und min. Transmission	0.2475 and 0.1217
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Einschränkungen/Parameter	5868 / 0 / 147
Güte des Fit auf F ²	1.436
Endgültige R-Werte [I>2sigma (I)]	R1 = 0.0749, wR2 = 0.1811
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0984, wR2 = 0.1880
Restelektronendichte	1.146 and -1.271 e.Å ⁻³

Tabelle 38: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 25

Identifizierungscode	sh2937
Summenformel	C14 H22 Al2 I2 N2
Molmasse	526.10
Messtemperatur	122(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2/c
Gitterkonstanten	a = 18.844(2) Å α = 90° b = 6.7141(7) Å β = 111.310(3)° c = 13.7975(15) Å γ = 90°
Zellvolumen	1626.3(3) Å ³
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Röntgenographische Dichte	2.149 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	3.968 mm ⁻¹
F(000)	1008
Kristallgröße	0.40 x 0.23 x 0.21 mm ³
Gemessener θ –Bereich	2.32 to 29.82°
hkl- Indexbereich	-24<=h<=23, -9<=k<=9, -19<=l<=19
Anzahl gemessener Reflexe	16706

Symmetrieunabhängige Reflexe	4509 [R(int) = 0.0466]
Datenvollständigkeit (bis $\theta=29.82^\circ$)	96.5 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.4953 and 0.3032
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Einschränkungen/Parameter	4509 / 0 / 161
Güte des Fit auf F^2	5.768
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1832, wR2 = 0.5147
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1905, wR2 = 0.5160
Restelektronendichte	7.912 and -20.379 e.Å ⁻³

b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur

von $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\text{Pi})]_2$ **23**, $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\text{Pi})]_2$ **24** und $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\text{Pi})]_2$ **25**

Die Bis[piperidinohydridoaluminiumhalogenid]-Verbindungen **23**, **24** und **25** liegen, ebenso wie die oben beschriebenen Bis[piperidinoaluminiumdihalogenid]-Verbindungen $[\text{X}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ mit X= Cl, Br und I **17**, **18** und **19** und die Bis[dipiperidinoaluminiumhalogenid]-Verbindungen $[\text{XAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20**, **21** und **22**, als Dimere vor.

Während das Chlorderivat **23** mit einem Molekül und Bromderivat **24** mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisieren, werden für das Jodderivat **25** vier Formeleinheiten in einer Elementarzelle gefunden.

Im Falle der Verbindungen **24** und **25** wurden nur *cis*- Isomere gefunden. Bisher konnten keine Kristalle der *trans*- Isomere dieser Verbindungen isoliert und identifiziert werden, obwohl sie neben den *cis*- Isomeren in Lösung vorhanden sind.

Der Sechsring der verbrückenden Amidreste steht in allen in dieser Arbeit synthetisierten Aluminiumhalogenamiden senkrecht zum zentralen Al_2N_2 -Vierring. Diese Amidreste am Al_2N_2 - Vierring sind relativ starr, so dass sie nur durch eine Neigung des Vierrings aus der Ebene sterisch günstig gegenüber den großen Brom- bzw. Iodatomen positioniert werden können. Diese räumlichen Gegebenheiten sind vermutlich der Hauptgrund, warum für die Moleküle **24** und **25** im Kristall nur die *cis*- Isomere gefunden wurden. In Verbindung **23** hingegen ist das *trans*- Isomer möglich, da die Chloratome deutlich kleiner als die Brom- bzw. Iodatome sind. Der sterische

Effekt führt auch in der bereits in der Literatur beschriebenen Verbindung $[(^t\text{BuMe}_2\text{SiO})_2\text{AlH}]_2$ zur *cis*- Stellung der Siloxyreste ^[181].

Jedes Aluminiumatom ist tetraedrisch verzerrt von zwei Amidsubstituenten, einem Halogenatom und einem Wasserstoffatom umgeben. Da die Lage der terminalen hydridischen Wasserstoffe aus den Röntgendaten nur sehr ungenau bestimmt werden kann, muss auf eine Diskussion von tendenziellen Änderungen verzichtet werden.

Aufgrund der größeren Halogenatome sind die $\angle\text{H-Al-Hal}$ - Winkel der Verbindungen **23**, **24** und **25** größer als die $\angle\text{H-Al-H}$ - Bindungswinkel in der bereits in der Literatur beschriebenen Verbindung $[\text{H}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ ^[180] und kleiner als die *Hal-Al-Hal*- Bindungswinkeln der Dihalogenidderivate $[\text{X}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, **18** und **19** (s. Kap. 4.7.1.3.).

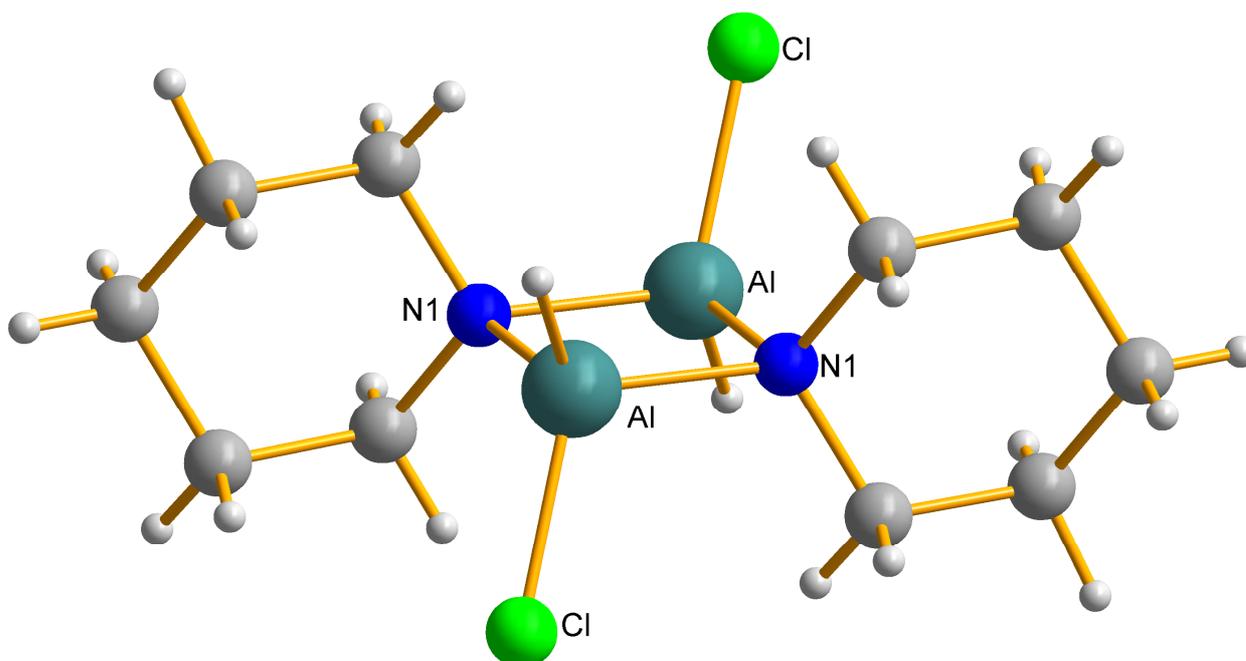


Abbildung 58: Molekülstruktur von $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23**

Innerhalb der Molekülstruktur der Verbindung **24** finden sich die folgenden strukturellen Besonderheiten: Zum einen sind die *Al-Br*-Bindungen ($\text{Al}(1)\text{-Br}(1)= 2,287(1)\text{Å}$, $\text{Al}(2)\text{-Br}(2)= 2,285(1)\text{Å}$) nicht gleich lang und zum anderen weichen alle vier *Al-N*- Abstände innerhalb des zentralen Al_2N_2 - Rings ebenfalls von einander ab. (s. Abb. 59 und Tab. 39)

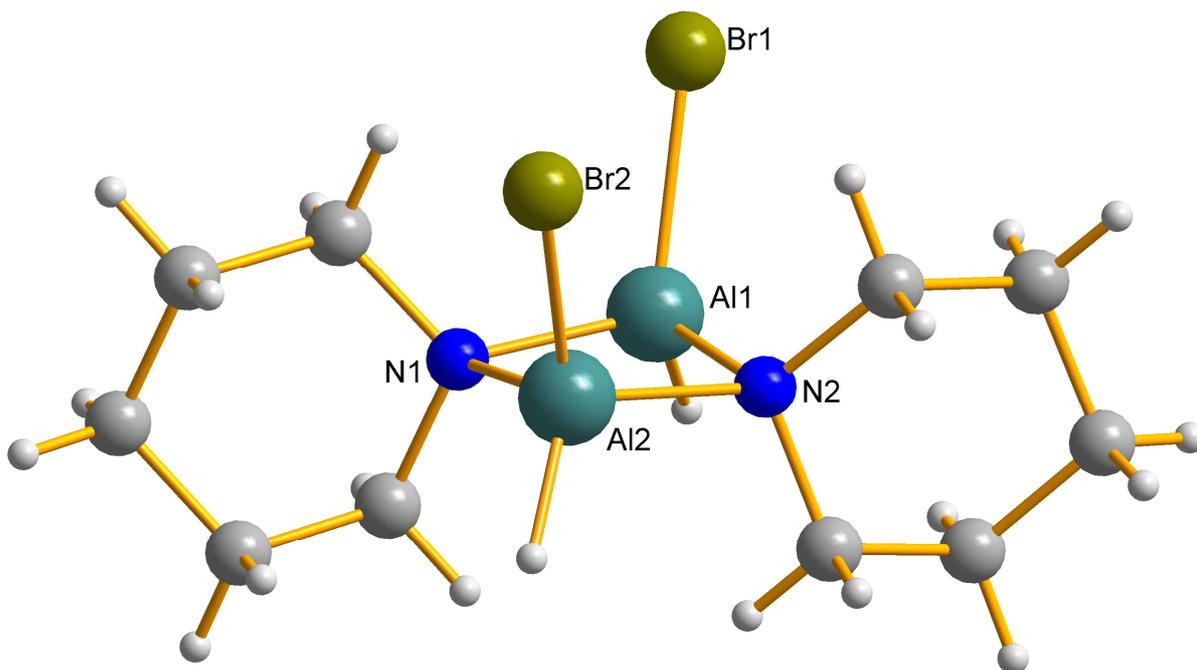


Abbildung 59: Molekülstruktur von $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **24**

Im Kristallgitter der Iodverbindung **25** sind zwei symmetrieunabhängige dimere Moleküle vorhanden. Das Molekül besteht aus zwei Einheiten, die über Piperidinbrücken miteinander verknüpft sind. Ausschließlich in der Molekülstruktur **25** befindet sich eine zweizählige Drehachse und nach Schönflies-Symbolik ergibt sich C_2 . (s. Abb. 60)

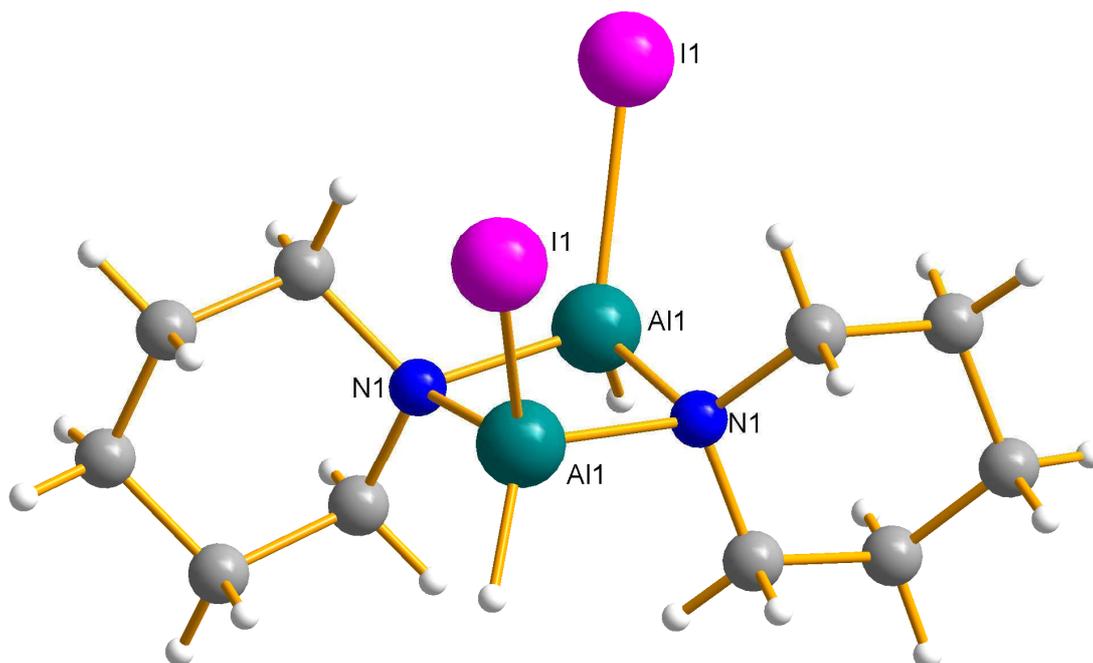


Abbildung 60: Molekülstruktur von $[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **25**

Aufgrund des geringeren elektronenziehenden Effektes der Hydridsubstituenten im Vergleich zu den Halogensubstituenten, wodurch die *Al-Hal*- Abstände einen stärkeren kovalenten Charakter erhalten, werden die *Al-Hal*- Abstände in den Verbindungen **23**, **24** und **25** länger als in Dihalogenderivaten **17**, **18** und **19**.

In der Tabelle 39 sind die wichtigsten Bindungswinkel und Abstände zusammengefasst, um die strukturellen Unterschiede in den $[\text{H}(\text{X})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ -Molekülen **23**, **24** und **25** zu verdeutlichen.

Bindungslänge[Å/ Bindungswinkel[°]	$[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ 23	$[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ 24	$[\text{H}(\text{I})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ 25
<i>Al-Hal</i>	2,1294(4)	2,287(1)/2,285(1)	2,526(7)
<i>Al---Al</i>	2,7566(5)	2,749(2)	2,7636(2)
<i>Al-N_{verbr.}</i>	1,9384(7)/ 1,9513(8)	1,938(4)/1,935(3) 1,949(4)/1,939(3)	1,96(2)
\sphericalangle <i>Al-N_{verbr.}-Al</i>	90,25(3)	90,1(1)/90,3(1)	91,3(8)
\sphericalangle <i>N_{verbr.}-Al-N_{verbr.}</i>	89,75(3)	88,8(1)/89,3(1)	87,8(9)

Tabelle 39: Vgl. der Bindungslänge und- winkeln

Im Vergleich zu den Dihalogenidverbindungen $[\text{X}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, **18** und **19** verkleinern sich die nichtbindenden *Al--Al*- Bindungen bei den entsprechenden Monohalogenidstrukturen $[\text{H}(\text{X})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23**, **24** und **25**.

Die wichtigsten Geometriedaten der unterschiedlich substituierten Chlorderivaten $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, $[\text{ClAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23** und $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20** sind in der Tabelle 40 gegenübergestellt. Durch diese Gegenüberstellung wird die Auswirkung von induktiven (-I) und mesomeren (+M) Effekten der Substituenten (Z = H, Cl oder Pi) auf die Bindungslängen offensichtlich.

Bindungslänge[Å]/ Bindungswinkel[°]	[Cl(Z)Al(Pi)] ₂ 23 Z = H	[Cl(Z)Al(Pi)] ₂ 17 Z = Cl	[Cl(Z)Al(Pi)] ₂ 20 Z = Pi
<i>Al-Cl (Mittelwert)</i>	2,1294(4)	2,117(1)	2,1385
<i>Al-N_{verb.r} (Mittelwert)</i>	1,94485(8)	1,9475(2)	1,954625(8)
<i>Al---Al</i>	2,7566(5)	2,761(2)	2,7912(4)
<i>∠Al-N_{verb.r}-Al</i>	90,25(3)	90,26(8)	90,98(3)/91,26(3)
<i>∠N_{verb.r}-Al-N_{verb.r}</i>	89,75(3)	89,74(8)	88,08(3)/88,09(3)

Tabelle 40: Vgl. der Bindungslängen und –winkeln

Durch den elektronenziehenden –I-Effekt der Chlorsubstituenten in **17** wird das Aluminiumatom im Vergleich zur hydridischen Chlorverbindung **23** noch mehr positiviert. Dies führt zu einer Verringerung des mittleren Wertes der *Al-Cl*-Bindung (2,117(1)Å), welche einen ionischen Charakter bekommt.

Im Molekül **20** müssen sowohl der +M- Effekt der Aminogruppe als auch der –I- Effekt des Chlorliganden in Betracht gezogen werden. Der starke mesomere Effekt des Aminliganden überkompensiert den induktiven Effekt des Halogensubstituenten, so dass die Elektronendichte am Aluminiumatom erhöht wird. Dadurch verlängert sich der *Al-N*- Abstand.

Beim Betrachten der *∠N-Al-N*- bzw. *∠Al-N-Al*- Bindungswinkel zeigt sich die allgemeine Tendenz, dass die Stickstoffatome der Piperidingruppen sich voneinander distanzieren, während die Abstände der Aluminiumatome sich verringern.

5. Theoretischer Hintergrund (2.Teil: CVD)

Unter dem Begriff „Chemical Vapour Deposition“ oder „Chemische Gasphasenabscheidung“ (kurz- CVD) versteht man einen Prozess, bei dem eine chemische Zersetzungsreaktion einer oder mehreren flüchtigen Verbindungen in der Gasphase unter Bildung einer Schicht stattfindet ^[182-184]. Sie ermöglicht in der Dünnschichttechnologie das Abscheiden anorganischer Verbindungen auf unterschiedlichen Substraten. Die Zersetzungsreaktionen können je nach Art der Energiequelle aktiviert werden:

- thermisch durch Wärme
- photolytisch durch Laser-Bestrahlung- Laser Enhanced CVD (LE-CVD) bzw. Photo-CVD
- oder durch Plasmaeinwirkung- Plasma Enhanced CVD (PECVD)

Diese ganz unterschiedlichen Möglichkeiten des Energieeintrags in dem Zersetzungsprozess beeinflussen die Oberflächenreaktionen und damit den Prozess entscheidend. Hiermit können diverse Schichtarten mit unterschiedlichsten Eigenschaften aufgetragen werden.

Unterschiedliche CVD-Methoden lassen sich ebenfalls nach dem Druck klassifizieren:

- bei Atmosphärendruck- Atmospheric Pressure CVD
- im Vakuum- Low Pressure CVD

5.1. Merkmale der Precursoren und des CVD-Prozesses

Precursoren oder „Vorlagemoleküle“ sind Verbindungen, die dem CVD- System gasförmig zugeführt werden und Elemente der abzuscheidenden Schicht enthalten. Für die verschiedenen CVD-Verfahren spielt der Aggregatzustand der Precursoren eine wichtige Rolle:

Die gasförmigen Precursoren kann man relativ leicht unter bestimmten Parametern, wie Druck, Temperatur und Gasfluss, auf eine Oberfläche transportieren. Die flüssigen Precursoren müssen zuerst verdampft und dann entweder durch einen

Druckgradienten oder mittels eines inerten Trägergases (z.B. N₂ bzw. Ar) auf eine Substratoberfläche aufgebracht werden. Im Gegensatz zu gasförmigen und flüssigen Precursoren, müssen die Feststoffe sublimierbar sein. Außerdem kann eine mögliche Rekristallisation des sublimierten Precursors an kalten Oberflächen während der Zufuhr zu einer Verminderung des Precursorflusses führen, was eine inhomogene Schichtbildung zur Folge haben kann.

Wenn alle Elemente der abzuscheidenden Schicht in einem Precursor vorliegen, so handelt es sich um Einkomponentensysteme (Single- Source Precursoren), in denen die gewünschten Elemente sogar bereits in der richtigen Stöchiometrie vorhanden sein können.^[185] Bei Mehrkomponentensystemen (Multi-Source-Precursor) ist dies nicht der Fall, da die schichtbildenden Elemente Bestandteile unterschiedlicher Precursoren sind.

Die Single-Source-Precursoren erleichtern daher die Prozesskontrolle, da ein stöchiometrisches Mischen der eingesetzten Spezies nicht mehr erforderlich ist.^[186]

Die Anforderungen an die Precursoren für die CVD-Methode lassen sich folgendermaßen aufzählen:

- Möglichkeit zur Abscheidung auf entsprechenden Substraten in höchster Reinheit
- Handhabbarkeit und Aufwand
- Verfügbarkeit
- Chemische und thermische Stabilität
- Selektivität
- Kosten

Die Precursoren erfüllen nicht immer vollständig alle Kriterien. Bis heute werden Precursoren wie z.B. Metallorganyle sowie Metallhalogenide verwendet, die aufgrund ihrer geringen Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit oder ihrer Toxizität schwer zu handhaben sind.

Die nächsten wesentlichen Punkte des CVD-Prozesses sind:

- Prozessdruck und –temperatur
- Gase (Reaktionsgas, Trägergas und Spülgas)
- Gasdurchfluss
- Abscheiderate
- Homogenität und Dicke der Schicht

- Defekt- und Partikelfreiheit
- Toxizität, Korrosivität der Reaktionsgase und Abgase

Eine gezielte Einstellung dieser Parameter ermöglicht eine Steuerung der Schichtbildung während des CVD-Verlaufs, außerdem werden die Anwendungsgebiete durch diese Voraussetzungen bestimmt.

5.2. Ablauf des CVD- Prozesses

Das Prinzip des thermischen CVD-Verfahrens besteht in einer Oberflächenreaktion des Precursors auf einem Substrat welches mittels Hochfrequenz-Induktion (HF-Spule) erhitzt wird, wobei eine haftende Schicht erzeugt wird.



Ein Abscheidungsprozess einer Schicht beinhaltet mehrere Schritte ^[187]:

Durch eine konvektive Zone werden die gasförmigen Precursormoleküle transportiert (s. Schritt 1), dann wird der gasförmige Reaktant durch eine Grenzschicht, die aufgrund des Wärmegradienten gebildet wird, (s. Schritt 2) auf einer Substratoberfläche adsorbiert (s. Schritt. 3), wobei sich dieser durch die Hitze des Substrates entweder zersetzt bzw. dissoziiert (s. Schritt 4). Die gebildeten Teilchen (Produkt) lagern sich ab und orientieren sich auf der Oberfläche während die flüchtigen Nebenprodukte (s. Schritt 5) durch die Grenzschicht diffundieren (s. Schritt 6), worauf sie anschließend mittels dynamische Vakuum abtransportiert werden (s. Schritt 7).

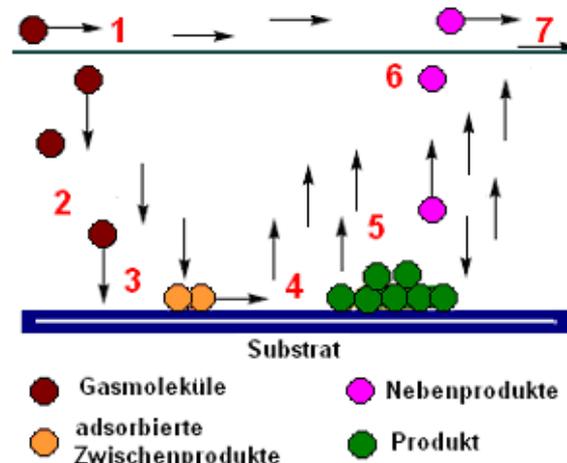


Abbildung 61: Schematische Darstellung der CVD-Prozess-Schritte ^[187]

5.3. Beschreibung der CVD- Apparatur

Generell unterscheidet man zwei Typen von thermischer CVD ^[188]:

- Hot-Wall-CVD
- Cold-Wall-CVD

Der Aufbau einer Hot-Wall-CVD beinhaltet eine Ofenkammer, in dem der Reaktor und das Substrat durch eine elektrische Widerstandsheizung beheizt werden.

Demgemäß erfolgt die Abscheidung der gasförmigen Precursorpartikel nicht nur auf dem Substrat sondern auch auf der Reaktorwand, was zu einer Kontamination auf der Oberfläche führen könnte. Außerdem wird der Verbrauch des Precursors erhöht, dessen ungeachtet, wird es allerdings möglich eine größere Anzahl an Substraten gleichzeitig zu beschichten.

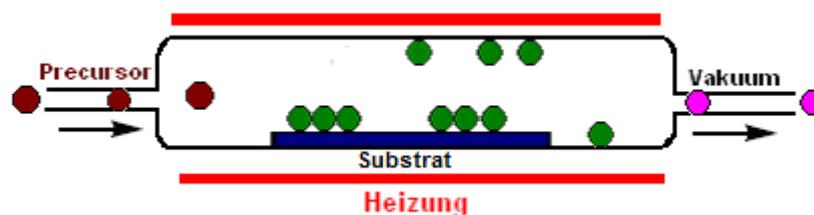


Abbildung 62: Schematische Darstellung eines Hot-Wall-Reaktors

Bei der Cold-Wall-CVD wird das Substrat bzw. der Substrathalter durch eine Induktionsspule oder Wärmestrahlung erhitzt und die Reaktionsreaktorwand bleibt in diesem Fall vergleichsweise kalt und somit unbeschichtet. Es geht um endotherme Prozesse, daher finden die Abscheidung des Precursors sowie das Schichtwachstum durch die genaue Einstellung der folgenden Parameter, wie Temperatur, Druck und Precursorfluss, auf einer beheizten Substratoberfläche statt. Aufgrund dieses Faktums ist es möglich den Stoffumsatz und die Abscheiderate zu kontrollieren. (s. Abb. 63)

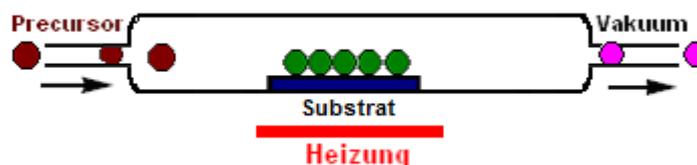


Abbildung 63: Schematische Darstellung eines Cold-Wall-Reaktors

Im Arbeitskreis von M. Veith, kommt LPCVD- zum Einsatz. [37, 85-86, 150, 189-194] In der folgenden Abbildung 64 ist der Grundaufbau einer Cold-Wall-CVD-Anlage, die für diese Arbeit verwendet wurde, schematisch abgebildet.

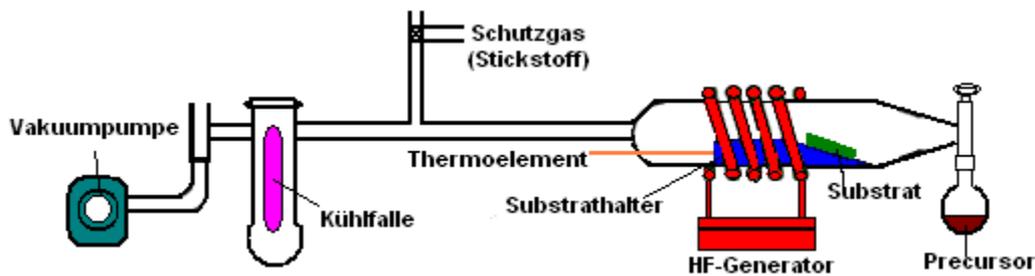


Abbildung 64: schematischer Aufbau einer LPCVD-Anlage

Die CVD-Anlage besteht aus einem Reaktor, in dem sich auf einem Substrathalter (Graphit) ein zu beschichtendes Substrat befindet. Das Substrat wird durch thermische Energie mittels einer HF-Spule erhitzt. Über ein Thermoelement, das mit der Steuereinheit der Hochfrequenzspule im Kontakt ist, wird die Substrattemperatur reguliert und kontrolliert. Auf diese Weise ist es möglich auch niedrige Abscheidetemperaturen konstant zu halten.

Der Reaktionsreaktor und der vor dem Reaktionsrohr angebrachte Kolben mit dem Precursor befinden sich in einer Ofenkammer, die die erforderliche thermische Energie liefert, damit der Precursor in die Gasphase übergeht.

Durch eine Druckerniedrigung wird der Precursor ins Reaktionsrohr transportiert.

Die gasförmigen Nebenprodukte, die während des CVD-Prozesses gebildet werden, kondensieren in einer Kühlfalle ein, somit kann keine Kontamination der Beschichtung stattfinden. (s. Abb. 64)

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION (TEIL2: CVD)

6.1. Gasphasenabscheidung von $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ 1 und Charakterisierung der Schichtoberflächen mittels REM, EDX, XRD, XPS und TEM

Beim CVD-Prozess lässt sich das Schichtwachstum durch Variation einzelner Parameter wie z.B. Druck, Temperatur und Zeit, steuern. Diese Parameter wurden in Vorversuchen ausgewählt und für die Messreihen so eingestellt, dass während der Beschichtungen die hell-grauen Schichten entstanden.

Für den Aufbau der CVD-Apparatur wurden gleichgroße Reaktionsrohre verwendet, sodass der Einfluss der Geometrie des Reaktionsraums weitgehend konstant blieb. Der Siliziumsubstrathalter war in der Mitte angebohrt, sodass das Thermoelement direkten Kontakt zum Substrat hatte. Die Substrate wurden bei den Beschichtungen in einem Winkel von 45° zum Precursorfluss gestellt, um eine homogene Abscheidung zu gewährleisten. Als Substrate wurden Stahl-, Kupfer- und Glassubstrate verwendet, die jeweils in einem „cold wall“-Reaktor induktiv erhitzt wurden.

Die CVD-Anlage wurde nach dem Aufbau zunächst 2-3 Stunden lang bei etwa 0,028 mbar evakuiert. Anschließend wurde unter Stickstoff frisch vorbereitetes Monochloralan $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ 1 angebracht.

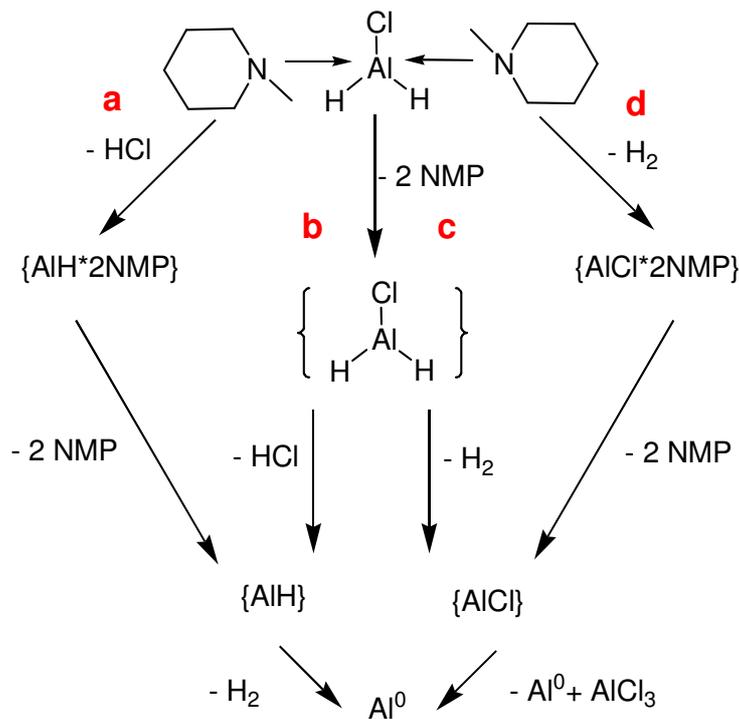
Der Precursor $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ 1 wurde jeweils bei den folgenden Prozessparametern wie Zeit 2 bis 30 min, Druck ca. $5,3 \cdot 10^{-2}$ mbar und Substrattemperaturen von 250°C bis 500°C abgeschieden.

Die Zersetzung des Single-Source-Precursors $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ 1 könnte unterschiedlich ablaufen. Vergleicht man die Bindungsenergien der einzelnen Komponenten des Precursors, so sieht man deutliche Unterschiede im Energiegehalt [195].

Al-Cl: 511; Al-H: 285; H-Cl: 431; H-H: 436 [kJ/mol]

Dadurch ergeben sich folgende theoretische Möglichkeiten für die thermische Spaltung des Precursors. Die Al-Cl-Bindungsenergie ist höher als die Al-H-Bindungsenergie, sodass bei der Zersetzung des Precursormoleküls **1** Wasserstoff (H₂) leichter als Chlorwasserstoff (HCl) bzw. Chlor (Cl₂) abgespalten wird.

Während des CVD-Prozesses sind die folgenden Reaktionen denkbar:



Gleichung 19: Theoretische Zersetzungsmöglichkeiten (**a**, **b**, **c** und **d**) für den Precursor [H₂AlCl·2NMP] **1**

Anhand der Bindungsenergieunterschiede (Al-H < Al-Cl; s. oben) dürften die Eliminierungsschritte **c** und **d** (s. Gl. 19) begünstigt sein. Das über alle Wege resultierende Endprodukt wäre kristallines Aluminium, was auch den gefundenen Messergebnissen entspricht. Die postulierten Zwischenstufen mit Al(I) konnten in anderen Arbeiten nachgewiesen werden ^[196].

Die Verbindung [H₂AlCl·2NMP] **1** ist wasser- und luftempfindlich, sodass geringe Spuren von Wasser am Substrat, Nebenreaktionen, wie z.B. Oxidbildung, hervorrufen können. Aus diesem Grunde lässt sich der Precursor **1** ausschließlich unter einem trockenem Schutzgas wie Stickstoff handhaben.

Die chlorhaltige Dihydridoaluminiumverbindung hat einen Schmelzpunkt bei 40 °C und sublimiert bei einer Temperatur von 45 °C unter einem Druck von 10^{-2} mbar.

Zur Charakterisierung der CVD-Beschichtungen wurden folgende Analysemethoden verwendet:

- Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)
- Pulverdiffraktometrie (XRD)
- Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe der **Rasterelektronenmikroskopie (REM)** konnten optische Charakterisierungen der Schichten durchgeführt werden.

Der Vorteil der mit Rasterelektronenmikroskop erzeugten Abbildungen der Oberflächen ist die hohe Schärfentiefe und die sehr große Auflösung, sodass Aussagen über Homogenität und Oberflächenrauigkeit möglich sind.

Die REM- Untersuchung der Schichten hatten zum Ziel, die sich während der Abscheidung eventuell gebildeten Strukturen (z.B. kugelförmige Partikel, Aggregate etc.) zu detektieren und die Oberflächenrauigkeit charakterisieren zu können.

Die Aufnahmen wurden bevorzugt kurz nach den Beschichtungsexperimenten gemacht.

Nach Zersetzung von $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ auf Edelstahl Substrat bei 300 °C wurde eine hell-graue Schicht, die sehr homogen und scheinbar porös aussah und eine geschlossene, rissfreie Oberfläche aufwies, beobachtet.

In der REM- Aufnahme, die in Abbildung 1 dargestellt ist, wurde festgestellt, dass die gesamte Oberfläche mit multi-skalierten (nano- bis mikro-) Strukturen bedeckt war.

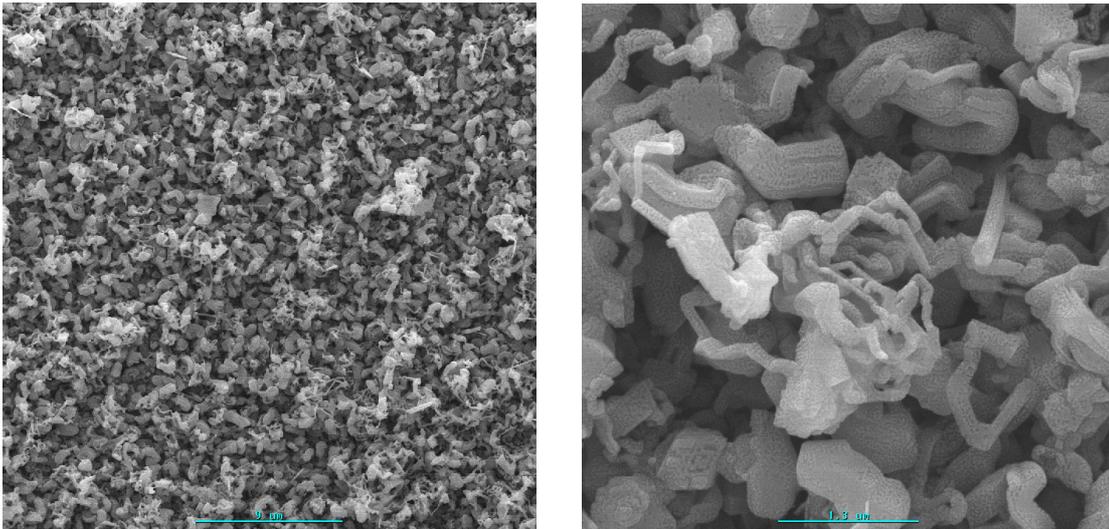


Abbildung 65: REM- Aufnahmen von einer mit $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ **1** auf Stahl bei 300 °C abgeschiedenen Schicht
(Teilstrich 9 µm links bzw. 1,3 µm rechts)

Während größere Strukturen direkt über dem Substrat beobachtet werden, sind über diesen größeren wesentlich kleinere zu sehen. Es wird angenommen, dass dies aufgrund eines thermischen Gradienten geschieht. Während die Oberfläche des metallischen Substrats beschichtet wird, ist die oberste Schicht stets kälter, als das „nackte“ metallische Substrat. Dies begründet einen dynamischen thermischen Gradienten, wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 66 gezeigt ist.

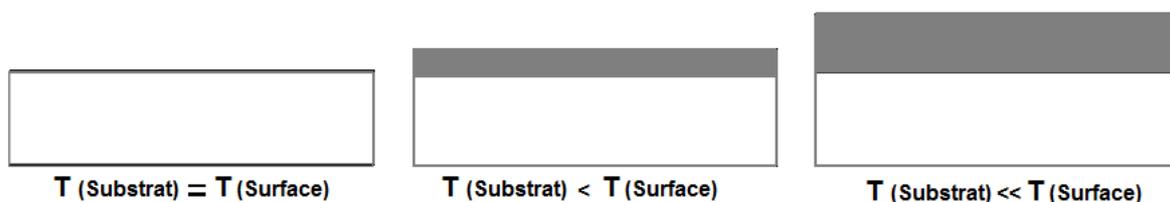


Abbildung 66: Schematische Darstellung des Temperaturgradienten während der Beschichtung

Diese allmähliche Isolierung führt zur Bildung von feineren Strukturen an der Spitze. Zusätzlich werden die zuerst abgeschiedenen Schichten quasi einer Wärmebehandlung unterzogen, da die Abscheidung mehrere Minuten dauert und somit ein weiteres Wachstum ermöglicht wird.

Wie in der REM- Aufnahme (s. Abb. 65) erkennbar, zeigt die abgeschiedene Schicht eine Oberflächenstruktur, die sich aus den zwei verschiedenen erkennbaren Partikeln ergeben. Zum einen sind feinkristalline, kugelförmige Partikel im Größenbereich von bis zu $\sim 1 \mu\text{m}$ zu finden sowie zum anderen längliche, stäbchenförmige bzw. fadenartige Partikel zu sehen.

Bei näherem Hinsehen sind große Mikrokristalle und eindimensionale (1D) Strukturen, die durch Pfeile (s. Abb. 67a und 67b) hervorgehoben sind, erkennbar. Die 1D-Strukturen scheinen viel kleiner zu sein als die anderen Strukturen.

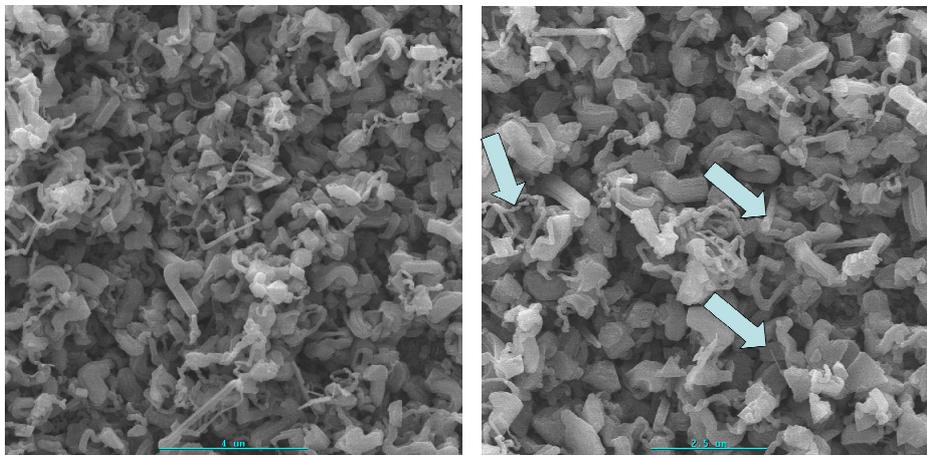


Abbildung 67: REM- Aufnahmen der mit Precursor **1** auf Stahl abgeschiedenen Schicht
(Teilstrich $4 \mu\text{m}$ links Abb. 67a bzw. $2,5 \mu\text{m}$ rechts Abb. 67b)

Bei Erhöhung der Zersetzungstemperatur auf $350\text{-}400^\circ\text{C}$, wurde eine homogenere Oberfläche in Bezug auf die Morphologie, wie in Abbildung 68 dargestellt, beobachtet. Im Vergleich zu Schichten, die bei 300°C abgeschieden wurden, wurden hier fast keine 1D-Nanostrukturen festgestellt. Stattdessen sind hier sehr vereinzelt Mikro-Stab Strukturen, wie durch den Pfeil in Abbildung 69 hervorgehoben, zu sehen. Diese Strukturen wurden nicht auf der gesamten Oberfläche gefunden, stattdessen sind in einigen Bereichen des Substrates dreieckige Strukturen, wie in Abbildung 70 gezeigt, zu beobachten. Der niedrige Gehalt an Kohlenstoff zeigt an, dass diese Strukturen nicht aus Aluminiumcarbid bestehen.

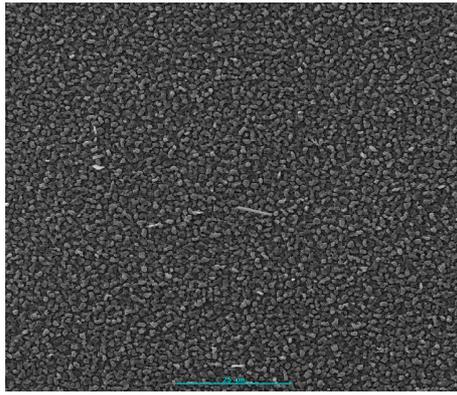


Abbildung 68: REM- Aufnahme (Teilstrich 25 µm)

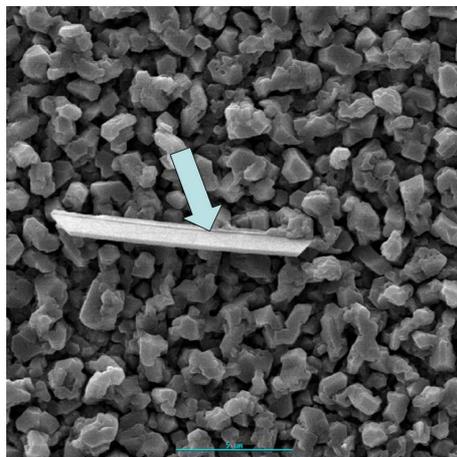


Abbildung 69: REM- Aufnahme (Teilstrich 5 µm)

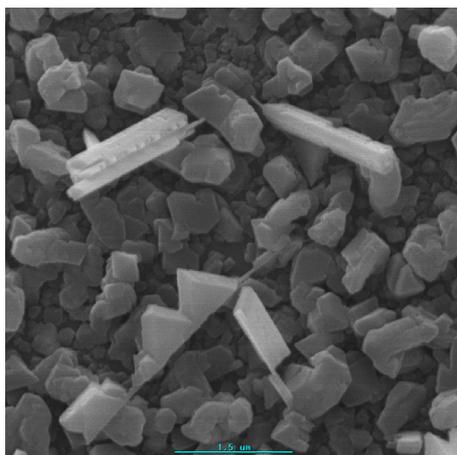


Abbildung 70: REM- Aufnahme (höhere Auflösung, Teilstrich 1,5 µm)

Üblicherweise wachsen diese Nanodrähte auf eine chaotische Art und Weise; die 1D-Strukturen in Abbildungen 3b und 6 besitzen aber zum Teil eine Vorzugsrichtung. Dies kann möglicherweise auf einen selbst katalysierenden Wachstumsmechanismus zurückgeführt werden, ähnlich einem Vapour-Liquid-Solid-

Wachstumsmechanismus (Dampf Flüssigkeits-Feststoff-Methode) [197-200].

Andererseits wurden keine Spuren von Katalysatorpartikeln auf diesen 1D-Nanostrukturen gefunden.

Um die Positionierung und das Aufwachsen der stäbchenförmigen Kristalle näher zu untersuchen wurden Querschnittsaufnahmen der Schicht angefertigt (s. Abb. 71-73). Deutlich ist zu erkennen, dass die stäbchenförmigen Strukturen einen Winkel von $\sim 20^\circ$ senkrecht zur Schicht aufspannen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Stahlsubstrate während der Beschichtung in einem abgeschrägten Graphitprobenhalter liegen und die Stäbchenstrukturen in Richtung des Precursorflusses wachsen, d.h. sie wachsen nicht senkrecht zur Stahloberfläche sondern eher parallel zur Wand des Reaktionsrohrs. Bei geringerem Durchmesser ($0,199 \mu\text{m}$) der Stäbchen ist der Winkel zwischen den stäbchenförmigen Kristallen und der Senkrechten zur Substratoberfläche auf Grund der Schwerkraft größer als bei dickeren Durchmessern ($0,225 \mu\text{m}$), da diese eine höhere Stabilität besitzen.

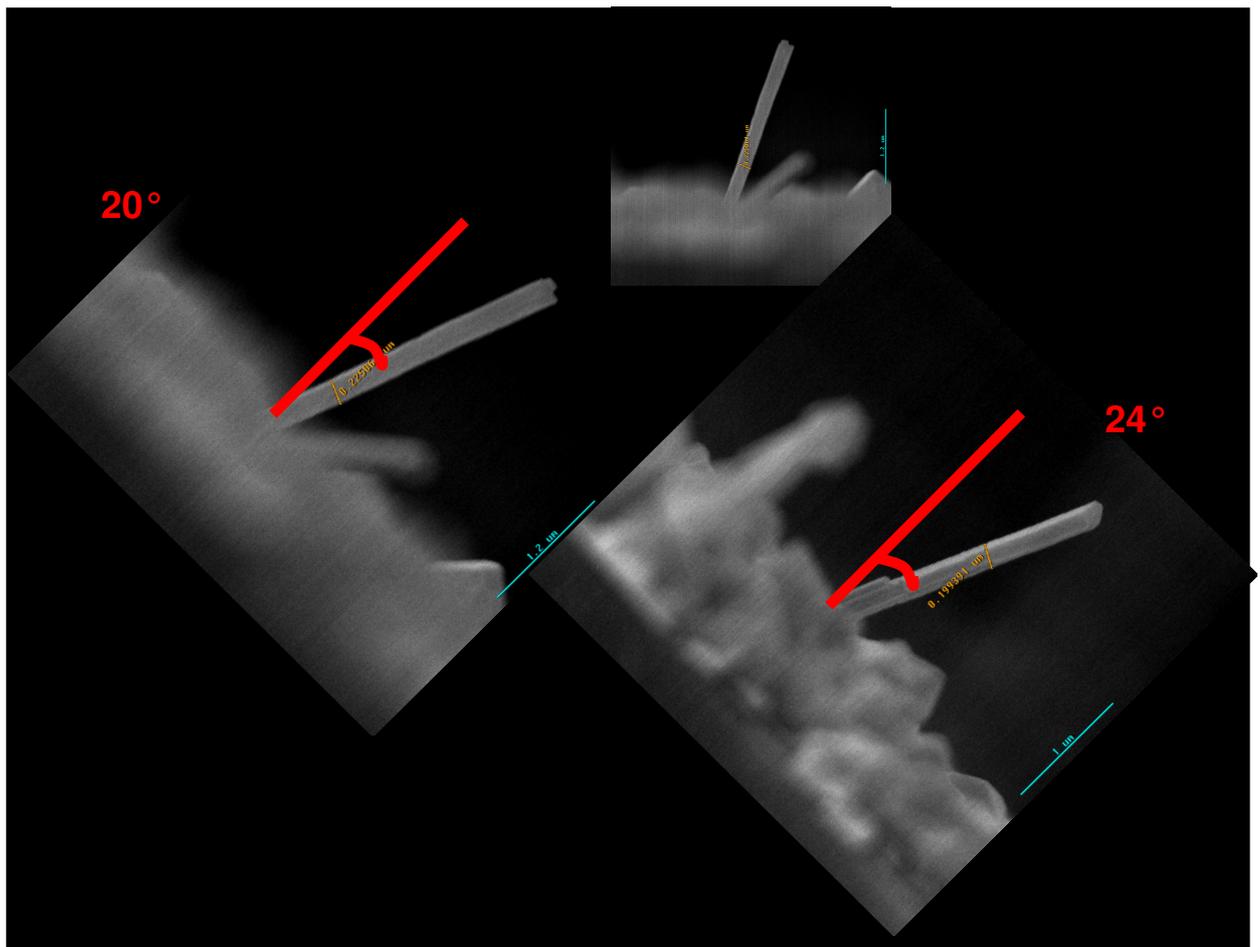


Abbildung 71: Querschnittsaufnahme aufgewachsener stäbchenförmiger Kristalle (rot ist die Senkrechte zur Substratoberfläche eingezeichnet)

Die Querschnitts-REM-Bilder (in Abbildung 72b und 73) zeigen, dass die abgeschiedenen Schichten Mikro-Kristalle sind. Die durchschnittliche Kristallgröße beträgt rund $0,5\ \mu\text{m}$. Die vereinzelt zu beobachtenden 1D-Stäbchen-Strukturen scheinen zufällig und ohne eine bevorzugte Orientierung aber linear zu wachsen (s. Abb. 72a).

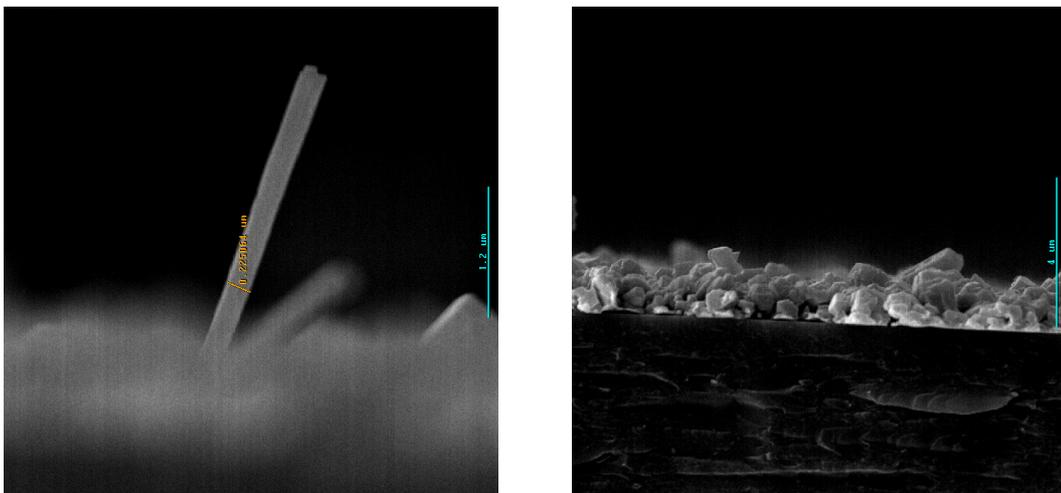


Abbildung 72: Vergleich der Querschnitts-REM- Aufnahmen von stäbchenförmigen und kugelartigen Strukturen (Teilstrich $1,2\ \mu\text{m}$ links Abb. 7a bzw. $4\ \mu\text{m}$ rechts Abb. 7b)

Eine höhere Auflösung der „kugelförmigen“ Strukturen zeigt deutlich, dass es sich um kristalline Gebilde handelt.

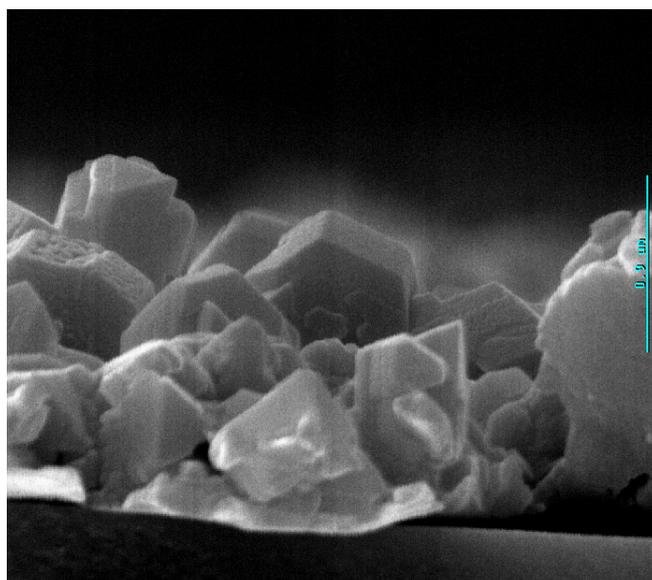


Abbildung 73: Höhere Auflösung der kristallinen Strukturen (Teilstrich $0,9\ \mu\text{m}$)

Ebenfalls wurden die Beschichtungen auf einem Glassubstrat aufgebracht. Die chemische Zersetzung des Precursors **1** wurde 15 Minuten bei einer Temperatur von 350 °C durchgeführt.

Auf Glassubstraten wurden im Vergleich zu Stahlsubstraten ebenfalls augenscheinlich gleichmäßige Schichten erhalten, die REM- Untersuchungen zeigen allerdings, dass die Schichten auf Glas nicht ganz geschlossen sind (s. Abb. 74a und 74b), sondern im Falle der Glassubstrate, Teile nicht beschichtet zu sein scheinen. Dies kann möglicherweise durch die ungleichmäßige Erwärmung im Vergleich zu metallischen Substraten erklärt werden, die wieder einen thermischen Gradienten zur Folge hat, der ein 1D-Wachstum (s. Abb. 74b) auslösen kann.

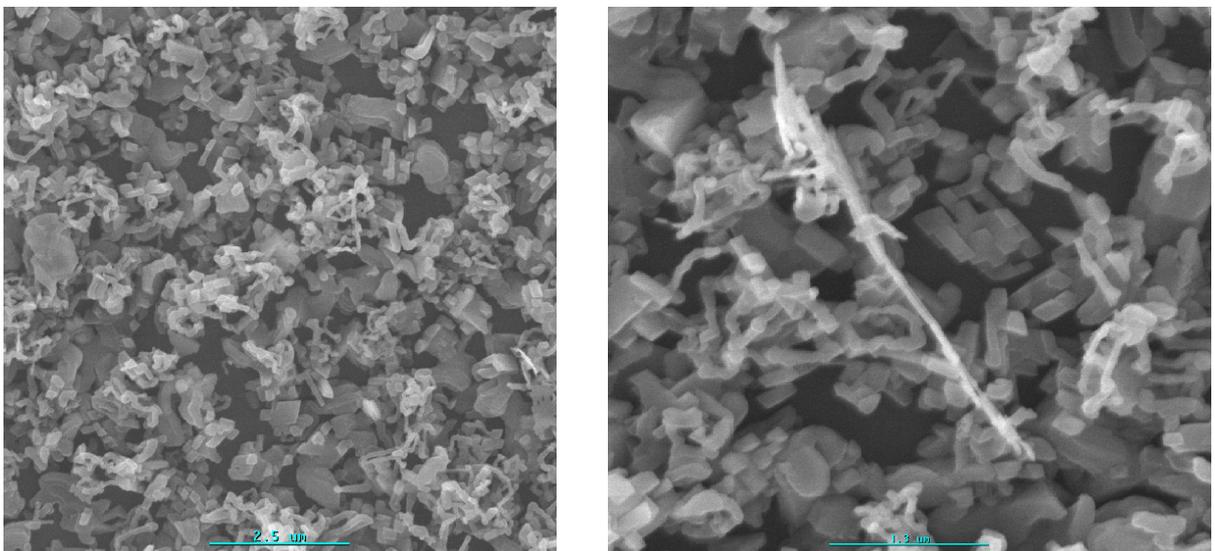


Abbildung 74: Abscheidung von $[H_2AlCl \cdot 2NMP]$ **1** (auf Glas, 350 °C, 15 Min),
(Teilstrich 2,5 μm links Abb. 9a bzw. 1,3 μm rechts Abb. 9b)

Vergleichbare Untersuchungen zur Beschichtung einer Glasoberfläche ergaben, dass auf dieser ebenfalls kugelförmige Partikel als auch stäbchen- bzw. fadenartige Strukturen abgeschieden wurden.

Im Verlauf der Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erlaubt es die **energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX)** Aussagen über die Schichtzusammensetzungen bezüglich der enthaltenen Elemente zu treffen.

Die EDX-Analysen der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Schichten zeigen, dass die Oberflächen aus Aluminium bestehen.

Als weitere Elemente wurden hierdurch auch Cr, Ni und Fe identifiziert, die den Stahlsubstraten zuzuordnen sind.

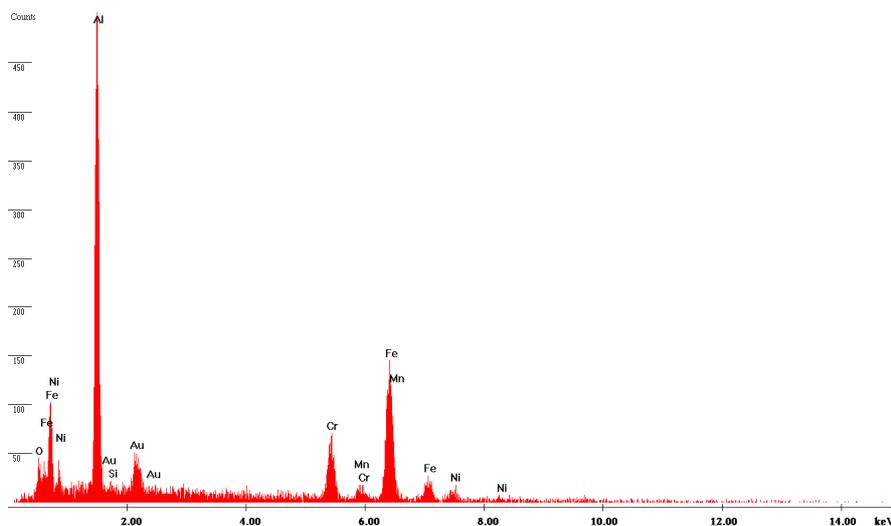


Abbildung 75: EDX– Spektrum nach der Abscheidung (auf Stahl, bei 250 °C)

Die EDX- Analyse zeigt das keine Unterschiede zwischen stabförmigen und anderen Strukturen im Hinblick auf die Zusammensetzung bestehen, sondern dass die abgeschiedenen Schichten hauptsächlich aus Aluminium bestehen.



Abbildung 76: EDX– Spektrum nach der Abscheidung (auf Stahl, bei 350 °C)

Nach ungefähr zwölf Monaten wurden die EDX-Analysen der hergestellten Beschichtungen erneut durchgeführt, um mögliche Veränderungen der Schichtelementzusammensetzung zu überprüfen. Es zeigt sich, dass die Schichten luftstabil sind und keine zeitabhängigen optischen Unterschiede, wie z.B. Rissbildung, Fleckenbildung oder Farbänderung, aufweisen. Dementsprechend weist die EDX-Messung keine Veränderung auf.

Die EDX-Analyse zeigt, dass die abgeschiedene Schicht überwiegend aus Aluminium besteht. Um sicherzustellen, dass die abgeschiedene Schicht Aluminium und nicht Aluminiumoxid ist, wurde die **Pulverdiffraktometrie (XRD)** benutzt.

Die makroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Dünnschichtsysteme werden durch ihre morphologischen Eigenschaften bestimmt. Die Röntgenpulverdiffraktion ist eine einfache und schnelle Möglichkeit der Identifikation von kristallinen Phasen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Morphologie der hergestellten Aluminium-Schichten mit Hilfe der Röntgenbeugungstechnik untersucht, um Aussagen über die Phasenreinheit des Metalls zu erlangen. Die aufgetragenen Schichten wurden direkt in Reflektion gemessen.

Im CVD-Prozess wurde zur besseren XRD-Analyse der Schichten als Substrat verwendet, da somit der bei der Analyse sehr dünner Schichten auf Glas störende amorphe Bereich im Diffraktogramm verhindert wird.

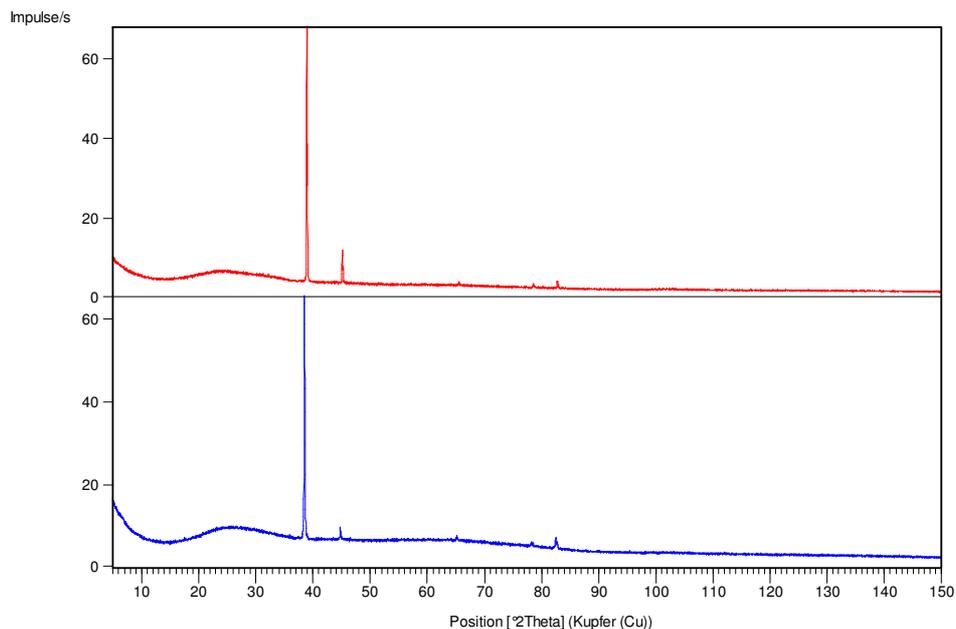


Abbildung 77: Diffraktogramme der bei 450 °C (rot) bzw. bei 250 °C (blau) auf Glas abgeschiedenen Schichten

Die Abbildung 77 zeigt das Röntgendiffraktogramm der abgeschiedenen Schichten bei 250 °C und 450 °C. In beiden Fällen ist deutlich erkennbar, dass die abgeschiedene Schicht aus metallischem Aluminium besteht.

Bei höherer Temperatur ist die Kristallinität der Probe erwartungsgemäß größer, wie man an dem kleineren amorphen Anteil erkennt. In beiden Schichten ist die Linienbreite klein, was auf gut ausgebildete Kristalline hinweist. Allerdings wurde keine kristalline Aluminiumoxid-Phase gefunden.

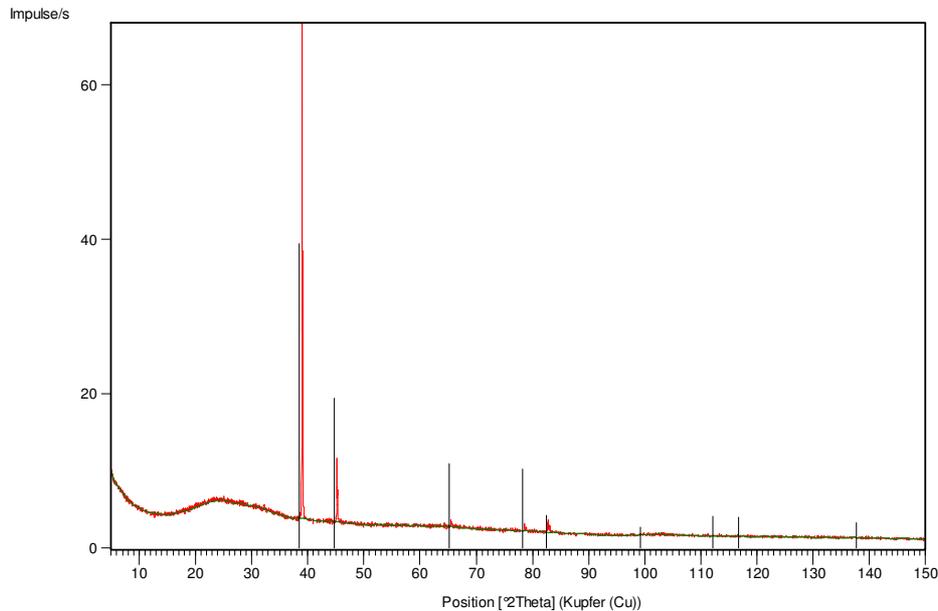


Abbildung 78: Diffraktogramm der bei 450 °C mit theoretischen Linienlagen (in schwarz) von Aluminium

Die in Abbildung 78 dem Diffraktogramm der bei 450 °C hergestellter Schicht unterlegten Referenzlinien entsprechen Aluminium, wie erkennbar ist, wurde metallisches Aluminium abgeschieden. Ein Einfluss der Prozesstemperatur auf die Schichtmorphologie zeigt sich an der verbesserten Kristallinität der bei 450 °C abgeschiedenen Aluminiumschicht. Die vom Standard abweichenden Reflexintensitäten sind wahrscheinlich durch Texturen in der Schicht hervorgerufen.

Nach der XRD- Untersuchung der Gesamtschicht wurde die **XPS-Charakterisierung (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)** der Schichtoberfläche durchgeführt.

Das XPS-Spektrum der abgeschiedenen Schicht bei 350°C ist in Abbildung 79 dargestellt. Die beobachteten Peaks stammen von Al2p, Al2s, O1s und C1s Rumpfelektronen. Im Übrigen ist das Sauerstoff (KKL) Auger- Signal zu erkennen.

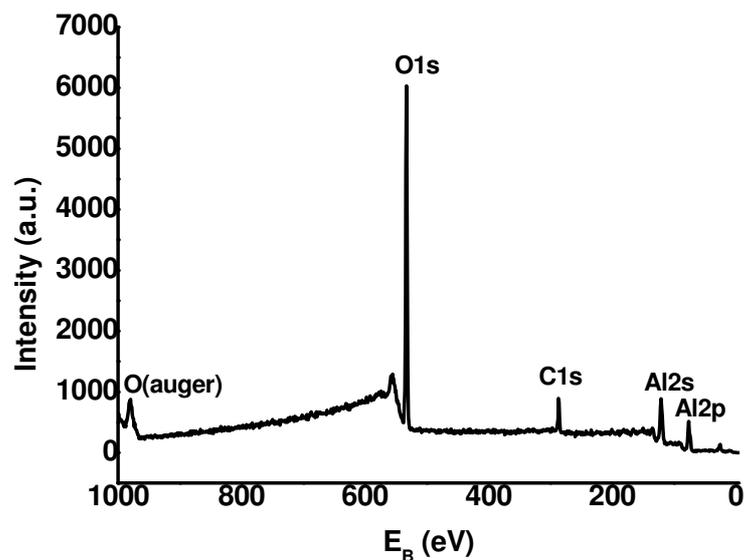


Abbildung 79: XPS- Spektrum

Bei hoher Auflösung des Aluminiumpeaks sieht man, dass die abgeschiedenen Schichten sowohl metallische als auch oxidische Signale aufweisen, wie in Abbildung 80 dargestellt. Die Peaks bei 73 e.V. bzw. 76 e. V. entsprechen der Metall- bzw. Oxid-Phase des Aluminiums. Hierbei wurde festgestellt, dass die Oberfläche der Schicht aus Aluminiumoxid besteht, welches sich auf Grund der Passivierung des Aluminiums bei Kontakt mit Sauerstoff immer bildet. Es wird angenommen, dass die abgeschiedenen Schichten bereits im Reaktor passivieren, da stets noch geringe Spuren an Sauerstoff in der CVD-Anlage vorhanden sind.

Ein solches Spektrum von oxidiertem Aluminium-Schicht wurde bereits von M. Veith^[83] gezeigt. XPS- Spektren im Falle der „core-shell“ (Kern-Schale) Al/Al₂O₃-Strukturen zeigen hingegen eine andere Verteilung zwischen dem Oxid- und Metall-Signal. In diesem Fall war der Aluminiumkern in den Spektren nur schwierig erkennbar^[201].

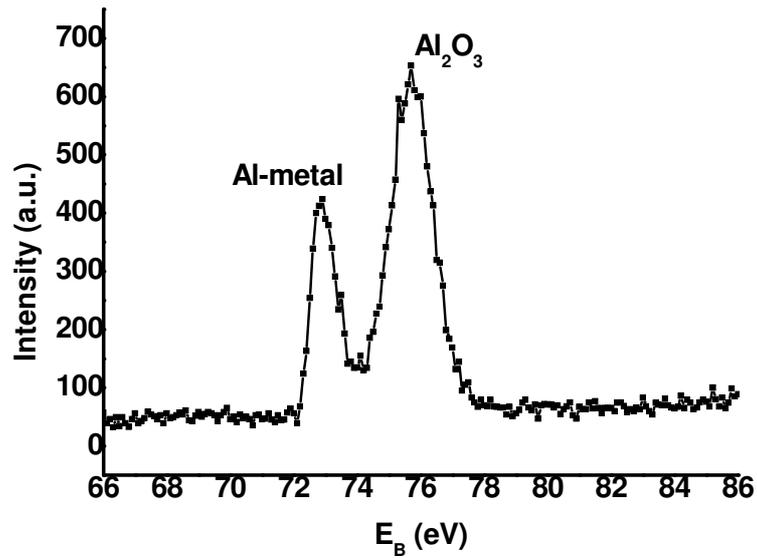


Abbildung 80: XPS- Spektrum von Aluminium bzw. Aluminiumoxid

Wie in Abbildung 80 erkennbar ist, besteht das abgeschiedene Material nur aus Aluminiummetall und Aluminiumoxid. Die Bildung von Aluminiumnitrid während des CVD-Beschichtungsprozesses, die eventuell auf Grund der Aminliganden auch hätte ablaufen können, kann ausgeschlossen werden.

Um weitere Information bezüglich der Morphologie der Partikel zu erhalten, wurde Die Probe mittels **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)** untersucht.

Die REM-Aufnahmen zeigen kristalline Strukturen unterschiedlicher Morphologie (Kristallitgröße und Dichte), EDX und XRD das Vorhandensein von Aluminium; und XPS, dass neben Aluminium auch noch Aluminiumoxid entstanden ist. Um zu entscheiden, aus welchem Material die kugelförmigen Partikel bzw. die stäbchenförmigen Partikel bestehen wurden TEM- Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde ein Kupfer-TEM-Grid im CVD-Prozess analog für 3 Minuten beschichtet.

In Abbildung 81 erkennt man einzelne, von einander differenzierbare Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 25 nm (Stäbchen) bis 50 nm (kugelförmige Partikel).

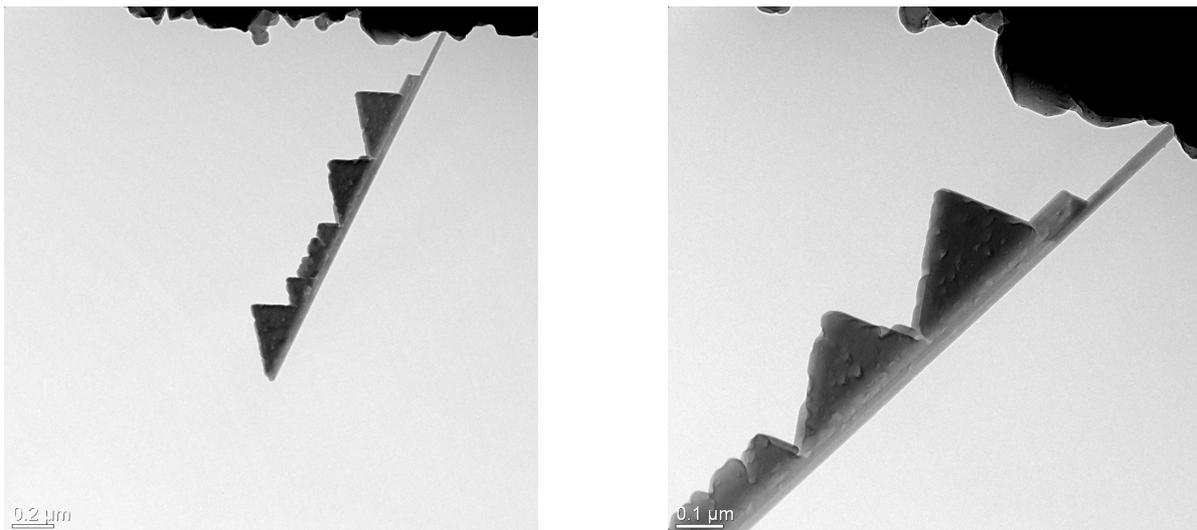


Abbildung 81: TEM 1 (auf Kupfer, bei 350°C, 3 Min.)
(Teilstrich 0,2 µm links bzw. 0,1 µm rechts)

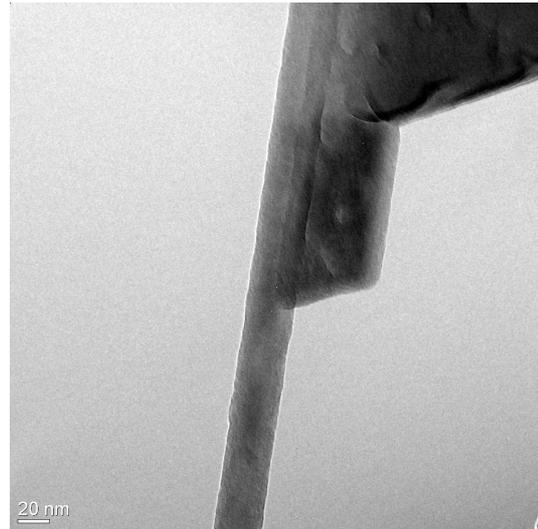
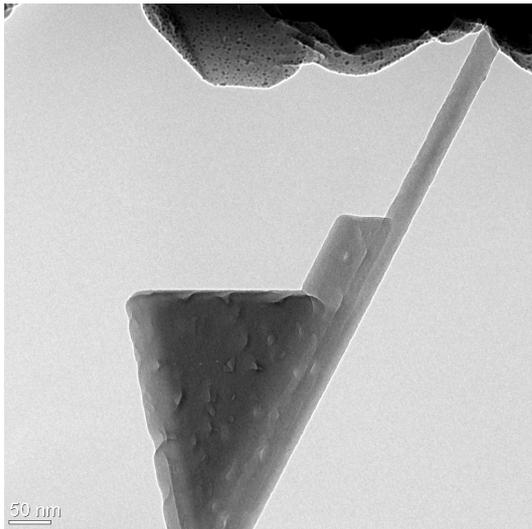


Abbildung 82: TEM 2 (Teilstrich 50 nm links bzw. 20 nm rechts)

Wie in Abbildung 82 erkennbar ist, handelt es sich bei den stäbchenförmigen Wachstumsstrukturen um Einkristalle.

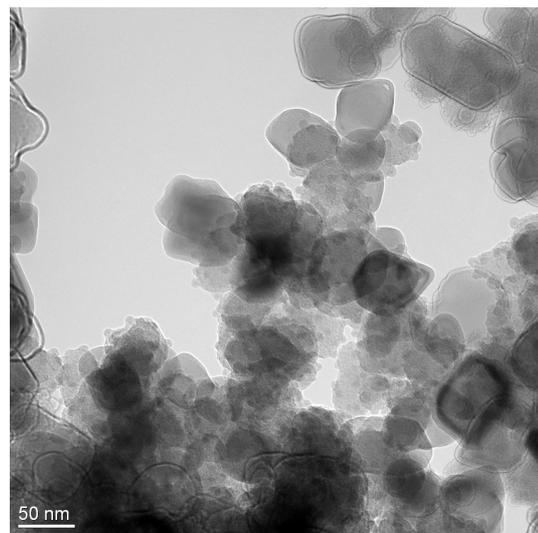
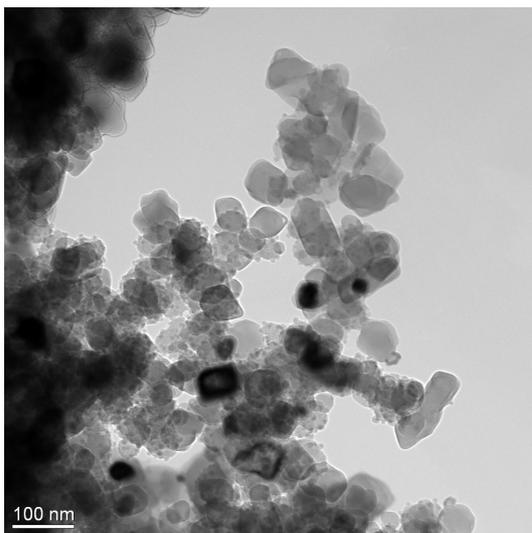


Abbildung 83: TEM 3 (Teilstrich 100 nm links bzw. 50 nm rechts)

Die hergestellten Partikel weisen eine dünne Aluminiumoxidschicht auf, die als dunkle Begrenzungslinie erkennbar ist.

Zur Untersuchung der Kristallinität der abgeschiedenen Partikel sowie zur Feststellung ob es sich um unterschiedliche Materialien handelt wurden sowohl von den kugelförmigen als auch von den stäbchenförmigen Partikeln Elektronenbeugungsdiffraktogramme aufgenommen (s. Abb. 84 kleine Einschübe).

Deutlich ist erkennbar, dass es sich um das gleiche Material, kristallines Aluminium, handelt.

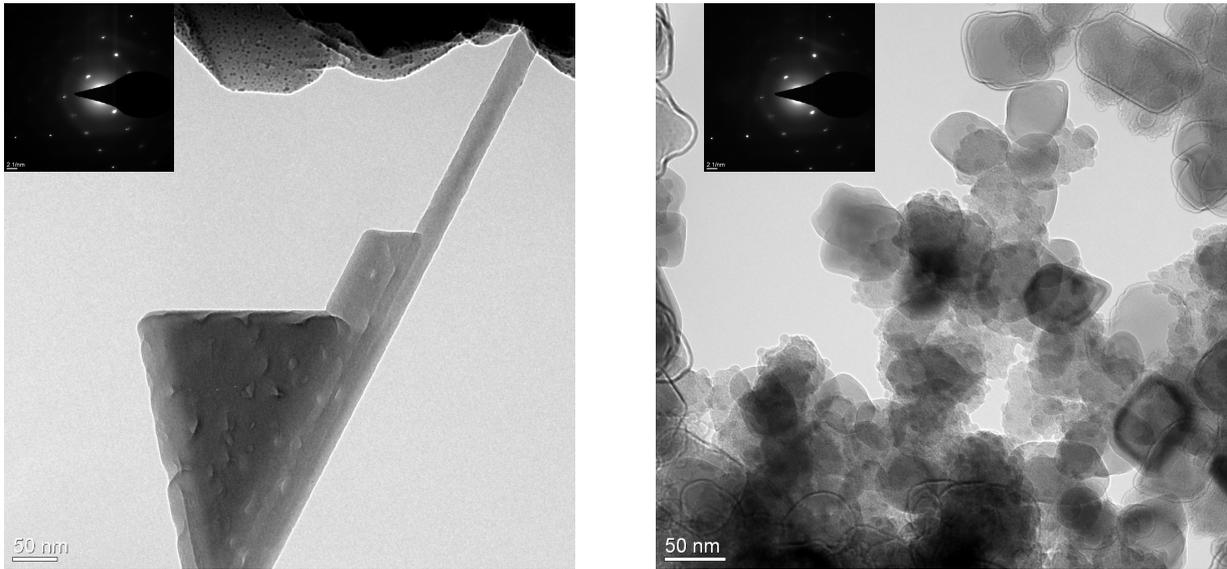


Abbildung 84: TEM 4 Aufnahme der erhaltenen Strukturen (Teilstrich 50 nm), jeweils eingeschoben die zugehörigen Elektronenbeugungsdiffraktogramme

Mit Hilfe der **Focused Ion Beam Technik (FIB)** wurde aus einer auf Stahl hergestellten Schicht ein geeigneter Bereich, der sowohl stäbchenförmige als auch kugelartige Wachstumsstrukturen enthält, herauspräpariert. Dazu wurde zuerst ein geeigneter Abschnitt der Schicht mittels REM identifiziert (s. Abb. 85–88).

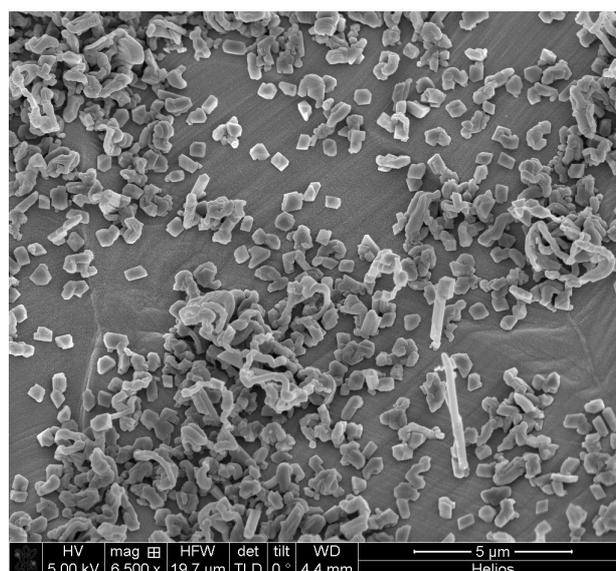


Abbildung 85: REM- Aufnahme 1 vor dem FIB

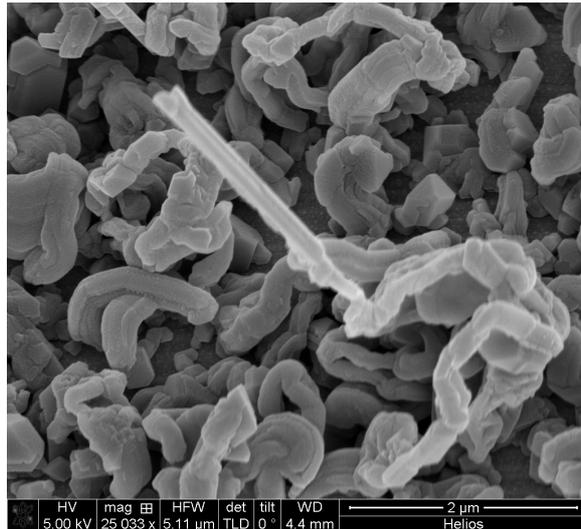


Abbildung 86: REM- Aufnahme 2 vor dem FIB

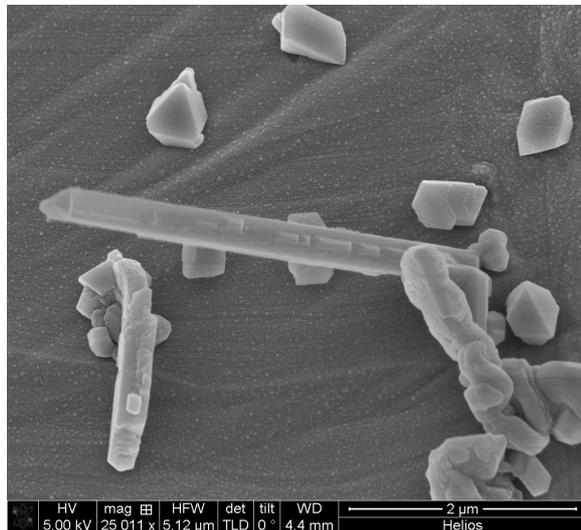


Abbildung 87: REM- Aufnahme 3 vor dem FIB

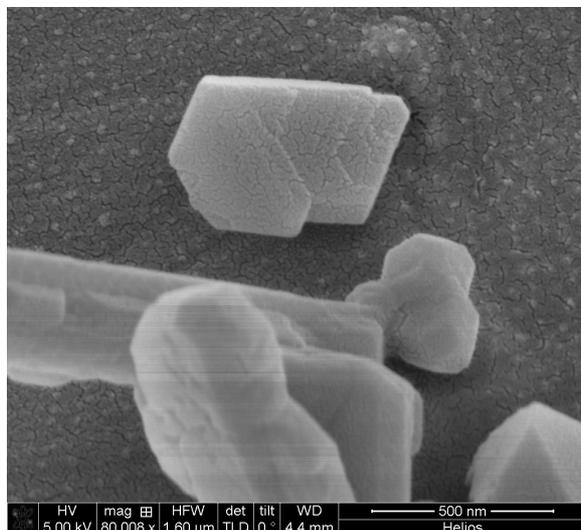


Abbildung 88: REM- Aufnahme 4 vor dem FIB

Der in Abbildung 89 dargestellte Bereich wurde nun mit Platin, das sich durch die Zersetzung einer dem Ionenstrahl beigemischten Platinverbindung bildet, als Schutzschicht beschichtet. Dieser Abschnitt kann sodann „ausgeschnitten“ werden (s. Abb. 89-91).

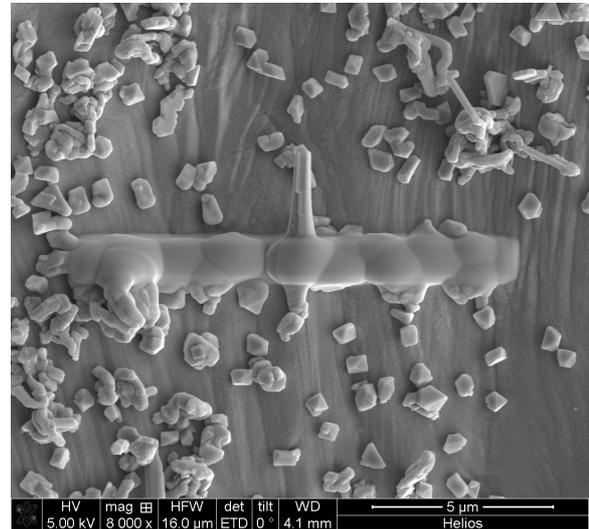
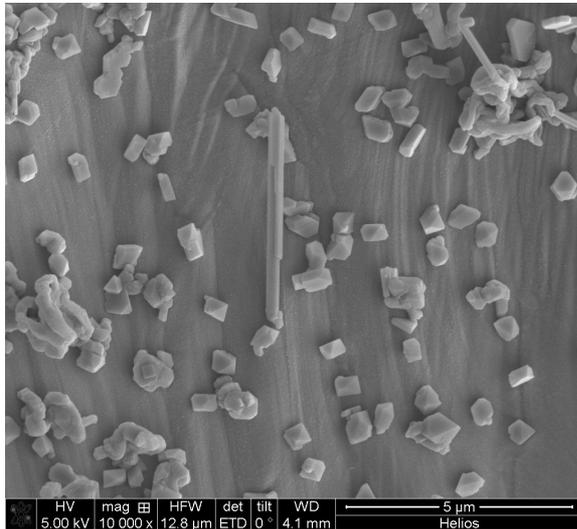


Abbildung 89: FIB 1 (Aufnahme mit Pt- Schutzschicht)

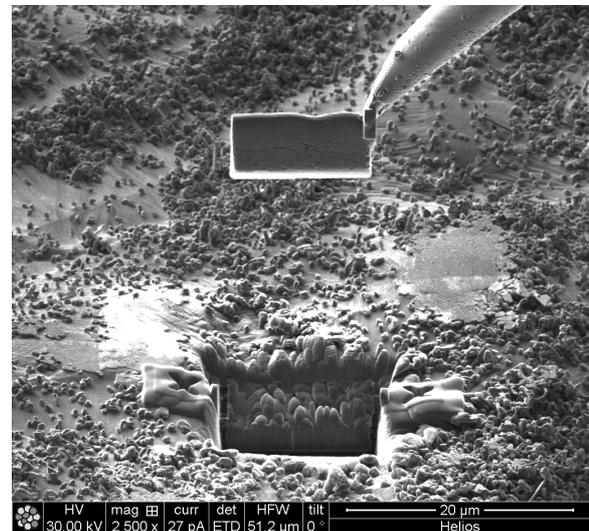
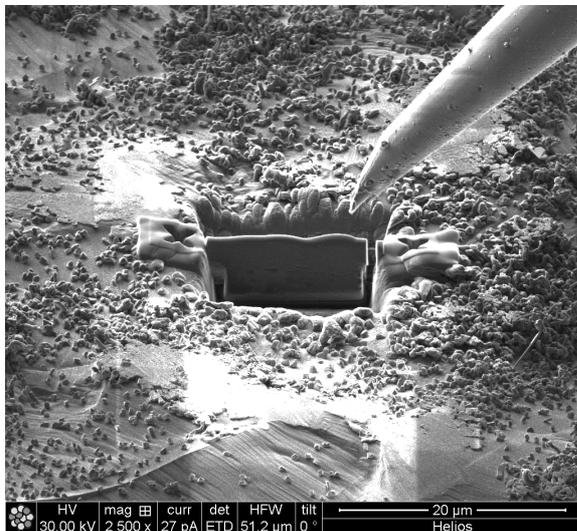


Abbildung 90: FIB 2 (Herauspräparieren der Probe)

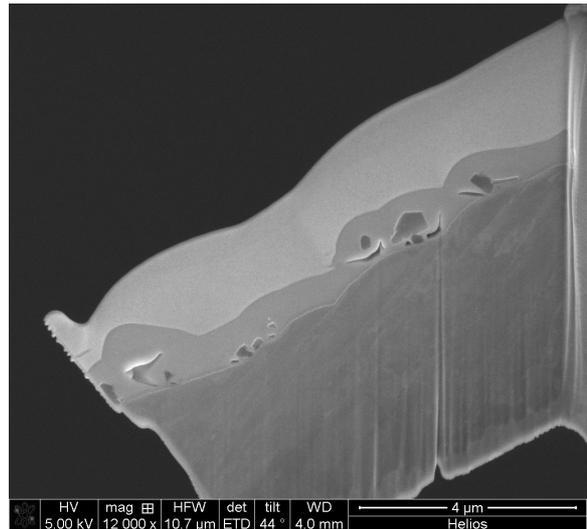
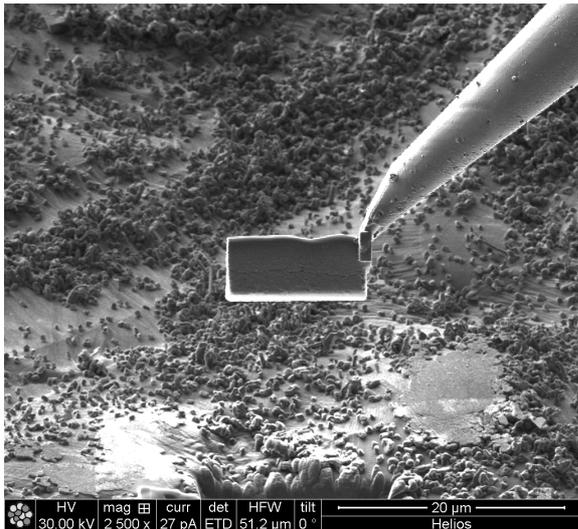
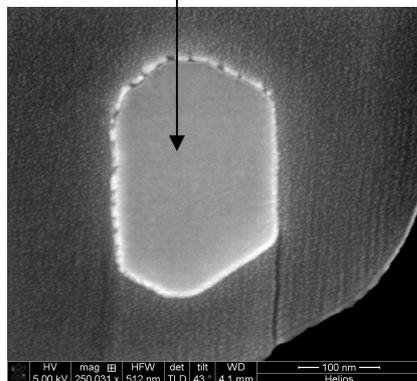
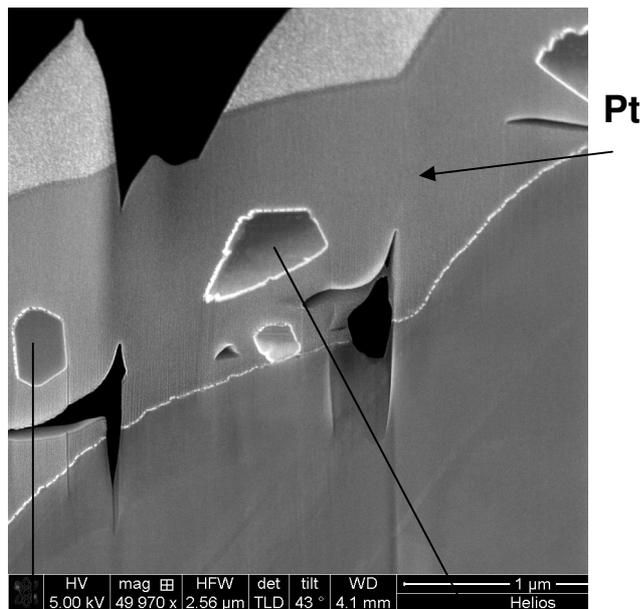
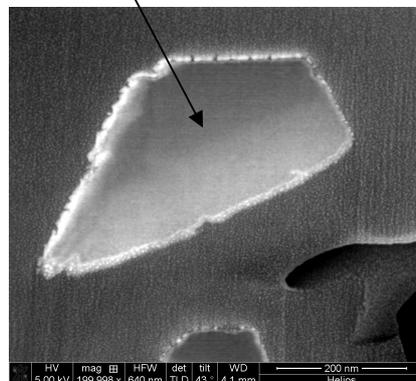


Abbildung 91: FIB 3 (Aufnahme der zu untersuchenden Probe)

Von dem mit Hilfe des FIB herauspräparierten Abschnitt wurde anschließend eine Querschnittsprobe hergestellt und einer TEM-Untersuchung zugeführt (s. Abb. 92).



Kristall 1



Kristall 2

Abbildung 92: Vorbereitung für TEM

Die in Abbildung 93 gezeigte Kristall 1 gehört zu kugelförmiger Partikel, Kristall 2 entspricht dem stäbchenförmigen Produkt. Alle zwei Kristalle wurden mittels Elektronenbeugung untersucht, die zugehörigen Diffraktogramme sind in Abbildung 93 dargestellt. Die aus dem Elektronenbeugungsdiagramm ermittelten d-Werte stimmen gut mit den für Aluminium erwarteten überein.

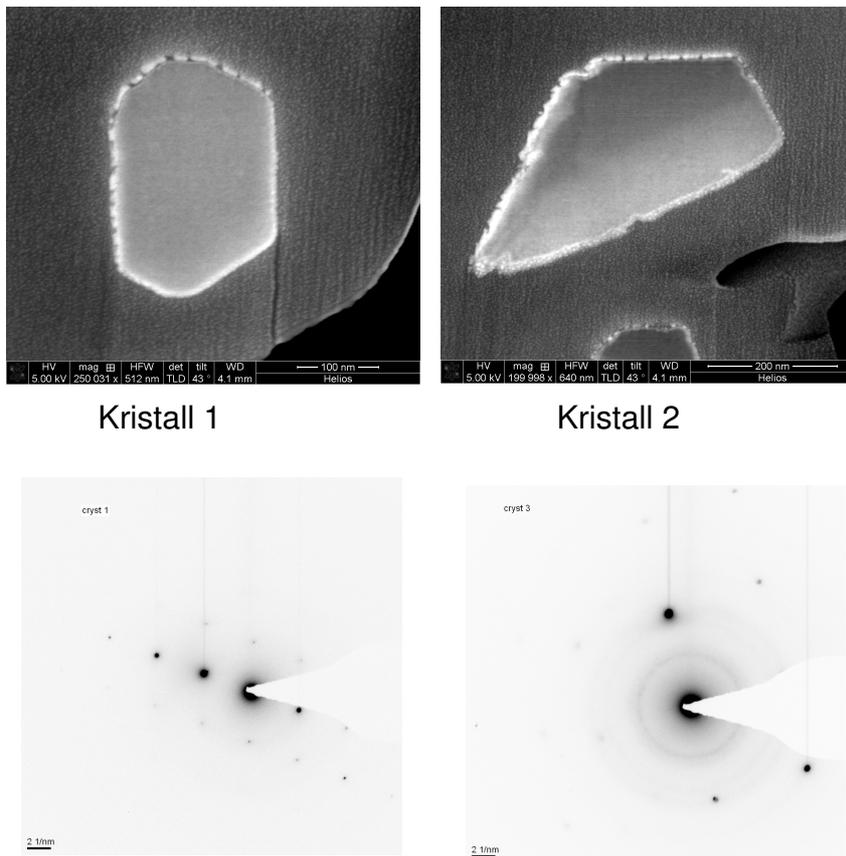


Abbildung 93: TEM- Aufnahme der Probe

6.2. Gasphasenabscheidung von $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2 \underline{7}$ und Charakterisierung der Schichtoberflächen mittels REM, EDX und XRD

Das Aluminiumhydrid $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2 \underline{7}$ besitzt seinen Schmelzpunkt bereits bei RT. Bei einer Temperatur von 35°C und unter einem Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar fängt der Precursor an zu sublimieren. Die Verbindung $\underline{7}$ ist extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich und lässt sich ausschließlich unter einem trockenen Schutzgas (Stickstoff) handhaben. Der CVD- Beschichtungsprozess des Precursors $\underline{7}$ wurde bei Temperaturen zwischen 250°C und 450°C und unter einem Druck von $5,2 \cdot 10^{-2}$ mbar in dem „cold wall“- Reaktor der CVD- Anlage durchgeführt, wobei als Substrate Stahl und Glass verwendet wurden (analog zu Precursor $\underline{1}$). Aufgrund größerer Flüchtigkeit des Alans $\underline{7}$ dauerte die Herstellung der Schichten wenige Minuten, um eine homogene hell-graue Oberfläche zu erzeugen.

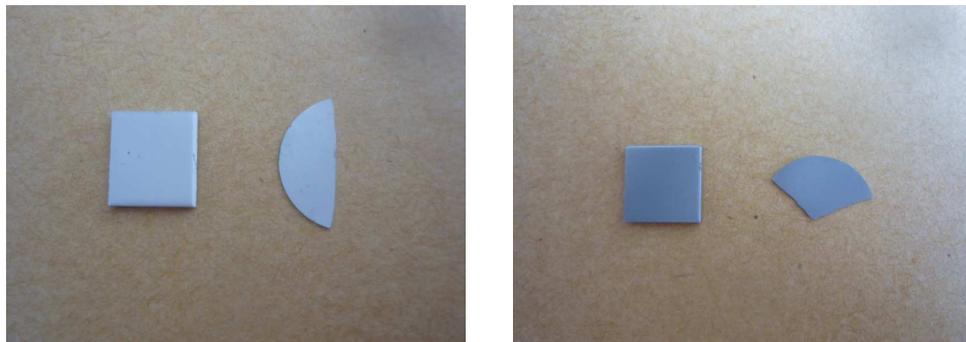


Abbildung 94: : Photoaufnahme der bei 250 und 450°C jeweils auf Stahl bzw. Glass abgeschiedenen Schichten

Die entstandenen Schichten wurden ebenfalls elektronenmikroskopisch untersucht (**REM**). Von Interesse ist hierbei zum einen die Partikelgröße, die sich mit einem solchen System erreichen lässt, als auch die Kristallinität der Probe.

In den folgenden Abbildungen 95 und 96 sind die Aufnahmen der REM-Untersuchungen nach den Abscheidungen des Precursors $\underline{7}$ bei 250°C und 450°C dargestellt.

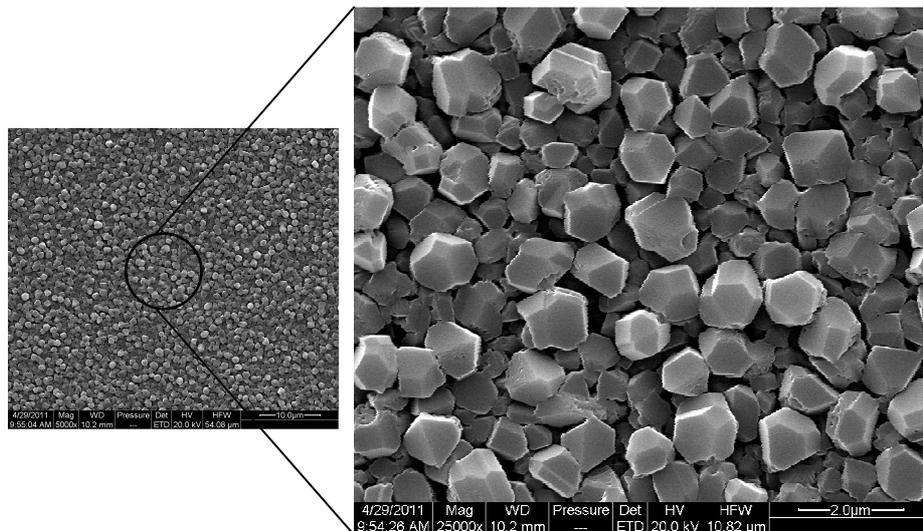


Abbildung 95: : REM-Aufnahme der Schicht von Precursor 7
(auf Stahl, bei 250 °C)

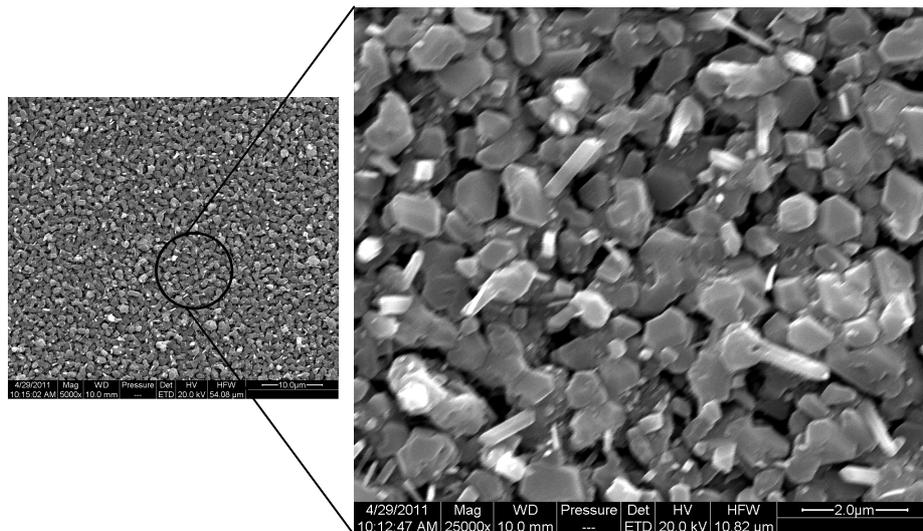


Abbildung 96: : REM- Aufnahme der Schicht von Precursor 7
(auf Stahl, bei 450 °C)

Die einzelnen Partikel bilden keine Agglomerate. Im Schichtmaterial erscheinen hauptsächlich Partikel mit einem Durchmesser von etwa 1 μm . Die Schicht scheint homogen auf dem Substrat verteilt zu sein, ohne Risse oder sonstige Schichtfehler zu bilden. In einigen Bereichen (s. Abb. 96) sind stäbchenförmige Strukturen zu erkennen.

Zur Analyse der Zusammensetzung wurden **EDX- Messungen** von beiden Schichten durchgeführt. Es sind in beiden Fällen die zu erwartenden Signale des Elements Aluminium, sowie Chrom und Eisen von dem Substrat in identischen Intensitäten vorhanden. Die Signale von Chrom, Eisen und Mangan überlagern sich im EDX-Spektrum aufgrund direkter Nachbarschaft der Elemente im PSE.

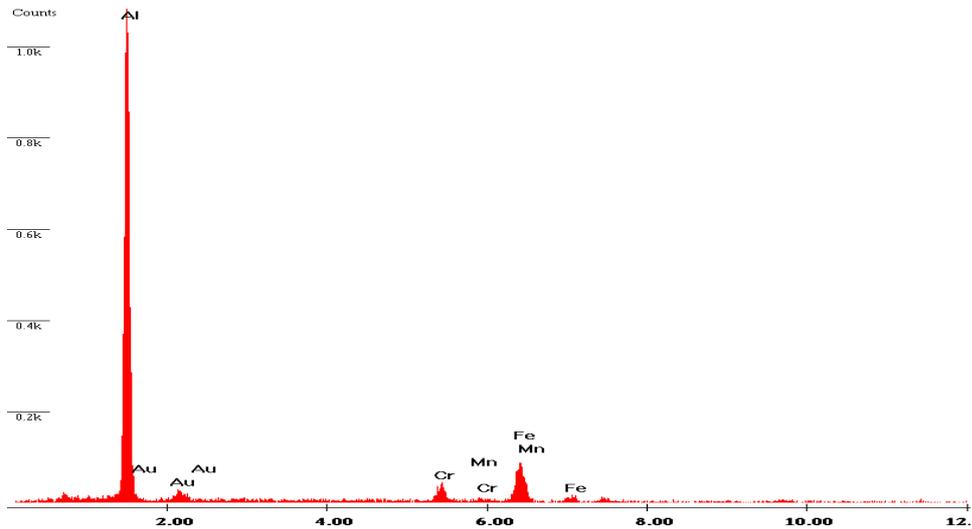


Abbildung 97: EDX–Spektrum von Precursor **7** nach der Abscheidung (auf Stahl, bei 250 °C)

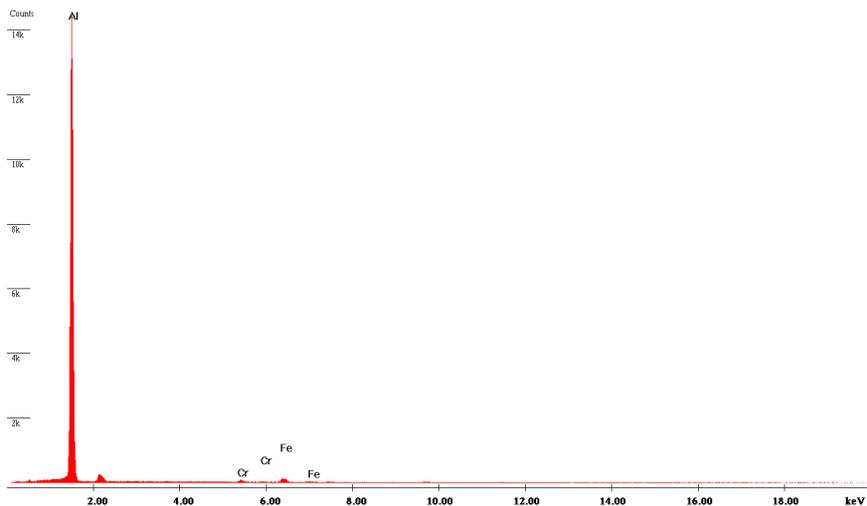


Abbildung 98: EDX–Spektrum von Precursor **7** nach der Abscheidung (auf Stahl, 450 °C)

Zur Bestimmung der Kristallinität der Schichtoberflächen wurde eine Röntgenbeugungsmessung (**XRD**) durchgeführt.

Die bei 450 °C abgeschiedene Schicht zeigt Reflexe im Diffraktogramm, die kristallinem Aluminium zu zuordnen sind.

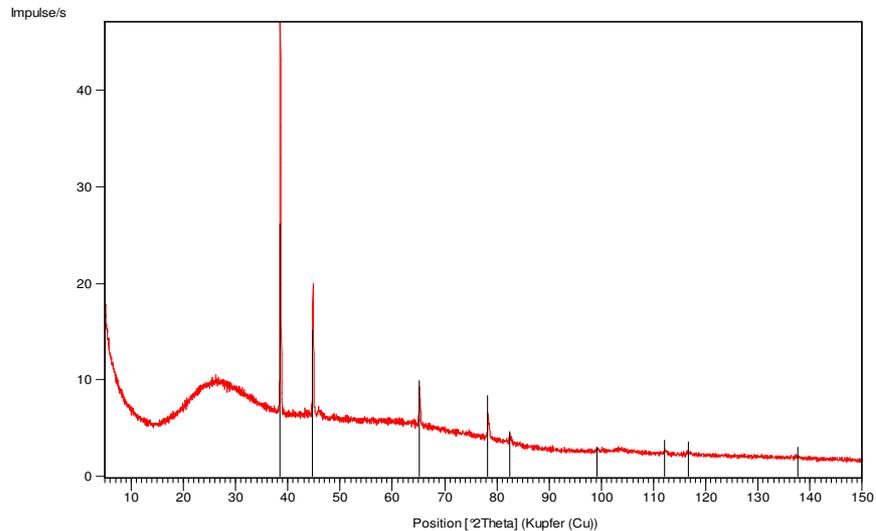


Abbildung 99: Diffraktogramm nach der Abscheidung (bei 450 °C); schwarze Linien stellen die theoretischen Lagen des Aluminiums dar.

Im Diffraktogramm der Schicht nach der Abscheidung des Precursors **7** bei 250 °C sind die höheren Röntgenreflexe im Vergleich zum 111 sehr intensitätsschwach (s. Abb. 100). Durch einen Referenzdatenbankabgleich wurde diese Phase ebenfalls als metallisches Aluminium identifiziert. Die starken Intensitätsabweichungen deuten auf eine schlecht ausgebildete Phase bzw. starke Textureinflüsse hin.

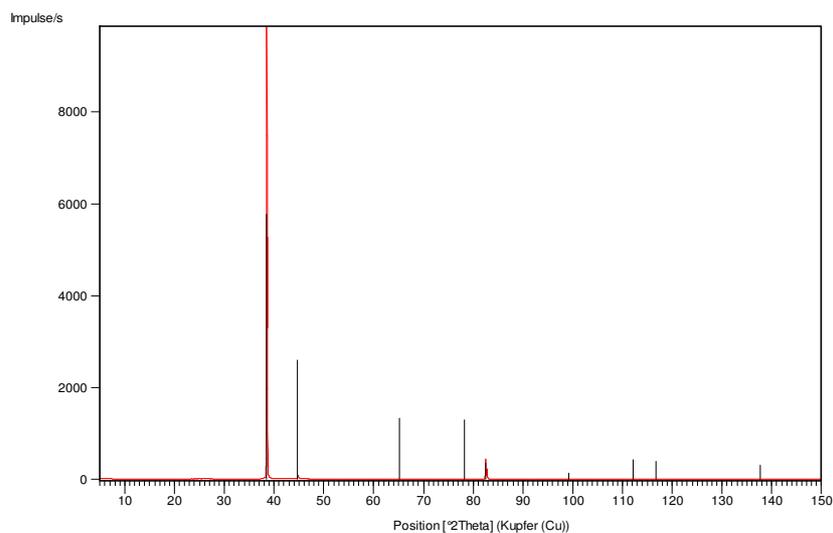


Abbildung 100: Diffraktogramm nach der Abscheidung (bei 250 °C); schwarze Linien stellen die theoretischen Lagen des Aluminiums dar

In Abbildung 101 sind die Diffraktogramme nach dem CVD-Prozess bei 250°C und 450°C übereinander gelegt.

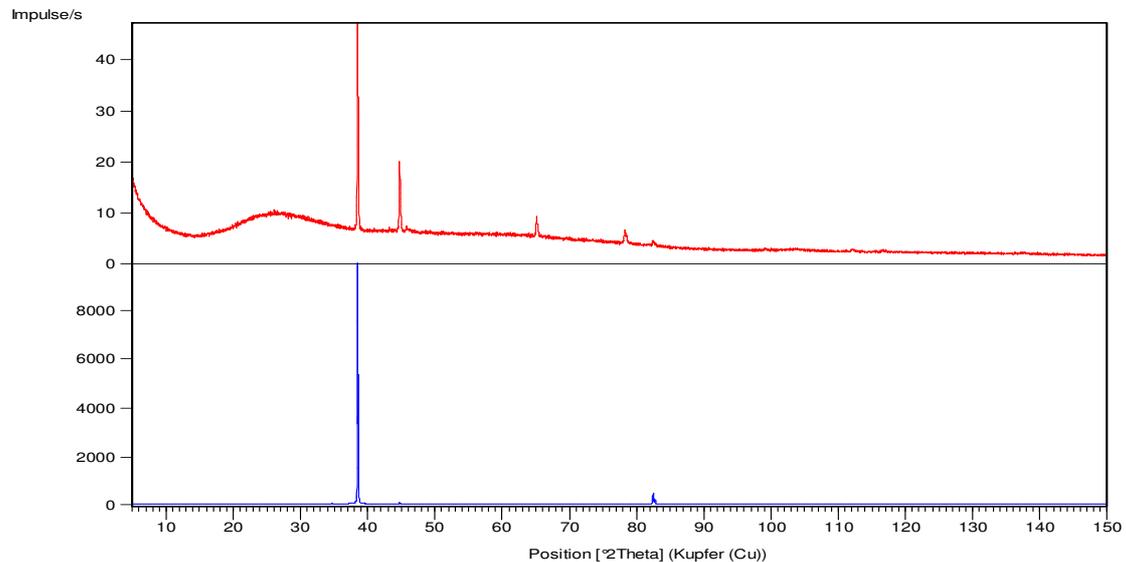


Abbildung 101: Diffraktogramme der bei 450°C (rot) bzw. bei 250°C (blau) auf Glas abgeschiedenen Schichten

Auch das Diffraktogramm bei 450°C unterscheidet sich von Aluminium-Standard allerdings wesentlich geringer als bei 250°C. Bei höherer Temperatur scheint die Phasenbildung ungestörter zu verlaufen. Bei niedrigen Temperaturen muss ein extremes Vorzugswachstum in [111]-Richtung vorliegen, um das Diffraktogramm zu erklären. Allerdings zeigen die REM-Aufnahmen die auffällige Kristallmorphologie der Schichten, die bei höheren Temperaturen abgeschieden wurden.

6.3. Gasphasenabscheidung von $[\text{HAlCl}_2 \cdot 2\text{NMP}] \mathbf{8}$ und Charakterisierung der Schichtoberflächen mittels REM, EDX und XRD

Für die CVD-Versuche mit dem Precursor $\mathbf{8}$ wurde der Vorlagenkolben auf 75°C erwärmt, um einen besseren Precursorfluss zu erzielen. Die übrigen Parameter wurden entsprechend eingestellt, weiterhin ist auch Verbindung $\mathbf{8}$ hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

Bei dem CVD-Versuch ist die Bildung eines Metallspiegels am Reaktionsrohr zu beobachten. Die fertige Schicht weist einen leichten grauen Farbton auf. Die Schichten erscheinen einheitlich ohne Risse und Störungen. Die Abbildung 102 zeigt eine Aufnahme der bei 400°C auf Stahl bzw. Glas abgeschiedenen Schichten.

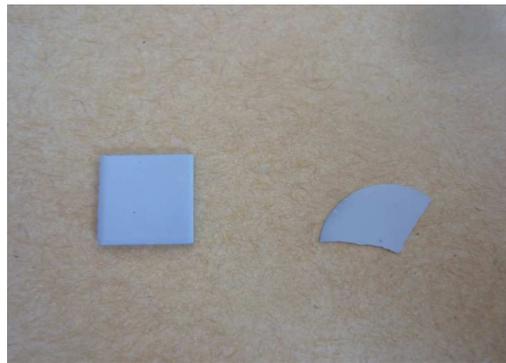


Abbildung 102: : Photoaufnahme der bei 400°C abgeschiedenen Schichten
(auf Stahl links bzw. Glas rechts)

Die erhaltenen Schichten sind analog zu den Schichten, die mit den Precursoren $\mathbf{1}$ bzw. $\mathbf{7}$ erhalten wurden, stabil und ändern weder Farbton noch Aussehen, auch ein Abplatzen der Schichten ist nicht zu beobachten.

Eine genauere Charakterisierung wurde mittels **Rasterelektronenmikroskopie** durchgeführt. In der REM- Aufnahme der Oberfläche auf Stahl nach der Abscheidung bei 400°C in Abbildung 103 ist zu erkennen, dass die Schichten aus einzelnen Kristalliten mit einem Durchmesser von $0,4$ bis $0,6 \mu\text{m}$ aufgebaut und äußerst homogen auf der Substratoberfläche verteilt sind.

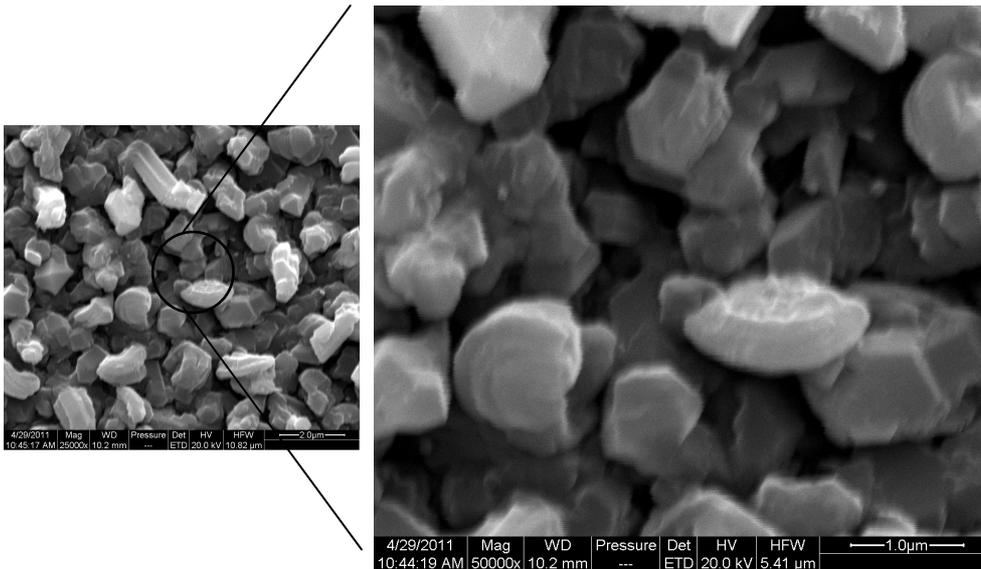


Abbildung 103: : REM- Aufnahme der mit Precursor **8** abgeschiedenen Schicht
(auf Stahl, bei 400 °C)

Die Abbildung 104 zeigt die REM-Aufnahme von kleineren Strukturen, die sich bei der Abscheidung des Precursors **8** auf Stahl bei 500 °C gebildet hatten. Die kleinen Strukturen besitzen eine Fadenform mit einem Durchmesser von 100 nm.



Abbildung 104: REM- Aufnahme der mit Precursor **8** abgeschiedenen Schicht
(auf Stahl, bei 500 °C)

Mittels **EDX-Analyse** wurden die Schichtoberflächen auf die Elementzusammensetzung überprüft. Durch EDX-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich die Zusammensetzung der entstandenen Oberfläche nicht wesentlich ändert (vgl. Precursor **1** und **7**) d.h. sie bestehen ebenfalls aus Aluminium.

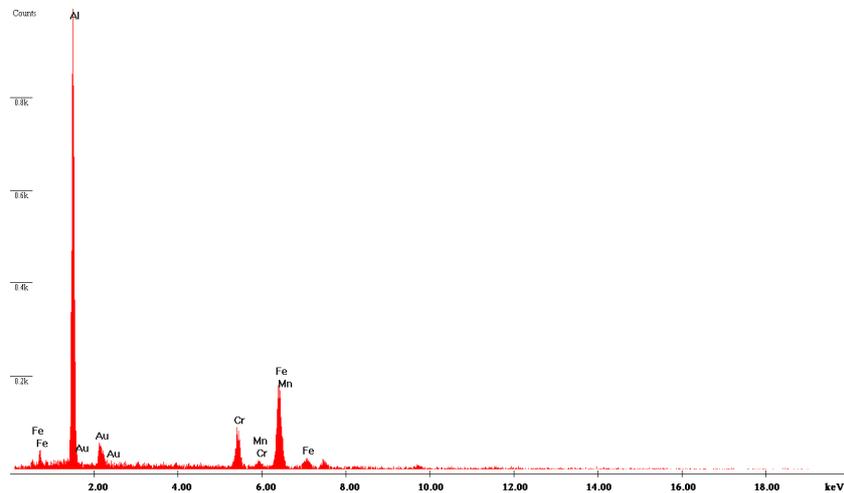


Abbildung 105: EDX–Spektrum (Schicht auf Stahl, bei 400 °C)

Die Kristallinität der Schicht wurde durch **Röntgenbeugungsmessungen** detektiert. Die XRD-Charakterisierung belegt zudem, dass die gemessenen Reflexe den Signalen von kristallinem Aluminium entsprechen. Der Anstieg im niedrigen 2Theta-Bereich kommt von dem amorphen Untergrund, der durch das röntgenamorphe Glassubstrat hervorgerufen wird.

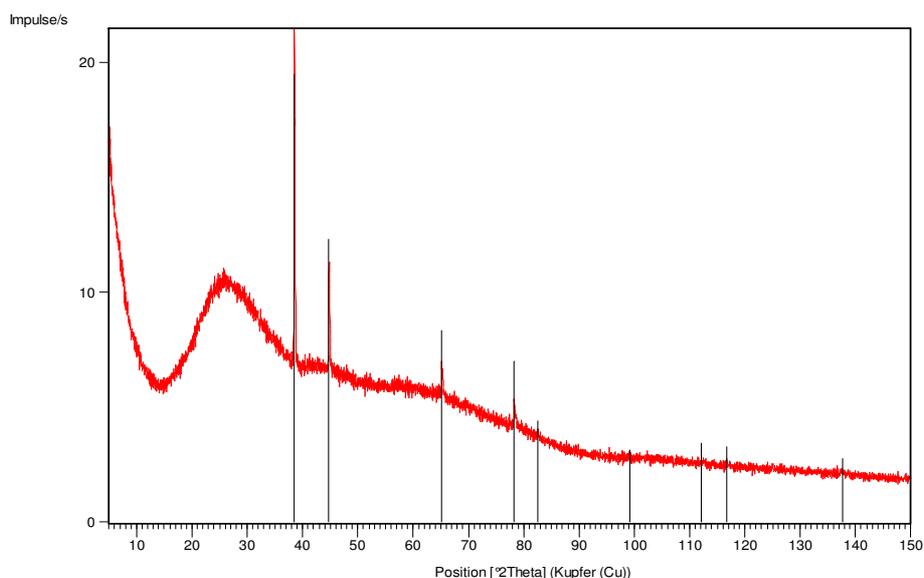


Abbildung 106: Diffraktogramm der bei 450 °C auf Glas abgeschiedenen Schicht; schwarze Linien stellen die theoretischen Lagen des Aluminiums dar

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Kernziel dieser Arbeit war die systematische Bearbeitung des Gebiets der Mono- und Dihalogenalane $[H_2AlX]$ und $[HAIX_2]$ mit $X = Cl, Br$ und I . Stabilisierungsmöglichkeiten der monomeren Form unter Anwendung geeigneter Basen stand dabei im Vordergrund. Die erhaltenen Verbindungen konnten mittels spektroskopischen Methoden (1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - NMR und IR) und Röntgenstrukturbestimmung charakterisiert werden.

Anhand von halogensubstituierten und basestabilisierten monomeren Aluminium-Mono- $[H_2AlX \cdot 2L]$ und Dihydridaluminiumverbindungen $[HAIX_2 \cdot 2L]$ wurde die homologe Reihe für $X = Chlor, Brom, Iod$ und $L = N\text{-Methylpiperidin}$ systematisch vervollständigt.

In Abbildung 107 sind die neuen Bissaddukte $[H_2AlX]$ **1-3** und $[HAIX_2]$ **8-10** mit $X = Cl, Br$ und I bildlich dargestellt.

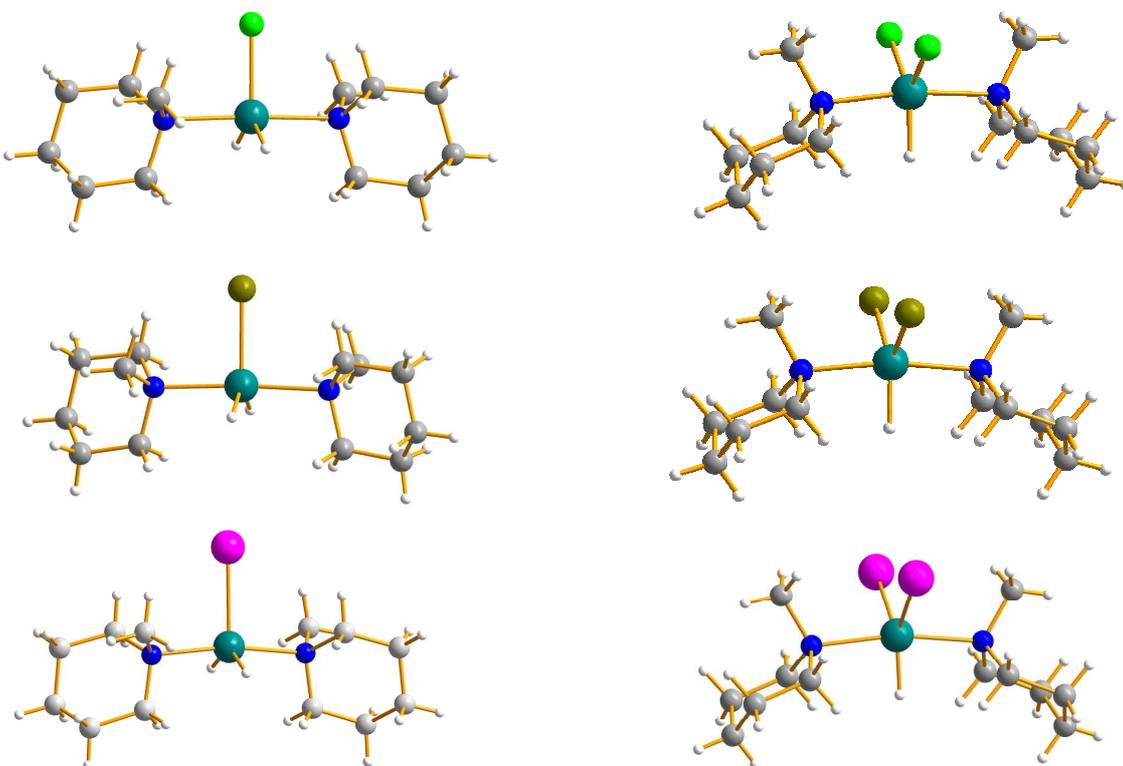


Abbildung 107: Mono- $[H_2AlX \cdot 2NMP]$ und Dihalogenalane $[HAIX_2 \cdot 2NMP]$

Die Synthese verlief über Umsetzungen des Lithiumaluminiumhydrids LiAlH_4 mit Aluminiumtrihalogenid AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), wobei der hydridische Anteil der Verbindungen mittels Stöchiometrie kontrolliert wurde.

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen belegen die pentagonale Koordination des Aluminiums, wodurch eine gleichzeitige Koordination von zwei NMP- Liganden am Aluminiumatom (Bisaddukt) zurück geschlossen wurde.

Bei allen Verbindungen handelt es sich um Donor-Akzeptor-Systeme, in denen der Halogenalankern über die freien Elektronenpaare der Aminliganden (N-Methylpiperidin) koordiniert wird und die H_2AlX bzw. HALX_2 - Einheit sich wie eine starke Lewis-Säure verhält.

Durch die Einführung sterisch anspruchsvoller und basischer Liganden (tertiäres Amin- NMP) nach der Bildung der Etheraddukte gelang es, einer wahrscheinlichen Dimerisierung bzw. Oligomerisierung der gewünschten Produkte entgegenzuwirken. Die starre räumliche Ausrichtung des N-Methylpiperidin-Liganden erwies sich dabei als ein weiterer Vorteil für die Stabilisierung der monomeren Form der Halogenalanverbindungen.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass der Einsatz von Dichloraluminiumhydrid $[\text{HALCl}_2 \cdot 2\text{NMP}]$ **8** zur Herstellung von Chloraluminiumalkoxiden $[\text{Cl}_2\text{Al}\{(\mu\text{-O}^c\text{Hex})_2\text{AlCl}_2\}_2] \cdot [\text{H}]^+ \cdot 2\text{NMP} \cdot \text{OEt}_2$ **13** bzw. $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{OR}) \cdot \text{NMP}]$ mit $\text{R} = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2$ **14** effizient angewendet werden kann.

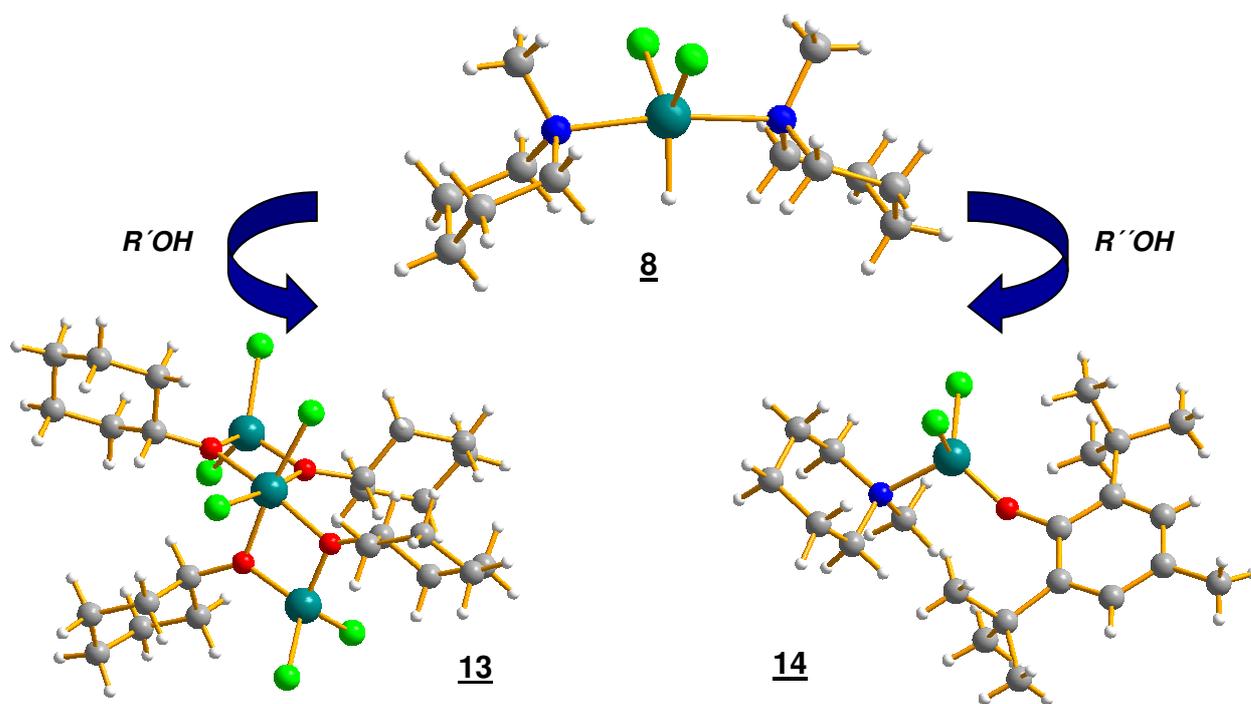


Abbildung 108: Umsetzung von Dichloralalan **8** mit Alkoholen
 ($R' = {}^n\text{Hex}$ und $R'' = 2,6\text{-}^t\text{Bu-4-Me-C}_6\text{H}_2$)

Die Verbindung **8** wurde mit zwei primären Alkoholen umgesetzt, die ganz unterschiedlich Raumbeanspruchende Reste (R' bzw. R'') enthalten. R' ist der weniger Raum beanspruchende Rest im Vergleich zu R'' , das am aromatischen Ring noch 2 *tert*-Butyl-Gruppen in ortho-Stellung besitzt.

Die unterschiedlichen Größen der Reste R' und R'' wirken sich auf den Oligomerisierungsgrad der Produkte aus. Während Verbindung **13** als trinukleare Verbindung isoliert werden konnte, ist die Verbindung **14** ein Monomer.

Die oben erwähnten Produkte (**1-10**) wurden mittels einer Koordinationreaktion des tertiärenamins (NMP) am Aluminiumkern dargestellt. Im Gegensatz dazu konnte erwartet werden, dass die Zugabe des sekundärenamins (Piperidin) zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen dem Stickstoff des Aminligands und dem Aluminium führen kann. Dabei kann erwartungsgemäß eine Reaktion des hydridischen Wasserstoffs des Alans mit dem protischen Wasserstoff des sekundärenamins erfolgen. Diese Vermutung wurde anhand der isolierten Strukturen (**17-25**) bestätigt.

Die neuen Piperidinhalogenderivate **17-25** sind in Abbildung 109 zusammengefasst.

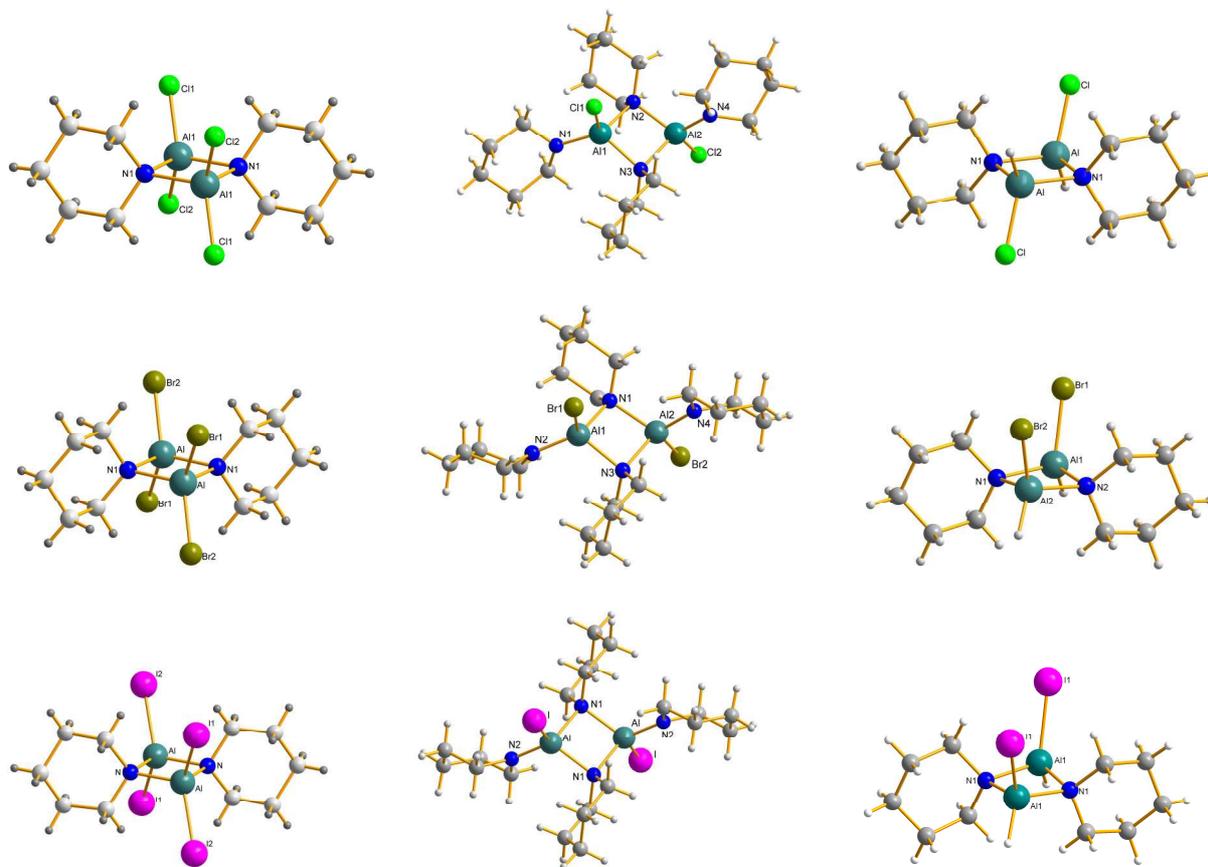


Abbildung 109: Piperidinhalogenalane:

$[X_2Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17**, **18** und **19**; $[XAl(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20**, **21** und **22**;

$[H(X)Al(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]$ **23**, **24** und **25**

Die Piperidinhalogenalane $[X_2AlDo]$ **17-19**, $[XAlDo_2]$ **20-22** und $[H(X)AlDo]$ **23-25** (X= Cl, Br und I; Do= Piperidin) konnten nach diesem Prinzip über Salzeliminierungsreaktionen aus $LiAlH_4$ mit AlX_3 und durch anschließende Aminolyse als dimere Produkte isoliert werden.

Durch eine weitere Modifikation der Substituenten am Aluminiumatom konnten die einzigartigen Heterohalogenverbindungen $[Br(Cl)AlO^tBu]$ **15** und $[Br(H)AlCl \cdot 2NMP]$ **11** synthetisiert werden, von denen bis heute noch keine Analogen in der Literatur bekannt sind.

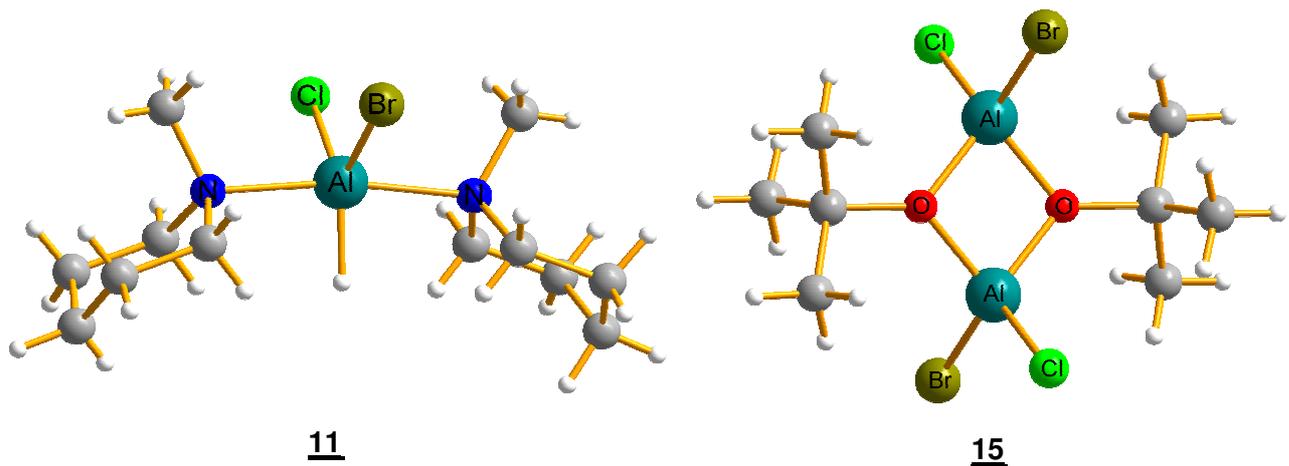


Abbildung 110: Heterohalogenaluminiumverbindungen:
 $[\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **11** und $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]$ **15**

Die Synthese erfolgte über eine Reaktion zwischen den Chloralanen $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]$ ^[85] bzw. $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **1** mit Bleibromid PbBr_2 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1. Dabei wurden infolge einer selektiven Übertragung eines Bromatoms an das Aluminiumzentrum das Pb^{2+} zu elementarem Pb^0 reduziert und der hydridische Wasserstoff zu H_2^0 oxidiert.

Die erhaltenen Verbindungen $[\text{Br}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]$ **15** und $[\text{Br}(\text{H})\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **11** konnten zum einen als eine dimere Struktur zum anderen als monomeres Bisaddukt isoliert und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Somit wurden die Moleküle, in denen jeweils ein Aluminiumatom zwei verschiedene Halogenatome (Chlor und Brom) trägt, erfolgreich isoliert.

Ausgehend von der Entwicklung des Monochloralans $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **1**, des Alans $[\text{H}_3\text{Al}\cdot \text{NMP}]_2$ **1** und des Dichloralans $[\text{HAlCl}_2\cdot 2\text{NMP}]$ **8** wurde im zweiten materialwissenschaftlichen Teil die möglichen Applikationen dieser Verbindungen im innovativen Beschichtungsverfahren, des thermischen CVD-Prozesses, untersucht. Die neuen Single-Source-Precursoren wurden auf verschiedenen Materialoberflächen abgeschieden. Dabei wurden die entsprechenden Parameter: wie Druck, Temperatur des Substrats und des Precursors, sowie die Zeit, optimiert. Mittels der chemisch-physikalischen Charakterisierungsmethoden: XRD, REM, EDX, TEM und XPS wurde festgestellt, dass die erhaltenen Beschichtungen kristalline Aluminiumschichten aufweisen.

Neben den erwarteten kubischen Strukturen der Aluminiumkristalle wurden noch stäbchenförmige sowie fadenförmige Kristallite beobachtet. Die aufgetretenen ungewöhnlichen Morphologien könnten auf eine Mischkristallstruktur oder ein ungewöhnliches Kristallwachstum bei der „chemischen Transportreaktion“ während des CVD- Prozesses hinweisen. An einem ausgewählten länglichen Individuum wurde mit Hilfe von TEM (FIB) festgestellt, dass es sich um einen Aluminiemeinkristall handelt.

Rückblickend auf die neu synthetisierten Verbindungen konnte eine Vielzahl an Variations- und Anwendungsmöglichkeiten des Alans aufgezeigt werden.

Aufgrund dieser Vielseitigkeit konnten im Rahmen dieser Arbeit nur einige ausgewählte interessante Eigenschaften dieses Gebietes untersucht werden. Beispielsweise wäre der Einsatz der obengenannten Verbindungen als metallorganische Katalysatoren vorstellbar (z.B. für Friedel-Crafts- Reaktionen als Lewis-Säure). Andererseits könnten die Halogenalenderivate als selektive Hydrierungs- und Reduktionsmittel in der organischen Chemie angewendet werden und damit neue Wege in der Grundlagenforschung dieser Strukturen eröffnen.

Ausgehend von den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Strukturen könnten durch weitere Variationen am Grundgerüst diverse Möglichkeiten zur Herstellung neuer CVD- Precursoren zur Herstellung neuartiger Aluminiumbeschichtungen eröffnet werden. Da die nanoskaligen Aluminiumschichten in vielen Bereichen des menschlichen Lebens eine fortschreitende Anwendung finden, könnte diese Arbeit in der Zukunft einen Anstoß für weitere interessante Entwicklungen geben.

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1. Verwendete Analysemethoden, Geräte und Allgemeine Arbeitstechniken

Die Synthesen wurden aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der verwendeten Chemikalien über grob gekörntem Calciumchlorid (wasserfrei), sowie Phosphorpentoxid „Sicapent“ und unter Stickstoff als Inertgas in einer modifizierten Vakuumapparatur nach Alfred Stock durchgeführt.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit nach Standardverfahren (mittels Destillation) absolutiert und über Natrium getrocknet. Die Aufbewahrung erfolgte unter Stickstoff und über gepresstem Natrium.

Die verwendeten Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich Chemikalienkatalog und der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität des Saarlandes bezogen und je nach Reinigungsgrad durch Destillation gereinigt.

• NMR-Spektroskopie in Lösung

Die ^1H - und ^{13}C - NMR- Spektren der Verbindungen wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Modell AC 200 F aufgenommen.

Die Aufnahme der ^{27}Al - und ^{29}Si - NMR- Spektren erfolgten mittels Inept Pulsfrequenz an einem NMR- Spektrometer der Fa. Bruker AC 200 P.

Die Spektren wurden stets bei Raumtemperatur mit einem Volumeneinteil von etwa 5%. D_6 -Benzol als Locksubstanz gemessen. Für die Auswertung wurden folgende interne Standards verwendet:

^1H -NMR-Spektroskopie (Messfrequenz 200,13 MHz): Standard Benzol 7,15 ppm

^{13}C -NMR-Spektroskopie (Messfrequenz 50,32 MHz): Standard Benzol 128,00 ppm

^{27}Al -NMR-Spektroskopie (Messfrequenz 52,1 MHz)

^{29}Si - NMR- Spektroskopie ((Messfrequenz 39,7 MHz)

- **Röntgenstrukturanalyse**

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden geeignete Kristalle aus dem Reaktionskolben übertragen unter ständigem Stickstoffstrom bei niedrigen Temperaturen in das Diffraktometer überführt. Die Einkristalle wurden von Dr. Huch auf einem Stoe IPDS Image Plate Diffraktometer mit einer MoK α -Strahlungsquelle der Firma STOE oder X8Apex II der Firma Bruker AXS vermessen. Die Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms SHELX-86,97^[202-203] bestimmt. Die Strukturverfeinerung entstand mit dem Programm SHELXL-93,97^[204]. Die graphische Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Softwareprogramm Diamond 3.^[205]

- **FT-IR**

FT-IR-Spektren wurden an einem IR-Spektrometer vom Typ Varian 2000 FT-IR, Scimitar Series mit Golden Gate-Aufsatz aufgenommen. Hierzu wurde eine geringe Probenmenge (Feststoff) auf den ATR-Kristall des Golden Gate- Aufsatzes gegeben und die Untergrundmessung erfolgte jeweils vor der Messung gegen Luft. Das Gerät ist mit einem Cs-I-Strahleiter, Cs-I-Fenstern sowie einem DTGS- Detektor ausgestattet.

- **Elementanalyse**

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff- Gehalte (CHN) erfolgte durch Verbrennungsanalyse mit einem voll automatischen CHN-Analysegerät CHN-900 Elementar Analysator der Firma LECOTM Corporation (St. Joseph, Mi, USA).

Die nasschemische Bestimmung der Halogen- und Metallgehalte wurden über komplexometrische und titrimetrische Verfahren durchgeführt.^[206-207] Die Analysen wurden von Frau Susanne Harling an der Universität des Saarlandes gemacht.

- **Technische Daten zur Verwendung der CVD Apparaturen**

Zur induktiven Erwärmung der Metallsubstrate wurde ein Hochfrequenzgenerator der Firma Linn High Term vom Typ HTG 750, mit einer Aufnahmeleistung von 1100 Watt und einer Ausgangsleistung von 750 Watt benutzt. Die wassergekühlte Induktorspule besteht aus einem 5 mm dicken Kupferrohr mit 3 Windungen. Der Windungsdurchmesser beträgt 6cm. Die Messungen und die Steuerung der

Substrattemperatur erfolgte über ein Ni-Cr-Ni-Mantelthermoelement, an das ein PID- Temperaturprogrammregler 847 der Firma Eurotherm gekoppelt ist.

Das für die Gasphasenabscheidungen benötigte Vakuum wurde durch eine zweistufige Drehschieberpumpe des Typs RZ-5 der Firma Vakuubrand erzeugt.

Der Kastenofen, mit dem die schwer flüchtigen Precursoren zusätzlich erwärmt werden können, besitzt einen Radiallüfter und eine thyristorgeregelte Heizstufe ist so angebracht, dass sie das ganze Reaktionsrohr umschließen kann. Die maximale Heizleistung beträgt 2000 Watt. Die Ofentemperatur darf die 150°C Grenze nicht überschreiten, da sich ansonsten das verwendete Hochvakuum-Schliff Fett zersetzt.

- **Röntgendiffraktometrie**

Diffraktogramme der Schichten erfolgten auf verschiedenen Messgeräten mit einer CuK α -Strahlungsquelle. Die erhaltenen Phasen wurden mit der Referenzdatenbank der Joint Commission of Powder Diffraction Standard (JCPDS) bestimmt (am INM, Herr R. Karos).

- **Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analysen**

Die Schichtproben wurden auf einen Kohlenstofffilm geklebt und mit Silberleitlack kontaktiert. Um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit bei einigen Proben zu gewährleisten, wurden diese mit einer Goldschicht bedampft.

- **XPS**

Zur Bestimmung der Oxidationszustände der Metalle in den Schichten und der Metallverhältnisse wurde die Technik der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) angewendet ^[208].

- **Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Focused Ion Beam Technik (FIB)**

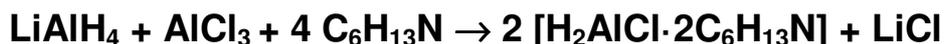
Die Aufnahmen wurden am INM (Analytik- Gruppe, Dr. Schmid) und an der UdS (AK Prof. Dr. Mücklich) durchgeführt.

8.2. Versuchsbeschreibungen und Charakterisierungen

8.2.1. Synthese von $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ 1

8.2.1.1. über Salzeliminierung und Koordination von NMP

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

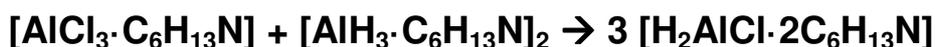
Das AlCl_3 wird vor der Synthese mittels Sublimation im dynamischen Vakuum bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-2} mbar gereinigt.

Zu einer etherischen Suspension von 0,86 g LiAlH_4 (22,6 mmol) in 75 ml Et_2O werden 3,02 g AlCl_3 (22,6 mmol) in 75 ml Et_2O langsam zugetropft.

Nach der Bildung des farblosen Niederschlags, welcher aus LiCl und nicht umgesetzten LiAlH_4 besteht, werden innerhalb 3 Stunden 5 Äq. 13,77 ml ($\rho = 0,82$ g/ml) NMP unter schwacher Kühlung hinzugegetropft. Zu diesem Reaktionsgemisch wird in 1,5 Stunden ein Überschuss an n-Hexan 200 ml zugegeben, um LiCl quantitativ zu fällen. Dann wird die Reaktionslösung unter reduziertem Druck 10^{-2} mbar eingengt. Nach dem Abtrennen des Niederschlags wird das Lösemittel abgezogen. Das Produkt wird durch Umkristallisieren in n-Hexan bei $-17\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser nadelförmiger Kristalle isoliert. Die Ausbeute des gebildeten Produktes Chloraluminiumdihydrid $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ 1 ergibt 9,15 g (77 %).

8.2.1.2. über Dismutation aus 4 und 7 (Alternativsynthese)

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Unter Rühren wird zu einer etherischen Lösung von 1 Äq. 1,9 g (8,24 mmol) $[\text{AlCl}_3\cdot \text{NMP}]$ 4 1 Äq. 2,13 g (8,24 mmol) $[\text{AlH}_3\cdot \text{NMP}]_2$ 7 in Diethylether getropft. Es

wird für 6h bei Raumtemperatur weiter gerührt und danach die Reaktionslösung unter reduziertem Druck eingengt. Aus der konzentrierten Lösung kristallisieren bei 4 °C farblose Kristalle der Verbindung $[\text{H}_2\text{AlCl}\cdot 2\text{NMP}]$ **1** aus.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{AlC}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}$

Molare Masse: 262,79 g/mol

^1H -NMR-Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] =	2,57-2,52	[tr, $-\text{CH}_2-$, α -ständige zum N, NMP]
	2,18	[s, $-\text{CH}_3$, NMP]
	1,33-1,22	[m, $-\text{CH}_2-$, β -ständige zum N, NMP]
	1,16-1,08	[m, $-\text{CH}_2-$, γ -ständige zum N, NMP]

^{13}C -NMR-Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] =	54,38	[s, $-\text{CH}_2-$, α -ständige zum N, NMP]
	43,04	[s, $-\text{CH}_3$, NMP]
	24,04	[s, $-\text{CH}_2-$, β -ständige zum N, NMP]
	22,80	[s, $-\text{CH}_2-$, γ -ständige zum N, NMP]

^{27}Al -NMR-Spektroskopie (C_6D_6 , 52 MHz):

δ [ppm] = 121,16

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 10,27 %
	gef.: 10,66 %
Chlor	ber.: 13,49 %
	gef.: 13,18 %
Kohlenstoff	ber.: 54,84 %
	gef.: 53,75 %
Wasserstoff	ber.: 10,74 %

	gef.: 10,79 %
Stickstoff	ber.: 10,66 %
	gef.: 10,66 %

IR- Messung [cm⁻¹]: 1770,15 (Al-H- Valenzschwingung)

8.2.2. Synthese von Monobromalan [H₂AlBr·2NMP] 2

8.2.2.1. über Salzeliminierung und Koordination von NMP

Reaktionsgleichung:



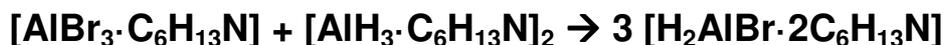
Synthesevorschrift:

Analog zur **Synthese 7.2.1.** werden unter Kühlung 0.46 g (12 mmol) LiAlH₄ in 25 ml Diethylether suspensiert; dazu werden bei RT langsam 3.25 g (12 mmol) 1 Äq AlBr₃ in 30 ml Diethylether getropft, wobei ein wenig des farblosen Niederschlags entsteht. Diese Reaktionsmischung wird ca. 15 Min. gerührt. Danach wird ein Überschuss an n- Hexan zugegeben, um LiCl quantitativ zu fällen und 5 Äq. 7.40 ml (ρ= 0,82 g/ml) N-Methylpiperidin werden langsam unter schwacher Kühlung hinzuge tropft, um eine Polymerisation zu verhindern. In ca. 10- 15 Min. wird ein Teil des Lösungsmittels (Diethylether) unter reduziertem Druck entfernt. Der NS (LiBr*NMP) wird abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum bei 10⁻² mbar abgezogen.

Das Produkt wird durch Umkristallisation in n-Hexan bei -17° C in Form farbloser nadelförmiger Kristalle isoliert. Die Charakterisierung der zurückgebliebenen Kristalle ergaben Bromaluminiumdihydrid [H₂AlBr*2NMP] 2 80 %.

8.2.2.2. über Dismutation aus 5 und 7

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Analog zur Scramblingreaktion (siehe Kap.8.2.1.2.) werden 2,83 g (7,74 mmol) $[\text{AlBr}_3 \cdot \text{NMP}]$ 5 mit 2 g (7,74 mmol) $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2$ 7 umgesetzt und es wird nach Auskristallisierung bei -17°C das entsprechende Bromaluminiumdihydrid $[\text{H}_2\text{AlBr} \cdot 2\text{NMP}]$ 2 erhalten.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{AlC}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Br}$

Molare Masse: 307,36 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6):

δ [ppm] = 2,53 [breites Signal, $-\text{CH}_2-$, α -ständige zum N, NMP]

2,23 [s., $-\text{CH}_3$, NMP]

1,40; 1,37; 1,35 [breites Signal, $-\text{CH}_2-$, β -ständige zum N, NMP]

1,20; 1,18; 1,16 [breites Signal, $-\text{CH}_2-$, γ -ständige zum N, NMP]

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 54,03 [s, $-\text{C}\text{H}_2-$, α -ständige zum N, NMP]

42,95 [s, $-\text{C}\text{H}_3$, NMP]

23,03 [s, $-\text{C}\text{H}_2-$, β -ständige zum N, NMP]

22,10 [s, $-\text{C}\text{H}_2-$, γ -ständige zum N, NMP]

$^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6 , 52 MHz):

δ [ppm] = 126

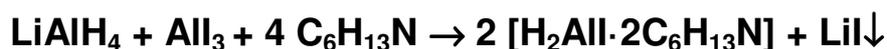
Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 8,78 %
	gef.: 8,77 %
Brom	ber.: 26,00 %
	gef.: 27,79 %
Kohlenstoff	ber.: 46,85 %
	gef.: 41,77 %
Wasserstoff	ber.: 9,11 %
	gef.: 9,14 %
Stickstoff	ber.: 9,10 %
	gef.: 8,42 %

IR- Messung [cm⁻¹]: 1775,18 (Al-H- Valenzschwingung)

8.2.3. Synthese von Monoiodalan [H₂AlI·2NMP] 3 über Salzeliminierung und Koordination von NMP

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Analog zu den **Synthesen 7.2.1** und **7.2.2** wird 1.83 g AlCl₃ (4.50 mmol) in 20 ml Et₂O langsam zu einer etherischen Suspension von 0.17 g (4.50 mmol) LiAlH₄ getropft und 10 Min. gerührt. Nach der Bildung des farblosen Niederschlags, welcher aus LiCl und nicht umgesetzten LiAlH₄ besteht, wird ein Überschuss an n- Hexan zugegeben, um LiCl quantitativ zu fällen. Dazu werden langsam unter schwacher Kühlung 2.74 ml 5 Äq. NMP getropft und 15 Min. gerührt. Danach wird der Niederschlag aus der Reaktionsmischung abfiltriert. Die Lösung wird durch teilweises Entfernen des Lösungsmittels aufkonzentriert.

Die farblose Flüssigkeit wird bei -17°C gelagert; das Produkt kristallisiert im Verlauf einer Woche in Form farbloser nadelförmiger Kristalle.

Die Charakterisierung ergab Iodaluminiumdihydrid $[\text{H}_2\text{AlI}\cdot 2\text{NMP}]$ **3** mit 89 % Ausbeute.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{AlC}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{I}$

Molare Masse: 354,25 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ - Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] =	2,51; 2,49; 2,46	[tr., $-\text{CH}_2-$, α - ständige zum N, NMP]
	2,20	[s., $-\text{CH}_3$, NMP]
	1,39- 1,29	[m., $-\text{CH}_2-$, β - ständige zum N, NMP]
	1,20- 1,11	[m., $-\text{CH}_2-$, γ - ständige zum N, NMP]

$^{13}\text{C-NMR}$ - Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] =	53,83	[s., $-\text{C}\text{H}_2-$, α - ständige zum N, NMP]
	42,60	[s., $-\text{C}\text{H}_3$, NMP]
	22,62	[s., $-\text{C}\text{H}_2-$, β - ständige zum N, NMP]
	21.32	[s., $-\text{C}\text{H}_2-$, γ - ständige zum N, NMP]

$^{27}\text{Al-NMR}$ - Spektroskopie (C_6D_6 , 52 MHz):

δ [ppm] = 131,48

Elementanalyse:

Aluminium ber.: 7,62 %

gef.: 7,77 %

Iod ber.: 35,82 %

gef.: 36,03 %

Kohlenstoff ber.: 40,69 %

gef.: 40,40 %

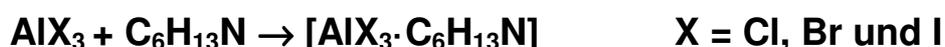
Stickstoff ber.: 7,91%

gef.: 8,04 %

Wasserstoff ber.: 7,97 %
gef.: 7,35 %

8.2.4. Synthese von [AlCl₃·NMP] 4, [AlBr₃·NMP] 5 und [AlI₃·NMP] 6 über Koordination von N- Methylperiridin

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Unter Kühlung werden in 25 ml Diethylether jeweils 0,5 g (3,75 mmol) von AlCl₃, 1 g (3,75 mmol) AlBr₃ und 1,53 g (3,75 mmol) AlI₃ vorgelegt und unter Rühren, sowie Eiskühlung jeweils die äquivalente Menge an N- Methylpiperidin zugetropft. Es wird für 6h gerührt und die Reaktionsmischungen unter reduziertem Druck eingeeengt. Zum Auskristallisieren werden die Reaktionslösungen bei +4 °C im Kühlschrank gelagert. Die entsprechenden Verbindungen 4-6 kristallisieren in einer Ausbeute von 0,87 g für 4 als leicht gelbliche Kristalle, 1,35 g für 5 als beige Kristalle und 1,88 g für 6 als braune Kristalle aus.

Charakterisierung:

Summenformel: C₆H₁₃AlCl₃N, C₆H₁₃AlBr₃N und C₆H₁₃AlI₃N

Molare Masse: 232.52 g/mol, 365.87 g/mol und 506.86 g/mol

²⁷Al-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 102,05 [AlCl₃·NMP] 4, 104,83 [AlBr₃·2NMP] 5 und 61,93 [AlI₃·NMP] 6

Elementanalyse:

	[AlCl ₃ ·NMP] 4	[AlBr ₃ ·2NMP] 5	[AlI ₃ ·NMP] 6
Aluminium:ber./gef.	11.60/11,68	7.37/7,46	5.32/5,32
Kohlenstoff: ber./gef.	30.99/30,70	19.70/19,40	14.22/14,98
Wasserstoff: ber./gef.	5.64/5,59	3.58/3,58	2.59/3,06
Stickstoff: ber./gef.	6.02/5,87	3.83/3,83	2.76/2,77
Halogen: ber./gef.	45.74/46,02	65.52/64,90	75.11/74,65

8.2.5. Synthese von [AlH₃·NMP]₂ **7** über Salzeliminierung und Koordination von NMP

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird in 50 ml Diethylether 1 Äq. 0,51 g (3,85 mmol) AlCl₃ gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Unter Rühren wird diese Lösung langsam zu einer Suspension von 3 Äq. 0,44 g (11,6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml Diethylether getropft. Es wird für 3h bei RT gerührt und danach unter Eiskühlung 4 Äq. 2,33 (19,2 mmol) N- Methylpiperidin zugegeben, anschließend wird für weitere 3 h gerührt. Aus der Reaktionsmischung wird Lithiumchlorid filtriert und nach Aufarbeitung kristallisiert das Alan als farbloser Feststoff bei -17 °C aus Diethylether mit 95%-iger Ausbeute aus.

Charakterisierung:

Summenformel: C₁₂H₃₂Al₂N₂

Molare Masse: 258,3626 g/mol

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] =	2,43- 2,37	[tr., -CH ₂ -, α- ständige zum N, NMP]
	2,12	[s., -CH ₃ , NMP]
	1,47-1,36	[m., -CH ₂ -, β- ständige zum N, NMP]
	1,16-1,07	[m.,-CH ₂ -, γ- ständige zum N, NMP]

¹³C-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] =	54,95	[s., -C _H 2-, α- ständige zum N, NMP]
	44,32	[s., -C _H 3 , NMP]
	23,25	[s., -C _H 2-, β- ständige zum N, NMP]
	21,59	[s., -C _H 2-, γ- ständige zum N, NMP]

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 134,2

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 20,89
	gef.: 20,86
Kohlenstoff	ber.: 55,79
	gef.: 54,59
Wasserstoff	ber.: 12,48
	gef.: 14,18
Stickstoff	ber.: 10,84
	gef.: 11,61

IR- Messung [cm⁻¹]: 1768 cm⁻¹ (Al-H- Valenzschwingung)

8.2.6. Synthese von [HAICl₂·2NMP] **8** über Salzeliminierung und Koordination von NMP

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift

Zu einer Suspension von 0,198 g (5,22 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml Diethylether wird eine Lösung von 2,086 g (15,7 mmol) Aluminiumtrichlorid in 50 ml Diethylether getropft. Unter Kühlung im Eisbad wird nach 1 h tropfenweise ein Überschuss von 5,07 ml (41,7 mmol) N-Methylpiperidin zu der Mischung gegeben. Im Verlauf einer Stunde werden 100 ml n-Hexan in die resultierende Mischung zugegeben, um die Fällung von Lithiumchlorid zu vervollständigen. Diese wird danach durch Filtration abgetrennt. Anschließend wird das Filtrat bei niedrigem Druck eingeeengt und die farblosen Kristalle entstehen bereits bei RT. Verbindung [HAICl₂·2NMP] **8** wird in einer Ausbeute von 4,34 g (70%) erhalten.

Charakterisierung:

Summenformel: C₁₂H₂₇AlCl₂N₂

Molare Masse: 297,2473 g/mol

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 2.42-2.37 (m, α-CH₂-, nmp)
 2.08 (s, -CH₃, nmp)
 1.25-1.14 (m, β-CH₂-, nmp)
 1.08-1.00 (m, γ-CH₂-, nmp)

¹³C-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 54.17 (s, α-CH₂-, nmp)
 42.59 (s, -CH₃, nmp)
 23.14 (s, β-CH₂-, nmp)
 22.14 (s, γ- CH₂-, nmp)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 118 ($w_{1/2}$ = 810 Hz)

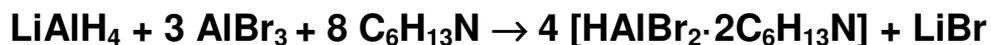
Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 9,08 gef.: 8,90
Chlor	ber.: 23,85 gef.: 24,20
Kohlenstoff	ber.: 48,49 gef.: 48,66
Wasserstoff	ber.: 9,16 gef.: 10,01
Stickstoff	ber.: 9,42 gef.: 9,00

IR- Messung [cm⁻¹]: 1785cm⁻¹ (Al-H- Valenzschwingung)

**8.2.7. Synthese von [HAIBr₂·2NMP] 9 über
Salzeliminierung und Koordination von NMP**

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Es wird 1 Äq. 0,28 g (7,38 mmol) Lithiumaluminiumhydrid mit 3 Äq. 5,90 g (22,13 mmol) Aluminiumbromid in 50 ml Diethylether umgesetzt und drei Stunden gerührt. Nach Zugabe von 8 Äq. 7,17 ml (59,0 mmol) N- Methylpiperidin unter Eiskühlung wird für eine weitere Stunde gerührt, nach Filtration von Lithiumbromid und Einengen der Reaktionslösung fallen bei -17°C 8,55 g der Verbindung 9 als farblose Kristalle in einer Ausbeute von 75% aus.

Charakterisierung:

Summenformel: $C_{12}H_{27}AlBr_2N_2$

Molare Masse: 386,1493 g/mol

1H -NMR-Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 2,38 - 2,32 (m, α -CH₂-, nmp)
2,08 (s, -CH₃, nmp)
1,24 - 1,18 (m, β -CH₂-, nmp)
1,06- 1,00 (m, γ -CH₂-, nmp)

^{13}C -NMR- Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 54,73 (s, α -CH₂-, nmp)
43,50 (s, -CH₃, nmp)
22,89 (s, β -CH₂-, nmp)
20,74 (s, γ - CH₂-, nmp)

^{27}Al -NMR-Spektroskopie (C_6D_6 , 52 MHz):

δ [ppm] = 122 [HAIBr₂·2NMP] 9 und 107 (Nebenprodukt)

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 6,99 %
	gef.: 6,75%
Brom	ber.: 41,39 %
	gef.: 30,30%
Kohlenstoff	ber.: 37,33 %
	gef.: 31,57 %
Wasserstoff	ber.: 7,05 %
	gef.: 7,29 %
Stickstoff	ber.: 7,25 %
	gef.: 6,43 %

IR- Messung [cm^{-1}]: 1788 (Al-H- Valenzschwingung)

8.2.8. Synthese von [HAlI₂·2NMP] 10 über Salzeliminierung und Koordination von NMP

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Vorgehensweise zur Herstellung der Verbindung 10 ist analog zu der in Kap. 8.2.7. beschriebenen. Es wird 1 Äq. 0,2 g (5,27 mmol) Lithiumaluminiumhydrid mit 3 Äq. 6,44 g (5,80 mmol) Aluminiumtriiodid und anschließend 8 Äq. 5,12 ml (42 mmol) N-Methylpiperidin umgesetzt. Nach einer Woche bei -17 °C werden farblose Kristalle der Verbindung Diiodalan 10 mit einer Ausbeute von 6,98 g (69%) erhalten.

Charakterisierung:

Summenformel: C₁₂H₂₇AlI₂N₂

Molare Masse: 480,1413 g/mol

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 2,47 - 2,45 (m, α-CH₂-, nmp)
 2,12 (s, -CH₃, nmp)
 1,15 - 1,11 (m, β-CH₂-, nmp)
 1,03- 0,94 (m, γ-CH₂-, nmp)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 108 [HAlI₂·2NMP] 10 und 64 (Nebenprodukt)

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 5,62 %
	gef.: 5,70 %
Iod	ber.: 52,86 %
	gef.: 53,07 %
Kohlenstoff	ber.: 30,02 %
	gef.: 32,32 %

Wasserstoff	ber.: 5,67 %
	gef.: 5,71 %
Stickstoff	ber.: 5,83 %
	gef.: 5,94 %

IR- Messung [cm⁻¹]: 1791 cm⁻¹ (Al-H- Valenzschwingung)

8.2.9. Darstellung von Bromchloralan [Br(Cl)AlH·2NMP] 11

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Unter Rühren und Eiskühlung werden 1 Äq. 1,2 g (4,56 mmol) Monochloralan 1 zu einer Suspension von ½ Äq. 0,837 g (2,28 mmol) PbBr₂ in 50 ml Diethylether getropft. Erwartungsgemäß wird eine leichte Wasserstoffgasentwicklung beobachtet, deren Stärke durch die Zutropfgeschwindigkeit kontrolliert wird. Es findet eine Farbänderung des Niederschlags von Weiß (PbBr₂) zu Schwarz (Pb⁰) statt. Zur Vervollständigung des Reaktionsablaufs wird die Reaktionsmischung nach dem Zutropfen noch weitere 6 Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck teilweise entfernt. Das Produkt 11 kristallisiert in Form farbloser Kristalle bei -17 °C innerhalb einer Woche mit einer Ausbeute von 85% aus.

Charakterisierung:

Summenformel: C₁₂H₂₇AlBrClN₂

Molare Masse: 341,6983 g/mol

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] =	2,34 (m, α-CH ₂ -, nmp)
	2,02 (s, -CH ₃ , nmp)
	1,43 - 1,29 (m, β-CH ₂ -, nmp)
	1,06 - 0,98 (m, γ-CH ₂ -, nmp)

¹³C-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] =	49,66 (s, α-CH ₂ -, nmp)
	45,66 (s, -CH ₃ , nmp)
	25,60 (s, β-CH ₂ -, nmp)
	22,44 (s, γ- CH ₂ -, nmp)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 118,68

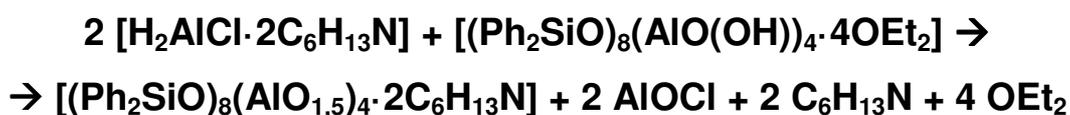
Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 7,90 %
	gef.: 8,48 %
Kohlenstoff	ber.: 42,18 %
	gef.: 37,26 %
Wasserstoff	ber.: 7,96 %
	gef.: 6,99 %
Stickstoff	ber.: 8,20 %
	gef.: 7,09 %

IR- Messung [cm⁻¹]: 1787 cm⁻¹ (Al-H- Valenzschwingung)

**8.2.10. Synthese von (Ph₂SiO)₈[AlO(O)_{0,5}]₄· 2C₆H₁₃N 12
über Umsetzung von Monochloralan [H₂AlCl·2NMP] 1
mit dem Alumosiloxan (Ph₂SiO)₈[AlO(OH)]₄·4OEt₂**

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Zu einer Suspension von 2,00 g (0,94 mmol) $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 4\text{OEt}_2$ in 50 mL Diethylether werden tropfenweise 0.495 g (1,88 mmol) $[\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2\text{NMP}]$ **1** in 30 mL Diethylether zugegeben. Nach 1 Tag Rühren wird das Lösemittel unter vermindertem Druck vollständig abgezogen und 1,45 g (74%) eines Feststoffs erhalten. Es wird eine kleine Menge dieses Materials mit Toluol versetzt. Erst nach einigen Wochen werden die farblosen Kristalle von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP}$ aus der Toluol-Lösung erhalten.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{108}\text{H}_{106}\text{Al}_4\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Si}_8 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$

Molare Masse: 2080,72 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Toluol, C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 7,23–6,83 (m, Phenyl-)
2,41 (m, α - CH_2 -, NMP)
unter Toluolsignal (s, $-\text{CH}_3$, NMP)
1,38–1,28 (m, β - CH_2 -, NMP)
1,04–0,88 (m, γ - CH_2 -, NMP)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 135,36; 135,07; 131,05; 130,98 (s, Phenyl-)
32,01 (s, α - CH_2 -, NMP)
29,42 (s, $-\text{CH}_3$, NMP)
23,08 (s, β - CH_2 -, NMP)
22,75 (s, γ - CH_2 -, NMP)

$^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6 , 39.7 MHz):

δ [ppm] = -45,47 und -47,35

Elementanalyse:

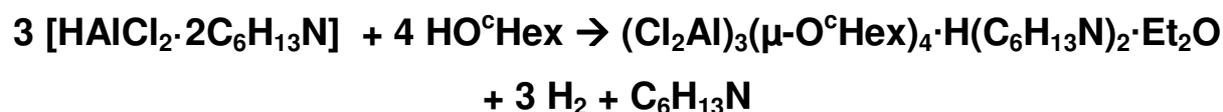
Die Elementanalyse wurde kalkuliert auf Basis der kristallinen Mischung 1:2 von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2\text{NMP} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ und $\text{AlClO} \cdot \text{NMP}$ (2436,01 g/mol):

Aluminium ber.: 6,65%
gef.: 8,58%

Chlor	ber.: 2,91%
	gef.: 2,64%
Kohlenstoff	ber.: 62,62%
	gef.: 59,68%
Wasserstoff	ber.: 5,79%
	gef.: 6,01%
Stickstoff	ber.: 2,30%
	gef.: 1,46%

8.2.11. Synthese von $(\text{Cl}_2\text{Al})_3(\mu\text{-O}^\circ\text{Hex})_4\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N})_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ **13** über Alkoholysereaktion von $[\text{HAlCl}_2\cdot 2\text{NMP}]$ **8**

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

2,051 g (6,88 mmol) der Verbindung $[\text{HAlCl}_2\cdot 2\text{NMP}]$ **8** werden in Diethylether gelöst, dazu werden 0,72 ml (6,88 mmol) des Alkohols $\text{HO}^\circ\text{Hex}$ in 30 ml Diethylether unter Entwicklung von Wasserstoff bei RT zugetropft. Die Reaktionslösung wird 6 Stunden weiter gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach der Lagerung für 12 Stunden im Kühlschrank bei +4 °C werden die feinen farblosen Kristalle von $(\text{Cl}_2\text{Al})_3(\mu\text{-O}^\circ\text{Hex})_4\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N})_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ **13** mit einer Ausbeute von 1,96 g (89%) erhalten.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{Al}_3\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{C}_{40}\text{H}_{81}$

Molare Masse: 963,7562 g/mol

$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 3,31-3,18 (q, $-\text{CH}_2^-$, OEt_2)

3,17 (m, α -CH, $^{\circ}\text{Hex}$)
 2,21-2,17 (m, α -CH₂⁻, NMP)
 2,10- 1,37 (m, -CH₂⁻, $^{\circ}\text{Hex}$)
 2,06 (s, -CH₃, NMP)
 1,49-1,40 (m, β -CH₂⁻, NMP)
 1,27-1,21 (m, γ -CH₂⁻, NMP)
 1,01-0,95 (tr, -CH₃, OEt₂)

¹³C-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 66,28 (s, -CH₃, OEt₂)
 78,68 (s, α -CH, alkoxy)
 36,30 (s, β -CH₂⁻, alkoxy)
 25,62 (s, δ -CH₂⁻, alkoxy)
 22,56 (s, γ -CH₂⁻, alkoxy)
 53,89 (s, α -CH₂⁻, NMP)
 34,94 (s, -CH₃, NMP)
 24,92 (s, β -CH₂⁻, NMP)
 21,41 (s, γ -CH₂⁻, NMP)
 15,92 (s, -CH₂⁻, OEt₂)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 4,5 ($w_{1/2}$ = 150 Hz) KZ=6
 3,7 ($w_{1/2}$ = 450 Hz) KZ=5
 92,3 ($w_{1/2}$ = 890 Hz) KZ=4
 109,6 ($w_{1/2}$ = 40 Hz) Nebenprodukt

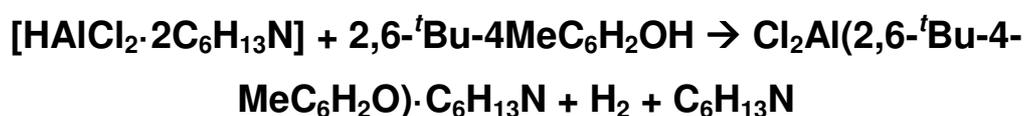
Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 8,40%
	gef.: 8,69%
Kohlenstoff	ber.: 49,85%
	gef.: 50,79%
Wasserstoff	ber.: 8,47%
	gef.: 7,67%

Stickstoff ber.: 2,93%
gef.: 2,34%

8.2.12. Synthese von $\text{Cl}_2\text{Al}(2,6\text{-}^t\text{Bu-4-MeC}_6\text{H}_2\text{O})\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ **14** über Alkoholysereaktion von $[\text{HAlCl}_2\cdot 2\text{NMP}]$ **8**

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

0,55 g (1,85 mmol) der Verbindung $[\text{HAlCl}_2\cdot 2\text{NMP}]$ **8** werden in 30 ml Diethylether gelöst, dazu wird eine Lösung von 0,407 g (1,85 mmol) 2,6-^tBu-4MeC₆H₂OH in 30 ml Diethylether getropft. Es wird erwartungsgemäß eine Wasserstoffentwicklung beobachtet. Die Reaktion wird für 6 Stunden bei Raumtemperatur weiter gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck eingeeengt. Die farblosen Kristalle des Produkts **14** werden mit einer Ausbeute von 0,67 g (88%) nach der Lagerung der konzentrierten Lösung im Kühlschrank bei +4°C innerhalb von 12 Stunden erhalten.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{AlCl}_2\text{ONC}_{21}\text{H}_{36}$

Molare Masse: 416,4105

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 6,89 (s, γ -CH, Arylring)
2,24 (m, α -CH₂-, NMP)
2,11 (s, -CH₃, NMP)
2,10 (s, -CH₃, Arylring)
1,35 (s, -CH₃, *tert*-Butyl)
1,88-1,42 (m, β - und γ -CH₂-, NMP)

¹³C-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] =	151,67 (s, α-C, alkoxy)
	139,03 (s, β-C, alkoxy)
	125,76 (s, γ-C, alkoxy)
	130,00 (s, δ-C, alkoxy)
	53,61 (s, α-CH ₂ -, NMP)
	39,16 (s, -CH ₃ , alkoxy)
	35,40 (s, -CH ₃ , NMP)
	34,05 (s, C(CH ₃) ₃ , alkoxy)
	30,30 (s, -C(CH ₃) ₃ , alkoxy)
	21,13 (s, β-CH ₂ -, NMP)
	17,97 (s, γ-CH ₂ -, NMP)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] =	82,5 (w _{1/2} = 1550 Hz)
-----------	-----------------------------------

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 6,48%
	gef.: 6,35%
Kohlenstoff	ber.: 60,57%
	gef.: 61,79%
Wasserstoff	ber.: 8,71%
	gef.: 8,67%
Stickstoff	ber.: 3,36%
	gef.: 2,83%

8.2.13. Synthese von $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})\text{BrCl}]_2$ 15

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Umsetzung von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ mit 1 Äq. Blei(II)bromid PbBr_2 wird bei Raumtemperatur in Diethylether durchgeführt. Zuerst wird eine Suspension aus 3,35 g (9,15 mmol) Bleibromid in 50 ml Diethylether in einem Zweihalskolben vorgelegt und gerührt. Anschließend wird diese Lösung im Eisbad gekühlt, bevor eine Lösung aus 2,5 g (9,15 mmol) $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ in 50 ml Diethylether langsam mit einem Tropftrichter zugegeben wird. Die exotherme Reaktion wird durch die Eiskühlung gebremst und es wird nur eine geringe Wasserstoffgasentwicklung beobachtet, sowie die Bildung schwarz gefärbter Bleipartikel. Die Reaktionslösung wird weitere 6 Stunden bei RT nachgerührt und anschließend wird der Pb-Niederschlag über eine Fritte abfiltriert. Dann wird ein Teil des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen und die farblose Flüssigkeit in einer Gefriertruhe gelagert. Die farblosen Kristalle gehen aus der Lösung bei -17°C hervor. Ausbeute: 3,15 g (80%)

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Al}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$

Molare Masse: 430,9068 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 1,50 (s, $-\text{CH}_3$, ^tBu)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 61 (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, ^tBu)

36,45 ppm und 34 ppm (s, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, ^tBu)

$^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6 , 52 MHz):

δ [ppm] = 88,95 ppm

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 12,52%
	gef.: 12,33 %
Kohlenstoff	ber.: 22,30%
	gef.: 18,44%
Wasserstoff	ber.: 4,21%
	gef.: 4,16%

8.2.14. Synthese von $[\text{H}_2\text{Al}(\text{NPh}_2)\cdot\text{OEt}_2]$ **16** über Salzeliminierung und Aminolyse

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Zu einer Suspension aus 3 Äq. 2,12 g (55,86 mmol) LiAlH_4 in 50 ml OEt_2 wird eine Lösung aus 1 Äq. 2,47 g (18,61 mmol) AlCl_3 in 50 ml OEt_2 getropft (vor der Zugabe des Diethylethers muss Aluminiumchlorid mit flüssigem Stickstoff abgekühlt werden!). Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Kolben wird in einem Eisbad gekühlt, bevor eine Lösung aus 4 Äq. 12,60 g (74,44 mmol) HNPh_2 in 75 ml OEt_2 unter Eiskühlung tropfenweise zugesetzt wird, dabei wird eine starke Wasserstoffgasentwicklung beobachtet. Nach der vollständigen Zugabe des Amins wird die Reaktionslösung weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach dem Abfiltrieren des Lithiumchloridniederschlags über eine D4-Fritte, wird das Lösungsmittel auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Der farblose, kristalline Feststoff wird bei -17°C auskristallisiert. Ausbeute: 18,2 g (90%)

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{AlNO}$

Molare Masse: 271,34 g/mol

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 3.38- 3.25 (q., -CH₂-, Diethylether)

7.39- 7.36 (m, -CH-, -C₆H₅)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 123,7

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 9,94 %
	gef.: 10,10 %
Kohlenstoff	ber.: 70,83 %
	gef.: 64,79 %
Wasserstoff	ber.: 8,17 %
	gef.: 7,26 %
Stickstoff	ber.: 5,16 %
	gef.: 4,84 %

IR- Messung [cm⁻¹]: 1850 und 1803 cm⁻¹ entspricht der symmetrische und asymmetrische Schwingung der Al-H-Bindung

**8.2.15. Synthese von [Cl₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ 17
über Salzeliminierung und Aminolyse**

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Eine farblose Lösung aus 3 Äq. 0,94 g (7,04mmol) AlCl₃ in 30 ml Diethylether wird zu einer Suspension aus 1 Äq. 0,09 g (2,35 mmol) LiAlH₄ in 25 ml Diethylether in einem Zweihalskolben langsam zugetropft. Das Aluminiumtrichlorid wird vor der Zugabe des Ethers mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Reaktionsmischung wird eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Reaktionskolben in

einem Eisbad gekühlt, bevor über einen Tropftrichter tropfenweise eine Lösung aus 4 Äq. 0,93 ml (9,38 mmol, $\rho = 0,862 \text{ g/ml}$) $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$ in 10 ml Diethylether zugegeben wird. Während des langsamen Zutropfens wird eine H_2 -Gasentwicklung beobachtet. Sobald die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird die Reaktion weitere 3 Stunden bei RT nachgerührt. Ein feiner farbloser Niederschlag aus LiCl wird über eine D4-Fritte abfiltriert und anschließend werden 2/3 des Lösungsmittels im Vakuum abgezogen. Die Lösung wird im Kühlschrank bei $+4^\circ\text{C}$ gelagert und innerhalb von 12 Stunden wird ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 1,38 g (80%). Die Charakterisierung der zurückgebliebenen Kristalle mittels Einkristallstrukturanalyse ergaben $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})_2]_2$ **17**.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$

Molare Masse: 364,057 g/mol

^1H -NMR-Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 2,77 [m., $-\text{CH}_2-$, α - Position]
 1,35-1,29 [m., $-\text{CH}_2-$, β - Position]
 0,98- 0,94 [m., $-\text{CH}_2-$, γ - Position]

^{13}C -NMR- Spektroskopie (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 50,23 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, α - Position]
 26,12 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, β - Position]
 22,93 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, γ - Position]

^{27}Al -NMR-Spektroskopie (C_6D_6 , 52 MHz):

δ [ppm] = 114,51 ppm

Elementanalyse:

Aluminium ber.: 14,82 %
 gef.: 14,54 %

Chlor	ber.: 38,95 %
	gef.: 38,42 %
Kohlenstoff	ber.: 32,99 %
	gef.: 32,29 %
Wasserstoff	ber.: 5,54 %
	gef.: 5,99 %
Stickstoff	ber.: 7,69 %
	gef.: 7,39 %

8.2.16. Synthese von $[\text{Br}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **18** über Salzeliminierung und Aminolyse

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Durchführung der Synthese erfolgt analog zur Darstellung von $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17** (s. Kap. 8.2.15.) mit 1,138 g (4,27 mmol) AlBr_3 in 30 ml Diethylether, 0,054g (1,42 mmol) LiAlH_4 in 25 ml Diethylether und 0,56 ml (5,69 mmol) $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$ in 10 ml Diethylether. Aus der Lösung werden 1,30 g farblose Kristalle mit 84% Ausbeute isoliert.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Al}_2\text{Br}_4\text{N}_2$

Molare Masse: 541,861 g/mol

$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] =	2,85 [m., -CH ₂ -, α - Position]
	1,39-1,33 [m., -CH ₂ -, β - Position]
	0,99- 0,95 [m., -CH ₂ -, γ - Position]

¹³C-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] =	51,78 [s., - <u>C</u> H ₂ -, α- Position, Piperidin]
	26,09 [s., - <u>C</u> H ₂ -, β- Position, Piperidin]
	22,78 [s., - <u>C</u> H ₂ -, γ- Position, Piperidin]

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 118,13

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 9,96 %
	gef.: 9,61 %
Brom	ber.: 58,98 %
	gef.: 58,46 %
Kohlenstoff	ber.: 22,17 %
	gef.: 21,39 %
Wasserstoff	ber.: 3,72 %
	gef.: 3,83 %
Stickstoff	ber.: 5,17 %
	gef.: 4,85 %

8.2.17. Synthese von [I₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ **19 über Salzeliminierung und Aminolyse**

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Synthesedurchführung erfolgt analog zur Darstellung von [Cl₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ **17** (s. Kap. 8.2.15.) und [Br₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ **18** (s. Kap. 8.2.16.) mit 3,87g (9,48 mmol) AlI₃ in 25 ml Diethylether, 0,12 g (3,16 mmol) LiAlH₄ in 25 ml Diethylether und 1,25

8.2.18. Synthese von $[\text{ClAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20** über Salzeliminierung und Aminolyse

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Reaktion erfolgt im Prinzip wie die Synthese von $[\text{Cl}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **17** (s. Kap. 8.2.15.) mit 1 Äq. 0,88 g (6,59 mmol) AlCl_3 in 40 ml Diethylether, 1 Äq. 0,25 g (6,59 mmol) LiAlH_4 in 25 ml Diethylether und 4 Äq. 2,6 ml (26,34 mmol) $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$ in 10 ml Diethylether. Ausbeute: 2,76 g (91%). Die Charakterisierung der zurückgebliebenen Kristalle mittels Einkristallstrukturanalyse ergeben $[\text{ClAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **20**.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{Cl}_2\text{Al}_2\text{N}_4\text{C}_{20}\text{H}_{40}$

Molare Masse: 461,43

$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 2,93-2,84 [m., $-\text{CH}_2-$, α - Gruppe, verbr.]
 2,65-2,58 [m., $-\text{CH}_2-$, α - Gruppe, term.]
 1,64-1,08 ppm [m., $-\text{CH}_2-$, β - und γ - Gruppe, verbr. und term.]

$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 49,94 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, α - Gruppe, verbr.]
 49,34 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, α - Gruppe, term.]
 29,00 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, β - Gruppe, verbr.]
 26,33 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, β - Gruppe, term.]
 26,30 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, γ - Gruppe, verbr.]
 23,72 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-$, γ - Gruppe, term.]

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 106,46

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 11,69 %
	gef.: 11,74 %
Chlor	ber.: 15,10 %
	gef.: 15,37 %
Kohlenstoff	ber.: 52,06 %
	gef.: 51,01%
Wasserstoff	ber.: 8,74 %
	gef.: 8,70 %
Stickstoff	ber.: 12,14 %
	gef.: 11,72 %

8.2.19. Synthese von [BrAl(NC₅H₁₀)(μ-NC₅H₁₀)]₂ 21 über Salzeliminierung und Aminolyse

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Durchführung der Synthese erfolgt analog zur Darstellung von [ClAl(NC₅H₁₀)(μ-NC₅H₁₀)]₂ 20 (s. Kap. 8.2.18.) mit 0,579 g (2,17 mmol) AlBr₃ in 25 ml Diethylether, 0,082 g (2,17 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Diethylether und 0,86 ml (8,68 mmol) HNC₅H₁₀ in 10 ml Diethylether. Aus der Lösung werden die farblosen Kristalle mit 88% Ausbeute isoliert.

Charakterisierung:

Summenformel: Br₂Al₂N₄C₂₀H₄₀

Molare Masse: 550,34

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 3,06-2,96 [m., -CH₂-, α- Gruppe, verbr.]
2,89-2,82 [m., -CH₂-, α- Gruppe, term.]
1,61-1,40 [m., -CH₂-, β- und γ- Gruppe, verbr. und term.]

¹³C-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 50,92 [s., -CH₂-, α- Gruppe, verbr.]
49,74 [s., -CH₂-, α- Gruppe, term.]
28,94 [s., -CH₂-, β - Gruppe, verbr.]
26,31 [s., -CH₂-, β - Gruppe, term.]
26,24 [s., -CH₂-, γ - Gruppe, verbr.]
23,62 [s., -CH₂-, γ - Gruppe, term.]

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 106,17

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 9,81 % gef.: 9,57 %
Brom	ber.: 29,04 % gef.: 29,79 %
Kohlenstoff	ber.: 43,65 % gef.: 40,04 %
Wasserstoff	ber.: 7,33 % gef.: 6,98 %
Stickstoff	ber.: 10,18 % gef.: 9,77 %

8.2.20. Synthese von $[\text{IAI}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ 22 über Salzeliminierung und Aminolyse

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Synthesedurchführung erfolgt analog zur Darstellung von $[\text{CIAI}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ 20 (s. Kap. 8.2.18.) und $[\text{BrAl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ 21 (s. Kap. 8.2.19.) mit 1,53 g (3,32 mmol) AlI_3 in 25 ml Diethylether, 0,126 g (3,32 mmol) LiAlH_4 in 25 ml Diethylether und 1,13 ml (13,28 mmol) $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$ in 10 ml Diethylether. Aus der Lösung wird ein farbloser Feststoff mit einer 79% igen Ausbeute auskristallisiert.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{I}_2\text{Al}_2\text{N}_4\text{C}_{20}\text{H}_{40}$

Molare Masse: 644,33

$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 3,15-3,08 [m., $-\text{CH}_2^-$, α - Gruppe, verbr.]
 3,05-3,02 [m., $-\text{CH}_2^-$, α - Gruppe, term.]
 1,59-1,06 [m., $-\text{CH}_2^-$, β - und γ - Gruppe, verbr. und term.]

$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 52,61 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2^-$, α - Gruppe, verbr.]
 50,34 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2^-$, α - Gruppe, term.]
 28,82 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2^-$, β - Gruppe, verbr.]
 26,40 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2^-$, β - Gruppe, term.]
 26,12 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2^-$, γ - Gruppe, verbr.]
 23,53 [s., $-\underline{\text{C}}\text{H}_2^-$, γ - Gruppe, term.]

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 107,50

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 8,38 %
	gef.: 7,97 %
Iod	ber.: 39,39 %
	gef.: 40,77 %
Kohlenstoff	ber.: 37,28 %
	gef.: 34,01 %
Wasserstoff	ber.: 6,26 %
	gef.: 5,58 %
Stickstoff	ber.: 8,70 %
	gef.: 7,53 %

8.2.21. Synthese von [H(Cl)Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ 23 über Salzeliminierung und Aminolyse

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Darstellung erfolgt im Prinzip wie die Synthese von [ClAl(NC₅H₁₀)(μ-NC₅H₁₀)]₂ 20 (s. Kap. 8.2.18.) mit 1 Äq. 0,83g (6,24 mmol) AlCl₃ in 25 ml Diethylether, 1 Äq. 0,24 g (6,24 mmol) LiAlH₄ in 25 ml Diethylether und 2 Äq. 1,23 ml (12,48 mmol) HNC₅H₁₀ in 10 ml Diethylether. Ausbeute: 1,60 g (87 %).

Die Charakterisierung der zurückgebliebenen Kristalle mittels Einkristallstrukturanalyse ergibt [H(Cl)Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ 23.

Charakterisierung:

Summenformel: C₁₀H₂₂Al₂Cl₂N₂

Molare Masse: 295,167 g/mol

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 2,86-2,70 und 2,60-2,45 [m., -CH₂-, α- Gruppe, cis/trans]
 1,31-1,11 [m., -CH₂-, β- Gruppe, cis/trans]
 1,05-0,92 [m., -CH₂-, γ- Gruppe, cis/trans]

¹³C-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 50,04 [s., -CH₂-, α- Gruppe]
 26,25 [s., -CH₂-, β- Gruppe]
 23,26 [s., -CH₂-, γ- Gruppe]

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = 129,2819 und 114,1089 (cis/trans)

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 18,28 %
	gef.: 17,37 %
Chlor	ber.: 24,02 %
	gef.: 23,49 %
Kohlenstoff	ber.: 40,69 %
	gef.: 39,40 %
Wasserstoff	ber.: 7,51 %
	gef.: 7,53 %
Stickstoff	ber.: 9,49 %
	gef.: 8,95 %

IR- Messung [cm⁻¹]: 1890 cm⁻¹ (Al-H- Valenzschwingung)

8.2.22. Synthese von $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **24** über Salzeliminierung und Aminolyse

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Synthesedurchführung erfolgt analog zur Darstellung von $[\text{H}(\text{Cl})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **23** (s. Kap. 8.2.21.) mit 0,77 g (2,90 mmol) AlBr_3 in 30 ml Diethylether, 0,11 g (2,90 mmol) LiAlH_4 in 25 ml Diethylether und 0,572 ml (5,80 mmol) $\text{HNC}_5\text{H}_{10}$ in 10 ml Diethylether. Aus der Lösung wird ein farbloser Feststoff $[\text{H}(\text{Br})\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **24** mit einer Ausbeute von 83% auskristallisiert.

Charakterisierung:

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Al}_2\text{Br}_2\text{N}_2$

Molare Masse: 384,069 g/mol

$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 3,19-3,09 und 2,84-2,70 [m., $\text{-CH}_2\text{-}$, α - Gruppe, cis/trans]
1,52-1,34 [m., $\text{-CH}_2\text{-}$, β - und γ - Gruppe, cis/trans]

$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 51,61 und 50,97 [s., $\text{-CH}_2\text{-}$, α - Gruppe, cis/trans]
26,62 [s., $\text{-CH}_2\text{-}$, β - Gruppe]
24,04 [s., $\text{-CH}_2\text{-}$, γ - Gruppe]

$^{27}\text{Al-NMR-Spektroskopie}$ (C_6D_6 , 52 MHz):

δ [ppm] = 131,40ppm bei 117,50 (cis/trans)

Elementanalyse:

Aluminium ber.: 14,05 %
gef.: 13,78 %

Brom	ber.: 41,61 %
	gef.: 41,39 %
Kohlenstoff	ber.: 31,27 %
	gef.: 30,82 %
Wasserstoff	ber.: 5,77 %
	gef.: 5,56 %
Stickstoff	ber.: 7,29 %
	gef.: 6,93 %

IR- Messung [cm⁻¹]: 1892 cm⁻¹ (Al-H- Valenzschwingung)

8.2.23. Synthese von [H(I)Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ **25** über Salzeliminierung und Aminolyse

Reaktionsgleichung:



Synthesevorschrift:

Die Synthesedurchführung erfolgt analog zur Darstellung von [H(Cl)Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ **23** (s. Kap. 8.2.21.) und [H(Br)Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ **24** (s. Kap. 8.2.22.) mit 1,32 g (3,24 mmol) AlI₃ in 50 ml Diethylether, 0,12 g (3,24 mmol) LiAlH₄ in 25 ml Diethylether und 0,64 ml HNC₅H₁₀ in 10 ml Diethylether. Aus der Lösung wird ein farbloser Feststoff [H(I)Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ **25** mit einer 85% ige n Ausbeute auskristallisiert.

Charakterisierung:

Summenformel: C₁₀H₂₂Al₂I₂N₂

Molare Masse: 478,061 g/mol

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 200 MHz):

δ [ppm] = 3,05-2,86 und 2,65-2,50 [m., -CH₂-, α- Gruppe, cis/trans]
1,42-1,31 und 1,26-1,19 [m., -CH₂-, β- Gruppe, cis/trans]
1,15-1,12 und 1,08-0,99 [m., -CH₂-, γ- Gruppe, cis/trans]

¹³C-NMR- Spektroskopie (C₆D₆, TMS, 50.3 MHz):

δ [ppm] = 52,49 und 51,77 [s., -C_H2-, α- Gruppe, cis/trans]
26,53 und 26,06 [s., -C_H2-, β- Gruppe, cis/trans]
23,16 und 22,83 [s., -C_H2-, γ- Gruppe, cis/trans]

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆, 52 MHz):

δ [ppm] = jeweils 134,9 und 110,4 ppm (cis/trans)

Elementanalyse:

Aluminium	ber.: 11,29 %
	gef.: 11,60 %
Iod	ber.: 53,09 %
	gef.: 53,45 %
Kohlenstoff	ber.: 25,12 %
	gef.: 25,68 %
Wasserstoff	ber.: 4,64 %
	gef.: 4,28 %
Stickstoff	ber.: 5,86 %
	gef.: 4,82 %

IR- Messung [cm⁻¹]: 1894 cm⁻¹ (Al-H- Valenzschwingung)

7. Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerin für Bildung und Forschung(BMBF), “Nanopartikel- kleine Dinge, große Wirkung”, **2008**
- [2] J. L. H. Chau, Y.M. Lin, A. K. Li, W.-F.g Su, K.S. Chang, S.L.C. Hsu, T.L. Li, „Transparent high refractive index nanocomposite thin films”, *Materials Letters*, 61, **2007**, 2908–2910
- [3] T. Wang, P. V. Radovanovic, “Free Electron Concentration in Colloidal Indium Tin Oxide Nanocrystals Determined by Their Size and Structure”, *J. Phys. Chem. C.*, 115, **2011**, 406–413
- [4] M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, *Nat. Mater.* 4, 6, **2005**, 455
- [5] L. Tong, L. Hu, J. Zhang, J. Qiu, Q. Yang, J. Lou, Y. Shen, J. He, Z. Ye, *Opt. Express* 14, 1, **2006**, 82
- [6] G. S. Snider, R. S. Williams, *Nanotechnology*, 18, 3, **2007**, 035204
- [7] W. Wang, F. Jia, J. Zhu, J. Zhang, *Thermoelectrics*, 682, **2003**, 17
- [8] Q. Li, S. M. Koo, M. D. Edelstein, J. S. Suehle, C. A. Richter, *Nanotechnology* 18, **2007**, 315202
- [9] S. Liang, R. Islam, D. J. Smith, P. A. Bennett, J. R. O'Brien, B. Taylor, *Appl. Phys. Lett.*, 88, **2006**, 113111
- [10] J. Pipper et al, Clockwork PCR Including Sample Preparation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, **2008**, 3900–3904
- [11] J. M. Perez, F.J. Simeone, Y. Saeki, L. Josephson, R. Weissleder, „Viral- Induced Self-Assembly of Magnetic Nanoparticles Allow the Detection of Viral Particles in Biological Media”, *J.Am.Chem.Soc.*, 125, **2003**, 10192-10193
- [12] J. M. Perez, L. Josephson, R. Weissleder, „ Use of magnetic nanopartikles as nanosensors to Probe for molecular interactions”, *ChemBioChem*, 5, **2004**, 261-264
- [13] J. C. Gannon et al., „Intracellular gold nanoparticles enhance non-invasive radiofrequency thermal destruction of human gastrointestinal cancer cells”, *Journal of Nanobiotechnology*, **2008**, 6:2
- [14] B. Roszek, W. H. de Jong, R.E. Geertsma, “Nanotechnology in medical applications: state-of-the-art in materials and devices”, RIVM report 265001001, **2005**

- [15] P. Wust, et al., “Hyperthermia in combined treatment of cancer. *Lancet Oncol* 202, **2002**, 3 (8), , 487–497
- [16] K. Maier-Hauff et al., “Intracranial thermotherapy using magnetic nanoparticles combined with external beam radiotherapy: Results of a feasibility study on patients with glioblastoma multiforme”, *J Neurooncol*, **2007**, 81, 53–60
- [17] A. Jordan et al, “Nanoparticles for thermotherapy”, Kumar CSSR, editor. *Nanomaterials for cancer therapy*, Weinheim, 206, **2006**, 242–258
- [18] A. Jordan et al., “Magnetic nanoparticles for intracranial thermotherapy”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7 (12), **2007**, 4604–4606
- [19] M. Johannsen et al., “Thermal therapy of prostate cancer using magnetic nanoparticles”, *Actas Urol Esp.*, 31(6), **2007**, 660–667
- [20] A. Jordan et al., “Effects of magnetic fluid hyperthermia (MFH) on C3H mammary carcinoma in vivo”, *Int J Hyperther* 13, **1997**, 587–605
- [21] A. Jordan et al., “Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro”, *J Magn Magn Mater* 194, **1999**, 185–196
- [22] Comparative Challenge of Nanomaterials, A Stakeholder Dialogue Project, „Vergleichende Nutzen-Risiko-Analysen von abbaubaren und nicht abbaubaren Nano-Delivery-Systemen sowie konventionellen Mikro-Delivery-Systemen in pharmazeutischen und kosmetischen Anwendungen“, **2007**, Stiftung Risiko-Dialog, St. Gallen
- [23] P. D. Marcato, N. Durán, “New Aspects on Nanopharmaceutical Delivery Systems”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, **2008**, 1–14
- [24] P. Hoet et al., “Nanoparticle – known and unknown health risks”, *Journal of Nanobiotechnology*, 2 (1), **2004**, 12–27
- [25] S. Bisht, et al., “Polymeric nanoparticle-encapsulated curcumin (»nanocurcumin«): a novel strategy for human cancer therapy”, *Journal of Nanobiotechnology*, **2007**, 5:3
- [26] E. K.-H. Chow, et al., “Copolymeric Nanofilm Platform for Controlled and Localized Therapeutic Delivery”, *ACS Nano*, 2 (1), **2008**, 33–40
- [27] L. Greenemeier, “Scientists Set Sights on an Implantable Prosthetic for the Blind“, *Scientific American. Technology*, March 19, **2008**

- [28] Y. W. Fan, F. Z. Cui, S. P. Hou, Q. Y. Xu, L. N. Chen, I. S. Lee, "Culture of neural cells on silicon wafers with nano-scale surface topograph", *Journal of Neuroscience Methods*, 120, **2002**, 17-23
- [29] G. A. Silva, „Neuroscience nanotechnology: progress, opportunities and challenges”, *NEUROSCIENCE*, Nature Publishing Group, 7, **2006**, 65-74
- [30] T. J. Webster, R. W. Siegel, R. Bizios, „Osteoblast adhesion on nanophase ceramics“, *Biomaterials*, 20, **1999**, 1221-1227
- [31] H. Liu, T. J. Webster, "Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools", *Biomaterials*, 28, **2007**, 354–369
- [32] E. Palin, H. Liu, T. J. Webster, "Mimicking the nanofeatures of bone increases bone-forming cell adhesion and proliferation", *Nanotechnology*, 16, **2005**, 1828–1835
- [33] S. Choudhary, M. Berhe, K. M. Haberstroh, T. J. Webster, "Increased endothelial and vascular smooth muscle cell adhesion on nanostructured titanium and CoCrMo", *International Journal of Nanomedicine*, 1(1), **2006**, 41–49
- [34] De Aza, P.N. ; De Aza, A.H. ; De Aza, S.: Crystalline Bioceramic Materials. In: *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44 (**2005**), Nr. 3, S. 135–145
- [35] A. Naji, M. F. Harmand, "Cytocompatibility of two coating materials, amorphous alumina and silicone carbide, using human differentiated cell cultures", *Biomater.*, 12, **1991**, 690–694
- [36] M. Veith, C. Petersen, O.C. Cenk, W. Metzger, M. Oberringer, T. Pohlemann, M. Müller, „Chemical vapor deposition of aluminium based micro- und nanostructured surfaces for biological application", *Material Lett.*, 62 (23), **2008**, 3842-3845
- [37] S. Faber, „Herstellung von Metall-Metallalkoxid-Kompositen über Metal Organic Chemical Vapor Deposition unter Verwendung neuartigen Precursoren“, Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Dissertation, **1996**
- [38] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.*, 129, **1996**, 38
- [39] W. Hallwachs, A. Schafarik, *Liebigs Ann. Chem.*, 109, **1859**, 206-209
- [40] K. Ziegler, *Angew.Chem.*, **1956**, 68, 721
- [41] K. Ziegler, H. C. Gellert, H. Murtin, K. Nugel, J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.*, 91, **1958**, 589,
- [42] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 18, **1980**, 99

- [43] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **4**, **1983**, 417
- [44] W. Kaminsky, K. Kiipler, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, „Polymerisation von Propen und Buten mit einem chiralen Zirconocen und Methylaluminoxan als Cokatalysator“, *Angew. Chem.*, **97**, **1985**, 507-508
- [45] K. Hummel, W. Ast, *Makromolekulare Chemie*, „Reaktion an Ziegler Natta-Katalysatoren. Metathese-Abbau von Polybutadien mit 4-Octen“, **166**, **1973**, 39-44
- [46] F. Asinger, B. Fell, F. Theissen, „Die Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an die stellungs- und konfigurationsisomeren n-Undecene“, *Chem. Ber.*, **100**, **1967**, 837-942
- [47] W. Kaminsky, „Stereoselektive Polymerisation von Olefinen mit homogenen, chiralen Ziegler-Natta-Katalysatoren“, *Angew. Makromol. Chem.*, **145/146**, **1986**, 149-160
- [48] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, **1980**, 396
- [49] W. Kaminsky, H. Lüker, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, **1984**, 225
- [50] G. A. Olah, „Friedel-Crafts and Related Reactions“, Wiley, Interscience, New York, **1963-1964**, Bd. 1-2
- [51] C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Chem. Soc.*, **32**, **1877**, 725
- [52] C.C. Pice, *Org. React.*, **3**, **1946**, 1-82
- [53] R. Raylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, New York, **1990**, 187-203
- [54] J. K. Groves, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, **1972**, 73
- [55] H.-J. Knölker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, **1999**, 2583
- [56] U. Bierman, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, **1999**, 3675
- [57] M.-C. P. Yeh et al., *J. Organometal. Chem.*, **599**, **2000**, 128
- [58] C.-L. Kao et al., *Tetrahedron Letters*, **41**, **2000**, 2207
- [59] J. Gosselck, *Angewandte Chemie*, **77(3)**, **1965**, 145
- [60] C. O. Kangani, B. W. Day, „Mild, Efficient Friedel-Crafts Acylations from Carboxylic Acids Using Cyanuric Chloride and AlCl₃“, *Org. Lett.*, **10**, **2008**, 2645-2648
- [61] A. Ianni, S. R. Waldvogel, „Reliable and Versatile Synthesis of 2-Aryl-Substituted Cinnamic Acid Esters“, *Synthesis*, **2006**, 2103-2112

- [62] Y. Xu, M. McLaughlin, C. Chen, R. A. Reamer, P. G. Dormer, I. W. Davies, "A General Method for the Synthesis of 3,5-Diarylcyclopentenones via Friedel-Crafts Acylation of Vinyl Chlorides", *J. Org. Chem.*, 74, **2009**, 5100-5103
- [63] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, F. Nowrouzi, "Aluminum dodecatungstophosphate (AIPW₁₂O₄₀) as a non-hygroscopic Lewis acid catalyst for the efficient Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds under solvent-less conditions", *Tetrahedron*, 60, **2004**, 10843-10850
- [64] K. Fries, *G. Fink, Ber.*, 41, **1908**, 4271
- [65] K. Fries, W. Pfaffendorf, *ibid.*, 43, **1910**, 212
- [66] H. G. Blanc, *Compt. Rend.*, 144, **1907**, 1356
- [67] K. Schwetlick, *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, WILEY-VCH Verlag
- [68] V. Tishchenko, *J. Russ. Phys.Chem.Soc.*, 38, **1906**, 355, 482, 540, 547; *Chem. Zentr.* **1906** II, 1309, 1552, 1555, 1556
- [69] T. Ooi, T. Miura, Y. Itagaki, H. Ichikawa, K. Maruoka, *Synthesis*, **2002**, 279-291
- [70] J. Yin, M. A. Huffman, K. M. Conrad, J. D. Armstrong, "Highly Diastereoselective Catalytic Meerwein-Ponndorf-Verley Reductions", *J. Org. Chem.*, 71, **2006**, 840-843
- [71] R. Mello, J. Martínze-Ferrer, G. Asensio, M. E. González, "Oppenauer Oxidation of Secondary Alcohols with 1,1,1-Trifluoroacetone as Hydride Acceptor", *J. Org. Chem.*, 72, **2007**, 9376-9378
- [72] H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 39, **1925**, 221-238.
- [73] W. Ponndorf, *Angew. Chem.*, 39, **1926**, 138-146.
- [74] M. Verley, *Bull. Soc. Chim. France*, 37, **1925**, 871-874
- [75] E. J. Campbell, H. Zhou, T. Nguyen, "The Asymmetric Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verley Reduction of Prochiral Ketones with iPrOH Catalyzed by Al Catalysts", *Angew. Chem.*, 114, **2002**, 1062-1064
- [76] D. Hänssgen, T. Eicher, "Chemie für Pharmazeuten und Naturwissenschaftler", 2.Auflage, **1997**
- [77] R. S. Porto, M. L. A. A. Vasconcellos, E. Ventura, F. Coelho, *Synthesis*, **2005**, 2297-2306
- [78] F. Gao, A. H. Hoveyda, "Reliable, operationally simple, catalytic α -selective hydroalumination reactions proceed in the presence of diisobutylaluminum

- hydride and (Ni(dppp)Cl₂), and, unlike uncatalyzed transformations, generate little or no alkynylaluminum byproducts. The derived α -vinyl halides and boronates can be synthesized through direct treatment with the appropriate electrophiles”, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, **2010**, 10961-10963
- [79] S. Nagahama, Y. Sugimoto, T. Kozaki, T. Mukai, “Recent progress of AlInGaN laser diodes”, *Proc. of SPIE*, 5738, **2005**, 57-62
- [80] S. Nakamura et al, “InGaN/GaN/AlGaN-Based Laser Diodes Grown on GaN Substrates with a Fundamental Transverse Mode”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, 37, 1020-1022
- [81] K. Sugai, *J. Vac. Sci. Tech.*, 13(5), **1995**, 2115
- [82] D. C. Bradley, *Polyhedron*, 13(8), 1994, 1111
- [83] M. Veith, K. Andres, S. Faber, J. Blin, M. Zimmer, Y. Wolf, H. Schnöckel, R. Köppe, R. Masi, S. Hüfner, “The metastable, glasslike solid-state phase of HAIO and its transformation to Al/Al₂O₃ using a CO₂ laser”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2003**, 4387-4393
- [84] M. Veith, Single-Source-Precursor CVD: Alkoxy and Siloxy Aluminum Hydrides, *Organometallic Chemistry* 9, **2005**, 81-100
- [85] N. Köhler, “Herstellung und Untersuchung halogenhaltiger Aluminiumalkoxiden”, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2007**
- [86] E. A. Sow, “Importance of CVD-process parameters for the synthesis of novel Al/Al₂O₃ and Ga/Ga₂O₃ composite nanostructures“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2008**
- [87] A.F. Hollemann, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, Auflage 91-100, **1985**
- [88] C. Elschenbroich, *Organometall-Chemie*, 5. Auflage, **2005**
- [89] T. Onishi, T. Shimanouchi, “Normal vibrations of dimers of aluminum trichloride, trimethyl aluminum and dimethyl aluminum chloride”, *Spectrochimica Acta*, 20, Issue 3, **1964**, 325-338
- [90] G. Bähr, G. E. Müller, *Chem. Ber.*, 88, **1955**, 251 bzw. 1765
- [91] L. I. Zakharkin, L. A. Savina, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk* **1959**, 444-449
- [92] L. I. Zakharkin, L. A. Savina, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk* **1960**, 1039-1043

- [93] H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, B. Heymer, S. Nickel, T. D. Seuß, S. Wernik, J. Demtschuk, F. Girgsdies, R. Weimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, **2000**, 2081-2095
- [94] I. B. Gorell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 189
- [95] J. Campbell, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, **36**, **1997**, 4094
- [96] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, *Organische Chemie (Chemie-Basiswissen II)*, 5. Auflage, **2002**
- [97] E. Wiberg, M. Schmidt, „Zur Kenntnis beständiger ätherischer Aluminiumwasserstofflösungen“, *Z. Naturforschung*, **6b**, **1951**, 333-334
- [98] E. Wiberg, M. Schmidt, „Zur Kenntnis Von Jodderivaten des Aluminiumwasserstoffs“, *Z. Naturforschung*, **6b**, **1951**, 458-459
- [99] E. Wiberg, M. Schmidt, „Zur Kenntnis Von Bromderivaten des Aluminiumwasserstoffs“, *Z. Naturforschung*, **6b**, **1951**, 459-460
- [100] E. Wiberg, M. Schmidt, „Zur Kenntnis Von Chlorderivaten des Aluminiumwasserstoffs“, *Z. Naturforschung*, **6b**, **1951**, 460-461
- [101] E. Wiberg, A. Jahn, „Über die hydrierende Wirkung ätherischer Lösungen“, *Z. Naturforschung*, **7b**, **1952**, 580-581
- [102] N. N. Greenwood, B. S. Thomas, „Investigation of the Properties and Thermochemistry of Some Complexes of Aluminium Hydride with Tertiary Amines and Diamines“, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 814-817
- [103] E. Wiberg, E. Amberger, „in Hydrides of the Elements of Main Groups I-IV“, Ch.5 Elsevier, London, **1971**
- [104] E. Wiberg, E. Amberger, „in Hydrides of the Elements of Main Groups I-IV“, Ch.6 Elsevier, London, **1971**
- [105] F. R. Benett, F. M. Elms, M. G. Gardiener, C. L. Raston, R. L. Robinson, *Inorg.Chem.*, **321**, **1993**, 3482
- [106] J. L. Atwood, F. R. Benett, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, R. L. Robinson, *J. Chem. Soc., Chem.Comm.*, **1992**, 541
- [107] F. R. Benett, F. M. Elms, M. G. Gardiener, C. L. Raston, R. L. Robinson, *Inorg.Chem.*, **11**, **1992**, 1457
- [108] J. L. Atwood, K. W. Butz, M. G. Gardiener, C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, R. L. Robinson, *Inorg. Chem.*, **32(16)**, **1993**, 3482
- [109] G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, **17**, **1964**, 1573

- [110] E. B. Lobovskii, K. N. Semenenko, Zh. Strukt. Khim., 16, **1975**, 150
- [111] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, R. L. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 113(21), **1991**, 8183
- [112] P. C. Andrews, M. G. Gardiene, C. L. Raston, V. A. Tolhirst, Inorg.ChimActa, 259, **1997**, 249
- [113] C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, R. L. Robinson, Polyhedron, 12(15), **1993**, 1829
- [114] B. J. Duke, C. Liang, H.F. Schaefer, J. Am. Soc., 113, **1991**, 2884
- [115] C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, J. Chem. Cryst., 28, **1993**, 649
- [116] C. W. Heitsch, C. E. Nordmann, R. W. Parry, Inorg. Chem., 2(3), **1962**, 508
- [117] I. Krossing, H. Nöth, H.Schwenk-Kircher, „Tetramethylpiperidine–Alane Adducts $\text{tmpH}\cdot\text{AlX}_3$ (X= Cl, Br, I) and $\text{tmpH}\cdot\text{AlH}_2\text{Cl}$: Synthesis, Solution Behavior, and X-ray Crystal Structures“, Eur. J. Inorg. Chem., **1998**, 1925-1930
- [118] J. Cameron, J. Peter, The molecular structure of $[\text{AlH}_2\text{Cl}(\text{Quinuclidine})_2]$ ”, Main Group Metal Chemistry, 24(4), **2001**, 249-250
- [119] P.C. Andrews, C.L. Raston, B.W. Skelton and A.H. White., “Self Assembling Polymeric Mixed Donor (O/N) N-Ethyl Morpholine Adducts of Alane (AlH_3)”, J. Chem. Soc. Chem. Comm, **1997**, 245
- [120] A. Ahmed, W. Schwarz, H. Heinz, „Dibrom(dimethylamino)alan und Diiod(dimethylamino)alanDarstellung und Kristallstruktur“, Z. Naturforsch., 33b, **1978**, 43-46
- [121] S. Szumacher, A. R. Kunicki, I. Madura, J. Zachara, J. Organomet. Chem., 682, **2003**, 196
- [122] A. I. Yanovsky, V. A. Kozunov, N. Ya. Turova, N. G. Furmanova, Y. T. Struchkov, Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ.) 244, **1999**, 119
- [123] Z. Moravec, R. Sluka, M. Necas, V. Jancik, J. Pinkas, Inorg.Chem., 48, **2009**, 8106
- [124]. M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, Angew. Chem., 36, **1997**, 117
- [125] M. Veith,; M. Jarczyk, V. Huch, Angew. Chem., 109, **1997**, 140
- [126] N. Turro, J. Acc. Chem. Res., 33, **2000**, 637
- [127] F. Schüth, W. Schmidt, Adv. Eng. Mater., 4, **2002**, 269
- [128] P. M. Budd, S. M. Makhseed, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, N. B. McKeown, materials today, **2004**, 40

- [129] J. V. Smith, Chem. Rev., 88, **1988**, 149
- [130] V. Ramamurthy, J. V. Caspar, D. R. Corbin, D. F. Eaton, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry 50, **1989**, 157.
- [131] G. Ihlein, B. Junges, U. Junges, F. Laeri, F. Schüth, U. Vietze, Appl. Organometal. Chem., 12, **1998**, 305
- [132] M. Veith, F. Sahin, A. Rammo, V. Huch, Comptes rendus chimie, 12, **2009**, 1181
- [133] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements, 124, **1997**, 213
- [134] M. Veith, A. Rammo, M. Jarczyk, V. Huch, Monatshefte für Chemie, 130, **1999**, 15
- [135] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, Angew. Chem., 37, **1998**, 105
- [136] D. Kolano, „Supramolekulare Aspekte eines Alumopolysiloxans $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ mit organischen Basen“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2011**
- [137] M. Veith, D. Kolano, V. Huch, J. P. Sutter, „Reaktionen des Alumopolysiloxans $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4$ mit 4,4'-Bipyridin und Azobipyridinen“, Z. Anorg. Allg. Chem., **2011**, 637
- [138] M. Veith, Adv. Organomet. Chem., 54, **2006**, 49
- [139] M. Veith, H. Hreleva, J. Biegler, V. Huch, A. Rammo, „Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements“, 179, **2004**, 651
- [140] H. Hreleva-Caparrotti, „Ein Alumopolysiloxan mit $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Kern und sein Verhalten gegenüber Diaminen und Metallorganen“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2006**
- [141] H. Smail, „Reactivity of Alumosiloxanes for the Synthesis of new Metal Derivatives“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2008**
- [142] M. Veith, H. Smail, V. Huch, Z. Anorg. Allgem. Chem., 634, **2008**, 2867
- [143] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, , Angew. Chem., 110, **1998**, 109
- [144] M. Veith, H. Hreleva, M. Gasthauer, A. Rammo, V. Huch, Z. Anorg. Allgem. Chem., 632, **2006**, 985
- [145] M. Veith, H. Hreleva-Caparrotti, V. Huch, J. Organomet.Chem., 692, **2007**, 2784

- [146] M. Veith, D. Kolano, T. Kirs, V. Huch, "Condensation reaction through base assistance within $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})_4]$ ", *Journal of Organometallic Chemistry*, 695, **2010**, 1074–1079
- [147] M. Veith, A. Rammo, V. Huch, J. Biegler, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 633, **2007**, 246
- [148] M. Veith, S. Faber, R. Hempelmann, S. Janssen, J. Prewo, H. Eckerlebe, Synthesis and microstructure of nanostructured Al/Al₂O₃(H)- composite, *J. Mat. Sci.*, 31, **1996**, 2009-2017
- [149] M. Veith, S. Faber, H. Wolfgang, V. Huch, "(*tert*-Butoxy)-aluminium- and gallium Hydrides", *Chem. Ber.*, 129, **1996**, 381-384
- [150] Y. Wolf, „Neue Festkörperphasengemischte im ternären System Wasserstoff-Aluminium-Sauerstoff“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2005**
- [151] M. Veith, „Single Source Precursor CVD for nano-scaled ceramics and cermats“, in: *Materials Science Forum*, **2000**, 343-346, 531
- [152] T. Mole, „Organoaluminium compounds. XI Reaction of trialkylaluminiums with dialkylaluminium alkoxides“, *Ausr. J. Chem.*, 19(3), **1966**, 381-386
- [153] T. Mole, "Organoaluminium compounds. X Formation of dimethylaluminium alkoxides and phenoxides", *Australian Journal of Chemistry* 19 (3), **1966**, 373 - 379
- [154] H. Rogers, W. Allen, W.M. Cleaver, A.N. Tyler, A.R. Barron, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3179-3187
- [155] W. Koh, S-J Ku, Y. Kim; Chemical vapour deposition of Al₂O₃ films using highly volatile single sources, *Thin Solid Films*, 303, **1997**, 222-224
- [156] B. Armer, H. Schmidbaur, „Siloxanverbindungen des Aluminiumboranats“, *Chem. Ber.*, 101, **1968**
- [157] H. Schmidbaur, F. Schindler, *Chem. Ber.* 97, **1964**, 952; *Angew. Chem.* 75, **1963**, 1115
- [158] H. Schmidbaur, H. Hussek und F. Schindler, *Chem. Ber.* 97, **1964**, 255
- [159] C. Petersen, A. Lasagni, C. Holzapfel, C. Daniel, F. Mücklich, M. Veith „SEM/TEM Characterization of Periodical Novel Amorphous/Nanocrystalline Micro-composites Obtained by Laser Interference Structuring: The System HAIO-Al-Al₂O₃“ *Applied Surface Science*, 253, **2007**, 8022-8027
- [160] T. Kirs, „Synthese und Untersuchungen von Halogenalanen“, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2007**

- [161] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.*, 15, **1975**, 207
- [162] M. Veith, H. U. Wazir, T. Kirs, V. Huch, M. Zimmer, "Structural Aspects of Chlorine-Aluminium Alkoxides", *Z.Anorg. Allg. Chem.*, 637, 2011, 923–929
- [163] S. G. Alexander, M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, "Hydride-bromide exchange at an NHC-a new route to brominated alanes and gallanes", *Dalton Trans.*, 16, **2009**, 2885-3112
- [164] R. Benn, A. Rufinska, *Hochaufgelösende Metallkern-NMR-Spektroskopie von Organometallverbindungen*", *Angew. Chem.*, 98, **1986**, 851-857
- [165] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuh, A. Rufinska, *J. Organomet.Chem.*, 333, **1987**, 155-168
- [166] R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuh, E. Janssen, C. Krüger, *Ang. Chem.*, 22, **1983**, 779-780
- [167] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuh, A. Rufinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *J. of Organomet. Chem.*, 411, **1991**, 37-55
- [168] M. D. Healy, J. W. Ziller, A. Barron, "Sterically Crowded Aryloxide Compounds of Aluminium: Reactions with Main-Group Chlorides", *Organometallics*, 11, **1992**, 3041-3049
- [169] S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, „Synthesis and Structur of Sterically Crowded Aryloxide-substituted Aluminium Chloride“, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 177-180
- [170] M. D. Healy, M. R. Mason, P. W. Gravelle, S. G. Bott, A. Barron, "Sterically Crowded Aryloxide Compounds of Aluminium: Hydrides and Homoleptic Aryloxides", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 441-454
- [172] T. Gelbrich, U. Dümichen, J. Sieler, *Acta Crystal, C55*, **1999**, 1797-1798
- [173] T. Gelbrich, J. Sieler, U. Dümichen, *Z. Kristallogr. Accepted*, **1999**
- [174] D. C. Bradley, I. S. Harding, I. A. Maia, M. Motevalli, "Synthesis and crystal structure of dimeric dialkylaluminium μ -dialkylamido compounds", *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **1997**, 2969-2979
- [175] K. Ouzounis, H. Riffel, H. Hess, U. Kohler, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 504, **1983**, 67-76
- [176] F. J. Pillong, „Aminoalane und deren Einsatz in der Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)“, *Dissertation, Universität des Saarlandes*, **1999**
- [177] R.A. Kovar, E. C. Ashby, *Inorg. Chem.*, 10, **1979**, 893-899

- [178] A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, „Dimeres Dichlor(dimethylamino)alan“, *Acta Cryst.*, B33, **1977**, 3574-3676
- [179] T. Y. Her, C. C. Chang, J. O. Tsai, Y. Y. Lai, “Syntheses and Spektroskopische Studien von $X_4Al_2(\mu-NR_2)_2$ [$X = Br, CH_3, C_2H_5$; $R = C_2H_5, C_3H_7$]. X-Ray Crystal Structure of $Br_4Al_2(\mu-NEt_2)_2$ and $Et_4Al_2(\mu-N(C_3H_7)_2)_2$ ”, *Polyhydron*, 12, **1993**, 731-737
- [180] C. Y. Tang, A. J. Downs, T. M. Green, S. Parson, “Dimeric piperidino-alane and gallane: metal hydrides with a cyclic $M(\mu-N)_2M$ core ($M = Al$ or Ga)”, *Dalton Trans.*, **2003**, 540-543
- [181] M. Veith, J. Freres, V. Huch, M. Zimmer, “Synthesis and Characterization of Novel Siloxyalanes”, *Organometallics*, 25, **2006**, 1875-1880
- [182] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, 2nd Ed., ISBN: 0 815 51432 8
- [183] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, “Chem. Vap. Deposition”, 1, **1995**, 8–23
- [184] K. L. Choy, *Progr.in Mater.Sci*, 48, **2003**, 57–170
- [185] M. Veith, “Molecular precursors for (nano) materials- a one step strategy”, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2405-2412
- [186] U. Schubert, N. Hüsing, “Synthesis of Inorganic Materials”, Wiley-VCH Verlag
- [187] M. J. Hamde-Smith, T. T. Kodas, „Chem. Vapor Deposition of Metalls: Part 1. An overview of CVD processes“, *Chem. Vap. Dep.*, 1, **1995**, 8-23
- [188] T. Kodas, M.J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, Wiley-VCH, **1994**
- [189] M. Veith, N. Lecerf, S. Marthur, H. Shen, S. Hufner, *Chem. Mat.*, 11, **1999**, 3103
- [190] S. Marthur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, H.B. Gao, *J. Phys. IV*, 11, **2001**, 487
- [191] M. Veith, S. Marthur, N. Lecerf, K. Bartz, M. Heintz, V. Huch, *Chem. Mater.*, 12, **2000**, 271
- [192] C. Petersen, “ Mikro- und nanostrukturierte Schichten mittels Gasphasenabscheidung von $[H_2AlO^tBu]_2$ für den Einsatz in der Nanobiotechnologie“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2007**
- [193] C. Bubel, „Synthese eines neuartigen Precursorsystems und dessen Applikation zu Herstellung von Indium-Zinnoxid-Schichten“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2010**

- [194] M. Bender, „Synthese neuartiger Single-Source-Precursoren für die Abscheidung piezoelektrischer Bleizirkonattitanat(PZT)-Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD)“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2010**
- [195] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82, **2001-2002**
- [196] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnockel, „Aluminium(1)- und Gallium(1)-Verbindungen: Synthesen, Strukturen und Reaktionen“, Angew. Chem., 108, **1996**, 141 -161
- [197] R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl. Phys. Lett., 4, **1964**, 89–90
- [198] M.K. Sunkara, S. Sharma, R. Miranda, G. Lian, E.C. Dickey, Appl. Phys. Lett. 79, **2001**, 1546–1548
- [199] Y. Wu, P. Yang, J. Amer. Chem. Soc., 123, **2001**, 3165-3166
- [200] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, Adv.Mater., 13, **2001**, 113-116
- [201] C. O. Aktas, “Functional Applications of Al-Al₂O₃ Nanowires: Laser Assisted α -Al₂O₃ Synthesis and Fabrication of Micro-/Nanostructured Surfaces for Cell Compatibility Studies“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2009**
- [202] G. Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL86, Göttingen, **1990**
- [203] G. Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL97, Göttingen, **1990**
- [204] G. Sheldrick, Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL93, Göttingen, **1990**
- [205] K. Brandenburg, Diamond Version 3.1d, Crystal and Molecular Structure Visualization, Copyright Crystal Impact GbR, **1997-2006**
- [206] Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Merck, 3. Auflage
- [207] E. Gerdes, qualitative Anorganische Analyse, Verlag Vieweg, **1995**
- [208] F. Müller, K. Stöwe, Z. anorg. Allg. Chem., 629, **2003**, 1805-1811

10. ANHANG

10.1. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [H₂AlCl·2NMP] **1**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh2623. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl	0	1793(1)	2500	22(1)
Al	0	3549(1)	2500	13(1)
N(1)	1487(1)	3590(1)	3729(1)	13(1)
C(1)	1833(1)	4721(1)	3833(1)	17(1)
C(2)	2952(1)	4880(1)	4538(1)	23(1)
C(3)	3865(1)	4248(1)	3830(1)	25(1)
C(4)	3528(1)	3086(1)	3724(1)	22(1)
C(5)	2391(1)	2979(1)	3056(1)	17(1)
C(6)	1230(1)	3163(1)	5088(1)	18(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2623.

Cl-Al	2.2221(3)
Al-N(1)#1	2.1618(4)
Al-N(1)	2.1618(4)
N(1)-C(6)	1.4754(6)
N(1)-C(5)	1.4906(6)
N(1)-C(1)	1.4947(6)
C(1)-C(2)	1.5296(8)
C(2)-C(3)	1.5276(9)
C(3)-C(4)	1.5288(9)
C(4)-C(5)	1.5247(8)
N(1)#1-Al-N(1)	177.27(2)
N(1)#1-Al-Cl	91.36(1)
N(1)-Al-Cl	91.36(1)
C(6)-N(1)-C(5)	111.48(4)
C(6)-N(1)-C(1)	110.31(4)
C(5)-N(1)-C(1)	108.92(4)
C(6)-N(1)-Al	108.90(3)
C(5)-N(1)-Al	110.16(3)
C(1)-N(1)-Al	106.97(3)
N(1)-C(1)-C(2)	113.71(4)
C(3)-C(2)-C(1)	111.04(5)
C(2)-C(3)-C(4)	110.08(5)
C(5)-C(4)-C(3)	110.71(5)
N(1)-C(5)-C(4)	114.69(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh2623. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl	21(1)	13(1)	32(1)	0	-8(1)	0
Al	13(1)	13(1)	12(1)	0	1(1)	0
N(1)	13(1)	14(1)	12(1)	0(1)	1(1)	1(1)
C(1)	19(1)	15(1)	17(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	23(1)	22(1)	23(1)	-3(1)	-5(1)	-6(1)
C(3)	16(1)	32(1)	28(1)	-1(1)	-2(1)	-6(1)
C(4)	13(1)	27(1)	24(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C(5)	13(1)	19(1)	17(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
C(6)	18(1)	23(1)	14(1)	4(1)	1(1)	0(1)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2623.

	x	y	z	U(eq)
H(01)	628(8)	4110(7)	1338(9)	26(2)
H(1)	1872(8)	4992(7)	2902(10)	22(2)
H(2)	1242(8)	5093(8)	4316(10)	25(2)
H(3)	2915(8)	4679(7)	5451(10)	26(2)
H(4)	3146(9)	5623(8)	4494(11)	32(2)
H(5)	4570(10)	4304(8)	4296(11)	36(3)
H(6)	3971(9)	4541(8)	2903(11)	30(2)
H(7)	3541(8)	2753(8)	4628(11)	27(2)
H(8)	4068(9)	2668(7)	3169(10)	25(2)
H(9)	2420(8)	3259(7)	2120(9)	18(2)
H(10)	2152(8)	2217(7)	3022(11)	26(2)
H(11)	656(8)	3599(7)	5521(10)	27(2)
H(12)	1888(8)	3202(7)	5731(10)	23(2)
H(13)	977(8)	2454(7)	5003(9)	22(2)

10.2. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{AlBr} \cdot 2\text{NMP}]_2$

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2629. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br	0	1722(1)	2500	24(1)
Al	0	3531(1)	2500	16(1)
N(1)	1488(1)	3587(1)	3742(1)	17(1)
C(1)	2401(1)	3015(1)	3065(1)	20(1)
C(2)	3535(1)	3159(1)	3729(1)	27(1)
C(3)	3838(1)	4273(1)	3804(1)	30(1)
C(4)	2919(1)	4867(1)	4520(1)	28(1)
C(5)	1802(1)	4678(1)	3831(1)	22(1)
C(6)	1252(1)	3183(1)	5134(1)	24(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2629

Br-Al	2.3853(4)
Al-N(1)#1	2.1646(7)
Al-N(1)	2.1646(7)
N(1)-C(6)	1.481(1)
N(1)-C(1)	1.489(1)
N(1)-C(5)	1.491(1)
C(1)-C(2)	1.524(1)
C(2)-C(3)	1.515(2)
C(3)-C(4)	1.526(2)
C(4)-C(5)	1.526(1)
N(1)#1-Al-N(1)	176.10(4)
N(1)#1-Al-Br	91.95(2)
N(1)-Al-Br	91.95(2)
C(6)-N(1)-C(1)	111.35(7)
C(6)-N(1)-C(5)	110.06(7)
C(1)-N(1)-C(5)	109.06(7)
C(6)-N(1)-Al	109.73(5)
C(1)-N(1)-Al	110.50(5)
C(5)-N(1)-Al	106.01(5)
N(1)-C(1)-C(2)	114.46(8)
C(3)-C(2)-C(1)	110.99(9)

C(2)-C(3)-C(4)	110.12(8)
C(5)-C(4)-C(3)	110.99(8)
N(1)-C(5)-C(4)	114.02(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2629. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br	24(1)	15(1)	32(1)	0	-6(1)	0
Al	16(1)	16(1)	15(1)	0	1(1)	0
N(1)	18(1)	17(1)	15(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(1)	18(1)	21(1)	23(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(2)	17(1)	33(1)	29(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
C(3)	21(1)	38(1)	31(1)	-1(1)	-2(1)	-8(1)
C(4)	30(1)	26(1)	28(1)	-5(1)	-4(1)	-8(1)
C(5)	25(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(6)	24(1)	30(1)	17(1)	4(1)	0(1)	-2(1)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2629.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	651(10)	4055(10)	1284(12)	32(3)
H(2)	2403(11)	3265(10)	2110(14)	21(3)
H(3)	2197(9)	2312(10)	3068(13)	21(3)
H(4)	4084(11)	2770(10)	3181(15)	34(3)
H(5)	3548(11)	2872(12)	4620(14)	35(4)
H(6)	4539(12)	4352(10)	4280(13)	34(3)
H(7)	3946(11)	4536(11)	2859(14)	31(3)
H(8)	3088(11)	5569(12)	4464(13)	31(3)
H(9)	2896(11)	4680(10)	5491(13)	27(3)
H(10)	1831(10)	4923(10)	2884(13)	22(3)
H(11)	1206(9)	5044(10)	4305(13)	26(3)
H(12)	1876(11)	3254(10)	5760(14)	29(3)
H(13)	687(10)	3582(10)	5541(13)	28(3)
H(14)	1029(11)	2494(10)	5041(13)	28(3)

10.3. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{AlI} \cdot 2\text{NMP}] \underline{\underline{3}}$

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2642. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	9233(1)	2789(1)	-615(1)	34(1)
I(2)	5725(1)	1090(1)	6135(1)	34(1)
I(3)	438(1)	613(1)	10926(1)	27(1)
Al(1)	7371(1)	2492(1)	221(1)	24(1)
Al(2)	7426(1)	783(1)	5141(1)	21(1)
Al(3)	2490(1)	884(1)	10305(1)	20(1)
N(1)	7373(2)	2961(1)	1314(1)	26(1)
N(2)	7195(2)	1981(1)	-750(1)	23(1)
N(3)	7401(2)	1258(1)	4071(1)	23(1)
N(4)	7634(2)	253(1)	6035(1)	21(1)
N(5)	2514(2)	1418(1)	11174(1)	20(1)
N(6)	2707(2)	382(1)	9357(1)	21(1)
C(1)	6353(2)	2841(1)	1903(2)	35(1)
C(2)	6051(3)	3143(1)	2671(2)	42(1)

C(3)	5707(3)	3535(1)	2168(2)	42(1)
C(4)	6740(3)	3665(1)	1574(2)	39(1)
C(5)	7048(2)	3348(1)	838(2)	31(1)
C(6)	8597(2)	2978(1)	1970(2)	37(1)
C(7)	8333(2)	1727(1)	-576(2)	28(1)
C(8)	8172(2)	1324(1)	-1059(2)	34(1)
C(9)	7071(3)	1110(1)	-697(2)	39(1)
C(10)	5884(2)	1360(1)	-882(2)	36(1)
C(11)	6110(2)	1766(1)	-423(2)	28(1)
C(12)	6908(2)	2092(1)	-1821(2)	32(1)
C(13)	7848(2)	1635(1)	4556(2)	29(1)
C(14)	8163(2)	1951(1)	3831(2)	36(1)
C(15)	9106(2)	1805(1)	3167(2)	38(1)
C(16)	8620(3)	1428(1)	2641(2)	37(1)
C(17)	8324(2)	1125(1)	3403(2)	30(1)
C(18)	6136(2)	1302(1)	3488(2)	31(1)
C(19)	6433(2)	25(1)	5916(2)	26(1)
C(20)	6562(2)	-397(1)	6277(2)	33(1)
C(21)	7520(3)	-612(1)	5741(2)	36(1)
C(22)	8771(2)	-396(1)	5908(2)	33(1)
C(23)	8607(2)	30(1)	5571(2)	25(1)
C(24)	8086(2)	335(1)	7104(2)	32(1)
C(25)	1363(2)	1659(1)	10888(2)	24(1)
C(26)	1450(2)	2075(1)	11301(2)	34(1)
C(27)	2572(3)	2285(1)	10960(2)	43(1)
C(28)	3765(3)	2053(1)	11281(2)	42(1)
C(29)	3626(2)	1633(1)	10892(2)	30(1)
C(30)	2689(2)	1332(1)	12261(2)	29(1)
C(31)	1662(2)	356(1)	8508(2)	26(1)
C(32)	1935(2)	79(1)	7673(2)	34(1)
C(33)	3160(2)	190(1)	7283(2)	38(1)
C(34)	4231(2)	196(1)	8145(2)	34(1)
C(35)	3913(2)	471(1)	8967(2)	27(1)
C(36)	2825(2)	13(1)	9943(2)	31(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2642.

I(1)-Al(1)	2.6279(6)
I(2)-Al(2)	2.6257(6)
I(3)-Al(3)	2.6274(6)
Al(1)-N(2)	2.177(2)
Al(1)-N(1)	2.177(2)
Al(2)-N(3)	2.171(2)
Al(2)-N(4)	2.171(2)
Al(3)-N(5)	2.169(2)
Al(3)-N(6)	2.172(2)
N(1)-C(6)	1.481(3)
N(1)-C(1)	1.493(3)
N(1)-C(5)	1.494(3)
N(2)-C(12)	1.483(3)
N(2)-C(7)	1.490(3)
N(2)-C(11)	1.492(2)
N(3)-C(18)	1.480(3)
N(3)-C(13)	1.494(3)
N(3)-C(17)	1.496(3)
N(4)-C(24)	1.482(3)
N(4)-C(19)	1.495(3)
N(4)-C(23)	1.496(2)
N(5)-C(30)	1.482(3)
N(5)-C(25)	1.491(3)
N(5)-C(29)	1.493(2)
N(6)-C(36)	1.485(3)
N(6)-C(31)	1.492(3)
N(6)-C(35)	1.493(3)
C(1)-C(2)	1.528(3)
C(2)-C(3)	1.524(4)
C(3)-C(4)	1.520(4)

C(4)-C(5)	1.533(3)
C(7)-C(8)	1.523(3)
C(8)-C(9)	1.526(3)
C(9)-C(10)	1.527(4)
C(10)-C(11)	1.527(3)
C(13)-C(14)	1.528(3)
C(14)-C(15)	1.522(3)
C(15)-C(16)	1.529(3)
C(16)-C(17)	1.523(3)
C(19)-C(20)	1.524(3)
C(20)-C(21)	1.523(3)
C(21)-C(22)	1.521(4)
C(22)-C(23)	1.530(3)
C(25)-C(26)	1.525(3)
C(26)-C(27)	1.525(3)
C(27)-C(28)	1.518(4)
C(28)-C(29)	1.530(3)
C(31)-C(32)	1.530(3)
C(32)-C(33)	1.528(4)
C(33)-C(34)	1.519(3)
C(34)-C(35)	1.526(3)

N(2)-Al(1)-N(1)	172.10(7)
N(2)-Al(1)-I(1)	93.52(5)
N(1)-Al(1)-I(1)	94.24(5)
N(3)-Al(2)-N(4)	169.99(7)
N(3)-Al(2)-I(2)	95.33(5)
N(4)-Al(2)-I(2)	94.44(5)
N(5)-Al(3)-N(6)	171.76(7)
N(5)-Al(3)-I(3)	94.22(5)
N(6)-Al(3)-I(3)	94.02(5)
C(6)-N(1)-C(1)	110.3(2)
C(6)-N(1)-C(5)	110.9(2)
C(1)-N(1)-C(5)	109.1(2)
C(6)-N(1)-Al(1)	110.6(1)
C(1)-N(1)-Al(1)	103.0(1)
C(5)-N(1)-Al(1)	112.7(1)
C(12)-N(2)-C(7)	111.1(2)
C(12)-N(2)-C(11)	110.3(2)
C(7)-N(2)-C(11)	108.8(2)
C(12)-N(2)-Al(1)	111.6(1)
C(7)-N(2)-Al(1)	111.8(1)
C(11)-N(2)-Al(1)	103.0(1)
C(18)-N(3)-C(13)	111.2(2)
C(18)-N(3)-C(17)	110.2(2)
C(13)-N(3)-C(17)	109.1(2)
C(18)-N(3)-Al(2)	110.9(1)
C(13)-N(3)-Al(2)	112.3(1)
C(17)-N(3)-Al(2)	102.9(1)
C(24)-N(4)-C(19)	111.5(2)
C(24)-N(4)-C(23)	110.3(2)
C(19)-N(4)-C(23)	109.3(2)
C(24)-N(4)-Al(2)	112.2(1)
C(19)-N(4)-Al(2)	110.7(1)
C(23)-N(4)-Al(2)	102.6(1)
C(30)-N(5)-C(25)	110.8(2)
C(30)-N(5)-C(29)	110.6(2)
C(25)-N(5)-C(29)	108.9(2)
C(30)-N(5)-Al(3)	110.9(1)
C(25)-N(5)-Al(3)	112.2(1)
C(29)-N(5)-Al(3)	103.2(1)
C(36)-N(6)-C(31)	111.1(2)
C(36)-N(6)-C(35)	110.2(2)
C(31)-N(6)-C(35)	109.8(2)
C(36)-N(6)-Al(3)	111.6(1)
C(31)-N(6)-Al(3)	111.6(1)
C(35)-N(6)-Al(3)	102.3(1)
N(1)-C(1)-C(2)	114.4(2)
C(3)-C(2)-C(1)	110.8(2)

C(4)-C(3)-C(2)	109.9(2)
C(3)-C(4)-C(5)	111.8(2)
N(1)-C(5)-C(4)	114.0(2)
N(2)-C(7)-C(8)	114.6(2)
C(7)-C(8)-C(9)	110.2(2)
C(8)-C(9)-C(10)	110.0(2)
C(9)-C(10)-C(11)	111.2(2)
N(2)-C(11)-C(10)	114.5(2)
N(3)-C(13)-C(14)	114.6(2)
C(15)-C(14)-C(13)	111.5(2)
C(14)-C(15)-C(16)	109.7(2)
C(17)-C(16)-C(15)	110.5(2)
N(3)-C(17)-C(16)	114.5(2)
N(4)-C(19)-C(20)	114.8(2)
C(21)-C(20)-C(19)	110.1(2)
C(22)-C(21)-C(20)	109.5(2)
C(21)-C(22)-C(23)	110.8(2)
N(4)-C(23)-C(22)	114.8(2)
N(5)-C(25)-C(26)	114.5(2)
C(25)-C(26)-C(27)	109.9(2)
C(28)-C(27)-C(26)	109.7(2)
C(27)-C(28)-C(29)	110.7(2)
N(5)-C(29)-C(28)	114.8(2)
N(6)-C(31)-C(32)	113.7(2)
C(33)-C(32)-C(31)	111.1(2)
C(34)-C(33)-C(32)	109.7(2)
C(33)-C(34)-C(35)	110.2(2)
N(6)-C(35)-C(34)	114.8(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2642. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	34(1)	32(1)	38(1)	7(1)	8(1)	-13(1)
I(2)	39(1)	34(1)	32(1)	-1(1)	14(1)	14(1)
I(3)	26(1)	25(1)	32(1)	0(1)	8(1)	-7(1)
Al(1)	23(1)	22(1)	25(1)	3(1)	0(1)	-5(1)
Al(2)	21(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
Al(3)	20(1)	19(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
N(1)	28(1)	22(1)	27(1)	2(1)	0(1)	-8(1)
N(2)	19(1)	24(1)	25(1)	3(1)	3(1)	-4(1)
N(3)	24(1)	20(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	6(1)
N(4)	20(1)	25(1)	18(1)	0(1)	3(1)	3(1)
N(5)	20(1)	22(1)	19(1)	0(1)	3(1)	-4(1)
N(6)	21(1)	20(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(1)	42(1)	31(1)	32(1)	-2(1)	10(1)	-14(1)
C(2)	56(2)	38(1)	34(1)	-8(1)	16(1)	-13(1)
C(3)	44(1)	41(1)	42(1)	-13(1)	5(1)	-2(1)
C(4)	49(2)	26(1)	41(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(5)	37(1)	23(1)	32(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
C(6)	37(1)	33(1)	36(1)	-2(1)	-10(1)	-6(1)
C(7)	23(1)	30(1)	31(1)	5(1)	4(1)	0(1)
C(8)	35(1)	32(1)	37(1)	1(1)	9(1)	5(1)
C(9)	54(2)	25(1)	41(1)	-4(1)	17(1)	-6(1)
C(10)	36(1)	32(1)	43(1)	-14(1)	16(1)	-14(1)
C(11)	25(1)	27(1)	35(1)	-7(1)	10(1)	-9(1)
C(12)	33(1)	36(1)	26(1)	3(1)	-3(1)	-2(1)
C(13)	36(1)	22(1)	30(1)	-3(1)	5(1)	2(1)
C(14)	46(1)	22(1)	39(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(15)	39(1)	35(1)	41(1)	9(1)	10(1)	-2(1)
C(16)	48(1)	33(1)	32(1)	5(1)	17(1)	7(1)
C(17)	38(1)	26(1)	29(1)	2(1)	14(1)	10(1)
C(18)	29(1)	33(1)	30(1)	4(1)	-2(1)	5(1)
C(19)	21(1)	30(1)	28(1)	4(1)	6(1)	0(1)
C(20)	37(1)	31(1)	33(1)	9(1)	10(1)	-2(1)

C(21)	53(2)	25(1)	31(1)	5(1)	10(1)	3(1)
C(22)	38(1)	30(1)	30(1)	8(1)	10(1)	14(1)
C(23)	23(1)	27(1)	27(1)	4(1)	7(1)	8(1)
C(24)	38(1)	38(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	7(1)
C(25)	27(1)	20(1)	26(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(26)	48(1)	24(1)	34(1)	-2(1)	14(1)	3(1)
C(27)	74(2)	21(1)	39(1)	-5(1)	27(1)	-12(1)
C(28)	53(2)	35(1)	42(1)	-17(1)	23(1)	-26(1)
C(29)	29(1)	30(1)	33(1)	-9(1)	12(1)	-14(1)
C(30)	35(1)	29(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
C(31)	26(1)	25(1)	26(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
C(32)	36(1)	36(1)	29(1)	-12(1)	-4(1)	-4(1)
C(33)	46(1)	40(1)	28(1)	-11(1)	7(1)	-1(1)
C(34)	32(1)	34(1)	36(1)	-12(1)	9(1)	-3(1)
C(35)	23(1)	28(1)	30(1)	-6(1)	4(1)	-4(1)
C(36)	35(1)	23(1)	35(1)	1(1)	3(1)	2(1)

10.4. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMP}]_4$

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh2864. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(2)	-1715(1)	5611(1)	-305(1)	25(1)
Cl(1)	0	6860(1)	-2606(1)	28(1)
Al(3)	0	5348(1)	-1240(1)	16(1)
N(1)	0	3154(2)	-1746(1)	14(1)
C(1)	-1199(1)	2868(1)	-2424(1)	18(1)
C(4)	0	2096(2)	-776(1)	20(1)
C(2)	-1220(1)	1248(2)	-2962(1)	24(1)
C(3)	0	975(2)	-3637(2)	25(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2864

Cl(2)-Al(3)	2.1222(4)
Cl(1)-Al(3)	2.1190(7)
Al(3)-N(1)	1.955(1)
Al(3)-Cl(2)#1	2.1222(4)
N(1)-C(4)	1.498(2)
N(1)-C(1)	1.512(1)
N(1)-C(1)#1	1.512(1)
C(1)-C(2)	1.521(2)
C(2)-C(3)	1.526(2)
C(3)-C(2)#1	1.526(2)
N(1)-Al(3)-Cl(1)	108.34(5)
N(1)-Al(3)-Cl(2)#1	105.92(3)
Cl(1)-Al(3)-Cl(2)#1	111.86(2)
N(1)-Al(3)-Cl(2)	105.92(3)
Cl(1)-Al(3)-Cl(2)	111.86(2)
Cl(2)#1-Al(3)-Cl(2)	112.50(3)
C(4)-N(1)-C(1)	110.51(8)
C(4)-N(1)-C(1)#1	110.51(8)
C(1)-N(1)-C(1)#1	109.4(1)
C(4)-N(1)-Al(3)	107.9(1)
C(1)-N(1)-Al(3)	109.25(7)
C(1)#1-N(1)-Al(3)	109.25(7)
N(1)-C(1)-C(2)	113.5(1)
C(1)-C(2)-C(3)	111.3(1)
C(2)#1-C(3)-C(2)	110.7(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,z

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2864. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl(2)	20(1)	33(1)	23(1)	-6(1)	3(1)	5(1)
Cl(1)	38(1)	19(1)	27(1)	7(1)	0	0
Al(3)	18(1)	16(1)	16(1)	-2(1)	0	0
N(1)	14(1)	16(1)	14(1)	1(1)	0	0
C(1)	18(1)	18(1)	19(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
C(4)	23(1)	21(1)	18(1)	6(1)	0	0
C(2)	27(1)	20(1)	24(1)	-3(1)	-3(1)	-5(1)
C(3)	37(1)	20(1)	18(1)	-4(1)	0	0

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2864.

	x	y	z	U(eq)
H(4A)	151	999	-1003	30
H(4B)	-842	2171	-409	30
H(4C)	691	2426	-280	30
H(1)	-1230(20)	3680(30)	-2960(20)	21(5)
H(4)	-1290(30)	420(30)	-2400(20)	22(5)
H(5)	0	1740(40)	-4220(30)	22(8)
H(2)	-1930(20)	3010(20)	-1970(20)	19(5)
H(3)	-1960(30)	1170(40)	-3460(30)	40(7)
H(6)	0	-130(40)	-3890(30)	22(7)

10.5. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{AlBr}_3 \cdot \text{NMP}]$ **5**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3035. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(2)	1772(1)	4495(1)	293(1)	42(1)
Br(1)	0	3099(2)	2653(1)	48(1)
Al(3)	0	4755(4)	1269(3)	25(1)
N(1)	0	6878(12)	1790(7)	23(2)
C(1)	1149(8)	7178(11)	2447(7)	30(2)
C(2)	1184(9)	8722(14)	2994(9)	40(2)
C(3)	0	8989(18)	3658(12)	44(4)
C(4)	0	8000(17)	887(11)	36(3)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh3035.

Br(2)-Al(3)	2.293(2)
Br(1)-Al(3)	2.288(4)
Al(3)-N(1)	1.94(1)
Al(3)-Br(2)#1	2.293(2)
N(1)-C(4)	1.52(2)
N(1)-C(1)#1	1.52(1)
N(1)-C(1)	1.52(1)
C(1)-C(2)	1.50(1)
C(2)-C(3)	1.55(1)
C(3)-C(2)#1	1.55(1)
N(1)-Al(3)-Br(1)	108.0(3)
N(1)-Al(3)-Br(2)#1	106.4(2)
Br(1)-Al(3)-Br(2)#1	111.9(1)
N(1)-Al(3)-Br(2)	106.4(2)

Br(1)-Al(3)-Br(2)	111.9(1)
Br(2)#1-Al(3)-Br(2)	111.8(2)
C(4)-N(1)-C(1)#1	109.0(7)
C(4)-N(1)-C(1)	109.0(7)
C(1)#1-N(1)-C(1)	108.2(9)
C(4)-N(1)-Al(3)	109.1(8)
C(1)#1-N(1)-Al(3)	110.7(5)
C(1)-N(1)-Al(3)	110.7(5)
C(2)-C(1)-N(1)	115.7(8)
C(1)-C(2)-C(3)	111.8(9)
C(2)#1-C(3)-C(2)	110(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,z

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3035. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(2)	31(1)	57(1)	38(1)	-8(1)	4(1)	8(1)
Br(1)	70(1)	28(1)	45(1)	14(1)	0	0
Al(3)	26(2)	25(2)	23(2)	-2(2)	0	0
N(1)	24(4)	22(5)	23(5)	3(4)	0	0
C(1)	30(4)	28(5)	32(6)	-8(4)	-4(4)	-2(4)
C(2)	42(5)	38(5)	41(6)	1(5)	-9(4)	-11(5)
C(3)	80(10)	24(7)	30(7)	-6(6)	0	0
C(4)	29(6)	35(8)	45(8)	16(7)	0	0

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3035.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1209	6349	2965	36
H(1B)	1888	7102	2005	36
H(2A)	1254	9560	2483	48
H(2B)	1923	8764	3438	48
H(3A)	0	8266	4244	53
H(3B)	0	10055	3930	53
H(4A)	1(1)	9060(100)	1140(20)	54
H(4B)	-740(70)	7830(20)	470(40)	54
H(4C)	740(70)	7830(20)	470(40)	54

10.6. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{AlI}_3 \cdot \text{NMP}]_6$

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3003a. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al	7622(1)	7081(1)	1435(1)	27(1)
I(1)	7657(1)	5269(1)	398(1)	40(1)
I(2)	8295(1)	8834(1)	434(1)	41(1)
I(3)	9362(1)	6915(1)	3027(1)	43(1)
N(1)	5485(3)	7266(3)	1815(2)	27(1)
C(1)	4443(4)	7475(4)	879(3)	33(1)
C(2)	2784(5)	7763(4)	1077(4)	41(1)
C(3)	2759(5)	8819(4)	1769(4)	45(1)
C(4)	3770(5)	8621(4)	2721(4)	43(1)
C(5)	5413(5)	8301(4)	2504(3)	34(1)
C(6)	5015(6)	6188(4)	2338(4)	44(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh3003a.

Al-N(1)	1.990(3)
Al-I(1)	2.509(1)
Al-I(2)	2.522(1)
Al-I(3)	2.530(2)
N(1)-C(6)	1.499(5)
N(1)-C(1)	1.512(5)
N(1)-C(5)	1.512(5)
C(1)-C(2)	1.534(5)
C(2)-C(3)	1.531(6)
C(3)-C(4)	1.513(8)
C(4)-C(5)	1.535(6)
N(1)-Al-I(1)	106.5(1)
N(1)-Al-I(2)	108.3(1)
I(1)-Al-I(2)	110.95(5)
N(1)-Al-I(3)	108.0(1)
I(1)-Al-I(3)	111.83(4)
I(2)-Al-I(3)	111.05(4)
C(6)-N(1)-C(1)	110.5(3)
C(6)-N(1)-C(5)	110.0(3)
C(1)-N(1)-C(5)	109.3(3)
C(6)-N(1)-Al	109.2(3)
C(1)-N(1)-Al	108.9(2)
C(5)-N(1)-Al	109.0(2)
N(1)-C(1)-C(2)	114.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	109.6(4)
C(4)-C(3)-C(2)	110.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)	111.8(4)
N(1)-C(5)-C(4)	112.9(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3003a. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al	30(1)	26(1)	24(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
I(1)	48(1)	34(1)	37(1)	-9(1)	5(1)	4(1)
I(2)	43(1)	38(1)	43(1)	12(1)	4(1)	-10(1)
I(3)	45(1)	50(1)	32(1)	1(1)	-10(1)	3(1)
N(1)	30(1)	26(1)	25(2)	-3(1)	3(1)	-3(1)
C(1)	32(2)	40(2)	26(2)	-7(2)	-1(2)	0(2)
C(2)	29(2)	48(2)	46(3)	-7(2)	1(2)	1(2)
C(3)	35(2)	41(2)	59(3)	-8(2)	4(2)	7(2)
C(4)	43(2)	44(2)	44(2)	-13(2)	13(2)	1(2)
C(5)	40(2)	32(2)	28(2)	-8(2)	-1(2)	0(2)
C(6)	50(2)	32(2)	52(3)	12(2)	19(2)	0(2)

10.7. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{AlH}_3 \cdot \text{NMP}]_2 \underline{7}$

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2774. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al	5656(1)	10572(1)	3916(1)	20(1)
N(1)	7214(1)	10035(1)	2432(1)	16(1)
C(1)	6223(1)	9047(1)	1661(1)	18(1)
C(2)	7308(1)	8484(1)	630(1)	21(1)
C(3)	9188(1)	8062(1)	1310(1)	25(1)

C(4)	10234(1)	9073(1)	2078(1)	24(1)
C(5)	9071(1)	9625(1)	3068(1)	20(1)
C(6)	7374(1)	11075(1)	1561(1)	21(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2774.

Al-N(1)	2.0810(4)
Al-Al#1	2.8083(3)
N(1)-C(6)	1.4818(6)
N(1)-C(1)	1.4926(6)
N(1)-C(5)	1.4954(6)
C(1)-C(2)	1.5247(7)
C(2)-C(3)	1.5274(8)
C(3)-C(4)	1.5278(8)
C(4)-C(5)	1.5240(8)
N(1)-Al-Al#1	133.94(2)
C(6)-N(1)-C(1)	111.26(4)
C(6)-N(1)-C(5)	111.11(4)
C(1)-N(1)-C(5)	109.78(4)
C(6)-N(1)-Al	106.41(3)
C(1)-N(1)-Al	108.44(3)
C(5)-N(1)-Al	109.75(3)
N(1)-C(1)-C(2)	113.89(4)
C(1)-C(2)-C(3)	110.26(4)
C(2)-C(3)-C(4)	110.54(4)
C(5)-C(4)-C(3)	110.56(4)
N(1)-C(5)-C(4)	113.76(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z+1

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2774. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al	25(1)	17(1)	19(1)	0(1)	5(1)	1(1)
N(1)	18(1)	14(1)	15(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(1)	18(1)	17(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(2)	24(1)	19(1)	20(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)
C(3)	22(1)	21(1)	32(1)	-4(1)	6(1)	2(1)
C(4)	17(1)	23(1)	32(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(5)	19(1)	20(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(6)	27(1)	17(1)	20(1)	3(1)	3(1)	-2(1)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2774.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7028(12)	11557(9)	4626(9)	29(2)
H(2)	5794(15)	9281(9)	4535(11)	36(3)
H(3)	3966(15)	10878(9)	2938(11)	38(3)
H(1A)	5038	9348	1191	21
H(1B)	5934	8432	2303	21
H(2A)	7482	9066	-78	25
H(2B)	6607	7807	198	25
H(3A)	9918	7756	621	30
H(3B)	9015	7412	1940	30
H(4A)	11403	8772	2572	29
H(4B)	10541	9681	1434	29
H(5A)	8904	9038	3773	24
H(5B)	9750	10305	3512	24
H(6A)	8024	11710	2093	32
H(6B)	6139	11346	1188	32
H(6C)	8067	10858	825	32

10.8. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [HAICl₂·2NMP] **8**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2728. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	7516(1)	2500	5265(1)	17(1)
Cl(1)	6867(1)	754(1)	5962(1)	36(1)
N(1)	6021(1)	2500	4269(1)	19(1)
N(2)	9194(1)	2500	6083(1)	17(1)
C(1)	6170(1)	1332(1)	3669(1)	27(1)
C(2)	5394(1)	1313(1)	2767(1)	37(1)
C(3)	5635(2)	2500	2170(1)	39(1)
C(4)	4799(1)	2500	4726(1)	34(1)
C(5)	9890(1)	1335(1)	5786(1)	22(1)
C(6)	11213(1)	1305(1)	6125(1)	34(1)
C(7)	11891(1)	2500	5803(1)	38(1)
C(8)	8989(1)	2500	7126(1)	24(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2728.

Al(1)-N(1)	2.163(1)
Al(1)-N(2)	2.175(1)
Al(1)-Cl(1)#1	2.1963(3)
Al(1)-Cl(1)	2.1963(3)
N(1)-C(4)	1.489(2)
N(1)-C(1)	1.497(1)
N(1)-C(1)#1	1.497(1)
N(2)-C(8)	1.491(1)
N(2)-C(5)#1	1.4989(9)
N(2)-C(5)	1.4989(9)
C(1)-C(2)	1.533(1)
C(2)-C(3)	1.525(2)
C(3)-C(2)#1	1.525(2)
C(5)-C(6)	1.530(1)
C(6)-C(7)	1.525(2)
C(7)-C(6)#1	1.525(2)
N(1)-Al(1)-N(2)	171.51(4)
N(1)-Al(1)-Cl(1)#1	92.61(2)
N(2)-Al(1)-Cl(1)#1	92.09(2)
N(1)-Al(1)-Cl(1)	92.61(2)
N(2)-Al(1)-Cl(1)	92.09(2)
Cl(1)#1-Al(1)-Cl(1)	112.72(2)
C(4)-N(1)-C(1)	110.13(6)
C(4)-N(1)-C(1)#1	110.13(6)
C(1)-N(1)-C(1)#1	109.6(1)
C(4)-N(1)-Al(1)	113.67(8)
C(1)-N(1)-Al(1)	106.59(5)
C(1)#1-N(1)-Al(1)	106.59(5)
C(8)-N(2)-C(5)#1	110.70(6)
C(8)-N(2)-C(5)	110.70(6)
C(5)#1-N(2)-C(5)	108.87(9)
C(8)-N(2)-Al(1)	113.46(7)
C(5)#1-N(2)-Al(1)	106.43(5)
C(5)-N(2)-Al(1)	106.43(5)
N(1)-C(1)-C(2)	114.84(7)
C(3)-C(2)-C(1)	110.72(9)
C(2)#1-C(3)-C(2)	109.1(1)
N(2)-C(5)-C(6)	114.43(7)
C(7)-C(6)-C(5)	110.67(9)
C(6)-C(7)-C(6)#1	110.3(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,-y+1/2,z

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2728. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	17(1)	16(1)	16(1)	0	2(1)	0
Cl(1)	36(1)	35(1)	35(1)	16(1)	-7(1)	-16(1)
N(1)	16(1)	17(1)	22(1)	0	0(1)	0
N(2)	18(1)	17(1)	14(1)	0	2(1)	0
C(1)	32(1)	19(1)	30(1)	-5(1)	-8(1)	2(1)
C(2)	42(1)	33(1)	36(1)	-10(1)	-15(1)	0(1)
C(3)	39(1)	53(1)	24(1)	0	-10(1)	0
C(4)	18(1)	49(1)	36(1)	0	3(1)	0
C(5)	24(1)	23(1)	20(1)	-2(1)	-2(1)	7(1)
C(6)	27(1)	48(1)	26(1)	-4(1)	-5(1)	17(1)
C(7)	18(1)	76(1)	22(1)	0	0(1)	0
C(8)	27(1)	30(1)	14(1)	0	3(1)	0

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2728.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8325(19)	2500	4380(16)	41(5)
H(2)	6041(15)	582(15)	4061(10)	42(4)
H(3)	7032(11)	1297(12)	3492(9)	23(3)
H(4)	5618(13)	546(15)	2433(11)	46(4)
H(5)	4496(14)	1267(15)	2952(11)	45(4)
H(6)	6430(20)	2500	2013(17)	48(6)
H(7)	5130(20)	2500	1580(16)	52(6)
H(8)	4160(30)	2500	4299(19)	62(7)
H(9)	4740(13)	1721(14)	5104(10)	38(4)
H(10)	9850(11)	1329(12)	5104(8)	22(3)
H(11)	9456(12)	627(12)	5998(8)	25(3)
H(12)	11249(14)	1237(14)	6804(10)	38(4)
H(13)	11513(15)	535(16)	5904(10)	44(4)
H(14)	12710(20)	2500	6073(16)	48(6)
H(15)	11910(20)	2500	5119(18)	50(6)
H(16)	9698(18)	2500	7501(13)	31(4)
H(17)	8546(13)	1737(13)	7280(9)	35(3)

10.9. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{HAIBr}_2 \cdot 2\text{NMP}] \mathbf{9}$

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2771. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	1824(1)	680(1)	4026(1)	29(1)
Al(2)	2569(1)	2500	4770(1)	16(1)
N(1)	1106(2)	2500	5807(2)	18(1)
N(2)	4254(2)	2500	3936(2)	17(1)
C(1)	1294(2)	1360(2)	6401(2)	24(1)
C(2)	573(3)	1340(3)	7323(2)	31(1)
C(3)	848(4)	2500	7904(3)	34(1)
C(4)	-162(4)	2500	5409(3)	27(1)
C(5)	4961(2)	1364(2)	4228(2)	23(1)
C(6)	6298(3)	1330(3)	3885(2)	33(1)
C(7)	6987(4)	2500	4202(3)	36(1)
C(8)	4061(3)	2500	2900(3)	23(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2771.

Br(1)-Al(2)	2.3556(6)
Al(2)-N(1)	2.162(3)
Al(2)-N(2)	2.174(3)
Al(2)-Br(1)#1	2.3555(6)
N(1)-C(4)	1.484(5)
N(1)-C(1)#1	1.496(3)
N(1)-C(1)	1.496(3)
N(2)-C(8)	1.483(4)
N(2)-C(5)#1	1.494(3)
N(2)-C(5)	1.494(3)
C(1)-C(2)	1.523(3)
C(2)-C(3)	1.519(4)
C(3)-C(2)#1	1.519(4)
C(5)-C(6)	1.527(4)
C(6)-C(7)	1.524(4)
C(7)-C(6)#1	1.524(4)
N(1)-Al(2)-N(2)	170.1(1)
N(1)-Al(2)-Br(1)#1	93.11(5)
N(2)-Al(2)-Br(1)#1	92.48(5)
N(1)-Al(2)-Br(1)	93.11(5)
N(2)-Al(2)-Br(1)	92.48(5)
Br(1)#1-Al(2)-Br(1)	111.40(4)
C(4)-N(1)-C(1)#1	109.9(2)
C(4)-N(1)-C(1)	109.9(2)
C(1)#1-N(1)-C(1)	109.1(3)
C(4)-N(1)-Al(2)	114.7(2)
C(1)#1-N(1)-Al(2)	106.5(2)
C(1)-N(1)-Al(2)	106.5(2)
C(8)-N(2)-C(5)#1	110.3(2)
C(8)-N(2)-C(5)	110.3(2)
C(5)#1-N(2)-C(5)	108.8(3)
C(8)-N(2)-Al(2)	114.9(2)
C(5)#1-N(2)-Al(2)	106.1(1)
C(5)-N(2)-Al(2)	106.1(1)
N(1)-C(1)-C(2)	115.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	110.7(3)
C(2)#1-C(3)-C(2)	109.6(3)
N(2)-C(5)-C(6)	114.5(2)
C(7)-C(6)-C(5)	110.5(3)
C(6)#1-C(7)-C(6)	110.3(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,-y+1/2,z

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2771. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	32(1)	28(1)	28(1)	-10(1)	3(1)	-11(1)
Al(2)	17(1)	17(1)	15(1)	0	-2(1)	0
N(1)	17(1)	19(1)	18(1)	0	-1(1)	0
N(2)	19(1)	19(1)	14(1)	0	-3(1)	0

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2771.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3450(40)	2500	5630(30)	18(10)
H(1A)	2185	1285	6549	29
H(1B)	1058	616	6027	29
H(2A)	-323	1300	7186	37
H(2B)	799	585	7688	37

H(3A)	333	2500	8481	40
H(3B)	1727	2500	8096	40
H(4A)	-790(50)	2500	5910(30)	41(14)
H(4B)	-270(30)	1760(30)	5070(20)	27(8)
H(5A)	4527	615	3987	27
H(5B)	4958	1315	4925	27
H(6A)	6715	579	4141	40
H(6B)	6312	1276	3189	40
H(7A)	7065	2500	4897	43
H(7B)	7829	2500	3929	43
H(8A)	4730(40)	2500	2560(30)	22(10)
H(8B)	3590(30)	1760(30)	2754(19)	25(8)

10.10. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [HAlI₂·2NMP] **10**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2827. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	3248(1)	611(1)	4018(1)	24(1)
Al(2)	2348(1)	2500	4820(1)	15(1)
N(1)	3793(1)	2500	5896(1)	15(1)
N(2)	656(1)	2500	3959(1)	17(1)
C(1)	3561(1)	1411(1)	6474(1)	20(1)
C(2)	4248(1)	1395(1)	7397(1)	27(1)
C(3)	3947(2)	2500	7962(1)	30(1)
C(4)	5101(2)	2500	5551(1)	20(1)
C(5)	-74(1)	1417(1)	4238(1)	24(1)
C(6)	-1422(1)	1391(2)	3893(1)	38(1)
C(7)	-2126(2)	2500	4196(2)	42(1)
C(8)	863(2)	2500	2941(1)	23(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2827.

I(1)-Al(2)	2.6030(3)
Al(2)-N(1)	2.191(1)
Al(2)-N(2)	2.194(1)
Al(2)-I(1)#1	2.6029(3)
N(1)-C(4)	1.483(2)
N(1)-C(1)	1.502(1)
N(1)-C(1)#1	1.502(1)
N(2)-C(8)	1.489(2)
N(2)-C(5)	1.500(2)
N(2)-C(5)#1	1.500(2)
C(1)-C(2)	1.524(2)
C(2)-C(3)	1.520(2)
C(3)-C(2)#1	1.520(2)
C(5)-C(6)	1.524(2)
C(6)-C(7)	1.520(2)
C(7)-C(6)#1	1.520(2)
N(1)-Al(2)-N(2)	169.33(5)
N(1)-Al(2)-I(1)#1	93.23(2)
N(2)-Al(2)-I(1)#1	92.94(2)
N(1)-Al(2)-I(1)	93.23(2)
N(2)-Al(2)-I(1)	92.94(2)
I(1)#1-Al(2)-I(1)	109.29(2)
C(4)-N(1)-C(1)	110.01(8)
C(4)-N(1)-C(1)#1	110.01(8)
C(1)-N(1)-C(1)#1	109.0(1)
C(4)-N(1)-Al(2)	115.1(1)

C(1)-N(1)-Al(2)	106.21(7)
C(1)#1-N(1)-Al(2)	106.21(7)
C(8)-N(2)-C(5)	110.05(9)
C(8)-N(2)-C(5)#1	110.06(9)
C(5)-N(2)-C(5)#1	108.4(1)
C(8)-N(2)-Al(2)	116.1(1)
C(5)-N(2)-Al(2)	105.99(8)
C(5)#1-N(2)-Al(2)	105.99(8)
N(1)-C(1)-C(2)	114.7(1)
C(3)-C(2)-C(1)	111.0(1)
C(2)#1-C(3)-C(2)	109.5(2)
N(2)-C(5)-C(6)	114.8(1)
C(7)-C(6)-C(5)	110.9(1)
C(6)#1-C(7)-C(6)	110.2(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,-y+1/2,z

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2827. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	29(1)	21(1)	23(1)	-6(1)	-2(1)	8(1)
Al(2)	15(1)	15(1)	15(1)	0	1(1)	0
N(1)	14(1)	16(1)	16(1)	0	1(1)	0
N(2)	17(1)	20(1)	14(1)	0	1(1)	0
C(1)	21(1)	20(1)	19(1)	5(1)	-2(1)	-2(1)
C(2)	28(1)	30(1)	21(1)	8(1)	-4(1)	0(1)
C(3)	29(1)	45(1)	17(1)	0	-2(1)	0
C(4)	15(1)	24(1)	22(1)	0	1(1)	0
C(5)	23(1)	29(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	-9(1)
C(6)	25(1)	65(1)	22(1)	-3(1)	-1(1)	-20(1)
C(7)	17(1)	89(2)	20(1)	0	-1(1)	0
C(8)	22(1)	34(1)	13(1)	0	1(1)	0

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2827.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1420(20)	2500	5582(17)	29(6)
H(2)	3768(18)	704(13)	6108(11)	24(4)
H(3)	2659(14)	1374(13)	6572(10)	20(4)
H(4)	5171(16)	1332(15)	7304(11)	30(4)
H(5)	3993(16)	698(13)	7729(12)	26(4)
H(6)	3100(20)	2500	8102(18)	32(7)
H(7)	4380(20)	2500	8525(18)	32(6)
H(8)	5245(14)	1819(12)	5178(10)	21(4)
H(9)	5660(30)	2500	6049(17)	36(7)
H(11)	322(19)	770(15)	4028(11)	33(5)
H(12)	-47(14)	1397(14)	4907(11)	23(4)
H(13)	-1430(16)	1322(17)	3228(13)	41(5)
H(14)	-1814(16)	652(15)	4137(13)	31(5)
H(15)	-2900(30)	2500	3969(18)	43(8)
H(16)	-2180(20)	2500	4872(18)	35(6)
H(17)	120(20)	2500	2609(16)	30(6)
H(18)	1321(17)	1829(14)	2791(11)	33(4)

10.11. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [Br(H)AlCl·2NMP] 11

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2902. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl	3162(9)	835(5)	4002(5)	30(1)
Br	3158(3)	643(2)	4027(2)	30(1)
Al	2461(1)	2500	4753(1)	14(1)
N(1)	782(2)	2500	3927(1)	15(1)
N(2)	3942(2)	2500	5766(1)	17(1)
C(1)	78(2)	1347(2)	4220(1)	20(1)
C(2)	-1253(2)	1321(2)	3880(1)	32(1)
C(3)	-1932(3)	2500	4201(2)	37(1)
C(4)	979(2)	2500	2888(2)	21(1)
C(5)	3771(2)	1346(2)	6366(1)	24(1)
C(6)	4515(2)	1329(2)	7280(2)	34(1)
C(7)	4269(3)	2500	7866(2)	37(1)
C(8)	5186(2)	2500	5338(2)	29(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2902.

Cl-Al	2.190(3)
Br-Al	2.338(1)
Al-N(2)	2.156(2)
Al-N(1)	2.168(2)
Al-Cl#1	2.190(3)
Al-Br#1	2.338(1)
N(1)-C(4)	1.484(3)
N(1)-C(1)	1.496(2)
N(1)-C(1)#1	1.496(2)
N(2)-C(8)	1.483(3)
N(2)-C(5)#1	1.496(2)
N(2)-C(5)	1.496(2)
C(1)-C(2)	1.527(3)
C(2)-C(3)	1.517(3)
C(3)-C(2)#1	1.517(3)
C(5)-C(6)	1.524(3)
C(6)-C(7)	1.512(3)
C(7)-C(6)#1	1.512(3)
N(2)-Al-N(1)	170.92(8)
N(2)-Al-Cl	93.5(3)
N(1)-Al-Cl	91.9(3)
N(2)-Al-Cl#1	93.5(3)
N(1)-Al-Cl#1	91.9(3)
Cl-Al-Cl#1	106.8(4)
N(2)-Al-Br	92.8(1)
N(1)-Al-Br	92.1(1)
Cl-Al-Br	3.6(3)
Cl#1-Al-Br	110.3(1)
N(2)-Al-Br#1	92.8(1)
N(1)-Al-Br#1	92.1(1)
Cl-Al-Br#1	110.3(2)
Cl#1-Al-Br#1	3.6(3)
Br-Al-Br#1	113.9(2)
C(4)-N(1)-C(1)	110.4(1)
C(4)-N(1)-C(1)#1	110.4(1)
C(1)-N(1)-C(1)#1	108.9(2)
C(4)-N(1)-Al	114.3(2)
C(1)-N(1)-Al	106.4(1)
C(1)#1-N(1)-Al	106.4(1)
C(8)-N(2)-C(5)#1	110.2(1)
C(8)-N(2)-C(5)	110.2(1)

C(5)#1-N(2)-C(5)	109.1(2)
C(8)-N(2)-Al	114.2(2)
C(5)#1-N(2)-Al	106.5(1)
C(5)-N(2)-Al	106.5(1)
N(1)-C(1)-C(2)	114.4(2)
C(3)-C(2)-C(1)	110.7(2)
C(2)#1-C(3)-C(2)	110.3(2)
N(2)-C(5)-C(6)	115.1(2)
C(7)-C(6)-C(5)	111.2(2)
C(6)-C(7)-C(6)#1	109.6(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,-y+1/2,z

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2902. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl	34(1)	25(1)	32(1)	-8(1)	-5(1)	11(1)
Br	34(1)	25(1)	32(1)	-8(1)	-5(1)	11(1)
Al	15(1)	14(1)	14(1)	0	2(1)	0
N(1)	17(1)	17(1)	10(1)	0	2(1)	0
N(2)	15(1)	16(1)	19(1)	0	0(1)	0
C(1)	23(1)	23(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-8(1)
C(2)	25(1)	49(1)	22(1)	2(1)	-4(1)	-16(1)
C(3)	16(1)	75(2)	20(1)	0	-2(1)	0
C(4)	24(1)	28(1)	11(1)	0	2(1)	0
C(5)	28(1)	19(1)	24(1)	4(1)	-6(1)	0(1)
C(6)	38(1)	33(1)	31(1)	10(1)	-13(1)	1(1)
C(7)	35(2)	53(2)	22(1)	0	-8(1)	0
C(8)	14(1)	41(2)	30(1)	0	1(1)	0

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2902.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	517(18)	655(17)	4008(11)	6(4)
H(2)	80(20)	1360(20)	4856(15)	23(5)
H(3)	-1290(20)	1230(30)	3204(18)	41(6)
H(4)	-1560(30)	640(30)	4130(18)	42(8)
H(5)	-2010(40)	2500	4900(30)	51(11)
H(6)	-2790(40)	2500	4010(30)	43(10)
H(7)	310(30)	2500	2580(20)	18(7)
H(8)	1400(20)	1790(20)	2748(15)	27(5)
H(9)	3930(30)	680(20)	6005(16)	39(7)
H(10)	2921(19)	1320(20)	6526(14)	16(5)
H(11)	5310(30)	1250(30)	7147(18)	44(7)
H(12)	4280(20)	570(30)	7603(17)	42(7)
H(13)	4750(30)	2500	8470(20)	37(9)
H(14)	3590(40)	2500	7980(30)	35(10)
H(15)	5280(20)	1790(20)	4970(17)	34(6)
H(16)	5700(40)	2500	5750(30)	40(10)
H(17)	1550(30)	2500	5610(20)	23(7)

10.12. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [(Ph₂SiO)₈(AlO_{1,5})₄·2NMP] 12

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2715. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	9865(1)	4869(1)	4253(1)	21(1)
Al(2)	7910(1)	5112(1)	5594(1)	21(1)
Si(1)	9968(1)	2482(1)	4568(1)	25(1)
Si(2)	7734(1)	3200(1)	5215(1)	26(1)
Si(3)	9663(1)	6420(1)	2013(1)	28(1)
Si(4)	7960(1)	4840(1)	7785(1)	28(1)
O(1)	9092(1)	5152(1)	5177(1)	21(1)
O(2)	10081(1)	3623(2)	4295(1)	32(1)
O(3)	8926(1)	2479(2)	5120(1)	30(1)
O(4)	7583(1)	4297(2)	5304(1)	30(1)
O(5)	9448(1)	5978(2)	3131(1)	31(1)
O(6)	7839(1)	4873(2)	6764(1)	29(1)
O(7)	9171(2)	4372(2)	8111(1)	37(1)
N(1)	6861(2)	6625(2)	4841(2)	27(1)
C(1)	9850(2)	2342(2)	3467(2)	26(1)
C(2)	9667(2)	3253(2)	2552(2)	34(1)
C(3)	9460(3)	3204(3)	1739(2)	48(1)
C(4)	9417(3)	2235(3)	1828(2)	51(1)
C(5)	9597(2)	1333(3)	2716(2)	42(1)
C(6)	9812(2)	1384(2)	3526(2)	33(1)
C(7)	11066(2)	1260(2)	5442(2)	32(1)
C(8)	11194(2)	1228(3)	6322(2)	46(1)
C(9)	11986(3)	366(4)	7013(3)	66(1)
C(10)	12671(3)	-500(4)	6839(3)	74(1)
C(11)	12571(3)	-504(3)	5970(3)	68(1)
C(12)	11771(2)	384(3)	5268(2)	44(1)
C(13)	7345(2)	2229(3)	6303(2)	34(1)
C(14)	7950(3)	1092(3)	6767(3)	51(1)
C(15)	7640(4)	376(4)	7580(3)	68(1)
C(16)	6707(3)	803(4)	7921(3)	65(1)
C(17)	6074(3)	1925(4)	7442(3)	62(1)
C(18)	6393(3)	2628(3)	6645(2)	48(1)
C(19)	6919(2)	3682(2)	4115(2)	35(1)
C(20)	6001(3)	4650(3)	3786(3)	51(1)
C(21)	5392(3)	4980(3)	2991(3)	62(1)
C(22)	5675(3)	4377(3)	2490(3)	55(1)
C(23)	6580(3)	3462(4)	2759(3)	65(1)
C(24)	7195(2)	3120(3)	3564(3)	51(1)
C(25)	8753(2)	6329(2)	1332(2)	35(1)
C(26)	7929(2)	6073(3)	1736(3)	44(1)
C(27)	7254(3)	6029(3)	1203(4)	70(1)
C(28)	7399(4)	6234(4)	265(4)	86(2)
C(29)	8200(5)	6477(4)	-141(3)	88(2)
C(30)	8872(3)	6532(3)	379(2)	62(1)
C(31)	9508(2)	7904(3)	1497(2)	36(1)
C(32)	8699(3)	8786(3)	803(2)	46(1)
C(33)	8549(3)	9894(3)	451(3)	64(1)
C(34)	9209(4)	10140(3)	790(3)	71(1)
C(35)	10019(3)	9296(3)	1468(3)	61(1)
C(36)	10169(3)	8187(3)	1816(2)	44(1)
C(37)	7361(2)	3948(2)	8718(2)	38(1)
C(38)	6970(2)	3318(3)	8551(2)	40(1)
C(39)	6454(3)	2736(3)	9230(3)	55(1)
C(40)	6344(5)	2754(4)	10092(3)	94(2)
C(41)	6751(7)	3329(6)	10293(3)	145(3)
C(42)	7245(5)	3930(4)	9610(3)	95(2)
C(43)	7304(2)	6292(2)	7678(2)	29(1)
C(44)	7806(2)	7008(3)	7333(2)	41(1)
C(45)	7322(3)	8102(3)	7201(3)	55(1)

C(46)	6331(3)	8512(3)	7400(3)	56(1)
C(47)	5800(3)	7831(3)	7738(3)	59(1)
C(48)	6289(2)	6731(3)	7871(2)	44(1)
C(49)	5824(2)	6636(3)	5215(2)	42(1)
C(50)	4936(2)	7794(3)	4822(3)	51(1)
C(51)	5194(3)	8599(3)	4993(3)	53(1)
C(52)	6190(3)	8631(3)	4576(3)	52(1)
C(53)	7048(2)	7469(2)	4982(2)	40(1)
C(54)	6813(3)	6910(3)	3795(2)	47(1)
C(55)	4184(4)	980(4)	-499(6)	116(3)
C(56)	4708(4)	915(5)	164(7)	138(4)
C(57)	5532(5)	-51(5)	708(6)	116(3)
C(58)	5920(11)	-108(10)	1344(7)	88(4)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2715.

Al(1)-O(2)	1.697(2)
Al(1)-O(5)	1.708(2)
Al(1)-O(1)	1.812(2)
Al(1)-O(1)#1	1.815(2)
Al(1)-Al(1)#1	2.638(1)
Al(2)-O(4)	1.699(2)
Al(2)-O(6)	1.701(2)
Al(2)-O(1)	1.755(2)
Al(2)-N(1)	1.958(2)
Si(1)-O(2)	1.606(2)
Si(1)-O(3)	1.635(2)
Si(1)-C(1)	1.865(3)
Si(1)-C(7)	1.865(3)
Si(2)-O(4)	1.606(2)
Si(2)-O(3)	1.624(2)
Si(2)-C(13)	1.861(3)
Si(2)-C(19)	1.874(3)
Si(3)-O(5)	1.607(2)
Si(3)-O(7)#1	1.641(2)
Si(3)-C(25)	1.863(3)
Si(3)-C(31)	1.868(3)
Si(4)-O(6)	1.606(2)
Si(4)-O(7)	1.626(2)
Si(4)-C(37)	1.863(3)
Si(4)-C(43)	1.873(3)
O(1)-Al(1)#1	1.815(2)
O(7)-Si(3)#1	1.641(2)
N(1)-C(53)	1.487(4)
N(1)-C(54)	1.497(4)
N(1)-C(49)	1.528(4)
C(1)-C(6)	1.393(4)
C(1)-C(2)	1.397(4)
C(2)-C(3)	1.383(4)
C(3)-C(4)	1.394(5)
C(4)-C(5)	1.367(5)
C(5)-C(6)	1.384(4)
C(7)-C(12)	1.388(4)
C(7)-C(8)	1.391(4)
C(8)-C(9)	1.379(5)
C(9)-C(10)	1.369(6)
C(10)-C(11)	1.388(6)
C(11)-C(12)	1.402(5)
C(13)-C(14)	1.379(4)
C(13)-C(18)	1.392(4)
C(14)-C(15)	1.397(5)
C(15)-C(16)	1.380(6)
C(16)-C(17)	1.374(6)
C(17)-C(18)	1.381(5)
C(19)-C(24)	1.374(4)
C(19)-C(20)	1.396(4)
C(20)-C(21)	1.381(5)

C(21)-C(22)	1.354(5)
C(22)-C(23)	1.351(5)
C(23)-C(24)	1.391(5)
C(25)-C(26)	1.382(4)
C(25)-C(30)	1.386(4)
C(26)-C(27)	1.392(5)
C(27)-C(28)	1.366(7)
C(28)-C(29)	1.345(7)
C(29)-C(30)	1.384(6)
C(31)-C(36)	1.398(4)
C(31)-C(32)	1.401(4)
C(32)-C(33)	1.385(5)
C(33)-C(34)	1.376(6)
C(34)-C(35)	1.379(6)
C(35)-C(36)	1.387(5)
C(37)-C(42)	1.377(5)
C(37)-C(38)	1.392(4)
C(38)-C(39)	1.384(5)
C(39)-C(40)	1.352(6)
C(40)-C(41)	1.363(7)
C(41)-C(42)	1.378(6)
C(43)-C(48)	1.383(4)
C(43)-C(44)	1.391(4)
C(44)-C(45)	1.383(5)
C(45)-C(46)	1.353(5)
C(46)-C(47)	1.383(5)
C(47)-C(48)	1.391(5)
C(49)-C(50)	1.522(4)
C(50)-C(51)	1.516(5)
C(51)-C(52)	1.507(5)
C(52)-C(53)	1.508(4)
C(55)-C(56)	1.30(1)
C(55)-C(57)#2	1.44(1)
C(56)-C(57)	1.367(8)
C(57)-C(58)	1.15(1)
C(57)-C(55)#2	1.44(1)
O(2)-Al(1)-O(5)	113.7(1)
O(2)-Al(1)-O(1)	114.46(9)
O(5)-Al(1)-O(1)	112.47(9)
O(2)-Al(1)-O(1)#1	114.51(9)
O(5)-Al(1)-O(1)#1	112.29(9)
O(1)-Al(1)-O(1)#1	86.67(8)
O(2)-Al(1)-Al(1)#1	124.74(8)
O(5)-Al(1)-Al(1)#1	121.57(8)
O(1)-Al(1)-Al(1)#1	43.39(5)
O(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	43.28(5)
O(4)-Al(2)-O(6)	116.3(1)
O(4)-Al(2)-O(1)	112.40(9)
O(6)-Al(2)-O(1)	111.73(9)
O(4)-Al(2)-N(1)	103.5(1)
O(6)-Al(2)-N(1)	106.02(9)
O(1)-Al(2)-N(1)	105.73(9)
O(2)-Si(1)-O(3)	110.1(1)
O(2)-Si(1)-C(1)	111.3(1)
O(3)-Si(1)-C(1)	107.1(1)
O(2)-Si(1)-C(7)	109.7(1)
O(3)-Si(1)-C(7)	106.0(1)
C(1)-Si(1)-C(7)	112.5(1)
O(4)-Si(2)-O(3)	112.6(1)
O(4)-Si(2)-C(13)	111.1(1)
O(3)-Si(2)-C(13)	106.0(1)
O(4)-Si(2)-C(19)	107.5(1)
O(3)-Si(2)-C(19)	109.4(1)
C(13)-Si(2)-C(19)	110.3(1)
O(5)-Si(3)-O(7)#1	110.5(1)
O(5)-Si(3)-C(25)	110.3(1)
O(7)#1-Si(3)-C(25)	106.7(1)
O(5)-Si(3)-C(31)	109.6(1)

O(7)#1-Si(3)-C(31)	109.9(1)
C(25)-Si(3)-C(31)	109.9(1)
O(6)-Si(4)-O(7)	110.0(1)
O(6)-Si(4)-C(37)	110.5(1)
O(7)-Si(4)-C(37)	110.5(1)
O(6)-Si(4)-C(43)	110.0(1)
O(7)-Si(4)-C(43)	107.4(1)
C(37)-Si(4)-C(43)	108.4(1)
Al(2)-O(1)-Al(1)	134.6(1)
Al(2)-O(1)-Al(1)#1	130.3(1)
Al(1)-O(1)-Al(1)#1	93.33(8)
Si(1)-O(2)-Al(1)	160.3(1)
Si(2)-O(3)-Si(1)	147.3(1)
Si(2)-O(4)-Al(2)	157.2(1)
Si(3)-O(5)-Al(1)	144.3(1)
Si(4)-O(6)-Al(2)	164.4(1)
Si(4)-O(7)-Si(3)#1	143.0(1)
C(53)-N(1)-C(54)	111.0(2)
C(53)-N(1)-C(49)	108.0(2)
C(54)-N(1)-C(49)	108.5(2)
C(53)-N(1)-Al(2)	111.0(2)
C(54)-N(1)-Al(2)	110.9(2)
C(49)-N(1)-Al(2)	107.2(2)
C(6)-C(1)-C(2)	117.3(3)
C(6)-C(1)-Si(1)	121.6(2)
C(2)-C(1)-Si(1)	120.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	121.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.9(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.1(3)
C(5)-C(6)-C(1)	121.7(3)
C(12)-C(7)-C(8)	117.7(3)
C(12)-C(7)-Si(1)	124.3(2)
C(8)-C(7)-Si(1)	118.0(2)
C(9)-C(8)-C(7)	122.5(4)
C(10)-C(9)-C(8)	119.4(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.1(4)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(4)
C(7)-C(12)-C(11)	120.3(3)
C(14)-C(13)-C(18)	117.6(3)
C(14)-C(13)-Si(2)	122.0(2)
C(18)-C(13)-Si(2)	120.3(2)
C(13)-C(14)-C(15)	121.1(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(4)
C(17)-C(16)-C(15)	119.8(3)
C(16)-C(17)-C(18)	119.8(4)
C(17)-C(18)-C(13)	121.7(4)
C(24)-C(19)-C(20)	115.4(3)
C(24)-C(19)-Si(2)	122.2(2)
C(20)-C(19)-Si(2)	122.4(2)
C(21)-C(20)-C(19)	121.8(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.8(4)
C(23)-C(22)-C(21)	119.2(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.4(4)
C(19)-C(24)-C(23)	122.3(3)
C(26)-C(25)-C(30)	116.8(3)
C(26)-C(25)-Si(3)	122.5(2)
C(30)-C(25)-Si(3)	120.7(3)
C(25)-C(26)-C(27)	121.1(4)
C(28)-C(27)-C(26)	120.3(4)
C(29)-C(28)-C(27)	119.7(4)
C(28)-C(29)-C(30)	120.6(4)
C(29)-C(30)-C(25)	121.5(4)
C(36)-C(31)-C(32)	117.2(3)
C(36)-C(31)-Si(3)	121.4(2)
C(32)-C(31)-Si(3)	121.3(2)
C(33)-C(32)-C(31)	121.7(4)
C(34)-C(33)-C(32)	119.4(4)
C(33)-C(34)-C(35)	120.7(4)

C(34)-C(35)-C(36)	119.8(4)
C(35)-C(36)-C(31)	121.2(3)
C(42)-C(37)-C(38)	116.6(3)
C(42)-C(37)-Si(4)	120.2(3)
C(38)-C(37)-Si(4)	123.1(2)
C(39)-C(38)-C(37)	121.9(3)
C(40)-C(39)-C(38)	119.5(4)
C(39)-C(40)-C(41)	120.2(4)
C(40)-C(41)-C(42)	120.5(4)
C(37)-C(42)-C(41)	121.3(4)
C(48)-C(43)-C(44)	116.8(3)
C(48)-C(43)-Si(4)	122.4(2)
C(44)-C(43)-Si(4)	120.6(2)
C(45)-C(44)-C(43)	121.8(3)
C(46)-C(45)-C(44)	120.3(3)
C(45)-C(46)-C(47)	119.7(3)
C(46)-C(47)-C(48)	119.8(3)
C(43)-C(48)-C(47)	121.5(3)
C(50)-C(49)-N(1)	114.6(3)
C(51)-C(50)-C(49)	110.9(3)
C(52)-C(51)-C(50)	110.2(3)
C(51)-C(52)-C(53)	110.8(3)
N(1)-C(53)-C(52)	115.4(3)
C(56)-C(55)-C(57)#2	121.2(6)
C(55)-C(56)-C(57)	121.4(9)
C(58)-C(57)-C(56)	119(1)
C(58)-C(57)-C(55)#2	123.1(9)
C(56)-C(57)-C(55)#2	117.4(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y,-z

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2715. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	25(1)	20(1)	22(1)	-13(1)	2(1)	-10(1)
Al(2)	24(1)	20(1)	24(1)	-14(1)	4(1)	-9(1)
Si(1)	28(1)	23(1)	32(1)	-18(1)	7(1)	-12(1)
Si(2)	26(1)	27(1)	36(1)	-21(1)	6(1)	-12(1)
Si(3)	30(1)	28(1)	23(1)	-13(1)	0(1)	-8(1)
Si(4)	33(1)	28(1)	24(1)	-15(1)	5(1)	-11(1)
O(1)	25(1)	20(1)	23(1)	-12(1)	4(1)	-11(1)
O(2)	38(1)	31(1)	44(1)	-28(1)	13(1)	-20(1)
O(3)	29(1)	29(1)	37(1)	-20(1)	8(1)	-12(1)
O(4)	29(1)	31(1)	43(1)	-26(1)	8(1)	-15(1)
O(5)	34(1)	30(1)	24(1)	-12(1)	-1(1)	-8(1)
O(6)	34(1)	30(1)	26(1)	-16(1)	6(1)	-13(1)
O(7)	33(1)	43(1)	36(1)	-26(1)	3(1)	-7(1)
N(1)	31(1)	24(1)	30(1)	-16(1)	5(1)	-11(1)
C(1)	26(1)	25(1)	35(1)	-20(1)	8(1)	-12(1)
C(2)	39(2)	25(1)	38(2)	-15(1)	4(1)	-14(1)
C(3)	60(2)	42(2)	35(2)	-16(2)	-1(1)	-14(2)
C(4)	57(2)	63(2)	47(2)	-38(2)	-1(2)	-21(2)
C(5)	51(2)	44(2)	53(2)	-34(2)	7(2)	-24(2)
C(6)	42(2)	27(1)	38(2)	-18(1)	6(1)	-17(1)
C(7)	29(1)	35(2)	34(2)	-16(1)	6(1)	-16(1)
C(8)	42(2)	63(2)	38(2)	-22(2)	9(1)	-28(2)
C(9)	49(2)	96(3)	43(2)	-16(2)	1(2)	-38(2)
C(10)	44(2)	81(3)	58(2)	0(2)	-11(2)	-23(2)
C(11)	35(2)	52(2)	79(3)	-14(2)	6(2)	-3(2)
C(12)	35(2)	37(2)	49(2)	-16(2)	5(1)	-9(1)
C(13)	37(2)	41(2)	41(2)	-26(1)	10(1)	-24(1)
C(14)	57(2)	40(2)	55(2)	-17(2)	15(2)	-26(2)
C(15)	91(3)	53(2)	61(2)	-14(2)	10(2)	-44(2)
C(16)	84(3)	86(3)	50(2)	-28(2)	24(2)	-65(3)
C(17)	55(2)	98(3)	54(2)	-42(2)	26(2)	-47(2)
C(18)	43(2)	59(2)	51(2)	-30(2)	14(2)	-26(2)

C(19)	34(2)	29(2)	47(2)	-22(1)	-1(1)	-11(1)
C(20)	48(2)	49(2)	62(2)	-34(2)	-2(2)	-13(2)
C(21)	52(2)	55(2)	66(2)	-28(2)	-15(2)	-7(2)
C(22)	54(2)	62(2)	56(2)	-31(2)	-9(2)	-21(2)
C(23)	58(2)	87(3)	68(2)	-53(2)	-4(2)	-23(2)
C(24)	38(2)	66(2)	59(2)	-42(2)	-1(2)	-12(2)
C(25)	42(2)	26(1)	31(1)	-12(1)	-8(1)	-7(1)
C(26)	37(2)	39(2)	57(2)	-28(2)	-4(1)	-9(1)
C(27)	49(2)	55(2)	119(4)	-52(3)	-20(2)	-10(2)
C(28)	90(3)	57(3)	112(4)	-49(3)	-60(3)	1(2)
C(29)	134(5)	84(3)	50(2)	-33(2)	-29(3)	-36(3)
C(30)	88(3)	72(3)	35(2)	-26(2)	2(2)	-39(2)
C(31)	42(2)	36(2)	31(2)	-18(1)	10(1)	-16(1)
C(32)	49(2)	37(2)	45(2)	-15(2)	7(2)	-15(2)
C(33)	80(3)	33(2)	57(2)	-9(2)	8(2)	-16(2)
C(34)	109(4)	46(2)	69(3)	-31(2)	36(3)	-44(3)
C(35)	87(3)	64(3)	64(2)	-40(2)	27(2)	-52(2)
C(36)	54(2)	50(2)	43(2)	-28(2)	13(2)	-28(2)
C(37)	54(2)	30(2)	28(1)	-12(1)	5(1)	-17(1)
C(38)	41(2)	38(2)	36(2)	-13(1)	0(1)	-14(1)
C(39)	66(2)	44(2)	52(2)	-14(2)	5(2)	-29(2)
C(40)	172(5)	82(3)	57(3)	-25(2)	52(3)	-95(4)
C(41)	320(10)	162(6)	53(3)	-66(4)	94(4)	-187(7)
C(42)	206(6)	102(4)	39(2)	-40(2)	48(3)	-119(4)
C(43)	32(1)	34(2)	26(1)	-18(1)	5(1)	-12(1)
C(44)	47(2)	47(2)	46(2)	-30(2)	17(1)	-26(2)
C(45)	83(3)	48(2)	53(2)	-30(2)	23(2)	-40(2)
C(46)	79(3)	33(2)	51(2)	-21(2)	-3(2)	-12(2)
C(47)	39(2)	60(2)	84(3)	-51(2)	5(2)	-4(2)
C(48)	36(2)	46(2)	61(2)	-34(2)	13(1)	-19(2)
C(49)	37(2)	40(2)	56(2)	-28(2)	10(1)	-15(1)
C(50)	36(2)	49(2)	67(2)	-32(2)	7(2)	-11(2)
C(51)	60(2)	38(2)	62(2)	-29(2)	8(2)	-14(2)
C(52)	58(2)	32(2)	66(2)	-24(2)	-1(2)	-16(2)
C(53)	47(2)	29(2)	45(2)	-14(1)	-3(1)	-18(1)
C(54)	50(2)	42(2)	37(2)	-19(2)	-5(1)	-6(2)
C(55)	55(3)	36(3)	171(7)	-3(3)	48(3)	-3(2)
C(56)	57(3)	46(3)	207(9)	-1(4)	53(4)	-6(3)
C(57)	82(4)	68(4)	140(6)	-16(4)	58(4)	-27(3)
C(58)	152(11)	72(7)	69(6)	-47(6)	54(7)	-66(7)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2715.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9684	3920	2488	40
H(3)	9347	3828	1122	58
H(4)	9264	2202	1273	61
H(5)	9575	670	2776	51
H(6)	9936	750	4138	40
H(8)	10719	1821	6452	55
H(9)	12056	373	7605	79
H(10)	13216	-1100	7313	89
H(11)	13045	-1107	5852	81
H(12)	11711	386	4670	53
H(14)	8589	791	6531	61
H(15)	8070	-403	7897	82
H(16)	6503	323	8485	78
H(17)	5418	2217	7658	74
H(18)	5952	3403	6323	57
H(20)	5790	5094	4120	61
H(21)	4768	5638	2792	74
H(22)	5242	4594	1956	66
H(23)	6798	3050	2397	78
H(24)	7829	2475	3738	61
H(26)	7822	5924	2389	52

H(27)	6689	5856	1492	84
H(28)	6937	6204	-98	104
H(29)	8305	6613	-791	106
H(30)	9429	6712	76	74
H(32)	8241	8619	568	56
H(33)	7996	10479	-21	77
H(34)	9105	10899	555	85
H(35)	10472	9473	1697	73
H(36)	10732	7608	2279	53
H(38)	7059	3287	7953	48
H(39)	6180	2326	9092	66
H(40)	5983	2365	10558	113
H(41)	6693	3316	10908	174
H(42)	7510	4339	9758	114
H(44)	8500	6737	7184	50
H(45)	7688	8568	6970	66
H(46)	6000	9264	7308	68
H(47)	5104	8115	7879	71
H(48)	5918	6271	8100	52
H(49A)	5649	6150	5048	51
H(49B)	5894	6307	5927	51
H(50A)	4790	8087	4121	61
H(50B)	4310	7736	5141	61
H(51A)	4631	9360	4688	64
H(51B)	5259	8357	5694	64
H(52A)	6373	9123	4727	62
H(52B)	6101	8949	3866	62
H(53A)	7684	7522	4682	48
H(53B)	7175	7195	5682	48
H(54A)	6234	7634	3444	70
H(54B)	6718	6326	3723	70
H(54C)	7457	6957	3533	70
H(55)	3603	1656	-851	139
H(56)	4514	1551	273	165
H(58A)	6549	18	1149	133
H(58B)	6097	-855	1891	133
H(58C)	5445	463	1533	133

10.13. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [Cl₂Al{(O^cHex)₂AlCl₂}₂]·[H]·2NMP·OEt₂ **13**

Tabelle 1. Atomkoordinaten (x10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å² x10³) für sh2920. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	2794(1)	7909(1)	1289(1)	17(1)
Al(2)	4373(1)	6650(1)	1306(1)	19(1)
Al(3)	1408(1)	7786(1)	2162(1)	19(1)
Cl(1)	3972(1)	8837(1)	1015(1)	24(1)
Cl(2)	1379(1)	8342(1)	689(1)	24(1)
Cl(3)	6023(1)	6669(1)	1056(1)	30(1)
Cl(4)	4022(1)	5496(1)	1566(1)	29(1)
Cl(5)	-294(1)	8129(1)	2177(1)	31(1)
Cl(6)	1975(1)	7360(1)	2937(1)	28(1)
O(1)	3297(1)	7064(1)	858(1)	18(1)
O(2)	4045(1)	7415(1)	1736(1)	18(1)
O(3)	2331(2)	8472(1)	1898(1)	18(1)
O(4)	1731(1)	7195(1)	1620(1)	18(1)
C(1)	2944(2)	6867(2)	302(1)	20(1)
C(2)	3570(3)	7362(2)	-74(1)	29(1)
C(3)	3149(3)	7170(2)	-655(1)	41(1)
C(4)	3276(3)	6300(2)	-775(1)	38(1)
C(5)	2705(3)	5801(2)	-379(1)	35(1)

C(6)	3122(3)	6003(2)	200(1)	28(1)
C(7)	4581(2)	7649(2)	2254(1)	21(1)
C(8)	4884(2)	6933(2)	2592(1)	26(1)
C(9)	5379(3)	7187(2)	3149(1)	37(1)
C(10)	6394(3)	7712(2)	3118(1)	37(1)
C(11)	6099(3)	8411(2)	2758(1)	42(1)
C(12)	5602(3)	8159(2)	2201(1)	33(1)
C(13)	2622(2)	9269(2)	2068(1)	20(1)
C(14)	1844(3)	9842(2)	1773(1)	27(1)
C(15)	2153(3)	10686(2)	1934(1)	37(1)
C(16)	2157(3)	10790(2)	2540(1)	31(1)
C(17)	2920(3)	10197(2)	2835(1)	29(1)
C(18)	2599(2)	9360(2)	2673(1)	24(1)
C(19)	1291(2)	6436(2)	1445(1)	20(1)
C(20)	232(2)	6513(2)	1073(1)	27(1)
C(21)	-167(3)	5704(2)	872(1)	34(1)
C(22)	-352(3)	5161(2)	1334(1)	36(1)
C(23)	685(3)	5109(2)	1732(1)	37(1)
C(24)	1101(3)	5922(2)	1923(1)	28(1)
C(25)	708(3)	5355(2)	4302(1)	38(1)
N(1)	1726(2)	5108(1)	4056(1)	25(1)
C(26)	2575(3)	5736(2)	4117(1)	33(1)
C(27)	3619(3)	5525(2)	3851(1)	40(1)
C(28)	3354(3)	5324(2)	3264(1)	42(1)
C(29)	2452(3)	4700(2)	3206(1)	38(1)
C(30)	1432(2)	4945(2)	3482(1)	30(1)
C(31)	1743(2)	1920(2)	9160(1)	28(1)
N(2)	2270(2)	1340(1)	9547(1)	20(1)
C(32)	3493(2)	1493(2)	9662(1)	24(1)
C(33)	4025(2)	924(2)	10075(1)	27(1)
C(34)	3440(2)	945(2)	10588(1)	29(1)
C(35)	2196(2)	779(2)	10459(1)	29(1)
C(36)	1673(2)	1345(2)	10048(1)	25(1)
O(5)	1659(2)	3197(1)	468(2)	88(1)
C(37)	540(4)	3191(3)	608(3)	108(2)
C(38)	417(4)	2819(4)	1095(2)	107(2)
C(39)	2261(3)	3866(2)	580(2)	53(1)
C(40)	3408(3)	3787(2)	403(2)	53(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2920.

Al(1)-O(3)	1.928(2)
Al(1)-O(1)	1.930(2)
Al(1)-O(2)	1.976(2)
Al(1)-O(4)	1.991(2)
Al(1)-Cl(1)	2.265(1)
Al(1)-Cl(2)	2.286(1)
Al(1)-Al(2)	2.855(1)
Al(1)-Al(3)	2.866(1)
Al(2)-O(2)	1.761(2)
Al(2)-O(1)	1.778(2)
Al(2)-Cl(3)	2.117(1)
Al(2)-Cl(4)	2.128(1)
Al(3)-O(4)	1.764(2)
Al(3)-O(3)	1.774(2)
Al(3)-Cl(5)	2.117(1)
Al(3)-Cl(6)	2.131(1)
O(1)-C(1)	1.460(3)
O(2)-C(7)	1.453(3)
O(3)-C(13)	1.458(3)
O(4)-C(19)	1.452(3)
C(1)-C(2)	1.512(4)
C(1)-C(6)	1.515(4)
C(2)-C(3)	1.537(4)
C(3)-C(4)	1.525(4)
C(4)-C(5)	1.514(4)
C(5)-C(6)	1.535(4)

C(7)-C(12)	1.512(4)
C(7)-C(8)	1.515(4)
C(8)-C(9)	1.533(4)
C(9)-C(10)	1.514(4)
C(10)-C(11)	1.519(4)
C(11)-C(12)	1.532(4)
C(13)-C(14)	1.500(4)
C(13)-C(18)	1.530(3)
C(14)-C(15)	1.532(4)
C(15)-C(16)	1.532(4)
C(16)-C(17)	1.512(4)
C(17)-C(18)	1.525(4)
C(19)-C(20)	1.510(4)
C(19)-C(24)	1.520(4)
C(20)-C(21)	1.531(4)
C(21)-C(22)	1.517(4)
C(22)-C(23)	1.523(4)
C(23)-C(24)	1.536(4)
C(25)-N(1)	1.472(3)
N(1)-C(26)	1.474(4)
N(1)-C(30)	1.478(4)
C(26)-C(27)	1.506(4)
C(27)-C(28)	1.518(5)
C(28)-C(29)	1.513(4)
C(29)-C(30)	1.512(4)
C(31)-N(2)	1.488(3)
N(2)-C(32)	1.486(3)
N(2)-C(36)	1.497(3)
C(32)-C(33)	1.519(4)
C(33)-C(34)	1.518(4)
C(34)-C(35)	1.519(4)
C(35)-C(36)	1.510(4)
O(5)-C(39)	1.365(4)
O(5)-C(37)	1.410(5)
C(37)-C(38)	1.395(6)
C(39)-C(40)	1.481(5)
O(3)-Al(1)-O(1)	160.46(8)
O(3)-Al(1)-O(2)	90.93(8)
O(1)-Al(1)-O(2)	75.19(8)
O(3)-Al(1)-O(4)	74.76(7)
O(1)-Al(1)-O(4)	91.00(8)
O(2)-Al(1)-O(4)	88.81(8)
O(3)-Al(1)-Cl(1)	96.95(6)
O(1)-Al(1)-Cl(1)	96.92(6)
O(2)-Al(1)-Cl(1)	90.79(6)
O(4)-Al(1)-Cl(1)	171.69(6)
O(3)-Al(1)-Cl(2)	96.63(6)
O(1)-Al(1)-Cl(2)	96.85(6)
O(2)-Al(1)-Cl(2)	172.01(7)
O(4)-Al(1)-Cl(2)	90.69(6)
Cl(1)-Al(1)-Cl(2)	90.84(4)
O(3)-Al(1)-Al(2)	126.73(6)
O(1)-Al(1)-Al(2)	37.75(5)
O(2)-Al(1)-Al(2)	37.47(5)
O(4)-Al(1)-Al(2)	88.70(6)
Cl(1)-Al(1)-Al(2)	96.03(4)
Cl(2)-Al(1)-Al(2)	134.55(4)
O(3)-Al(1)-Al(3)	37.36(5)
O(1)-Al(1)-Al(3)	127.08(6)
O(2)-Al(1)-Al(3)	89.52(6)
O(4)-Al(1)-Al(3)	37.40(5)
Cl(1)-Al(1)-Al(3)	134.31(4)
Cl(2)-Al(1)-Al(3)	94.92(4)
Al(2)-Al(1)-Al(3)	110.97(3)
O(2)-Al(2)-O(1)	84.66(8)
O(2)-Al(2)-Cl(3)	115.63(7)
O(1)-Al(2)-Cl(3)	116.43(7)
O(2)-Al(2)-Cl(4)	115.91(7)

O(1)-Al(2)-Cl(4)	114.29(7)
Cl(3)-Al(2)-Cl(4)	108.57(4)
O(2)-Al(2)-Al(1)	43.05(6)
O(1)-Al(2)-Al(1)	41.65(6)
Cl(3)-Al(2)-Al(1)	127.82(4)
Cl(4)-Al(2)-Al(1)	123.59(4)
O(4)-Al(3)-O(3)	84.53(8)
O(4)-Al(3)-Cl(5)	116.47(7)
O(3)-Al(3)-Cl(5)	116.84(7)
O(4)-Al(3)-Cl(6)	115.90(7)
O(3)-Al(3)-Cl(6)	114.09(7)
Cl(5)-Al(3)-Cl(6)	107.87(4)
O(4)-Al(3)-Al(1)	43.28(6)
O(3)-Al(3)-Al(1)	41.26(6)
Cl(5)-Al(3)-Al(1)	127.69(4)
Cl(6)-Al(3)-Al(1)	124.40(4)
C(1)-O(1)-Al(2)	130.2(2)
C(1)-O(1)-Al(1)	129.1(2)
Al(2)-O(1)-Al(1)	100.60(9)
C(7)-O(2)-Al(2)	130.4(2)
C(7)-O(2)-Al(1)	130.0(2)
Al(2)-O(2)-Al(1)	99.48(9)
C(13)-O(3)-Al(3)	130.3(2)
C(13)-O(3)-Al(1)	128.2(2)
Al(3)-O(3)-Al(1)	101.38(9)
C(19)-O(4)-Al(3)	130.3(2)
C(19)-O(4)-Al(1)	130.2(2)
Al(3)-O(4)-Al(1)	99.33(8)
O(1)-C(1)-C(2)	110.6(2)
O(1)-C(1)-C(6)	110.7(2)
C(2)-C(1)-C(6)	110.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	109.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	111.4(3)
C(5)-C(4)-C(3)	111.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	111.6(2)
C(1)-C(6)-C(5)	110.0(2)
O(2)-C(7)-C(12)	112.1(2)
O(2)-C(7)-C(8)	110.2(2)
C(12)-C(7)-C(8)	111.1(2)
C(7)-C(8)-C(9)	109.7(2)
C(10)-C(9)-C(8)	111.5(2)
C(9)-C(10)-C(11)	110.5(3)
C(10)-C(11)-C(12)	112.0(3)
C(7)-C(12)-C(11)	109.4(2)
O(3)-C(13)-C(14)	110.1(2)
O(3)-C(13)-C(18)	111.1(2)
C(14)-C(13)-C(18)	111.1(2)
C(13)-C(14)-C(15)	111.0(2)
C(16)-C(15)-C(14)	110.6(2)
C(17)-C(16)-C(15)	111.0(2)
C(16)-C(17)-C(18)	111.8(2)
C(17)-C(18)-C(13)	109.5(2)
O(4)-C(19)-C(20)	111.8(2)
O(4)-C(19)-C(24)	110.5(2)
C(20)-C(19)-C(24)	111.4(2)
C(19)-C(20)-C(21)	110.1(2)
C(22)-C(21)-C(20)	111.1(2)
C(21)-C(22)-C(23)	111.9(2)
C(22)-C(23)-C(24)	112.0(3)
C(19)-C(24)-C(23)	110.0(2)
C(25)-N(1)-C(26)	109.4(2)
C(25)-N(1)-C(30)	109.2(2)
C(26)-N(1)-C(30)	109.9(2)
N(1)-C(26)-C(27)	111.6(2)
C(26)-C(27)-C(28)	111.9(3)
C(29)-C(28)-C(27)	109.9(3)
C(30)-C(29)-C(28)	110.7(3)
N(1)-C(30)-C(29)	111.5(2)
C(32)-N(2)-C(31)	111.2(2)

C(32)-N(2)-C(36)	111.5(2)
C(31)-N(2)-C(36)	109.8(2)
N(2)-C(32)-C(33)	111.5(2)
C(34)-C(33)-C(32)	111.6(2)
C(33)-C(34)-C(35)	109.1(2)
C(36)-C(35)-C(34)	111.4(2)
N(2)-C(36)-C(35)	111.8(2)
C(39)-O(5)-C(37)	116.5(3)
C(38)-C(37)-O(5)	113.4(5)
O(5)-C(39)-C(40)	110.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2920. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al(1)	18(1)	18(1)	15(1)	2(1)	2(1)	0(1)
Al(2)	20(1)	18(1)	19(1)	2(1)	1(1)	0(1)
Al(3)	20(1)	22(1)	16(1)	2(1)	2(1)	0(1)
Cl(1)	25(1)	21(1)	25(1)	3(1)	7(1)	-3(1)
Cl(2)	23(1)	27(1)	21(1)	4(1)	-1(1)	3(1)
Cl(3)	23(1)	34(1)	34(1)	5(1)	8(1)	3(1)
Cl(4)	31(1)	20(1)	34(1)	7(1)	-3(1)	-2(1)
Cl(5)	22(1)	40(1)	32(1)	3(1)	5(1)	5(1)
Cl(6)	34(1)	32(1)	18(1)	5(1)	1(1)	1(1)
O(1)	18(1)	19(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
O(2)	17(1)	19(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
O(3)	21(1)	16(1)	18(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(4)	19(1)	17(1)	18(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(1)	22(2)	23(2)	15(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(2)	39(2)	26(2)	23(2)	3(1)	5(1)	-3(1)
C(3)	60(2)	41(2)	20(2)	3(2)	5(2)	-2(2)
C(4)	55(2)	44(2)	16(2)	-8(1)	-1(2)	6(2)
C(5)	42(2)	32(2)	30(2)	-8(2)	-4(2)	-3(2)
C(6)	35(2)	25(2)	23(2)	0(1)	3(1)	-4(1)
C(7)	23(2)	24(2)	16(1)	-4(1)	-2(1)	1(1)
C(8)	25(2)	28(2)	25(2)	6(1)	-3(1)	-3(1)
C(9)	36(2)	52(2)	22(2)	7(2)	-4(1)	4(2)
C(10)	35(2)	48(2)	26(2)	-8(2)	-7(2)	2(2)
C(11)	43(2)	41(2)	40(2)	-7(2)	-15(2)	-11(2)
C(12)	34(2)	34(2)	31(2)	3(2)	-9(2)	-12(2)
C(13)	22(2)	19(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
C(14)	39(2)	21(2)	21(2)	2(1)	-2(1)	3(1)
C(15)	59(2)	22(2)	29(2)	2(1)	7(2)	1(2)
C(16)	42(2)	19(2)	34(2)	-4(1)	7(2)	-2(1)
C(17)	29(2)	30(2)	27(2)	-8(1)	3(1)	-4(1)
C(18)	26(2)	26(2)	20(1)	0(1)	-2(1)	3(1)
C(19)	19(2)	17(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	-4(1)
C(20)	26(2)	28(2)	25(2)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(21)	31(2)	39(2)	30(2)	-7(2)	0(1)	-8(2)
C(22)	35(2)	38(2)	36(2)	-7(2)	5(2)	-15(2)
C(23)	49(2)	27(2)	35(2)	4(2)	2(2)	-14(2)
C(24)	30(2)	27(2)	25(2)	4(1)	1(1)	-7(1)
C(25)	30(2)	41(2)	44(2)	3(2)	8(2)	13(2)
N(1)	21(1)	22(1)	31(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(26)	34(2)	24(2)	40(2)	2(1)	-6(2)	-3(1)
C(27)	26(2)	36(2)	56(2)	19(2)	-3(2)	-5(2)
C(28)	33(2)	45(2)	51(2)	20(2)	16(2)	7(2)
C(29)	44(2)	41(2)	31(2)	2(2)	10(2)	4(2)
C(30)	27(2)	30(2)	31(2)	3(1)	-8(1)	-2(1)
C(31)	25(2)	27(2)	31(2)	8(1)	-4(1)	5(1)
N(2)	17(1)	18(1)	23(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(32)	18(2)	25(2)	28(2)	2(1)	3(1)	-2(1)
C(33)	17(2)	32(2)	30(2)	3(1)	-3(1)	0(1)
C(34)	30(2)	32(2)	24(2)	2(1)	-6(1)	0(1)
C(35)	26(2)	36(2)	24(2)	2(1)	2(1)	-1(1)

C(36)	20(2)	32(2)	23(2)	-3(1)	6(1)	1(1)
O(5)	51(2)	29(2)	191(4)	-2(2)	51(2)	2(1)
C(37)	65(3)	69(3)	198(7)	20(4)	59(4)	23(3)
C(38)	71(3)	177(6)	76(3)	48(4)	34(3)	53(4)
C(39)	57(3)	32(2)	69(3)	2(2)	8(2)	5(2)
C(40)	62(3)	42(2)	60(2)	-5(2)	23(2)	-4(2)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2920.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2122	6983	235	24
H(2A)	4387	7255	-15	35
H(2B)	3445	7924	-2	35
H(3A)	2347	7320	-720	49
H(3B)	3582	7479	-900	49
H(4A)	2941	6187	-1141	46
H(4B)	4085	6164	-758	46
H(5A)	2857	5241	-447	42
H(5B)	1881	5884	-432	42
H(6A)	2707	5688	449	33
H(6B)	3932	5875	264	33
H(7)	4024	7962	2439	26
H(8A)	5440	6611	2419	32
H(8B)	4203	6610	2624	32
H(9A)	4797	7470	3332	45
H(9B)	5600	6717	3364	45
H(10A)	7011	7410	2975	44
H(10B)	6659	7898	3480	44
H(11A)	6785	8726	2723	51
H(11B)	5548	8745	2925	51
H(12A)	5383	8628	1984	40
H(12B)	6171	7865	2018	40
H(13)	3405	9379	1974	24
H(14A)	1061	9734	1853	33
H(14B)	1887	9778	1383	33
H(15A)	2907	10813	1821	44
H(15B)	1602	11051	1750	44
H(16A)	2416	11326	2640	37
H(16B)	1382	10728	2646	37
H(17A)	2875	10259	3224	35
H(17B)	3707	10297	2758	35
H(18A)	1836	9240	2777	29
H(18B)	3135	8987	2859	29
H(19)	1872	6176	1242	23
H(20A)	381	6849	765	32
H(20B)	-364	6766	1264	32
H(21A)	-878	5760	641	40
H(21B)	403	5474	654	40
H(22A)	-543	4632	1194	43
H(22B)	-996	5354	1521	43
H(23A)	1294	4837	1562	44
H(23B)	502	4795	2044	44
H(24A)	537	6169	2136	33
H(24B)	1813	5868	2153	33
H(25A)	904	5484	4679	57
H(25B)	156	4929	4276	57
H(25C)	386	5818	4114	57
H(1)	2170(20)	4137(18)	4399(11)	30(9)
H(26A)	2779	5832	4502	40
H(26B)	2252	6225	3957	40
H(27A)	3990	5071	4038	47
H(27B)	4151	5971	3882	47
H(28A)	3092	5800	3065	51
H(28B)	4043	5133	3113	51

H(29A)	2230	4609	2821	46
H(29B)	2754	4203	3363	46
H(30A)	1099	5421	3307	36
H(30B)	861	4523	3446	36
H(31A)	1801	2445	9318	42
H(31B)	948	1787	9075	42
H(31C)	2133	1911	8832	42
H(32A)	3604	2036	9796	28
H(32B)	3870	1445	9328	28
H(33A)	3983	387	9926	32
H(33B)	4830	1059	10155	32
H(34A)	3541	1466	10758	34
H(34B)	3774	546	10841	34
H(35A)	2098	237	10322	35
H(35B)	1804	820	10790	35
H(36A)	873	1204	9959	30
H(36B)	1698	1881	10200	30
H(37A)	272	3738	629	129
H(37B)	59	2923	323	129
H(38A)	676	2275	1077	160
H(38B)	-377	2826	1167	160
H(38C)	866	3094	1382	160
H(39A)	2309	3968	970	63
H(39B)	1874	4316	396	63
H(40A)	3764	3313	560	80
H(40B)	3858	4246	520	80
H(40C)	3362	3750	13	80

10.14. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [Cl₂Al(OR)·NMP] **14** R=2,6-^tBu-4MeC₆H₂

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2910. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	4895(1)	1829(1)	3310(1)	25(1)
Cl(1)	6442(1)	1922(1)	4623(1)	36(1)
Cl(2)	4955(1)	574(1)	2781(1)	47(1)
N(1)	5376(2)	2443(1)	2270(1)	35(1)
O(1)	3356(2)	2216(1)	3379(1)	25(1)
C(1)	2475(2)	2344(1)	3920(2)	24(1)
C(2)	1791(2)	1651(1)	4192(2)	26(1)
C(3)	978(2)	1816(2)	4788(2)	32(1)
C(4)	792(2)	2614(2)	5103(2)	34(1)
C(5)	1397(2)	3283(2)	4772(2)	34(1)
C(6)	2219(2)	3182(2)	4174(2)	29(1)
C(7)	1923(2)	738(2)	3886(2)	31(1)
C(8)	895(3)	135(2)	4144(3)	46(1)
C(9)	3347(3)	399(2)	4425(2)	41(1)
C(10)	1585(3)	678(2)	2813(2)	36(1)
C(11)	-44(3)	2745(3)	5785(2)	49(1)
C(12)	2783(2)	3975(2)	3809(2)	36(1)
C(13)	4352(3)	4005(2)	4208(2)	36(1)
C(14)	2299(3)	3975(2)	2730(2)	43(1)
C(15)	2247(4)	4801(2)	4127(3)	57(1)
C(16)	6539(3)	2041(2)	1966(2)	44(1)
C(17)	7926(3)	2207(2)	2660(2)	47(1)
C(18)	8191(3)	3138(2)	2794(2)	52(1)
C(19)	7027(3)	3560(2)	3084(2)	44(1)
C(20)	5660(3)	3368(2)	2385(2)	40(1)
C(21)	4111(3)	2336(2)	1446(2)	50(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2910.

Al(1)-O(1)	1.713(2)
Al(1)-N(1)	1.998(2)
Al(1)-Cl(1)	2.1258(9)
Al(1)-Cl(2)	2.1422(9)
N(1)-C(20)	1.493(4)
N(1)-C(21)	1.507(3)
N(1)-C(16)	1.523(3)
O(1)-C(1)	1.380(2)
C(1)-C(2)	1.419(3)
C(1)-C(6)	1.423(3)
C(2)-C(3)	1.399(3)
C(2)-C(7)	1.531(3)
C(3)-C(4)	1.378(4)
C(4)-C(5)	1.384(4)
C(4)-C(11)	1.513(3)
C(5)-C(6)	1.394(3)
C(6)-C(12)	1.540(3)
C(7)-C(10)	1.530(4)
C(7)-C(9)	1.537(4)
C(7)-C(8)	1.544(3)
C(12)-C(14)	1.532(4)
C(12)-C(13)	1.535(4)
C(12)-C(15)	1.542(4)
C(16)-C(17)	1.511(4)
C(17)-C(18)	1.500(5)
C(18)-C(19)	1.526(4)
C(19)-C(20)	1.507(4)
O(1)-Al(1)-N(1)	107.74(8)
O(1)-Al(1)-Cl(1)	111.66(6)
N(1)-Al(1)-Cl(1)	113.00(7)
O(1)-Al(1)-Cl(2)	118.45(6)
N(1)-Al(1)-Cl(2)	97.40(7)
Cl(1)-Al(1)-Cl(2)	107.91(4)
C(20)-N(1)-C(21)	107.1(2)
C(20)-N(1)-C(16)	107.5(2)
C(21)-N(1)-C(16)	105.6(2)
C(20)-N(1)-Al(1)	118.2(2)
C(21)-N(1)-Al(1)	103.2(2)
C(16)-N(1)-Al(1)	114.2(2)
C(1)-O(1)-Al(1)	147.8(1)
O(1)-C(1)-C(2)	120.5(2)
O(1)-C(1)-C(6)	119.3(2)
C(2)-C(1)-C(6)	120.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	117.6(2)
C(3)-C(2)-C(7)	118.8(2)
C(1)-C(2)-C(7)	123.5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	123.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	117.5(2)
C(3)-C(4)-C(11)	120.7(3)
C(5)-C(4)-C(11)	121.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	123.3(2)
C(5)-C(6)-C(1)	117.7(2)
C(5)-C(6)-C(12)	118.9(2)
C(1)-C(6)-C(12)	123.4(2)
C(10)-C(7)-C(2)	110.7(2)
C(10)-C(7)-C(9)	114.5(2)
C(2)-C(7)-C(9)	109.0(2)
C(10)-C(7)-C(8)	104.8(2)
C(2)-C(7)-C(8)	112.6(2)
C(9)-C(7)-C(8)	105.1(2)
C(14)-C(12)-C(13)	112.7(2)
C(14)-C(12)-C(6)	109.1(2)
C(13)-C(12)-C(6)	110.0(2)
C(14)-C(12)-C(15)	106.5(3)
C(13)-C(12)-C(15)	106.1(2)
C(6)-C(12)-C(15)	112.5(2)

C(17)-C(16)-N(1)	112.3(2)
C(18)-C(17)-C(16)	111.0(3)
C(17)-C(18)-C(19)	110.0(2)
C(20)-C(19)-C(18)	110.9(3)
N(1)-C(20)-C(19)	112.7(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2910. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	26(1)	24(1)	25(1)	1(1)	8(1)	0(1)
Cl(1)	32(1)	44(1)	27(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
Cl(2)	52(1)	31(1)	65(1)	-14(1)	28(1)	-3(1)
N(1)	31(1)	39(1)	35(1)	8(1)	11(1)	2(1)
O(1)	26(1)	24(1)	27(1)	1(1)	10(1)	-1(1)
C(1)	20(1)	29(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(2)	22(1)	29(1)	25(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
C(3)	26(1)	40(1)	28(1)	0(1)	7(1)	-9(1)
C(4)	23(1)	50(2)	29(1)	-10(1)	7(1)	-4(1)
C(5)	26(1)	36(1)	39(1)	-12(1)	7(1)	-2(1)
C(6)	24(1)	28(1)	32(1)	-3(1)	6(1)	-2(1)
C(7)	32(1)	24(1)	41(1)	2(1)	14(1)	-5(1)
C(8)	46(2)	34(2)	65(2)	3(1)	27(2)	-11(1)
C(9)	38(1)	34(1)	53(2)	14(1)	17(1)	3(1)
C(10)	37(1)	30(1)	43(1)	-8(1)	12(1)	-5(1)
C(11)	37(1)	71(2)	46(2)	-17(2)	22(1)	-9(2)
C(12)	34(1)	25(1)	51(2)	0(1)	14(1)	0(1)
C(13)	36(1)	27(1)	48(2)	-5(1)	15(1)	-8(1)
C(14)	36(1)	37(2)	53(2)	16(1)	9(1)	4(1)
C(15)	54(2)	27(2)	96(3)	-3(2)	33(2)	3(1)
C(16)	52(2)	49(2)	39(1)	6(1)	26(1)	6(1)
C(17)	37(1)	60(2)	52(2)	16(2)	23(1)	11(1)
C(18)	35(1)	66(2)	56(2)	18(2)	13(1)	-2(1)
C(19)	44(1)	43(2)	46(2)	10(1)	14(1)	-6(1)
C(20)	42(1)	38(1)	42(1)	12(1)	14(1)	5(1)
C(21)	50(2)	67(2)	26(1)	5(1)	3(1)	1(2)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2910.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	530(30)	1440(18)	4934(19)	34(7)
H(2)	1280(30)	3839(19)	4970(20)	38(7)
H(3)	1070(30)	130(20)	4790(20)	45(8)
H(4)	970(30)	-440(20)	3880(20)	56(9)
H(5)	-40(30)	306(18)	3850(20)	40(8)
H(6)	4130(30)	812(17)	4445(18)	30(6)
H(7)	3350(30)	360(19)	5070(20)	46(8)
H(8)	3480(30)	-160(20)	4110(20)	56(9)
H(9)	680(30)	830(20)	2550(20)	51(9)
H(10)	2120(30)	1041(17)	2531(18)	31(7)
H(11)	1720(30)	120(20)	2610(20)	49(8)
H(13)	4630(30)	4090(20)	4900(20)	50(9)
H(14)	4790(20)	3507(17)	4102(17)	24(6)
H(15)	4680(30)	4430(20)	3920(20)	46(8)
H(16)	2510(30)	3480(20)	2410(20)	43(8)
H(17)	2700(40)	4390(20)	2430(30)	72(11)
H(18)	1340(30)	4025(19)	2530(20)	43(8)
H(19)	2550(40)	4870(20)	4820(30)	70(12)
H(20)	1340(40)	4820(20)	3910(20)	59(10)
H(21)	2590(40)	5190(30)	3800(30)	88(14)
H(22)	6290(30)	1420(20)	1890(20)	55(9)

H(23)	6530(30)	2310(20)	1300(20)	62(10)
H(24)	7960(30)	1920(20)	3210(20)	49(9)
H(25)	8580(30)	1930(20)	2390(20)	54(9)
H(26)	8260(30)	3400(20)	2160(20)	50(8)
H(27)	9140(40)	3260(20)	3300(30)	67(10)
H(28)	7000(30)	3330(20)	3680(20)	52(9)
H(29)	7100(40)	4250(20)	3130(30)	73(11)
H(30)	4880(30)	3632(19)	2550(20)	41(8)
H(30)	-450(40)	3210(30)	5660(30)	70(13)
H(31)	5460(30)	3580(20)	1600(20)	59(9)
H(31)	470(50)	2640(30)	6370(40)	106(17)
H(32)	3310(30)	2640(20)	1600(20)	51(9)
H(32)	-820(40)	2330(30)	5620(30)	77(11)
H(33)	3870(40)	1660(30)	1370(30)	79(12)
H(34)	4310(40)	2600(20)	910(30)	67(11)

10.15. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{BrClAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ **15**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2807. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	1432(1)	2275(1)	1115(1)	26(1)
Cl(1)	1747(1)	180(1)	-1290(1)	20(1)
Al(1)	842(1)	635(1)	-50(1)	14(1)
O(1)	345(1)	-1001(2)	484(2)	16(1)
C(1)	784(2)	-2331(3)	1005(2)	19(1)
C(3)	1566(3)	-1776(4)	1770(3)	30(1)
C(4)	1118(3)	-3296(4)	141(3)	29(1)
C(2)	55(3)	-3093(4)	1583(3)	31(1)
Br(2)	4154(1)	6819(1)	4472(1)	37(1)
Cl(2)	3501(1)	9296(1)	6531(1)	26(1)
Al(2)	4384(1)	8965(1)	5263(1)	17(1)
O(2)	4441(1)	10502(2)	4365(2)	17(1)
C(5)	3774(2)	11032(4)	3497(3)	23(1)
C(8)	2819(2)	10741(4)	3839(3)	27(1)
C(7)	3941(3)	10178(5)	2505(3)	34(1)
C(6)	3944(3)	12658(4)	3368(4)	41(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2807.

Br(1)-Al(1)	2.2208(9)
Cl(1)-Al(1)	2.183(1)
Al(1)-O(1)#1	1.805(2)
Al(1)-O(1)	1.810(2)
Al(1)-Al(1)#1	2.730(2)
O(1)-C(1)	1.494(3)
O(1)-Al(1)#1	1.805(2)
C(1)-C(2)	1.513(5)
C(1)-C(4)	1.518(5)
C(1)-C(3)	1.521(5)
Br(2)-Al(2)	2.204(1)
Cl(2)-Al(2)	2.170(1)
Al(2)-O(2)#2	1.808(2)
Al(2)-O(2)	1.808(2)
Al(2)-Al(2)#2	2.725(2)
O(2)-C(5)	1.489(4)
O(2)-Al(2)#2	1.808(2)
C(5)-C(6)	1.507(5)
C(5)-C(7)	1.517(5)
C(5)-C(8)	1.520(5)

O(1)#1-Al(1)-O(1)	81.9(1)
O(1)#1-Al(1)-Cl(1)	116.06(8)
O(1)-Al(1)-Cl(1)	113.82(8)
O(1)#1-Al(1)-Br(1)	112.86(8)
O(1)-Al(1)-Br(1)	116.41(8)
Cl(1)-Al(1)-Br(1)	112.56(4)
O(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	41.04(7)
O(1)-Al(1)-Al(1)#1	40.91(7)
Cl(1)-Al(1)-Al(1)#1	123.94(5)
Br(1)-Al(1)-Al(1)#1	123.50(5)
C(1)-O(1)-Al(1)#1	130.5(2)
C(1)-O(1)-Al(1)	131.1(2)
Al(1)#1-O(1)-Al(1)	98.1(1)
O(1)-C(1)-C(2)	106.9(2)
O(1)-C(1)-C(4)	107.3(2)
C(2)-C(1)-C(4)	111.8(3)
O(1)-C(1)-C(3)	106.7(2)
C(2)-C(1)-C(3)	111.2(3)
C(4)-C(1)-C(3)	112.5(3)
O(2)#2-Al(2)-O(2)	82.2(1)
O(2)#2-Al(2)-Cl(2)	112.40(8)
O(2)-Al(2)-Cl(2)	115.17(8)
O(2)#2-Al(2)-Br(2)	117.34(8)
O(2)-Al(2)-Br(2)	113.94(8)
Cl(2)-Al(2)-Br(2)	112.61(4)
O(2)#2-Al(2)-Al(2)#2	41.12(7)
O(2)-Al(2)-Al(2)#2	41.10(7)
Cl(2)-Al(2)-Al(2)#2	122.35(6)
Br(2)-Al(2)-Al(2)#2	125.04(6)
C(5)-O(2)-Al(2)#2	130.9(2)
C(5)-O(2)-Al(2)	130.9(2)
Al(2)#2-O(2)-Al(2)	97.8(1)
O(2)-C(5)-C(6)	107.0(3)
O(2)-C(5)-C(7)	108.0(3)
C(6)-C(5)-C(7)	111.7(3)
O(2)-C(5)-C(8)	106.9(2)
C(6)-C(5)-C(8)	111.4(3)
C(7)-C(5)-C(8)	111.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y,-z #2 -x+1,-y+2,-z+1

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2807. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	30(1)	26(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
Cl(1)	20(1)	21(1)	20(1)	-5(1)	7(1)	-2(1)
Al(1)	13(1)	14(1)	15(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	14(1)	13(1)	18(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(1)	18(1)	16(1)	23(1)	5(1)	-3(1)	2(1)
C(3)	27(2)	26(2)	34(2)	5(1)	-14(1)	2(1)
C(4)	32(2)	18(2)	38(2)	-2(1)	2(2)	8(1)
C(2)	28(2)	28(2)	35(2)	17(1)	1(1)	-1(1)
Br(2)	45(1)	24(1)	41(1)	-9(1)	-2(1)	-7(1)
Cl(2)	17(1)	40(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	-6(1)
Al(2)	16(1)	15(1)	19(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
O(2)	14(1)	16(1)	20(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)
C(5)	17(1)	27(2)	24(1)	7(1)	-4(1)	1(1)
C(8)	17(1)	37(2)	25(2)	3(1)	-2(1)	1(1)
C(7)	25(2)	57(3)	21(2)	1(2)	0(1)	3(2)
C(6)	32(2)	32(2)	56(3)	19(2)	-11(2)	-1(2)

10.16. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [H₂Al(NPh₂)·OEt₂] **16**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2856. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	6963(1)	552(1)	2482(1)	23(1)
O(1)	4720(1)	1672(1)	2635(1)	24(1)
N(1)	7638(1)	2040(1)	1490(1)	21(1)
C(1)	8277(1)	2931(1)	2007(1)	21(1)
C(2)	8932(1)	2433(1)	3339(1)	30(1)
C(3)	9516(1)	3332(1)	3882(1)	35(1)
C(4)	9482(1)	4743(1)	3125(1)	33(1)
C(5)	8860(1)	5243(1)	1801(1)	30(1)
C(6)	8269(1)	4356(1)	1246(1)	25(1)
C(7)	7494(1)	2298(1)	35(1)	20(1)
C(8)	6006(1)	2787(1)	-584(1)	24(1)
C(9)	5874(1)	2947(1)	-1997(1)	27(1)
C(10)	7226(1)	2632(1)	-2811(1)	27(1)
C(11)	8710(1)	2164(1)	-2206(1)	27(1)
C(12)	8850(1)	1990(1)	-800(1)	24(1)
C(13)	3986(1)	3238(1)	2991(1)	28(1)
C(14)	3941(2)	3134(2)	4519(1)	41(1)
C(15)	3657(1)	858(1)	2716(1)	27(1)
C(16)	2679(1)	1377(1)	1432(1)	33(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2856.

Al(1)-N(1)	1.8491(8)
Al(1)-O(1)	1.8932(7)
O(1)-C(13)	1.462(1)
O(1)-C(15)	1.467(1)
N(1)-C(1)	1.404(1)
N(1)-C(7)	1.428(1)
C(1)-C(2)	1.406(1)
C(1)-C(6)	1.4060(1)
C(2)-C(3)	1.389(1)
C(3)-C(4)	1.386(2)
C(4)-C(5)	1.389(1)
C(5)-C(6)	1.391(1)
C(7)-C(8)	1.396(1)
C(7)-C(12)	1.400(1)
C(8)-C(9)	1.395(1)
C(9)-C(10)	1.386(1)
C(10)-C(11)	1.390(1)
C(11)-C(12)	1.387(1)
C(13)-C(14)	1.504(1)
C(15)-C(16)	1.497(1)
N(1)-Al(1)-O(1)	104.38(3)
C(13)-O(1)-C(15)	115.30(7)
C(13)-O(1)-Al(1)	122.92(5)
C(15)-O(1)-Al(1)	120.33(5)
C(1)-N(1)-C(7)	116.86(7)
C(1)-N(1)-Al(1)	127.33(5)
C(7)-N(1)-Al(1)	115.81(5)
N(1)-C(1)-C(2)	120.46(8)
N(1)-C(1)-C(6)	122.32(7)
C(2)-C(1)-C(6)	117.21(8)
C(3)-C(2)-C(1)	121.08(9)
C(4)-C(3)-C(2)	121.05(9)
C(3)-C(4)-C(5)	118.65(8)
C(4)-C(5)-C(6)	120.86(9)
C(5)-C(6)-C(1)	121.14(8)

C(8)-C(7)-C(12)	118.39(7)
C(8)-C(7)-N(1)	120.71(7)
C(12)-C(7)-N(1)	120.83(7)
C(9)-C(8)-C(7)	120.88(8)
C(10)-C(9)-C(8)	120.15(8)
C(9)-C(10)-C(11)	119.37(8)
C(12)-C(11)-C(10)	120.68(8)
C(11)-C(12)-C(7)	120.51(8)
O(1)-C(13)-C(14)	111.31(8)
O(1)-C(15)-C(16)	111.02(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2856. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	24(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	-10(1)
O(1)	23(1)	22(1)	29(1)	-6(1)	3(1)	-13(1)
N(1)	23(1)	26(1)	17(1)	-2(1)	1(1)	-14(1)
C(1)	18(1)	24(1)	20(1)	-5(1)	2(1)	-9(1)
C(2)	38(1)	40(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	-23(1)
C(3)	44(1)	52(1)	21(1)	-10(1)	2(1)	-29(1)
C(4)	37(1)	41(1)	30(1)	-16(1)	5(1)	-22(1)
C(5)	32(1)	26(1)	35(1)	-8(1)	0(1)	-13(1)
C(6)	24(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	-3(1)	-9(1)
C(7)	22(1)	21(1)	19(1)	-2(1)	0(1)	-11(1)
C(8)	21(1)	29(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	-10(1)
C(9)	27(1)	30(1)	24(1)	-2(1)	-5(1)	-13(1)
C(10)	35(1)	28(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	-14(1)
C(11)	28(1)	31(1)	21(1)	-4(1)	5(1)	-13(1)
C(12)	22(1)	29(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	-12(1)
C(13)	30(1)	23(1)	30(1)	-6(1)	4(1)	-11(1)
C(14)	53(1)	39(1)	31(1)	-13(1)	1(1)	-15(1)
C(15)	27(1)	29(1)	28(1)	1(1)	-3(1)	-18(1)
C(16)	34(1)	36(1)	33(1)	-5(1)	-8(1)	-16(1)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2856.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7546(16)	-30(16)	3957(13)	34(3)
H(2)	7032(17)	-674(16)	1726(14)	37(3)
H(3)	8993(18)	1404(18)	3883(15)	43(4)
H(4)	9983(19)	2955(18)	4789(15)	46(4)
H(5)	9874(18)	5356(18)	3521(15)	45(4)
H(6)	8781(17)	6268(17)	1253(14)	36(3)
H(7)	7819(16)	4717(15)	355(13)	31(3)
H(8)	5096(18)	3003(17)	-22(14)	40(4)
H(9)	4843(17)	3267(17)	-2344(14)	37(3)
H(10)	7184(19)	2730(18)	-3791(16)	49(4)
H(11)	9671(17)	1942(16)	-2753(14)	34(3)
H(12)	9878(17)	1651(16)	-380(14)	33(3)
H(13)	4622(18)	3795(17)	2523(14)	40(4)
H(14)	2945(16)	3759(16)	2597(13)	32(3)
H(15)	3500(20)	4210(20)	4686(18)	65(5)
H(16)	3280(20)	2560(20)	4940(19)	66(5)
H(17)	5010(20)	2520(20)	4934(17)	57(5)
H(18)	4373(18)	-228(17)	2846(14)	39(4)
H(19)	2979(16)	1087(16)	3527(14)	34(3)
H(20)	1969(18)	2464(18)	1319(15)	40(4)
H(21)	2024(19)	814(19)	1476(16)	48(4)
H(22)	3350(20)	1170(20)	638(17)	55(4)

10.17. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [Cl₂Al(μ-NC₅H₁₀)]₂ **17**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh3020. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	3909(1)	805(1)	424(1)	23(1)
Cl(1)	3623(1)	402(1)	2074(1)	46(1)
Cl(2)	2427(1)	2675(1)	-482(1)	44(1)
N(1)	6144(2)	1142(2)	471(1)	22(1)
C(1)	6407(3)	2709(3)	-101(2)	28(1)
C(2)	8154(3)	2952(3)	-88(2)	36(1)
C(3)	9234(3)	2920(4)	1134(3)	44(1)
C(4)	9004(3)	1342(3)	1719(2)	40(1)
C(5)	7247(3)	1099(3)	1678(2)	30(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh3020.

Al(1)-N(1)#1	1.933(2)
Al(1)-N(1)	1.962(2)
Al(1)-Cl(2)	2.110(1)
Al(1)-Cl(1)	2.124(1)
Al(1)-Al(1)#1	2.761(2)
N(1)-C(5)	1.511(3)
N(1)-C(1)	1.515(3)
N(1)-Al(1)#1	1.933(2)
C(1)-C(2)	1.540(3)
C(2)-C(3)	1.518(4)
C(3)-C(4)	1.524(4)
C(4)-C(5)	1.538(3)
N(1)#1-Al(1)-N(1)	89.74(8)
N(1)#1-Al(1)-Cl(2)	113.52(8)
N(1)-Al(1)-Cl(2)	111.70(7)
N(1)#1-Al(1)-Cl(1)	114.51(7)
N(1)-Al(1)-Cl(1)	112.58(8)
Cl(2)-Al(1)-Cl(1)	112.79(5)
N(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	45.30(6)
N(1)-Al(1)-Al(1)#1	44.44(6)
Cl(2)-Al(1)-Al(1)#1	122.83(5)
Cl(1)-Al(1)-Al(1)#1	124.29(6)
C(5)-N(1)-C(1)	109.2(2)
C(5)-N(1)-Al(1)#1	115.8(1)
C(1)-N(1)-Al(1)#1	115.4(1)
C(5)-N(1)-Al(1)	112.2(2)
C(1)-N(1)-Al(1)	112.9(1)
Al(1)#1-N(1)-Al(1)	90.26(8)
N(1)-C(1)-C(2)	112.9(2)
C(3)-C(2)-C(1)	110.1(2)
C(2)-C(3)-C(4)	110.2(2)
C(3)-C(4)-C(5)	111.2(2)
N(1)-C(5)-C(4)	112.4(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y,-z

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh3020. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	26(1)	22(1)	24(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
Cl(1)	58(1)	58(1)	30(1)	-11(1)	24(1)	-18(1)
Cl(2)	36(1)	31(1)	64(1)	5(1)	12(1)	11(1)

N(1)	26(1)	20(1)	21(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(1)	32(1)	22(1)	31(1)	3(1)	8(1)	0(1)
C(2)	37(1)	29(1)	45(1)	-2(1)	17(1)	-6(1)
C(3)	29(1)	44(1)	56(2)	-14(1)	10(1)	-10(1)
C(4)	29(1)	45(1)	37(1)	-7(1)	-3(1)	2(1)
C(5)	32(1)	34(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	0(1)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3020.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6100(30)	3600(30)	360(20)	22(6)
H(2)	5730(30)	2750(30)	-910(20)	25(6)
H(3)	8180(30)	3970(40)	-490(30)	34(7)
H(4)	8440(30)	2090(40)	-560(30)	38(7)
H(5)	10280(40)	2980(40)	1180(30)	54(9)
H(6)	9020(30)	3760(40)	1610(30)	43(8)
H(7)	9650(40)	1370(40)	2520(30)	51(9)
H(8)	9330(40)	440(40)	1360(30)	43(8)
H(9)	6980(30)	1960(40)	2090(20)	33(7)
H(10)	7090(30)	110(40)	1990(20)	29(6)

10.18. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [Br₂Al(μ -NC₅H₁₀)]₂ **18**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3006. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	2052(1)	12601(1)	6019(1)	49(1)
Br(2)	-3627(1)	13082(1)	7530(1)	50(1)
Al	-418(3)	11453(3)	5943(2)	28(1)
N(1)	282(8)	8767(8)	6175(5)	28(1)
C(1)	2382(10)	7772(9)	6367(7)	34(1)
C(2)	2310(13)	7972(11)	8006(8)	52(2)
C(3)	729(15)	7201(13)	9149(8)	60(2)
C(4)	-1389(14)	8190(14)	8999(7)	55(2)
C(5)	-1303(12)	8023(11)	7341(7)	40(2)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh3006.

Br(1)-Al	2.264(3)
Br(2)-Al	2.277(5)
Al-N(1)	1.935(6)
Al-N(1)#1	1.977(5)
Al-Al#1	2.766(5)
N(1)-C(5)	1.494(8)
N(1)-C(1)	1.516(7)
N(1)-Al#1	1.977(5)
C(1)-C(2)	1.542(9)
C(2)-C(3)	1.50(1)
C(3)-C(4)	1.51(1)
C(4)-C(5)	1.552(9)
N(1)-Al-N(1)#1	90.0(2)
N(1)-Al-Br(1)	114.1(2)
N(1)#1-Al-Br(1)	111.6(2)
N(1)-Al-Br(2)	114.2(2)

N(1)#1-Al-Br(2)	114.3(2)
Br(1)-Al-Br(2)	111.1(1)
N(1)-Al-Al#1	45.6(2)
N(1)#1-Al-Al#1	44.4(2)
Br(1)-Al-Al#1	123.3(2)
Br(2)-Al-Al#1	125.6(1)
C(5)-N(1)-C(1)	108.4(5)
C(5)-N(1)-Al	117.4(5)
C(1)-N(1)-Al	115.4(4)
C(5)-N(1)-Al#1	113.6(4)
C(1)-N(1)-Al#1	111.1(4)
Al-N(1)-Al#1	90.0(2)
N(1)-C(1)-C(2)	111.6(6)
C(3)-C(2)-C(1)	111.2(6)
C(2)-C(3)-C(4)	109.6(6)
C(3)-C(4)-C(5)	110.3(7)
N(1)-C(5)-C(4)	113.2(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+2,-z+1

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3006. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	46(1)	47(1)	65(1)	-4(1)	-22(1)	-25(1)
Br(2)	37(1)	52(1)	43(1)	-11(1)	-4(1)	1(1)
Al	26(1)	26(1)	30(1)	-4(1)	-6(1)	-9(1)
N(1)	24(3)	33(3)	25(2)	-1(2)	-2(2)	-14(2)
C(1)	28(3)	28(3)	41(3)	0(3)	-12(3)	-3(3)
C(2)	64(6)	39(5)	53(4)	-3(3)	-33(4)	-2(4)
C(3)	79(6)	57(6)	39(4)	11(4)	-22(4)	-17(5)
C(4)	63(6)	67(6)	32(3)	2(3)	0(3)	-34(5)
C(5)	44(4)	41(4)	36(3)	4(3)	-2(3)	-27(3)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3006.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3425	8294	5646	41
H(1B)	2808	6443	6128	41
H(2A)	3687	7307	8090	62
H(2B)	1965	9296	8226	62
H(3A)	681	7377	10182	72
H(3B)	1119	5858	8977	72
H(4A)	-1835	9512	9266	66
H(4B)	-2410	7635	9707	66
H(5A)	-984	6705	7118	49
H(5B)	-2679	8706	7261	49

10.19. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{I}_2\text{Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **19**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3029. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	2811(1)	2387(1)	4074(1)	43(1)
I(2)	8667(1)	1859(1)	2184(1)	49(1)
Al	5376(5)	3600(4)	4055(4)	26(1)
N	4729(14)	6169(11)	3858(10)	30(2)

C(1)	2803(17)	7096(13)	3732(13)	31(3)
C(2)	2740(20)	7015(16)	2094(15)	44(3)
C(3)	4280(20)	7748(18)	882(14)	56(4)
C(4)	6310(20)	6737(19)	982(14)	53(4)
C(5)	6240(20)	6944(16)	2584(14)	43(3)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh3029.

I(1)-Al	2.513(4)
I(2)-Al	2.515(5)
Al-N#1	1.936(9)
Al-N	1.940(9)
Al-Al#1	2.772(6)
N-C(1)	1.49(2)
N-C(5)	1.55(1)
N-Al#1	1.936(9)
C(1)-C(2)	1.55(2)
C(2)-C(3)	1.52(2)
C(3)-C(4)	1.57(2)
C(4)-C(5)	1.50(2)
N#1-Al-N	88.7(4)
N#1-Al-I(1)	112.3(3)
N-Al-I(1)	114.4(3)
N#1-Al-I(2)	114.1(3)
N-Al-I(2)	115.2(3)
I(1)-Al-I(2)	110.7(1)
N#1-Al-Al#1	44.4(3)
N-Al-Al#1	44.3(3)
I(1)-Al-Al#1	123.6(2)
I(2)-Al-Al#1	125.6(2)
C(1)-N-C(5)	108(1)
C(1)-N-Al#1	111.4(6)
C(5)-N-Al#1	112.5(7)
C(1)-N-Al	114.9(6)
C(5)-N-Al	118.2(7)
Al#1-N-Al	91.3(4)
N-C(1)-C(2)	115.4(9)
C(3)-C(2)-C(1)	109(1)
C(2)-C(3)-C(4)	110(1)
C(5)-C(4)-C(3)	110(1)
C(4)-C(5)-N	112(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z+1

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh3029. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
I(1)	48(1)	36(1)	58(1)	-7(1)	-24(1)	-22(1)
I(2)	41(1)	50(1)	42(1)	-18(1)	-8(1)	0(1)
Al	34(2)	20(1)	28(2)	-9(1)	-11(1)	-9(1)
N	43(6)	24(4)	28(5)	-5(4)	-14(4)	-14(4)
C(1)	44(7)	19(5)	33(6)	-1(5)	-19(5)	-8(4)
C(2)	63(9)	31(6)	43(7)	-3(6)	-30(6)	-9(5)
C(3)	101(13)	49(8)	20(6)	8(6)	-25(7)	-25(8)
C(4)	83(11)	46(7)	25(6)	5(6)	-12(7)	-25(7)
C(5)	58(8)	42(6)	35(6)	-7(5)	-6(6)	-35(6)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh3029.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2400	8350	4025	37

H(1B)	1850	6572	4493	37
H(2A)	2993	5780	1830	52
H(2B)	1456	7721	2100	52
H(3A)	3938	9024	1071	67
H(3B)	4334	7599	-169	67
H(4A)	6681	5470	747	64
H(4B)	7298	7218	206	64
H(5A)	5909	8211	2803	52
H(5B)	7530	6331	2624	52

10.20. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [ClAl(NC₅H₁₀)(μ-NC₅H₁₀)₂ **20**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2955. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	9203(1)	5308(1)	1183(1)	12(1)
Al(2)	8319(1)	7243(1)	1304(1)	13(1)
Cl(1)	8352(1)	4429(1)	2118(1)	21(1)
Cl(2)	8798(1)	8446(1)	519(1)	27(1)
N(1)	10171(1)	4567(1)	549(1)	16(1)
N(2)	7916(1)	6078(1)	654(1)	13(1)
N(3)	9775(1)	6539(1)	1679(1)	12(1)
N(4)	7261(1)	7601(1)	2081(1)	17(1)
C(1)	11074(1)	4886(1)	-49(1)	22(1)
C(2)	12235(1)	4274(1)	9(1)	30(1)
C(3)	11965(1)	3169(1)	-96(1)	32(1)
C(4)	10982(1)	2851(1)	504(1)	30(1)
C(5)	9880(1)	3515(1)	423(1)	22(1)
C(6)	8197(1)	6243(1)	-240(1)	18(1)
C(7)	7946(1)	5329(1)	-767(1)	22(1)
C(8)	6643(1)	4980(1)	-667(1)	24(1)
C(9)	6352(1)	4824(1)	237(1)	22(1)
C(10)	6624(1)	5756(1)	734(1)	18(1)
C(11)	10938(1)	6962(1)	1359(1)	16(1)
C(12)	12041(1)	6385(1)	1660(1)	21(1)
C(13)	12090(1)	6373(1)	2598(1)	23(1)
C(14)	10894(1)	5978(1)	2941(1)	22(1)
C(15)	9835(1)	6567(1)	2600(1)	17(1)
C(16)	6709(1)	6937(1)	2684(1)	19(1)
C(17)	5333(1)	7034(1)	2706(1)	26(1)
C(18)	4971(1)	8109(1)	2881(1)	37(1)
C(19)	5578(1)	8799(1)	2260(1)	34(1)
C(20)	6951(1)	8636(1)	2254(1)	23(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2955.

Al(1)-N(1)	1.7910(8)
Al(1)-N(3)	1.9505(8)
Al(1)-N(2)	1.9586(8)
Al(1)-Cl(1)	2.1458(4)
Al(1)-Al(2)	2.7912(4)
Al(2)-N(4)	1.7883(9)
Al(2)-N(2)	1.9460(8)
Al(2)-N(3)	1.9634(8)
Al(2)-Cl(2)	2.1312(4)
N(1)-C(1)	1.458(1)
N(1)-C(5)	1.467(1)
N(2)-C(10)	1.497(1)
N(2)-C(6)	1.505(1)
N(3)-C(11)	1.498(1)

N(3)-C(15)	1.502(1)
N(4)-C(16)	1.461(1)
N(4)-C(20)	1.463(1)
C(1)-C(2)	1.527(2)
C(2)-C(3)	1.527(2)
C(3)-C(4)	1.522(2)
C(4)-C(5)	1.516(2)
C(6)-C(7)	1.526(2)
C(7)-C(8)	1.522(2)
C(8)-C(9)	1.523(2)
C(9)-C(10)	1.524(2)
C(11)-C(12)	1.526(1)
C(12)-C(13)	1.529(2)
C(13)-C(14)	1.529(2)
C(14)-C(15)	1.519(2)
C(16)-C(17)	1.525(2)
C(17)-C(18)	1.529(2)
C(18)-C(19)	1.529(2)
C(19)-C(20)	1.532(2)

N(1)-Al(1)-N(3)	121.30(4)
N(1)-Al(1)-N(2)	118.35(4)
N(3)-Al(1)-N(2)	88.09(3)
N(1)-Al(1)-Cl(1)	111.32(3)
N(3)-Al(1)-Cl(1)	108.48(3)
N(2)-Al(1)-Cl(1)	106.66(3)
N(1)-Al(1)-Al(2)	140.40(3)
N(3)-Al(1)-Al(2)	44.69(2)
N(2)-Al(1)-Al(2)	44.19(2)
Cl(1)-Al(1)-Al(2)	108.16(1)
N(4)-Al(2)-N(2)	116.92(4)
N(4)-Al(2)-N(3)	116.47(4)
N(2)-Al(2)-N(3)	88.08(3)
N(4)-Al(2)-Cl(2)	112.46(3)
N(2)-Al(2)-Cl(2)	110.09(3)
N(3)-Al(2)-Cl(2)	110.52(3)
N(4)-Al(2)-Al(1)	122.02(3)
N(2)-Al(2)-Al(1)	44.55(2)
N(3)-Al(2)-Al(1)	44.32(2)
Cl(2)-Al(2)-Al(1)	125.52(2)
C(1)-N(1)-C(5)	109.94(8)
C(1)-N(1)-Al(1)	128.97(7)
C(5)-N(1)-Al(1)	119.22(7)
C(10)-N(2)-C(6)	108.86(7)
C(10)-N(2)-Al(2)	113.83(6)
C(6)-N(2)-Al(2)	111.12(6)
C(10)-N(2)-Al(1)	120.01(6)
C(6)-N(2)-Al(1)	110.74(6)
Al(2)-N(2)-Al(1)	91.26(3)
C(11)-N(3)-C(15)	107.47(7)
C(11)-N(3)-Al(1)	117.19(6)
C(15)-N(3)-Al(1)	116.67(6)
C(11)-N(3)-Al(2)	114.21(6)
C(15)-N(3)-Al(2)	109.53(6)
Al(1)-N(3)-Al(2)	90.98(3)
C(16)-N(4)-C(20)	110.90(8)
C(16)-N(4)-Al(2)	125.66(7)
C(20)-N(4)-Al(2)	123.06(7)
N(1)-C(1)-C(2)	111.96(9)
C(1)-C(2)-C(3)	110.8(1)
C(4)-C(3)-C(2)	110.0(1)
C(5)-C(4)-C(3)	110.5(1)
N(1)-C(5)-C(4)	112.4(1)
N(2)-C(6)-C(7)	112.81(8)
C(8)-C(7)-C(6)	111.15(9)
C(7)-C(8)-C(9)	110.22(9)
C(8)-C(9)-C(10)	110.96(9)
N(2)-C(10)-C(9)	112.37(8)
N(3)-C(11)-C(12)	112.26(8)

C(11)-C(12)-C(13)	110.80(9)
C(14)-C(13)-C(12)	109.80(9)
C(15)-C(14)-C(13)	110.48(9)
N(3)-C(15)-C(14)	112.74(8)
N(4)-C(16)-C(17)	112.31(9)
C(16)-C(17)-C(18)	110.2(1)
C(19)-C(18)-C(17)	109.8(1)
C(18)-C(19)-C(20)	110.5(1)
N(4)-C(20)-C(19)	111.7(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2955. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al(1)	12(1)	11(1)	11(1)	1(1)	0(1)	0(1)
Al(2)	12(1)	12(1)	15(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Cl(1)	26(1)	19(1)	19(1)	4(1)	4(1)	-4(1)
Cl(2)	28(1)	20(1)	32(1)	8(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	17(1)	14(1)	17(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
N(2)	12(1)	15(1)	12(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
N(3)	11(1)	14(1)	12(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
N(4)	14(1)	15(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(1)	26(1)	20(1)	18(1)	1(1)	7(1)	3(1)
C(2)	23(1)	33(1)	33(1)	-4(1)	11(1)	6(1)
C(3)	35(1)	28(1)	33(1)	-3(1)	10(1)	15(1)
C(4)	42(1)	19(1)	29(1)	2(1)	7(1)	12(1)
C(5)	26(1)	16(1)	25(1)	-4(1)	3(1)	1(1)
C(6)	19(1)	21(1)	14(1)	3(1)	-2(1)	0(1)
C(7)	24(1)	28(1)	14(1)	-4(1)	-3(1)	2(1)
C(8)	27(1)	28(1)	18(1)	-5(1)	-7(1)	-3(1)
C(9)	23(1)	23(1)	21(1)	-3(1)	-4(1)	-7(1)
C(10)	13(1)	20(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
C(11)	13(1)	17(1)	19(1)	4(1)	0(1)	-2(1)
C(12)	12(1)	25(1)	26(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(13)	16(1)	27(1)	26(1)	2(1)	-7(1)	-1(1)
C(14)	18(1)	29(1)	18(1)	5(1)	-5(1)	0(1)
C(15)	16(1)	21(1)	12(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
C(16)	17(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(17)	16(1)	30(1)	31(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
C(18)	22(1)	37(1)	51(1)	-3(1)	13(1)	8(1)
C(19)	26(1)	27(1)	50(1)	2(1)	7(1)	12(1)
C(20)	22(1)	16(1)	32(1)	-6(1)	3(1)	2(1)

10.21. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [BrAl(NC₅H₁₀)(μ -NC₅H₁₀)₂ **21**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3026. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	6648(1)	5704(1)	7843(1)	33(1)
Br(2)	6125(1)	1577(1)	9526(1)	38(1)
Al(1)	5741(1)	4755(1)	8826(1)	20(1)
Al(2)	6632(2)	2853(1)	8697(1)	22(1)
N(1)	5187(4)	3546(3)	8322(3)	20(1)
N(2)	4787(5)	5484(4)	9457(4)	28(1)
N(3)	7018(4)	4003(4)	9347(3)	22(1)
N(4)	7691(4)	2494(4)	7940(4)	27(1)
C(1)	5122(6)	3510(5)	7418(4)	28(1)

C(2)	4089(6)	4104(6)	7071(4)	37(1)
C(3)	2902(7)	3707(6)	7404(5)	40(2)
C(4)	2927(6)	3699(5)	8317(5)	35(1)
C(5)	4028(5)	3130(4)	8632(4)	26(1)
C(6)	5077(7)	6518(5)	9593(5)	36(1)
C(7)	4011(10)	7162(6)	9499(6)	53(2)
C(8)	3000(9)	6852(7)	10060(6)	53(2)
C(9)	2714(7)	5767(6)	9952(6)	47(2)
C(10)	3869(7)	5167(5)	10032(4)	36(2)
C(11)	6742(6)	3841(5)	10235(4)	29(1)
C(12)	6995(6)	4738(5)	10743(4)	32(1)
C(13)	8293(7)	5077(5)	10648(4)	36(2)
C(14)	8587(6)	5220(6)	9757(5)	37(2)
C(15)	8300(5)	4306(5)	9269(4)	27(1)
C(16)	8023(7)	1473(5)	7773(5)	37(2)
C(17)	9349(9)	1333(7)	7801(8)	60(3)
C(18)	9996(9)	1996(9)	7176(8)	66(3)
C(19)	9617(7)	3054(7)	7352(6)	48(2)
C(20)	8249(6)	3143(5)	7342(4)	30(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh3026.

Br(1)-Al(1)	2.320(2)
Br(2)-Al(2)	2.306(2)
Al(1)-N(2)	1.798(6)
Al(1)-N(3)	1.962(5)
Al(1)-N(1)	1.972(5)
Al(1)-Al(2)	2.829(3)
Al(2)-N(4)	1.788(5)
Al(2)-N(3)	1.970(5)
Al(2)-N(1)	1.974(5)
N(1)-C(1)	1.491(7)
N(1)-C(5)	1.505(7)
N(2)-C(10)	1.461(8)
N(2)-C(6)	1.488(8)
N(3)-C(15)	1.495(7)
N(3)-C(11)	1.512(7)
N(4)-C(20)	1.472(8)
N(4)-C(16)	1.491(8)
C(1)-C(2)	1.526(9)
C(2)-C(3)	1.53(1)
C(3)-C(4)	1.50(1)
C(4)-C(5)	1.549(9)
C(6)-C(7)	1.50(1)
C(7)-C(8)	1.52(1)
C(8)-C(9)	1.55(1)
C(9)-C(10)	1.540(1)
C(11)-C(12)	1.526(9)
C(12)-C(13)	1.53(1)
C(13)-C(14)	1.52(1)
C(14)-C(15)	1.535(9)
C(16)-C(17)	1.49(1)
C(17)-C(18)	1.56(2)
C(18)-C(19)	1.56(2)
C(19)-C(20)	1.53(1)
N(2)-Al(1)-N(3)	118.5(2)
N(2)-Al(1)-N(1)	122.5(2)
N(3)-Al(1)-N(1)	87.6(2)
N(2)-Al(1)-Br(1)	109.9(2)
N(3)-Al(1)-Br(1)	106.9(2)
N(1)-Al(1)-Br(1)	109.0(2)
N(2)-Al(1)-Al(2)	140.9(2)
N(3)-Al(1)-Al(2)	44.1(2)
N(1)-Al(1)-Al(2)	44.2(1)
Br(1)-Al(1)-Al(2)	108.95(8)
N(4)-Al(2)-N(3)	117.4(2)

N(4)-Al(2)-N(1)	117.1(2)
N(3)-Al(2)-N(1)	87.3(2)
N(4)-Al(2)-Br(2)	111.1(2)
N(3)-Al(2)-Br(2)	110.8(2)
N(1)-Al(2)-Br(2)	111.1(2)
N(4)-Al(2)-Al(1)	123.0(2)
N(3)-Al(2)-Al(1)	43.9(2)
N(1)-Al(2)-Al(1)	44.2(2)
Br(2)-Al(2)-Al(1)	125.92(8)
C(1)-N(1)-C(5)	106.5(5)
C(1)-N(1)-Al(1)	117.7(4)
C(5)-N(1)-Al(1)	116.9(4)
C(1)-N(1)-Al(2)	109.6(4)
C(5)-N(1)-Al(2)	114.0(4)
Al(1)-N(1)-Al(2)	91.6(2)
C(10)-N(2)-C(6)	110.2(5)
C(10)-N(2)-Al(1)	128.2(4)
C(6)-N(2)-Al(1)	120.1(5)
C(15)-N(3)-C(11)	108.6(4)
C(15)-N(3)-Al(1)	120.4(4)
C(11)-N(3)-Al(1)	110.7(4)
C(15)-N(3)-Al(2)	113.0(4)
C(11)-N(3)-Al(2)	111.1(4)
Al(1)-N(3)-Al(2)	92.0(2)
C(20)-N(4)-C(16)	110.7(5)
C(20)-N(4)-Al(2)	125.1(4)
C(16)-N(4)-Al(2)	123.9(4)
N(1)-C(1)-C(2)	113.1(5)
C(1)-C(2)-C(3)	108.9(6)
C(4)-C(3)-C(2)	110.1(6)
C(3)-C(4)-C(5)	110.7(6)
N(1)-C(5)-C(4)	111.8(5)
N(2)-C(6)-C(7)	112.9(7)
C(6)-C(7)-C(8)	110.9(7)
C(7)-C(8)-C(9)	111.0(7)
C(10)-C(9)-C(8)	110.1(7)
N(2)-C(10)-C(9)	111.5(6)
N(3)-C(11)-C(12)	111.7(5)
C(11)-C(12)-C(13)	111.7(6)
C(14)-C(13)-C(12)	110.1(5)
C(13)-C(14)-C(15)	110.7(6)
N(3)-C(15)-C(14)	112.8(5)
C(17)-C(16)-N(4)	111.3(7)
C(16)-C(17)-C(18)	111.2(8)
C(19)-C(18)-C(17)	108.1(7)
C(20)-C(19)-C(18)	110.1(7)
N(4)-C(20)-C(19)	111.4(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3026. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br(1)	42(1)	28(1)	29(1)	6(1)	6(1)	-5(1)
Br(2)	42(1)	28(1)	45(1)	13(1)	2(1)	-2(1)
Al(1)	23(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Al(2)	23(1)	20(1)	22(1)	0(1)	1(1)	0(1)
N(1)	18(2)	21(2)	20(2)	0(2)	1(2)	1(2)
N(2)	37(3)	20(2)	28(2)	-5(2)	3(2)	2(2)
N(3)	22(2)	25(2)	18(2)	-5(2)	-4(2)	1(2)
N(4)	22(2)	23(2)	35(3)	-1(2)	5(2)	4(2)
C(1)	33(3)	30(3)	21(3)	-1(2)	-5(2)	1(2)
C(2)	34(3)	48(4)	29(3)	4(3)	-7(2)	3(3)
C(3)	35(3)	44(4)	40(4)	3(3)	-14(3)	2(3)
C(4)	22(2)	38(3)	44(4)	0(3)	2(3)	-6(3)
C(5)	24(2)	26(3)	27(3)	5(2)	0(2)	-8(2)

C(6)	43(3)	26(3)	40(4)	-10(3)	10(3)	-1(3)
C(7)	79(6)	30(3)	50(5)	2(3)	19(5)	11(4)
C(8)	64(5)	40(4)	55(5)	-2(4)	22(4)	21(4)
C(9)	39(3)	40(4)	62(5)	-1(4)	27(3)	12(3)
C(10)	49(4)	31(3)	28(3)	1(2)	20(3)	1(3)
C(11)	33(3)	32(3)	21(3)	3(2)	-1(2)	2(2)
C(12)	41(3)	41(3)	15(2)	-2(2)	-5(2)	0(3)
C(13)	40(3)	39(3)	30(3)	-8(3)	-14(3)	2(3)
C(14)	34(3)	39(4)	37(4)	-6(3)	-12(3)	-4(3)
C(15)	24(2)	29(3)	29(3)	-3(2)	1(2)	-4(2)
C(16)	38(3)	29(3)	45(4)	-9(3)	10(3)	6(3)
C(17)	56(5)	46(5)	77(7)	5(5)	7(5)	32(4)
C(18)	44(4)	77(6)	76(7)	4(6)	30(5)	19(5)
C(19)	36(4)	50(5)	58(5)	2(4)	16(3)	-8(3)
C(20)	33(3)	33(3)	23(3)	-1(2)	6(2)	1(2)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3026.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	5028	2839	7246	33
H(1B)	5879	3749	7192	33
H(2A)	4093	4065	6477	44
H(2B)	4181	4780	7228	44
H(3A)	2235	4109	7215	47
H(3B)	2776	3051	7201	47
H(4A)	2189	3402	8523	42
H(4B)	2961	4362	8519	42
H(6A)	5697	6715	9205	44
H(6B)	5405	6596	10141	44
H(7A)	3732	7143	8934	63
H(7B)	4242	7827	9625	63
H(8A)	2281	7232	9941	64
H(8B)	3231	6975	10625	64
H(9A)	2134	5563	10365	56
H(9B)	2355	5659	9416	56
H(10A)	4180	5226	10587	44
H(10B)	3684	4487	9934	44
H(11A)	7230	3306	10438	34
H(11B)	5896	3662	10295	34
H(12A)	6837	4596	11317	39
H(12B)	6451	5256	10575	39
H(13A)	8406	5685	10941	44
H(13B)	8837	4597	10882	44
H(14A)	9441	5376	9698	44
H(14B)	8120	5761	9542	44
H(15A)	8482	4422	8694	33
H(15B)	8818	3781	9457	33
H(16A)	7642	1054	8177	45
H(16B)	7723	1287	7236	45
H(17A)	9539	659	7680	72
H(17B)	9643	1477	8349	72
H(18A)	10868	1929	7229	79
H(18B)	9767	1816	6622	79
H(19A)	9925	3252	7884	58
H(19B)	9963	3481	6939	58
H(20A)	8022	3809	7464	36
H(20B)	7950	2986	6798	36

10.22. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [Al(NC₅H₁₀)(μ-NC₅H₁₀)]₂ **22**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$) für sh3011. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al	9102(1)	9516(1)	4094(1)	15(1)
I	9436(1)	10267(1)	2228(1)	26(1)
N(1)	9147(3)	11017(3)	5056(2)	16(1)
N(2)	7724(3)	8406(3)	3988(2)	20(1)
C(1)	8033(3)	10971(3)	5714(3)	20(1)
C(2)	6652(3)	11341(4)	5056(3)	27(1)
C(3)	6699(3)	12717(3)	4600(3)	28(1)
C(4)	7800(3)	12777(3)	3921(3)	26(1)
C(5)	9165(3)	12352(3)	4581(3)	20(1)
C(6)	7263(3)	7779(3)	4892(2)	19(1)
C(7)	6985(4)	6336(4)	4708(3)	27(1)
C(8)	5969(4)	6114(4)	3657(3)	29(1)
C(9)	6459(4)	6790(4)	2728(3)	27(1)
C(10)	6704(4)	8216(4)	2984(3)	27(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh3011.

Al-N(2)	1.784(3)
Al-N(1)	1.957(3)
Al-N(1)#1	1.959(3)
Al-I	2.550(1)
Al-Al#1	2.809(2)
N(1)-C(5)	1.501(4)
N(1)-C(1)	1.516(4)
N(1)-Al#1	1.959(3)
N(2)-C(6)	1.457(4)
N(2)-C(10)	1.480(4)
C(1)-C(2)	1.526(5)
C(2)-C(3)	1.532(5)
C(3)-C(4)	1.523(5)
C(4)-C(5)	1.529(4)
C(6)-C(7)	1.522(5)
C(7)-C(8)	1.526(5)
C(8)-C(9)	1.520(5)
C(9)-C(10)	1.513(5)
N(2)-Al-N(1)	118.6(1)
N(2)-Al-N(1)#1	118.0(1)
N(1)-Al-N(1)#1	88.3(1)
N(2)-Al-I	111.25(9)
N(1)-Al-I	109.62(9)
N(1)#1-Al-I	108.91(8)
N(2)-Al-Al#1	131.4(1)
N(1)-Al-Al#1	44.20(8)
N(1)#1-Al-Al#1	44.14(8)
I-Al-Al#1	117.39(5)
C(5)-N(1)-C(1)	108.1(2)
C(5)-N(1)-Al	118.7(2)
C(1)-N(1)-Al	112.3(2)
C(5)-N(1)-Al#1	113.3(2)
C(1)-N(1)-Al#1	112.2(2)
Al-N(1)-Al#1	91.7(1)
C(6)-N(2)-C(10)	109.5(3)
C(6)-N(2)-Al	125.8(2)
C(10)-N(2)-Al	123.6(2)
N(1)-C(1)-C(2)	113.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)	110.1(3)

C(4)-C(3)-C(2)	108.9(3)
C(3)-C(4)-C(5)	111.2(3)
N(1)-C(5)-C(4)	113.6(3)
N(2)-C(6)-C(7)	113.0(3)
C(6)-C(7)-C(8)	110.6(3)
C(9)-C(8)-C(7)	109.5(3)
C(10)-C(9)-C(8)	110.2(3)
N(2)-C(10)-C(9)	111.6(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y+2,-z+1

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3011. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al	16(1)	15(1)	15(1)	0(1)	3(1)	0(1)
I	32(1)	30(1)	17(1)	4(1)	6(1)	0(1)
N(1)	16(1)	16(1)	18(1)	0(1)	5(1)	3(1)
N(2)	20(1)	23(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C(1)	20(1)	19(2)	23(2)	0(1)	9(1)	2(1)
C(2)	20(2)	25(2)	36(2)	2(2)	6(1)	3(1)
C(3)	20(2)	18(2)	44(2)	-2(2)	3(1)	4(1)
C(4)	27(2)	17(2)	32(2)	2(1)	2(1)	3(1)
C(5)	22(1)	12(2)	26(2)	0(1)	6(1)	2(1)
C(6)	16(1)	21(2)	20(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)
C(7)	28(2)	24(2)	28(2)	6(1)	0(1)	-4(2)
C(8)	31(2)	18(2)	34(2)	0(1)	-1(1)	-5(2)
C(9)	28(2)	29(2)	22(2)	-5(1)	-4(1)	-5(2)
C(10)	28(2)	26(2)	22(2)	3(1)	-4(1)	-6(2)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3011.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	8264	11572	6337	24
H(1B)	7983	10083	6005	24
H(2A)	5965	11300	5524	32
H(2B)	6391	10718	4452	32
H(3A)	5813	12938	4145	33
H(3B)	6893	13351	5201	33
H(4A)	7873	13676	3659	31
H(4B)	7552	12206	3281	31
H(5A)	9847	12376	4108	24
H(5B)	9448	12981	5177	24
H(6A)	6427	8212	5012	23
H(6B)	7959	7894	5557	23
H(7A)	6623	5973	5325	33
H(7B)	7839	5879	4670	33
H(8A)	5870	5172	3507	34
H(8B)	5075	6463	3730	34
H(9A)	7308	6379	2609	33
H(9B)	5774	6696	2054	33
H(10A)	7019	8645	2372	32
H(10B)	5844	8630	3070	32

10.23. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [H(Cl)Al(μ -NC₅H₁₀)]₂ **23**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3054. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U - Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Cl	-4444(1)	12148(1)	3519(1)	28(1)
Al	-1007(1)	11428(1)	3968(1)	18(1)
N(1)	900(1)	8581(1)	3837(1)	17(1)
C(1)	3189(2)	8089(1)	2846(1)	22(1)
C(2)	2938(2)	8201(2)	1155(1)	27(1)
C(3)	1882(2)	6779(2)	738(1)	30(1)
C(4)	-432(2)	7235(2)	1751(1)	26(1)
C(5)	-148(2)	7186(1)	3437(1)	21(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh3054.

Cl-Al	2.1294(4)
Al-N(1)	1.9384(7)
Al-N(1)#1	1.9513(8)
Al-Al#1	2.7566(5)
N(1)-C(5)	1.501(1)
N(1)-C(1)	1.502(1)
N(1)-Al#1	1.9514(8)
C(1)-C(2)	1.522(1)
C(2)-C(3)	1.526(2)
C(3)-C(4)	1.527(2)
C(4)-C(5)	1.524(1)
N(1)-Al-N(1)#1	89.75(3)
N(1)-Al-Cl	113.13(3)
N(1)#1-Al-Cl	110.85(2)
N(1)-Al-Al#1	45.06(2)
N(1)#1-Al-Al#1	44.68(2)
Cl-Al-Al#1	121.88(2)
C(5)-N(1)-C(1)	109.61(6)
C(5)-N(1)-Al	118.56(5)
C(1)-N(1)-Al	112.33(5)
C(5)-N(1)-Al#1	110.06(5)
C(1)-N(1)-Al#1	115.02(6)
Al-N(1)-Al#1	90.25(3)
N(1)-C(1)-C(2)	111.61(7)
C(1)-C(2)-C(3)	110.66(8)
C(2)-C(3)-C(4)	110.07(8)
C(5)-C(4)-C(3)	110.77(8)
N(1)-C(5)-C(4)	112.54(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+2,-z+1

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3054. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cl	21(1)	28(1)	33(1)	2(1)	-9(1)	-6(1)
Al	20(1)	15(1)	18(1)	2(1)	-4(1)	-6(1)
N(1)	17(1)	15(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	-6(1)
C(1)	18(1)	22(1)	24(1)	0(1)	0(1)	-7(1)
C(2)	28(1)	30(1)	21(1)	0(1)	2(1)	-10(1)
C(3)	34(1)	30(1)	21(1)	-6(1)	-1(1)	-10(1)
C(4)	29(1)	25(1)	24(1)	-2(1)	-7(1)	-12(1)
C(5)	23(1)	18(1)	23(1)	0(1)	-3(1)	-10(1)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3054.

	x	y	z	U(eq)
H	120(30)	12700(20)	3069(17)	26(3)
H(1)	4180(20)	6810(20)	3096(16)	21(3)
H(2)	3780(30)	8980(20)	3125(17)	27(4)
H(3)	1970(30)	9610(20)	937(17)	26(3)
H(4)	4570(30)	7870(30)	570(20)	41(4)
H(5)	2870(30)	5510(20)	866(17)	26(3)
H(6)	1710(30)	6860(30)	-300(20)	43(5)
H(7)	-960(30)	6180(20)	1544(16)	23(3)
H(8)	-1540(30)	8540(20)	1518(18)	29(4)
H(9)	820(20)	5830(20)	3706(15)	16(3)
H(10)	-1640(30)	7550(20)	4055(16)	22(3)

10.24. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [H(Br)Al(μ -NC₅H₁₀)]₂ **24**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3009. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	5231(1)	3385(1)	8515(1)	25(1)
Br(2)	5136(1)	7246(1)	6196(1)	32(1)
Al(1)	8429(2)	4033(1)	8176(1)	16(1)
Al(2)	8358(2)	6388(1)	6775(1)	16(1)
N(1)	8252(5)	6274(4)	8192(2)	15(1)
N(2)	9018(5)	4120(4)	6779(2)	16(1)
C(1)	6392(7)	7128(5)	8729(3)	22(1)
C(2)	6373(7)	8880(5)	8711(3)	24(1)
C(3)	8312(8)	9240(6)	9141(4)	29(1)
C(4)	10209(7)	8369(5)	8598(3)	26(1)
C(5)	10187(7)	6648(5)	8614(3)	22(1)
C(6)	11294(6)	3615(5)	6519(3)	18(1)
C(7)	11955(7)	1877(5)	6625(3)	22(1)
C(8)	10666(7)	1006(5)	6005(3)	24(1)
C(9)	8374(7)	1548(5)	6244(3)	21(1)
C(10)	7784(7)	3306(5)	6139(3)	19(1)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh3009.

Br(1)-Al(1)	2.287(1)
Br(2)-Al(2)	2.285(1)
Al(1)-N(2)	1.935(3)
Al(1)-N(1)	1.938(4)
Al(1)-Al(2)	2.749(2)
Al(2)-N(1)	1.939(3)
Al(2)-N(2)	1.949(4)
N(1)-C(1)	1.490(5)
N(1)-C(5)	1.512(5)
N(2)-C(10)	1.502(5)
N(2)-C(6)	1.510(5)
C(1)-C(2)	1.525(6)
C(2)-C(3)	1.515(7)
C(3)-C(4)	1.516(7)
C(4)-C(5)	1.503(6)
C(6)-C(7)	1.505(6)
C(7)-C(8)	1.539(6)

C(8)-C(9)	1.518(6)
C(9)-C(10)	1.517(6)
N(2)-Al(1)-N(1)	89.3(1)
N(2)-Al(1)-Br(1)	110.5(1)
N(1)-Al(1)-Br(1)	110.2(1)
N(2)-Al(1)-Al(2)	45.2(1)
N(1)-Al(1)-Al(2)	44.87(9)
Br(1)-Al(1)-Al(2)	112.64(6)
N(1)-Al(2)-N(2)	88.8(1)
N(1)-Al(2)-Br(2)	111.0(1)
N(2)-Al(2)-Br(2)	110.5(1)
N(1)-Al(2)-Al(1)	44.8(1)
N(2)-Al(2)-Al(1)	44.75(9)
Br(2)-Al(2)-Al(1)	113.19(5)
C(1)-N(1)-C(5)	109.3(3)
C(1)-N(1)-Al(1)	115.3(3)
C(5)-N(1)-Al(1)	109.5(2)
C(1)-N(1)-Al(2)	118.7(3)
C(5)-N(1)-Al(2)	112.5(2)
Al(1)-N(1)-Al(2)	90.3(1)
C(10)-N(2)-C(6)	108.8(3)
C(10)-N(2)-Al(1)	118.2(2)
C(6)-N(2)-Al(1)	112.1(2)
C(10)-N(2)-Al(2)	117.0(3)
C(6)-N(2)-Al(2)	109.5(2)
Al(1)-N(2)-Al(2)	90.1(1)
N(1)-C(1)-C(2)	112.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	110.9(4)
C(2)-C(3)-C(4)	109.4(4)
C(5)-C(4)-C(3)	111.3(4)
C(4)-C(5)-N(1)	112.4(4)
C(7)-C(6)-N(2)	112.1(3)
C(6)-C(7)-C(8)	111.6(4)
C(9)-C(8)-C(7)	109.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	111.5(3)
N(2)-C(10)-C(9)	111.8(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3009. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Br(1)	24(1)	25(1)	25(1)	0(1)	6(1)	-7(1)
Br(2)	29(1)	32(1)	34(1)	-4(1)	-16(1)	7(1)
Al(1)	21(1)	14(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
Al(2)	19(1)	15(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
N(1)	16(2)	14(2)	14(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
N(2)	15(2)	20(2)	13(1)	-1(1)	0(1)	-3(1)
C(1)	23(2)	22(2)	19(2)	-6(2)	7(2)	0(2)
C(2)	20(2)	22(2)	30(2)	-5(2)	-2(2)	-1(2)
C(3)	34(3)	18(2)	36(2)	-11(2)	-9(2)	-1(2)
C(4)	27(2)	18(2)	35(2)	-7(2)	-9(2)	-6(2)
C(5)	21(2)	20(2)	22(2)	-6(2)	-7(2)	4(2)
C(6)	17(2)	17(2)	20(2)	-5(1)	5(1)	-2(2)
C(7)	21(2)	18(2)	26(2)	-6(2)	0(2)	0(2)
C(8)	32(2)	16(2)	23(2)	-8(2)	3(2)	-1(2)
C(9)	22(2)	19(2)	23(2)	-4(2)	-5(2)	-5(2)
C(10)	20(2)	22(2)	16(2)	-6(1)	-3(1)	-7(2)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3009.

	x	y	z	U(eq)

H(1)	10205	3078	8778	32(15)
H(2)	10093	7231	6304	21(13)
H(1A)	6369	6731	9416	26
H(1B)	5126	6926	8430	26
H(2A)	6285	9296	8028	29
H(2B)	5136	9399	9089	29
H(3A)	8337	8921	9842	35
H(3B)	8315	10375	9084	35
H(4A)	10249	8771	7913	31
H(4B)	11474	8557	8904	31
H(5A)	10282	6233	9296	26
H(5B)	11418	6122	8234	26
H(6A)	11586	3955	5836	22
H(6B)	12118	4132	6948	22
H(7A)	11792	1549	7321	27
H(7B)	13439	1595	6421	27
H(8A)	10976	1211	5302	29
H(8B)	11033	-130	6142	29
H(9A)	8037	1209	6922	25
H(9B)	7551	1057	5801	25
H(10A)	8021	3636	5449	23
H(10B)	6289	3618	6313	23

10.25. Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H(I)Al}(\mu\text{-NC}_5\text{H}_{10})]_2$ **25**

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2937. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	3968(1)	617(2)	799(1)	24(1)
I(2)	1056(1)	9413(2)	1840(1)	20(1)
Al(2)	593(4)	6029(10)	2144(5)	14(1)
Al(1)	4408(4)	4032(10)	1544(5)	16(1)
N(1)	4481(11)	4290(30)	2956(14)	17(4)
N(2)	518(11)	5850(30)	3510(13)	15(4)
C(1)	4317(17)	6280(40)	3244(18)	35(7)
C(2)	3422(13)	6760(40)	2789(18)	24(5)
C(3)	3004(12)	5210(40)	3175(16)	19(4)
C(4)	3212(18)	3130(40)	2961(19)	34(6)
C(5)	4084(14)	2750(40)	3390(20)	27(5)
C(6)	892(15)	7300(40)	4333(19)	27(5)
C(7)	1765(14)	7010(40)	4728(17)	23(5)
C(8)	1989(13)	4970(40)	5172(15)	22(4)
C(9)	1528(17)	3350(40)	4334(19)	31(6)
C(10)	719(15)	3740(30)	3948(17)	21(5)

Tabelle 2. Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2937.

I(1)-Al(1)	2.526(7)
I(2)-Al(2)	2.523(7)
Al(2)-N(2)	1.95(2)
Al(2)-N(2)#1	1.96(2)
Al(2)-H(2)	1.5300
Al(1)-N(1)	1.91(2)
Al(1)-N(1)#2	1.96(2)
Al(1)-H(1)	1.5300
N(1)-C(1)	1.46(4)
N(1)-C(5)	1.52(3)
N(1)-Al(1)#2	1.96(2)
N(2)-C(6)	1.47(3)
N(2)-C(10)	1.53(3)
N(2)-Al(2)#1	1.96(2)

C(1)-C(2)	1.60(4)
C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.52(3)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
C(3)-C(4)	1.50(4)
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.55(4)
C(4)-H(4A)	0.9900
C(4)-H(4B)	0.9900
C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900
C(6)-C(7)	1.55(4)
C(6)-H(6A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900
C(7)-C(8)	1.50(4)
C(7)-H(7A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.59(4)
C(8)-H(8A)	0.9900
C(8)-H(8B)	0.9900
C(9)-C(10)	1.44(4)
C(9)-H(9A)	0.9900
C(9)-H(9B)	0.9900
C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900
N(2)-Al(2)-N(2)#1	90.0(8)
N(2)-Al(2)-I(2)	111.6(6)
N(2)#1-Al(2)-I(2)	110.8(6)
N(2)-Al(2)-H(2)	114.0
N(2)#1-Al(2)-H(2)	114.0
I(2)-Al(2)-H(2)	114.0
N(1)-Al(1)-N(1)#2	87.8(9)
N(1)-Al(1)-I(1)	112.8(6)
N(1)#2-Al(1)-I(1)	112.0(6)
N(1)-Al(1)-H(1)	113.9
N(1)#2-Al(1)-H(1)	113.9
I(1)-Al(1)-H(1)	113.9
C(1)-N(1)-C(5)	109(2)
C(1)-N(1)-Al(1)	115(1)
C(5)-N(1)-Al(1)	119(2)
C(1)-N(1)-Al(1)#2	107(2)
C(5)-N(1)-Al(1)#2	115(1)
Al(1)-N(1)-Al(1)#2	91.3(8)
C(6)-N(2)-C(10)	109(2)
C(6)-N(2)-Al(2)	122(2)
C(10)-N(2)-Al(2)	110(1)
C(6)-N(2)-Al(2)#1	117(2)
C(10)-N(2)-Al(2)#1	108(1)
Al(2)-N(2)-Al(2)#1	89.6(8)
N(1)-C(1)-C(2)	112(2)
N(1)-C(1)-H(1A)	109.2
C(2)-C(1)-H(1A)	109.2
N(1)-C(1)-H(1B)	109.2
C(2)-C(1)-H(1B)	109.2
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.9
C(3)-C(2)-C(1)	109(2)
C(3)-C(2)-H(2A)	109.8
C(1)-C(2)-H(2A)	109.8
C(3)-C(2)-H(2B)	109.8
C(1)-C(2)-H(2B)	109.8
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.3
C(4)-C(3)-C(2)	111(2)
C(4)-C(3)-H(3A)	109.4
C(2)-C(3)-H(3A)	109.4
C(4)-C(3)-H(3B)	109.4

C(2)-C(3)-H(3B)	109.4
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.0
C(3)-C(4)-C(5)	113(2)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.0
C(5)-C(4)-H(4A)	109.0
C(3)-C(4)-H(4B)	109.0
C(5)-C(4)-H(4B)	109.0
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.8
N(1)-C(5)-C(4)	110(2)
N(1)-C(5)-H(5A)	109.7
C(4)-C(5)-H(5A)	109.7
N(1)-C(5)-H(5B)	109.7
C(4)-C(5)-H(5B)	109.7
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.2
N(2)-C(6)-C(7)	110(2)
N(2)-C(6)-H(6A)	109.7
C(7)-C(6)-H(6A)	109.7
N(2)-C(6)-H(6B)	109.7
C(7)-C(6)-H(6B)	109.7
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.2
C(8)-C(7)-C(6)	111(2)
C(8)-C(7)-H(7A)	109.4
C(6)-C(7)-H(7A)	109.4
C(8)-C(7)-H(7B)	109.4
C(6)-C(7)-H(7B)	109.4
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0
C(7)-C(8)-C(9)	109(2)
C(7)-C(8)-H(8A)	109.8
C(9)-C(8)-H(8A)	109.9
C(7)-C(8)-H(8B)	109.9
C(9)-C(8)-H(8B)	109.8
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3
C(10)-C(9)-C(8)	112(2)
C(10)-C(9)-H(9A)	109.3
C(8)-C(9)-H(9A)	109.3
C(10)-C(9)-H(9B)	109.3
C(8)-C(9)-H(9B)	109.3
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.9
C(9)-C(10)-N(2)	113(2)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.0
N(2)-C(10)-H(10A)	109.0
C(9)-C(10)-H(10B)	109.0
N(2)-C(10)-H(10B)	109.0
H(10A)-C(10)-H(10B)	107.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x,y,-z+1/2 #2 -x+1,y,-z+1/2

Tabelle 3. Anisotropische Auslenkungsaparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2937. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I(1)	26(1)	16(1)	30(1)	-4(1)	9(1)	-2(1)
I(2)	22(1)	16(1)	23(1)	3(1)	10(1)	-3(1)
Al(2)	13(3)	13(3)	14(3)	-1(2)	5(2)	0(2)
Al(1)	19(3)	12(3)	17(3)	-1(2)	7(2)	0(3)
N(1)	12(9)	21(10)	21(8)	0(6)	7(7)	6(7)
N(2)	14(9)	21(9)	12(7)	6(6)	6(6)	3(7)
C(1)	39(16)	37(14)	13(9)	17(10)	-8(9)	-16(13)
C(2)	16(11)	26(12)	22(10)	5(9)	-4(8)	1(10)
C(3)	10(10)	27(11)	22(9)	4(9)	8(8)	7(9)
C(4)	52(18)	21(11)	23(11)	-1(9)	7(11)	4(12)
C(5)	14(11)	25(12)	38(13)	-8(10)	3(10)	-5(9)
C(6)	27(13)	34(14)	24(11)	-8(10)	13(10)	-5(11)
C(7)	20(12)	32(12)	23(10)	0(9)	14(9)	6(10)
C(8)	23(12)	28(11)	13(8)	7(9)	2(8)	0(10)
C(9)	56(19)	19(11)	33(12)	13(10)	33(13)	17(12)

C(10) 33(14) 16(10) 23(10) -6(8) 21(9) -9(10)

Tabelle 4. Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2937.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1018	4289	1884	17
H(1)	3982	5744	842	19
H(1A)	4587	7277	2976	40
H(1B)	4509	6394	4011	40
H(2A)	3330	8100	3018	29
H(2B)	3232	6747	2018	29
H(3A)	3134	5375	3933	23
H(3B)	2448	5402	2827	23
H(4A)	3009	2904	2199	40
H(4B)	2964	2162	3277	40
H(5A)	4282	2840	4161	32
H(5B)	4190	1400	3195	32
H(6A)	708	7116	4916	32
H(6B)	757	8667	4059	32
H(7A)	1945	7221	4144	28
H(7B)	2014	8022	5268	28
H(8A)	1873	4815	5813	27
H(8B)	2542	4769	5353	27
H(9A)	1709	3365	3744	39
H(9B)	1626	2012	4653	39
H(10A)	528	3544	4521	25
H(10B)	460	2760	3396	25
