

Neue molekulare Aluminiumhydride und deren Anwendung

Dissertation

Zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich – Technischen Fakultät der Universität des Saarlandes

von

Andreas Walgenbach

Saarbrücken

2016

Tag des Kolloquiums: 22.02.2017
Dekan: Prof. Dr. G. Kickelbick
Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kohlmann
Prof. Dr. Dr. h. c. M. Veith
Akad. Mitarbeiter: Dr. A. Rammo
Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. G. Kickelbick

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2011 – 2016 am Lehrstuhl für Anorganische Festkörperchemie und am Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie der Universität des Saarlandes in Saarbrücken unter der Anleitung von Prof. Dr. Holger Kohlmann und Prof. Dr. Dr. h. c. Michael Veith

Ich danke meinen sehr verehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. Holger Kohlmann

und

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

für die gemeinschaftliche Betreuung dieser Arbeit, die interessante Themenstellung und die stetige Diskussionsbereitschaft, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Folgenden Personen möchte ich ebenfalls herzlich danken, die mich in dieser Zeit tatkräftig unterstützt haben und auch wissenschaftlich ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Volker Huch für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und die ständige Hilfsbereitschaft in Computerangelegenheiten.

Herrn Dr. Michael Zimmer für die Durchführung von NMR-Messungen und Diskussion der Spektren.

Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick für die Eingliederung in die Arbeitsgruppe.

Herrn Dr. Juseok Lee, Ayman Haider und Ali Awadelkareem für die REM und EDX Analysen.

Frau Susanne Harling für die Durchführung der Elementanalysen.

Frau Sandra Schäfer für die Hilfe bei den TG-IR, TG-MS, DSC und IR Analysen.

Herrn PD Dr. Ralf Kautenburger für das angenehme Arbeitsklima in den Praktika.

Herrn Dr. Carsten Präsang für die Hilfe bei den CVD-Experimenten.

Herrn Hermann Recktenwald und Frau Sylvia Beetz (Werkstatt) sowie Herrn Günther Berlin (Glasbläser) für Reparaturarbeiten und Sonderanfertigungen.

Herrn Dr. Robert Haberkorn für die Durchführung der XRD Messungen und Auswertung der Diffraktogramme.

Herrn Dr. Oral Cenk Aktas für die Durchführung der XPS Messungen.

Allen anderen Mitarbeitern der Arbeitskreise Veith, Kohlmann, Kickelbick und Scheschkewitz für die ständige Hilfsbereitschaft in allen möglichen Angelegenheiten.

Meiner Familie, die mich in der Zeit immer unterstützt hat.

Meinem Freundeskreis für die nötige Abwechslung an den Wochenenden.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung neuer Boranate und Hydridoboranate von Aminoaluminiumverbindungen der Form $[X(\text{BH}_4)\text{AlNRR}']_2$ ($X=\text{H}$, BH_4 , $\text{R}=\text{Me}$, Et , ^iPr , ^tBu , $\text{R}'=\text{Me}$, Et , ^iPr , H) sowie deren fast ausschließlich chloridhaltigen Vorläufermolekülen der Form $[\text{XYAlNRR}']_2$ ($X=\text{H}$, Cl , $\text{Y}=\text{H}$, Cl , $\text{R}=\text{Me}$, Et , ^iPr , ^tBu , $\text{R}'=\text{Me}$, Et , ^iPr , H) beschrieben. Lewis-Säure und Lewis-Base reagieren in Eliminierungsreaktionen, was zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Aluminium und Stickstoff führt und die Bildung von Oligomeren zum Ausgleich des Elektronenmangels am Aluminium zur Folge hat. Für diese Reaktionen können somit nur sekundäre und primäre Amine oder deren Alkalisalze eingesetzt werden. Die Verbindung $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ ist die erste Hydridoboranatverbindung eines Aluminiumamids, dessen Molekülstruktur beschrieben wird.

Die erhaltenen Verbindungen wurden mit spektroskopischen Methoden und Röntgenstrukturbestimmung charakterisiert und auf ihr Potential zum Einsatz in der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) untersucht. Von einigen Verbindungen wurden mittels CVD dünne Schichten auf Metall- und Glassubstraten erhalten, deren Oberflächen mit REM und Zusammensetzung mit EDX, XRD und XPS analysiert wurden. Die Charakterisierung ergab, dass die Schichten wahrscheinlich aus Aluminium und Aluminiumoxid bestehen.

Abstract

In this work the synthesis and characterization of new boranates and hydrido boranates of aluminium compounds with the formula $[\text{X}(\text{BH}_4)\text{AlNRR}']_2$ ($X=\text{H}$, BH_4 , $\text{R}=\text{Me}$, Et , ^iPr , ^tBu , $\text{R}'=\text{Me}$, Et , ^iPr , H) as well as their almost exclusively chloride containing precursor molecules with the formula $[\text{XYAlNRR}']_2$ ($X=\text{H}$, Cl , $\text{Y}=\text{H}$, Cl , $\text{R}=\text{Me}$, Et , ^iPr , ^tBu , $\text{R}'=\text{Me}$, Et , ^iPr , H) is described. Lewis acid and Lewis base react in elimination reactions that lead to a covalent bonding between aluminium and nitrogen and causes the building of oligomers to compensate the electron deficit at the aluminium. For this kind of reactions only secondary and primary amines or their alkaline salts can be used. The compound $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ is the first hydrido boranate of an aluminiumamide whose molecular structure is described.

The obtained compounds were analyzed with spectroscopic methods and x-ray diffraction and tested for their potential to be used in chemical vapor deposition (CVD). Thin layers of several compounds were obtained via CVD on metal and glass substrates whose surfaces were analyzed with REM and whose composition was identified with EDX, XRD and XPS. The characterization showed that the layers probably consist of aluminium and aluminiumoxide.

Inhaltsverzeichnis

Nummerierung der hergestellten Verbindungen	VIII
Liste der verwendeten Chemikalien	IX
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung.....	1
2 Motivation	3
3 Theoretischer Hintergrund (Teil 1: Molekülchemie).....	4
3.1 Aluminium und seine Verbindungen.....	4
3.2 Boranatverbindungen von Aluminium.....	10
4 Ergebnisse und Diskussion (Teil 1: Molekülchemie)	12
4.1 Darstellung von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ 1 über Salzeliminierungsreaktion.....	12
4.1.1 Syntheseroute.....	12
4.1.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und CHN-Analyse.....	13
4.1.3 Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ 1	15
4.1.4 TG-IR-Analyse von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ 1	18
4.2 Darstellung von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ 2 über Salzeliminierungsreaktion	20
4.2.1 Syntheseroute.....	20
4.2.2 Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und Elementanalyse	21
4.2.3 Molekül und Kristallstruktur von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ 2	24
4.2.4 TG-IR-Analyse von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ 2	27
4.3 Darstellung von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ 3 über Salzeliminierungsreaktion.....	29
4.3.1 Syntheseroute.....	29
4.3.2 Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse	30
4.3.3 Molekül und Kristallstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ 3	33
4.3.4 TG-IR-Analyse von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ 3	35
4.4 Darstellung von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ 4 über Salzeliminierungsreaktion	38
4.4.1 Syntheseroute.....	38
4.4.2 Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse	40
4.4.3 Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ 4	42
4.4.4 TG-IR-Analyse von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ 4	45
4.5 Darstellung von $[\text{H}_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$ 5 über zweistufige Eliminierungsreaktion.....	47
4.5.1 Syntheseroute.....	47

4.5.2	Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse	48
4.5.3	Molekül und Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$ 5	53
4.5.4	TG-IR-Analyse von $[\text{H}_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$ 5	56
4.6	Darstellung von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$ 6 über Eliminierungs- und Redoxreaktionen	59
4.6.1	Syntheseroute.....	59
4.6.2	Charakterisierung mittels NMR- und IR-Spektroskopie	60
4.6.3	Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$ 6	62
4.7	Darstellung von $[\text{H}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\text{Al}_3(\text{N}^i\text{Bu})(\text{HN}^i\text{Bu})_3]_2\text{Cl}$ $[\text{Cl}_4\text{Al}_2\text{H}(\text{N}^i\text{Bu})_2]$ 7 über Eliminierungs- und Redoxreaktionen	65
4.7.1	Syntheseroute.....	65
4.7.2	Charakterisierung mittels NMR- und IR-Spektroskopie	66
4.7.3	Molekül- und Kristallstruktur von 7	68
4.8	Darstellung von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNMe}_2]_2$ 8 über Salzeliminierungsreaktion	74
4.8.1	Syntheseroute.....	74
4.8.2	Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse	74
4.8.3	TG-IR-Analyse von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNMe}_2]_2$ 8	76
4.9	Darstellung von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNMe}_2]_2$ 9 über Salzeliminierungsreaktion.....	78
4.9.1	Syntheseroute.....	78
4.9.2	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie.....	78
4.10	Darstellung von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlN}^i\text{Pr}_2]_2$ 10 über Eliminierungsreaktionen.....	79
4.10.1	Syntheseroute.....	79
4.10.2	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie.....	80
4.11	Darstellung von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlN}^i\text{Pr}_2]_2$ 11 über zwei Routen	80
4.11.1	Syntheseroute.....	80
4.11.2	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie.....	82
5	Theoretischer Hintergrund (Teil 2: Chemical Vapor Deposition).....	83
6	Ergebnisse und Diskussion (Teil 2: CVD).....	86
6.1	CVD mit Verbindungen 1-4	86
6.1.1	CVD-Apparatur	86
6.1.2	Ergebnisse.....	87
6.2	CVD mit Verbindungen 5, 7 und 8	90
6.2.1	CVD-Apparatur	90
6.2.2	Ergebnisse.....	91
7	Zusammenfassung und Ausblick	103
8	Experimenteller Teil	107

8.1	Allgemeine Arbeitstechniken, Analysemethoden und Geräte	107
8.2	Versuchsbeschreibungen und Charakterisierungen	108
8.2.1	Synthese von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$	108
8.2.2	Synthese von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$	109
8.2.3	Synthese von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$	110
8.2.4	Synthese von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$	112
8.2.5	Synthese von $[\text{H}_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$	113
8.2.6	Synthese von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$	114
8.2.7	Synthese von $[\text{H}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\text{Al}_3(\text{N}^i\text{Bu})(\text{NH}^i\text{Bu})_3]_2\text{Cl}$ $[\text{Cl}_4\text{Al}_2\text{H}(\text{N}^i\text{Bu})_2]$	116
8.2.8	Synthese von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNMe}_2]_2$	117
8.2.9	Synthese von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNMe}_2]_2$	119
8.2.10	Synthese von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlN}^i\text{Pr}_2]_2$	120
8.2.11	Synthese von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlN}^i\text{Pr}_2]_2$	121
9	Literaturverzeichnis	123
10	Anhang	131
10.1	CVD-Versuche mit Cyclotrisilen	131
10.2	Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ 1	132
10.3	Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ 2	135
10.4	Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ 3	138
10.5	Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ 4	142
10.6	Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$ 5	146
10.7	Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$ 6	149
10.8	Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\text{Al}_3(\text{N}^i\text{Bu})(\text{NH}^i\text{Bu})_3]_2\text{Cl}$ $[\text{Cl}_4\text{Al}_2\text{H}(\text{N}^i\text{Bu})_2]$ 7	155

Nummerierung der hergestellten Verbindungen

Bis [diethylaminoaluminiumdichlorid]	$[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$	1
Bis [diethylaminoaluminiumchloridhydrid]	$[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$	2
Bis [diethylaminoaluminiumdiboranat]	$[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$	3
Bis [diethylaminoaluminiumhydridboranat]	$[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$	4
Bis [<i>tert.</i> butylaminoalan]	$[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$	5
Bis [<i>tert.</i> butylaminoaluminiumdiboranat]	$[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$	6
$[\text{H}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\text{Al}_3(\text{N}^t\text{Bu})(\text{HN}^t\text{Bu})_3]_2\text{Cl}$ $[\text{Cl}_4\text{Al}_2\text{H}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$		7
Bis [dimethylaminoaluminiumchloridhydrid]	$[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNMe}_2]_2$	8
Bis [dimethylaminoaluminiumhydridboranat]	$[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNMe}_2]_2$	9
Bis [diisopropylaminoaluminiumchloridhydrid]	$[\text{H}(\text{Cl})\text{AlN}^i\text{Pr}_2]_2$	10
Bis [diisopropylaminoaluminiumhydridboranat]	$[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlN}^i\text{Pr}_2]_2$	11

Liste der verwendeten Chemikalien

AlCl_3	Aluminiumtrichlorid	H314 - H372 - H373 P280 - P305 + P351 + P338 - P310
LiAlH_4	Lithiumaluminiumhydrid	H260 – H314 P223 – P231 + P232 – P280 – P305 + P351 + P338 – P370 + P378 – P422
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Diethylether	H224 – H302 – H336 P210 – P261
LiNEt_2	Lithiumdiethylamid	H250 – H261 – H314 P222 – P231 + P232 – P280 – P305 + P351 + P338 – P310 – P422
LiNMe_2	Lithiumdimethylamid	H250 – H261 – H314 P222 – P231 + P232 – P280 – P305 + P351 + P338 – P310 – P422
C_6H_{14}	n-Hexan	H225 – H304 – H315 – H336 – H361f - H373 – H411 P201 – P210 – P273 – P301 + P310 – P308 + P313 – P331
LiBH_4	Lithiumborhydrid	H260 – H301 – H311 – H314 - H331 P223 – P231 + P232 – P261 – P280 – P370 + P378 – P422
HN^iPr_2	Diisopropylamin	H225 – H302 – H314 – H331 P210 – P280 – P303 + P361 + P353 – P304 + P340 + P310 – P305 + P351 + P338 – P403 + P233
$\text{H}_2\text{N}^t\text{Bu}$	tert. Butylamin	H225 – H302 – H314 – H331 - H412 P210 – P280 – P303 + P361 + P353 – P304 + P340 + P310 – P305 + P351 + P338 – P403 + P233

PbCl ₂	Blei(II)chlorid	H302 + H232 – H351 – H360Df - H372 - H410 P201 – P260 – P280 – P301 + P312 + P330 – P308 + P313
C ₆ H ₆	Benzol	H225 – H304 – H315 – H319 - H340 – H350 – H372 – H412 P201 – P210 – P280 – P308 + P313 – P370 + P378 – P403 + P235
C ₆ D ₆	Benzol d ₆	H225 – H304 – H315 – H319 - H340 – H350 – H372 P201 – P210 – P280 – P308 + P313 – P370 + P378 – P403 + P235
C ₇ D ₈	Toluol d ₈	H225 – H304 – H315 – H319 - H332 – H336 – H361d – H371 – H373 – H411 P210 – P260 – P280 – P301 + P310 – P370 + P378 – P403 + P235

Abkürzungsverzeichnis

4e3z	4 Elektronen 3 Zentren
2e3z	2 Elektronen 3 Zentren
Abb.	Abbildung
Å	Ånström
APCVD	atmospheric pressure CVD
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
cm ⁻¹	Einheit der Wellenzahl
CVD	chemical vapor deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Et	Ethyl
et al.	et alii
eV	Elektronenvolt
FT	Fourier Transform
g	Gramm
Gl.	Gleichung
h	Stunde
H _b	Brückenwasserstoff
H _t	terminaler Wasserstoff
HFCVD	hot filament CVD
iPr	Isopropyl
IR	Infrarot
K	Kelvin
L	Ligand
LECVD	laser enhanced CVD
LED	light-emitting diode

LPCVD	low pressure CVD
mbar	Millibar
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute
ml	Milliliter
µm	Mikrometer
mmol	Millimol
MOCVD	metal organic CVD
MOVPE	metal organic vapor phase epitaxy
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance
pm	Pikometer
ppm	parts per million
PVD	physical vapor deposition
q	Quartett
quin	Quintuplett
Quin	Quinuclidin
REM	Raster Elektronenmikroskop
(R)PECVD	(remote) plasma enhanced CVD
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
s	Singulett
SSP	single source precursor
t	Triplett
^t Bu	tertiär Butyl
tert.	tertiär
TG	Thermogravimetrie

THF	Tetrahydrofuran
Tip	triisopropylphenyl
UV	Ultraviolett
ν	Schwingungsfrequenz
Verb.	Verbindung
X	Halogenligand
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Hydridische Aluminiumverbindungen werden schon seit Ende der 1930er Jahren durch erste Arbeiten von *Wiberg* und *Stecher* erforscht ^[1]. Dabei kann zwischen salzartigen Hydriden wie z. B. Lithiumaluminiumhydrid, welches von *Schlesinger* 1947 entdeckt wurde ^[2], und molekularen Hydriden, den Alanen, unterschieden werden.

Bei den salzartigen Aluminiumhydriden handelt es sich eigentlich um komplexe Hydride, da hier als Anion kein reines Hydridanion vorhanden ist, sondern das tetraedrische Tetrahydroaluminatanion, bei dem der Wasserstoff kovalent an das Aluminium gebunden ist. In der Industrie finden solche Hydride kaum Anwendung, mehr in der wissenschaftlichen Forschung. Vor allem in der Organischen Chemie wird Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel eingesetzt ^[3-7]. Es ist stärker als z.B. das verwandte Natriumborhydrid, da die Al-H Bindung schwächer ist als die B-H Bindung und Lithium als bessere Lewis-Säure auf Carbonylgruppen wirkt und die Polarität darin erhöht ^[8]. Somit können auch Carbonsäuren und Carbonsäurederivate mit Lithiumaluminiumhydrid bis zum Alkohol und noch viele andere funktionelle Gruppen reduziert werden, während mit Natriumborhydrid hauptsächlich Aldehyde und Ketone reduziert werden können ^[9-12].

In der Anorganischen Chemie dient Lithiumaluminiumhydrid als Ausgangsstoff, um molekulare Hydride darzustellen bzw. als Hydridüberträger ^[2,13]. Mit einem Aluminiumhalogenid als Reaktionspartner reagiert es in etherischen Lösungen je nach Stöchiometrie zu Alan oder Halogenalanen, welche von Lösemittelmolekülen stabilisiert werden ^[14]. Die etherstabilisierten Alane sind jedoch nicht sehr stabil und neigen unter Normalbedingungen nach gewisser Zeit zur Polymerisation, im Falle vom reinen Alan, oder zur Disproportionierung, wie es bei den meisten Halogenalanen der Fall ist. ^[15,16]. Die Disproportionierungsneigung nimmt dabei von Mono- zu Dihalogenderivat und von Chlor- bis zur Iod-Verbindung ab. Mit Tetrahydrofuran (THF) oder besseren Lewis-Basen von Elementen der 5. Hauptgruppe, wie tertiären Aminen, können die Alane soweit stabilisiert werden, dass sie als Feststoff separiert werden können ^[15,17-22]. Etherstabilisierte Alane können in Folgereaktionen auch mit Alkoholen und sekundären bzw. auch manchen primären Aminen oder deren Alkalisalzen zu Alanen mit kovalent gebundenen Alkoxy- und Aminoliganden reagieren, wobei solche Verbindungen auch durch Metathese- oder Redoxreaktionen dargestellt werden können. Diese Alkoxy- und Aminoalane können sich im Gegensatz zu den Alanen selbst stabilisieren, indem der Elektronenmangel am Aluminium durch Oligomerisierung kompensiert wird ^[23-29].

Viele dieser koordinativ oder kovalent verknüpften Verbindungen sind flüchtig und können somit in der chemischen Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) eingesetzt werden ^[30-36]. Aluminium-, Aluminiumoxid- und Aluminiumnitrid-Schichten können so hergestellt werden, die eine breite Anwendung finden.

Im Turbinenbau werden z.B. Gasturbinenschaufeln durch Aluminiumdiffusionsschichten vor Oxidation und Heißgaskorrosion geschützt. Das abgeschiedene Aluminium diffundiert in das Substrat ein und bildet so eine zwischen 25 und 150 μm dicke Schutzschicht [37-47].

Im Bereich der modernen Medizin und Biologie zeigen nanostrukturierte Aluminiumoxidschichten Wechselwirkungen mit Biozellen, was neue Erkenntnisse und Entwicklungen im Implantatbereich bietet. Aluminiumoxid erscheint als eine gut bioverträgliche Oberfläche [48-53].

In der Elektronik sind ultradünne Schichten aus III/V Halbleitern, wie Aluminiumnitrid, von immer größerem Interesse. Seine einzigartigen Eigenschaften wie die große Bandlücke von 6.2 eV [54,55], seine hohe elektrische Isolationsfähigkeit und sehr gute Wärmeleitfähigkeit [56-59] machen es zu einem interessanten Werkstoff. Es wird z.B. als Schaltungsträger für den Halbleiterbau oder als Kühlkörper in der LED Lichttechnik oder Hochleistungselektronik eingesetzt [60-69]. Ein noch sehr neues und in der Entwicklung befindliches Einsatzgebiet ist der Bau von UV LED's. Hier wird AlN als Basisschicht auf Saphir-Substraten abgeschieden. Oberhalb von 210 nm ist dieses Template transparent und somit für Emissionswellenlängen oberhalb von 210 nm einsetzbar [70-80].

2 Motivation

Ultradünne Aluminiumnitridschichten, wie man sie in der Hochleistungselektronik braucht, können durch chemische Gasphasenabscheidung erzeugt werden. Jedoch gibt es bisher nur Verfahren, bei denen ein Gemisch aus zwei Precursoren verwendet wird [36,81-86]. Eines der üblichen Systeme ist ein Gemisch aus Trimethylaluminium und Ammoniak, welches vor dem Einschleusen in die CVD Kammer zum Addukt reagiert und dann der Oberflächenreaktion ausgesetzt wird [87,88]. Nachteile der bekannten Precursorsysteme sind hohe Abscheidetemperaturen, Toxizität und Verunreinigung der Schichten. Die Abscheidung von AlN-Schichten aus einem Single Source Precursor, bei dem AlN aus nur einem Molekül entsteht, ist zwar möglich, doch gibt es bisher keine Precursoren, die hochreine Schichten erzeugen. Eine Verunreinigung, vor allem durch Kohlenstoff, macht die Schichten für den Einsatz in der Elektronik unbrauchbar. Hohe Kohlenstoffanteile gibt es besonders bei Precursoren mit einer oder mehreren N-C-Bindungen im Molekül. Wünschenswert wären auch niedrige Betriebstemperaturen, was den Energieverbrauch senkt und vor allem auch das Substrat schont. Experimente bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C erbrachten jedoch mit den eingesetzten Precursoren nur amorphe Schichten, die auch eine hohe Verunreinigung zeigten [89-94]. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, neue Moleküle herzustellen, diese auf Tauglichkeit für die chemische Gasphasenabscheidung zu testen und möglichst AlN-Schichten damit zu erzeugen, die in einer hochreinen Form entstehen. Ein zweites Ziel der Arbeit besteht darin, das Element Bor, hauptsächlich in Form von Boranat, an solche molekulare Aluminiumverbindungen anzuknüpfen und einen Einsatz der neu entstandenen Verbindungen in der chemischen Gasphasenabscheidung zu testen. Solche Aminoaluminiumboranate wurden bisher nur wenig erforscht. Erste Arbeiten dazu gab es von *Ruff* 1963 [95] und die bisher einzige Molekülstruktur einer solchen Verbindung wurde von *Semenko* [96] beschrieben. Denkbare anorganische Schichten, die mit solchen Precursoren in der chemischen Gasphasenabscheidung erhalten werden könnten, könnten sich aus den Elementen Al, N und B in binären oder auch ternären Systemen zusammensetzen. Solche Schichten könnten interessante Eigenschaften besitzen, vor allem in einem ternären System. Die Eigenschaften von AlN als Isolator mit guter Wärmeleitfähigkeit und die von BN als Hartstoff könnten kombiniert werden oder ganz neue Eigenschaften könnten entstehen.

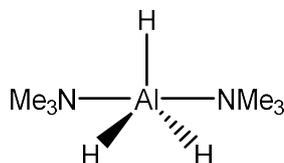
3 Theoretischer Hintergrund (Teil 1: Molekülchemie)

3.1 Aluminium und seine Verbindungen

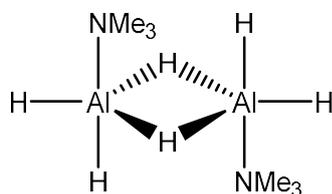
Aluminium ist das 13. Element im Periodensystem. Es steht in der 3. Hauptgruppe und besitzt somit drei Valenzelektronen. In Verbindungen kommt es hauptsächlich in der Oxidationszahl 3 vor. Mit seinen drei Valenzelektronen kann Aluminium in Verbindungen nur drei kovalente Bindungen eingehen und bildet somit nur Elektronenmangelverbindungen, da das Erreichen des angestrebten Elektronenoktetts nicht möglich ist. Im Unterschied zu Bor, welches durch $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkungen seine Verbindungen stabilisiert, kann Aluminium unter normalen Bedingungen keine Doppelbindungen ausbilden. Stabilisiert werden Verbindungen entweder durch Mehrzentrenbindungen und einer daraus resultierenden Oligomerisierung oder durch Koordinationsbindungen von Liganden oder Lösemittelmolekülen. Einfache Beispiele dafür sind $AlCl_3$, das in flüssiger und gasförmiger Phase als Dimer auftritt ^[97,98], oder AlH_3 , welches von Trimethylamin einfach oder zweifach koordiniert werden kann ^[15,99], wobei hier die einfach koordinierte Form auch als Dimer vorliegt. Ein monomeres 1:1 Addukt von AlH_3 wird mit Quinuclidin gebildet ^[100].



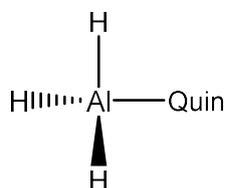
a)



b)



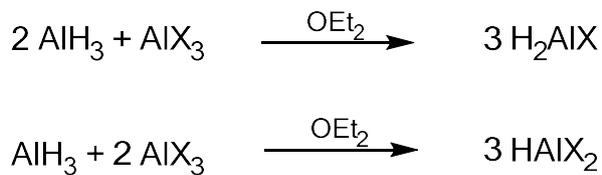
c)



d)

Abb. 1: Strukturen von Aluminiumverbindungen mit Mehrzentrenbindungen a) und c) und mit Koordinationsbindungen b) und d) zur Stabilisierung

Als Liganden können Moleküle verwendet werden, die als Elektronendonoren ein Element aus der 5. und 6. Hauptgruppe wie Stickstoff, Phosphor oder Sauerstoff besitzen. Tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin oder auch das cyclische N-Methylpiperidin und Ether wie Diethylether oder THF sind die populärsten Verbindungen, die als stabilisierende Moleküle eingesetzt werden [15-18, 20, 99]. Alan, welches als reine Verbindung ein Polymer $(\text{AlH}_3)_n$ ist, liegt bei der Reaktion aus LiAlH_4 und AlCl_3 in Diethylether als Monomer vor und wird vom Diethylether koordiniert und stabilisiert. Die Polymerisation wird dadurch verzögert und findet erst nach und nach statt. Alan kann somit als Etherat für weitere Reaktionen verwendet werden. Es können neue Koordinationsverbindungen mit größerer Stabilität synthetisiert werden, indem man ein tertiäres Amin zugibt. Aminstabilisierte Koordinationsverbindungen sind so stabil, dass sie sogar auskristallisiert werden können und somit die Molekül- und Kristallstruktur bestimmt werden kann. Von den sauerstoffhaltigen Lewis-Basen, die stabile Addukte mit Alan bilden, sind ein monomeres Bis-Addukt und ein dimeres Mono-Addukt mit THF bekannt [17]. Aber nicht nur reines, monomeres Alan kann durch die Reaktion von LiAlH_4 und AlCl_3 synthetisiert werden, auch Halogenalane von Chlor, Brom und Iod können hergestellt werden, sowohl als Mono- als auch Dihalogenalan. Die ersten Halogenalane wurden von *Wiberg et al.* über Metathesereaktionen dargestellt und charakterisiert [101-103].



Gl. 1 und 2: Reaktion von AlH_3 mit AlX_3 zu Mono- und Dihalogenalan

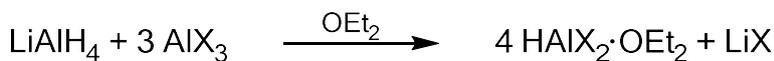
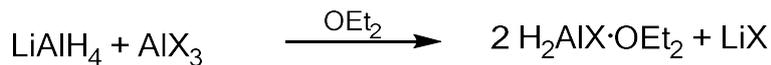
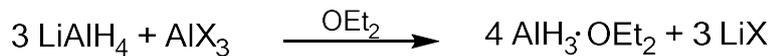
Durch die elektronegativeren Halogenliganden wird die Al-H-Bindung bei den Halogenalanen verkürzt, was zu einer geringeren Reaktivität führt als beim reinen Alan. Dabei nimmt die Reaktivität in folgender Reihenfolge ab.



Die Bindungslängenverkürzung kann über IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In der gleichen Reihenfolge wie die Reaktivität verschiebt sich die Lage der Al-H-Valenzschwingung von AlH_3 zu HAlX_2 zu höheren Wellenzahlen bzw. einer höheren Schwingungsfrequenz, was aus einer kürzeren Bindung resultiert. Im Gegensatz zur Reaktivität nimmt die Lewis-Acidität bei den Halogenalanen zu. Durch die elektronenziehenden Halogene wird das Aluminiumzentrum positiver bzw. elektronenärmer, was die Elektrophilie erhöht.

Nach den ersten Arbeiten von *Wiberg* waren für *Ashby et al.* durch die Verfügbarkeit von Lithiumaluminiumhydrid einfachere Synthesewege zur Darstellung der Halogenalane möglich. Lithiumaluminiumhydrid konnte direkt mit Aluminiumtrihalogenid in einer Salzeliminierungsreaktion zu Alan, Monohalogenalan oder Dihalogenalan umgesetzt werden [14].

Je nach Stöchiometrie erhält man das gewünschte Produkt.



Gl. 3, 4 und 5: Salzeliminierungsreaktionen von LiAlH_4 mit AlX_3 in verschiedenen Stöchiometrien

Die Halogenalane können auch durch Amine stabilisiert und auskristallisiert werden. In den meisten Fällen werden Bis-Addukte gebildet, was einen Unterschied zum reinen Alan aufzeigt. Dieses bildet Monoaddukte die meist in dimerer, aber auch in monomerer Form vorliegen.

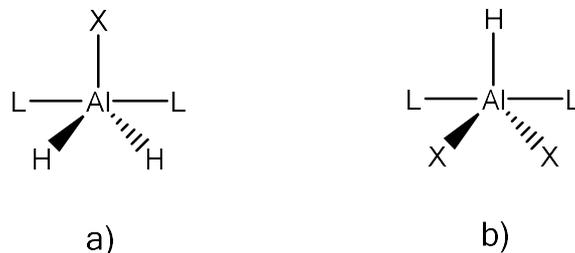
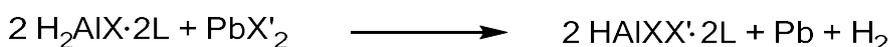


Abb. 2: monomeres Bis-Addukt des Monohalogenalans a) und monomeres Bis-Addukt des Dihalogenalans b) [20]

Die einzig bisher bekannten Monoaddukte eines Halogenalans wurden von *Krossing et al.* und *Cole et al.* synthetisiert [104,105]. Ansonsten sind einige Bis-Addukte bekannt.

Erst vor wenigen Jahren ist es auch gelungen, Alane mit zwei verschiedenen Halogenidliganden herzustellen, indem man mit dem Monohalogenalan eine Redoxreaktion mit einem Bleihalogenid durchführt [20].



Gl. 6: Redoxreaktion von Halogenalanen mit Bleihalogenid

Reines Aluminiumhalogenid kann in etherischer Lösung auch durch Zugabe eines Amins in monomerer Form stabilisiert werden. Hier ergeben sich bei den Molekülstrukturen monomere Mono- und Bis-Addukte ^[20,105, 106].



Abb. 3: Struktur des monomeren Mono-Addukts und Bis-Addukts des Aluminiumhalogenids

Durch Reaktionen von Alan oder Halogenalan mit sekundären Aminen und Alkoholen oder deren lithiierten Salzen können in Salzeliminierungsreaktionen oder Metathesereaktionen kovalente Bindungen zwischen Aluminium und Lewis-Base hergestellt werden. Die Dreibindigkeit des Aluminiums bleibt dabei erhalten und es entstehen Amino- bzw. Alkoxyalane, welche aber auch über andere Syntheserouten dargestellt werden können. Diese Verbindungen stabilisieren sich intermolekular. Dies geschieht durch die Ausbildung von 4e3z-Bindungen und damit durch Oligomerisierung. Der brückenbildende Ligand ist dabei meist das Amin oder das Alkoxid ^[23, 29,107-112]. Nur extrem sperrige Lewis-Basen stehen terminal, wie es z. B. bei einigen Phenolderivaten der Fall ist ^[113]. Monomere Strukturen kommen ebenfalls nur bei sperrigen Liganden vor. Dies ist aber nur der Fall, wenn alle drei Liganden des Aluminiums sterisch anspruchsvoll sind.

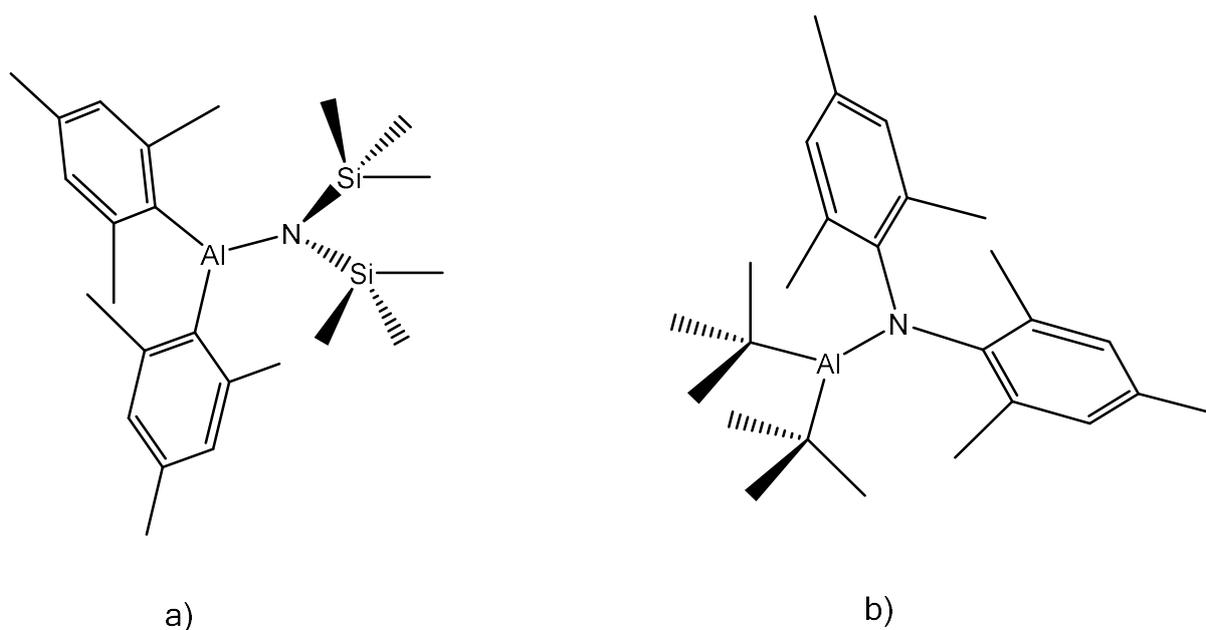


Abb. 4: dreibindige monomere Strukturen von Aluminiumverbindungen mit Aminligand ^[114,115]

Bei kleineren Liganden, die sich durch Oligomerisierung stabilisieren, werden meist dimere und trimere Ringstrukturen gebildet. Dabei spielt auch die Größe der Liganden, vor allem am Stickstoff, eine Rolle.

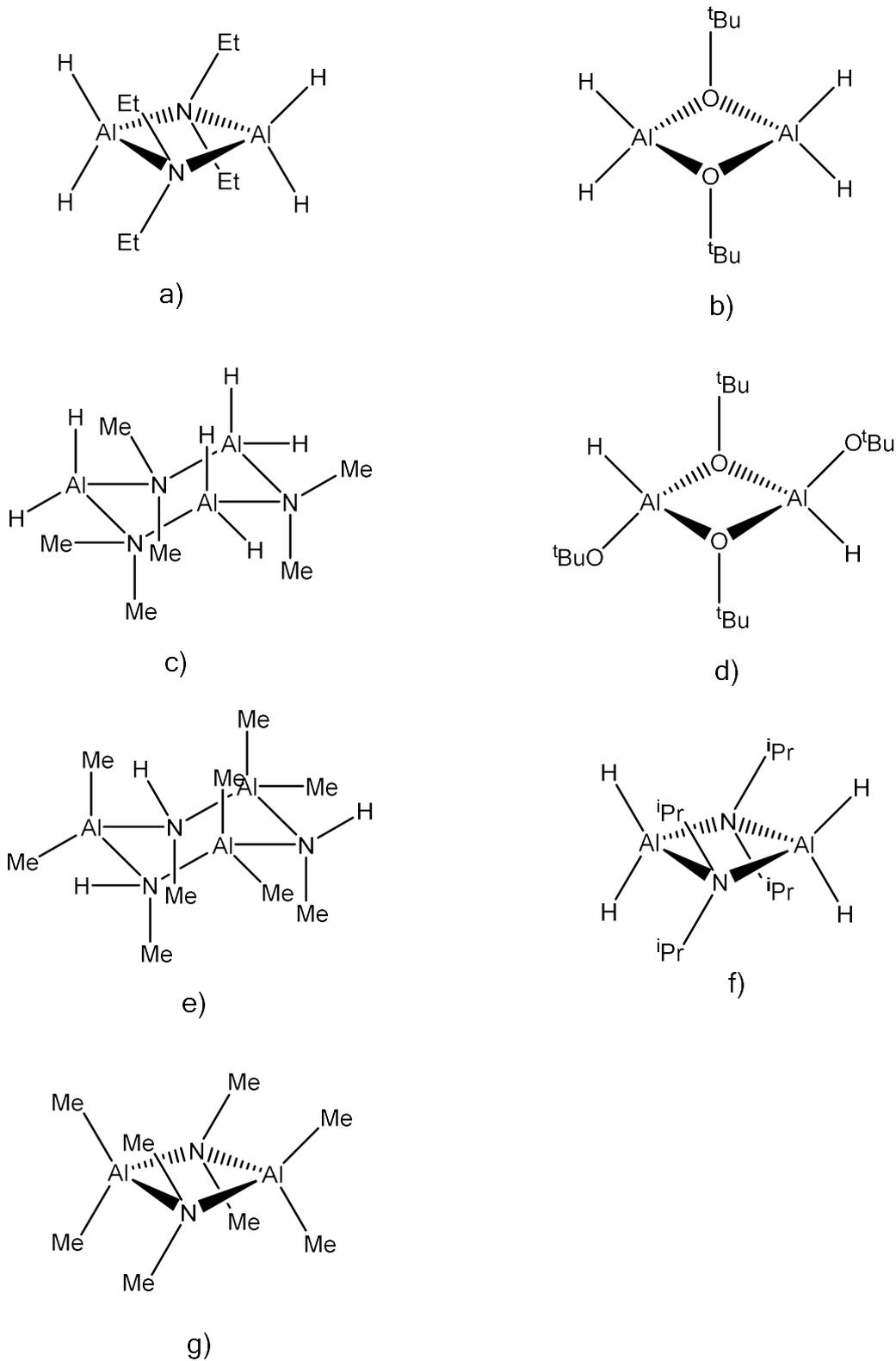


Abb. 5: dimere und trimere Strukturen von Amino- und Alkoxyaluminiumverbindungen [29,107,116-120]

Je nachdem ob man mit reinem Alan, Mono-, Dihalogenalan, oder dem reinen Halogenid arbeitet, kann man eine Vielzahl verschiedener Verbindungen synthetisieren, bei denen am Aluminium zwei Wasserstoffsubstituenten, ein Wasserstoff- und ein Halogensubstituent oder zwei Halogensubstituenten gebunden sind. Außerdem kann auch mit Alkylaluminiumverbindungen gearbeitet werden, was die Anzahl der möglichen Verbindungen nochmals erhöht. Da diese Verbindungen sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln löslich sind, können sie gut als Ausgangsverbindungen für weitere Umsetzungen genutzt werden. Vor allem die Verbindungen mit Halogensubstituenten können gut für weitere Salzeliminierungsreaktionen verwendet werden. So können Verbindungen mit drei verschiedenen Substituenten am Aluminium dargestellt werden.

Lässt man ein Alanat mit einem primären Amin reagieren, so können auch Käfigverbindungen dargestellt werden. Bei diesen Reaktionen haben viele Faktoren Einfluss auf das gebildete Produkt. Je nachdem, welches Amin und welches Lösungsmittel verwendet wird oder ob man Lithium- oder Natriumalanat benutzt, entstehen unterschiedliche Käfigstrukturen mit meist tetrameren oder hexameren Gerüsten ^[121-124].

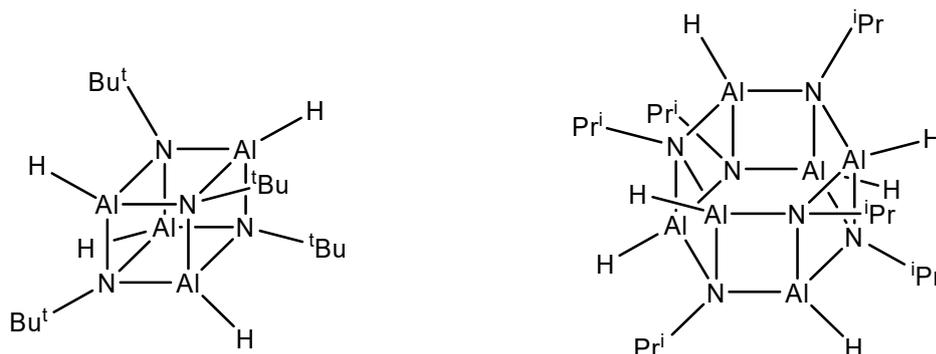


Abb. 6: Käfigstrukturen von [HAlN^tBu]₄ und [HAlNⁱPr]₆

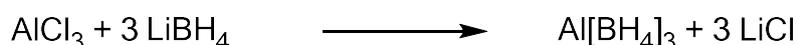
3.2 Boranatverbindungen von Aluminium

Aluminiumboranat $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ wurde von *Schlesinger* im Jahr 1939 zum ersten Mal synthetisiert. Dabei wurde Trimethylaluminium mit Diboran umgesetzt ^[125].



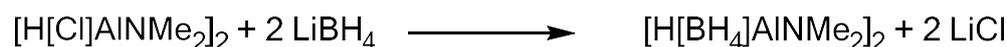
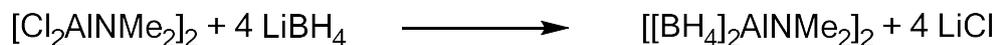
Gl. 7: Synthese von Aluminiumboranat mit Diboran

Jahre später erlaubte die Verfügbarkeit von Lithiumborhydrid eine einfachere Syntheseroute ^[126].



Gl. 8: Synthese von Aluminiumboranat mit Lithiumboranat

Verbindungen, in denen Aluminium nur eine oder zwei Boranatgruppen als Liganden hat, sind bisher wenig erforscht. Diese werden gewöhnlich von Lewis-Basen als Donor am Aluminiumzentrum stabilisiert oder oligomerisieren wie bei $[\text{HAl}(\text{BH}_4)_2]_n$ ^[127]. Es wurde auch beschrieben, dass Aluminiumboranat Komplexe mit Trimethylamin, Dimethylether und Ammoniak bildet ^[128,129]. Die ersten Aminkomplexe mit einer und zwei Boranatgruppen wurden von *Ruff* 1963 synthetisiert ^[95].



Gl. 9 und 10: Synthese von Diboranat und Hydridoboranat des Dimethylaminoalans

Die beiden Vorstufen wurden von *Ruff* durch Reaktion von Dimethylaminoalan mit Quecksilber(II)chlorid synthetisiert ^[130]. Je nach Stöchiometrie erhält man das mono- oder dichlorierte Produkt. Die dichlorierte Form kann auch noch über die Reaktion von Trisdimethylaminoalan mit Aluminiumtrichlorid dargestellt werden ^[26]. Die Boranat- und Hydridoboranatverbindungen wurden von *Ruff* über Molekulargewichtsbestimmung, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstruktur wurde jedoch nicht bestimmt.

Die erste und bisher auch einzige Strukturbestimmung einer Aminoaluminiumboranatverbindung wurde 1976 von *Semenenko* an $[(\text{BH}_4)_2\text{AlN}(\text{CH}_2)_2]_2$ durchgeführt ^[96]. Die Molekülstruktur ist ähnlich der der meisten Aminoalane. Aluminium und Stickstoff bilden den typischen Vierring, Stickstoff ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, die Boranatereste sind über zwei Wasserstoffbrücken ans Aluminium gebunden, welches dadurch verzerrt oktaedrisch koordiniert ist.

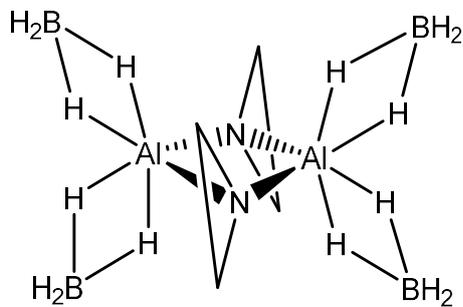


Abb. 7: Molekülstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlN}(\text{CH}_2)_2]_2$

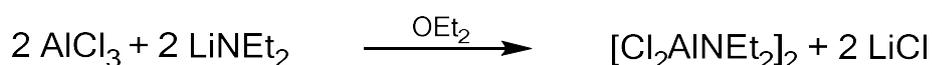
In den folgenden Kapiteln wird nun die Synthese und Charakterisierung solcher noch unbekanntem Boranat- und Hydridoboranat-Verbindungen von Aluminiumamiden und deren teilweise noch nicht oder nur teilweise charakterisierten Vorstufen beschrieben, die zum Teil auch schon publiziert wurden ^[131], sowie die Anwendung einiger der Verbindungen in der Chemischen Gasphasenabscheidung.

4 Ergebnisse und Diskussion (Teil 1: Molekülchemie)

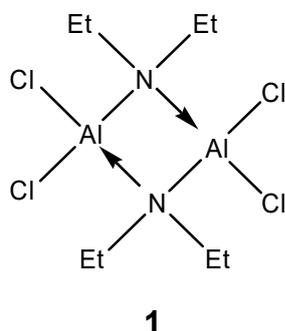
4.1 Darstellung von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ **1** über Salzeliminierungsreaktion

4.1.1 Syntheseroute

$[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ wird in einer einstufigen Salzeliminierungsreaktion von AlCl_3 mit dem Lithiumsalz des Diethylamins in Diethylether hergestellt.



Die Ausfällung von LiCl ist bei der Reaktion die treibende Kraft und sorgt für eine Gleichgewichtsverschiebung der Reaktion Richtung Produkte. Zunächst bildet sich ein Lewis-Säure-Base-Addukt. Das Lithiumkation lagert sich an ein Chlorid an und bildet damit das ausfallende Salz. Die entstandene Aminoaluminiumverbindung oligomerisiert nun, um den Elektronenmangel am Aluminium auszugleichen. Das freie Elektronenpaar vom Stickstoff greift am Aluminium an, es bildet sich ein $(\text{Al-N})_2$ -Vierring.



Verbindung **1** wurde als farbloser Feststoff und nach Reinigung durch Sublimation im Vakuum bei 100°C in einer Ausbeute von 89% erhalten und wurde mit ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR sowie CHN-Analyse charakterisiert.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und ergab, dass die Verbindung als Dimer $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ vorliegt.

Die Verbindung ist sehr reaktiv, feuchtigkeits- und luftempfindlich und sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln löslich, was ein Vorteil für weitere Umsetzungen ist. Die Sublimationstemperatur von etwa 100°C ermöglicht für Verbindung **1** den Einsatz als Precursor für die chemische Gasphasenabscheidung. Die Molekülstruktur mit dem Al-N-Ring könnte hier zu interessanten Ergebnissen führen. Um Informationen

über die Zersetzung des Moleküls zu erhalten, wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, bei der die Zersetzungsgase mittels IR analysiert wurden.

4.1.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und CHN-Analyse

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Ergebnisse sowie die Ergebnisse der Elementanalyse diskutiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein Triplett der CH_3 -Gruppen der Ethylreste bei 0.74 ppm und ein Quartett bei 2.86 ppm, welches den CH_2 -Gruppen der Ethylreste zuzuordnen ist, auf. Die Integration der Signale zeigt auch das Verhältnis 3:2.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind auch zwei Signale zu beobachten, bei 11.51 ppm und bei 40.56 ppm. Beide stammen von den Ethylkohlenstoffatomen, wobei das direkt am Stickstoff gebundene Kohlenstoffatom die höhere chemische Verschiebung aufweist, da eine hohe Elektronegativität eines Bindungspartners eine Tieffeldverschiebung bewirkt.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 117.45 ppm zu sehen. Diese chemische Verschiebung bestätigt die vierfache Koordination am Aluminium. Zwar liegt der Wert eher im Bereich der Fünffachkoordination, doch sorgen hier die Chloridreste für eine hohe Abschirmung, was eine Verschiebung der Resonanz ins Hochfeld bewirkt. Bei dieser Art von Verbindungen ist es üblich, dass die Resonanzen einer Vierfachkoordination weit in den eigentlichen Bereich der Fünffachkoordination reichen. Bei den verwandten Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{AlNC}_5\text{H}_{10}]_2$ (NC_5H_{10} = Piperidin) und $[\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{Et})(\text{Me})]_2$ liegt die chemische Verschiebung für das vierfach koordinierte Aluminium beispielsweise bei 114.51 ppm ^[132] bzw. bei 116.2 ppm ^[133], also in der gleichen Region wie für Verbindung 1. Die chemische Verschiebung des fünffach koordinierten $\text{HAICl}_2 \cdot 2\text{NMP}$ liegt bei 118 ppm und damit auch in diesem Bereich ^[132]. Normalerweise liegen die chemischen Verschiebungen für die verschiedenen Koordinationszahlen bei Aluminiumverbindungen in den folgenden Bereichen: Für Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 findet man Werte im Bereich 0 - 8 ppm, für fünffach koordinierte Verbindungen liegen die chemischen Verschiebungen im Bereich 40 - 120 ppm, darüber bis zu 180 ppm findet man die vierfach koordinierten Verbindungen, dreifache Koordination findet man bei den höchsten Werten im Bereich 200 - 300 ppm ^[134,135]. Wie vorher schon beschrieben, wirken vor allem Halogenliganden in terminalen Positionen stark auf die chemische Verschiebung ein, sodass die Bereiche ineinander verlaufen.

Die CHN-Analyse brachte folgende Ergebnisse:

	%C	%H	%N
gefunden	27.55	5.78	7.71
berechnet	28.26	5.93	8.24

Tabelle 1: Ergebnisse der CHN-Analyse von **1**

Alle Werte weichen etwas nach unten ab. Da die NMR-Spektren jedoch eine hohe Reinheit der Verbindung zeigen, ist die Abweichung damit zu erklären, dass bei der Probenvorbereitung der Beginn der Zersetzung der Verbindung durch Luftkontakt stattgefunden hat.

4.1.3 Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ **1**

Von Verbindung **1** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer Diethylether-Lösung nach Evaporieren des Lösemittels erhalten.

Der Kristall wurde unter Kühlung im Stickstoffstrom einer Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

Die Strukturaufklärung erfolgt mit direkten Methoden. Durch Differenzfouriersynthesen wurden die Lagen der Nichtwasserstoffatome und nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren die Wasserstoffatome bestimmt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für Verbindung **1** die Raumgruppe $Pnma$ im orthorhombischen Kristallsystem mit einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R1 = 0.0285$.

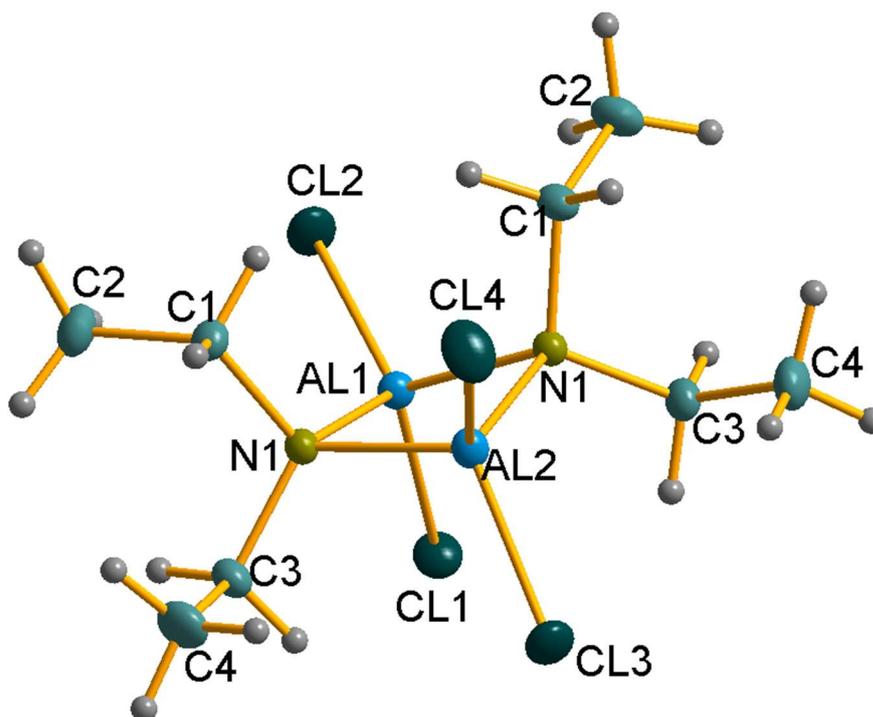


Abb. 8: Molekülstruktur von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ **1**

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Identifizierungscode	sh3228	
Summenformel	C ₈ H ₂₀ Al ₂ Cl ₄ N ₂	
Molmasse	340.02	
Messtemperatur	132(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	
Gitterkonstanten	a = 13.0763(8) Å	α = 90°
	b = 10.5499(8) Å	β = 90°
	c = 11.6434(8) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1606.25(19) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	8	
Röntgenographische Dichte	1.406 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.825 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Kristallgröße	0.60 x 0.40 x 0.11 mm ³	
Gemessener Theta Bereich	2.34 bis 39.34°	
hkl- Index Bereich	-21 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 20	
Anzahl gemessener Reflexe	21063	
Symmetrieunabhängige Reflexe	4947 [R(int) = 0.0319]	
Datenvollständigkeit bis theta = 39.34°	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.9133 und 0.6369	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4947 / 0 / 122	
Güte des Fit auf F ²	1.029	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0655	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.0726	
Restelektronendichte	0.439 und -0.602 e.Å ⁻³	

Tabelle 2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **1**

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Annahme, dass Verbindung **1** als Dimer vorliegt. Das Monomer Cl₂AlNEt₂ oligomerisiert, um den Elektronenmangel am Aluminium zu kompensieren. Das Amin liefert dabei ein freies Elektronenpaar zur verbrückenden Bindung. Das Molekül besitzt die Symmetrie C_s (*m*) mit der Spiegelebene

durch die Al- und Cl-Atome. Aluminium und Stickstoff sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die ringbildenden Al-N-Al- und N-Al-N-Bindungswinkel liegen mit $88.64(3)^\circ$ und $89.52(4)^\circ$ bzw. $89.58(4)^\circ$ nahe bei 90° . Die anderen Winkel der Koordinationssphären von Al und N liegen teilweise mit $110.56(2)^\circ$ sehr nahe am idealen Tetraederwinkel von 109.47° , aber mit $117.21(5)^\circ$ auch weit drüber. Verantwortlich dafür ist der nicht planare Vierring. Er weist einen Torsionswinkel von $14.332(2)^\circ$ auf. Dadurch ist für die Substituenten einmal oberhalb und einmal unterhalb der Ringebene mehr Platz, um den Nachbargruppen auszuweichen. Die Al-N-Bindungslängen sind $1.9363(6) \text{ \AA}$ für Al2-N1 und $1.9373(6) \text{ \AA}$ für Al1-N1 und liegen somit im Bereich von bekannten ähnlichen Verbindungen. Verglichen mit der schon bekannten Verbindung $[\text{Cl}_2\text{AlNMe}_2]_2$ sind die Bindungslängen etwas größer ^[28]. Die kleineren Methylgruppen sorgen dafür, dass der Vierring etwas mehr zusammengezogen werden kann. Elektronegativität und Größe der Substituenten beeinflussen also die Bindungslängen, wie in vergangenen Studien bereits gezeigt wurde ^[136-138]. Die Al-Cl-Bindungslängen liegen zwischen $2.0996(4)$ und $2.1213(4) \text{ \AA}$ und unterscheiden sich somit kaum von denen der Referenzverbindung. Verglichen mit den terminalen Al-Cl-Bindungen im $(\text{AlCl}_3)_2$ -Dimer, welche ungefähr 2.06 \AA lang sind, sind sie zwischen 4 und 6 pm länger ^[139,140]. Im Fall vom $(\text{AlCl}_3)_2$ Dimer sorgt die höhere Anzahl der elektronegativen Chlorsubstituenten für kürzere Bindungen. Die N-C-Bindungen sind auch etwas länger als der Literaturwert von etwa 1.47 \AA für eine N-C-Einfachbindung ^[141] und liegen bei $1.5051(9)$ und $1.5158(9) \text{ \AA}$. Hier ist die Sterik im Molekül für eine Verlängerung der Bindung verantwortlich. Um benachbarten Substituenten aus dem Weg zu gehen, werden die Bindungen etwas gestreckt.

Al1-N1	1.9373(6)	Al--Al	2.7064(4)	N1-Al2-Cl3	110.56(2)
Al2-N1	1.9363(6)	N1-Al1-N1	89.52(4)	N1-Al1-Cl2	115.86(2)
Al1-Cl1	2.1171(4)	N1-Al2-N1	89.58(4)	N1-Al1-Cl1	110.24(2)
Al1-Cl2	2.0996(4)	Al1-N1-Al2	88.64(3)	C3-N1-Al2	114.63(4)
Al2-Cl3	2.1213(4)	Cl1-Al1-Cl2	112.93(2)	C1-N1-Al2	111.12(4)
Al2-Cl4	2.1046(5)	Cl3-Al2-Cl4	113.89(2)	C3-N1-Al1	117.21(5)
N1-C1	1.5158(9)	C1-N1-C3	111.02(6)	C1-N1-Al1	112.48(4)
N1-C3	1.5051(9)	N1-Al2-Cl4	114.94(2)		

Tabelle 3: Bindungslängen in \AA und –winkel in $^\circ$ von Verbindung **1**

4.1.4 TG-IR-Analyse von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ **1**

Um Informationen über das Verhalten von Verbindung **1** bei höheren Temperaturen zu erhalten, wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei von 20 - 600°C mit einer Heizrate von 20K/min erhöht. Die Zersetzungsgase wurden über die gesamte Zeit mit einem IR-Spektrometer untersucht.

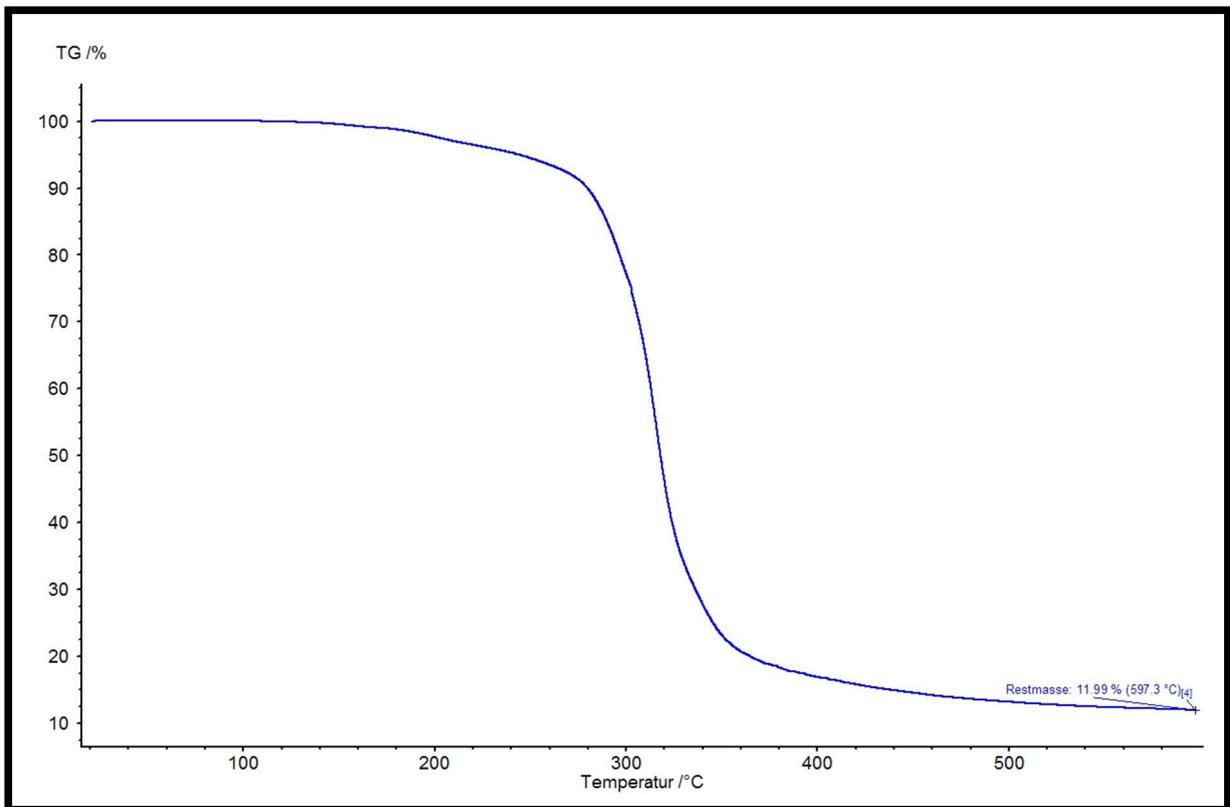


Abb. 9: TG-Kurve von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ **1**

Ab etwa 160°C beginnt eine langsame Zersetzung der Verbindung, die ab 280°C sprunghaft verläuft. Ab 360°C nimmt die Masse nur noch leicht ab und es bleiben 12% Restmasse übrig. Bei einer Molmasse von 340 g/mol für Verbindung **1** bliebe ein Rest von 41 g/mol. Auch wenn es von der Masse her nicht ganz passt, ist es hier am wahrscheinlichsten, dass Aluminium übrig bleibt. Die fehlenden 24 % des Aluminiums

könnten durch Sublimation der Verbindung entweichen sein. Als Abgangsprodukt ist mit Hilfe des IR-Spektrums Diethylamin zu identifizieren. Das Spektrum ähnelt dem von reinem Diethylamin sehr ^[142]. Zwischen 2700 und 3000 cm^{-1} sind die C-H-Valenzschwingungen zu sehen. Die N-C-Schwingung ist bei 1140 cm^{-1} zu erkennen und die C-H-Deformationsschwingungen zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} . Nicht eindeutig zu sehen ist eine N-H-Schwingung im Bereich 3300 cm^{-1} , die aber auch im Referenzspektrum nicht genau zu sehen ist. Die vier Chlorsubstituenten an den beiden Aluminiumatomen könnten als elementares Chlor abgespalten werden, welches im IR nicht zu sehen ist.

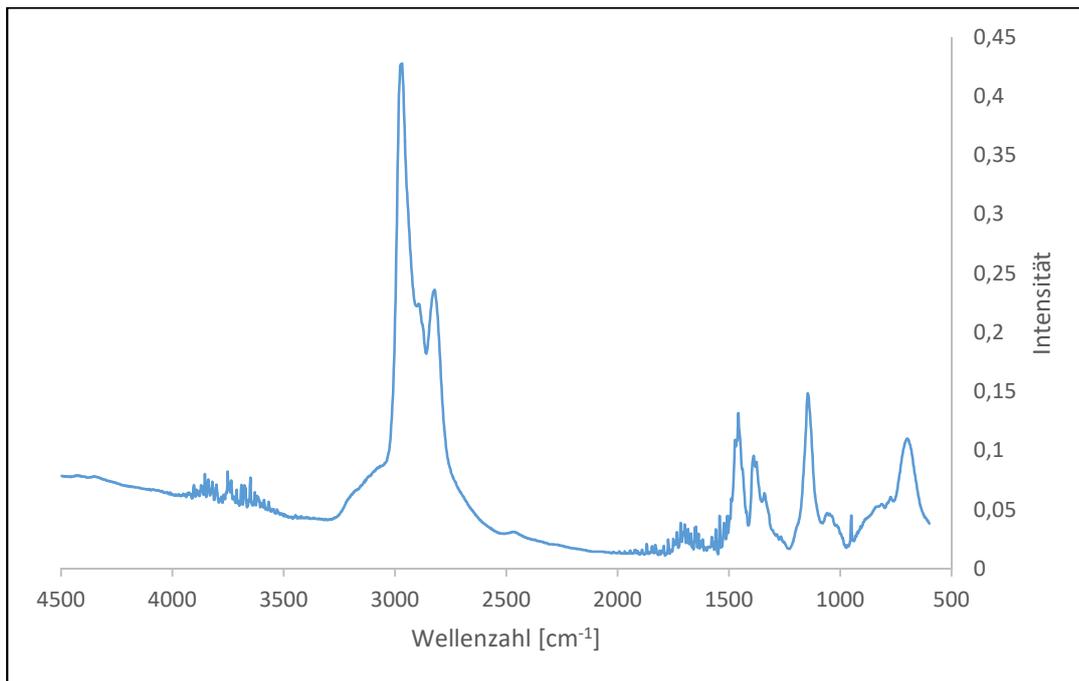
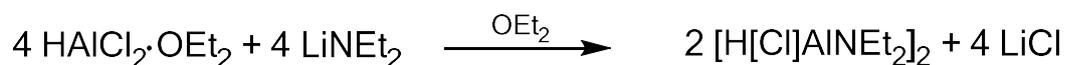
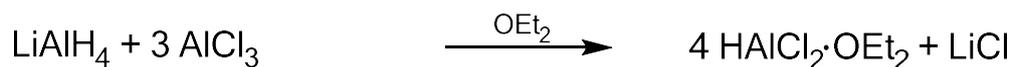


Abb. 10: IR-Spektrum des flüchtigen Anteils bei der Thermolyse von **1** bei 322°C

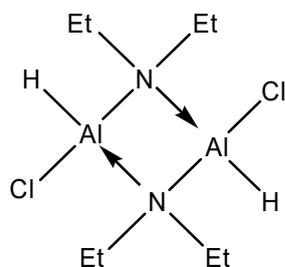
4.2 Darstellung von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ **2** über Salzeliminierungsreaktion

4.2.1 Syntheseroute

$[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ wird in einer zweistufigen Salzeliminierungsreaktion hergestellt.



Im ersten Schritt wird LiAlH_4 mit AlCl_3 im Verhältnis 1:3 in Diethylether zu Dichloralan umgesetzt. Dichloralan wird durch das koordinierende Lösungsmittel stabilisiert. Im zweiten Schritt wird Lithiumdiethylamid in stöchiometrischer Menge zugefügt und in einer weiteren Salzeliminierungsreaktion wird das Endprodukt als farbloser Feststoff nach Reinigung durch Sublimation im Vakuum bei 100°C in einer Ausbeute von 40% erhalten. Dabei bildet sich nach der Zugabe des LiNEt_2 wieder ein Lewis-Säure-Base-Addukt, bei dem sich Lithium wieder an ein Chlorid anlagert und als LiCl ausfällt. Das Reaktionsgleichgewicht wird somit in beiden Stufen Richtung Produkte verschoben. Durch Oligomerisierung wird der Elektronenmangel am Aluminium kompensiert und es bildet sich ein Dimer.



Die geringe Ausbeute könnte daran liegen, dass in der ersten Stufe kein vollständiger Umsatz erfolgt ist. Ein Grund dafür könnte sein, dass das Lösemittel polar ist. Da der Diethylether hier aber das Dichloralan stabilisiert, kann kein Austausch zu einem apolaren Lösemittel wie n-Hexan erfolgen, da sonst eine Zersetzung des Alans erfolgen würde. Der hier neue Weg zur Darstellung eines Alkylaminohalogenidhydrids stellt somit keine gute Alternative zur schon bekannten Syntheseroute über AlH_3 mit Amin und anschließender Redoxreaktion mit PbX_2 dar. Da eine Reaktionsstufe gespart wird,

stellt die hier durchgeführte Synthese nur einen einfacheren Weg dar. Verbindung **2** wurde mit ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR sowie CHN-Analyse und IR charakterisiert.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und ergab, dass die Verbindung als Dimer $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ vorliegt.

Die Verbindung ist sehr reaktiv, feuchtigkeits- und luftempfindlich und sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln löslich, was ein Vorteil für weitere Umsetzungen ist. Die Sublimationstemperatur von etwa 100°C ermöglicht für Verbindung **2** auch den Einsatz als Precursor für die chemische Gasphasenabscheidung. Die Molekülstruktur mit dem Al-N-Ring könnte hier zu interessanten Ergebnissen führen. Um Informationen über die Zersetzung der Verbindung zu erhalten, wurde mit Verbindung **2** eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, bei der die Zersetzungsgase mit einem IR-Spektrometer analysiert wurden.

4.2.2 Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und Elementanalyse

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -NMR- und die IR-spektroskopischen Ergebnisse sowie die Ergebnisse der Elementanalyse diskutiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein Triplett bei 0.73 ppm, welches den CH_3 -Gruppen der Ethylreste zuzuordnen ist, und ein Quartett bei 2.79 ppm, welches den CH_2 -Gruppen der Ethylreste zuzuordnen ist, auf. In den beschriebenen Regionen gibt es noch weitere Signale. Diese stammen zum einen von Verbindung **1**, die als Nebenprodukt entstanden ist, und zum anderen wäre es möglich, dass ein *cis*-Produkt vorliegt, welches aber nicht im Verhältnis 1:1 zum *trans*-Produkt auftaucht. Eine weitere Möglichkeit wäre das Vorhandensein von nicht umgesetztem Amid.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind bei 10.96 ppm und bei 39.82 ppm die Signale der Ethylreste zu sehen, wobei wiederum das Kohlenstoffatom in unmittelbarer Nachbarschaft zum Stickstoff die höhere chemische Verschiebung zeigt. Auch hier sind in den beschriebenen Regionen weitere Signale zu sehen, die wie im vorherigen Abschnitt beschrieben zuzuordnen sind.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum gibt es ein breites Signal bei 129.92 ppm und ein scharfes Signal bei 117 ppm. Das breite Signal ist Verbindung **2** zuzuordnen, wobei die Breite daher kommt, dass mehrere verschiedene Liganden am Aluminium gebunden sind. Diese asymmetrische Koordinationssphäre ist für die Verbreiterung verantwortlich. Das scharfe Signal bei 117 ppm ist Verbindung **1** zuzuordnen, die hier als Nebenprodukt entstanden ist. Die Signale der beiden Verbindungen stehen etwa im Verhältnis 3.5:1, was bedeutet, dass von Verbindung **1** bis zu 28 % entstanden sind. Die chemische Verschiebung der hier wiederum vierfach koordinierten Verbindung ist etwas höher als bei Verbindung **1**, da hier ein Chlorid weniger gebunden ist, dafür ein Hydrid.

Somit ist die Abschirmung geringer, was eine Verschiebung ins Tieffeld bewirkt. Die chemische Verschiebung liegt hier schon eher im üblichen Bereich der Vierfachkoordination. Ein mögliches *cis*-Produkt kann im ^{27}Al -NMR nicht identifiziert werden. In dem breiten Signal könnten sich aber die beiden Signale überlagern. Die nicht symmetrische Peakform wäre ein Hinweis dafür.

Im FT-IR-Spektrum sind im typischen Bereich für die Al-H-Valenzschwingung drei Signale zu sehen, bei 1882, 1835 und 1798 cm^{-1} . Dies ist ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von *cis*- und *trans*-Isomer. Beim *trans*-Isomer ist nur die asymmetrische Al-H-Valenzschwingung, beim *cis*-Isomer auch die symmetrische Al-H-Valenzschwingung zu sehen, also insgesamt drei Banden. Des Weiteren sind die C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen im Bereich 2900 und 1450 cm^{-1} zu erkennen.

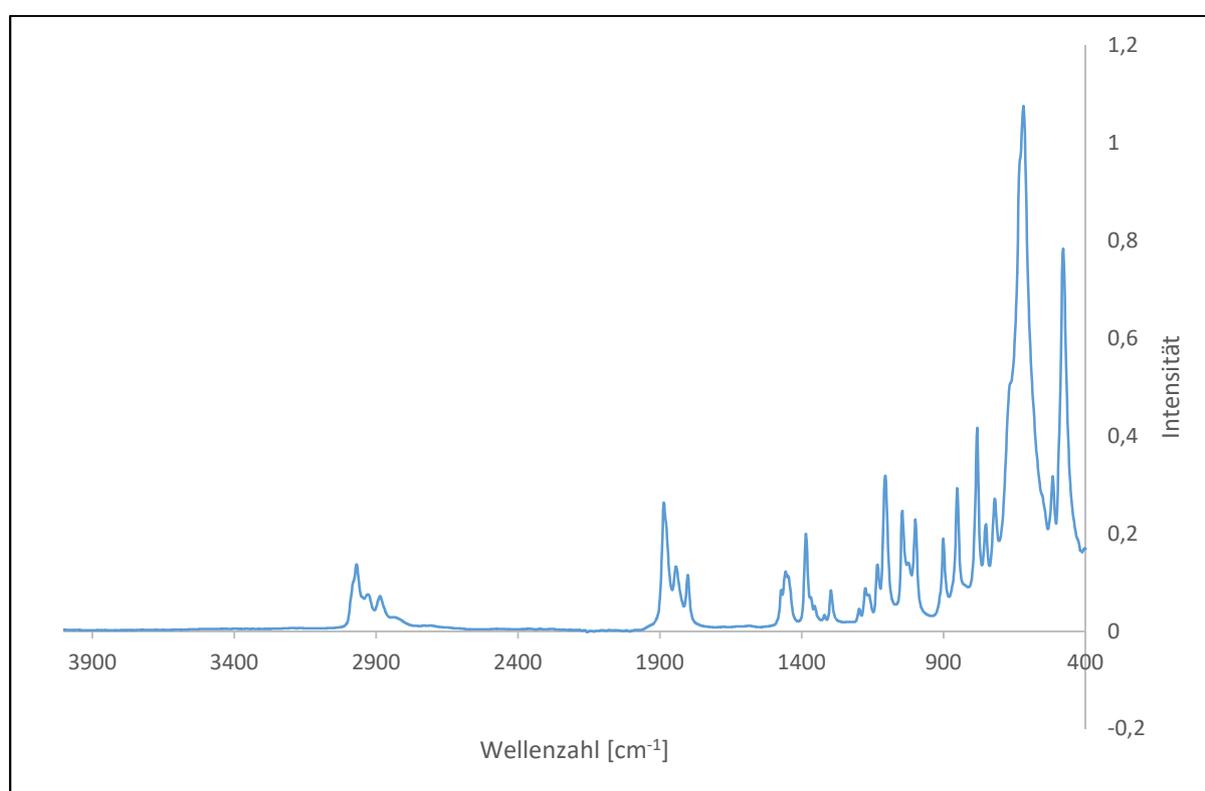


Abb. 11: FT-IR-Spektrum von Verbindung **2**

Die CHN-Analyse brachte folgende Ergebnisse:

	%C	%H	%N
gefunden	35.40	7.78	10.10
berechnet	35.61	8.18	10.30

Tabelle 4: Ergebnisse der CHN-Analyse von **2**

Gefundene und berechnete Werte der CHN-Analyse stimmen gut überein. Eine kleine Abweichung nach unten ist damit zu erklären, dass bei der Probenvorbereitung nach Luftkontakt die Zersetzung der Verbindung beginnt. Da aber auch etwas von Verbindung **1** als Nebenprodukt vorhanden ist, in der der Chloranteil höher ist, sind die hier berechneten Werte theoretisch nicht ganz korrekt. Sie würden weiter nach unten abweichen.

4.2.3 Molekül und Kristallstruktur von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ **2**

Von Verbindung **2** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer Diethylether-Lösung nach Evaporieren des Lösemittels und anschließendem Abkühlen erhalten und isoliert.

Der Kristall wurde unter Kühlung im Stickstoffstrom einer Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

Die Strukturaufklärung erfolgt mit direkten Methoden. Durch Differenzfouriersynthesen wurden die Lagen der Nichtwasserstoffatome und nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren die Wasserstoffatome bestimmt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für Verbindung **2** die Raumgruppe *Pnma* im orthorhombischen Kristallsystem mit einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R_1 = 0.0333$.

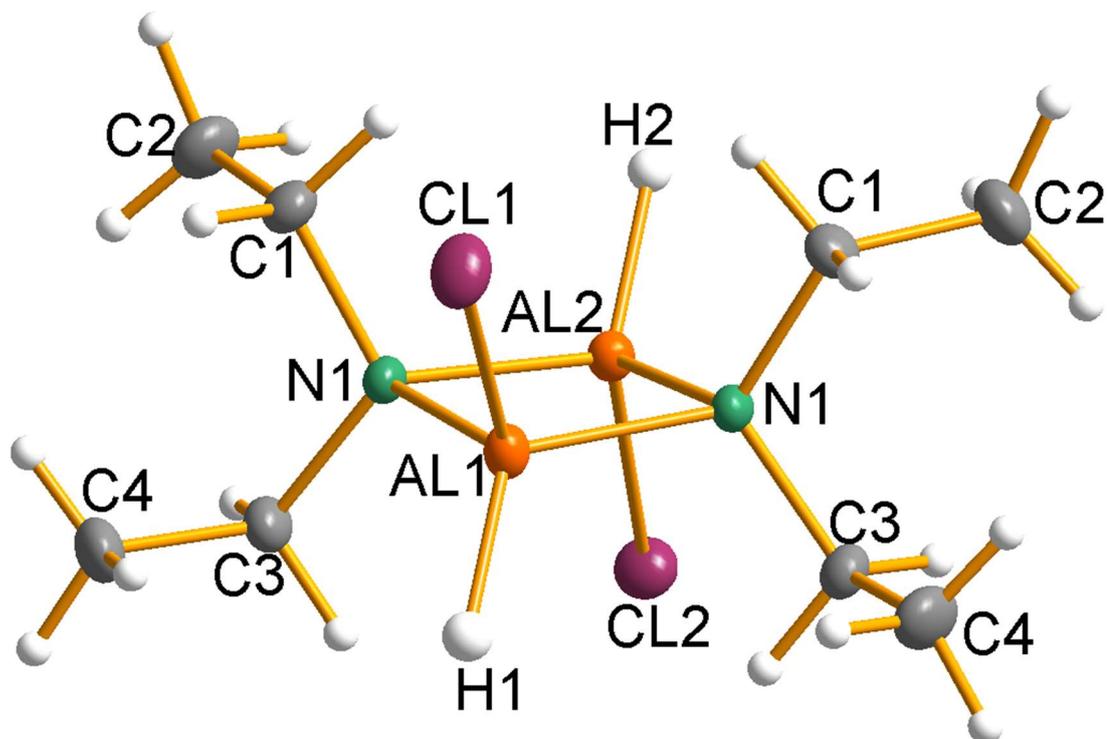


Abb. 12: Molekülstruktur von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ **2**

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Identifikationscode	sh3330	
Summenformel	C8 H22 Al2 Cl2 N2	
Molmasse	271.14	
Messtemperatur	132(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	
Gitterkonstanten	a = 12.0647(8) Å	α = 90°
	b = 10.4815(6) Å	β = 90°
	c = 11.4958(7) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1453.71(16) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	1.239 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.539 mm ⁻¹	
F(000)	576	
Kristallgröße	0.82 x 0.74 x 0.34 mm ³	
Gemessener Theta Bereich	2.45 bis 31.62°.	
hkl- Index Bereich	-17<=h<=13, -15<=k<=7, -16<=l<=16	
Anzahl gemessener Reflexe	10582	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2550 [R(int) = 0.0267]	
Datenvollständigkeit bis theta = 31.62°	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Max. und min. Transmission	0.8388 und 0.6647	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	2550 / 2 / 114	
Güte des Fit auf F ²	1.081	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0814	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0857	
Restelektronendichte	0.982 und -0.458 e.Å ⁻³	

Tabelle 5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **2**

Wie bei Verbindung **1** belegt die Röntgenstrukturanalyse für Verbindung **2** auch die Vermutung, dass es sich um eine dimere Struktur handelt. Die monomere Form H(Cl)AlNEt_2 kompensiert den Elektronenmangel durch Oligomerisierung und Bildung der Ringstruktur, in der auch hier das freie Elektronenpaar am Stickstoff die Brückenbindung bildet. Das Molekül hat auch hier die Symmetrie $C_s (m)$ mit der Spiegelebene durch Al, Cl und H. Verbindung **1** und **2** sind isotyp. Aluminium und Stickstoff sind wieder verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die ringbildenden Al-N-Al- und N-Al-N-Winkel liegen mit $90.25(4)^\circ$ und $89.42(6)$ bzw. $89.71(6)^\circ$ wieder nah an 90° . Die restlichen Winkel der tetraedrischen Koordinationssphären von Al und N variieren zwischen $104.2(8)^\circ$ und $119.8(5)^\circ$ und weichen somit auch mehr oder weniger vom idealen Tetraederwinkel ab. Der $(\text{AlN})_2$ -Vierring ist auch hier nicht planar und weist einen Torsionswinkel von $4.576(1)^\circ$ auf. Wasserstoff und Chlor stehen jeweils in *trans*-Stellung, was aufgrund der Ausrichtung der Ethylgruppen begünstigt wird. Die Al-N-Bindungslängen liegen bei $1.942(1)$ Å für Al1-N1 und $1.947(1)$ Å für Al2-N1 und sind damit etwas größer als die von Verbindung **1**. Das passt zu den Untersuchungen, die zu den Verbindungen $\text{Me}_3\text{AlNMe}_3$, H_3AlNMe_3 und $\text{Cl}_3\text{AlNMe}_3$ durchgeführt wurden, wonach die Al-N-Bindungslänge mit steigender Elektronegativität der Substituenten am Aluminium kürzer wird ^[136-138]. Die Al-Cl-Bindungen sind $2.1347(7)$ und $2.1440(7)$ Å und somit auch länger als in Verbindung **1**, bei der die zwei Chlorsubstituenten am Aluminiumzentrum mehr elektronenziehend wirken und somit die Bindungen kürzer werden lassen. Die N-C-Bindungen liegen bei $1.503(2)$ und $1.504(2)$ Å und sind etwas kürzer als in **1**. Der größere Vierring und auch der kleinere Hydridrest bilden hier die Voraussetzung, dass die N-C-Bindung nicht so stark gestreckt werden muss wie bei **1**.

Al1-N1	1.942(1)	Al--Al	2.7556(8)	N1-Al2-Cl2	110.11(4)
Al2-N1	1.947(1)	N1-Al1-N1	89.71(6)	N1-Al1-H1	119.8(5)
Al1-Cl1	2.1347(7)	N1-Al2-N1	89.42(6)	N1-Al2-H2	115.7(5)
Al2-Cl2	2.1440(7)	Al1-N1-Al2	90.25(4)	C1-N1-Al1	114.78(8)
Al1-H1	1.569(9)	C1-N1-C3	112.4(1)	C3-N1-Al1	111.24(8)
Al2-H2	1.574(9)	Cl1-Al1-H1	104.2(8)	C1-N1-Al2	111.60(8)
N1-C1	1.504(2)	Cl2-Al2-H2	113.4(8)	C3-N1-Al2	114.82(8)
N1-C3	1.503(2)	N1-Al1-Cl1	111.64(4)		

Tabelle 6: Bindungslängen in Å und –winkel in ° von Verbindung **2**

4.2.4 TG-IR-Analyse von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ **2**

Um Informationen über das Verhalten bei höherer Temperatur zu erhalten, wurde mit Verbindung **2** eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei von 20 und 600°C mit einer Heizrate von 20 K/min erhöht. Die Zersetzungsprodukte wurden mit einem IR-Spektrometer untersucht.

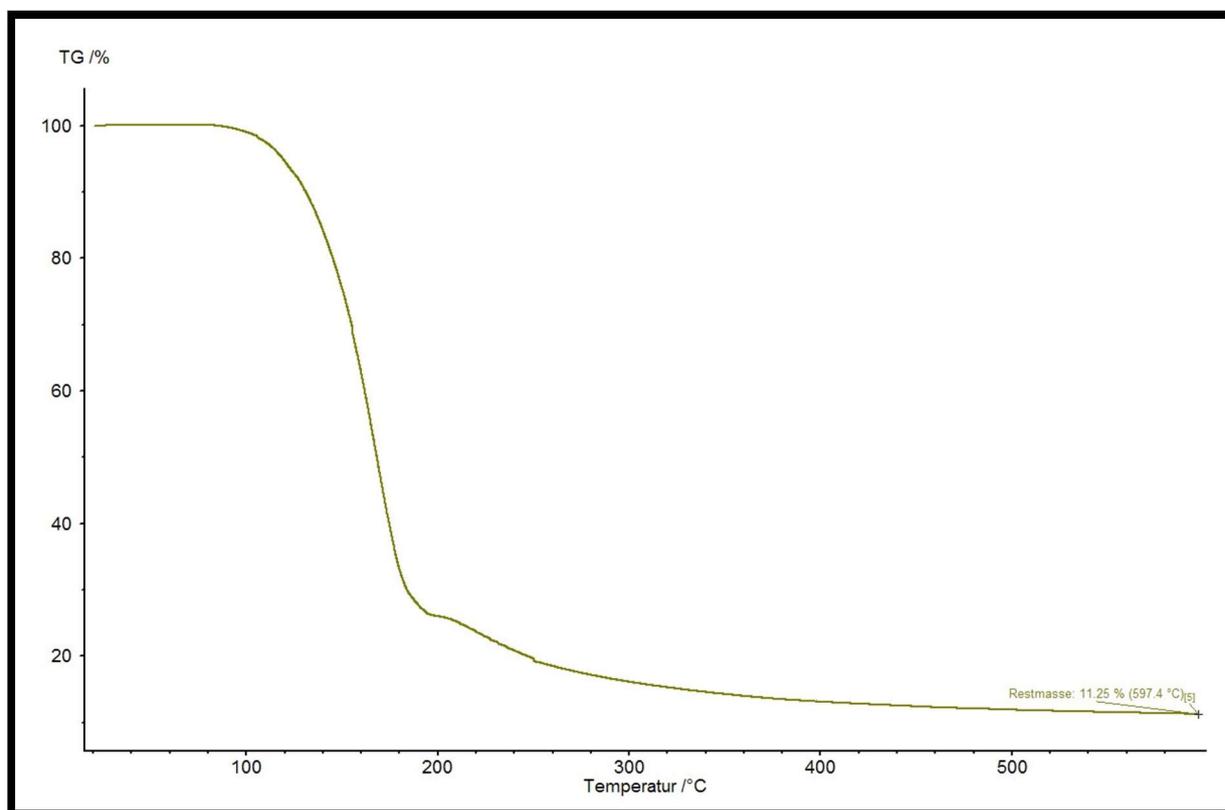


Abb. 13: TG-Kurve von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNEt}_2]_2$ **2**

Ab etwa 100°C beginnt die Zersetzung der Verbindung, die bei 200°C in einem kleinen Plateau endet und dann wieder langsam bis zu einer Restmasse von 11.25 % weiterläuft. Mit der molaren Masse von 271 g/mol der Ausgangsverbindung wäre das ein

Rest von 30.5 g/mol. Das hieße, dass sich auch hier ein Teil des Aluminiums verflüchtigt hätte und die fehlenden 23.5 % wahrscheinlich durch Sublimation von Verbindung **2** entwichen sind. Dass als Rest Aluminium zurückbleibt, ist von der Restmasse her am wahrscheinlichsten, aber auch das Ergebnis der chemischen Gasphasenabscheidung (siehe 6.1.2) bestätigt die Annahme. Das IR-Spektrum ähnelt sehr stark dem von Verbindung **1** und damit dem von Diethylamin. Nur unterhalb von 1000 cm^{-1} gibt es einen Unterschied und im Bereich der N-H-Schwingung bei 3300 cm^{-1} gibt es hier, statt einer Schulter wie bei Verbindung **1**, die Anzeichen eines Peaks. Bei Aluminium als wahrscheinlichem Rest sind als mögliche Zersetzungsprodukte Diethylamin, Chlor, Chlorwasserstoff und Wasserstoff denkbar. Chlor und Wasserstoff sind im IR-Spektrum nicht zu sehen, Signale von HCl wären im gleichen Bereich wie die C-H-Valenzschwingungen und könnten von diesen verdeckt sein.

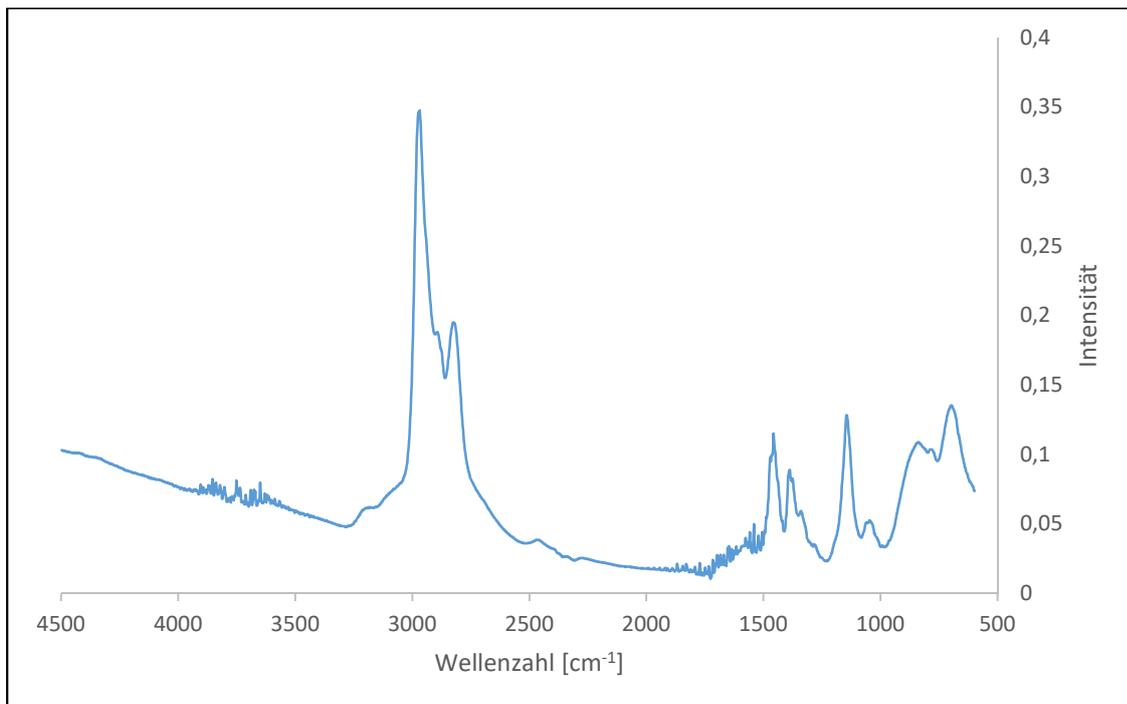
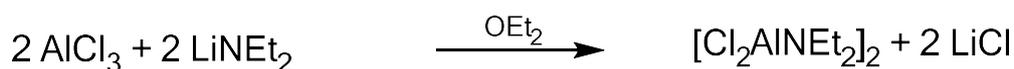


Abb. 14: FT-IR-Spektrum des flüchtigen Anteils bei der Thermolyse von **2** bei 170°C

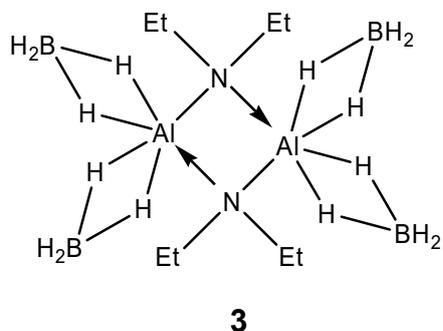
4.3 Darstellung von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ **3** über Salzeliminierungsreaktion

4.3.1 Syntheseroute

$[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ wird in einer zweistufigen Salzeliminierungsreaktion hergestellt.



Im ersten Schritt wird AlCl_3 mit LiNEt_2 wie in 4.1.1 beschrieben zu Verbindung **1** umgesetzt. Die lösemittelfreie Verbindung wird im zweiten Schritt in n-Hexan gelöst und zu einer Suspension von LiBH_4 in n-Hexan gegeben. Wie im ersten Schritt sorgt das Ausfallen des LiCl für eine Verschiebung des Gleichgewichts der Reaktion in Richtung Produkte. Da LiBH_4 Addukte mit polaren Lösemitteln wie Diethylether oder THF bildet [143,144], wird für die zweite Stufe das apolare n-Hexan verwendet. Die Boranreste sind jeweils über zwei 3-Zentren-2-Elektronen- (3z2e) Bindungen über den Wasserstoff ans Aluminium gebunden.



Aluminium hat somit schon mal eine höhere Koordinationszahl als in der Vorstufe. Da die Verbindung auch als Dimer vorliegt, wird der Elektronenmangel am Aluminium zusätzlich kompensiert. Verbindung **3** wurde mit ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR, sowie IR- und CHN-Analyse charakterisiert.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und ergab, dass die Verbindung als Dimer $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ vorliegt.

Die Verbindung ist sehr reaktiv, feuchtigkeits- und luftempfindlich und sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln löslich, was ein Vorteil für weitere Umsetzungen ist. Eine Reinigung der Verbindung durch Sublimation war nicht möglich. Beim Versuch der Sublimation bei 100°C setzte sich zwar ein Teil der Verbindung im Sublimationsrohr ab, jedoch konnte beobachtet werden, dass die sich abscheidende Verbindung nicht vom gasförmigen in den festen Zustand überging, sondern flüssig wurde. Die Verbindung konnte somit nicht komplett separiert werden und eine Ausbeutebestimmung war dadurch nicht möglich. Ein Einsatz der Verbindung in der chemischen Gasphasenabscheidung ist aufgrund der gescheiterten Sublimationsversuche eher undenkbar. Da aber eine gewisse Flüchtigkeit der Verbindung festgestellt wurde und das Vorhandensein von drei möglichen schichtbildenden Elementen, Aluminium, Bor und Stickstoff gegeben ist, wurde die Verbindung dennoch im CVD-Prozess eingesetzt. Um Informationen über die Zersetzung von Verbindung **3** zu erhalten, wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, bei der die Zersetzungsgase mittels IR-Spektroskopie untersucht wurden.

4.3.2 Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -, ^{11}B -NMR und IR-spektroskopischen Ergebnisse, sowie die Ergebnisse der Elementanalyse diskutiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein Triplett bei 0.74 ppm, welches den CH_3 Gruppen der Ethylreste zuzuordnen ist, und ein Quartett bei 2.86 ppm, welches den CH_2 Gruppen der Ethylreste zuzuordnen ist, auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt Signale bei 11.84 ppm und 42.27 ppm, welche den Ethylkohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Auch hier hat das stickstoffnahe Kohlenstoffatom die höhere chemische Verschiebung.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 93 ppm für Verbindung **3** zu sehen und ein schwächeres Signal bei 117 ppm, welches vom Zwischenprodukt, der Verbindung **1**, resultiert. Die beiden Signale stehen im Verhältnis 4.2:1, was bedeutet, dass noch etwa 24 % der Vorstufe vorhanden sind. Von der chemischen Verschiebung her könnte man hier eine fünffache Koordination des Aluminiums annehmen. Jedoch zeigt die Röntgenstrukturanalyse im Festkörper eine sechsfache Koordination. Damit Koordinationssphäre und NMR-Signal zueinander passen, muss man Folgendes betrachten: Aluminium nutzt pro Wasserstoffbrücke ein bindendes Orbital und ist dadurch sechsfach koordiniert mit sechs bindenden Orbitalen, wie es im AlF_6^{3-} -Ion der Fall ist. Die existierende Verbindung $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NMe}_3$ hätte bei dieser Annahme sieben Bindungen. Somit ist der Vorschlag, dass Aluminium ein bindendes Orbital pro Boranatgruppe nutzt, plausibler, auch weil damit die Lewis-Acidität von Aluminium in $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$

zu erklären ist ^[95]. Die chemische Verschiebung von 93 ppm würde somit diese Annahme bestätigen. Die chemischen Verschiebungen von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (97.5 ppm) und $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HAl}(\text{BH}_4)_2$ (94.1 ppm) ^[127] zeigen, dass der Boranatligand nicht dem normalen Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und chemischer Verschiebung folgt und der Shift für Verbindung **3** ein normaler Wert für diese Verbindung ist.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist ein Quintuplet bei -40 ppm zusehen, welches den vier Boranatgruppen zuzuordnen ist. Außerdem gibt es noch ein Signal bei -35 ppm, welches von nicht umgesetztem LiBH_4 kommen könnte. Auch wenn hier terminale und verbrückte Wasserstoffe am Bor gebunden sind, sind diese im NMR ununterscheidbar und führen zu nur einem Signal. Dies liegt an der Dynamik im Boranatrester. Es gibt hier einen schnellen internen Austausch der terminalen und verbrückten Wasserstoffe, was auf einen Tunneleffekt bzw. eine Rotation der Boranatgruppe zurückzuführen ist ^[143].

Im FT-IR-Spektrum sind bei 2509 und 2440 cm^{-1} die terminalen B-H-Schwingungen und bei 2148 cm^{-1} die verbrückenden B-H-Schwingungen zu sehen. Diese liegen im ähnlichen Bereich wie *Ruff* für die Verbindung $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNMe}_2]_2$ gefunden hat ^[95]. C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen sind im Bereich 2900 bzw. 1450 cm^{-1} zu sehen.

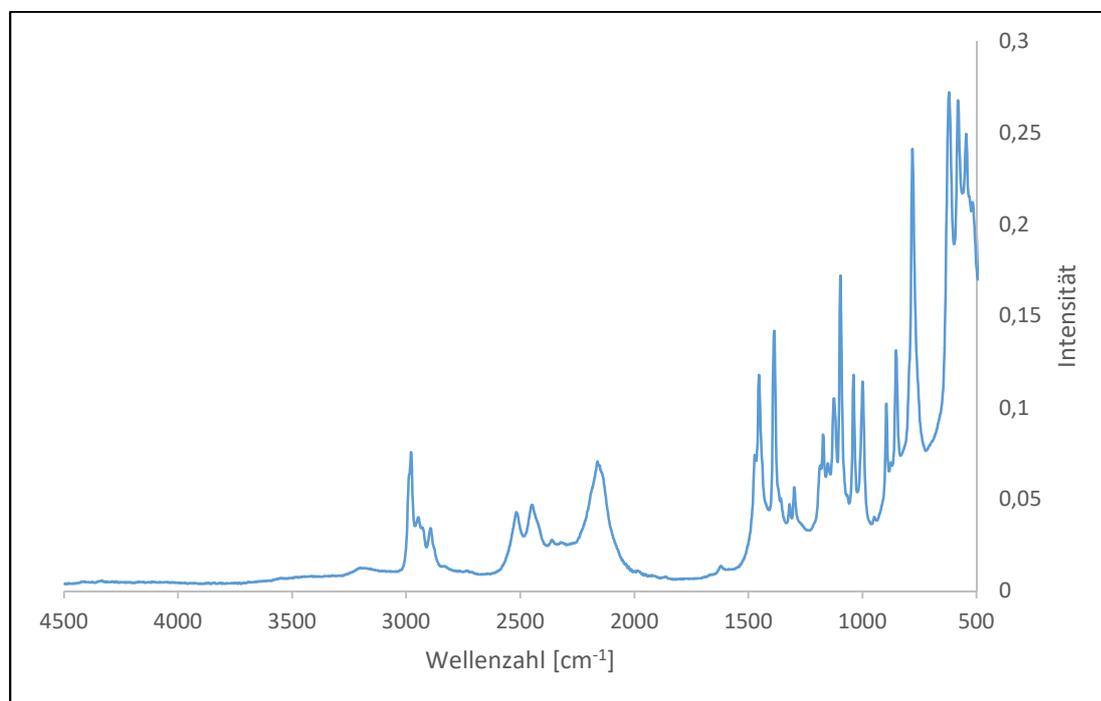


Abb. 15: FT-IR-Spektrum von Verbindung **3**

Die CHN-Analyse von Verbindung **3** brachte folgende Ergebnisse:

	%C	%H	%N
gefunden	31.99	8.88	9.17
	31.40	8.93	9.15
berechnet	37.30	14.09	10.88

Tabelle 7: Ergebnisse der CHN-Analyse von **3**

Die Proben für die CHN-Analyse wurden einmal unter Schutzgas und einmal unter Atmosphäre vorbereitet. Die Werte unterscheiden sich kaum, weichen jedoch von den berechneten Werten weit ab. Da Verbindung **3** nicht aufgereinigt werden konnte, ist noch ein Teil der Vorstufe im Produkt vorhanden. Von Kohlenstoff und Stickstoff werden jeweils 85 % wiedergefunden, bei Wasserstoff sind es nur 65 %. Da in Verbindung **1** nur 42 % des Wasserstoffs von Verbindung **3** enthalten sind, bei Kohlenstoff und Stickstoff jedoch jeweils etwa 75 %, würden bei Vorhandensein von Verbindung **1** prozentual mehr Wasserstoff bei der Wiederfindung fehlen, als es bei Kohlenstoff und Stickstoff der Fall wäre. Mit einem ungefähren Anteil von 24 % der Verbindung **1** wäre die Abweichung der gemessenen Werte nach unten also zu erklären.

4.3.3 Molekül und Kristallstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ **3**

Von Verbindung **3** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer n-Hexan-Lösung nach Evaporieren des Lösemittels und anschließendem Abkühlen erhalten und isoliert.

Der Kristall wurde unter Kühlung im Stickstoffstrom einer Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

Die Strukturaufklärung erfolgt mit direkten Methoden. Durch Differenzfouriersynthesen wurden die Lagen der Nichtwasserstoffatome und nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren die Wasserstoffatome bestimmt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für Verbindung **3** die Raumgruppe $C2/c$ im monoklinen Kristallsystem mit einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R1 = 0.0270$.

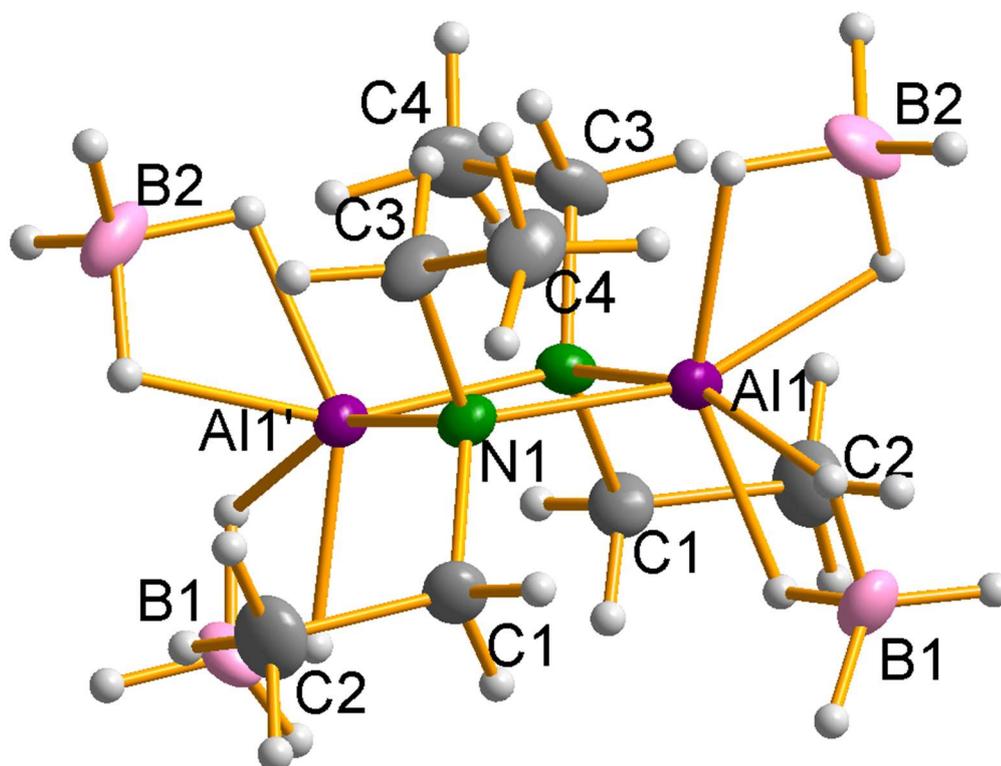


Abb. 16: Molekülstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ **3**

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind Tabelle 8 zu entnehmen.

Identifikationscode	sh3301	
Summenformel	C ₈ H ₃₆ Al ₂ B ₄ N ₂	
Molmasse	257.59	
Messtemperatur	132(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterparameter	a = 8.7545(5) Å	a = 90°.
	b = 13.0364(7) Å	b = 93.884(3)°.
	c = 15.9026(9) Å	g = 90°.
Zellvolumen	1810.75(18) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	0.945 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.141 mm ⁻¹	
F(000)	576	
Kristallgröße	1.10 x 0.49 x 0.41 mm ³	
Gemessener Theta Bereich	2.57 bis 31.91°.	
hkl-Indexbereich	-13<=h<=12, -19<=k<=19, -23<=l<=23	
gemessene Reflexe	22823	
Symmetrieunabhängige Reflexe	3115 [R(int) = 0.0257]	
Datenvollständigkeit bis theta = 31.91°	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.9442 und 0.8607	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3115 / 15 / 145	
Güte des Fit auf F ²	1.048	
Endgültige R-Werte [$\gt 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0713	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0758	
Restelektronendichte	0.297 und -0.152 e.Å ⁻³	

Tabelle 8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **3**

Auch bei Verbindung **3** konnte die erwartete dimere Struktur durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, bei der wiederum das freie Elektronenpaar am Stickstoff die Brückenbindung bildet. Verbindung **3** ähnelt zwar den Verbindungen **1** und **2**, besitzt jedoch eine andere Raumgruppe in einem anderen Kristallsystem. Das Molekül

besitzt die Punktsymmetrie C_2 (2) mit einer 2-zähligen Drehachse durch das Ringzentrum. Die Ethylgruppen ober- und unterhalb der Ringebene zeigen jeweils in unterschiedliche Richtungen. Bei Verbindung **1** und **2** zeigen diese in die gleiche Richtung. Die Stellung der Ethylgruppen sorgt dafür, dass die Boranatgruppen genügend Platz haben, denn diese sind bedingt durch die verzerrt oktaedrische Koordination am Aluminium etwas verdreht und liegen somit genau in den Lücken, die die Ethylgruppensstellung zulässt. Stickstoff ist wie üblich verzerrt tetraedrisch koordiniert, während Aluminium hier eine verzerrt oktaedrische Koordination hat. Die Boranatgruppen sind dabei jeweils über zwei 3z2e-Bindungen ans Aluminium gebunden. Die Al-N-Bindungslängen liegen bei 1.9530(6) Å für Al1'-N1 und 1.9544(7) Å für Al1-N1 und sind somit etwas größer als im Vorläufermolekül mit Chloridresten. Die Al-N-Al- und N-Al-N-Winkel liegen mit 91.61(3)° und 88.29(3)° wieder nahe der 90°. Der Al-Al-Abstand liegt bei 2.8015(4) Å. Auch hier hat der Vierring einen Torsionswinkel, der bei 3.350(1)° liegt. Die N-C-Bindungen liegen bei 1.5052(9) und 1.5069(9) Å und sind damit kürzer als bei Verbindung **1**. Vergleicht man Verbindung **1** und **3**, so stellt man fest, dass die elektronegativeren Chloridreste den Ring verkleinern, die sperrigen Boranatrete, welche auch weniger elektronegativ sind, eine Vergrößerung des Vierrings hervorrufen und auch für den größeren Al-Al-Abstand bzw. einen spitzeren N-Al-N-Winkel verantwortlich sind.

Al1-N1	1.9544(7)	Al--Al	2.8015(4)	C1-N1-Al1	113.91(4)
Al1'-N1	1.9530(6)	N1-Al1-N1	88.29(3)	C3-N1-Al1	112.68(5)
N1-C1	1.5052(9)	Al1-N1-Al1'	91.61(3)	C1-N1-Al1'	114.12(5)
N1-C3	1.5069(9)	C1-N1-C3	110.90(6)	C3-N1-Al1'	112.44(4)

Tabelle 9: Bindungslängen in Å und –winkel in ° von Verbindung **3**

4.3.4 TG-IR-Analyse von $[(BH_4)_2AlNEt_2]_2$ **3**

Um Informationen über das Verhalten bei höherer Temperatur zu erhalten, wurde mit Verbindung **3** eine Thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich lag dabei zwischen 20 und 600°C, wobei die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 20 K/min erhöht wurde. Die bei der Zersetzung entstandenen Reaktionsgase wurden über die gesamte Zeit mit einem IR-Spektrometer untersucht.

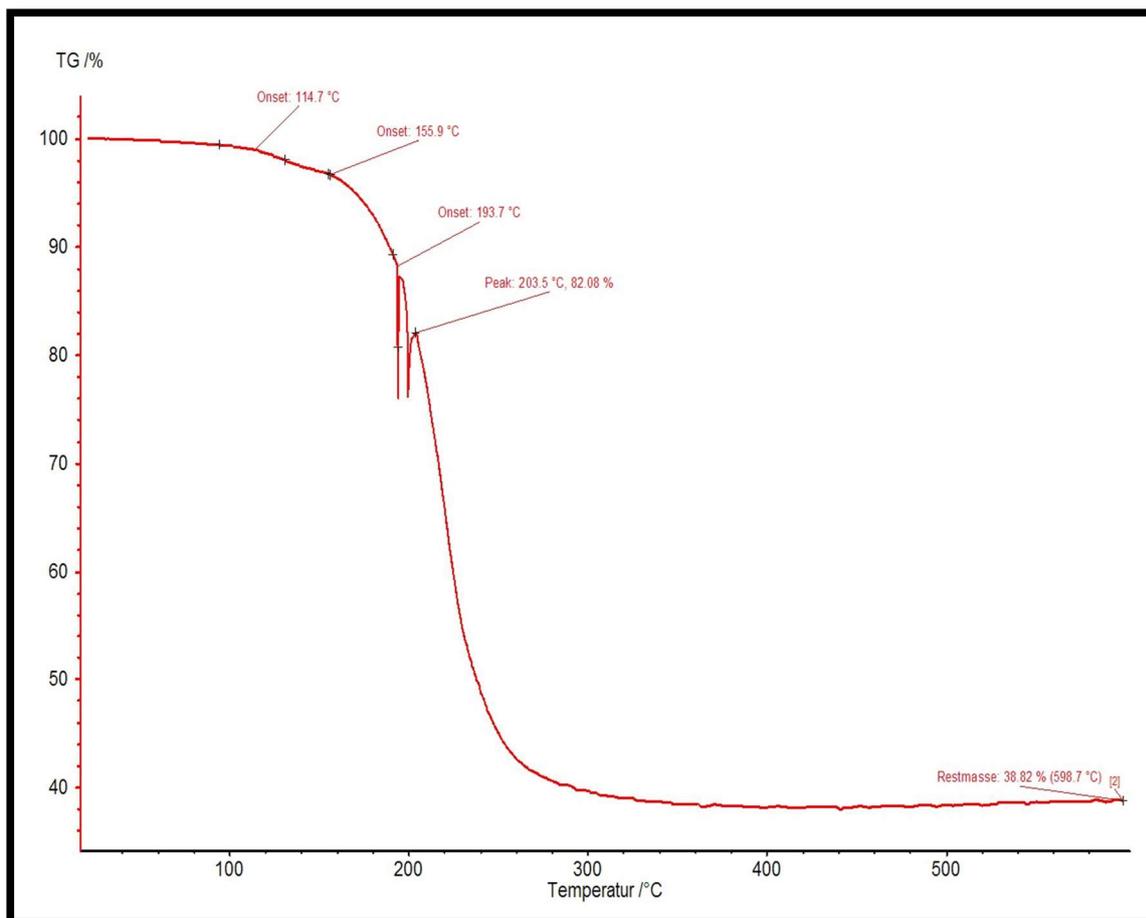


Abb. 17: TG-Kurve von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ **3**

Die TG-Kurve zeigt zu Beginn einen kleinen Masseverlust bis etwa 150°C und dann einen starken Abfall der Masse bis etwa 300°C . Danach gibt es keine Änderung mehr und eine Restmasse von etwa 39% bleibt übrig. Bezogen auf die Molmasse von 257.6 g/mol der Ausgangsverbindung wird hier eine Verbindung der Masse 157.6 g/mol eliminiert und es bleibt ein Rückstand der Masse 100 g/mol . Die nachfolgend aufgeführten IR-Spektren unterscheiden sich nur in der Intensität der Signale. Es wird somit über die gesamte Zersetzungsdauer das gleiche Zerfallsprodukt eliminiert. Zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} und unterhalb von 1500 cm^{-1} gibt es die Signale der C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen vom Diethylamin, die auch im Festkörper-IR-Spektrum der Verbindung auftauchen. Die negativen Signale bei etwa 2300 cm^{-1} stammen von Kohlendioxid, welches durch Lufteintrag in die Apparatur vorhanden ist. Die Signale bei 2541 und 2466 cm^{-1} kommen von B-H-Schwingungen. Es ist somit denkbar, dass ein Aminoboran eliminiert wird. $[\text{Et}_2\text{NBH}_2]_2$ mit einer molaren Masse von 169.9 g/mol wäre ein mögliches Zerfallsprodukt. Die Verbindung existiert auch, jedoch wurden für sie B-H-Streckschwingungen bei 2422 und 2358 cm^{-1} gemessen ^[146]. Der Unterschied in den Wellenzahlen resultiert wohl aus den verschiedenen Messmethoden. Hier wurde das Spektrum des Gases aufgenommen, bei der Referenz wurden Kristalle

in Nujol verrieben. Die Möglichkeit, dass Diboran und das Amin als Zerfallsprodukte eliminiert werden, kann ausgeschlossen werden, da die Banden des gemessenen IR-Spektrums nicht zu dem Referenzspektrum von Diboran passen ^[142]. Ganz klar ist der Zersetzungsprozess nicht, es ist jedoch am wahrscheinlichsten, dass hier Diethylaminoboran eliminiert wird, da im IR-Spektrum die Signale von BH₂-Gruppe und NEt₂-Gruppe zu sehen sind. Möglich ist auch, dass im Rückstand nicht nur Aluminium, sondern auch Bor vorhanden ist. Da doppelt so viele Boratgruppen wie Diethylaminogruppen vorhanden sind, sich das mögliche Zersetzungsprodukt aber 1:1 zusammensetzt, könnte Bor übrig bleiben, da es im IR-Spektrum keine Anzeichen auf weitere Borhydridverbindungen gibt. Mit zwei Aluminium- und zwei Boratomen würde eine Masse von 75.6 g/mol übrig bleiben, der Rest hat aber eine molare Masse von 100 g/mol. Die Differenz kann eine Verunreinigung sein, die am ehesten von Kohlenstoff kommt, oder es könnte Sauerstoff aus der Umgebung aufgenommen worden sein und ein Oxidanteil der Elemente ist vorhanden.

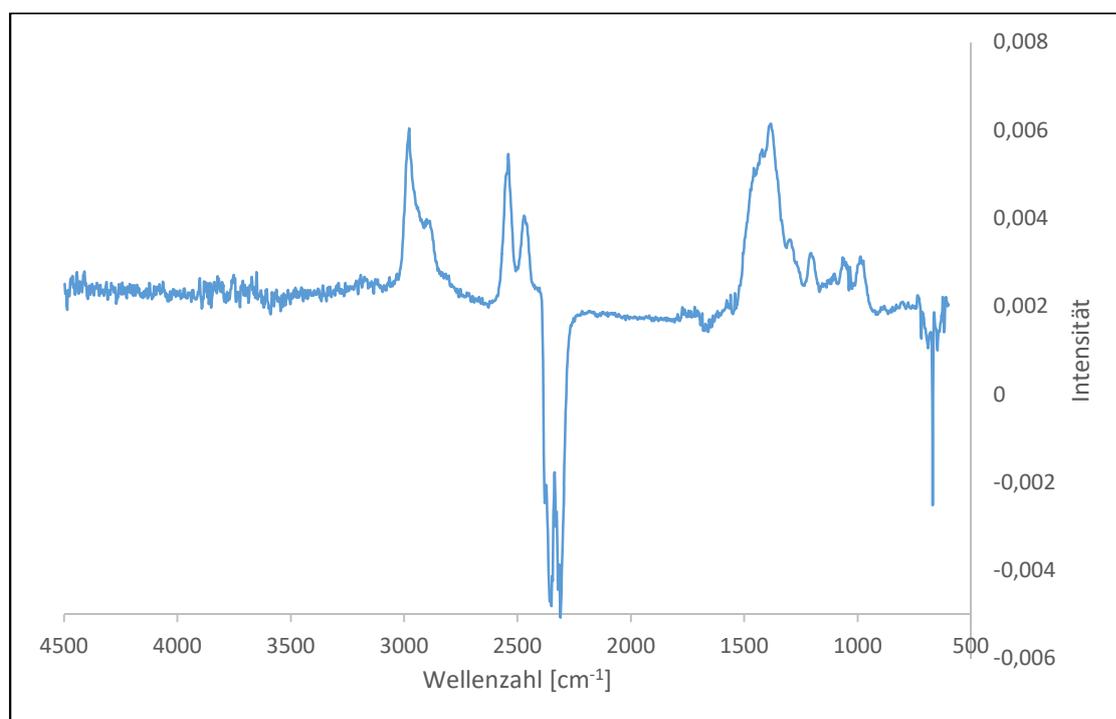


Abb. 18: FT-IR-Spektrum des flüchtigen Anteils bei der Thermolyse von **3** bei 150 °C

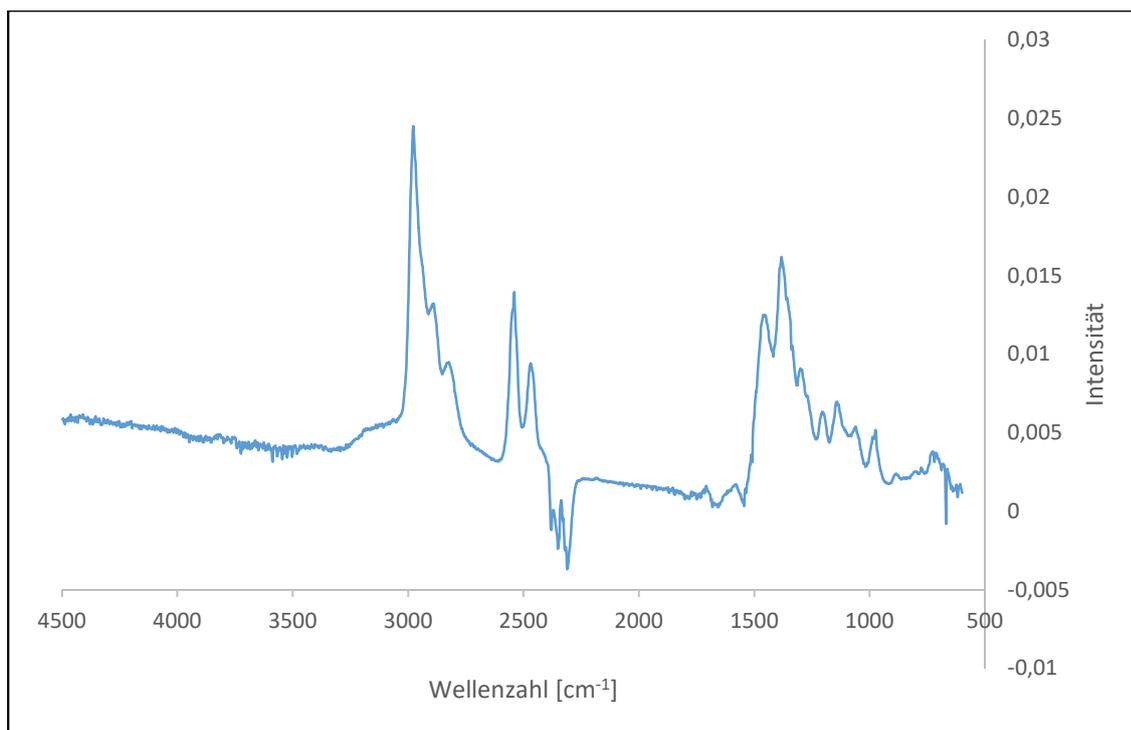
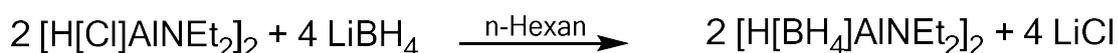
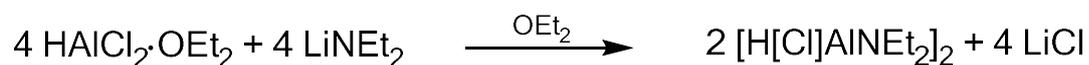
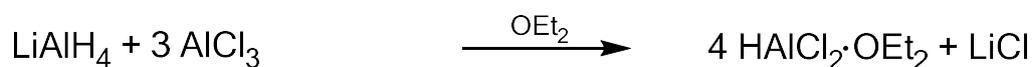


Abb. 19: FT-IR-Spektrum des flüchtigen Anteils bei der Thermolyse von **3** bei 250°C

4.4 Darstellung von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ **4** über Salzeliminierungsreaktion

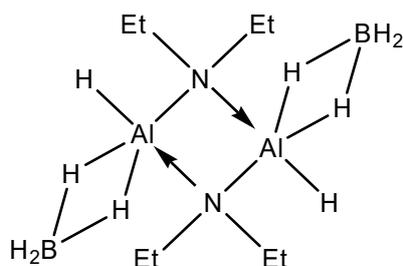
4.4.1 Syntheseroute

$[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ wird in einer dreistufigen Salzeliminierungsreaktion hergestellt.



In den ersten beiden Stufen wird Verbindung **2** wie in 4.2.1 beschrieben synthetisiert. Die lösemittelfreie Verbindung wird in n-Hexan gelöst und zu einer Suspension von LiBH_4 gegeben. Auch hier ist das Ausfallen des LiCl in allen Stufen die Triebkraft der

Reaktion und schiebt das Gleichgewicht der Reaktion Richtung Produkte. Bei der Reaktion mit LiBH_4 , welches ein Addukt mit Diethylether bildet ^[143], wird wieder das apolare n-Hexan verwendet, um einen möglichst vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Das dimere Auftreten der Verbindung sorgt auch hier wieder für den Ausgleich des Elektronenmangels am Aluminium. Die Boranatgruppe ist über zwei $3z2e$ - Bindungen ans Aluminium gebunden.



4

Die höhere Koordinationszahl am Aluminium im Gegensatz zum Vorläufermolekül leistet, da wie vorher schon beschrieben nur ein Bindungsorbital genutzt wird, keinen oder nur einen geringen Beitrag zum Ausgleich des Elektronenmangels. Verbindung **4** wurde mit ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR sowie IR und CHN-Analyse charakterisiert.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und ergab, dass die Verbindung als Dimer $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ vorliegt.

Die Verbindung ist sehr reaktiv, feuchtigkeits- und luftempfindlich und sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln löslich, was ein Vorteil für weitere Umsetzungen ist. Die Ausbeute konnte aufgrund des gleichen Verhaltens wie bei Verbindung **3** auch hier nicht bestimmt werden, jedoch könnte hier aufgrund der vorliegenden Elemente wieder der Einsatz in der chemischen Gasphasenabscheidung interessant sein. Um Informationen über die Zersetzung von Verbindung **4** zu erhalten, wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, bei der mittels IR-Spektroskopie die Zersetzungsgase analysiert wurden.

4.4.2 Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -, ^{11}B -NMR- und IR-spektroskopischen Ergebnisse sowie die Ergebnisse der Elementanalyse diskutiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein Triplet bei 0.83 ppm, welches den CH_3 -Gruppen der Ethylreste zuzuordnen ist, und ein Quartett bei 2.81 ppm, welches von den CH_2 -Gruppen der Ethylreste stammt, auf.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind bei 10.81 ppm und bei 41.04 ppm die Signale der Ethylkohlenstoffatome zu sehen. Wiederum liegt das Signal des stickstoffnahen Kohlenstoffatoms aufgrund der Tieffeldverschiebung von elektronegativen Nachbarn bei der höheren chemischen Verschiebung. Sowohl im ^1H -NMR als auch im ^{13}C -NMR sind in den Regionen der Signale auch noch kleine Peaks von Nebenprodukten zu erkennen.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum sind zwei breitere ineinander übergehende Signale bei 109 ppm und 111.2 ppm zu sehen, die Verbindung **4** zuzuordnen sind. Möglich wäre es, dass eine *cis/trans*-Isomerie vorliegt. Außerdem gibt es noch Signale bei 130, 117 und 93 ppm, welche den Verbindungen **1-3**, die hier wohl als Nebenprodukte vorliegen, zuzuordnen sind.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist ein Quintuplett bei -40 ppm zu sehen, welches Verbindung **4** zuzuordnen ist. Unmittelbar daneben gibt es noch ein kleineres Signal, welches vom Nebenprodukt **3** resultiert.

Im IR-Spektrum ist die charakteristische Al-H-Valenzschwingung bei 1870 cm^{-1} zu sehen. Die B-H-Schwingungen sind bei 2164 (breit) und 2425 cm^{-1} (d) zu sehen. Die Ergebnisse decken sich mit denen von *Ruff* für die Verbindung $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNMe}_2]_2$, bei der die Al-H-Schwingung bei 1869 cm^{-1} und die B-H-Schwingungen bei 2151 und 2421 cm^{-1} zu sehen sind ^[95].

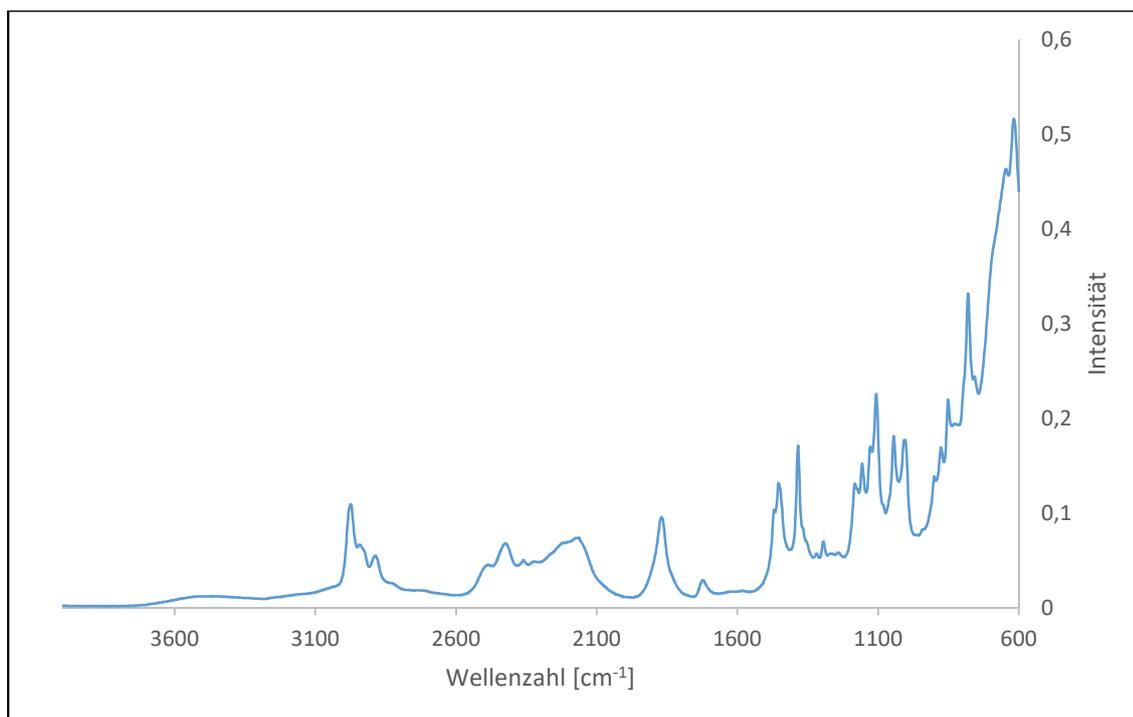


Abb. 20: FT-IR-Spektrum von Verbindung **4**

Die CHN-Analyse von Verbindung **4** brachte folgende Ergebnisse:

	%C	%H	%N
gefunden	40.01	11.26	11.39
	36.91	10.28	10.63
berechnet	41.79	13.15	12.18

Tabelle 10: Ergebnisse der CHN-Analyse von **4**

Für Verbindung **4** wurden die Proben für die CHN-Analyse einmal unter Schutzgas und einmal unter Atmosphäre vorbereitet. Die Werte weichen hier mehr voneinander ab und stimmen auch nicht mit den berechneten Werten überein. Dass die Werte von den berechneten abweichen ist damit zu erklären, dass die Verbindung sich nicht aufreinigen ließ und ein Produktgemisch vorliegt, aus dem **4** auskristallisiert werden kann. Wie auch im ^{27}Al -NMR zu erkennen ist, sind Anteile von den Verbindungen **1-3** vorhanden. Dass die Werte der verschiedenen Probenvorbereitungen, im Gegensatz zu Verbindung **3**, so weit voneinander abweichen, kann damit erklärt werden, dass Verbindung **4** gegenüber Luft noch empfindlicher ist und das Probengefäß zwischen den Probenahmen mehrmals an die Stock-Apparatur an- und abgeschlossen wurde.

Dadurch könnte es zu Luftkontakt gekommen sein und eine Zersetzung stattgefunden haben.

4.4.3 Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ **4**

Von Verbindung **4** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer n-Hexan-Lösung nach Evaporieren des Lösemittels und anschließendem Abkühlen erhalten und isoliert.

Der Kristall wurde unter Kühlung im Stickstoffstrom einer Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

Die Strukturaufklärung erfolgt mit direkten Methoden. Durch Differenzfouriersynthesen wurden die Lagen der Nichtwasserstoffatome und nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren die Wasserstoffatome bestimmt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für Verbindung **4** die Raumgruppe *Pnma* im orthorhombischen Kristallsystem mit einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R_1 = 0.0366$.

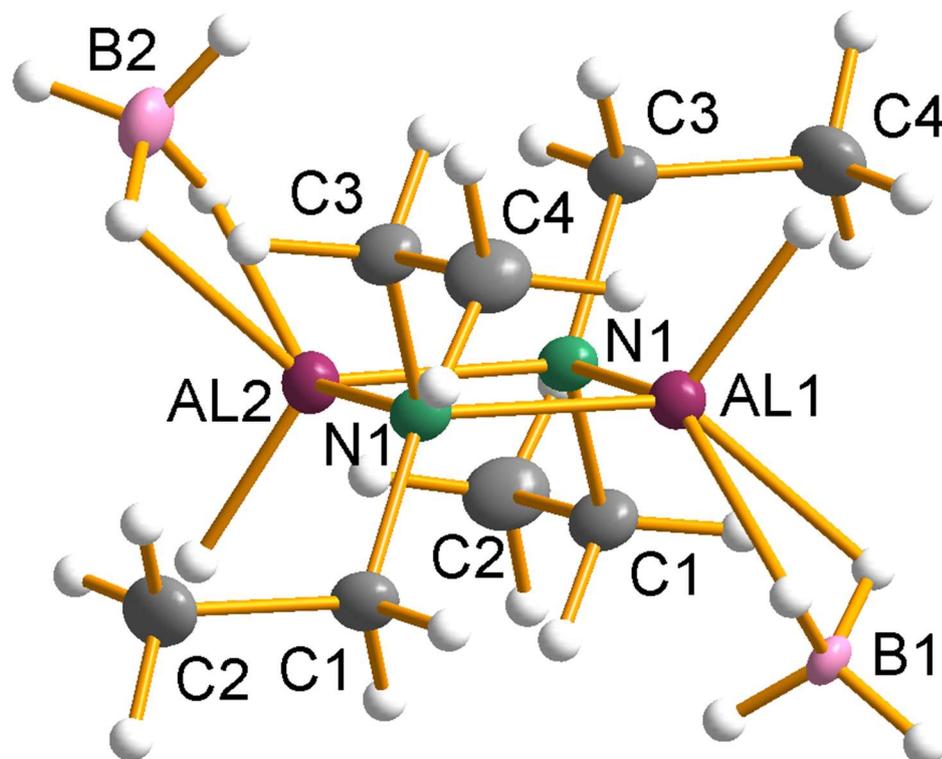


Abb. 21: Molekülstruktur von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ **4**

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Identifikationscode	sh3354	
Summenformel	C8 H30 Al2 B2 N2	
Molmasse	229.92	
Messtemperatur	122(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	
Gitterparameter	a = 12.1579(14) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.3264(12) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 12.2729(14) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Zellvolumen	1540.8(3) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	0.991 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.161 mm ⁻¹	
F(000)	512	
Kristallgröße	0.66 x 0.62 x 0.40 mm ³	
Gemessener Theta Bereich	2.36 bis 26.36°.	
hkl-Indexbereich	-15<=h<=15, -12<=k<=12, -15<=l<=15	
gemessene Reflexe	28447	
Symmetrieunabhängige Reflexe	1658 [R(int) = 0.0366]	
Datenvollständigkeit bis theta = 26.36°	100 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.9377 und 0.9017	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	1658 / 59 / 90	
Güte des Fit auf F ²	1.079	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.1036	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1085	
Restelektronendichte	0.806 und -0.377 e.Å ⁻³	

Tabelle 11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **4**

Auch Verbindung **4** liegt wie erwartet in dimerer Form vor, wobei auch hier das freie Elektronenpaar am Stickstoff die Brückenbindung zu Aluminium bildet. Die Molekülsymmetrie ist wie bei **1** und **2** $C_s (m)$ mit der Spiegelebene durch Al, B und hydridisches H. Stickstoff hat auch hier die übliche verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre, Aluminium ist von seinen fünf Bindungspartnern pyramidal umgeben. Die Al-N-Al- und N-Al-N-Winkel liegen mit $91.43(3)^\circ$ und $88.58(4)^\circ$ wieder nahe bei 90° . Die beiden Boranatgruppen sind *trans*-ständig, was aus sterischen Gründen günstiger ist, denn die Ethylgruppen oberhalb und unterhalb der Ringebene zeigen jeweils in die gleiche Richtung. Diese Stellung bietet auf der gegenüberliegenden Seite genügend Platz für das Boranat. Die Al-N-Bindungslängen liegen bei $1.9530(7)$ Å für Al1-N1 und $1.9536(7)$ Å für Al2-N1 und liegen somit wie erwartet zwischen den Werten von Verbindung **2** und **3**. Verbindung **2**, die statt des Boranats einen elektronegativeren Chloridrest hat, hat eine kürzere Bindung. Verbindung **3** hat statt des Hydrids noch ein Boranat gebunden. Die Bindungslänge wird aufgrund der anspruchsvolleren Sterik und der Tatsache, dass der Hydridrest mehr elektronenziehend wirkt als die beiden $2e3z$ -Bindungen des Boranats, vergrößert. Der Vierring ist auch hier nicht ganz planar und hat einen Torsionswinkel von $1.040(3)^\circ$. Die N-C-Bindungen haben eine Länge von $1.503(1)$ und $1.501(1)$ Å, was fast genau den Werten der Ausgangsverbindung **2** entspricht.

Al1-N1	1.9530(7)	Al--Al	2.7967(6)	C1-N1-Al1	115.44(5)
Al2-N1	1.9536(7)	N1-Al1-N1	88.58(4)	C3-N1-Al1	110.21(5)
N1-C1	1.503(1)	Al1-N1-Al2	91.43(3)	C1-N1-Al2	110.25(5)
N1-C3	1.501(1)	C1-N1-C3	112.40(6)	C3-N1-Al2	115.62(5)

Tabelle 12: Bindungslängen in Å und -winkel in ° von Verbindung **4**

4.4.4 TG-IR-Analyse von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ **4**

Um Informationen über das Verhalten bei höherer Temperatur zu erhalten, wurde mit Verbindung **4** eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich lag dabei zwischen 20 und 600°C, wobei die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 20K/min erhöht wurde. Die bei der Zersetzung entstandenen Reaktionsgase wurden über die gesamte Zeit mit einem IR-Spektrometer untersucht.

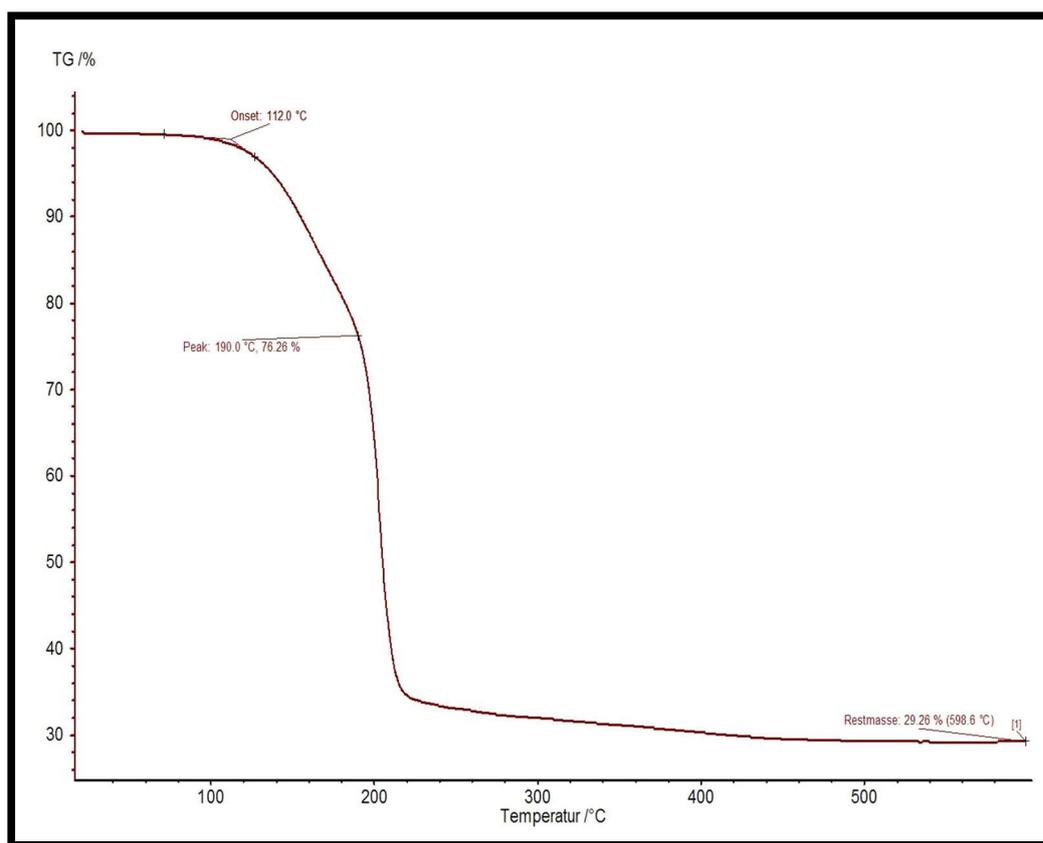


Abb. 22: TG-Kurve von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$ **4**

Bei etwa 112°C beginnt die Zersetzung von Verbindung **4**. Bei 190°C fällt die Massenkurve dann sehr steil ab. Im weiteren Verlauf ab 210°C gibt es nur noch einen geringen

und langsamen Abfall der Kurve bis zu einer Restmasse von etwa 29%. Wie auch schon bei Verbindung **3** gibt es auch hier außer bei der Intensität der Signale keine Änderungen in den IR-Spektren. Es findet somit auch über die gesamte Zersetzungsdauer der gleiche Prozess statt. Die IR-Spektren von Verbindung **3** und **4** weisen die gleichen Signale auf. Auch hier liegen die B-H-Streckschwingungen bei 2541 und 2466 cm^{-1} . Damit wird die gleiche Art einer BH_2 -Gruppe wie bei Verbindung **3** eliminiert. Da eine zu **3** ähnliche Molmasse von 162.2 g/mol eliminiert wird, könnte hier auch das Aminoboran $[\text{H}_2\text{BNEt}_2]_2$ eliminiert werden. Trotz eines Unterschieds in der Molekülstruktur findet bei beiden Verbindungen ein ähnlicher Zersetzungsprozess statt. Ein Unterschied besteht in der Restmasse, die hier nur 67.4 g/mol beträgt. Das bedeutet, dass wahrscheinlich nur noch Aluminium übrig bleibt und die Differenz zur bestimmten Restmasse auch wieder aus einer Verunreinigung durch Kohlenstoff oder Sauerstoff resultieren könnte.

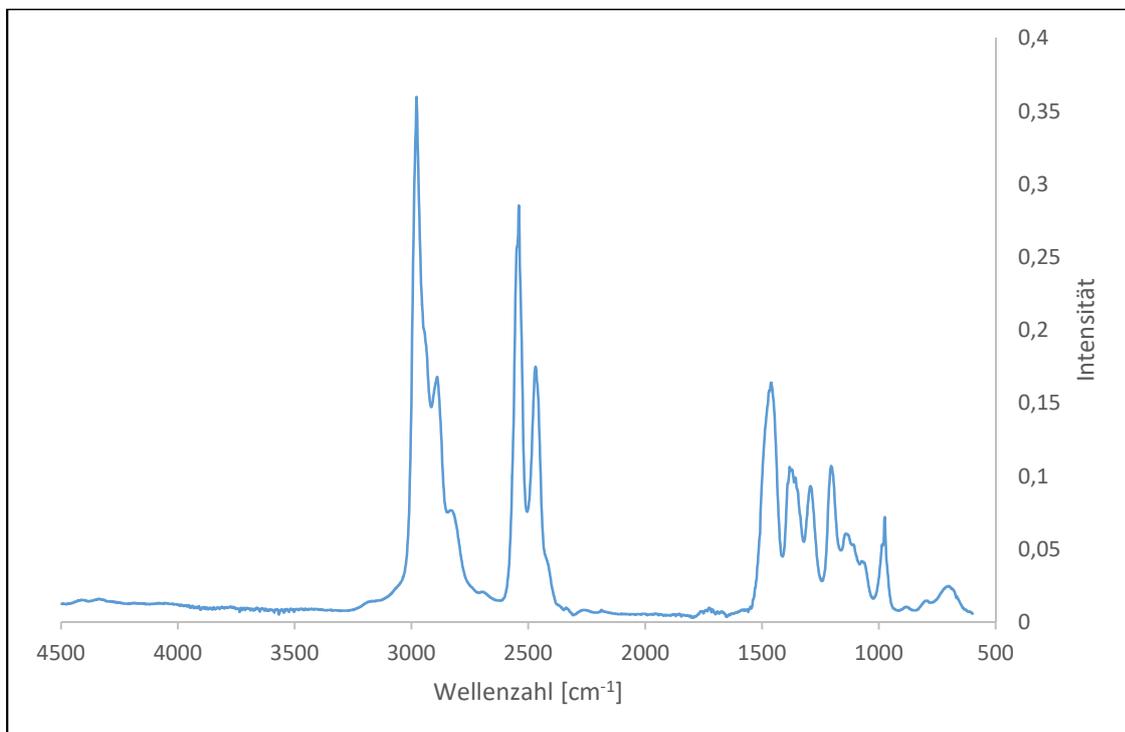
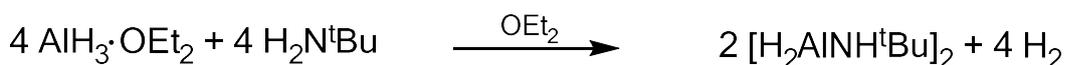


Abb. 23: FT-IR-Spektrum des flüchtigen Anteils bei der Thermolyse von **4** bei 210°C

4.5 Darstellung von $[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **5** über zweistufige Eliminierungsreaktion

4.5.1 Syntheseroute

$[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ wird in einer zweistufigen Reaktion hergestellt.

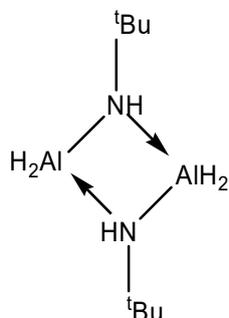


Im ersten Schritt reagiert LiAlH_4 mit AlCl_3 im Verhältnis 3:1 zu AlH_3 , welches durch Diethylether als Lösemittel stabilisiert wird und so nicht polymerisieren kann. Die Triebkraft der Reaktion ist auch hier das Ausfallen von LiCl , was das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite schiebt. Im zweiten Schritt wird *tert.*-Butylamin im Verhältnis 1:1 (AlH_3 :*tert.*-Butylamin) zugegeben. Wasserstoff wird eliminiert, was das Gleichgewicht der Reaktion wiederum Richtung Produkte schiebt, und Verbindung **5** entsteht nach Filtration und Einengen im Vakuum in Form farbloser Kristalle. Ohne Aufreinigung wird Verbindung **5** in einer Ausbeute von 83 % erhalten. Zur Reinigung wird die Verbindung bei 100°C im Vakuum sublimiert. Die Ausbeute nach Sublimation beträgt nur noch 25 %. Offenbar gab es hier eine unerwünschte Reaktion, da im NMR des sublimierten Produkts auch mehr Signale zu sehen sind.

Die Verbindung wurde bereits von *Nöth et al.* auch durch Reaktion von Alan mit *tert.*-Butylamin ^[124] und später von *G. Becker et al.* durch Reaktion von *tert.*-Butylaminodichlorsilan mit zwei Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid erhalten und strukturell charakterisiert ^[147].

Verbindung **5** wurde mit ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR sowie IR- und CHN-Analyse charakterisiert.

Die hier durchgeführte Strukturaufklärung durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt die Daten von G. Becker und somit die dimere Struktur $[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ der Verbindung.



Die Verbindung ist sehr reaktiv, feuchtigkeits- und luftempfindlich und sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln löslich, was ein Vorteil für weitere Umsetzungen ist. Die Sublimationstemperatur von 100°C macht einen Einsatz in der chemischen Gasphasenabscheidung möglich, was aufgrund der Molekülstruktur interessant ist. Um Informationen über die Zersetzung von Verbindung **5** zu erhalten, wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, deren Zersetzungsgase mittels IR-Spektroskopie analysiert wurden.

4.5.2 Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -NMR und IR-spektroskopischen Ergebnisse, sowie die Ergebnisse der Elementanalyse diskutiert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist zwei Singulets bei etwa 1.1 ppm auf, welche den drei Methylgruppen des *tert.*-Butylrestes zuzuordnen sind. Hier könnte es sich um ein *cis*- und *trans*-Isomer handeln, weshalb auch zwei Signale zu sehen sind. Bei höherer Temperatur rücken die Signale weiter zusammen und werden zu einem. Bei niedriger Temperatur sind bei Vergrößerung des Spektrums auch die hydridischen Wasserstoffatome bei 4.45 ppm als sehr breites Signal zu sehen. Verantwortlich für die breite Form des Signals ist das Quadrupolmoment des ^{27}Al -Kerns, das durch Wechselwirkung mit dem Dipol des ^1H -Kerns die Relaxationszeit verkürzt. Bei Integration des Signals der hydridischen Wasserstoffatome und der beiden Signale der *tert.*-Butylgruppe erhält man ein Verhältnis von etwa 2:9, was zu der Verbindung passt und auch die Existenz von *cis*- und *trans*-Isomer bestätigt.

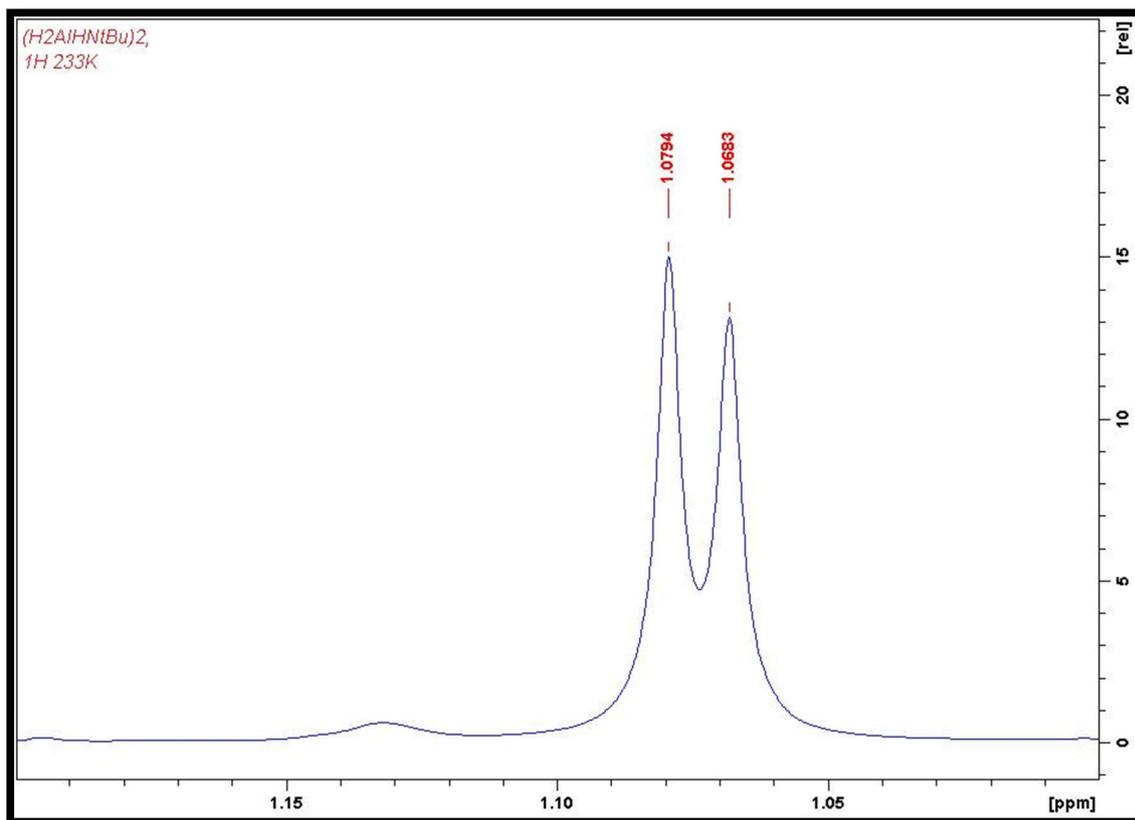


Abb. 24: ¹H-NMR-Spektrum von **5** bei 233 K

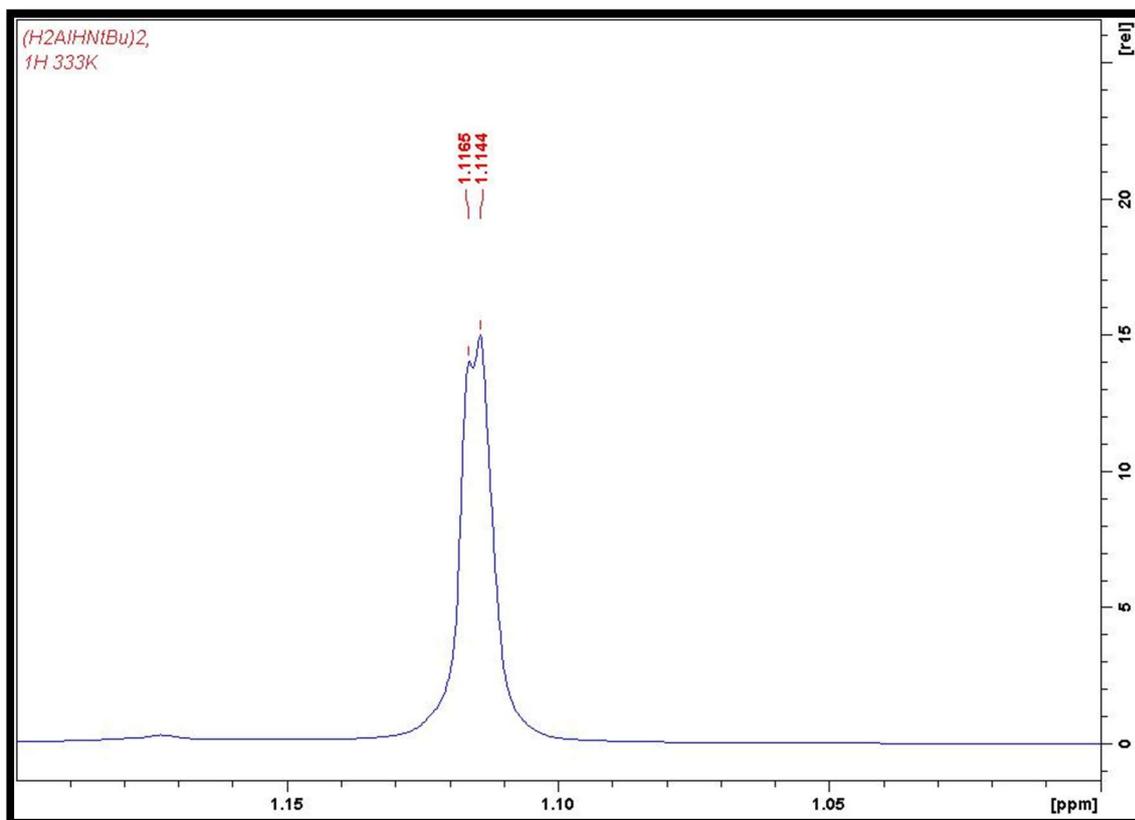


Abb. 25: ¹H-NMR-Spektrum von **5** bei 333 K

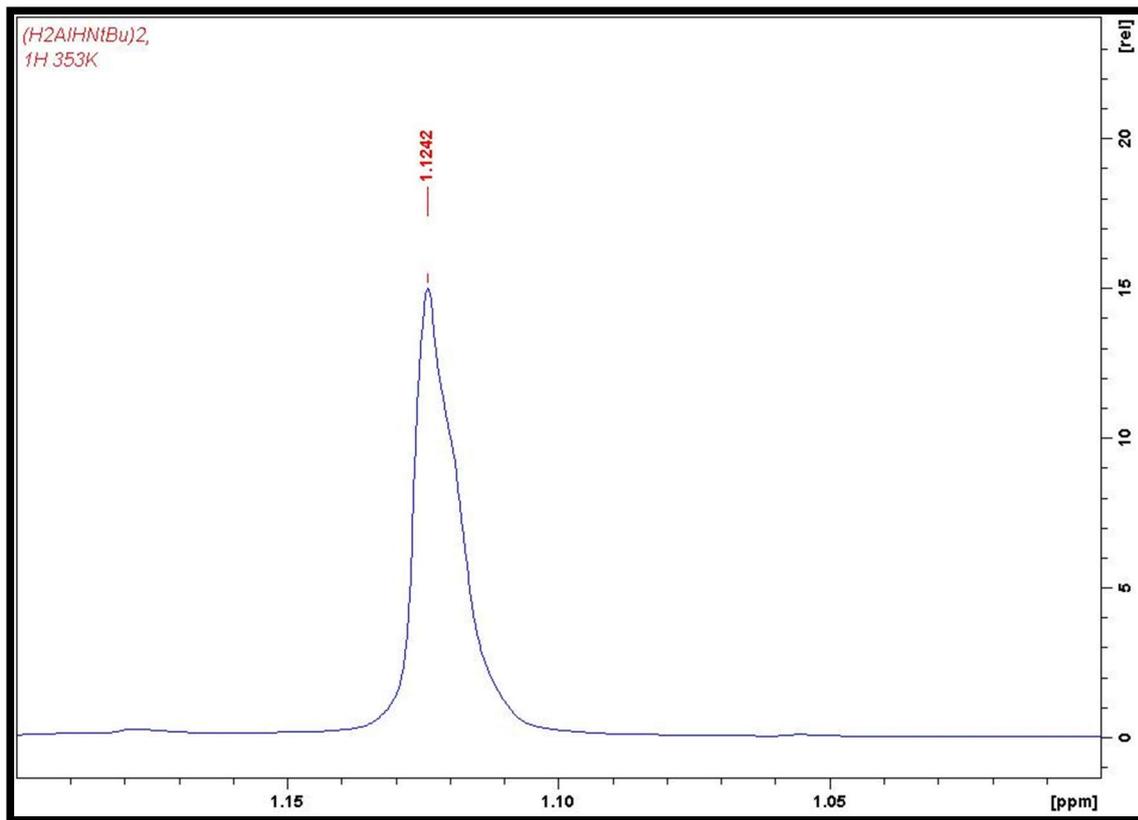


Abb. 26: ¹H-NMR-Spektrum von **5** bei 353 K

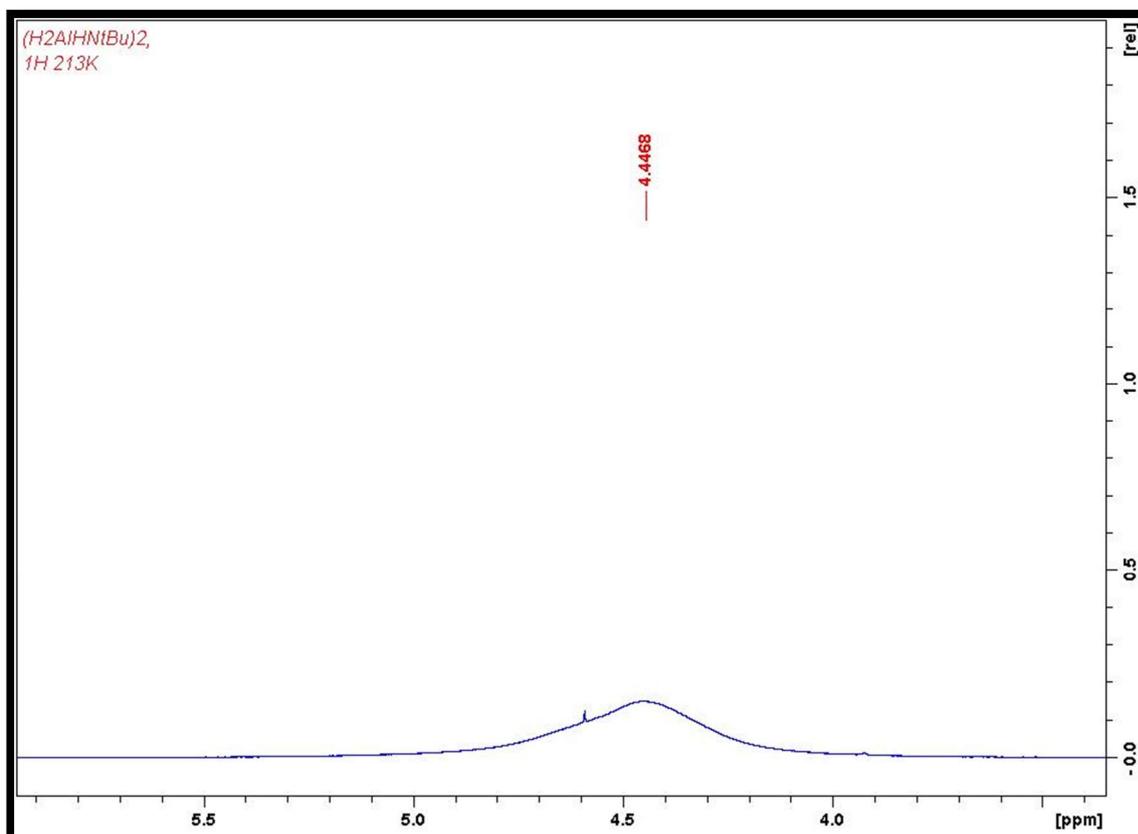


Abb. 27: ¹H-NMR-Spektrum von **5** bei 213 K

Im ^{13}C -NMR-Spektrum gibt es vier Signale: bei 30.80 ppm und 30.89 ppm die Signale der Methylgruppen in *cis*- und *trans*-Stellung und bei 51.31 ppm und 51.71 ppm die beiden Signale der tertiären Kohlenstoffatome, auch in *cis*- und *trans*-Stellung. Die Lage der tertiären Kohlenstoffatome bei höheren chemischen Verschiebungen ist auf den elektronegativen Stickstoff in direkter Nachbarschaft zurückzuführen.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 134 ppm zu sehen. Diese chemische Verschiebung passt zur vierfachen Koordination des Aluminiums und liegt etwa im Bereich von Verbindung **2**. Einen Hinweis auf *cis*- und *trans*-Isomer gibt es hier nicht, was wohl an der Breite des Signals liegt.

Im IR-Spektrum sind die symmetrische und die asymmetrische Al-H-Valenzschwingung bei 1807 und 1840 cm^{-1} zu sehen. Verglichen mit den Al-H-Schwingungen von Verbindung **2** und **4** liegt sie bei etwas niedrigeren Wellenzahlen, was auf die unterschiedlichen Substituenten am Aluminium in den einzelnen Verbindungen zurückzuführen ist. Höhere Elektronegativität der Nachbarn sorgt für eine Verkürzung der Al-H-Bindung und damit für eine höhere Schwingungsfrequenz. Wenn man Verbindung **5** mit der verwandten Verbindung $[\text{H}_2\text{AlO}^i\text{Bu}]_2$ vergleicht ^[29], ist dieser Effekt auch zu sehen. Die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs verkürzt die Al-H-Bindung, so dass die Schwingung bei 1845 cm^{-1} zu sehen ist. Die N-H-Schwingung ist bei 3200 cm^{-1} zu beobachten, die C-H-Valenzschwingungen bei 2956 und 2862 cm^{-1} . Unterhalb 1500 cm^{-1} sind die C-H Deformationsschwingungen zu sehen, bei etwa 1200 cm^{-1} die N-C-Schwingung und um 1000 cm^{-1} die C-C-Schwingung.

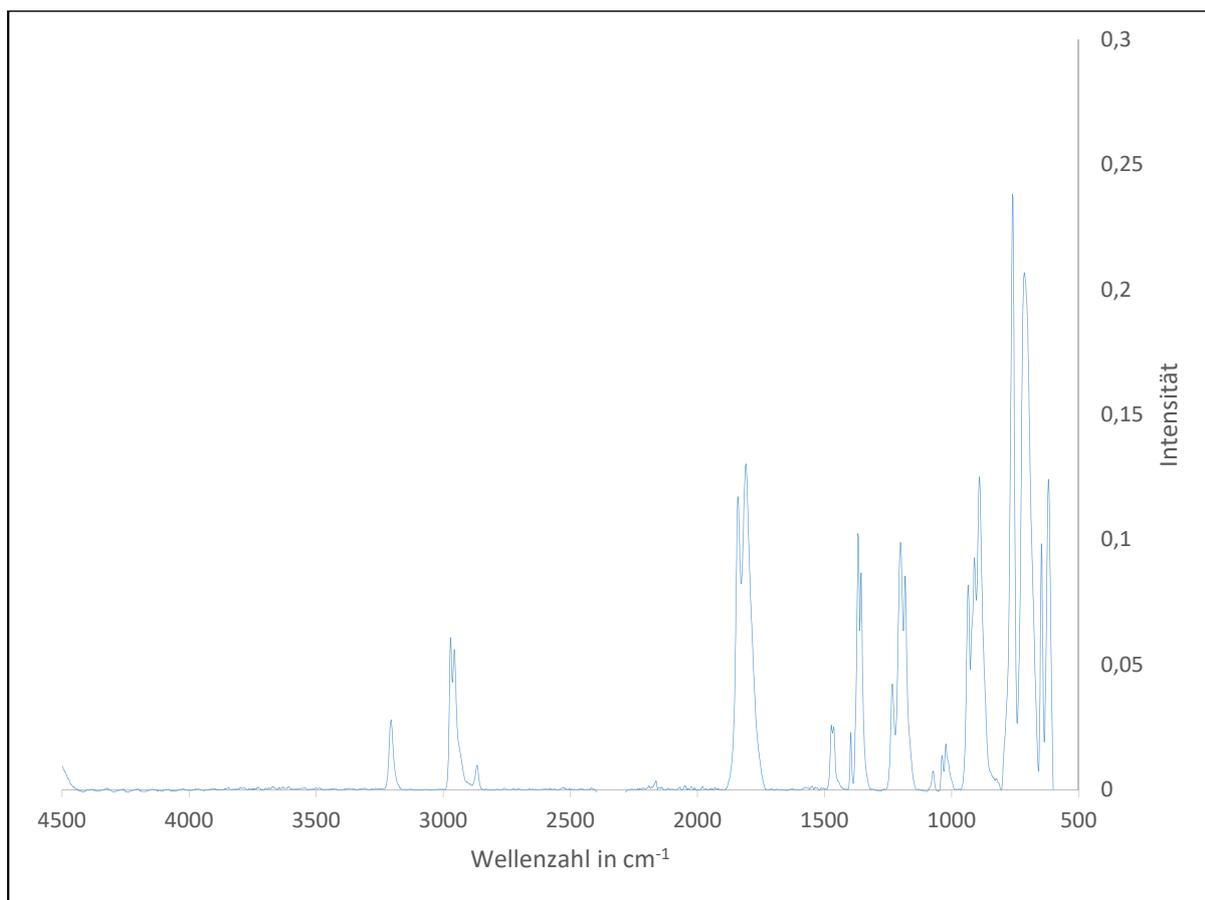


Abb. 28: FT-IR-Spektrum von Verbindung **5**

Die CHN-Analyse brachte folgende Ergebnisse:

	%C	%H	%N
gefunden	45.02	10.55	13.08
berechnet	47.51	11.96	13.85

Tabelle 13: Ergebnisse der CHN-Analyse von **5**

Die gefundenen Werte der CHN-Analyse weichen von den berechneten bei Kohlenstoff und Stickstoff um etwa 5% ab. Bei Wasserstoff gibt es jedoch eine Abweichung von 12%. Die allgemeine Abweichung nach unten kann durch Luftkontakt und dadurch begonnener Zersetzung erklärt werden. Die hohe Abweichung beim Wasserstoff kann aus der Sublimation resultieren, bei der es wahrscheinlich zur Wasserstoffeliminierung kam und ein würfelförmiges Tetramer, wie in 3.1 beschrieben, entstanden ist.

4.5.3 Molekül und Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **5**

Von Verbindung **5** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer Diethylether-Lösung nach Evaporieren des Lösemittels und anschließendem Abkühlen erhalten und isoliert.

Der Kristall wurde unter Kühlung im Stickstoffstrom einer Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

Die Strukturaufklärung erfolgt mit direkten Methoden. Durch Differenzfouriersynthesen wurden die Lagen der Nichtwasserstoffatome und nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren die Wasserstoffatome bestimmt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für Verbindung **5**, wie bei *G. Becker et al.*, die Raumgruppe *Pccn* im orthorhombischen Kristallsystem mit einem etwas besseren Zuverlässigkeitsfaktor von $R_1 = 0.0356$.

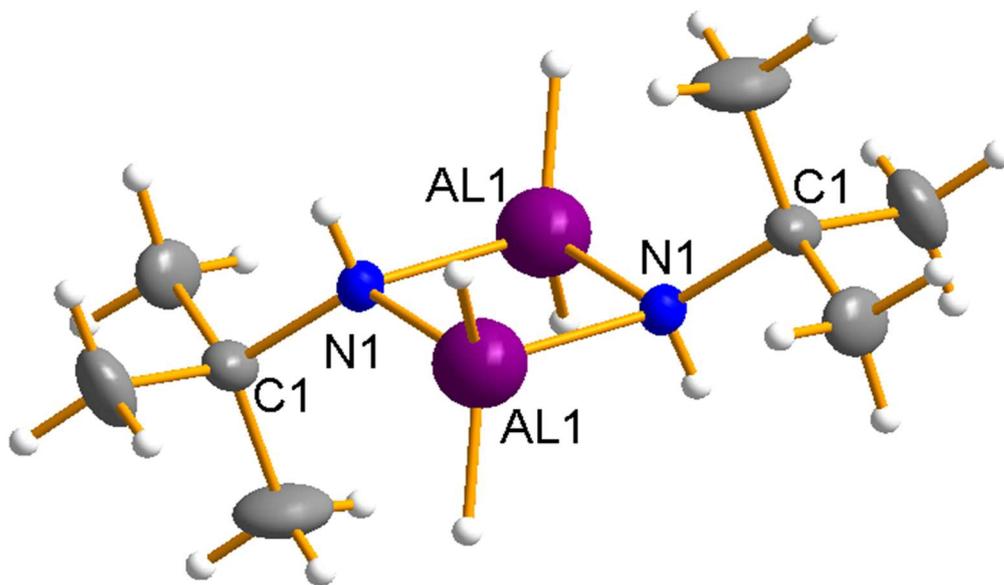


Abb. 29: Molekülstruktur von $[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **5**

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind Tabelle 14 zu entnehmen.

Identifikationscode	sh3622	
Summenformel	C ₈ H ₂₄ Al ₂ N ₂	
Molmasse	202.25	
Messtemperatur	152(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	
Gitterparameter	a = 10.0382(5) Å	α = 90°
	b = 17.0027(10) Å	β = 90°
	c = 7.9509(4) Å	γ = 90°
Zellvolumen	1357.03(12) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	0.990 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.178 mm ⁻¹	
F(000)	448	
Kristallgröße	0.906 x 0.672 x 0.140 mm ³	
Gemessener Theta Bereich	2.356 bis 31.128°	
hkl-Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 24, -10 ≤ l ≤ 11	
gemessene Reflexe	29711	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2195 [R(int) = 0.0325]	
Datenvollständigkeit bis theta = 31.91°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und min. Transmission	0.7462 und 0.6843	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	2195 / 0 / 103	
Güte des Fit auf F ²	1.067	
Endgültige R-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0922	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1015	
Restelektronendichte	0.317 und -0.434 e.Å ⁻³	

Tabelle 14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **5**

Die Elektronenmangel-Verbindung **5** liegt wie erwartet als Dimer vor. Das Molekül besitzt die Symmetrie $C_i (\bar{1})$. Wie in allen verwandten Verbindungen bildet auch hier Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar die Brückenbindung. Aluminium und Stickstoff sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die ringbildenden Al-N-Al- und N-Al-N-Winkel liegen mit $91.76(4)^\circ$ und $88.24(4)^\circ$ nahe 90° . Die übrigen Winkel der Koordinationssphären von Aluminium und Stickstoff liegen zwischen $104(1)$ und $123.45(6)^\circ$ und weichen bis zu 5° nach unten und 14° nach oben vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Winkelsumme der N-Al-N- und Al-N-Al-Winkel ergibt genau 360° , was aufgrund des Vorhandenseins eines Inversionszentrums und damit einem planaren Vierring zu erwarten ist. Die beiden *tert.*-Butylgruppen stehen in *trans*-Stellung und gestaffelt zueinander. Die Al-N-Bindungslängen liegen bei $1.9395(9)$ und $1.9408(9)$ Å und decken sich mit den Werten von *G. Becker*, die Länge der N-C-Bindung beträgt $1.501(1)$ Å. Verglichen mit den Verbindungen **1-4** ist die N-C-Bindung von Verbindung **5** die kürzeste in der Reihe, die Al-N-Bindung ist nur bei Verbindung **1** etwas kürzer. Die Sterik spielt hier eine große Rolle. Bei Verbindung **5** ist am Stickstoff zwar die große *tert.*-Butylgruppe gebunden, bei den Verbindungen **1-4** befinden sich aber zwei Alkylreste am Stickstoff, was für größere Probleme bei der Anordnung dieser sorgt. Die N-C-Bindung wird bei den Verbindungen **1-4** somit verlängert, um Platz für die übrigen Substituenten zu schaffen. Bei Verbindung **5** sind auch ansonsten nur Wasserstoffsubstituenten an Aluminium und Stickstoff gebunden, keine sperrigen Boranat- oder Chlorsubstituenten. Die Folge ist, dass der Vierring nicht vergrößert werden muss, um Platz für Substituenten zu schaffen. Lediglich bei Verbindung **1** ist die Al-N-Bindung und somit der Vierring kleiner, was auf die große Anzahl stark elektronegativer Substituenten zurückzuführen ist.

Al1-N1 *	1.9395(9)	N1-Al1-N1	88.24(4)	C1-N1-Al1	123.45(6)
Al1-N1 *	1.9408(9)	Al1-N1-Al1	91.76(4)	C1-N1-Al1	122.82(6)
Al1-H1 *	1.48(2)	H1-Al1-H2	118.3(9)	C1-N1-H3	107(1)
Al1-H2 *	1.55(2)	N1-Al1-H2	112.9(7)	Al1-N1-H3	104(1)
N1-C1	1.501(1)	N1-Al1-H2	110.6(6)	Al1-N1-H3	109(1)
N1-H3	0.80(2)	N1-Al1-H1	110.8(7)		
Al--Al *	2.7855(6)	N1-Al1-H1	112.1(7)		

Tabelle 15: Bindungslängen in Å und -winkel in $^\circ$ von Verbindung **5** (für mit * markierte Bindungen liegen Vergleichswerte von *G. Becker et al.* vor)

4.5.4 TG-IR-Analyse von $[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **5**

Um Informationen über das Verhalten bei höheren Temperaturen zu erhalten, wurde mit Verbindung **5** eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei von 30 - 600°C mit einer Heizrate von 20 K/min erhöht. Die Zersetzungsgase wurden über die gesamte Zeit mit einem IR-Spektrometer untersucht.

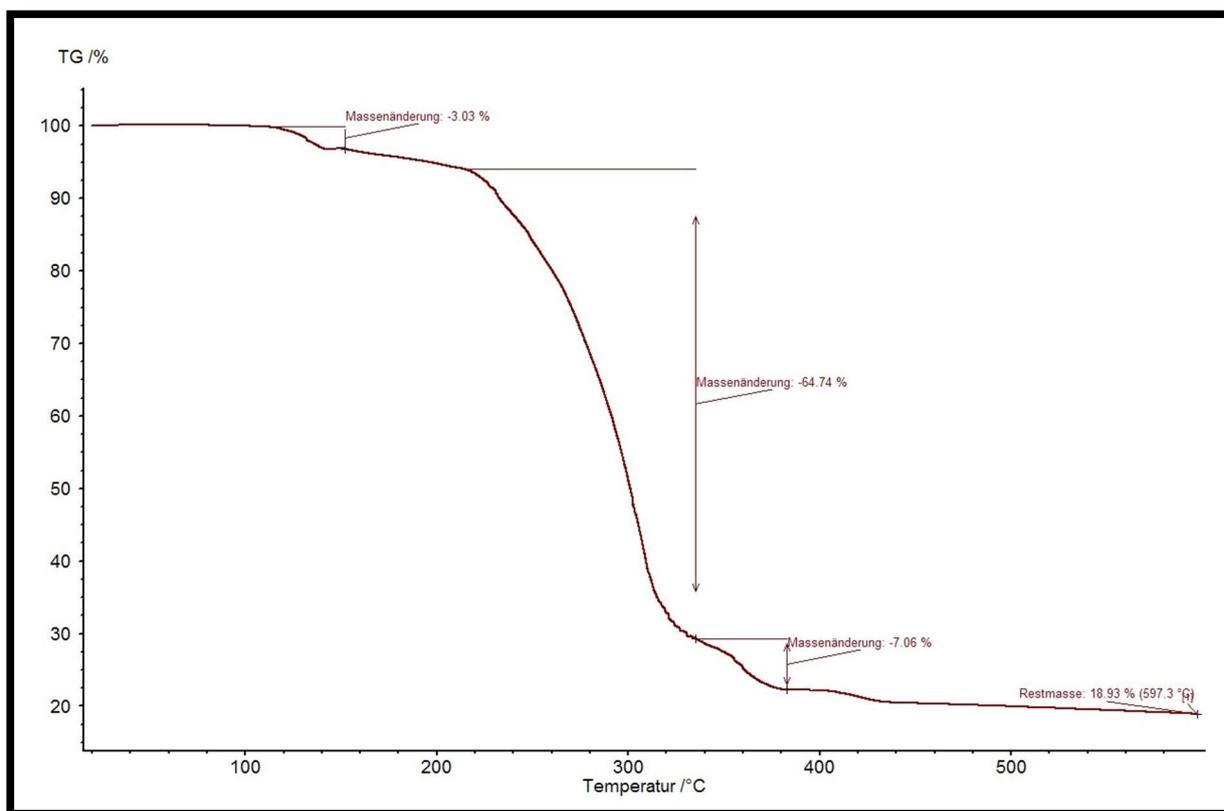


Abb. 30: TG-Kurve von $[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **5**

Bei Verbindung **5** kommt es zunächst bei etwa 130°C zu einem kleinen Masseverlust von 3 %. Die Zersetzung verläuft danach sehr langsam und ab etwa 230°C erfolgt der übliche steile Abfall der Kurve. Ab 320°C gibt es nochmal zwei kleinere Stufen, bis eine Restmasse von 18.93% übrig bleibt. Mit der Molmasse von 202.25 g/mol für Verbindung **5** bedeutet das eine Restmasse von 38.3 g/mol, was wiederum auf Aluminium mit Verunreinigung hindeutet und darauf, dass auch hier nicht die komplette

Menge an Aluminium zurück bleibt. Die fehlenden 29 % des Aluminiums könnten wieder durch Sublimation der Verbindung entwichen sein. In der ersten Stufe der Zersetzung könnte zunächst eine Wasserstoffeliminierung stattgefunden haben. Wie in den Kapiteln 4.5.1 und 4.5.2 beschrieben, verschlechtert sich nach Sublimation die Ausbeute extrem und bei der CHN-Analyse weicht der Wasserstoffwert weit nach unten ab, was für eine Wasserstoffeliminierung spricht. Auch wird von *Nöth* beschrieben, dass oberhalb 100°C Verbindung **5** nach Wasserstoffeliminierung zum Tetramer $[\text{HAlN}^t\text{Bu}]_4$ reagiert. In den IR-Spektren bei 140°C, was der ersten Zersetzungsstufe entspricht, und bei 314°C, welches gegen Ende der Zersetzung aufgenommen wurde, gibt es außer in den Intensitäten der Signale keine Unterschiede. Alles deutet auf eine Eliminierung von *tert.*-Butylamin hin, da das IR-Spektrum genau die gleichen Signale aufweist, wie das Referenzspektrum ^[142]. Der in der ersten Stufe eliminierte Wasserstoff ist im IR-Spektrum nicht zu sehen. Das negative Signal bei 2360 cm^{-1} stammt von Kohlendioxid, welches durch Luft eintrag in die Apparatur gelangte.

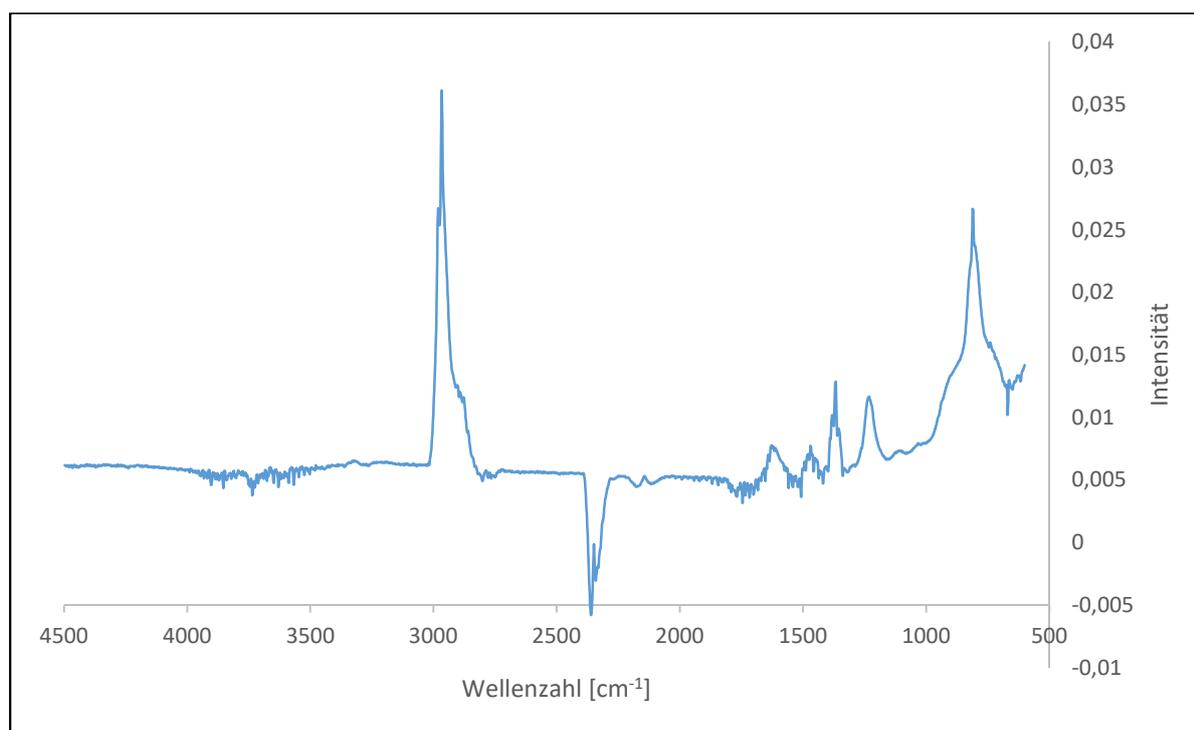


Abb. 31: FT-IR-Spektrum des flüchtigen Anteils bei der Thermolyse von **5** bei 140 °C

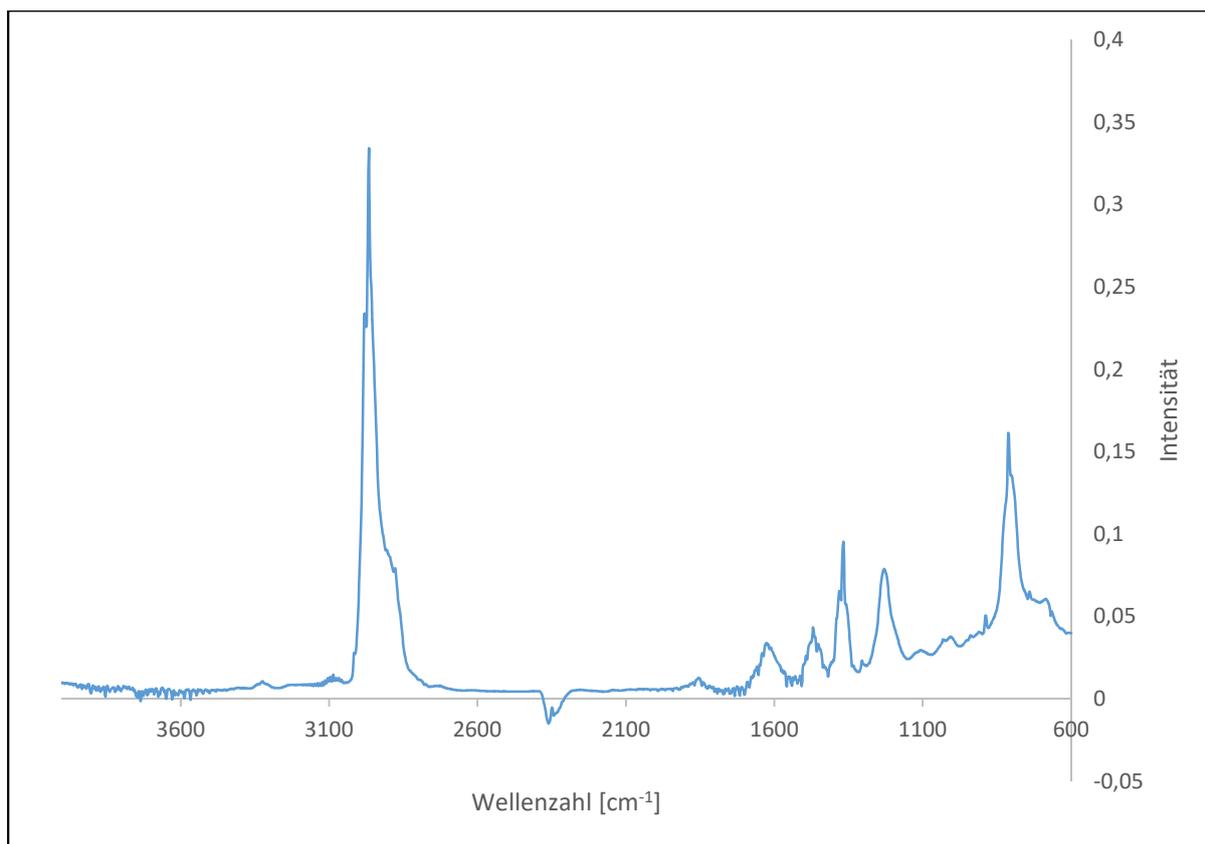
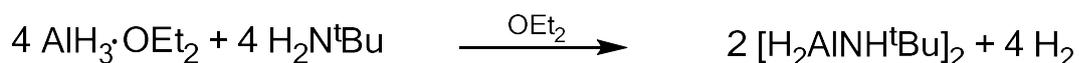


Abb. 32: FT-IR-Spektrum des flüchtigen Anteils bei der Thermolyse von **5** bei 314°C

4.6 Darstellung von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **6** über Eliminierungs- und Redoxreaktionen

4.6.1 Syntheseroute

$[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ wird in einer vierstufigen Reaktion synthetisiert.



In der ersten Stufe wird AlH_3 aus LiAlH_4 und AlCl_3 im Verhältnis 3:1 hergestellt, welches etherstabilisiert weiter umgesetzt werden kann. Dann wird *tert.*-Butylamin im Verhältnis 1:1 zu Aluminium zugegeben. Nach Bildung des Lewis-Säure-Base-Addukts und der Eliminierung von Wasserstoff durch Kombination eines hydridischen und protischen Wasserstoffs wird *tert.*-Butylaminoalan **5** erhalten. Mit PbCl_2 werden in einer Redoxreaktion die Hydridreste durch Chlorid ersetzt. Die hydridischen Wasserstoffe werden oxidiert und als Gas eliminiert, die Bleikationen nehmen die Elektronen des Wasserstoffs auf und werden zu elementarem Blei reduziert. Chlorid nimmt den Platz der Hydridsubstituenten am Aluminium ein. In der letzten Stufe erfolgt die Umsetzung mit LiBH_4 zum Endprodukt, bei der aufgrund der bekannten Adduktbildung des LiBH_4 mit polaren Lösemitteln n-Hexan verwendet wird. In allen Reaktionsstufen begünstigen entweder das Ausfallen eines Salzes oder die Bildung eines das System verlassenden Gases die Produktbildung durch Gleichgewichtsverschiebung. Die dimere Struktur von Verbindung **5** bleibt, wie die Röntgenstrukturbestimmung zeigt, in den folgenden Umsetzungen erhalten. Verbindung **6** wird ohne Aufreinigung in einem Gemisch, dessen Ausbeute bezogen auf Verbindung **6** 61 % beträgt, erhalten und mit ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR sowie IR charakterisiert. Mit geeigneten Kristallen konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

4.6.2 Charakterisierung mittels NMR- und IR-Spektroskopie

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR und IR-spektroskopischen Ergebnisse diskutiert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist ein Singulett der 9 chemisch äquivalenten Protonen der *tert.*-Butylgruppe bei 1.13 ppm zu sehen. Bei 1.15 ppm sind noch zwei kleinere Signale von Nebenprodukten zu sehen. Im Gegensatz zu Verbindung **5** gibt es hier keine zwei Isomere.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die beiden Signale der *tert.*-Butylgruppe bei 30.91 und 53.83 ppm zu sehen. Das stickstoffnahe Kohlenstoffatom liegt wieder bei der höheren chemischen Verschiebung. Außerdem sind in den Regionen der Hauptpeaks noch zwei kleinere Signale zu sehen, die von Nebenprodukten kommen.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum ist bei 101 ppm ein Signal des Hauptprodukts zu sehen. Außerdem gibt es bei 82 ppm noch ein weiteres Signal mit einer Schulter bei 86 ppm.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum ist ein Quintuplett bei -38.78 ppm zu sehen. Des Weiteren gibt es bei -34.23 ppm und bei -34.63 ppm Signale von Nebenprodukten.

Als Nebenprodukt könnte hier die Verbindung $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNH}^i\text{Bu}]_2$ entstanden sein. Die Peaks der beiden Nebenprodukte könnten somit eine *cis*- und *trans*-Form dieser Verbindung sein.

Im FT-IR-Spektrum ist bei 1890 cm^{-1} die Al-H-Valenzschwingung zu sehen, was das Vorhandensein des Nebenprodukts bestätigt. Bei einer ähnlichen Wellenzahl liegt auch die Bande der Al-H-Schwingung von Verbindung **4**. Die B-H-Schwingungen sind bei 2495 , 2432 und 2135 cm^{-1} zu sehen. Diese Werte liegen im gleichen Bereich wie bei Verbindung **3** und **4**. Bei 3230 und 3170 cm^{-1} sind N-H-Schwingungen zu erkennen. Die C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen liegen in den üblichen Bereichen.

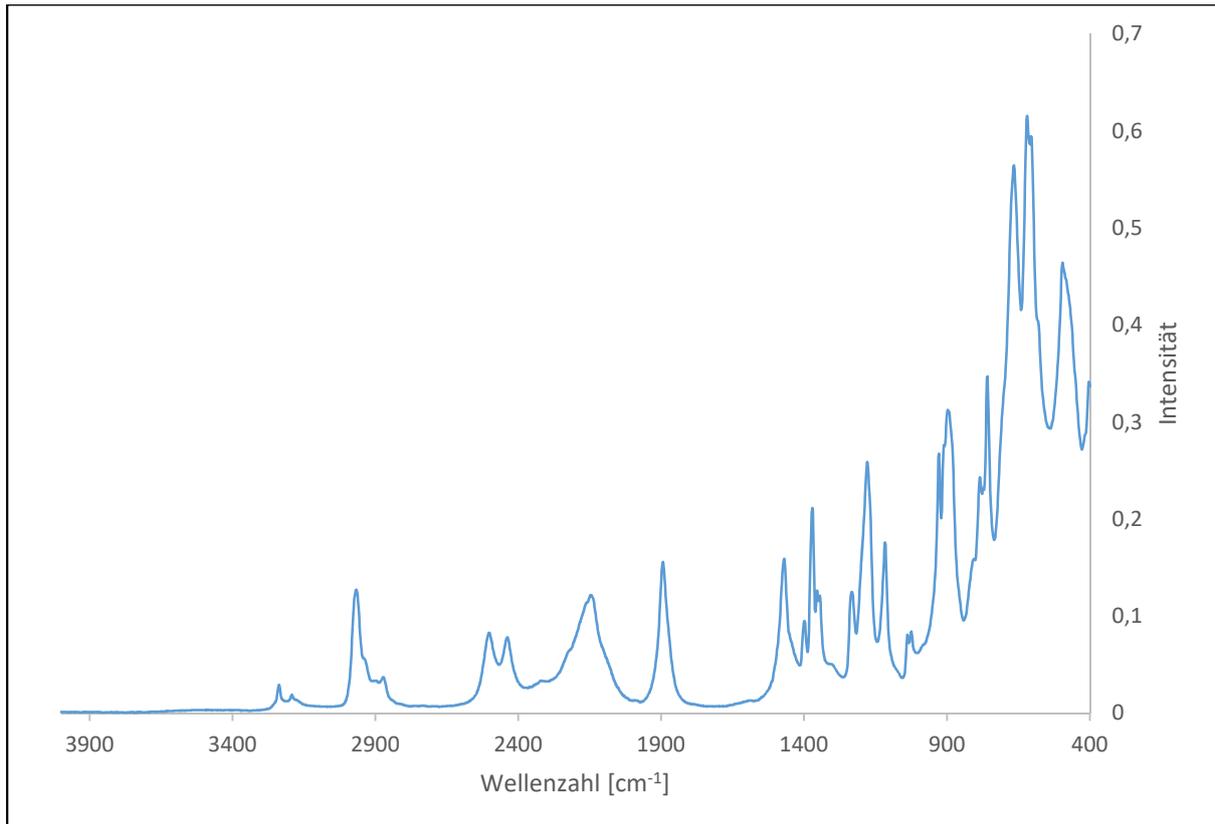


Abb. 33: FT-IR-Spektrum von Verbindung **6**

4.6.3 Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **6**

Von Verbindung **6** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus n-Hexan-Lösung nach Evaporieren des Lösemittels und anschließendem Abkühlen erhalten und isoliert.

Der Kristall wurde unter Kühlung im Stickstoffstrom einer Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

Die Strukturaufklärung erfolgt mit direkten Methoden. Durch Differenzfouriersynthesen wurden die Lagen der Nichtwasserstoffatome und nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren die Wasserstoffatome bestimmt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für Verbindung **6** die Raumgruppe $P-1$ im triklinen Kristallsystem mit einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R_1 = 0.0441$.

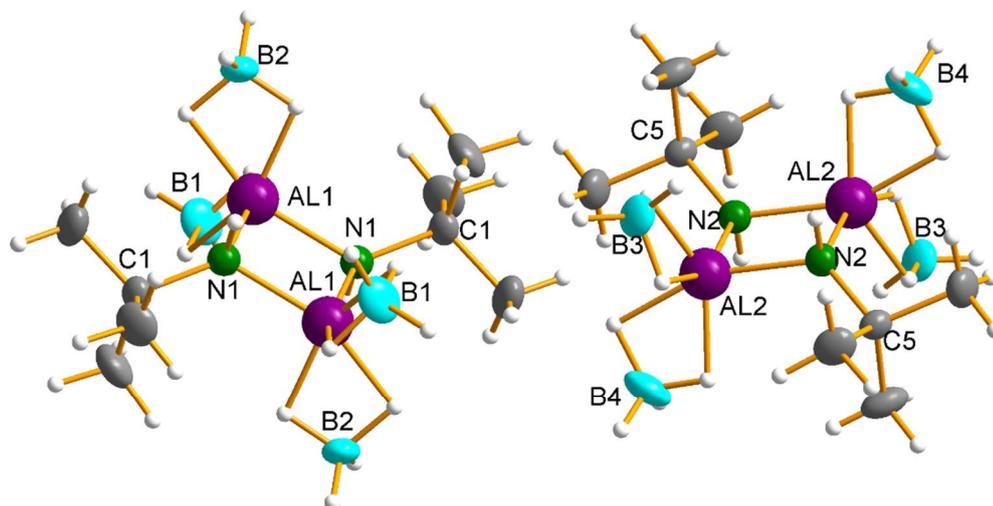


Abb. 34: Molekülstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **6**

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind Tabelle 16 zu entnehmen.

Identifikationscode	sh3664	
Summenformel	C8 H36 Al2 B4 N2	
Molmasse	257.59	
Messtemperatur	152(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterparameter	a = 8.8882(15) Å	$\alpha = 101.140(3)^\circ$
	b = 9.3663(16) Å	$\beta = 107.825(3)^\circ$
	c = 12.140(2) Å	$\gamma = 95.872(3)^\circ$
Zellvolumen	929.8(3) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	0.920 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.137 mm ⁻¹	
F(000)	288	
Kristallgröße	0.730 x 0.498 x 0.340 mm ³	
Gemessener Theta Bereich	2.250 bis 42.953°	
hkl-Indexbereich	-17<=h<=16, -17<=k<=17, -23<=l<=23	
gemessene Reflexe	48623	
Symmetrieunabhängige Reflexe	13637 [R(int) = 0.0239]	
Datenvollständigkeit bis theta = 31.91°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.7484 und 0.6933	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	13637 / 0 / 289	
Güte des Fit auf F ²	1.022	
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1199	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0772, wR2 = 0.1372	
Restelektronendichte	0.480 und -0.238 e.Å ⁻³	

Tabelle 16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **6**

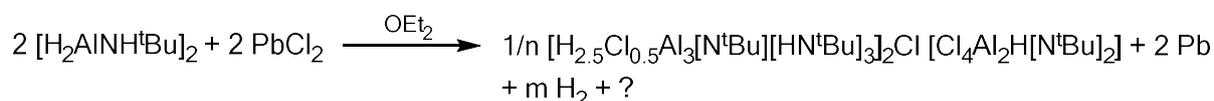
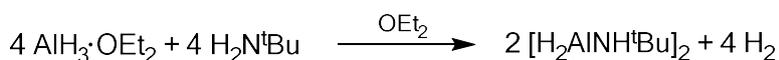
Verbindung **6** liegt auch als Dimer vor. Der Stickstoff des Amins liefert wieder das zur Vierringbildung nötige Elektronenpaar. Das Molekül besitzt die Symmetrie $C_i (\bar{1})$ mit dem Inversionszentrum in der Mitte des Rings. Die Strukturbestimmung zeigt zwei Moleküle, deren Konformation identisch ist, aber Atomabstände und Bindungswinkel sich minimal unterscheiden. Da in der Elementarzelle die Moleküle verkippt zueinander stehen, kommt es bei der Strukturbestimmung zu zwei Molekülen. Die folgende Diskussion wird mit den Mittelwerten der beiden Moleküle durchgeführt. Die Werte der einzelnen Moleküle sind in Tabelle 17 aufgeführt. Stickstoff ist, wie in allen Verbindungen dieser Klasse, verzerrt tetraedrisch koordiniert. Aluminium wird durch die Bindung der Boranatreste, die wie in Verbindung **3** jeweils über zwei 3z2e-Bindungen ans Aluminium gebunden sind, verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die ringbildenden Al-N-Al- und N-Al-N-Winkel von 93.06(1) bzw. 86.95(1)° weichen bei dieser Verbindung am meisten von 90° ab, bilden aber auch wie bei der Vorläufer-Verbindung mit einer Winkelsumme von 360° einen planaren Vierring, was aufgrund des vorhandenen Inversionszentrums zu erwarten ist. Die *tert.*-Butylgruppen stehen in *trans*-Stellung und in gestaffelter Konformation. Die Al-N-Bindungslänge liegt bei 1.9451(3) Å und ist etwas größer als in Verbindung **5**. Der Vierring wird aufgrund der sperrigeren Boranatliganden vergrößert. Die N-C-Bindung ist mit 1.5283(6) Å auch etwas länger als in Verbindung **5**. Die *tert.*-Butylgruppen rücken somit weiter vom Ring weg, was mehr Platz für die Boranatliganden zulässt.

Al1-N1	1.9425(6)	N2-C5	1.5249(8)	N1-Al1-N1	87.08(2)
Al1-N1'	1.9433(6)	Al1--Al1	2.8169(5)	Al1-N1-Al1	92.92(2)
Al2-N2	1.9478(6)	Al2--Al2	2.8296(5)	N2-Al2-N2	86.82(2)
Al2-N2'	1.9468(6)	N1-H1	0.86(1)	Al2-N2-Al2	93.19(2)
N1-C1	1.5316(8)	N2-H17	0.90(1)	C1-N1-H1	106.8(8)
				C5-N2-H17	105.2(7)

Tabelle 17: Bindungslängen in Å und –winkel in ° von Verbindung **6**

4.7 Darstellung von $[\text{H}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\text{Al}_3(\text{N}^t\text{Bu})(\text{HN}^t\text{Bu})_3]_2\text{Cl} [\text{Cl}_4\text{Al}_2\text{H}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$ **7** über Eliminierungs- und Redoxreaktionen

4.7.1 Syntheseroute



Verbindung **7** wird in einer dreistufigen Synthese hergestellt. In der ersten Stufe wird LiAlH_4 mit AlCl_3 im Verhältnis 3:1 zu AlH_3 umgesetzt, welches etherstabilisiert in Lösung vorliegt. In der zweiten Stufe findet eine Gaseliminierung statt. AlH_3 reagiert mit *tert.*-Butylamin im Verhältnis 1:1, wobei 1 Äquivalent Wasserstoff eliminiert wird und Verbindung **5** entsteht. Verbindung **5** wird in der letzten Stufe mit PbCl_2 umgesetzt. Dabei wurde die Stöchiometrie so gewählt, dass ausgehend von einem hundertprozentigen Umsatz in den ersten Stufen, pro Aluminium ein Chlorid vorhanden ist. Die vorgesehene Verbindung $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlHN}^t\text{Bu}]_2$ ist bei der Synthese nicht entstanden. Der bei der Strukturbestimmung analysierte Kristall zeigt eine komplexe Struktur mit einem kationischen und einem anionischen Molekül. Der kationische Teil besteht aus zwei offenen, verzerrten Al_3N_4 -Würfeln, die um ein freies Chloridion koordinieren. Eine Möglichkeit für das Entstehen einer solchen Struktur wäre, dass, wie in Abb. 35 zu sehen ist, ein während der Reaktion gebildetes Bis-*tert.*-Butylaminoalan mit $[\text{HAlN}^t\text{Bu}]_2$, welches nach Wasserstoffeliminierung aus der Ausgangsverbindung **5** entstehen kann, reagiert und zusätzlich noch ein Proton eingefangen wird.

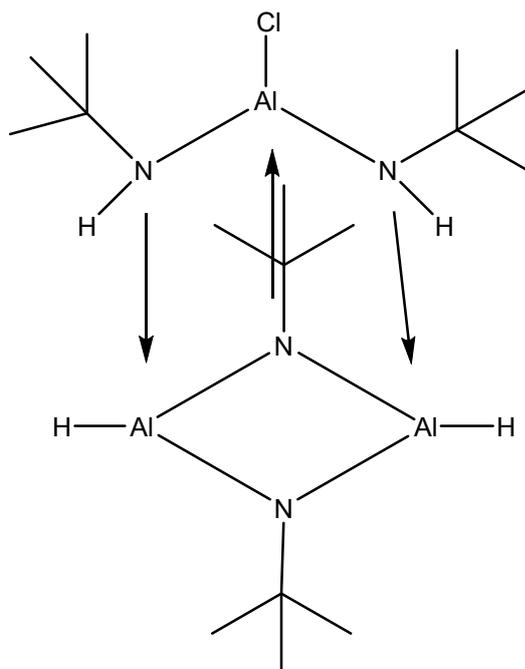


Abb. 35: möglicher Bildungsmechanismus der offenen Würfelstruktur in Verbindung **7**

Ein Grund für den ungewollten Reaktionsverlauf könnte eine zu hohe Temperatur bei einer der Reaktionsstufen gewesen sein.

Verbindung **7** wurde mit ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR sowie IR charakterisiert. Mit geeigneten Kristallen konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

4.7.2 Charakterisierung mittels NMR- und IR-Spektroskopie

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -NMR- und IR-spektroskopischen Ergebnisse diskutiert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei 0.97 ppm ein Singulett der 9 chemisch äquivalenten Wasserstoffatome der *tert.*-Butylgruppe zu sehen. Ein weiteres kleineres Singulett von einer *tert.*-Butylgruppe liegt bei 1.02 ppm. Das Verhältnis der Signale beträgt etwa 3:1, wonach das größere Signal den drei *tert.*-Butylgruppen auf der offenen Würfelseite und das kleinere Signal der *tert.*-Butylgruppe der Aminogruppe mit den drei Aluminiumnachbarn zugeordnet werden kann. Noch weitere kleinere Singuletts gibt es zwischen 1.06 und 1.09 ppm. Darin enthalten müsste das Signal der *tert.*-Butylgruppe des Vierring-Moleküls sein, welches als *cis*- und *trans*-Isomer existieren könnte. Bei 1.44 ppm ist ein breites Signal des Protons am Stickstoff zu sehen, welches den Aminogruppen der beiden offenen Würfel zuzuordnen ist.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind je zwei Signale der *tert.*-Butylgruppen der offenen Käfigmoleküle bei 31.2 und 52.8 ppm, sowie bei 31.4 und 54 ppm zu sehen. Diese stehen

wiederum im passenden Verhältnis von etwa 3:1. Weitere kleinere Signale in den gleichen Regionen sind den *tert.*-Butylgruppen des kleinen Vierrings zuzuordnen.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum gibt es ein breiteres Signal bei 115 ppm und ein scharfes Signal bei 110 ppm. Wie in der Strukturbeschreibung zu sehen ist, sind in beiden Molekülen die Aluminiumatome vierfach koordiniert. Aufgrund der zwei Chlorsubstituenten im kleinen Vierring sollte das Signal bei 110 ppm diesem zuzuordnen sein. Bei 115 ppm ist somit das Signal der Aluminiumatome des Käfigmoleküls zu sehen.

Im IR-Spektrum liegt die charakteristische Bande der Al-H-Valenzschwingung bei 1898 cm^{-1} . Bei 3200 cm^{-1} ist die N-H-Schwingung zu erkennen, unterhalb von 3000 und 1500 cm^{-1} die C-H-Valenz- und Deformationsschwingungen, sowie N-C- und C-C-Schwingungen. Die negative Bande bei 2300 cm^{-1} kommt von Kohlendioxid durch Lufteintrag in die Apparatur.

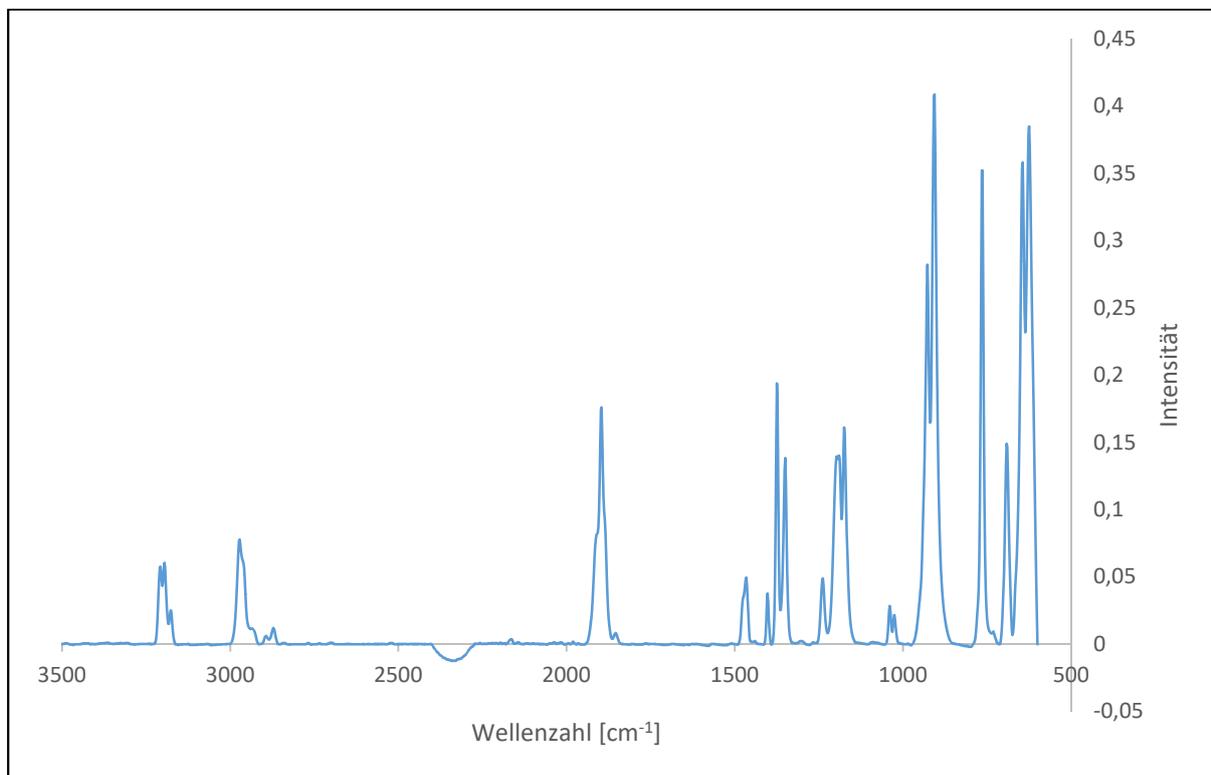


Abb. 36: FT-IR-Spektrum von Verbindung 7

4.7.3 Molekül- und Kristallstruktur von **7**

Von Verbindung **7** wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus einer Diethylether-Lösung nach Evaporieren des Lösemittels und anschließendem Abkühlen erhalten und isoliert.

Der Kristall wurde unter Kühlung im Stickstoffstrom einer Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

Die Strukturaufklärung erfolgt mit direkten Methoden. Durch Differenzfouriersynthesen wurden die Lagen der Nichtwasserstoffatome und nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren die Wasserstoffatome bestimmt.

Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich für Verbindung **7** die Raumgruppe *P*-1 im triklinen Kristallsystem mit einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R_1 = 0.0474$.

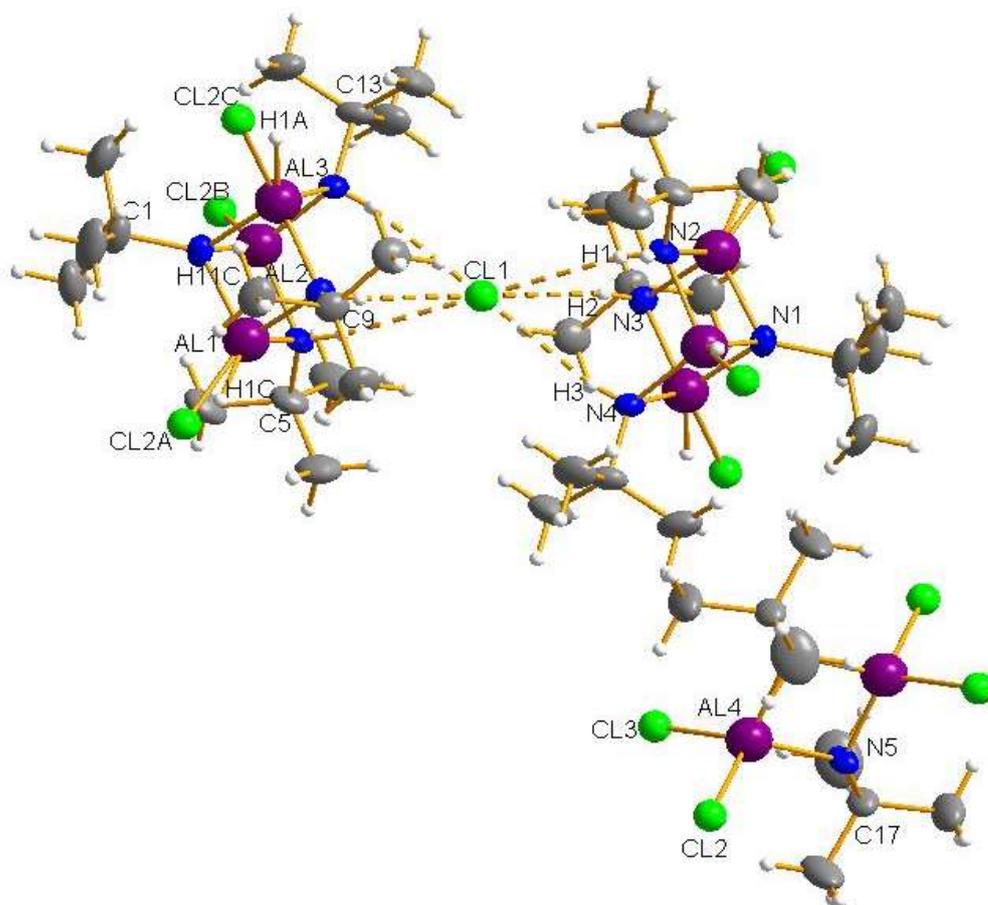


Abb. 37: Molekülstruktur von Verbindung **7**

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind Tabelle 18 zu entnehmen.

Identifikationscode	sh3669	
Summenformel	C32 H83 Al6 Cl2 N8 ; C8 H19 Al2 Cl4 N2	
Molmasse	1151.85	
Messtemperatur	152(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterparameter	a = 10.7917(4) Å	$\alpha = 72.354(2)^\circ$.
	b = 11.5292(5) Å	$\beta = 76.768(3)^\circ$.
	c = 14.7344(8) Å	$\gamma = 84.411(2)^\circ$.
Zellvolumen	1699.84(14) Å ³	
Anzahl der Formeleinheiten	1	
Röntgenographische Dichte	1.124 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.389 mm ⁻¹	
F(000)	617	
Kristallgröße	0.452 x 0.307 x 0.194 mm ³	
Gemessener Theta Bereich	1.483 bis 27.995°.	
hkl-Indexbereich	-14<=h<=14, -15<=k<=15, -19<=l<=19	
gemessene Reflexe	30046	
symmetrieunabhängige Reflexe	8149 [R(int) = 0.0268]	
Datenvollständigkeit bis theta = 25.242°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.7456 and 0.6929	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	8149 / 10 / 336	
Güte des Fit auf F ²	1.024	
Endgültige R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1230	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1356	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Restelektronendichte	1.033 und -0.585 e.Å ⁻³	

Tabelle 18: Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **7**

Die Strukturanalyse zeigt hier zum einen eine offene Al_3N_4 -Käfigstruktur. Zwei dieser Einheiten koordinieren um ein freies Chlorid. Bei den verzerrt würfelförmigen Käfigen fehlt je ein Aluminiumatom auf einer Ecke. Das freie Chlorid liegt in der Struktur auf einem Inversionszentrum, so dass sich die beiden mit je drei Wasserstoffbrücken der Aminliganden koordinierenden Moleküle in diesem Inversionszentrum spiegeln. Die gesamte Struktureinheit besitzt eine positive Ladung. Pro Einheit existieren drei negativ geladene Aluminiumzentren und vier positiv geladene Stickstoffzentren, was einer Ladung von +2 entspricht. Mit der Ladung -1 des Chloridions im Zentrum ergibt sich somit die Ladung +1 für die gesamte Struktureinheit. Bei den Chlorid- und Hydridsubstituenten der Aluminiumatome kommt es zu einer Fehlordnung. Es verteilen sich ein halbes Chlorid und 2.5 Hydridionen auf die drei Aluminiumatome. Betrachtet man das ganze Kation, so verteilen sich dann ein Chlorid und fünf Hydridionen auf die sechs Aluminiumatome. Al1 ist zu 32.0(2) % mit Chlor besetzt, Al2 zu 12.1(1) % und Al3 zu 6.0(1) %. Zum anderen gibt es noch ein zweites Molekül $[\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{H}_{0.5})^t\text{Bu}]_2$ mit der üblichen Al-N-Al-N-Vierringstruktur. Am Aluminium sind jeweils zwei Chlorsubstituenten gebunden, am Stickstoff jeweils ein *tert.*-Butylrest. Die Protonen am Stickstoff fehlen hier. Somit hätte das Molekül eine zweifach negative Ladung. Ein Proton muss also am Vierring sitzen, was aber durch die Verteilung auf die zwei Stickstoffatome in der Elektronendichte nicht mehr gefunden wird. Das Molekül hätte dann eine einfach negative Ladung, was insgesamt zum Ladungsausgleich führt. Ein Hinweis dafür, dass es hier auch zu einer Fehlordnung kommt und ein Proton sich auf die zwei Stickstoffatome verteilt, ist die Winkelsumme um das Stickstoffatom. Bei Fehlen der Protonen und sp^2 -hybridisiertem Stickstoff wäre die Winkelsumme der Al-N-C-, Al-N-Al'- und Al'-N-C-Winkel 360° . Bei ideal tetraedrischer Koordinationssphäre des Stickstoffs wäre die Winkelsumme 328.5° . Für die literaturbekannte Verbindung $[\text{Cl}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ liegt die Winkelsumme bei 346° ^[148]. Die Winkelsumme für das hier vorliegende Molekül beträgt 352.6° . Sie liegt also zwischen den Werten der protonierten und deprotonierten Form. Das spricht dafür, dass wirklich ein fehlgeordnetes Molekül vorliegt, bei dem sich ein Proton auf beide Stickstoffatome verteilt.

Im Vierringmolekül sind die Al-N- und N-C-Bindungen im Vergleich zu den bisher beschriebenen Verbindungen deutlich kürzer. Die Al-N-Bindung liegt unter 1.9 \AA und ist fast 7 pm kürzer als die nächstgrößere Al-N-Bindung in Verbindung **1**. Die N-C-Bindung liegt mit $1.465(3) \text{ \AA}$ sogar unter dem Literaturwert von 1.47 \AA ^[141] für N-C-Einfachbindungen. In der ungeladenen ähnlichen Verbindung $[\text{Cl}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ liegen die Al-N-Bindungen mit $1.920(2)$ und $1.924(2) \text{ \AA}$ auch bei deutlich höheren Werten, wie auch die N-C-Bindungen von $1.526(3) \text{ \AA}$. Durch die negative Ladung im Molekül und einer damit verbundenen dreifachen Koordinationssphäre am Stickstoff ist die Verkürzung der Bindungen zu erklären. Niedrigere Koordinationssphäre bedeutet kürzere Bindungen ^[149]. Zusätzlich wird durch die negative Ladung die Lewis-Basizität am Stickstoff erhöht und die Al-N-Bindung wird stärker. Die Al-Cl-Bindungen sind hingegen länger

als in den Verbindungen **1** und **2**. Die beiden *tert.*-Butylgruppen stehen in *trans*-Stellung und gestaffelt zueinander. Der Vierring ist aufgrund der Winkelsumme von 360° planar. Da bei der Berechnung die Fehlordnung nicht berücksichtigt wurde, gibt es in der Ringmitte ein Inversionszentrum, welches bei der korrekten Betrachtung wegfällt.

In der Käfigstruktur sind die Al-N-Bindungslängen auch eher kurz und variieren zwischen 1.900(2) und 1.941(2) Å. Die N-C-Bindungen liegen im Bereich von Verbindung **1**, die Al-Cl-Bindungen sind etwas kürzer als in Verbindung **1**. Vergleicht man die Bindungslängen mit denen der geschlossenen Käfigstruktur von [HAINⁱPr]₄, so liegen sie in derselben Größenordnung ^[121]. Die positive Ladung ist also nicht verantwortlich für kürzere Bindungen als in den Vierringstrukturen. Die drei N-Al-N-Winkel auf der offenen Würfelseite liegen bei etwa 100° , während alle übrigen Winkel im Al-N-Gerüst nahe der 90° liegen. Die *tert.*-Butylgruppen stehen alle vom Würfel weg in C-N-Al-Winkel, die von 120° - 125° variieren.

Al1-N1	1.900(2)	N2-C5	1.514(3)	Al1-N3-Al3	88.50(8)
Al1-N3	1.926(2)	N3-C9	1.513(3)	Al2-N4-Al3	88.59(8)
Al1-N2	1.936(2)	N4-C13	1.506(3)	Al4-N5'	1.864(2)
Al2-N1	1.909(2)	N2-H1	0.82(3)	Al4-N5	1.867(2)
Al2-N4	1.932(2)	N3-H2	0.82(3)	N5-Al4'	1.864(2)
Al2-N2	1.941(2)	N4-H3	0.83(3)	Al4-CI2	2.1460(8)
Al3-N1	1.909(2)	N1-Al1-N3	90.79(8)	Al4-CI3	2.1528(9)
Al3-N4	1.937(2)	N1-Al1-N2	90.53(8)	Al4--Al4'	2.674(1)
Al3-N3	1.939(2)	N3-Al1-N2	100.23(8)	N5-C17	1.465(3)
Al1-CI2A	2.069(2)	N1-Al2-N4	90.49(8)	N5'-Al4-N5	88.45(8)
Al2-CI2B	2.047(5)	N1-Al2-N2	90.13(8)	Al4'-N5-Al4	91.55(8)
Al3-CI2C	2.081(7)	N4-Al2-N2	100.47(8)	N5-Al4-CI2	115.25(7)
Al1-H1C	1.51(1)	N1-Al3-N4	90.34(8)	N5'-Al4-CI2	116.75(7)
Al2-H1B	1.493(9)	N1-Al3-N3	90.14(8)	N5'-Al4-CI3	114.77(7)
Al3-H1A	1.489(9)	N4-Al3-N3	100.75(8)	N5-Al4-CI3	116.72(7)
Al1--Al3	2.6971(9)	Al1-N1-Al2	90.44(8)	CI2-Al4-CI3	104.98(4)
Al1--Al2	2.7037(9)	Al1-N1-Al3	90.14(8)	C17-N5-Al4'	130.4(2)
Al2--Al3	2.7020(9)	Al2-N1-Al3	90.10(8)	C17-N5-Al4	130.7(2)
N1-C1	1.508(3)	Al1-N2-Al2	88.46(8)		

Tabelle 19: Bindungslängen in Å und -winkel in ° von Verbindung **7**

Norcubanartige Molekülstrukturen wurden in der Arbeitsgruppe Veith bereits für die Iminverbindungen von Zinn und Germanium, sowie Silizium und Gallium in einem gemischten Molekül, gefunden ^[150-153]. Als Amin wurde in allen Verbindungen *tert.*-Butylamin verwendet, wobei von den drei dreibindigen Amingruppen eine deprotoniert vorliegt, um elektrische Neutralität zu erreichen. Von Zinn und Germanium konnten auch die komplett protonierten Verbindungen synthetisiert werden, bei welchen die drei Protonen an ein Halogenid als Gegenion koordinieren ^[154]. Genau dieses Strukturelement existiert auch in Verbindung **7**, nur dass bei dieser noch ein zweiter Nor-

cubankäfig an das Halogenid koordiniert. Vergleicht man die Cl--H- und Cl--N-Abstände, so sieht man, dass diese bei Verbindung **7** größer sind als bei der Ge- und Sn-Verbindung. Die Koordination des zweiten Käfigs zieht das Chlorid weiter vom ersten Käfig weg.

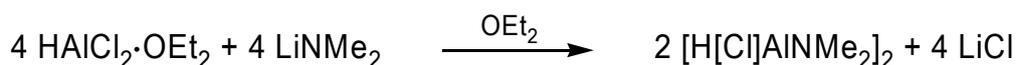
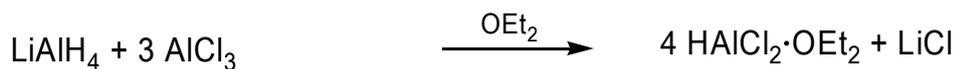
	Ge ₃ (N ^t Bu) ₄ H ₃ Cl	Sn ₃ (N ^t Bu) ₄ H ₃ Cl	Verbindung 7
Cl--H in Å	2.38(1)	2.36(5)	2.62(1)
Cl--N in Å	3.28(2)	3.32(1)	3.39(1)

Tabelle 20: Vergleich der Cl--H- und Cl--N- Abstände

4.8 Darstellung von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNMe}_2]_2$ **8** über Salzeliminierungsreaktion

4.8.1 Syntheseroute

$[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNMe}_2]_2$ wurde in einer zweistufigen Salzeliminierungsreaktion hergestellt.



In der ersten Stufe reagieren LiAlH_4 und AlCl_3 im Verhältnis 1:3 zum Dichloralalan, welches in Lösung vom Diethylether stabilisiert wird. In der zweiten Stufe wird LiNMe_2 im Verhältnis 1:1 zu Aluminium dazu gegeben und Verbindung **8** entsteht. Es bildet sich hier zunächst wieder ein Lewis-Säure-Base-Addukt. Das freie Lithium koordiniert an ein Chlorid und bildet mit diesem das ausfallende LiCl . Das gebildete Aminoalan oligomerisiert zum Ausgleich des Elektronenmangels am Aluminium und bildet ein Dimer. In beiden Stufen ist die Ausfällung von LiCl die treibende Kraft der Reaktion, die eine Gleichgewichtsverschiebung Richtung Produkte bewirkt. Verbindung **8** wurde mit ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR sowie IR und Elementanalyse charakterisiert. Die Verbindung konnte trotz Aufreinigung durch Sublimation im Vakuum bei 100°C nicht in reiner Form erhalten werden. Verbindung **8** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 23 %, bezogen auf die reine Verbindung, erhalten. Aufgrund der Sublimationstemperatur, die ähnlich derer der anderen Verbindungen ist, ist ein Einsatz von Verbindung **8** in der chemischen Gasphasenabscheidung möglich und könnte interessante Ergebnisse liefern. Eine Röntgenstrukturanalyse war aufgrund der schlechten Beschaffenheit der Kristalle leider nicht möglich. Um Informationen über die Zersetzung der Verbindung zu erhalten, wurde eine TG-IR-Analyse durchgeführt.

4.8.2 Charakterisierung mittels NMR-, IR-Spektroskopie und CHN-Analyse

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al -NMR- und IR-spektroskopischen Ergebnisse sowie das Ergebnis der Elementanalyse diskutiert werden

Im ^1H -NMR-Spektrum sind mehrere Signale bei 2.66, 2.27, 2.22, 2.18, 2.15, 2.12 und 2.08 ppm zu sehen. Außerdem gibt es bei 4.02 ppm das breite Signal der hydridischen Wasserstoffatome. Für Verbindung **8** sollten bei Existenz von *cis*- und *trans*-Isomer, die jeweils zwei Signale liefern, insgesamt vier Signale zu sehen sein. Diese sind in den Signalen zwischen 2.08 und 2.27 ppm enthalten. Das einzelne Signal bei 2.65

ppm könnte von der wahrscheinlich als Nebenprodukt entstandenen Dichlorverbindung stammen, die nur ein Signal liefern würde, welches aufgrund der größeren Anzahl an Chlorsubstituenten weiter ins Tieffeld verschoben sein kann.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind bei 40.8, 40.37, 39.93, 39.62, 39.21, und 38.85 ppm mehrere Signale von Methylgruppen am Stickstoff zu sehen. Hier gilt für die Anzahl der Signale das gleiche wie im ^1H -NMR-Spektrum.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum ist bei 128.6 ppm das Signal von Verbindung **8** zu sehen. Außerdem ist bei 117.2 ppm noch ein Signal eines Nebenprodukts zu sehen. Wenn man die Werte mit denen von Verbindung **1** und **2** vergleicht, müsste es sich von der chemischen Verschiebung her beim Nebenprodukt um die Dichlorverbindung handeln.

Im FT-IR-Spektrum liegt die Bande der Al-H-Valenzschwingung bei 1882 cm^{-1} . Sie befindet sich somit im typischen Bereich für diese Art von Verbindungen.

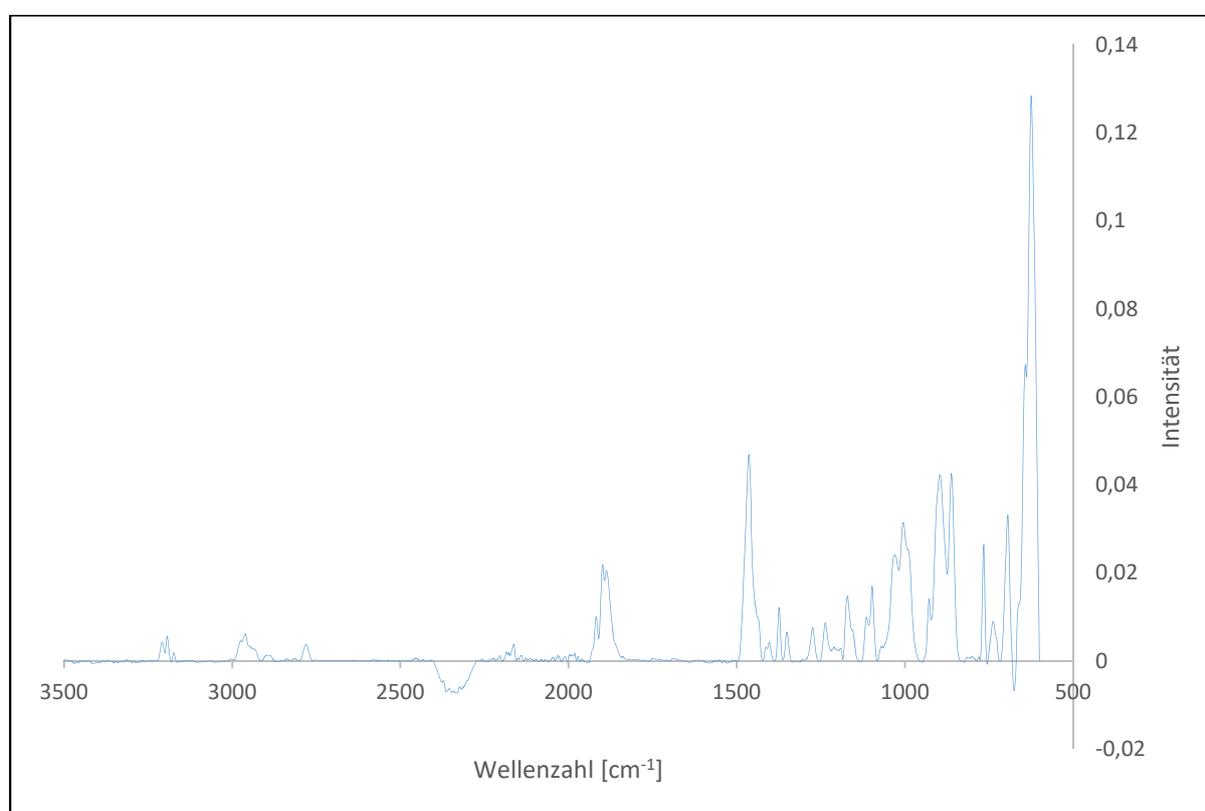


Abb. 38: FT-IR-Spektrum von Verbindung **8**

Die CHN-Analyse brachte folgende Ergebnisse:

	%C	%H	%N
gefunden	22.54	6.59	12.87
berechnet	22.34	6.56	13.03

Tabelle 21: Ergebnisse der CHN-Analyse von **8**

Die gefundenen und berechneten Werte stimmen trotz Vorhandensein eines Nebenproduktes sehr gut überein.

4.8.3 TG-IR-Analyse von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNMe}_2]_2$ **8**

Um Informationen über das Verhalten bei höheren Temperaturen zu erhalten, wurde mit Verbindung **8** eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei von 30 - 600°C mit einer Heizrate von 20 K/min erhöht. Die Reaktionsgase wurden über die gesamte Zeit mit einem IR-Spektrometer untersucht.

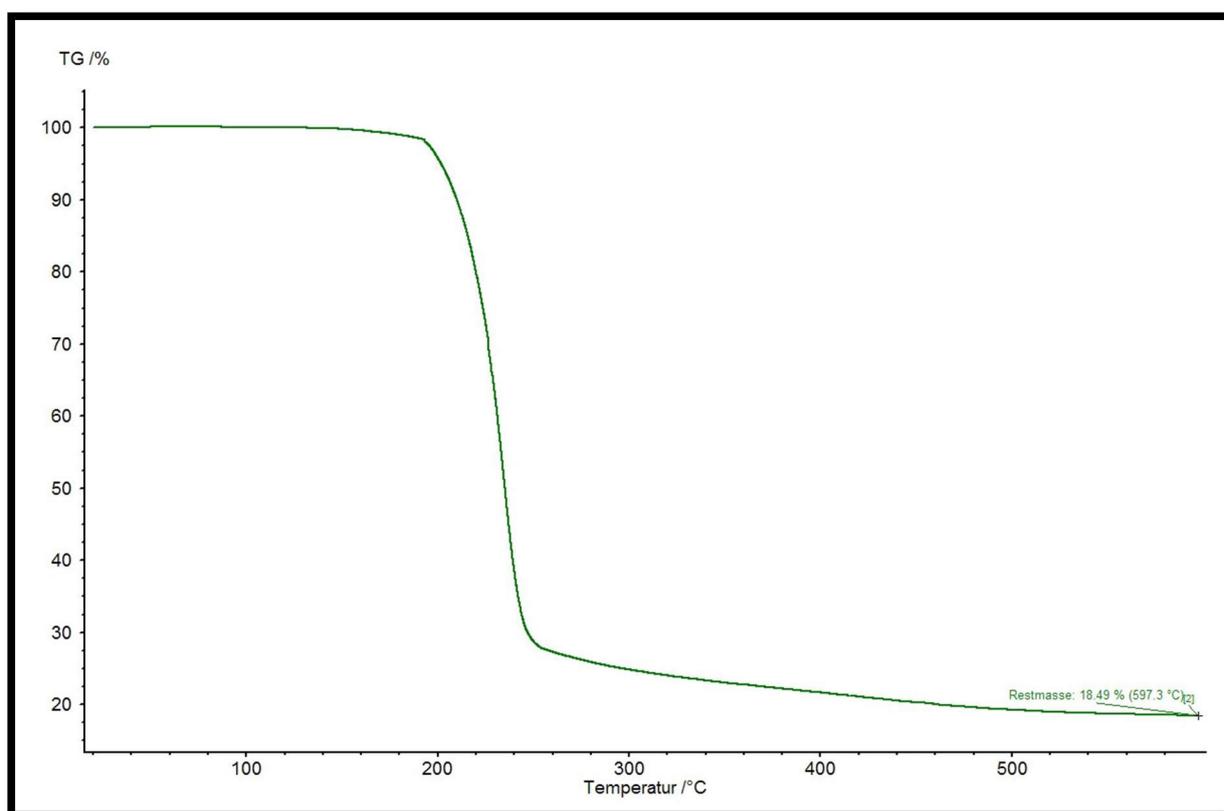


Abb. 39: TG-Kurve von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNMe}_2]_2$ **8**

Die Zersetzung von Verbindung **8** beginnt bei etwa 200°C. Bis 240°C und einer Restmasse von etwa 27% fällt die Zersetzungskurve steil ab. Danach erfolgt nur noch eine langsame Zersetzung bis eine Restmasse von 18.5% übrig bleibt. Bei einer Molmasse von 215 g/mol für Verbindung **8** bleiben 39.8 g/mol übrig. Wie auch bei einigen vorangegangenen Verbindungen schon zu sehen ist, bleibt hier nicht die komplette Menge an Aluminium zurück. Durch Sublimation könnte hier wieder ein Teil der Verbindung

entwichen sein. Zusätzlich wird durch das Vorhandensein eines schwereren Nebenprodukts die Berechnung verfälscht. Im IR-Spektrum bei 312°C sind die Signale von Dimethylamin zu sehen, welches bei der Zersetzung eliminiert wird. Chlor könnte hier in elementarer Form abgespalten werden, sodass Aluminium mit eventueller Verunreinigung als einziger Rest übrig bleibt. Verglichen mit der ähnlichen Verbindung **2** beginnt die Zersetzung von **8** erst etwa 100°C später.

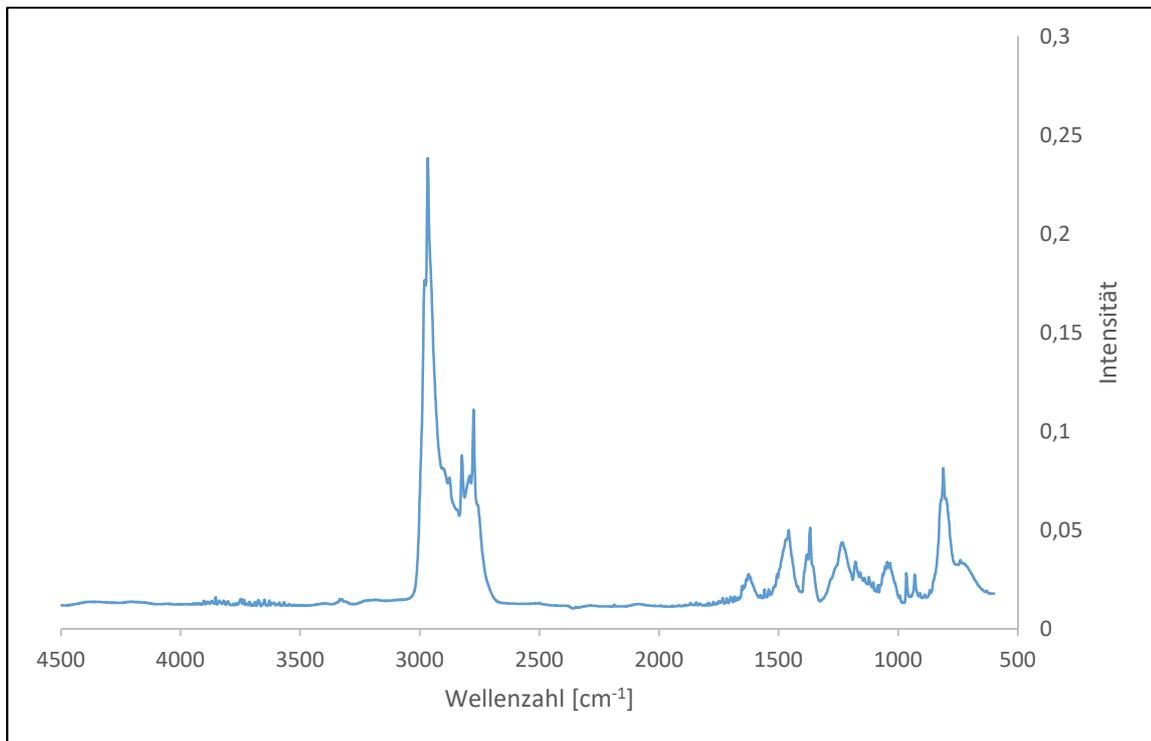
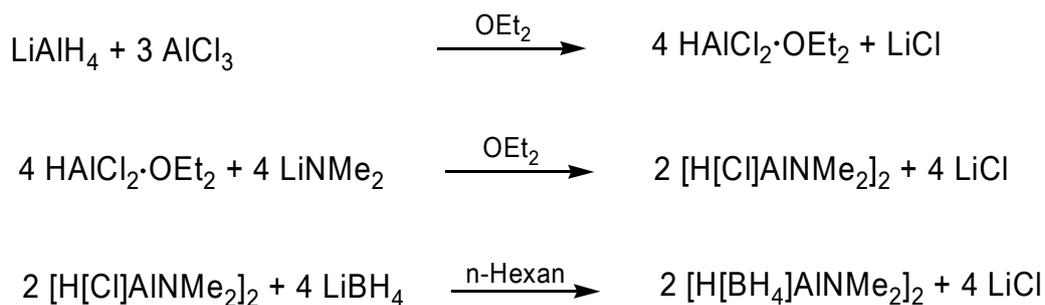


Abb. 40: FT-IR-Spektrum des flüchtigen Anteils bei der Thermolyse von **8** bei 312°C

4.9 Darstellung von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNMe}_2]_2$ **9** über Salzeliminierungsreaktion

4.9.1 Syntheseroute

Verbindung **9** wurde in einer Salzeliminierungsreaktion mit LiBH_4 aus Verbindung **8** erhalten.



Verbindung **8** wurde in n-Hexan gelöst und zu einer Suspension von LiBH_4 in n-Hexan zugegeben. Wie bei allen Reaktionen mit LiBH_4 wird auch hier ein apolares Lösemittel verwendet, um eine Adduktbildung von LiBH_4 zu vermeiden und somit einen möglichst vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Das Ausfallen von LiCl verschiebt das Reaktionsgleichgewicht Richtung Produkte und begünstigt dadurch die Reaktion. Verbindung **9** wurde ohne Aufreinigung in einer Ausbeute von 59.4 % erhalten. Die von *Ruff* beschriebene Reinigung durch Sublimation im Vakuum bei 30°C funktionierte mit der hier erhaltenen Verbindung nicht. Auch bei höheren Temperaturen bis 60°C sublimierte die Verbindung nicht. Es fand jedoch ein Übergang in den flüssigen Aggregatzustand statt. Verbindung **9** wurde mit ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR charakterisiert.

4.9.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Ergebnisse diskutiert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist bei 1.95 ppm das Signal der Methylwasserstoffatome zu sehen. Bei 1.87 ppm gibt es noch ein schwächeres Signal einer weiteren Verbindung mit Methylgruppen. Da die chlorhaltige Vorstufe, Verbindung **8**, auch nicht in reiner Form erhalten wurde, ist es möglich, dass bei der Vorstufe sowohl das Mono- als auch das

Dichlorid vorlagen und als Nebenprodukt zu Verbindung **9** hier das Diboranat entstanden ist. Verbindung **9** liefert nur ein Signal. *Cis*- und *trans*-Isomere sind nicht zu unterscheiden, da der Boranatlignand wohl einen intramolekularen Austausch durchführt. Eine BH₃-Gruppe würde fluktuierend von einem Hydrid zum nebenan liegenden wandern.

Im ¹³C-NMR-Spektrum ist bei 40.63 ppm das Signal der Methylgruppen zu sehen. Bei 41 ppm gibt es noch ein schwächeres Signal eines weiteren Produkts, welches wiederum das Diboranat sein könnte.

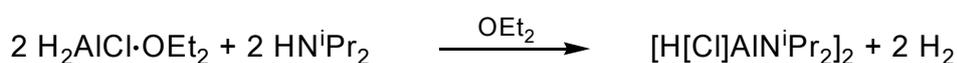
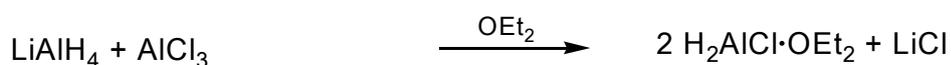
Im ²⁷Al-NMR-Spektrum sind zwei scharfe Signale bei 114.25 und 92.72 ppm zu sehen. Das größere Signal bei 114.25 ppm stammt von Verbindung **9**, das Signal bei 92,72 ppm könnte vom Diboranat resultieren. Die zu Verbindung **9** ähnliche Verbindung **4** hat im ²⁷Al-NMR eine chemische Verschiebung in unmittelbarer Nähe. Verbindung **3**, die dem Diboranat ähnlich ist, hat eine chemische Verschiebung von 93 ppm, was genau im Bereich des hier vorliegenden Nebenprodukts liegt.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum sind drei Quintupletts bei -38.84, -39.11 und -36.74 ppm zu sehen. Das größere Signal bei -38.84 ppm sollte von Verbindung **9** stammen, das Signal bei -39.11 ppm vom Nebenprodukt. Das dritte Quintuplett bei -36.74 ppm müsste von nicht umgesetzttem Boranat kommen.

4.10 Darstellung von [H(Cl)AlNiPr₂]₂ **10** über Eliminierungsreaktionen

4.10.1 Syntheseroute

Verbindung **10** wurde in einer zweistufigen Reaktion hergestellt.



In der ersten Stufe reagieren Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumtrichlorid im Verhältnis 1:1 zum Monochloralalan, welches in Lösung durch Diethylether stabilisiert wird. In dieser Salzeliminierungsreaktion ist die Ausfällung des LiCl die treibende Kraft und verschiebt das Reaktionsgleichgewicht in Richtung Produkte. In der zweiten Stufe wird Diisopropylamin im Verhältnis 1:1 zu Aluminium zugegeben. Es bildet sich zunächst das Lewis-Säure-Base-Addukt. Von diesem wird durch Kombination eines protischen

und eines hydridischen Wasserstoffs ein Wasserstoffmolekül abgespalten und Verbindung **10** entsteht in voraussichtlich dimerer Form nach Oligomerisierung zum Ausgleich des Elektronenmangels am Aluminium. Verbindung **10** wird in einem Gemisch als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 86.8 % bezogen auf die Masse von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNiPr}_2]_2$ erhalten. Mögliche Nebenprodukte sind die Dichlorverbindung und auch das reine Hydrid. Die Aufreinigung durch Sublimation war nicht möglich, da die Verbindung im Vakuum nicht in den gasförmigen Zustand übergeht, sondern bei etwa 125°C flüssig wird.

Die Verbindung wurde mit ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR charakterisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse war aufgrund der schlechten Beschaffenheit der Kristalle nicht möglich.

4.10.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-spektroskopischen Ergebnisse diskutiert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwischen 1.2 und 1.3 ppm mindestens vier Dubletts von Methylen- und Methylgruppen des Isopropylrests zu erkennen. Zwischen 3 und 3.6 ppm sind mindestens fünf Septetts von CH-Gruppen zu sehen. Es könnte hier ein Produktgemisch von $[\text{H}_2\text{AlNiPr}_2]_2$, $[\text{Cl}_2\text{AlNiPr}_2]_2$ und Verbindung **10** vorliegen, wobei bei Verbindung **10** auch noch *cis*- und *trans*-Isomere existieren könnten. Dies würde das Erscheinen der vielen Signale erklären.

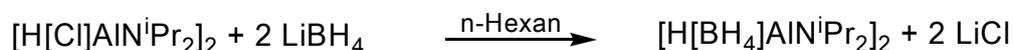
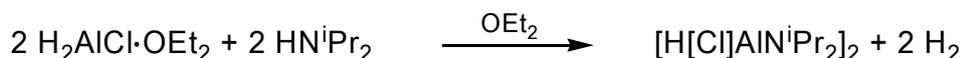
Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind auch mehrere Signale zu sehen. Diese liegen zwischen 51 und 46 ppm, was auf die CH-Gruppe hindeutet, und zwischen 24 und 25 ppm, welche den CH_3 -Gruppen zuzuordnen sind.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum gibt es Signale bei 104, 125, 128 und 142 ppm. Verglichen mit den bisher betrachteten ^{27}Al -NMR-Spektren könnten das Signal bei 142 ppm der Verbindung $[\text{H}_2\text{AlNiPr}_2]_2$, die beiden unmittelbar nebeneinander liegenden Signale bei 125 und 128 ppm Verbindung **10** in einer *cis*- und *trans*-Form und das Signal bei 104 ppm $[\text{Cl}_2\text{AlNiPr}_2]_2$ zugeordnet werden.

4.11 Darstellung von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNiPr}_2]_2$ **11** über zwei Routen

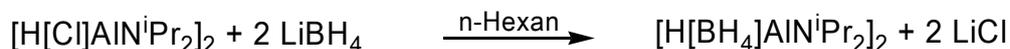
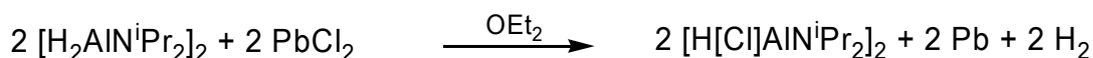
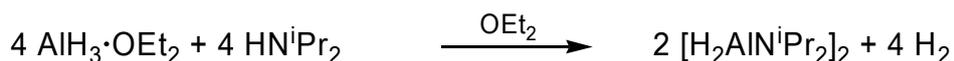
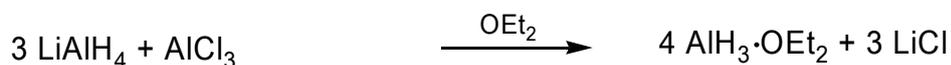
4.11.1 Syntheseroute

Nach der zweistufigen Synthese von Verbindung **10** kann Verbindung **11** daraus in einer einstufigen Salzeliminierungsreaktion hergestellt werden.



Verbindung **10** wird in n-Hexan gelöst und mit Lithiumborhydrid umgesetzt. Das Reaktionsgleichgewicht wird durch die Bildung des ausfallenden LiCl auf die Seite der Produkte verschoben, was den Reaktionsablauf begünstigt.

Alternativ wurde Verbindung **11** noch auf einem anderen Weg hergestellt.



Lithiumaluminiumhydrid und Aluminiumtrichlorid werden zunächst zum Alan umgesetzt, welches dann mit Diisopropylamin unter Wasserstoffeliminierung zum Diisopropylaminoalan reagiert. In einer anschließenden Redoxreaktion mit Bleichlorid wird einer der beiden Hydridsubstituenten am Aluminium durch Chlorid ersetzt. Die dadurch erhaltene Verbindung **10** wird wie vorher beschrieben mit Lithiumborhydrid umgesetzt. Ohne Aufreinigung wurde Verbindung **11** als farbloser Feststoff in einem Gemisch erhalten. Eine Sublimation war nicht möglich, da kein Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand erfolgte. Im Vakuum verflüssigte sich das Gemisch bei etwa 75°C.

Verbindung **11** wurde mit ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR charakterisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse war auch hier aufgrund der schlechten Beschaffenheit der Kristalle nicht möglich.

4.11.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Im Folgenden sollen die ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Ergebnisse diskutiert werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwischen 1.2 und 1.4 ppm Dubletts der beiden CH_3 -Gruppen zu sehen, welche aber von dem Signal des n-Hexans überdeckt werden und somit keine korrekte Anzahl der Signale bestimmt werden kann. Zwischen 3 und 3.6 ppm sind mindestens vier Septetts von CH-Gruppen zu erkennen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind fünf Signale zwischen 21 und 24 ppm für die CH_3 -Gruppen zu erkennen und zwischen 47 und 51 ppm fünf Signale für die CH-Gruppen.

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum gibt es mehrere Signale bei 81, 91, 115 und 132 ppm. Im Produktgemisch liegen somit vier verschiedene Aluminiumverbindungen vor.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind zwischen -32 und -40 ppm mehrere Signale zu sehen. Wieviele Quintupletts im gekoppelten Spektrum genau vorliegen, ist nicht zu erkennen. Wenn man alle spektroskopischen Daten betrachtet und mit den Werten von den Verbindungen **1-10** vergleicht, kann man sagen, dass Verbindung **11** entstanden ist, jedoch auch mehrere Nebenprodukte vorhanden sind.

5 Theoretischer Hintergrund (Teil 2: Chemical Vapor Deposition)

Unter Chemical Vapor Deposition (CVD) oder Chemische Gasphasenabscheidung versteht man einen Prozess, bei dem ein oder mehrere flüchtige Moleküle einer chemischen Zersetzungsreaktion unter Bildung einer Schicht ausgesetzt werden ^[155-157]. Sie ermöglicht das Abscheiden von anorganischen Materialien auf verschiedenen Substraten in ultradünnen Dimensionen. Das Vorläufermolekül, der Precursor, kann dabei in unterschiedlichen Varianten in die Gasphase gebracht werden:

- thermisch durch Wärme
- photolytisch durch Laserbestrahlung: Laser Enhanced CVD (LECVD) bzw. Photo-CVD
- durch Plasmaeinwirkung: Plasma Enhanced CVD (PECVD)

Wenn die schichtbildenden Elemente von nur einem Molekül stammen, spricht man von einem Single Source Precursor (SSP). Die Stöchiometrie der Elemente ist im SSP schon so eingestellt, dass sie der späteren Schicht entspricht ^[157]. Die meist organischen Reste des SSP fallen als gasförmige Abgangsgruppen an und werden aus dem Reaktionsraum abgesaugt. Die Benutzung eines SSP hat auch den Vorteil, dass am erhitzten Substrat nur die schichtbildende Reaktion stattfindet. Bei mehreren Komponenten kann es schon zu Reaktionen im Gasraum kommen, was zu Pulverabscheidung und damit zu schlechteren Schichteigenschaften führen kann. Der genaue Ablauf der Oberflächenreaktion ist in Abb. 41 skizziert.

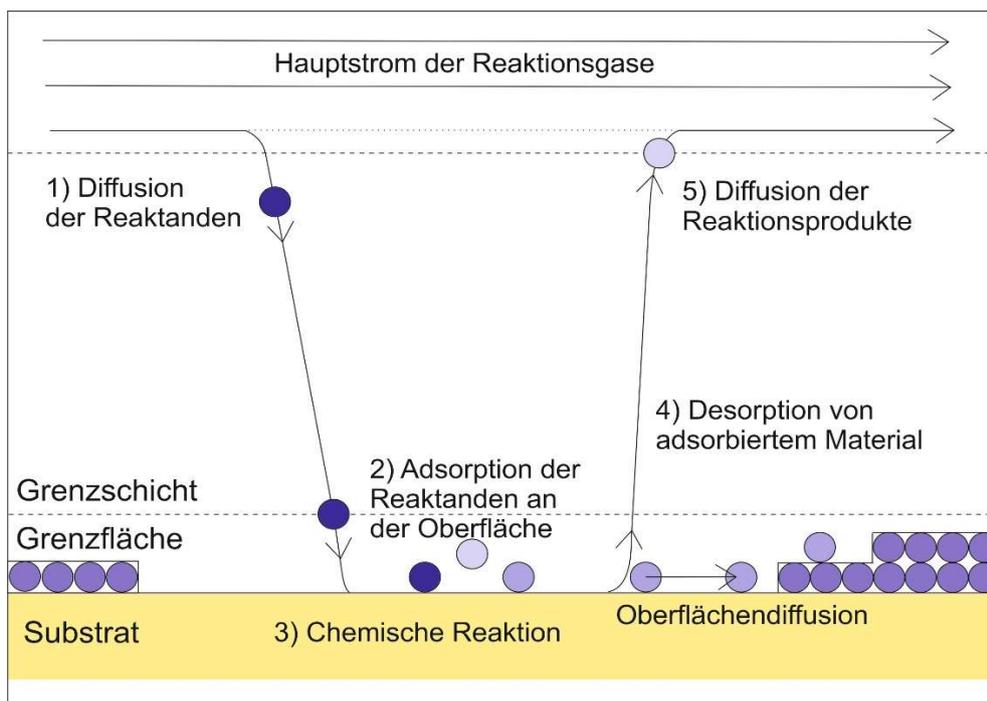


Abb. 41: Ablauf der Oberflächenreaktion beim CVD-Prozess ^[157]

Neben den verschiedenen Möglichkeiten, den Precursor in die Gasphase zu bringen, gibt es noch weitere Varianten der CVD.

APCVD (atmospheric pressure CVD)

Im Unterschied zu den meisten CVD-Verfahren wird hier statt im Vakuum bei Atmosphärendruck gearbeitet ^[156].

HFCVD (hot filament CVD)

Hier sind im Reaktionsraum Drähte gespannt, die üblicherweise aus Wolfram, Tantal oder Rhenium bestehen. Durch Anlegen einer Spannung werden diese zum Glühen gebracht und somit Temperaturen von bis zu 2600°C erreicht. Die verwendeten Gase werden durch die hohen Temperaturen zu Radikalen gespalten und die gebildeten Species sorgen für den Schichtaufbau. Mit dieser Variante werden zum Beispiel synthetische polykristalline Diamantschichten hergestellt ^[156].

(R)PECVD ((remote) plasma enhanced CVD)

Bei der plasmaunterstützten CVD wird oberhalb des Substrats ein Plasma gezündet, was entweder induktiv oder kapazitiv geschehen kann. Die Temperaturbelastung ist somit reduziert, da hier nur Temperaturen zwischen 200 und 500°C entstehen. Da bei diesen Temperaturen keine Pyrolysereaktionen stattfinden, werden Precursoren durch das Plasma angeregt und zersetzt. Ein Nachteil ist, dass durch die Strahlung des Plasmas das Substrat geschädigt werden kann. Für solche Fälle kann man sich der RPECVD bedienen, bei der das Plasma räumlich vom Substrat getrennt ist. Ionenbeschuss und Strahlung werden dadurch reduziert ^[159].

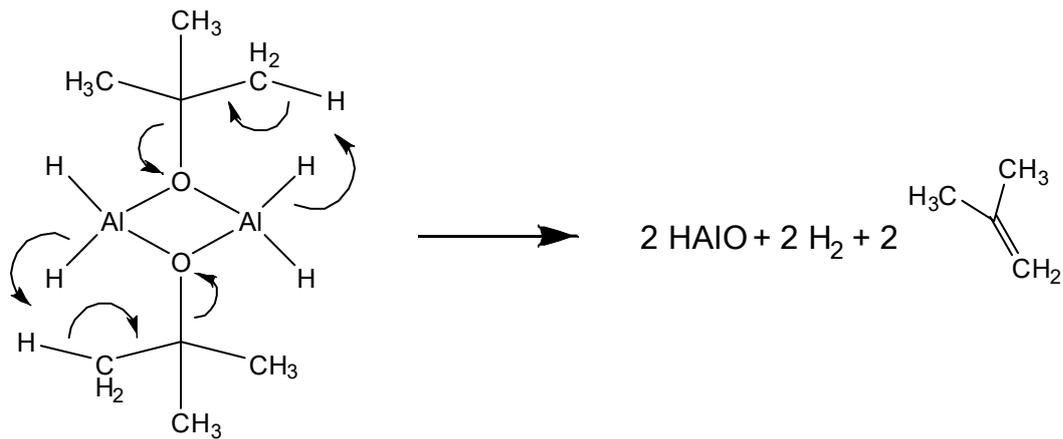
LPCVD (low pressure CVD)

Die Niederdruck-CVD ist ein Verfahren zur Abscheidung von Siliziumoxid, Siliziumnitrid und poly-Silizium, sowie Metallen. Der Prozess findet in Röhrenöfen statt und wird somit thermisch aktiviert ^[156].

MOCVD (metal organic CVD)

Bei der MOCVD werden metallorganische Ausgangsverbindungen benutzt ^[155-157]. Eine Variante davon ist die metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE), bei der epitaktische Schichten gebildet werden ^[160]. Aufgrund der starken Ähnlichkeit werden die Begriffe oft synonym benutzt. Vor allem in der Halbleitertechnik spielen MOCVD und MOVPE eine große Rolle.

Die Zersetzung des Precursors kann auf verschiedene Arten erfolgen. Durch eine intramolekulare Kaskade von Reaktionsschritten können flüchtige Fragmente vom Molekül abgespalten werden, sodass nur noch die schichtbildenden Elemente übrig bleiben. Ein einfaches Beispiel für einen solchen Mechanismus ist die Zersetzung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ ^[35,161], wie er in Gl. 11 dargestellt wird.



Gl. 11: Zersetzungsreaktion des Precursors $[H_2AlO'Bu]_2$

Eine andere Möglichkeit der Zersetzung wäre die Reaktion über Radikale, wie es bei der Diamantherstellung in der HFCVD der Fall ist ^[162].

Grenzen des Verfahrens sind, dass es nicht für jede gewünschte Schicht einen geeigneten, flüchtigen Precursor gibt. Und auch die für die Oberflächenreaktion notwendigen hohen Temperaturen können zu Problemen mit dem Substrat führen. Dieses kann durch Verzug beschädigt werden, oder die Temperatur liegt oberhalb der Erweichungstemperatur des Substrats, sodass das Verfahren erst gar nicht angewandt werden kann. Außerdem können bei hohen Temperaturen Diffusionsprozesse Einfluss auf das Werkstück nehmen ^[156].

In Abbildung 42 ist eine typische CVD-Apparatur, wie sie auch im Arbeitskreis Veith benutzt wurde, schematisch dargestellt.

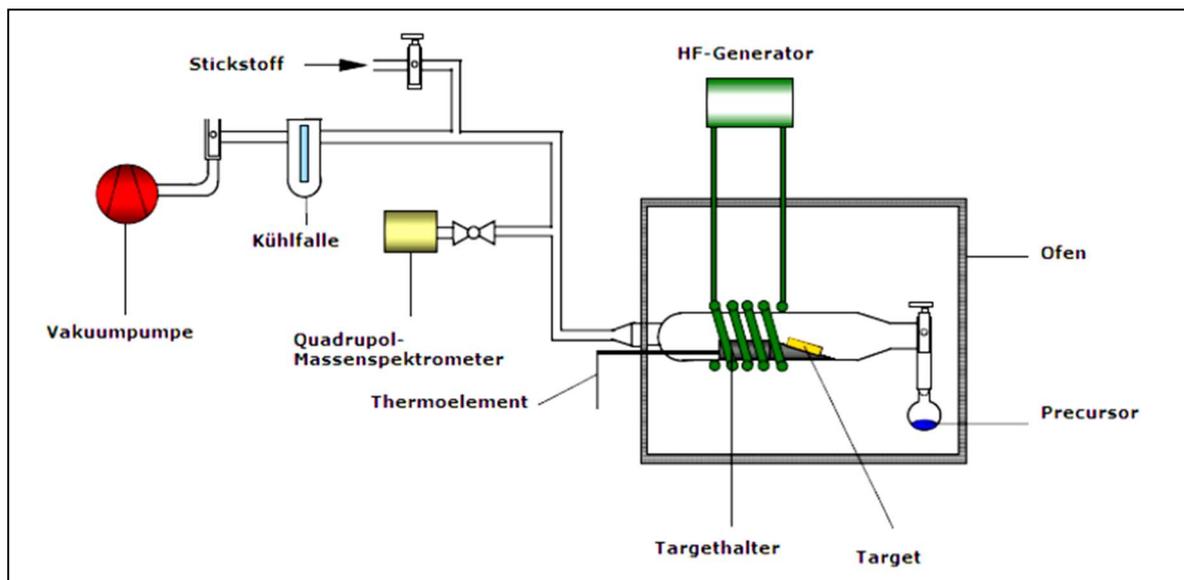


Abb. 42: Aufbau einer CVD-Apparatur

In der aus Glas bestehenden CVD-Kammer befindet sich der Substrathalter aus Graphit, der mit einem Thermoelement verbunden ist. Der Substrathalter, und somit auch das darauf befindliche Substrat, werden induktiv auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Precursor wird am Ende der Apparatur angehängt und ist über ein Ventil vom Reaktionsraum getrennt. Der Precursor wird mit einem Ofen auch auf die benötigte Temperatur erhitzt. Mit der Vakuumpumpe wird die gesamte Apparatur evakuiert. Eine vor der Pumpe befindliche Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff fängt die Zersetzungsprodukte auf und schützt die Pumpe. Die Zersetzungsprodukte können auch über eine Abzweigung zu einem Massenspektrometer geleitet und analysiert werden. Dies hilft, um Informationen über den Zersetzungsmechanismus zu erhalten. Über ein weiteres Ventil gibt es noch einen Inertgaszugang, der zum Spülen der Apparatur und zum Anhängen des Precursors unter Gegenstrom nötig ist.

6 Ergebnisse und Diskussion (Teil 2: CVD)

6.1 CVD mit Verbindungen **1-4**

6.1.1 CVD-Apparatur

Für die Experimente mit den Verbindungen **1 - 4** wurde eine Apparatur verwendet, die der in 5. beschriebenen sehr ähnlich ist. Die gesamte Apparatur, von der Vakuumpumpe bis zum Anschlussstück des Precursors, bestand aus Glas. Dies beinhaltet die CVD-Kammer, sämtliche Rohrleitungen mit T-Stücken für Anschlüsse, Ventile und Kühlfalle. Als Vakuumpumpe diente eine Öl-Drehschieberpumpe Modell RZ-5 der Firma Vacuubrand. Als Inertgas zum Spülen der Apparatur wurde Stickstoff benutzt, der über zwei Säulen Phosphorpentoxid und eine Säule mit grobkörnigem, wasserfreiem Calciumchlorid vor dem Einlassventil getrocknet wurde. Die CVD-Kammer und der darin befindliche Substrathalter aus Graphit befanden sich in horizontaler Lage. Der Substrathalter war auf der Substratseite in einem Winkel von 45° abgeschrägt, sodass die Substrate nicht von ihren Plätzen fallen konnten und das Precursorgas auch in einem Winkel von 45° auf die Oberfläche traf.

6.1.2 Ergebnisse

Mit den Verbindungen **1 - 4** wurden CVD-Experimente unter den Bedingungen, die Tabelle 22 zu entnehmen sind, durchgeführt.

Precursor	1	2	3	4
Substrat	Glas	Glas	Glas	Glas
Precursortemperatur	100°C	100°C	140°C	90°C
Substrattemperatur	450°C	500°C	500°C	500°C
Druck	$4 \cdot 10^{-2}$ mbar			
Reaktionszeit	120 s	60 s	120 s	120 s

Tabelle 22: Bedingungen der CVD-Experimente mit Verb. **1 - 4**

Bei den Verbindungen **1,3** und **4** gab es unter den gewählten Bedingungen keine Reaktion. Auch eine höhere Substrattemperatur bis 600°C führte zu keinem Ergebnis. Bei Verbindung **2** gab es eine Reaktion und es entstand eine dünne metallisch glänzende Schicht.

Charakterisierung der CVD-Schicht

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde die Oberfläche der Schicht untersucht und mit einer EDX Analyse die Zusammensetzung der Schicht analysiert. Die genaue Zusammensetzung der Schicht wurde dazu noch mit Röntgenbeugung untersucht.

Oberflächenanalyse

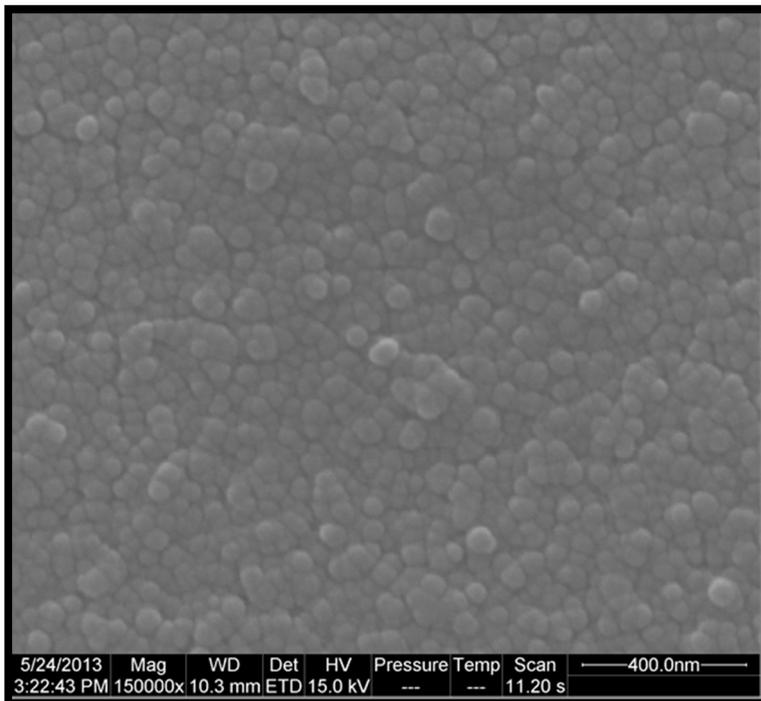


Abb. 43: REM-Aufnahme der CVD-Schicht bei 150000-facher Vergrößerung

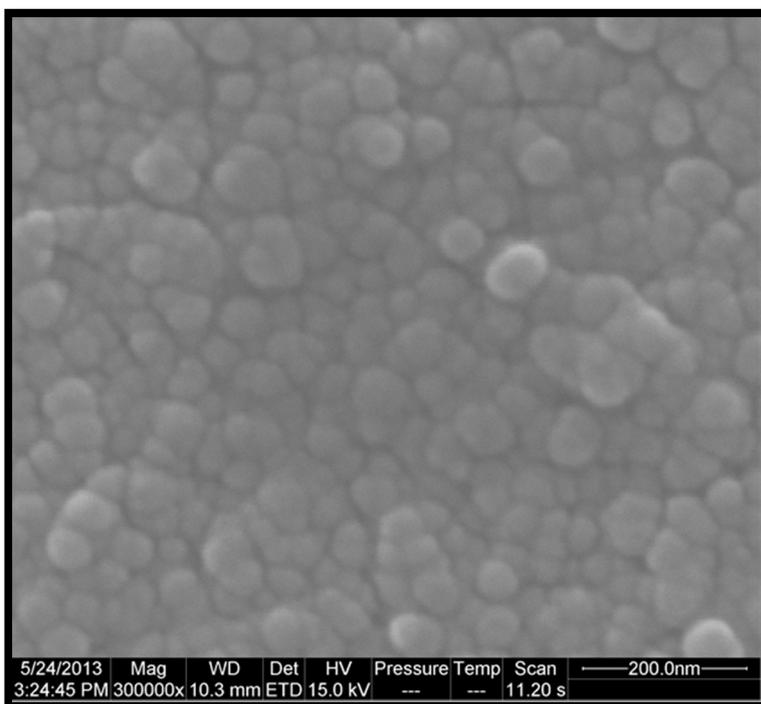


Abb. 44: REM-Aufnahme der CVD-Schicht bei 300000-facher Vergrößerung

Auf den REM-Bildern ist zu sehen, dass die Schicht aus sphärischen Partikeln besteht. Die Partikelgröße liegt zwischen 25 und 65 nm.

Schichtzusammensetzung

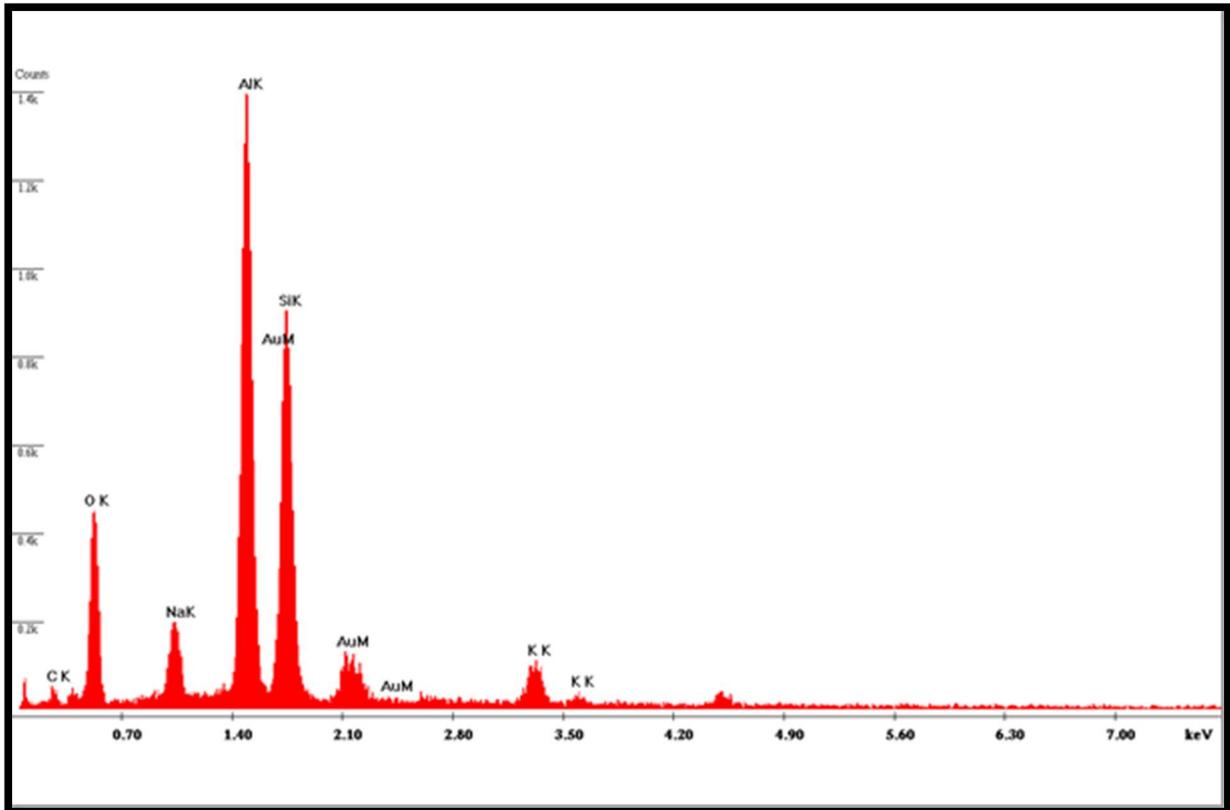


Abb. 45: EDX-Spektrum der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **2** auf Glas

Im EDX-Spektrum gibt es Signale von Aluminium, Silizium, Sauerstoff, Gold, Natrium und Kalium. Gold stammt von der Probenvorbereitung, der PVD-Beschichtung. Alle weiteren Signale, bis auf Aluminium, stammen vom Glassubstrat. Ob es sich um reines Aluminium handelt oder auch ein Oxidanteil vorhanden ist, wurde durch Röntgenbeugung mit Cu-K α -Strahlung bestimmt.

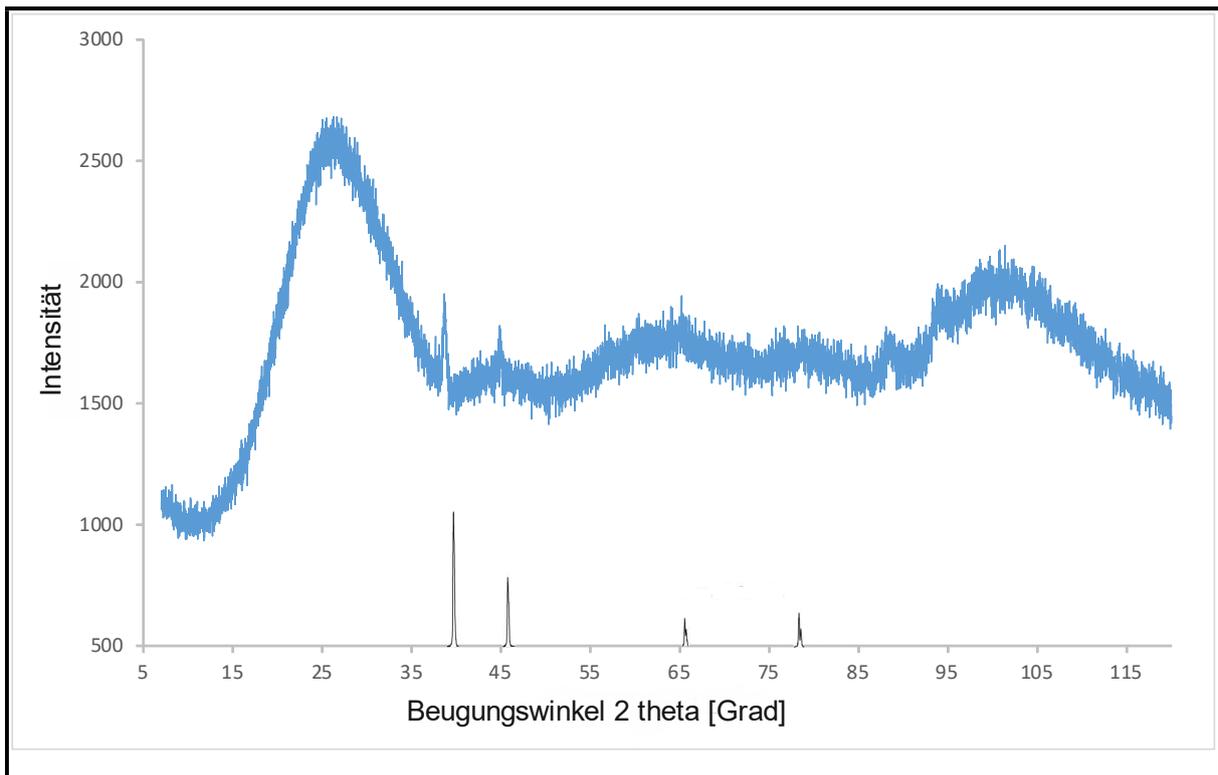


Abb. 46: Röntgendiffraktogramm der CVD-Schicht aus der Zersetzung von Precursor **2** auf Glas und Reflexlagen von Aluminium als Referenz

Aufgrund der sehr geringen Schichtdicke sind die Reflexe im Diffraktogramm kaum vom Untergrund zu unterscheiden. Die Schicht konnte aber als elementares Aluminium identifiziert werden. Der Gitterparameter weicht mit $4.037(1) \text{ \AA}$ vom Literaturwert (4.047 \AA) etwas nach unten ab. Der große breite Reflex stammt vom Glassubstrat. Die Ergebnisse decken sich mit denen der TG-IR-Analyse, wonach Aluminium als Rest bei der Zersetzung übrig bleibt.

6.2 CVD mit Verbindungen **5**, **7** und **8**

6.2.1 CVD-Apparatur

Für die CVD-Experimente mit den Verbindungen **5**, **7** und **8** wurde eine Apparatur verwendet, die außer der CVD-Kammer aus Glas komplett neu aufgebaut wurde. Um ein besseres Vakuum zu erhalten, wurden zwei Pumpen benutzt: eine Drehschieberpumpe, um ein Vorvakuum zu ziehen und eine Diffusionspumpe, die es ermöglichte, direkt an der Pumpe ein Vakuum von 10^{-6} mbar zu erzeugen. Jedoch konnte dieser Druck nicht in der gesamten Apparatur erhalten werden. Alle Rohr- oder Schlauchverbindungen, die hier im Gegensatz zu der in 6.1 verwendeten Apparatur in der Anzahl

weniger waren, sorgten für ein schlechteres Vakuum. Im Gegensatz zur Apparatur in 6.1 wurden hier auch hauptsächlich flexible Metallrohrleitungen verwendet. Ein weiterer Unterschied bestand in der Verwendung des Inertgases, welches aus Argon bestand. Um auch Informationen über den Zersetzungsmechanismus des Precursors zu erhalten, wurde diese Apparatur mit einem Massenspektrometer gekoppelt. Jedoch gab es zu Zeiten der Durchführung der Experimente Druckprobleme, so dass der Massenspektrometer nicht verwendet werden konnte.

6.2.2 Ergebnisse

Mit den Verbindungen **5**, **7** und **8** wurden CVD-Experimente unter den Bedingungen, die Tabelle 22 zu entnehmen sind, durchgeführt.

Precursor	5	7	8
Substrat	Stahl, Glas	Stahl, Glas	Stahl, Glas
Precursortemperatur	100°C	100°C	85°C
Substrattemperatur	600°C	600°C	600°C
Druck	$1.4 \cdot 10^{-1}$ - $5.7 \cdot 10^{-1}$ mbar	$1.6 \cdot 10^{-1}$ - $5.4 \cdot 10^{-1}$ mbar	$3 \cdot 10^{-1}$ - $6 \cdot 10^{-1}$ mbar
Reaktionszeit	10 min	12 min	10 min

Tabelle 23: Bedingungen der CVD-Experimente mit Verb. **5**, **7** und **8**

Bei allen drei Precursoren gab es auf dem Stahlsubstrat eine Schichtbildung. Bei Precursor **5** gab es auch auf dem Glassubstrat eine dünne Schicht. Bei den Precursoren **7** und **8** waren auf dem Glassubstrat mit dem Auge keine Schichten zu erkennen. Im Gegensatz zu der Schicht in 6.1 waren die hier entstandenen Schichten nicht so glatt und metallisch spiegelnd. Das sich abscheidende Material war golden schimmernd, etwas metallisch wirkend und blätterte von der Substratoberfläche teilweise ab.

Charakterisierung der Schichten

Im REM wurden die Oberflächen der Schichten untersucht und mit EDX und XPS die Zusammensetzung der Schichten analysiert.

Oberflächenanalyse

Precursor **5** Stahlsubstrat

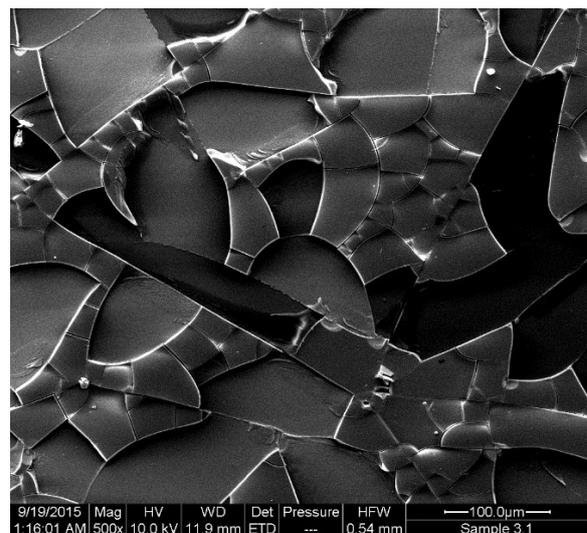
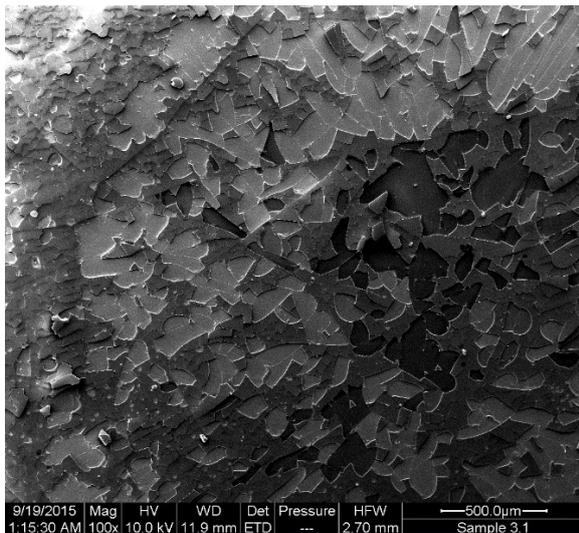


Abb. 47, 48: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **5** auf Stahl

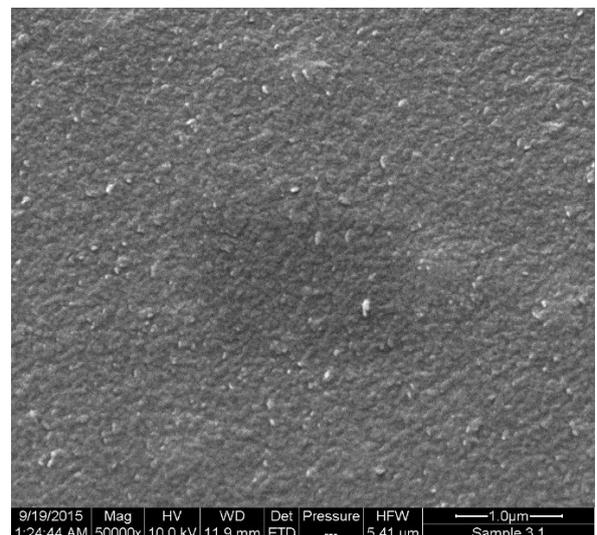
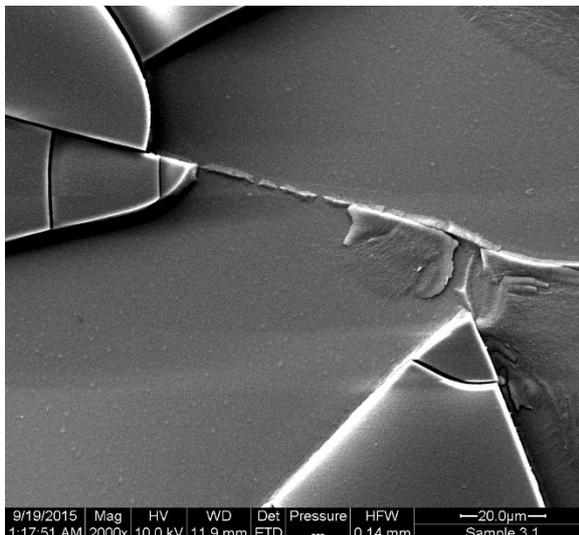


Abb. 49, 50: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **5** auf Stahl

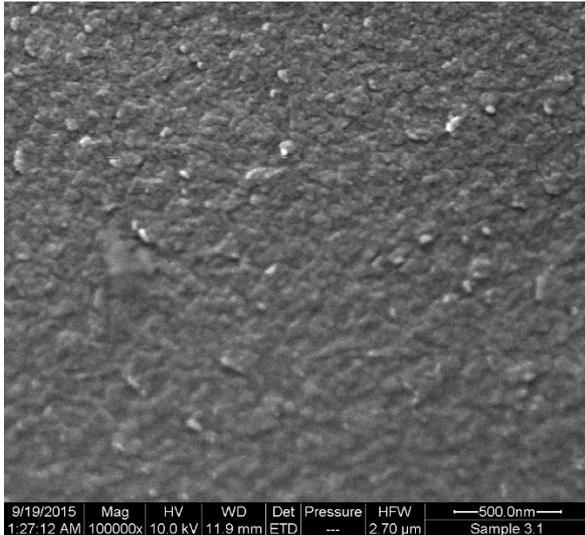


Abb. 51: REM-Aufnahme der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **5** auf Stahl

Bei geringer Vergrößerung sind Risse und brüchige Stellen in der Schicht zu erkennen. Einzelne sphärische Partikel wie in 6.1.2 sind hier nicht zu sehen. Die Auflösung erlaubt es hier nicht, eine genaue Aussage über das Aussehen von einzelnen Partikeln zu treffen bzw. die Oberflächenstruktur ist hier nicht genau zu erkennen. Es scheint aber so, als wäre die Schicht amorph.

Precursor **5** Glassubstrat

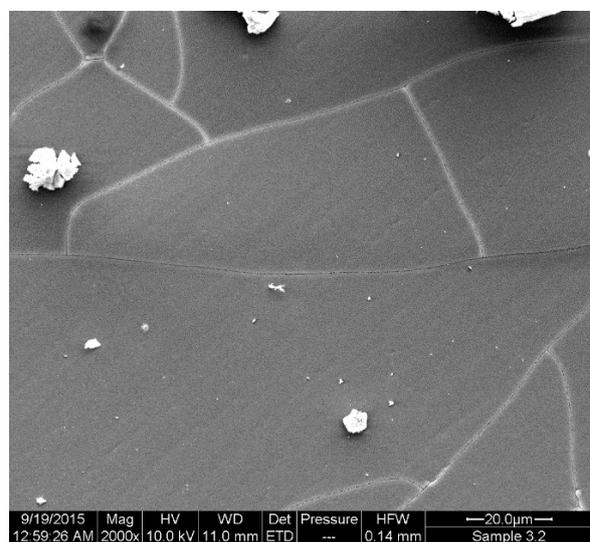
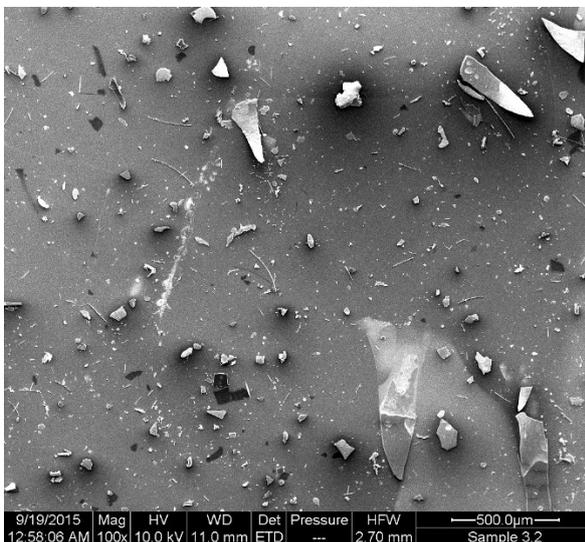


Abb. 52, 53: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **5** auf Glas

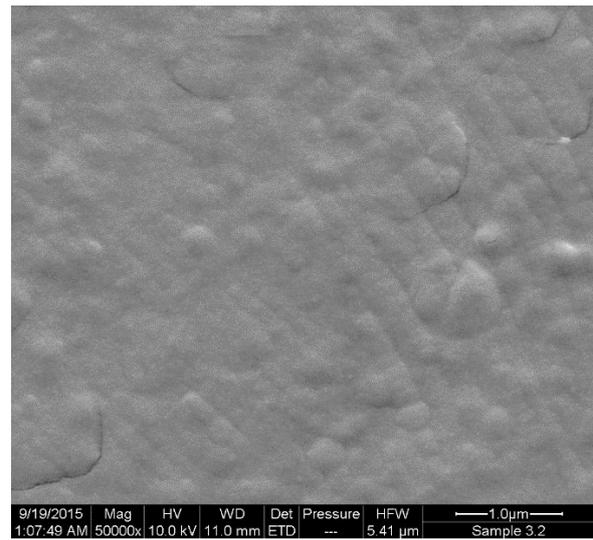
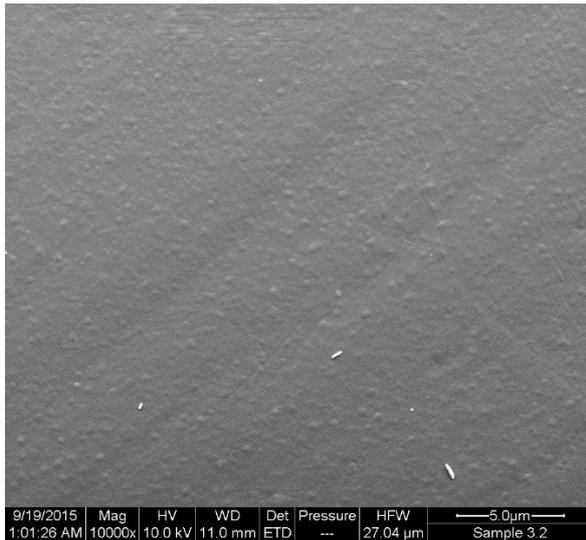


Abb. 54, 55: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **5** auf Glas

Die Schicht, die sich aus Precursor **5** auf dem Glassubstrat abgeschieden hat, unterscheidet sich etwas von der auf Stahl. Bei geringer Vergrößerung sind wieder Risse und abblätternde Teile zu erkennen. Bei hoher Vergrößerung sind Agglomerate und Wölbungen zu erkennen. Da auch hier die Auflösung nicht gut ist, ist nicht zu erkennen, ob bei den Agglomeraten ein fraktaler Aufbau existiert.

Precursor **7**

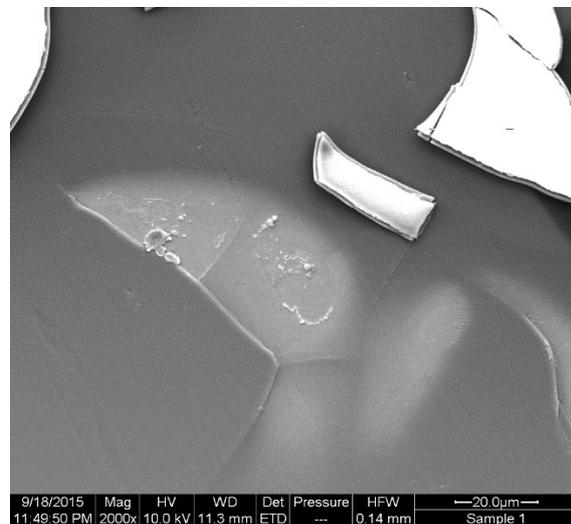
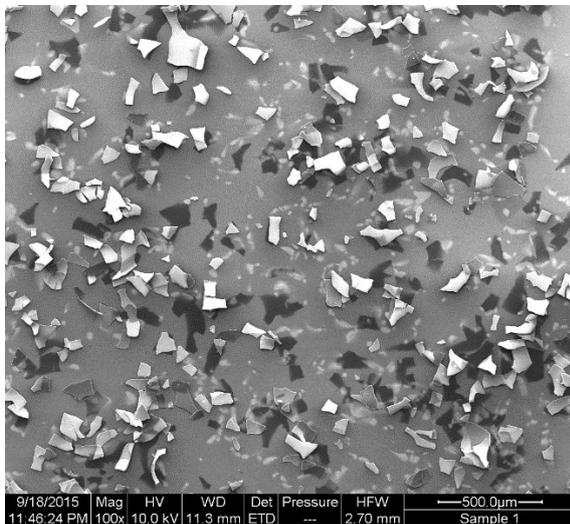


Abb. 56, 57: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **7** auf Stahl

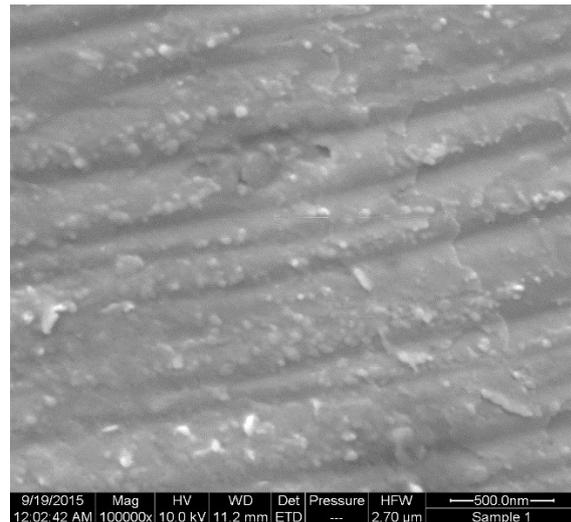
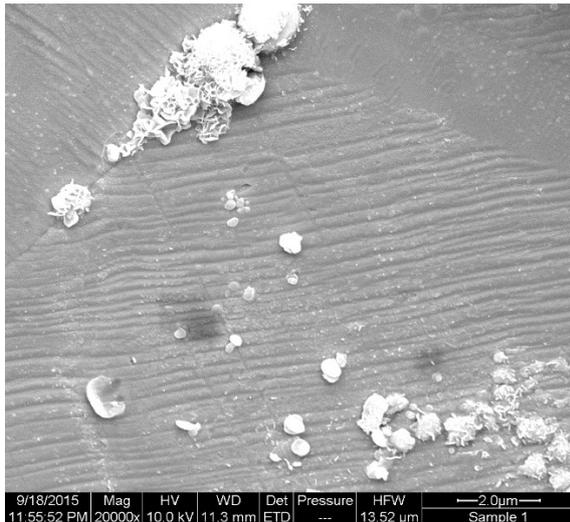


Abb. 58, 59: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **7** auf Stahl

Auch hier sind bei geringer Vergrößerung wieder abblätternde Schichtteile und Risse zu erkennen. Bei starker Vergrößerung sind Rillen und einige sphärische Partikel zu sehen, die eine seltsame Oberflächenstruktur haben. Bei der rillenförmigen Oberfläche scheint es so, als würde diese aus agglomerierten einzelnen Partikeln bestehen. Aufgrund der schlechten Auflösung kann man aber keine genaue Aussage darüber treffen.

Precursor **8**

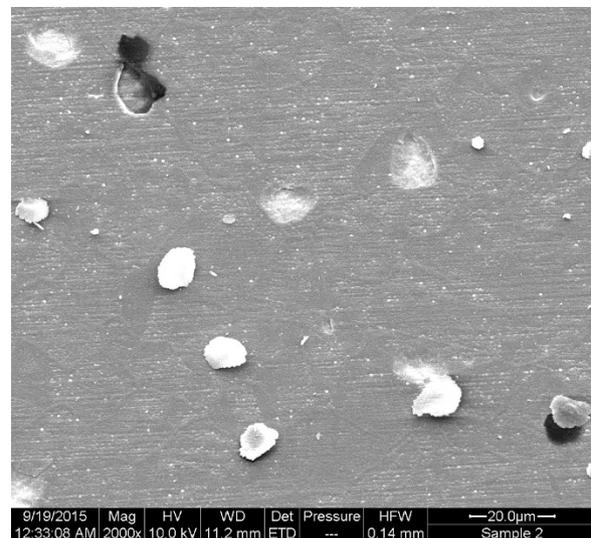
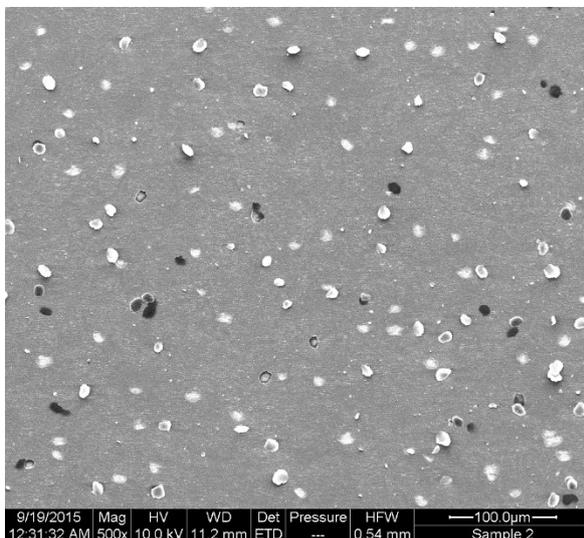


Abb. 60, 61: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht von **8** auf Stahl

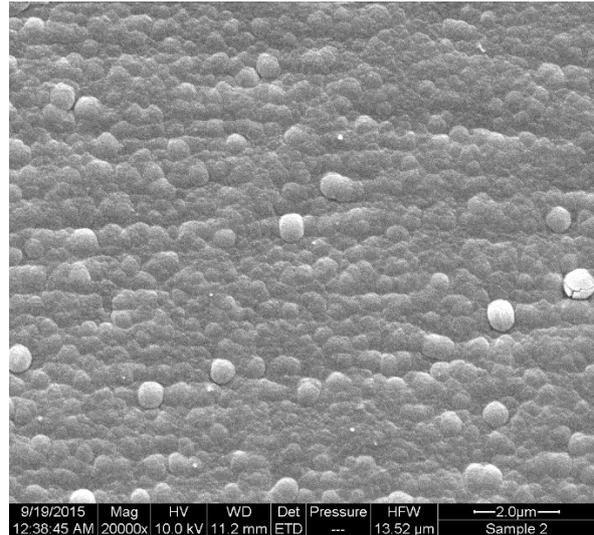
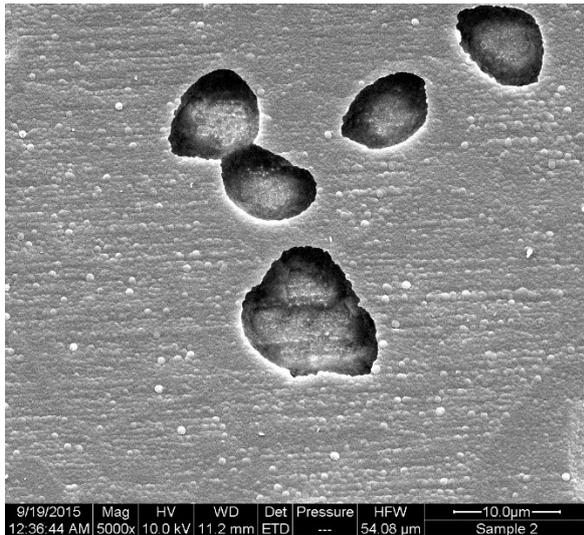


Abb. 62, 63: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **8** auf Stahl

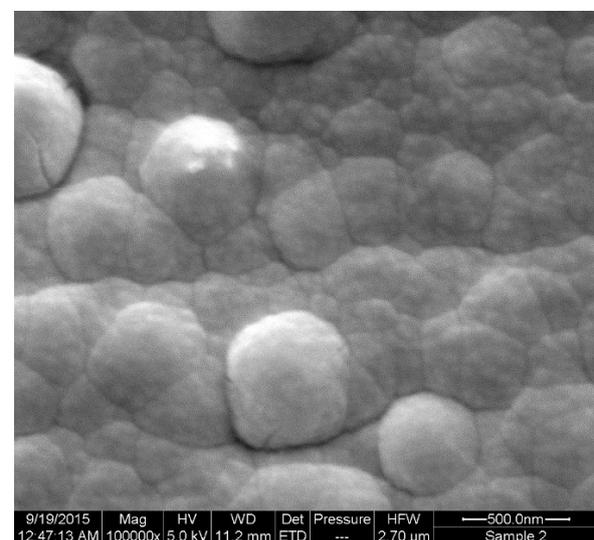
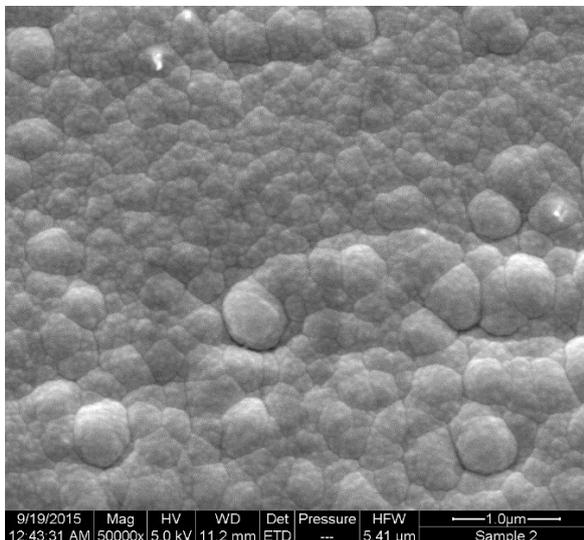


Abb. 64, 65: REM-Aufnahmen der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **8** auf Stahl

Die Schicht, die sich aus Precursor **8** auf Stahl abgeschieden hat, besteht aus sphärischen Partikeln, die sich wiederum aus kleineren sphärischen Partikeln zusammensetzen. Solch eine fraktale Struktur wurde in der Arbeitsgruppe Veith auch für ein Al/Al₂O₃-Komposit gefunden, welches sich aus dem Precursor [H₂AlO^tBu]₂ abschied [163]. Die Partikelgröße liegt hier im Nanometerbereich.

EDX-Analyse

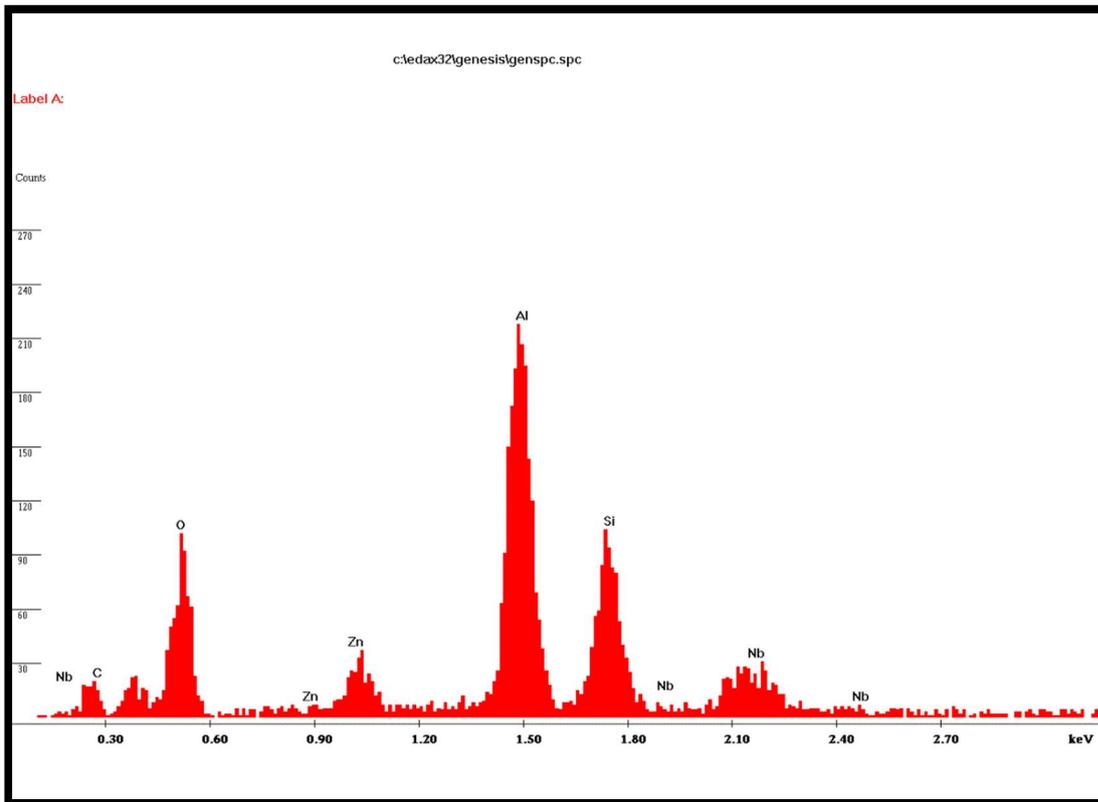


Abb. 66: EDX-Spektrum der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **5** auf Stahl

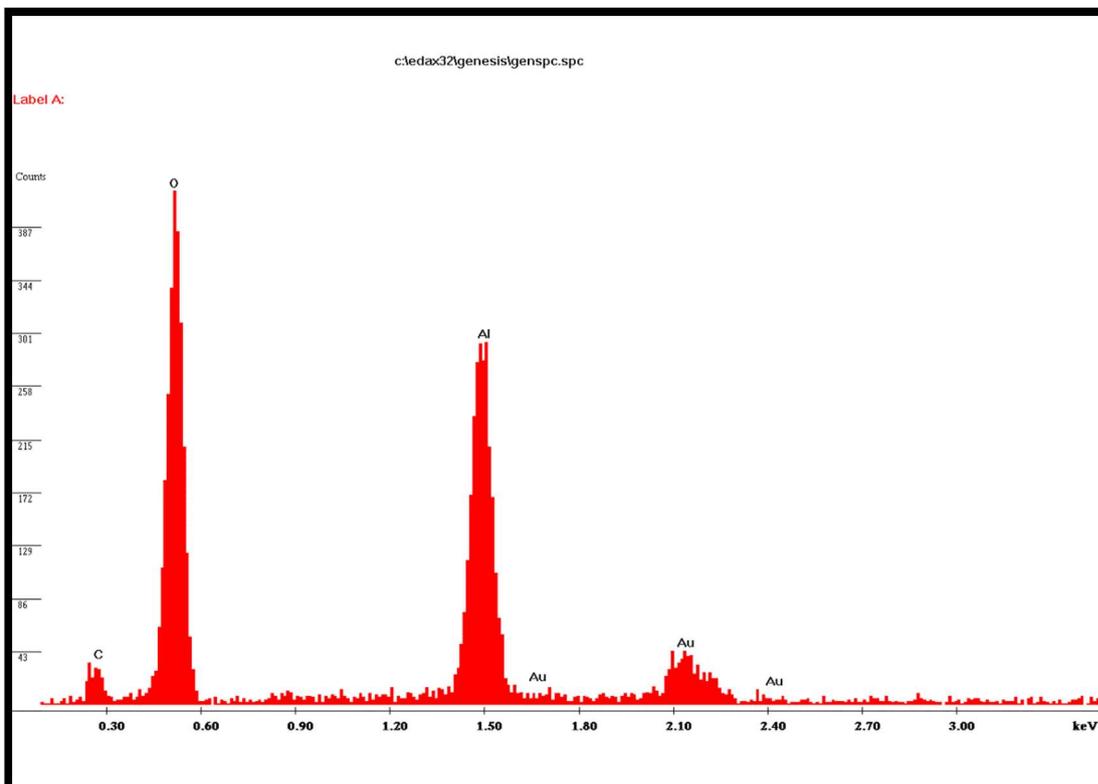


Abb. 67: EDX-Spektrum der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **5** auf Glas

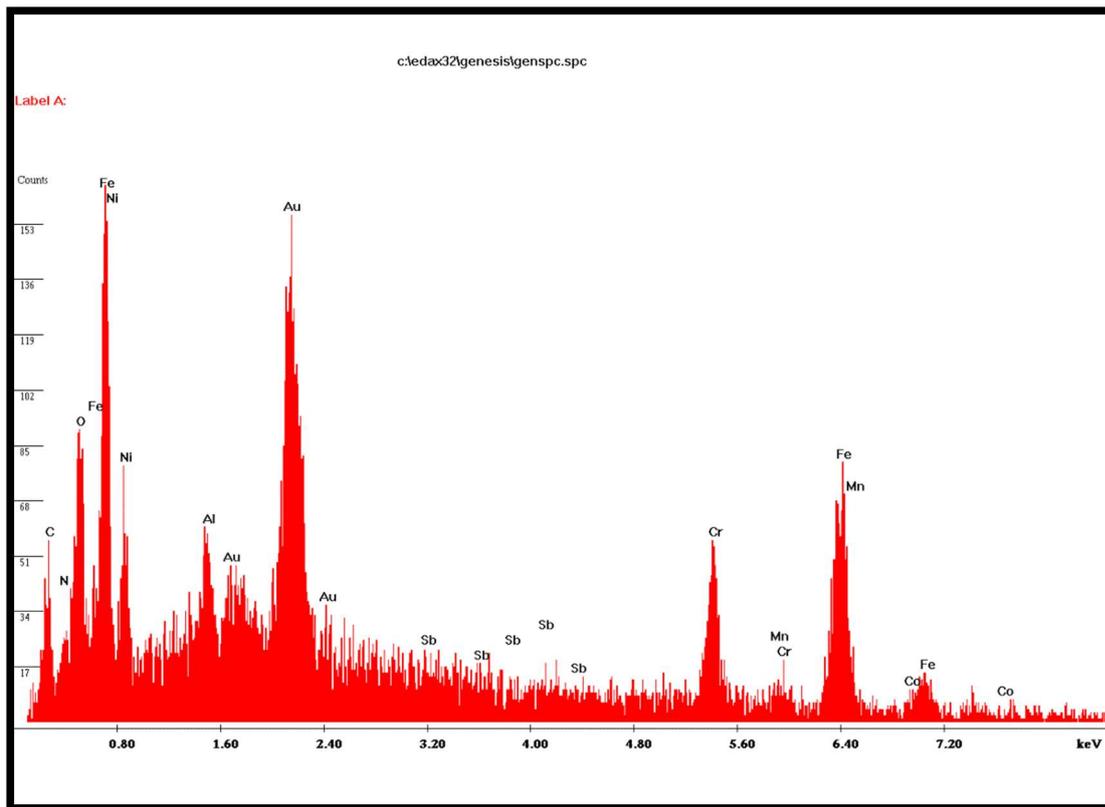


Abb. 68: EDX-Spektrum der CVD-Schicht aus der Zersetzung von 7 auf Stahl

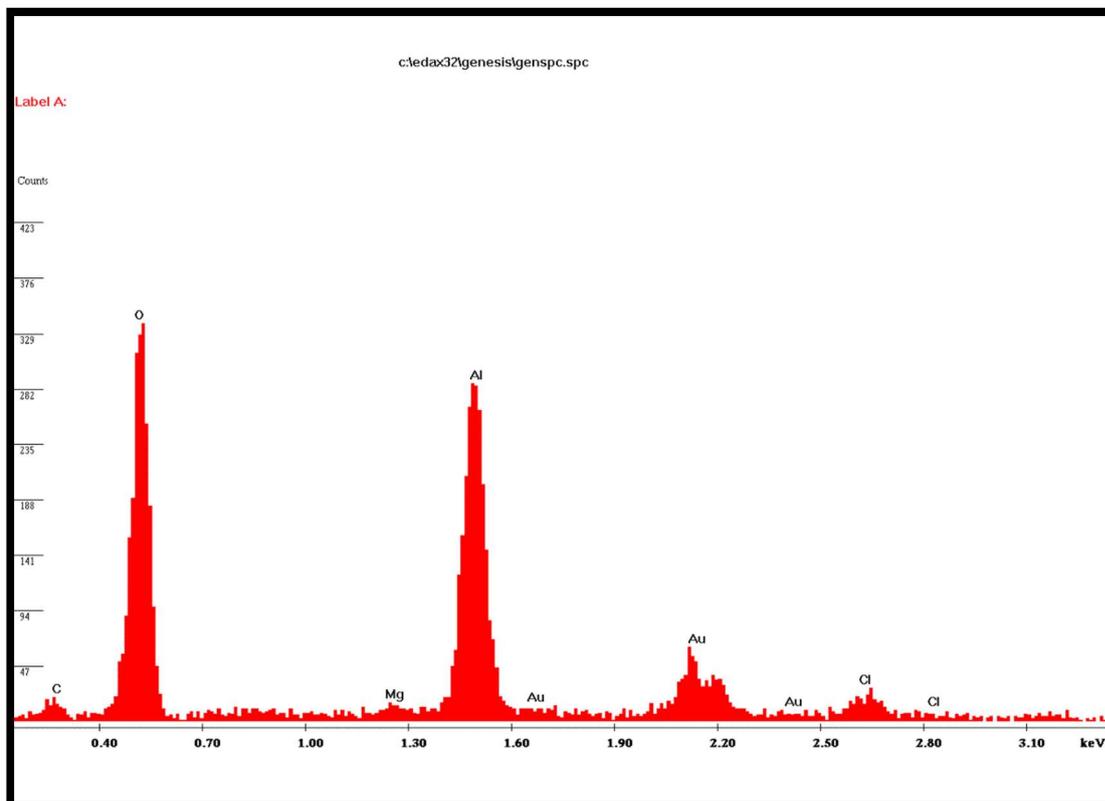


Abb. 69: EDX-Spektrum der CVD-Schicht aus der Zersetzung von 7 auf Stahl

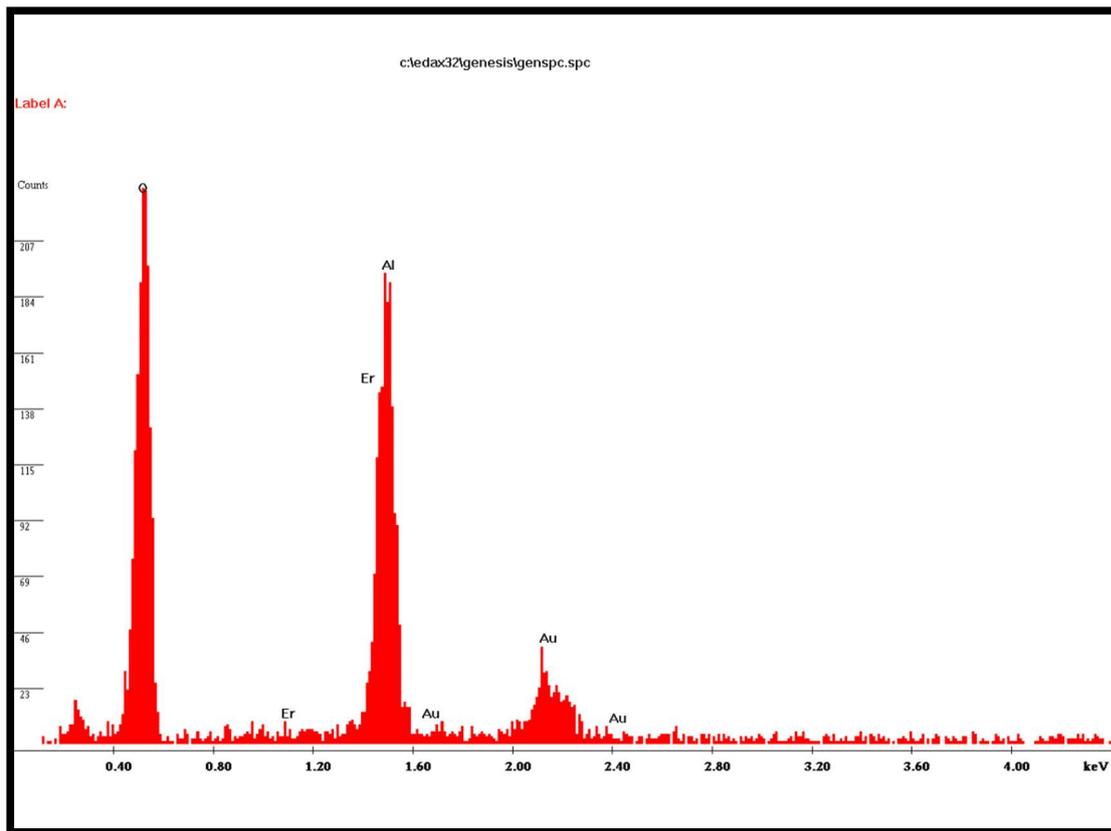


Abb. 70: EDX-Spektrum der CVD-Schicht aus der Zersetzung von **8** auf Stahl

In allen Schichten sind Aluminium und Sauerstoff enthalten, sowie Kohlenstoff, der nach Zersetzung des Precursors als Verunreinigung zurückbleibt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist hier also Aluminium, Aluminiumoxid oder ein Aluminium/Aluminiumoxid-Komposit entstanden. Des Weiteren sind auch die Signale des Substrats zu erkennen, und wie üblich auch die der PVD-Beschichtung aus Gold. Bei Precursor **7** wird auch ein kleiner Anteil Chlor in die Schicht mit eingebaut. Da in den Precursoren kein Sauerstoff enthalten ist, ist dieser entweder aus einer nicht ganz sauerstofffreien Atmosphäre während der Reaktion oder nach dem Öffnen der Anlage zum Substrat gelangt. Mit XPS konnte von einigen Schichten zusätzlich die äußere Oberfläche analysiert werden.

XPS-Analyse

Von den Verbindungen **7** und **8** wurde von den Schichten auf den Stahlsubstraten und den Glassubstraten, auf denen mit dem Auge keine Schicht zu erkennen war, XPS-Analysen durchgeführt. In den Diagrammen wird Verbindung **7** die Bezeichnung CVD-01 und Verbindung **8** CVD-02 zugeordnet.

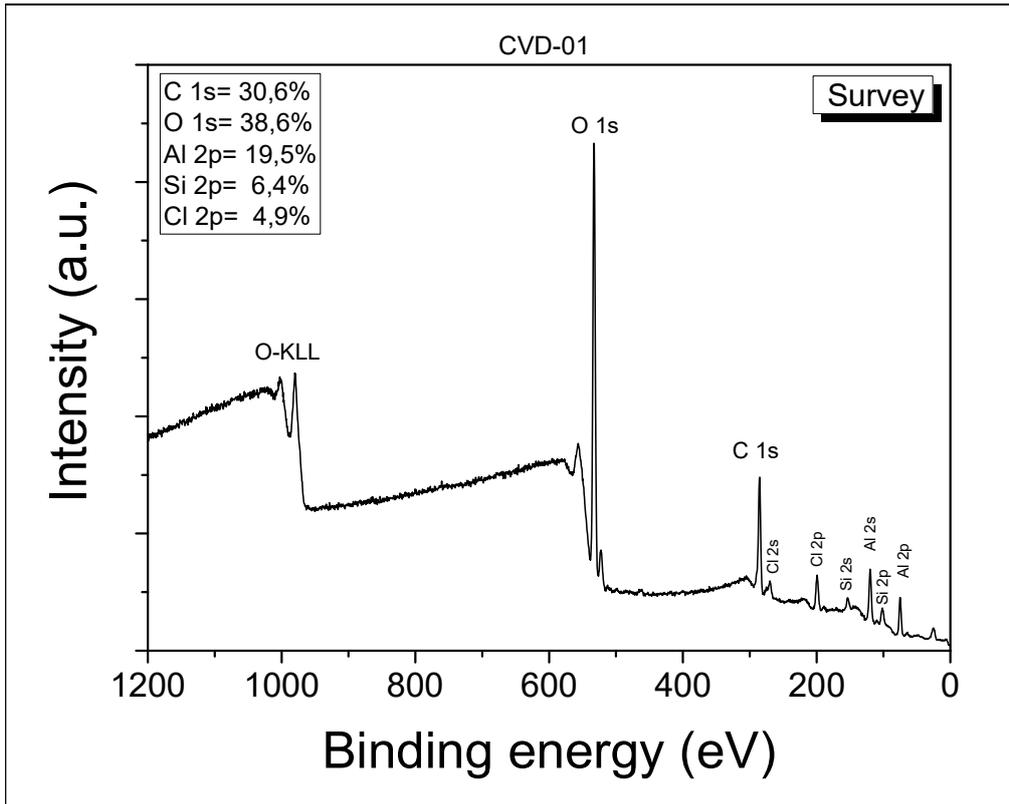


Abb. 71: XPS-Spektrum der CVD-Schicht von Precursor 7 auf Stahl

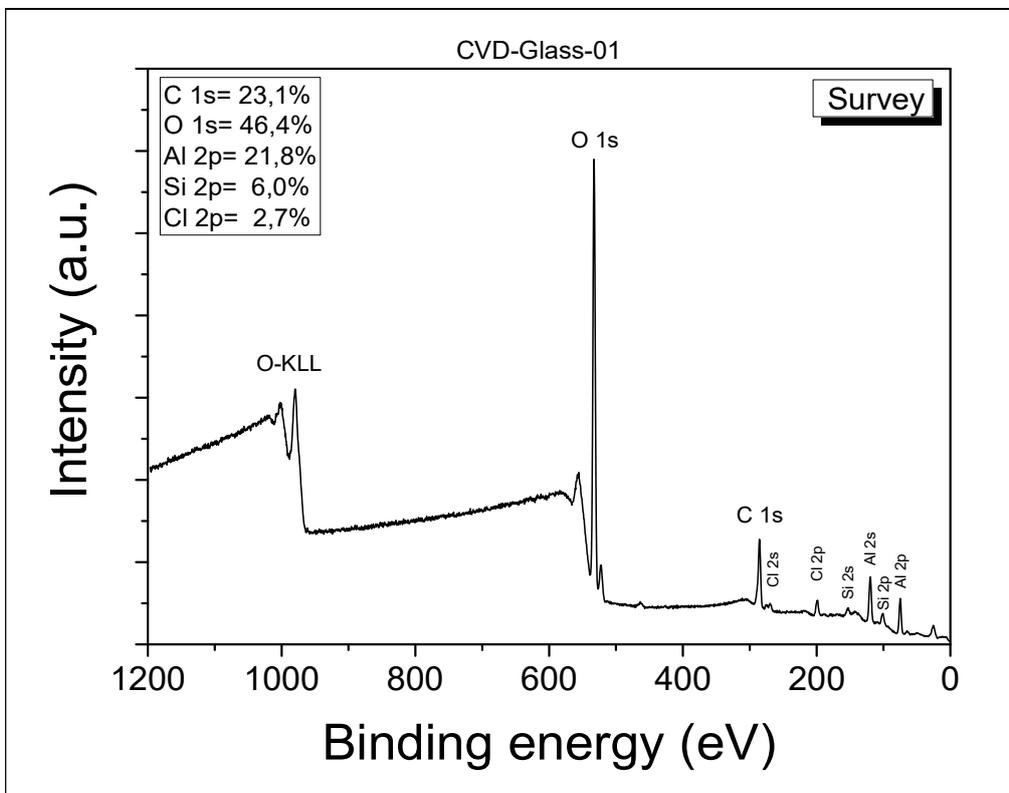


Abb. 72: XPS-Spektrum der CVD-Schicht von Precursor 7 auf Glas

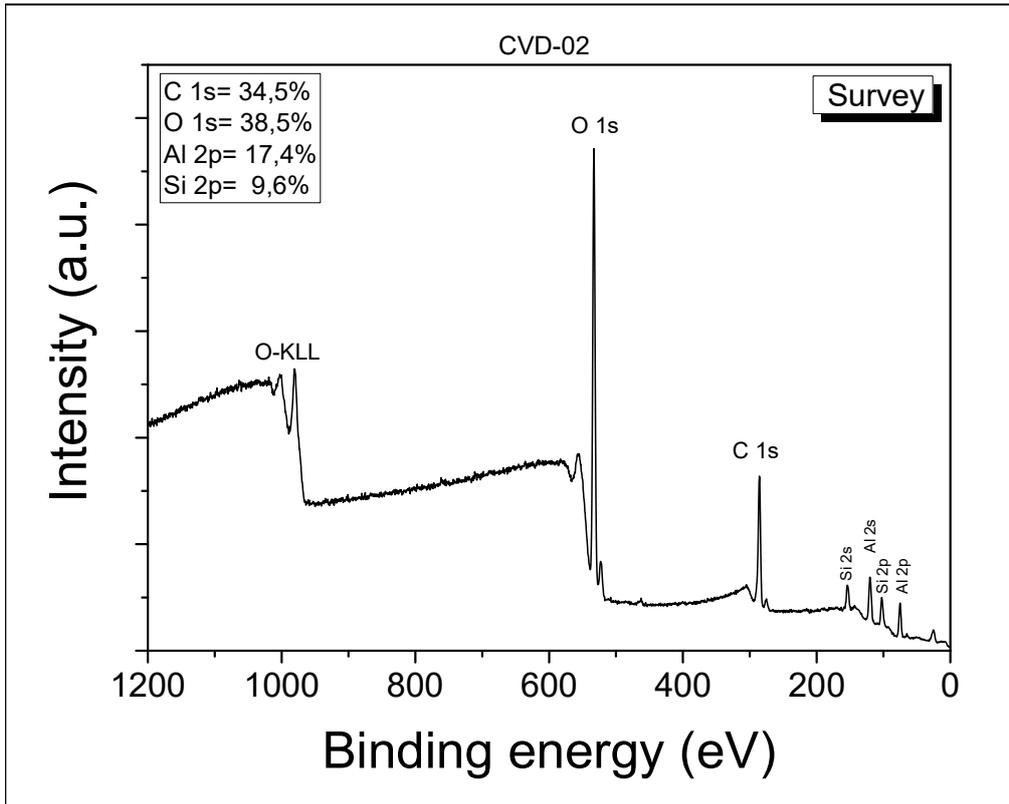


Abb. 73: XPS-Spektrum der CVD-Schicht von Precursor **8** auf Stahl

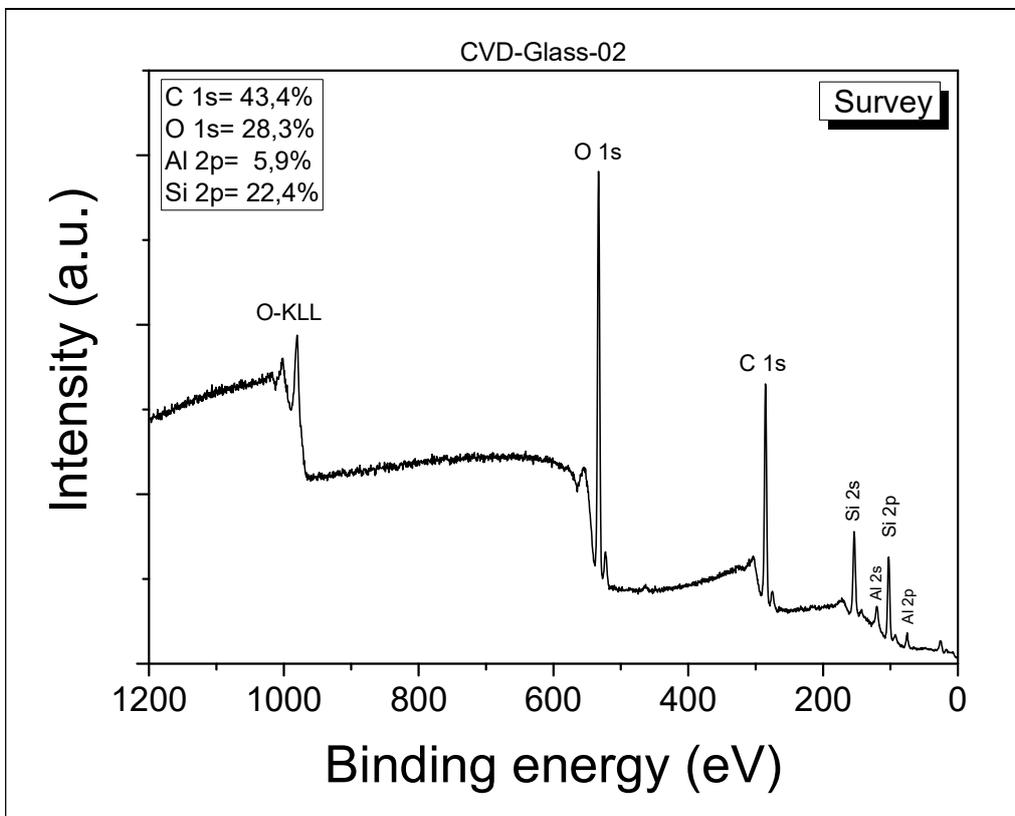


Abb. 74: XPS-Spektrum der CVD-Schicht von Precursor **8** auf Glas

Die Schichten, die aus Precursor **7** entstanden sind, enthalten Aluminium, Sauerstoff, Kohlenstoff und Chlor. Das Al-2p-Signal liegt bei 75.1 eV. Diese Bindungsenergie ist dem Al³⁺-Zustand zuzuordnen. Bei der gebildeten Schicht sollte es sich somit um Aluminiumoxid handeln, welches wahrscheinlich aber nur den oxidierten Teil einer elementaren Aluminiumschicht bildet. Aufgrund der geringen Eindringtiefe von XPS kann die Zusammensetzung im Inneren der Schicht nicht bestimmt werden.

Die Schichten, die aus Precursor **8** entstanden sind, enthalten Aluminium, Sauerstoff und Kohlenstoff. Das Al-2p-Signal liegt auch bei 75.1 eV und ist somit dem Al³⁺-Zustand zuzuordnen, was für eine Schicht aus Aluminiumoxid spricht. Bei den fraktalen Partikeln handelt es sich höchstwahrscheinlich um Al/Al₂O₃ Core/Shell-Partikel. Dass hier nur Aluminiumoxid vorliegt, ist unwahrscheinlich, da Sauerstoff nicht im Precursormolekül vorkommt. Die abgeschiedenen Aluminiumpartikel reagieren wohl mit Sauerstoff aus der Umgebung. Elementares Aluminium im Inneren der Partikel kann mit XPS aufgrund der geringen Eindringtiefe nicht detektiert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, in dem schon weit erforschten Gebiet der hydridischen Aluminiumverbindungen neue Moleküle zu synthetisieren, die für die Anwendung in der Chemischen Gasphasenabscheidung in Frage kommen. Die Herstellung von AlN-Schichten war dabei eines der Ziele, aber auch die Entwicklung von Precursoren, die nicht nur Aluminium und Stickstoff als Elemente zur Bildung eines Materials beinhalten, sondern auch ein weiteres Element.

Bei den hergestellten Verbindungen handelt es sich ausschließlich um Alkylaminoalanderivate, die außer dem Aminligand am Aluminium noch Hydrid-, Chlorid- oder Boranatsubstituenten tragen. Als Amine wurden Diethylamin, *tert.*-Butylamin, Dimethylamin und Diisopropylamin eingesetzt, die in manchen Reaktionen auch in der lithiierten Form eingesetzt wurden. Als Aluminiumquelle kamen Aluminiumtrichlorid und Lithiumaluminiumhydrid zum Einsatz, die in einer Salzeliminierungsreaktion je nach Stöchiometrie zu Alan, Mono- oder Dichloralan reagieren. In der zweiten Reaktionsstufe kommt es dann mit dem Amin bzw. dessen Lithiumsalz zur Bildung des Aminoalans. Eine Ausnahme bildet Verbindung **1** $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$, bei der die erste Stufe entfällt und direkt mit Aluminiumtrichlorid gearbeitet wird. Die Aminoalane mit einem oder zwei Chlorsubstituenten dienten als Ausgangsverbindungen für eine weitere Reaktion, einer Substitution des Halogens durch Boranat.

Alle Verbindungen wurden spektroskopisch mit ^1H -, ^{13}C -, ^{27}Al - und ^{11}B -NMR sowie IR-Spektroskopie charakterisiert. Von den Verbindungen **1** - **7** konnten mit geeigneten Kristallen die Molekül- und Kristallstruktur bestimmt werden. Diese sind in den Abbildungen 75-77 zu sehen.

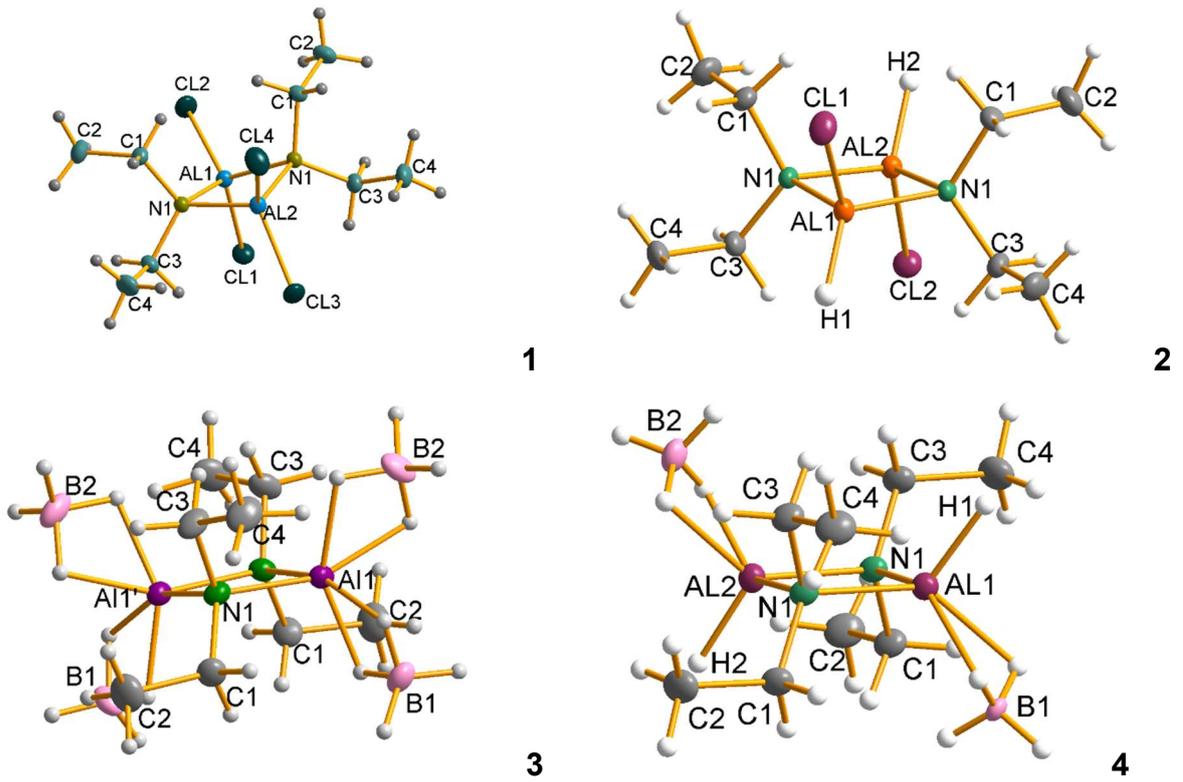


Abb. 75: Molekülstrukturen der Diethylaminoalanderivate **1** - **4** mit den Resten $R^1, R^2 = \text{Cl}, \text{Cl}$ (**1**); H, Cl (**2**); BH_4, BH_4 (**3**); H, BH_4 (**4**) an Aluminium

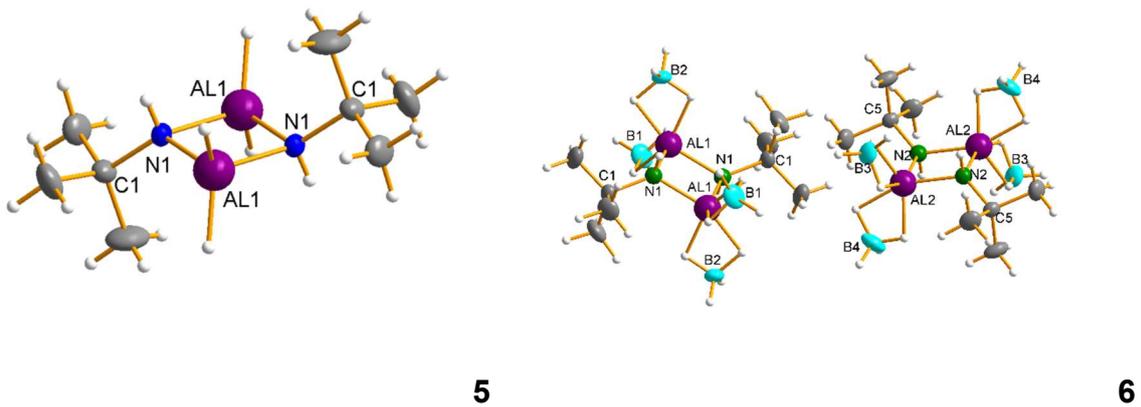
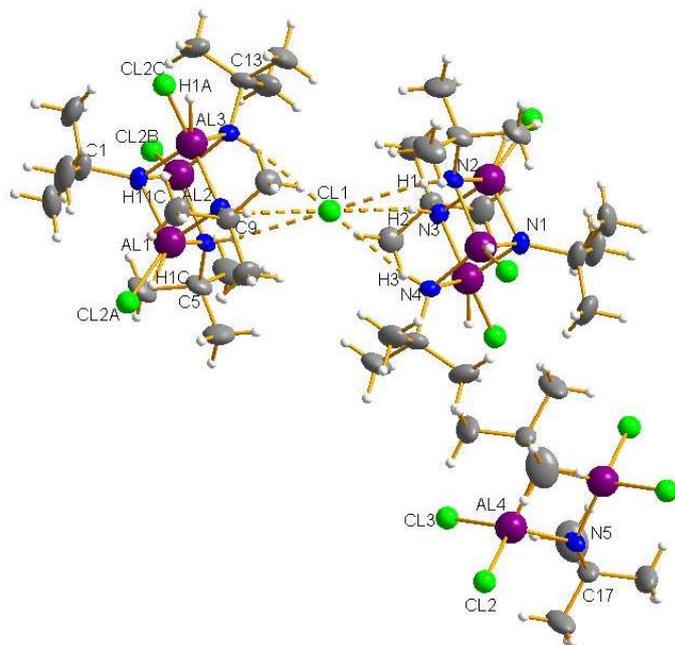


Abb. 76: Molekülstrukturen der *tert.*-Butylaminoalanderivate **5** und **6** mit den Resten $R^1=R^2 = \text{H}$ (**5**) und BH_4 (**6**) an Aluminium



7

Abb. 77: Molekülstruktur der komplexen Verbindung **7** mit *tert.*-Butylaminligand und H und Cl an Aluminium

Die Verbindungen **8** - **11** konnten strukturell nicht charakterisiert werden. Verbindung **1** konnte als einzige Verbindung in reiner Form erhalten werden. Alle anderen Verbindungen konnten nur mit Nebenprodukten oder in einem Gemisch erhalten werden, da eine Sublimation entweder nicht möglich war oder die Sublimationspunkte ähnlich waren.

Die Molekülstruktur von Verbindung **4** ist die bisher einzige beschriebene Struktur einer Aminoaluminiumhydridboranat-Verbindung.

Verbindung **7** zeigt eine in dieser Art noch nie gesehene Struktur für Aminoaluminiumverbindungen. Norcuban-Strukturen mit *tert.*-Butylamin und Halogen als Gegenion zum positiv geladenen Molekülteil gab es bereits von Zinn und Germanium, jedoch gab es noch nicht den Fall, dass zwei Norcuban-Moleküle um ein freies Halogen koordinieren.

Im materialwissenschaftlichen Teil der Arbeit, der Chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), wurden die Verbindungen **1** - **4** in einer Versuchsreihe und die Verbindungen **5**, **7** und **8** in einer zweiten Versuchsreihe im CVD Prozess eingesetzt.

Verbindung **2** lieferte dabei eine Aluminiumschicht, die über REM, EDX und XRD charakterisiert wurde, die Verbindungen **5**, **7** und **8** lieferten Schichten, die nicht genau charakterisiert werden konnten. Von den Schichten wurden REM-, EDX- und XPS-Analysen durchgeführt, wonach man sagen kann, dass Aluminium und Aluminiumoxid als Schichtbestandteile in Frage kommen. Bei Precursor **8** deuten Oberflächenstruktur

und Zusammensetzung auf ein Komposit von Al/Al₂O₃ Core/Shell-Partikeln hin. Bei den Verbindungen **1**, **3** und **4** blieb eine Schichtbildung aus.

Für die Verbindungen, die nicht in reiner Form erhalten werden konnten, vor allem die Boranat-Verbindungen, könnte man in weiterführenden Arbeiten bessere Synthesewege entwickeln und für die reinen Verbindungen den Zersetzungsprozess näher untersuchen. Ein Hinweis dafür, dass aus diesen Verbindungen vielleicht doch Schichten mit Bor erhalten werden können, liefert die TG-IR-Analyse von Verbindung **3**. Bei den CVD-Experimenten könnten noch verschiedene Reaktionsbedingungen getestet und der Prozess mittels Massenanalysator überwacht werden.

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Arbeitstechniken, Analysemethoden und Geräte

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit wurden alle Synthesen in einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur mit Stickstoff und Argon als Inertgase durchgeführt. Die Inertgase wurden über grob gekörntem wasserfreiem Calciumchlorid und Phosphorpentoxid getrocknet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit über Natrium absolutiert, destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt.

NMR-Spektroskopie in Lösung

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker, Modell Avance III 300 MHz NanoBay mit Autosampler „SampleXPress Lite“ aufgenommen. Als Referenz für die ^{27}Al - und ^{11}B -NMR-Spektren wurde AlCl_3 in D_2O bzw. BF_3 Etherat benutzt. Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur wurde D_6 -Benzol als interner Standard verwendet, für die VT-NMR-Spektren wurde D_8 -Toluol verwendet. Die Spektren wurden bei folgenden Frequenzen aufgenommen:

^1H -NMR: 300.13 MHz

^{13}C -NMR: 75.5 MHz

^{27}Al -NMR: 78.15 MHz

^{11}B -NMR: 96.3 MHz

FT-IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker, Modell Vertex 70 aufgenommen.

Elementanalyse

Die CHN-Analysen wurden von Frau Susanne Harling auf einem CHN-900 Elemental Analysator der Firma LECO durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Daten wurden bei tiefer Temperatur auf einem Bruker AXS X8 Apex CCD Diffraktometer unter Verwendung von $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms SHELX ^[164] bestimmt.

Thermogravimetrie

Die thermischen Analysen wurden mit einer Thermo-Mikrowaage der Firma Netzsch, Modell TG F1 Iris, durchgeführt.

REM

Die REM Aufnahmen wurden mit einem JSM-7000F der Firma JEOL durchgeführt. Die Proben wurden auf einen Kunststofffilm geklebt, mit Silberleitlack kontaktiert und mit einer PVD-Goldschicht bedampft (JEOL JFC-1300)

EDX

Die EDX-Analysen wurden mit einem EDAX PV7000/10 der Firma Ametek Process Instrument durchgeführt.

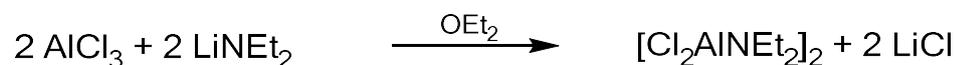
XPS

Die XPS-Spektren wurden von Dr. Oral Cenk Aktas an der Universität Kiel aufgenommen.

8.2 Versuchsbeschreibungen und Charakterisierungen

8.2.1 Synthese von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

Zu 5.224 g (39.18 mmol) AlCl_3 gelöst in 50 ml Diethylether werden 3.098 g (39.18 mmol) Lithiumdiethylamid gelöst in 100 ml Diethylether langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das verwendete AlCl_3 wird vor der Synthese durch Sublimation bei 130°C und 10^{-2} mbar gereinigt. Der entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum eingeeengt. Verbindung **1** kristallisiert in Form farbloser Blättchen. Das Rohprodukt wird durch Sublimation bei $90-100^\circ\text{C}$ im Vakuum gereinigt.

Ausbeute: 5.93 g (89%)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 0.74 (t, CH_3)
2.86 (q, CH_2)

¹³C-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 11.61 (s, CH₃)
40.56 (s, CH₂)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

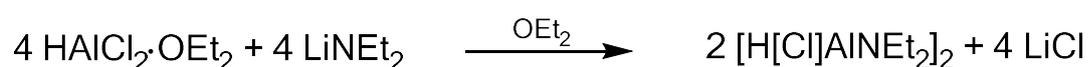
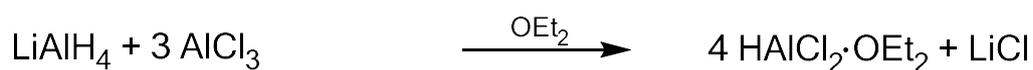
δ [ppm] = 117.45 (s)

Elementanalyse:

	%C	%H	%N
gefunden	27.55	5.78	7.71
berechnet	28.26	5.93	8.24

8.2.2 Synthese von [H(Cl)AlNEt₂]₂

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

0.19 g (5 mmol) LiAlH₄ werden in 25 ml Diethylether suspendiert und 2 g (15 mmol) AlCl₃ gelöst in 25 ml Diethylether langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird etwa 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 1.59 g (20 mmol) LiNEt₂ gelöst in 50 ml Diethylether zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes LiCl wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Verbindung **2** fällt in Form von farblosen, prismaförmigen Kristallen aus. zum Aufreinigen des Produkts wird bei etwa 95°C sublimiert.

Ausbeute: 1.084 g (40%), **1** als Nebenprodukt enthalten

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 0.73 (t, CH₃)
2.79 (q, CH₂)

¹³C-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 10.96 (s, CH₃)
39.82 (s, CH₂)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 130 (s, breit)

Elementanalyse:

	%C	%H	%N
gefunden	35.40	7.78	10.10
berechnet	35.61	8.18	10.30

8.2.3 Synthese von [(BH₄)₂AlNEt₂]₂

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

1.764 g (5.187 mmol) von Verbindung **1** werden in 40 ml n-Hexan gelöst und zu einer Suspension von 0.226 g (10.375 mmol) LiBH₄ in 25 ml n-Hexan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes LiCl wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Verbindung **3** entsteht in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle.

Ausbeute: nicht bestimmbar (Produktgemisch)

$^1\text{H-NMR-Spektroskopie (C}_6\text{D}_6)$

δ [ppm] = 0.74 (t, CH₃)

2.86 (q, CH₂)

$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie (C}_6\text{D}_6)$

δ [ppm] = 11.84 (s, CH₃)

42.27 (s, CH₂)

$^{27}\text{Al-NMR-Spektroskopie (C}_6\text{D}_6)$

δ [ppm] = 93 (s)

$^{11}\text{B-NMR-Spektroskopie (C}_6\text{D}_6)$

δ [ppm] = -40 (quin)

FT-IR-Spektroskopie: B-H_t: $\nu = 2440, 2509 \text{ cm}^{-1}$

B-H_b: $\nu = 2148 \text{ cm}^{-1}$

Elementanalyse:

	%C	%H	%N
gefunden	31.99	8.88	9.17
	31.40	8.93	9.15
berechnet	37.30	14.09	10.88

8.2.4 Synthese von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNEt}_2]_2$

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

0.653 g (2.41 mmol) von Verbindung **2** werden in 25 ml n-Hexan gelöst und zu einer Suspension von 0.105 g (4.82 mmol) LiBH_4 in 25 ml n-Hexan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, ausgefallenes LiCl abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum eingeeengt. Verbindung **4** kristallisiert in Form farbloser, gleichmäßig prismaförmiger Kristalle.

Ausbeute: nicht bestimmbar (Produktgemisch)

^1H -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 0.83 (t, CH_3)
2.81 (q, CH_2)

^{13}C -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 10.81 (s, CH_3)
41.04 (s, CH_2)

^{27}Al -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 110 (s, breit)

^{11}B -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = -40 (quin)

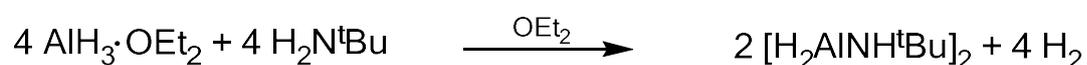
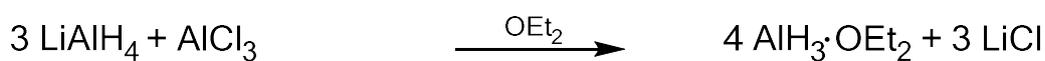
FT-IR-Spektroskopie: Al-H: $\nu = 1870 \text{ cm}^{-1}$
 B-H_t: $\nu = 2425 \text{ cm}^{-1}$ (d)
 B-H_b: $\nu = 2164 \text{ cm}^{-1}$ (breit)

Elementanalyse:

	%C	%H	%N
gefunden	40.01	11.26	11.39
	36.91	10.28	10.63
berechnet	41.79	13.15	12.18

8.2.5 Synthese von $[\text{H}_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

1.139 g (30 mmol) LiAlH_4 suspendiert in 25 ml Diethylther werden vorgelegt, dazu werden 1.333 g (10 mmol) AlCl_3 gelöst in 30 ml Diethylether langsam zugegeben und 2 Stunden bei RT gerührt. Dann werden 4.18 ml (40 mmol) *tert.*-Butylamin langsam zuge tropft und bis zum Ende der Gasentwicklung weiter gerührt. Das in der 1. Stufe entstehende LiCl wird abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum eingeeengt. Verbindung **5** entsteht in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: 3.36 g (83 %) vor Sublimation

1.03 g (25 %) nach Sublimation

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 1.10 (2 s, 3 CH_3 *cis/trans*)

4.45 (s breit, H hydridisch)

^{13}C -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 30.80, 30.89 (2 s, 3 CH_3 *cis/trans*)

51.31, 51.71 (2 s, $-\text{C}\equiv$ *cis/trans*)

^{27}Al -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 134 (s, breit)

FT-IR-Spektroskopie: Al-H: $\nu = 1807 \text{ cm}^{-1}$

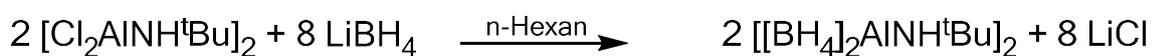
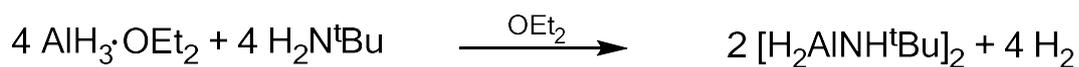
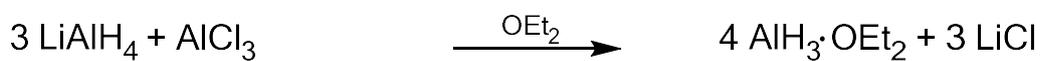
$\nu = 1840 \text{ cm}^{-1}$

Elementanalyse:

	%C	%H	%N
gefunden	45.02	10.55	13.08
berechnet	47.51	11.96	13.85

8.2.6 Synthese von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

1.175 g (30.9 mmol) LiAlH_4 suspendiert in 25 ml Diethylether werden vorgelegt, dazu werden 1.376 g (10.3 mmol) AlCl_3 gelöst in 30 ml Diethylether langsam zugegeben und 2 Stunden bei RT gerührt. Dann werden 4.31 ml (41.3 mmol) *tert.*-Butylamin langsam zugetropft und bis zum Ende der Gasentwicklung weiter gerührt. Das in der 1. Stufe entstehende LiCl wird abfiltriert, das Filtrat zu einer Suspension von 11.48 g (41.3 mmol) PbCl_2 in 30 ml Diethylether langsam zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Abfiltrieren des entstehenden Bleis wird das Lösemittel gegen n-Hexan ausgetauscht und diese Lösung zu einer Suspension von 1.798 g (82.6 mmol) LiBH_4 in 30 ml n-Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt, das entstehende LiCl abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Verbindung **6** entsteht in Form farbloser Kristalle.

Ausbeute: nicht bestimmbar (Produktgemisch)

^1H -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 1.133 (s, 3 CH_3)
1.143, 1.148 (2 s, 3 CH_3 , *cis/trans* Nebenprod.)

^{13}C -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 53.8 (s, 3 CH_3)
54.8, 55.2 (2 s, $\equiv\text{C}$ -, *cis/trans* Nebenprod.)

^{27}Al -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

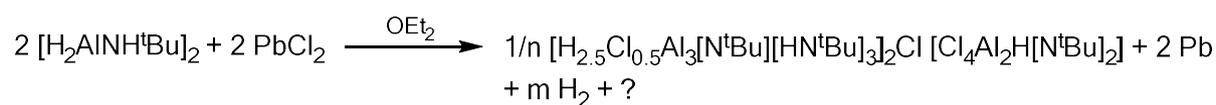
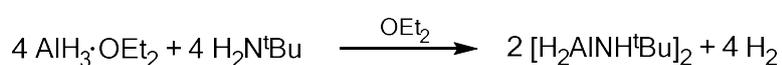
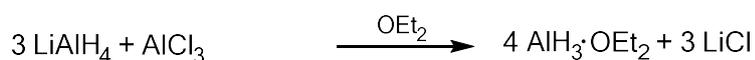
δ [ppm] = 101.1 (s)
82.1 (s) Nebenprod.

^{11}B -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = -38.77 (quin)
-34.64, -34.24 (2 quin, evtl. *cis/trans* Nebenprod.)

8.2.7 Synthese von $[\text{H}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\text{Al}_3(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})_3]_2\text{Cl}$ $[\text{Cl}_4\text{Al}_2\text{H}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

1.163 g (30.65 mmol) LiAlH_4 suspendiert in 25 ml Diethylether werden vorgelegt, dazu werden 1.361 g (10.21 mmol) AlCl_3 gelöst in 30 ml Diethylether langsam zugegeben und 2 Stunden bei RT gerührt. Dann werden 4.27 ml (40.85 mmol) *tert.*-Butylamin langsam zugetropft und bis zum Ende der Gasentwicklung weiter gerührt. Ausgefällenes LiCl wird abfiltriert und das Filtrat wird zu 5.68 g (20.43 mmol) PbCl_2 suspendiert in 20 ml Diethylether so langsam zugegeben, dass die Gasentwicklung nicht zu heftig wird. Wiederum wird bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt und nach Abfiltrieren des entstehenden Bleis und Einengen des Filtrats im Vakuum entsteht Verbindung **7** in Form von farblosen Kristallen.

Ausbeute: nicht bestimmbar

^1H -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 0.97 (s, 3 CH_3)

1.02 (s, 3 CH_3)

1.07, 1.10, 1.09 (3 s, kleinere Signale)

¹³C-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] =	31.19 (s, 3 CH ₃)
	31.37 (s, 3 CH ₃)
	31.79 (s, 3 CH ₃)
	52.80 (s, ≡C-)
	54.00 (s, ≡C-)
	54.64 (s, ≡C-)

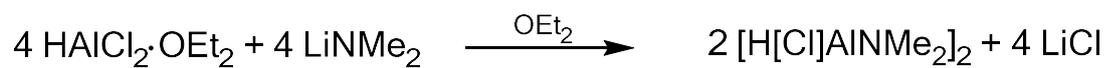
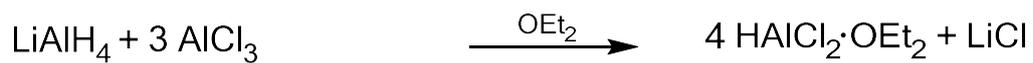
²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] =	115 (s)
	110 (s)

FT-IR-Spektroskopie: Al-H: ν = 1898 cm⁻¹
N-H: ν = 3200 cm⁻¹

8.2.8 Synthese von [H(Cl)AlNMe₂]₂

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

3.647 g (27.35 mmol) AlCl_3 gelöst in 50 ml Diethylether werden zu einer Suspension von 0.346 g (9.11 mmol) LiAlH_4 in 25 ml Diethylether langsam zugegeben und 2 Stunden bei RT gerührt. Dann werden 1.859 g (36.44 mmol) LiNMe_2 gelöst in 50 ml Diethylether zugetropft und über Nacht gerührt. Ausgefallenes LiCl wird abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum eingeeengt. Verbindung **8** entsteht in Form von farblosen Kristallen.

Ausbeute: 0.897 g (23 %) nach Sublimation

$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 2.66, 2.15, 2.12, 2.18, 2.08, 2.27, 2.22 (s, CH_3)
4.02 (s, breit, H hydridisch)

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 40.37, 40.8, 39.21, 38.85 (s, CH_3)

$^{27}\text{Al-NMR}$ -Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 128.56 (s)
117.17 (s, Nebenprod.)

FT-IR-Spektroskopie: Al-H: $\nu = 1882 \text{ cm}^{-1}$

Elementanalyse:

	%C	%H	%N
gefunden	22.54	6.59	12.87
berechnet	22.34	6.56	13.03

8.2.9 Synthese von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{AlNMe}_2]_2$

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

2 g (9.3 mmol) von Verbindung **8** werden in 25 ml n-Hexan gelöst und zu einer Suspension von 0.405 g (18.6 mmol) LiBH_4 in 20 ml n-Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Das entstehende LiCl wird abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum eingengt. Verbindung **9** entsteht in Form von farblosen Kristallen in einem Gemisch.

^1H -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 1.95 (s, CH_3)
1.87 (s, CH_3 , Nebenprod.)

^{13}C -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

δ [ppm] = 40.63 (s, CH_3)
41.00 (s, CH_3 , Nebenprod.)

^{27}Al -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

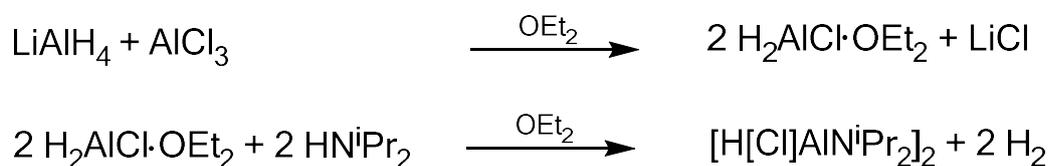
δ [ppm] = 114.25 (s)
92.72 (s, Nebenprod.)

^{11}B -NMR-Spektroskopie (C_6D_6)

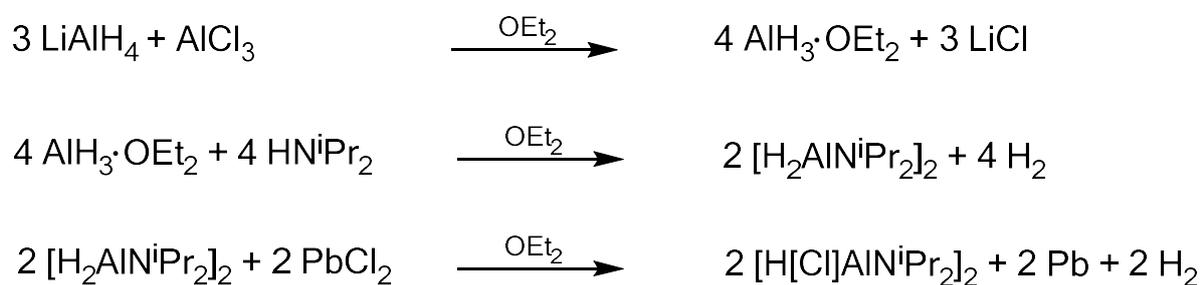
δ [ppm] = -38.84 (quin)
-39.11 (quin)
-36.74 (quin)

8.2.10 Synthese von $[\text{H}(\text{Cl})\text{AlNi}^i\text{Pr}_2]_2$

Reaktionsgleichung Route 1



Reaktionsgleichung Route 2



Synthesevorschrift

Route 1:

1.045 g (7.84 mmol) AlCl_3 gelöst in 25 ml Diethylether werden zu einer Suspension von 0.298 g (7.84 mmol) LiAlH_4 in 25 ml Diethylether langsam zugegeben und 2 Stunden bei RT gerührt. Anschließend werden 2.2 ml (15.68 mmol) HNi^iPr_2 langsam zuge tropft und bis zum Ende der Gasentstehung weiter gerührt. Das in der ersten Stufe entstandene LiCl wird abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum eingeeengt. Verbindung **10** entsteht in Form von farblosen Kristallen.

Route 2:

1.434 g (10.75 mmol) AlCl_3 gelöst in 30 ml Diethylether werden zu einer Suspension von 1.224 g (32.26 mmol) LiAlH_4 in 25 ml Diethylether langsam zugegeben und 3 Stunden bei RT gerührt. Dann werden 6.05 ml (43 mmol) HNi^iPr_2 langsam zugetropft und bis zum Ende der Gasentwicklung weiter gerührt. Das in der ersten Stufe entstandene LiCl wird abfiltriert und das Filtrat langsam zu 5.982 g (21.5 mmol) PbCl_2 zuge tropft. Das Reaktionsgemisch wird wiederum bis zum Ende der Gasentwicklung bei RT gerührt, dabei entstehendes Blei wird abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum eingeeengt. Verbindung **10** entsteht in Form von farblosen Kristallen.

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 1.2 (d, 2 CH₃)
3.3 (sep, =CH-)

¹³C-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 24-25 (s, 2 CH₃)
46, 51 (s, =CH-)

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 104, 125, 128, 142 (s)

8.2.11 Synthese von [H(BH₄)AlNiPr₂]₂

Reaktionsgleichung



Synthesevorschrift

7.036 g (21.5 mmol) von Verbindung **10** werden in 50 ml n-Hexan gelöst und zu einer Suspension von 0.937 g (43 mmol) LiBH₄ in 20 ml n-Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Ausgefallenes LiCl wird abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum eingeeengt. Verbindung **11** entsteht in einem Produktgemisch in Form von farblosen Kristallen.

¹H-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 1.12 (d, 2 CH₃) mehrere Signale im Bereich
3.3 (sep, =CH-) mehrere Signale im Bereich

¹³C-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 22 (s, 2 CH₃) mehrere Signale im Bereich
48 (s, =CH-) mehrere Signale im Bereich

²⁷Al-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = 81, 91, 115, 132 (s)

¹¹B-NMR-Spektroskopie (C₆D₆)

δ [ppm] = -32 bis -40 mehrere Signale

9 Literaturverzeichnis

- [1] E. Wiberg, O. Stecher, *Angew. Chem.*, **1939**, *52*, 372-373.
- [2] A. E. Finhold, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1199-1203.
- [3] N. G. Gaylord, *J. Chem. Educ.*, **1957**, *34*, 367-374.
- [4] W. G. Brown, *Organic Reactions*, **1951**, *6*, 469-509.
- [5] V. M. Mićović, M. L. Mihailović, *Lithium Aluminium Hydride in Organic Chemistry*, Naukna Knjiga, Belgrad, Jugoslawien, **1955**.
- [6] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 1197-1199.
- [7] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 3738-3740.
- [8] E. C. Ashby, J. R. Boone, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 5524-5531.
- [9] H. C. Brown, N. M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1464-1472.
- [10] H. C. Brown, P. M. Weissmann, N. M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 1458-1463.
- [11] K. Smith, R. Beauvais, R. W. Holman, *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, A94-A95.
- [12] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron*, **1979**, *35*, 567-607.
- [13] A. E. Finholt, A. C. Bond Jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 2692-2696.
- [14] E. C. Ashby, J. Prather, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 729-733.
- [15] E. Wiberg, H. Graf, R. Usón, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1953**, *272*, 221-232.
- [16] E. Wiberg, *Angew. Chem.*, **1953**, *65*, 16-33.
- [17] I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 189-190.
- [18] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 2141-2144.
- [19] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 535-538.
- [20] M. Veith, T. Kirs, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, *639*, 312-318.
- [21] J. L. Atwood, K. W. Butz, M. G. Gardiner, C. Jones, G. A. Koutsantonis, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3482-3487.
- [22] C. J. Harlan, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Crystall.*, **1998**, *28*, 649-651.
- [23] H. Nöth, H. Suchy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1968**, *358*, 44-66.

- [24] H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, H. Schwenk, *Angew. Chem.*, **1997**, *36*, 2640-2643.
- [25] E. Wiberg, A. May, *Z. Naturforschg.*, **1955**, *10b*, 234-235.
- [26] J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 2835-2839.
- [27] J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 1798-1800.
- [28] A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 3574-3576.
- [29] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 381-384.
- [30] M. E. Gross, C. G. Fleming, K. P. Cheung, L. A. Heimbrook, *J. Appl. Phys.*, **1991**, *69*, 2589-2592.
- [31] S.-W. Rhee, *Korean J. Chem. Eng.*, **1995**, *12*, 1-11.
- [32] J.-H. Yun, B.-Y. Kim, S.-W. Rhee, *Thin Solid Films*, **1998**, *312*, 259-264.
- [33] C. Popov, B. Ivanov, V. Shanov, *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75*, 3687-3689.
- [34] M. Veith, I. Grobelsek, T. Kirs, C. Aktas, C. Dufloux, *Thin Solid Films*, **2014**, *564*, 128-134.
- [35] M. Veith, *Precursor Chemistry of Advanced Materials*, **2004**, 81-100.
- [36] D. C. Bertolet, H. Liu, J. W. Rogers Jr., *J. Appl. Phys.*, **1994**, *75*, 5385-5390.
- [37] A. Kempster, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **1998**, *45*, 81-83.
- [38] F. J. Pérez, M. P. Hierro, J. A. Trilleros, M. C. Carpintero, L. Sánchez, J. M. Brossard, F. J. Bolívar, *Intermetallics*, **2006**, *14*, 811-817.
- [39] M. Thoma, A. Scrivani, C. Giolli, A. Giorgetti, *ASME*, **2011**, *4*, 783-789.
- [40] F. Pedraza, C. Gómez, M. C. Carpintero, M. P. Hierro, F. J. Pérez, *Surface & Coatings Technology*, **2005**, *190*, 223-230.
- [41] F. J. Pérez, M. P. Hierro, F. Pedraza, C. Gómez, M. C. Carpintero, J. A. Trilleros, *Surface & Coatings Technology*, **1999**, *122*, 281-289.
- [42] B. M. Warnes, D. C. Punola, *Surface & Coatings Technology*, **1997**, *94-95*, 1-6.
- [43] R. S. Parzuchowski, *Thin Solid Films*, **1977**, *45*, 349-355.
- [44] G. W. Goward, *Surface & Coatings Technology*, **1998**, *108-109*, 73-79.
- [45] M. Delmas, M. Ucar, L. Ressler, M. Pons, C. Vahlas, *Surface & Coatings Technology*, **2004**, *188-189*, 49-54.
- [46] J. Liburdi, P. Lowden, V. Moravek, *ASME*, **2000**, *4*, GT-330.

- [47] A. Agüero, M. García, M. Gutiérrez, *Materials and Corrosion*, **2015**, *56*, 937-941.
- [48] T. J. Webster, R. W. Siegel, R. Bizios, *Biomaterials*, **1999**, *20*, 1221-1227.
- [49] T. J. Webster, R. W. Siegel, R. Bizios, *Nano Structured Materials*, **1999**, *12*, 983-986.
- [50] H. Liu, T. J. Webster, *Biomaterials*, **2007**, *28*, 354-369.
- [51] P. N. de Aza, A. H. de Aza, S. de Aza, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **2005**, *44*, 135-145.
- [52] A. Naji, M.-F. Harmand, *Biomaterials*, **1991**, *12*, 690-694.
- [53] M. Veith, C. Petersen, O. C. Aktas, W. Metzger, M. Oberringer, T. Pohlemann, M. Müller, S. Gerbes, *Materials Letters*, **2008**, *62*, 3842-3845.
- [54] W. M. Yim, E. J. Stofko, P. J. Zanzucchi, J. T. Pankove, M. Ettenberg, S. L. Gilbert, *J. Appl. Phys.*, **1973**, *44*, 292-296.
- [55] P. B. Perry, R. F. Rutz, *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, *33*, 319-321.
- [56] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids*, **1973**, *34*, 321-335.
- [57] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids*, **1987**, *48*, 641-647.
- [58] J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens, R. H. Tredgold, *Solid State Commun.*, **1965**, *3*, 99-100.
- [59] K. M. Taylor, C. Lenie, *J. Electrochem. Soc.*, **1960**, *107*, 308-314.
- [60] R. F. Davis, *Proceedings of the IEEE*, **1991**, *79*, 702-712.
- [61] W. Werdecker, F. Aldinger, *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, **1984**, *7*, 399-404.
- [62] M.-A. Dubois, P. Mural, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, 3032-3034.
- [63] H. Okano, N. Tanaka, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata, S. Nakano, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, *64*, 166-168.
- [64] Y. Baik, R. A. L. Drew, *Key Engineering Materials*, **1996**, *122-124*, 553-570.
- [65] J. H. Harris, *JOM*, **1998**, *50*, 56-60.
- [66] D. Doppalapudi, R. Mlcak, J. LeClair, P. Gwynne, J. Bridgham, S. Purchase, M. Skelton, G. Schultz, H. Tuller, *MRS Proceedings*, **2010**, *1222*, Paper No. 1222-DD01-02.

- [67] C.-M. Lin, T.-T. Yen, V. V. Felmetger, J. H. Kuypers, A. P. Pisano, Appl. Phys. Lett., **2010**, *97*, 083501-1-083501-3.
- [68] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys., **1998**, *31*, 2653-2710.
- [69] Y. J. Heo, H. T. Kim, K. J. Kim, S. Nahm, Y. J. Yoon, J. Kim, Appl. Thermal Engineering, **2013**, *50*, 799-804.
- [70] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, Nature, **2006**, *441*, 325-328.
- [71] I. Akasaki, H. Amano, Jpn. J. Appl. Phys., **1997**, *36*, 5393-5408.
- [72] M. Cooke, Semiconductor Today, Compounds & Advanced Silicon, **2010**, *5*, 96-97.
- [73] M. Lapeyrade, F. Eberspach, J. Glaab, N. Lobo Ploch, C. Reich, C. Kuhn, M. Guttman, T. Wernicke, F. Mehnke, S. Einfeldt, A. Knauer, M. Weyers, M. Kneissl, Proc. SPIE 9363, **2015**.
- [74] J. Rass, N. Lobo Ploch, Optik & Photonik, **2016**, *11*, 36-40.
- [75] A. Fujioka, T. Misaki, T. Murayama, Y. Narukawa, T. Mukai, Appl. Phys. Express, **2010**, *3*, 041001-1-041001-3.
- [76] C. Pernot, M. Kim, S. Fukahori, T. Inazu, T. Fujita, Y. Nagasawa, A. Hirano, M. Ippommatsu, M. Iwaya, S. Kamiyama, I. Akasaki, H. Amano, Appl. Phys. Express, **2010**, *3*, 061004-1-061004-3.
- [77] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, J. Norimatsu, T. Takano, K. Tsubaki, N. Kamata, Phys. Status Solidi A, **2009**, *206*, 1176-1182.
- [78] K. H. Kim, Z. Y. Fan, M. Khizar, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, H. X. Jiang, Appl. Phys. Lett., **2004**, *85*, 4777-4779.
- [79] A. Knauer, V. Kueller, U. Zeimer, M. Weyers, C. Reich, M. Kneissl, Phys. Status Solidi, A, **2013**, *210*, 451-454.
- [80] T. Baker, A. Mayo, Z. Veisi, P. Lu, J. Schmitt, Phys. Status Solidi C, **2014**, *11*, 373-376.
- [81] M. Morita, N. Uesugi, S. Isogai, Jpn. J. Appl. Phys., **1981**, *20*, 17-23.
- [82] Y. G. Roman, A. P. M. Adriaansen, Thin Solid Films, **1989**, *169*, 241-248.
- [83] A. C. Jones, J. Auld, S. A. Rushworth, G. W. Critchlow, J. Cryst. Growth, **1994**, *135*, 285-289.
- [84] A. C. Jones, J. Auld, S. A. Rushworth, D. J. Houlton, G. W. Critchlow, J. Mater. Chem, **1994**, *4*, 1591-1594.

- [85] A. C. Jones, J. Auld, S. A. Rushworth, E. W. Williams, P. W. Haycock, C. C. Tang, G. W. Critchlow, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 229-231.
- [86] Y. Chubuchi, K. Sato, K. Kojima, *Thin Solid Films*, **1984**, *122*, 259-270.
- [87] L. V. Interrante, L. E. Carpenter II., C. Whitmarsh, W. Lee, *MRS Symp. Proc.*, **1986**.
- [88] F. C. Sauls, L. V. Interrante, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *128*, 193-207.
- [89] O.-S. Joo, K.-D. Jung, S.-H. Cho, J.-H. Kyoung, C.-K. Ahn, S.-C. Choi, Y. Dong, H. Yun, S.-H. Han, *Chem. Vap. Deposition*, **2002**, *8*, 273-276.
- [90] L. V. Interrante, W. Lee, M. McConnell, N. Lewis, E. Hall, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136*, 472-478.
- [91] K.-L. Ho, K. F. Jensen, J.-W. Hwang, W. L. Gladfelter, J. F. Evans, *J. Cryst. Growth*, **1991**, *107*, 376-380.
- [92] D. C. Bradley, D. M. Frigo, E. A. D. White, *Eur. Pat. Appl.*, **1989**, EP 0 331 488.
- [93] L. Baixia, L. Yinkui, L. Yi, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*, 117-127.
- [94] A. C. Jones, C. R. Whitehouse, J. S. Roberts, *Chem. Vap. Deposition*, **1995**, *1*, 65-74.
- [95] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, 515-519.
- [96] K. N. Semenenko, É. B. Lobkovskii, B. L. Tarnopol'skii, M. A. Simonov, *J. Struct. Chem.*, **1976**, *17*, 915-917.
- [97] K. J. Palmer, N. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 1852-1857.
- [98] M. L. Lesiecki, J. S. Shirk, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 4171-4177.
- [99] E. Wiberg, H. Nöth, *Z. Naturforsch.*, **1955**, *106*, 237.
- [100] J. L. Atwood, K. W. Butz, M. G. Gardiner, C. Jones, G. A. Koutsantonis, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3482-3487.
- [101] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **1951**, *6b*, 458.
- [102] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **1951**, *6b*, 459.
- [103] E. Wiberg, M. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **1951**, *6b*, 460.
- [104] I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, T. Seifert, C. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, *12*, 1925-1930.
- [105] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 9201-9214.
- [106] V. Passarelli, G. Carta, G. Rossetto, P. Zanella, *Dalton Trans.*, **2003**, 1284-1291.

- [107] K. Ouzounis, H. Riffel, H. Hess, U. Kohler, J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., **1983**, *904*, 67-76.
- [108] N. Köhler, „Herstellung und Untersuchung halogenhaltiger Aluminiumalkoxide“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2007**.
- [109] A. Ahmed, W. Schwarz, H. Hess, Z. Naturforschg., **1978**, *33b*, 43-46.
- [110] R. A. Kovar, E. C. Ashby, Inorg. Chem., **1971**, *10*, 893-899.
- [111] E. C. Ashby, R. A. Kovar, J. Organomet. Chem., **1970**, *22*, 634-636.
- [112] C. Y. Tang, A. J. Downs, T. M. Greene, S. Parsons, Dalton Trans., **2003**, 540-543.
- [113] M. D. Healy, J. W. Ziller, A. R. Barron, Organometallics, **1992**, *11*, 3041-3049.
- [114] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, Inorg. Chem., **1993**, *32*, 1135-1141.
- [115] D. A. Atwood, D. Rutherford, Main Group Chemistry, **1996**, *1*, 431-442.
- [116] H. Hess, A. Hinderer, S. Steinhauser, Z. Anorg. Allg. Chem., **1970**, *377*, 1-10.
- [117] G. M. McLaughlin, G. A. Sim, J. D. Smith, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1972**, 2197-2203.
- [118] M. Nieger, S. Schulz, CSD Communication (Private Communication), **2004**.
- [119] A. L. Rheingold, M. Hampden-Smith, CSD Communication (Private Communication), **2015**.
- [120] M. H. Hansmann, R. L. Melen, D. S. Wright, Chemical Science, **2011**, *2*, 1554-
- [121] G. del Piero, M. Cesari, G. Dozzi, A. Mazzei, J. Organomet. Chem., **1977**, *129*, 281-288.
- [122] G. del Piero, M. Cesari, G. Perego, S. Cucinella, E. Cernia, J. Organomet. Chem., **1977**, *129*, 289-298.
- [123] S. Cucinella, G. Dozzi, A. Mazzei, T. Salvatori, J. Organomet. Chem., **1975**, *90*, 257-267.
- [124] H. Nöth, P. Wolfgardt, Z. Naturforschg., **1976**, *31b*, 697-708.
- [125] H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., **1939**, *61*, 536.
- [126] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, E. K. Hyde, J. Am. Chem. Soc., **1953**, *75*, 209-213.
- [127] A. J. Downs, L. A. Jones, Polyhedron, **1994**, *13*, 2401-2415.

- [128] N. A. Bailey, P. H. Bird, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.*, **1968**, *7*, 1575-1581.
- [129] H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 3421-3425.
- [130] J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 1798-1800.
- [131] A. Walgenbach, M. Veith, V. Huch, H. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, *641*, 394-399.
- [132] T. Kirs, „Synthese und Charakterisierung von neuartigen Halogenalanderivaten und deren Anwendung in der chemischen Gasphasenabscheidung“, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2011**.
- [133] U. Dümichen, T. Gelbrich, J. Sieler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 262-268.
- [134] R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 851-871.
- [135] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *333*, 155-168.
- [136] A. Almenningen, G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, **1972**, *26*, 3928-3934.
- [137] A. Almenningen, A. Haaland, T. Haugen, D. P. Novak, *Acta Chem. Scand.*, **1973**, *27*, 1821-1823.
- [138] G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.*, **1972**, *26*, 1947-1954.
- [139] L. Bernasconi, P. A. Madden, M. Wilson, *Phys. Chem. Comm.*, **2002**, *5*, 1-11.
- [140] K. Aarset, Q. Shen, H. Thomassen, A. D. Richardson, K. Hedberg, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 1644-1652.
- [141] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 37-40.
- [142] Ansyco IR Spektrensammlung, www.ansyco.de/technologie/ir-spektren.
- [143] H.-H. Giese, H. Nöth, H. Schwenk, S. Thomas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 941-949.
- [144] T. L. Kolski, G. W. Schaeffer, *J. Phys. Chem.*, **1960**, *61*, 1696-1700.
- [145] M. Ehemann, H. Nöth, G. Schmidt-Sudhoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1972**, *394*, 33-52.
- [146] R. A. Kovar, R. Culbertson, E. C. Ashby, *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 900-905.
- [147] S. Abele, G. Becker, U. Eberle, P. Oberprantacher, W. Schwarz, *Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials*, **2005**, *Ch. 44*, 270-276.

- [148] W. Clegg, M. Haase, U. Klingebiel, J. Neemann, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *251*, 281-287.
- [149] S. S. Batsanov, *J. Struct. Chem.*, **2010**, *51*, 281-287.
- [150] M. Veith, G. Schlemmer, *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 2141-2152.
- [151] M. Veith, M.-L. Sommer, D. Jäger, *Chem. Ber.*, **1979**, *112*, 2581-2587.
- [152] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.*, **1988**, *121*, 943-949.
- [153] M. Veith, *Comments Inorg. Chem.*, **1985**, *4*, 179-191.
- [154] M. Veith, J. Fischer, T. R. Prout, M. Nötzel, P. Hobein, V. Huch, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4130-4135.
- [155] K. L. Choy, *Progress in Mater. Sci.*, **2003**, *48*, 57-170.
- [156] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, 2nd Ed., ISBN: 0-8155-1432-8.
- [157] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chemical Vapor Deposition*, **1995**, *1*, 8-23.
- [158] M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2405-2412.
- [159] W. Kulisch, *Surface and Coatings Tech.*, **1993**, *59*, 193-201.
- [160] N. Lovergine, *Mat. Sci. Forum*, **1998**, 276-277, 153-174.
- [161] M. Veith, S. Kneip, S. Faber, E. Fritscher, *Mat. Sci. Forum*, **1998**, 269-272, 303-306.
- [162] C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Mater. Res.*, **1990**, *5*, 2405-2413.
- [163] M. Veith, J. Lee, M. Martinez Miró, C. Kaan Akkan, C. Dufloux, O. C. Aktas, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 5117-5130.
- [164] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect A* **2008**, *64*, 112-122.

10 Anhang

10.1 CVD-Versuche mit Cyclotrisilen

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Scheschkewitz wurden CVD Versuche mit der cyclischen Siliziumverbindung Cyclotrisilen durchgeführt. Cyclotrisilen besteht aus drei cyclisch verknüpften Siliziumatomen, die eine Doppelbindung beinhalten. Zur Stabilisierung dieses Moleküls sind an den Siliziumatomen noch 2,4,6-Triisopropylphenylliganden (Tip) gebunden.

Die CVD Experimente wurden mit der gleichen Apparatur durchgeführt, wie sie in 6.2.1 beschrieben wird. Der Precursor wurde in einem Vakuum von $3 \cdot 10^{-2}$ mbar auf etwa 140°C , Glas- und Stahlsubstrat auf 600°C erhitzt. In einem von vier Versuchen gab es eine Reaktion. Eine Abscheidung erfolgte jedoch nicht auf den Substraten, sondern außerhalb des beheizten Bereichs am Ende der CVD Kammer. Dort bildete sich an der Glasoberfläche eine grau violett schimmernde dünne Schicht. Die Vermutung, dass es sich dabei um reines Silizium handelte, konnte nicht bestätigt werden. Die CVD Kammer konnte zwar ohne Luftkontakt in die Glovebox überführt werden, jedoch entfärbte sich die Schicht nach dem Öffnen der Kammer nach kurzer Zeit. Auch der farblose Rückstand konnte nicht analysiert werden, da dieser sich nicht handhaben ließ.

In einem zweiten Versuch wurde Cyclotrisilen in Pentan gelöst und dem CVD Prozess zugeführt. Das Cyclotrisilen sollte mit dem sich verflüchtigen Lösemittel zum Substrat gelangen. Bei diesem Experiment gab es kein Ergebnis. Das Lösemittel verdampfte komplett und das Cyclotrisilen blieb komplett im Kolben zurück, ohne dass davon ein Anteil mit zum Substrat überführt werden konnte.

10.2 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Cl}_2\text{AlNEt}_2]_2$ **1**

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3228. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(2)	3521(1)	2500	8211(1)	16(1)
Al(1)	2383(1)	2500	10153(1)	14(1)
Cl(1)	3373(1)	2500	11592(1)	23(1)
Cl(2)	830(1)	2500	10612(1)	27(1)
Cl(3)	5096(1)	2500	8649(1)	26(1)
Cl(4)	3242(1)	2500	6431(1)	30(1)
N(1)	2797(1)	1207(1)	9066(1)	14(1)
C(1)	1904(1)	689(1)	8382(1)	19(1)
C(2)	1282(1)	-316(1)	8998(1)	26(1)
C(3)	3461(1)	151(1)	9512(1)	20(1)
C(4)	3900(1)	-673(1)	8565(1)	29(1)

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh3228.

Al(2)-N(1)	1.9363(6)	C(2)-H(3)	0.956(12)
Al(2)-N(1)#1	1.9363(6)	C(2)-H(4)	0.947(13)
Al(2)-Cl(4)	2.1046(5)	C(2)-H(5)	0.978(13)
Al(2)-Cl(3)	2.1213(4)	C(3)-C(4)	1.5168(12)
Al(2)-Al(1)	2.7064(4)	C(3)-H(6)	0.953(10)
Al(1)-N(1)#1	1.9373(6)	C(3)-H(7)	0.956(10)
Al(1)-N(1)	1.9374(6)	C(4)-H(8)	0.951(13)
Al(1)-Cl(2)	2.0996(4)	C(4)-H(9)	0.937(14)
Al(1)-Cl(1)	2.1171(4)	C(4)-H(10)	0.999(14)
N(1)-C(3)	1.5051(9)		
N(1)-C(1)	1.5158(9)	N(1)-Al(2)-N(1)#1	89.58(4)
C(1)-C(2)	1.5165(11)	N(1)-Al(2)-Cl(4)	114.94(2)
C(1)-H(1)	0.949(11)	N(1)#1-Al(2)-Cl(4)	114.94(2)
C(1)-H(2)	0.982(11)	N(1)-Al(2)-Cl(3)	110.56(2)

N(1)#1-Al(2)-Cl(3)	110.56(2)	N(1)-C(1)-H(1)	106.3(7)
Cl(4)-Al(2)-Cl(3)	113.890(18)	C(2)-C(1)-H(1)	108.5(6)
N(1)-Al(2)-Al(1)	45.696(19)	N(1)-C(1)-H(2)	108.9(7)
N(1)#1-Al(2)-Al(1)	45.696(19)	C(2)-C(1)-H(2)	109.3(6)
Cl(4)-Al(2)-Al(1)	136.662(18)	H(1)-C(1)-H(2)	109.1(9)
Cl(3)-Al(2)-Al(1)	109.448(17)	C(1)-C(2)-H(3)	108.8(7)
N(1)#1-Al(1)-N(1)	89.52(4)	C(1)-C(2)-H(4)	111.4(7)
N(1)#1-Al(1)-Cl(2)	115.86(2)	H(3)-C(2)-H(4)	108.1(10)
N(1)-Al(1)-Cl(2)	115.86(2)	C(1)-C(2)-H(5)	110.3(8)
N(1)#1-Al(1)-Cl(1)	110.24(2)	H(3)-C(2)-H(5)	108.0(10)
N(1)-Al(1)-Cl(1)	110.24(2)	H(4)-C(2)-H(5)	110.2(10)
Cl(2)-Al(1)-Cl(1)	112.934(19)	N(1)-C(3)-C(4)	113.08(7)
N(1)#1-Al(1)-Al(2)	45.664(18)	N(1)-C(3)-H(6)	107.8(6)
N(1)-Al(1)-Al(2)	45.663(18)	C(4)-C(3)-H(6)	110.3(6)
Cl(2)-Al(1)-Al(2)	138.100(18)	N(1)-C(3)-H(7)	106.7(6)
Cl(1)-Al(1)-Al(2)	108.966(16)	C(4)-C(3)-H(7)	110.1(6)
C(3)-N(1)-C(1)	111.02(6)	H(6)-C(3)-H(7)	108.7(8)
C(3)-N(1)-Al(2)	114.63(4)	C(3)-C(4)-H(8)	112.9(8)
C(1)-N(1)-Al(2)	111.12(4)	C(3)-C(4)-H(9)	109.9(8)
C(3)-N(1)-Al(1)	117.21(5)	H(8)-C(4)-H(9)	104.8(11)
C(1)-N(1)-Al(1)	112.48(4)	C(3)-C(4)-H(10)	112.5(8)
Al(2)-N(1)-Al(1)	88.64(3)	H(8)-C(4)-H(10)	108.6(12)
N(1)-C(1)-C(2)	114.58(6)	H(9)-C(4)-H(10)	107.7(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,-y+1/2,z

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3228. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(2)	17(1)	15(1)	14(1)	0	4(1)	0
Al(1)	15(1)	16(1)	13(1)	0	2(1)	0
Cl(1)	28(1)	26(1)	15(1)	0	-4(1)	0
Cl(2)	17(1)	28(1)	36(1)	0	11(1)	0
Cl(3)	15(1)	29(1)	35(1)	0	6(1)	0
Cl(4)	48(1)	30(1)	14(1)	0	5(1)	0
N(1)	15(1)	13(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(1)	20(1)	17(1)	19(1)	0(1)	-4(1)	-3(1)
C(2)	25(1)	23(1)	28(1)	1(1)	-1(1)	-10(1)
C(3)	22(1)	15(1)	22(1)	1(1)	-3(1)	2(1)
C(4)	31(1)	20(1)	36(1)	-6(1)	-2(1)	8(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3228.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1472(8)	1390(11)	8222(10)	24(3)
H(2)	2162(9)	340(11)	7656(9)	27(3)
H(3)	680(9)	-490(12)	8559(10)	32(3)
H(4)	1655(8)	-1080(13)	9076(10)	31(3)
H(5)	1068(9)	-7(13)	9753(11)	34(3)
H(6)	3059(8)	-347(10)	10024(8)	15(2)
H(7)	4001(7)	540(10)	9938(8)	18(2)
H(8)	3390(9)	-1142(13)	8166(11)	39(3)
H(9)	4333(10)	-1288(13)	8882(11)	43(3)
H(10)	4305(11)	-176(14)	7994(12)	50(4)

10.3 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [H(Cl)AlNEt₂]₂ **2**

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3330. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	2218(1)	2500	4834(1)	16(1)
Al(2)	2849(1)	2500	2530(1)	15(1)
Cl(1)	3341(1)	2500	6270(1)	26(1)
Cl(2)	1524(1)	2500	1288(1)	23(1)
N(1)	2595(1)	1193(1)	3704(1)	15(1)
C(1)	3636(1)	462(1)	3970(1)	20(1)
C(2)	3959(1)	-495(2)	3035(2)	28(1)
C(3)	1624(1)	332(1)	3467(1)	19(1)
C(4)	1385(1)	-604(1)	4443(2)	28(1)

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh3330.

Al(1)-N(1)#1	1.9418(11)	C(3)-H(9)	0.998(17)
Al(1)-N(1)	1.9418(11)	C(4)-H(10)	0.92(2)
Al(1)-Cl(1)	2.1347(7)	C(4)-H(11)	0.95(2)
Al(1)-Al(2)	2.7556(8)	C(4)-H(12)	0.943(18)
Al(1)-H(1)	1.569(9)		
Al(2)-N(1)	1.9467(11)	N(1)#1-Al(1)-N(1)	89.71(6)
Al(2)-N(1)#1	1.9467(11)	N(1)#1-Al(1)-Cl(1)	111.64(4)
Al(2)-Cl(2)	2.1440(7)	N(1)-Al(1)-Cl(1)	111.64(4)
Al(2)-H(2)	1.574(9)	N(1)#1-Al(1)-Al(2)	44.95(3)
N(1)-C(3)	1.5032(16)	N(1)-Al(1)-Al(2)	44.95(3)
N(1)-C(1)	1.5039(16)	Cl(1)-Al(1)-Al(2)	124.58(3)
C(1)-C(2)	1.521(2)	N(1)#1-Al(1)-H(1)	119.8(5)
C(1)-H(3)	0.989(16)	N(1)-Al(1)-H(1)	119.8(5)
C(1)-H(4)	0.985(17)	Cl(1)-Al(1)-H(1)	104.2(8)
C(2)-H(5)	0.98(2)	Al(2)-Al(1)-H(1)	131.3(8)
C(2)-H(6)	0.982(19)	N(1)-Al(2)-N(1)#1	89.42(6)
C(2)-H(7)	0.95(2)	N(1)-Al(2)-Cl(2)	110.11(4)
C(3)-C(4)	1.518(2)	N(1)#1-Al(2)-Cl(2)	110.11(4)
C(3)-H(8)	0.943(17)	N(1)-Al(2)-Al(1)	44.80(3)

N(1)#1-Al(2)-Al(1)	44.80(3)	C(1)-C(2)-H(5)	111.1(11)
Cl(2)-Al(2)-Al(1)	115.72(3)	C(1)-C(2)-H(6)	109.4(11)
N(1)-Al(2)-H(2)	115.7(5)	H(5)-C(2)-H(6)	106.1(16)
N(1)#1-Al(2)-H(2)	115.7(5)	C(1)-C(2)-H(7)	111.5(12)
Cl(2)-Al(2)-H(2)	113.4(8)	H(5)-C(2)-H(7)	109.8(16)
Al(1)-Al(2)-H(2)	130.9(8)	H(6)-C(2)-H(7)	108.9(16)
C(3)-N(1)-C(1)	112.44(10)	N(1)-C(3)-C(4)	113.71(11)
C(3)-N(1)-Al(1)	111.24(8)	N(1)-C(3)-H(8)	110.4(10)
C(1)-N(1)-Al(1)	114.78(8)	C(4)-C(3)-H(8)	108.6(10)
C(3)-N(1)-Al(2)	114.82(8)	N(1)-C(3)-H(9)	106.0(9)
C(1)-N(1)-Al(2)	111.60(8)	C(4)-C(3)-H(9)	110.0(10)
Al(1)-N(1)-Al(2)	90.25(4)	H(8)-C(3)-H(9)	107.9(13)
N(1)-C(1)-C(2)	113.96(11)	C(3)-C(4)-H(10)	109.2(12)
N(1)-C(1)-H(3)	105.0(9)	C(3)-C(4)-H(11)	108.7(12)
C(2)-C(1)-H(3)	109.8(9)	H(10)-C(4)-H(11)	113.6(16)
N(1)-C(1)-H(4)	106.4(9)	C(3)-C(4)-H(12)	112.1(11)
C(2)-C(1)-H(4)	111.4(9)	H(10)-C(4)-H(12)	107.5(16)
H(3)-C(1)-H(4)	110.0(13)	H(11)-C(4)-H(12)	105.8(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,-y+1/2,z

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3330. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^*2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	19(1)	13(1)	16(1)	0	1(1)	0
Al(2)	16(1)	14(1)	16(1)	0	0(1)	0
Cl(1)	36(1)	23(1)	20(1)	0	-8(1)	0
Cl(2)	24(1)	25(1)	19(1)	0	-4(1)	0
N(1)	14(1)	11(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(1)	18(1)	18(1)	24(1)	1(1)	-3(1)	4(1)
C(2)	26(1)	23(1)	36(1)	-5(1)	2(1)	8(1)
C(3)	20(1)	14(1)	23(1)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
C(4)	26(1)	19(1)	37(1)	8(1)	0(1)	-5(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for sh3330.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1041(10)	2500	5416(18)	16
H(2)	4033(10)	2500	1955(17)	12
H(3)	4221(13)	1117(16)	4047(14)	20(4)
H(4)	3513(13)	39(15)	4725(15)	17(4)
H(5)	4057(17)	-74(18)	2281(18)	39(5)
H(6)	4680(16)	-870(20)	3230(16)	39(5)
H(7)	3427(16)	-1160(20)	2968(17)	41(6)
H(8)	1737(13)	-131(15)	2774(15)	18(4)
H(9)	974(14)	906(16)	3348(14)	21(4)
H(10)	1962(16)	-1180(20)	4498(17)	39(5)
H(11)	1258(16)	-140(19)	5137(18)	35(5)
H(12)	732(15)	-1076(18)	4309(15)	31(5)

10.4 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNEt}_2]_2$ **3**

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3301. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	3588(1)	1199(1)	7030(1)	18(1)
N(1)	5740(1)	1243(1)	6774(1)	18(1)
C(1)	6241(1)	334(1)	6278(1)	24(1)
C(2)	7955(1)	264(1)	6195(1)	36(1)
C(3)	6165(1)	2234(1)	6362(1)	25(1)
C(4)	5489(1)	2364(1)	5463(1)	33(1)
B(1)	2583(1)	-140(1)	6345(1)	29(1)
B(2)	1894(1)	2438(1)	6809(1)	33(1)

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh3301.

Al(1)-N(1)#1	1.9530(6)	C(3)-H(15)	0.947(11)
Al(1)-N(1)	1.9544(7)	C(4)-H(16)	0.969(13)
Al(1)-B(2)	2.2049(9)	C(4)-H(17)	0.967(13)
Al(1)-B(1)	2.2087(9)	C(4)-H(18)	0.967(13)
Al(1)-Al(1)#1	2.8015(4)	B(1)-H(1)	1.159(11)
Al(1)-H(1)	1.796(11)	B(1)-H(2)	1.014(14)
Al(1)-H(3)	1.723(11)	B(1)-H(3)	1.112(11)
Al(1)-H(5)	1.785(11)	B(1)-H(4)	1.078(12)
Al(1)-H(6)	1.736(11)	B(2)-H(5)	1.119(12)
N(1)-C(1)	1.5052(9)	B(2)-H(6)	1.097(12)
N(1)-C(3)	1.5069(9)	B(2)-H(7)	1.094(13)
N(1)-Al(1)#1	1.9530(6)	B(2)-H(8)	1.012(14)
C(1)-C(2)	1.5184(12)		
C(1)-H(9)	0.966(11)	N(1)#1-Al(1)-N(1)	88.29(3)
C(1)-H(10)	0.952(10)	N(1)#1-Al(1)-B(2)	106.77(3)
C(2)-H(11)	0.988(13)	N(1)-Al(1)-B(2)	126.38(4)
C(2)-H(12)	0.988(14)	N(1)#1-Al(1)-B(1)	125.95(3)
C(2)-H(13)	0.985(13)	N(1)-Al(1)-B(1)	106.14(3)
C(3)-C(4)	1.5195(11)	B(2)-Al(1)-B(1)	105.03(4)
C(3)-H(14)	0.962(11)	N(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	44.215(19)

N(1)-Al(1)-Al(1)#1	44.175(18)	N(1)-C(1)-H(10)	108.4(6)
B(2)-Al(1)-Al(1)#1	130.15(3)	C(2)-C(1)-H(10)	109.7(6)
B(1)-Al(1)-Al(1)#1	124.82(3)	H(9)-C(1)-H(10)	104.8(9)
N(1)#1-Al(1)-H(1)	157.3(4)	C(1)-C(2)-H(11)	110.7(7)
N(1)-Al(1)-H(1)	96.6(3)	C(1)-C(2)-H(12)	111.1(7)
B(2)-Al(1)-H(1)	88.1(3)	H(11)-C(2)-H(12)	110.1(11)
B(1)-Al(1)-H(1)	31.5(4)	C(1)-C(2)-H(13)	108.7(8)
Al(1)#1-Al(1)-H(1)	135.0(3)	H(11)-C(2)-H(13)	109.7(11)
N(1)#1-Al(1)-H(3)	96.4(4)	H(12)-C(2)-H(13)	106.5(10)
N(1)-Al(1)-H(3)	105.5(4)	N(1)-C(3)-C(4)	114.37(6)
B(2)-Al(1)-H(3)	122.7(4)	N(1)-C(3)-H(14)	106.8(6)
B(1)-Al(1)-H(3)	29.7(4)	C(4)-C(3)-H(14)	109.3(6)
Al(1)#1-Al(1)-H(3)	102.9(4)	N(1)-C(3)-H(15)	109.5(6)
H(1)-Al(1)-H(3)	61.0(5)	C(4)-C(3)-H(15)	110.5(6)
N(1)#1-Al(1)-H(5)	97.4(4)	H(14)-C(3)-H(15)	106.0(9)
N(1)-Al(1)-H(5)	156.5(4)	C(3)-C(4)-H(16)	110.7(7)
B(2)-Al(1)-H(5)	30.3(4)	C(3)-C(4)-H(17)	108.9(7)
B(1)-Al(1)-H(5)	89.0(4)	H(16)-C(4)-H(17)	107.7(10)
Al(1)#1-Al(1)-H(5)	138.0(4)	C(3)-C(4)-H(18)	112.5(7)
H(1)-Al(1)-H(5)	86.9(5)	H(16)-C(4)-H(18)	109.8(10)
H(3)-Al(1)-H(5)	96.6(5)	H(17)-C(4)-H(18)	107.1(10)
N(1)#1-Al(1)-H(6)	106.4(4)	Al(1)-B(1)-H(1)	54.2(5)
N(1)-Al(1)-H(6)	97.2(4)	Al(1)-B(1)-H(2)	112.5(7)
B(2)-Al(1)-H(6)	29.4(4)	H(1)-B(1)-H(2)	109.3(9)
B(1)-Al(1)-H(6)	122.3(4)	Al(1)-B(1)-H(3)	50.2(6)
Al(1)#1-Al(1)-H(6)	108.8(4)	H(1)-B(1)-H(3)	103.7(8)
H(1)-Al(1)-H(6)	95.0(5)	H(2)-B(1)-H(3)	106.3(10)
H(3)-Al(1)-H(6)	148.3(6)	Al(1)-B(1)-H(4)	128.3(6)
H(5)-Al(1)-H(6)	59.4(5)	H(1)-B(1)-H(4)	109.0(9)
C(1)-N(1)-C(3)	110.90(6)	H(2)-B(1)-H(4)	119.0(10)
C(1)-N(1)-Al(1)#1	114.12(5)	H(3)-B(1)-H(4)	108.4(9)
C(3)-N(1)-Al(1)#1	112.44(4)	Al(1)-B(2)-H(5)	53.6(6)
C(1)-N(1)-Al(1)	113.91(4)	Al(1)-B(2)-H(6)	50.9(6)
C(3)-N(1)-Al(1)	112.68(5)	H(5)-B(2)-H(6)	103.9(8)
Al(1)#1-N(1)-Al(1)	91.61(3)	Al(1)-B(2)-H(7)	127.4(7)
N(1)-C(1)-C(2)	114.71(7)	H(5)-B(2)-H(7)	109.0(9)
N(1)-C(1)-H(9)	108.8(6)	H(6)-B(2)-H(7)	107.6(9)
C(2)-C(1)-H(9)	110.0(6)	Al(1)-B(2)-H(8)	113.9(8)

H(5)-B(2)-H(8)	108.1(9)	H(7)-B(2)-H(8)	118.6(10)
H(6)-B(2)-H(8)	108.8(10)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z+3/2

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3301. The anisotropic

displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Al(1)	20(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
N(1)	23(1)	17(1)	15(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
C(1)	26(1)	26(1)	21(1)	-6(1)	4(1)	1(1)
C(2)	28(1)	46(1)	34(1)	-4(1)	10(1)	3(1)
C(3)	33(1)	24(1)	19(1)	5(1)	-1(1)	-9(1)
C(4)	44(1)	36(1)	18(1)	8(1)	-1(1)	-8(1)
B(1)	26(1)	27(1)	34(1)	-10(1)	-1(1)	-8(1)
B(2)	38(1)	31(1)	29(1)	0(1)	-10(1)	15(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3301.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2873(12)	642(9)	6048(7)	34(3)
H(2)	1434(16)	-191(10)	6386(8)	54(4)
H(3)	3095(13)	-81(9)	7002(7)	36(3)
H(4)	3166(13)	-741(10)	6029(8)	43(3)
H(5)	1702(12)	1685(9)	7123(7)	38(3)
H(6)	3131(13)	2451(8)	6737(7)	37(3)
H(7)	1635(14)	3059(10)	7240(8)	52(4)
H(8)	1338(16)	2422(10)	6230(9)	58(4)
H(9)	5707(12)	347(8)	5726(7)	29(3)
H(10)	5890(11)	-273(8)	6535(6)	25(2)
H(11)	8324(14)	864(10)	5888(8)	47(3)

H(12)	8516(14)	210(10)	6754(9)	48(3)
H(13)	8175(15)	-369(10)	5888(8)	51(4)
H(14)	5808(12)	2780(8)	6705(7)	30(3)
H(15)	7245(12)	2297(8)	6385(7)	30(3)
H(16)	5963(14)	1893(10)	5088(8)	46(3)
H(17)	5693(14)	3053(10)	5277(7)	44(3)
H(18)	4390(15)	2272(9)	5415(8)	42(3)

10.5 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}(\text{BH}_4)\text{Al}(\text{NET}_2)_2]_2$ **4**

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3354. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	2795(1)	7500	7533(1)	17(1)
Al(2)	2277(1)	7500	5313(1)	18(1)
N(1)	2550(1)	6179(1)	6420(1)	17(1)
B(1)	1549(1)	7500	8768(1)	18(1)
B(2)	3495(1)	7500	4002(1)	26(1)
C(1)	1543(1)	5356(1)	6578(1)	21(1)
C(2)	1338(1)	4394(1)	5663(1)	29(1)
C(3)	3571(1)	5385(1)	6263(1)	21(1)
C(4)	3808(1)	4446(1)	7190(1)	29(1)

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh3354.

Al(1)-N(1)#1	1.9530(7)	B(2)-H(8)	0.931(10)
Al(1)-N(1)	1.9530(7)	C(1)-C(2)	1.5198(13)
Al(1)-B(1)	2.1430(13)	C(1)-H(1A)	0.9900
Al(1)-Al(2)	2.7967(6)	C(1)-H(1B)	0.9900
Al(1)-H(1)	1.630(9)	C(2)-H(2A)	0.9800
Al(1)-H(4)	1.879(8)	C(2)-H(2B)	0.9800
Al(2)-N(1)#1	1.9536(7)	C(2)-H(2C)	0.9800
Al(2)-N(1)	1.9536(7)	C(3)-C(4)	1.5223(13)
Al(2)-B(2)	2.1876(16)	C(3)-H(3A)	0.9900
Al(2)-H(2)	1.598(9)	C(3)-H(3B)	0.9900
Al(2)-H(7)	1.797(11)	C(4)-H(4A)	0.9800
N(1)-C(3)	1.5009(10)	C(4)-H(4B)	0.9800
N(1)-C(1)	1.5032(10)	C(4)-H(4C)	0.9800
B(1)-H(3)	0.936(9)		
B(1)-H(4)	0.961(8)	N(1)#1-Al(1)-N(1)	88.58(4)
B(1)-H(5)	0.939(9)	N(1)#1-Al(1)-B(1)	112.74(3)
B(2)-H(6)	0.911(14)	N(1)-Al(1)-B(1)	112.74(3)
B(2)-H(7)	0.994(10)	N(1)#1-Al(1)-Al(2)	44.29(2)

N(1)-Al(1)-Al(2)	44.29(2)	H(3)-B(1)-H(4)	109.5(6)
B(1)-Al(1)-Al(2)	121.98(4)	Al(1)-B(1)-H(5)	87.9(9)
N(1)#1-Al(1)-H(1)	115.5(4)	H(3)-B(1)-H(5)	112.2(9)
N(1)-Al(1)-H(1)	115.5(4)	H(4)-B(1)-H(5)	109.1(6)
B(1)-Al(1)-H(1)	110.3(7)	Al(2)-B(2)-H(6)	141.8(10)
Al(2)-Al(1)-H(1)	127.7(7)	Al(2)-B(2)-H(7)	54.2(6)
N(1)#1-Al(1)-H(4)	99.5(2)	H(6)-B(2)-H(7)	109.3(7)
N(1)-Al(1)-H(4)	137.7(3)	Al(2)-B(2)-H(8)	102.3(11)
B(1)-Al(1)-H(4)	26.6(2)	H(6)-B(2)-H(8)	115.9(12)
Al(2)-Al(1)-H(4)	128.6(3)	H(7)-B(2)-H(8)	109.2(7)
H(1)-Al(1)-H(4)	98.3(7)	N(1)-C(1)-C(2)	114.09(7)
N(1)#1-Al(2)-N(1)	88.55(4)	N(1)-C(1)-H(1A)	108.7
N(1)#1-Al(2)-B(2)	113.37(4)	C(2)-C(1)-H(1A)	108.7
N(1)-Al(2)-B(2)	113.37(4)	N(1)-C(1)-H(1B)	108.7
N(1)#1-Al(2)-Al(1)	44.28(2)	C(2)-C(1)-H(1B)	108.7
N(1)-Al(2)-Al(1)	44.28(2)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.6
B(2)-Al(2)-Al(1)	124.35(5)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
N(1)#1-Al(2)-H(2)	114.0(4)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
N(1)-Al(2)-H(2)	114.0(5)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
B(2)-Al(2)-H(2)	111.7(7)	C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
Al(1)-Al(2)-H(2)	124.0(7)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
N(1)#1-Al(2)-H(7)	96.9(3)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
N(1)-Al(2)-H(7)	136.6(3)	N(1)-C(3)-C(4)	114.08(7)
B(2)-Al(2)-H(7)	26.7(3)	N(1)-C(3)-H(3A)	108.7
Al(1)-Al(2)-H(7)	126.8(4)	C(4)-C(3)-H(3A)	108.7
H(2)-Al(2)-H(7)	102.9(7)	N(1)-C(3)-H(3B)	108.7
C(3)-N(1)-C(1)	112.40(6)	C(4)-C(3)-H(3B)	108.7
C(3)-N(1)-Al(1)	110.21(5)	H(3A)-C(3)-H(3B)	107.6
C(1)-N(1)-Al(1)	115.44(5)	C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-N(1)-Al(2)	115.62(5)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
C(1)-N(1)-Al(2)	110.25(5)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
Al(1)-N(1)-Al(2)	91.43(3)	C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
Al(1)-B(1)-H(3)	159.9(9)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
Al(1)-B(1)-H(4)	61.2(5)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x,-y+3/2,z

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3354. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^* U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	19(1)	15(1)	18(1)	0	0(1)	0
Al(2)	21(1)	14(1)	18(1)	0	0(1)	0
N(1)	18(1)	12(1)	20(1)	0(1)	2(1)	0(1)
B(1)	20(1)	20(1)	13(1)	0	3(1)	0
B(2)	32(1)	28(1)	17(1)	0	3(1)	0
C(1)	21(1)	16(1)	26(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(2)	30(1)	21(1)	35(1)	-7(1)	1(1)	-6(1)
C(3)	21(1)	16(1)	26(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(4)	30(1)	21(1)	36(1)	6(1)	0(1)	8(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3354.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4014(9)	7500	8087(15)	26
H(2)	1050(9)	7500	4848(15)	26
H(3)	1226(11)	7500	9460(8)	27
H(4)	2012(7)	8249(6)	8692(8)	27
H(5)	1023(10)	7500	8208(9)	27
H(6)	3554(14)	7500	3261(11)	39
H(7)	3046(9)	8255(7)	4236(11)	39
H(8)	4157(11)	7500	4385(14)	39
H(1A)	894	5929	6644	25
H(1B)	1617	4873	7271	25
H(2A)	1306	4855	4966	43
H(2B)	640	3945	5790	43
H(2C)	1938	3760	5643	43
H(3A)	4207	5977	6181	25

H(3B)	3500	4887	5577	25
H(4A)	3857	4925	7877	44
H(4B)	4506	4000	7051	44
H(4C)	3213	3808	7237	44

10.6 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [H₂AlNH^tBu]₂ 5

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3622. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	759(1)	5401(1)	1190(1)	35(1)
N(1)	-370(1)	4475(1)	1187(1)	21(1)
C(1)	35(1)	3703(1)	1948(1)	28(1)
C(2)	-1079(1)	3110(1)	1654(2)	39(1)
C(3)	235(2)	3826(1)	3830(2)	47(1)
C(4)	1309(2)	3409(1)	1144(3)	57(1)

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh3622.

Al(1)-N(1)	1.9395(9)	N(1)-Al(1)-Al(1)#1	44.14(3)
Al(1)-N(1)#1	1.9408(9)	N(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	44.11(3)
Al(1)-Al(1)#1	2.7855(6)	N(1)-Al(1)-H(2)	112.9(7)
Al(1)-H(2)	1.554(19)	N(1)#1-Al(1)-H(2)	110.6(6)
Al(1)-H(1)	1.484(18)	Al(1)#1-Al(1)-H(2)	121.0(6)
N(1)-C(1)	1.5012(12)	N(1)-Al(1)-H(1)	110.8(7)
N(1)-Al(1)#1	1.9408(9)	N(1)#1-Al(1)-H(1)	112.1(7)
N(1)-H(3)	0.803(16)	Al(1)#1-Al(1)-H(1)	120.6(7)
C(1)-C(4)	1.5152(17)	H(2)-Al(1)-H(1)	118.3(9)
C(1)-C(3)	1.5241(18)	C(1)-N(1)-Al(1)	123.45(6)
C(1)-C(2)	1.5242(16)	C(1)-N(1)-Al(1)#1	122.82(6)
C(2)-H(5)	0.957(18)	Al(1)-N(1)-Al(1)#1	91.76(4)
C(2)-H(6)	0.948(18)	C(1)-N(1)-H(3)	106.6(10)
C(2)-H(4)	0.988(17)	Al(1)-N(1)-H(3)	104.4(10)
C(3)-H(8)	0.93(2)	Al(1)#1-N(1)-H(3)	105.4(11)
C(3)-H(9)	0.95(2)	N(1)-C(1)-C(4)	110.30(10)
C(3)-H(7)	0.99(2)	N(1)-C(1)-C(3)	108.20(9)
C(4)-H(11)	0.931(19)	C(4)-C(1)-C(3)	110.39(13)
C(4)-H(10)	0.958(19)	N(1)-C(1)-C(2)	108.57(9)
C(4)-H(12)	0.98(2)	C(4)-C(1)-C(2)	109.57(11)
		C(3)-C(1)-C(2)	109.77(11)
N(1)-Al(1)-N(1)#1	88.24(4)	C(1)-C(2)-H(5)	111.3(10)

C(1)-C(2)-H(6)	108.7(10)	H(8)-C(3)-H(7)	110.1(17)
H(5)-C(2)-H(6)	108.2(14)	H(9)-C(3)-H(7)	110.8(17)
C(1)-C(2)-H(4)	110.5(9)	C(1)-C(4)-H(11)	113.5(12)
H(5)-C(2)-H(4)	106.9(14)	C(1)-C(4)-H(10)	111.1(11)
H(6)-C(2)-H(4)	111.2(13)	H(11)-C(4)-H(10)	107.0(15)
C(1)-C(3)-H(8)	107.6(11)	C(1)-C(4)-H(12)	112.3(13)
C(1)-C(3)-H(9)	110.6(12)	H(11)-C(4)-H(12)	106.3(17)
H(8)-C(3)-H(9)	105.5(16)	H(10)-C(4)-H(12)	106.2(16)
C(1)-C(3)-H(7)	112.0(13)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3622. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Al(1)	51(1)	30(1)	22(1)	1(1)	-10(1)	-20(1)
N(1)	23(1)	20(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(1)	26(1)	22(1)	34(1)	4(1)	0(1)	3(1)
C(2)	43(1)	21(1)	52(1)	5(1)	1(1)	-6(1)
C(3)	62(1)	42(1)	38(1)	15(1)	-15(1)	0(1)
C(4)	33(1)	48(1)	89(1)	-10(1)	10(1)	14(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3622.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2255(19)	5203(11)	1460(20)	64(5)
H(1)	159(17)	6037(10)	2220(20)	58(5)
H(3)	-1034(15)	4612(8)	1670(20)	35(4)
H(5)	-1222(17)	3023(10)	480(20)	50(4)
H(6)	-832(15)	2624(11)	2150(20)	52(4)
H(4)	-1928(16)	3306(9)	2120(20)	51(4)

H(8)	920(19)	4186(13)	3970(20)	62(6)
H(9)	538(19)	3357(13)	4350(30)	68(6)
H(7)	-580(20)	4020(13)	4390(30)	79(6)
H(11)	1242(19)	3338(11)	-10(20)	57(5)
H(10)	2028(19)	3768(11)	1330(20)	60(5)
H(12)	1600(20)	2902(13)	1610(30)	87(7)

10.7 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{BH}_4)_2\text{AlNH}^t\text{Bu}]_2$ **6**

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3664. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	3770(1)	846(1)	4745(1)	22(1)
Al(2)	490(1)	5744(1)	9225(1)	23(1)
N(2)	691(1)	3864(1)	9669(1)	21(1)
N(1)	5978(1)	1000(1)	4771(1)	22(1)
C(5)	2189(1)	3149(1)	9874(1)	26(1)
C(1)	6630(1)	1517(1)	3857(1)	30(1)
C(7)	1785(1)	1612(1)	10061(1)	40(1)
C(6)	2704(1)	3022(1)	8774(1)	41(1)
C(4)	6407(1)	3110(1)	3874(1)	45(1)
C(2)	5728(1)	555(1)	2603(1)	47(1)
C(8)	3554(1)	4065(1)	10958(1)	44(1)
B(3)	2424(1)	7664(1)	9873(1)	40(1)
B(2)	1639(1)	151(1)	3136(1)	39(1)
C(3)	8398(1)	1411(2)	4180(1)	54(1)
B(1)	3753(2)	2961(1)	5886(1)	46(1)
B(4)	-548(2)	5090(1)	7286(1)	49(1)

Table 2. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for sh3664.

Al(1)-N(1)	1.9425(6)	Al(2)-B(3)	2.1914(9)
Al(1)-N(1)#1	1.9433(6)	Al(2)-Al(2)#2	2.8296(5)
Al(1)-B(1)	2.1910(9)	Al(2)-H(28)	1.786(14)
Al(1)-B(2)	2.1952(9)	Al(2)-H(27)	1.706(14)
Al(1)-Al(1)#1	2.8169(5)	Al(2)-H(29)	1.756(14)
Al(1)-H(11)	1.787(11)	Al(2)-H(30)	1.723(15)
Al(1)-H(16)	1.759(13)	N(2)-C(5)	1.5249(8)
Al(1)-H(12)	1.741(14)	N(2)-Al(2)#2	1.9468(6)
Al(1)-H(14)	1.721(14)	N(2)-H(17)	0.898(12)
Al(2)-N(2)#2	1.9468(6)	N(1)-C(1)	1.5316(8)
Al(2)-N(2)	1.9478(6)	N(1)-Al(1)#1	1.9434(6)
Al(2)-B(4)	2.1830(11)	N(1)-H(1)	0.859(12)

C(5)-C(8)	1.5210(10)	B(4)-H(31)	0.968(16)
C(5)-C(7)	1.5251(10)	B(4)-H(36)	1.10(2)
C(5)-C(6)	1.5266(11)		
C(1)-C(3)	1.5176(12)	N(1)-Al(1)-N(1)#1	87.08(2)
C(1)-C(4)	1.5225(11)	N(1)-Al(1)-B(1)	103.32(4)
C(1)-C(2)	1.5323(12)	N(1)#1-Al(1)-B(1)	126.26(4)
C(7)-H(23)	1.014(13)	N(1)-Al(1)-B(2)	125.28(3)
C(7)-H(21)	0.966(13)	N(1)#1-Al(1)-B(2)	101.76(3)
C(7)-H(22)	1.043(14)	B(1)-Al(1)-B(2)	112.86(5)
C(6)-H(20)	0.984(15)	N(1)-Al(1)-Al(1)#1	43.552(17)
C(6)-H(19)	0.987(13)	N(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	43.528(16)
C(6)-H(18)	0.977(13)	B(1)-Al(1)-Al(1)#1	124.53(4)
C(4)-H(9)	0.994(13)	B(2)-Al(1)-Al(1)#1	122.61(3)
C(4)-H(8)	1.000(14)	N(1)-Al(1)-H(11)	97.6(3)
C(4)-H(10)	0.977(14)	N(1)#1-Al(1)-H(11)	157.6(3)
C(2)-H(2)	1.107(17)	B(1)-Al(1)-H(11)	31.3(3)
C(2)-H(4)	0.997(16)	B(2)-Al(1)-H(11)	93.4(3)
C(2)-H(3)	0.997(15)	Al(1)#1-Al(1)-H(11)	136.8(4)
C(8)-H(24)	0.995(15)	N(1)-Al(1)-H(16)	157.4(4)
C(8)-H(26)	0.908(14)	N(1)#1-Al(1)-H(16)	96.2(4)
C(8)-H(25)	0.927(18)	B(1)-Al(1)-H(16)	92.7(4)
B(3)-H(28)	1.135(14)	B(2)-Al(1)-H(16)	32.2(4)
B(3)-H(27)	0.981(14)	Al(1)#1-Al(1)-H(16)	135.4(4)
B(3)-H(33)	0.980(19)	H(11)-Al(1)-H(16)	87.9(5)
B(3)-H(34)	0.914(19)	N(1)-Al(1)-H(12)	105.5(5)
B(2)-H(16)	1.175(13)	N(1)#1-Al(1)-H(12)	96.1(5)
B(2)-H(15)	1.051(16)	B(1)-Al(1)-H(12)	30.2(5)
B(2)-H(14)	1.088(14)	B(2)-Al(1)-H(12)	126.5(5)
B(2)-H(35)	1.116(16)	Al(1)#1-Al(1)-H(12)	104.9(5)
C(3)-H(6)	0.932(13)	H(11)-Al(1)-H(12)	61.5(6)
C(3)-H(5)	0.989(16)	H(16)-Al(1)-H(12)	96.4(6)
C(3)-H(7)	1.059(17)	N(1)-Al(1)-H(14)	96.2(5)
B(1)-H(11)	1.143(11)	N(1)#1-Al(1)-H(14)	105.1(5)
B(1)-H(12)	1.112(14)	B(1)-Al(1)-H(14)	125.3(5)
B(1)-H(13)	1.009(18)	B(2)-Al(1)-H(14)	29.2(5)
B(1)-H(32)	1.021(18)	Al(1)#1-Al(1)-H(14)	104.7(5)
B(4)-H(29)	1.176(14)	H(11)-Al(1)-H(14)	96.2(6)
B(4)-H(30)	1.060(15)	H(16)-Al(1)-H(14)	61.4(6)

H(12)-Al(1)-H(14)	150.4(7)	C(5)-N(2)-Al(2)	125.47(4)
N(2)#2-Al(2)-N(2)	86.81(2)	Al(2)#2-N(2)-Al(2)	93.19(2)
N(2)#2-Al(2)-B(4)	126.02(4)	C(5)-N(2)-H(17)	105.2(7)
N(2)-Al(2)-B(4)	103.13(4)	Al(2)#2-N(2)-H(17)	98.9(7)
N(2)#2-Al(2)-B(3)	102.67(4)	Al(2)-N(2)-H(17)	103.8(7)
N(2)-Al(2)-B(3)	124.27(4)	C(1)-N(1)-Al(1)	126.17(4)
B(4)-Al(2)-B(3)	113.28(5)	C(1)-N(1)-Al(1)#1	125.30(4)
N(2)#2-Al(2)-Al(2)#2	43.417(17)	Al(1)-N(1)-Al(1)#1	92.92(2)
N(2)-Al(2)-Al(2)#2	43.390(16)	C(1)-N(1)-H(1)	106.8(8)
B(4)-Al(2)-Al(2)#2	124.13(4)	Al(1)-N(1)-H(1)	100.6(8)
B(3)-Al(2)-Al(2)#2	122.58(3)	Al(1)#1-N(1)-H(1)	100.3(8)
N(2)#2-Al(2)-H(28)	97.5(4)	C(8)-C(5)-N(2)	111.12(5)
N(2)-Al(2)-H(28)	155.3(5)	C(8)-C(5)-C(7)	109.44(7)
B(4)-Al(2)-H(28)	93.9(5)	N(2)-C(5)-C(7)	108.76(6)
B(3)-Al(2)-H(28)	31.1(5)	C(8)-C(5)-C(6)	109.28(7)
Al(2)#2-Al(2)-H(28)	135.7(4)	N(2)-C(5)-C(6)	108.71(6)
N(2)#2-Al(2)-H(27)	108.3(5)	C(7)-C(5)-C(6)	109.51(7)
N(2)-Al(2)-H(27)	99.2(5)	C(3)-C(1)-C(4)	110.06(8)
B(4)-Al(2)-H(27)	121.6(5)	C(3)-C(1)-N(1)	109.15(6)
B(3)-Al(2)-H(27)	25.5(5)	C(4)-C(1)-N(1)	108.81(6)
Al(2)#2-Al(2)-H(27)	109.0(5)	C(3)-C(1)-C(2)	109.18(8)
H(28)-Al(2)-H(27)	56.3(6)	C(4)-C(1)-C(2)	108.93(7)
N(2)#2-Al(2)-H(29)	158.5(5)	N(1)-C(1)-C(2)	110.70(6)
N(2)-Al(2)-H(29)	98.4(5)	C(5)-C(7)-H(23)	109.5(7)
B(4)-Al(2)-H(29)	32.5(5)	C(5)-C(7)-H(21)	110.5(7)
B(3)-Al(2)-H(29)	91.6(5)	H(23)-C(7)-H(21)	109.8(10)
Al(2)#2-Al(2)-H(29)	137.8(4)	C(5)-C(7)-H(22)	111.8(8)
H(28)-Al(2)-H(29)	86.4(6)	H(23)-C(7)-H(22)	105.8(10)
H(27)-Al(2)-H(29)	91.5(6)	H(21)-C(7)-H(22)	109.4(10)
N(2)#2-Al(2)-H(30)	97.8(5)	C(5)-C(6)-H(20)	109.2(9)
N(2)-Al(2)-H(30)	108.9(5)	C(5)-C(6)-H(19)	106.8(7)
B(4)-Al(2)-H(30)	28.5(5)	H(20)-C(6)-H(19)	108.0(11)
B(3)-Al(2)-H(30)	123.4(5)	C(5)-C(6)-H(18)	104.8(8)
Al(2)#2-Al(2)-H(30)	108.5(5)	H(20)-C(6)-H(18)	113.8(12)
H(28)-Al(2)-H(30)	94.6(7)	H(19)-C(6)-H(18)	114.0(10)
H(27)-Al(2)-H(30)	142.5(7)	C(1)-C(4)-H(9)	110.8(7)
H(29)-Al(2)-H(30)	60.7(7)	C(1)-C(4)-H(8)	112.3(8)
C(5)-N(2)-Al(2)#2	125.94(4)	H(9)-C(4)-H(8)	107.0(11)

C(1)-C(4)-H(10)	107.7(8)	Al(1)-B(2)-H(35)	116.9(9)
H(9)-C(4)-H(10)	110.1(11)	H(16)-B(2)-H(35)	105.0(10)
H(8)-C(4)-H(10)	108.9(11)	H(15)-B(2)-H(35)	119.5(13)
C(1)-C(2)-H(2)	109.3(8)	H(14)-B(2)-H(35)	109.6(11)
C(1)-C(2)-H(4)	109.4(9)	C(1)-C(3)-H(6)	102.0(8)
H(2)-C(2)-H(4)	114.8(12)	C(1)-C(3)-H(5)	108.7(9)
C(1)-C(2)-H(3)	109.1(8)	H(6)-C(3)-H(5)	102.9(12)
H(2)-C(2)-H(3)	104.2(12)	C(1)-C(3)-H(7)	110.0(9)
H(4)-C(2)-H(3)	109.9(12)	H(6)-C(3)-H(7)	118.6(12)
C(5)-C(8)-H(24)	110.5(8)	H(5)-C(3)-H(7)	113.6(12)
C(5)-C(8)-H(26)	114.2(8)	Al(1)-B(1)-H(11)	54.4(5)
H(24)-C(8)-H(26)	110.6(12)	Al(1)-B(1)-H(12)	51.9(7)
C(5)-C(8)-H(25)	112.6(10)	H(11)-B(1)-H(12)	106.3(9)
H(24)-C(8)-H(25)	105.1(13)	Al(1)-B(1)-H(13)	116.4(10)
H(26)-C(8)-H(25)	103.3(12)	H(11)-B(1)-H(13)	108.4(11)
Al(2)-B(3)-H(28)	54.3(7)	H(12)-B(1)-H(13)	103.1(12)
Al(2)-B(3)-H(27)	48.4(8)	Al(1)-B(1)-H(32)	126.5(10)
H(28)-B(3)-H(27)	102.2(10)	H(11)-B(1)-H(32)	107.4(11)
Al(2)-B(3)-H(33)	111.0(11)	H(12)-B(1)-H(32)	113.9(12)
H(28)-B(3)-H(33)	104.5(12)	H(13)-B(1)-H(32)	117.1(14)
H(27)-B(3)-H(33)	108.4(13)	Al(2)-B(4)-H(29)	53.4(7)
Al(2)-B(3)-H(34)	122.7(11)	Al(2)-B(4)-H(30)	50.9(8)
H(28)-B(3)-H(34)	107.6(14)	H(29)-B(4)-H(30)	103.6(10)
H(27)-B(3)-H(34)	105.4(13)	Al(2)-B(4)-H(31)	125.4(9)
H(33)-B(3)-H(34)	126.2(15)	H(29)-B(4)-H(31)	109.9(11)
Al(1)-B(2)-H(16)	53.0(6)	H(30)-B(4)-H(31)	104.8(12)
Al(1)-B(2)-H(15)	123.6(9)	Al(2)-B(4)-H(36)	114.1(11)
H(16)-B(2)-H(15)	112.6(10)	H(29)-B(4)-H(36)	111.6(13)
Al(1)-B(2)-H(14)	50.5(8)	H(30)-B(4)-H(36)	105.4(13)
H(16)-B(2)-H(14)	103.4(10)	H(31)-B(4)-H(36)	119.8(15)
H(15)-B(2)-H(14)	105.7(11)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y,-z+1 #2 -x,-y+1,-z+2

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3664. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Al(1)	24(1)	22(1)	23(1)	7(1)	9(1)	9(1)
Al(2)	28(1)	22(1)	24(1)	9(1)	11(1)	5(1)
N(2)	22(1)	19(1)	21(1)	4(1)	6(1)	3(1)
N(1)	24(1)	20(1)	22(1)	5(1)	7(1)	4(1)
C(5)	25(1)	24(1)	29(1)	5(1)	7(1)	8(1)
C(1)	31(1)	30(1)	35(1)	15(1)	16(1)	6(1)
C(7)	41(1)	28(1)	54(1)	18(1)	13(1)	14(1)
C(6)	40(1)	49(1)	45(1)	13(1)	24(1)	19(1)
C(4)	61(1)	31(1)	52(1)	22(1)	24(1)	10(1)
C(2)	67(1)	48(1)	30(1)	10(1)	25(1)	4(1)
C(8)	28(1)	43(1)	47(1)	0(1)	-4(1)	9(1)
B(3)	36(1)	31(1)	56(1)	16(1)	19(1)	-5(1)
B(2)	28(1)	55(1)	30(1)	16(1)	1(1)	10(1)
C(3)	35(1)	77(1)	68(1)	42(1)	28(1)	15(1)
B(1)	68(1)	30(1)	48(1)	4(1)	29(1)	22(1)
B(4)	71(1)	50(1)	25(1)	15(1)	10(1)	11(1)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3664.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6458(15)	1622(13)	5442(11)	41(3)
H(6)	8832(15)	2066(14)	4927(12)	44(3)
H(9)	6913(15)	3749(14)	4692(12)	49(3)
H(2)	4500(20)	804(17)	2293(14)	78(5)
H(17)	-75(14)	3211(12)	9070(10)	36(3)
H(20)	3034(18)	4019(17)	8689(13)	66(4)
H(24)	4510(18)	3568(16)	11104(13)	60(4)
H(19)	3652(15)	2531(13)	8923(11)	46(3)
H(26)	3825(16)	5012(15)	10922(12)	52(3)

H(23)	1540(16)	1701(14)	10832(12)	48(3)
H(21)	873(15)	1038(13)	9403(11)	47(3)
H(4)	5782(19)	-503(18)	2602(14)	75(4)
H(3)	6233(18)	860(16)	2036(13)	63(4)
H(5)	8856(18)	1906(17)	3676(14)	72(4)
H(7)	8545(19)	292(18)	4106(14)	77(5)
H(8)	6904(17)	3537(15)	3348(12)	58(4)
H(10)	5255(17)	3122(15)	3594(12)	52(3)
H(11)	3636(13)	2761(12)	4903(10)	35(3)
H(16)	1665(16)	455(14)	4128(11)	52(3)
H(12)	3863(17)	1880(15)	6128(13)	58(4)
H(15)	1110(20)	883(17)	2642(14)	74(4)
H(14)	2901(17)	343(15)	3220(13)	62(4)
H(13)	4830(20)	3586(19)	6372(15)	82(5)
H(22)	2755(16)	1051(15)	10156(12)	55(3)
H(18)	1768(16)	2449(14)	8115(12)	50(3)
H(25)	3300(20)	4170(18)	11653(15)	75(5)
H(28)	1161(17)	7619(15)	9256(12)	57(4)
H(27)	2425(16)	6631(15)	9926(12)	57(4)
H(29)	821(17)	5283(15)	7856(13)	59(4)
H(30)	-1103(18)	5465(16)	7921(13)	64(4)
H(31)	-728(18)	5760(17)	6762(14)	66(4)
H(32)	2760(20)	3370(19)	5976(15)	84(5)
H(33)	2460(20)	8250(20)	10644(17)	93(6)
H(34)	3110(20)	7843(19)	9471(16)	91(5)
H(35)	1150(20)	-1057(18)	2815(15)	79(5)
H(36)	-1050(30)	3900(20)	6928(19)	118(7)

10.8 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\text{Al}_3(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})_3]_2\text{Cl}$ $[\text{Cl}_4\text{Al}_2\text{H}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$ **7**

Table 1. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3669. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	5853(1)	7109(1)	1715(1)	29(1)
Al(2)	5816(1)	4727(1)	2744(1)	28(1)
Al(3)	7838(1)	5606(1)	1304(1)	29(1)
Cl(1)	5000	5000	0	29(1)
Cl(2A)	5457(2)	8865(2)	1811(1)	38(1)
Cl(2B)	5335(5)	3445(4)	4066(3)	38(1)
Cl(2C)	9808(7)	5573(9)	1135(7)	38(1)
N(1)	6951(2)	6024(2)	2447(1)	31(1)
N(2)	4608(2)	5855(2)	2105(1)	28(1)
N(3)	6828(2)	6823(2)	529(1)	27(1)
N(4)	6801(2)	4193(2)	1664(1)	27(1)
C(1)	7591(3)	6302(2)	3162(2)	45(1)
C(2)	8416(3)	7402(3)	2643(2)	64(1)
C(3)	6584(3)	6572(3)	3985(2)	58(1)
C(4)	8416(3)	5210(3)	3578(2)	62(1)
C(5)	3265(2)	6023(2)	2651(2)	39(1)
C(6)	2599(3)	7055(3)	2005(2)	58(1)
C(7)	3345(3)	6324(3)	3571(2)	53(1)
C(8)	2571(3)	4837(3)	2920(3)	60(1)
C(9)	7456(2)	7814(2)	-348(2)	34(1)
C(10)	6425(3)	8686(2)	-752(2)	48(1)
C(11)	8346(3)	8492(2)	-41(2)	46(1)
C(12)	8196(3)	7219(2)	-1108(2)	44(1)
C(13)	7386(2)	2927(2)	1801(2)	36(1)
C(14)	8132(3)	2825(3)	819(2)	54(1)
C(15)	8264(3)	2710(2)	2513(2)	49(1)
C(16)	6325(3)	2011(2)	2203(2)	50(1)
Al(4)	9897(1)	752(1)	5550(1)	26(1)
N(5)	8773(2)	79(2)	5070(1)	31(1)
Cl(2)	9940(1)	2704(1)	5076(1)	43(1)
Cl(3)	9661(1)	263(1)	7109(1)	43(1)

C(17)	7429(2)	-219(2)	5459(2)	37(1)
C(18)	6898(3)	-554(4)	4709(3)	70(1)
C(19)	6696(3)	833(4)	5740(3)	80(1)
C(20)	7362(4)	-1335(4)	6359(3)	82(1)

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for sh3669.

Al(1)-N(1)	1.900(2)	C(2)-H(2A)	0.9800
Al(1)-N(3)	1.9262(19)	C(2)-H(2B)	0.9800
Al(1)-N(2)	1.9355(19)	C(2)-H(2C)	0.9800
Al(1)-Cl(2A)	2.0686(19)	C(3)-H(3A)	0.9800
Al(1)-Al(3)	2.6971(9)	C(3)-H(3B)	0.9800
Al(1)-Al(2)	2.7037(9)	C(3)-H(3C)	0.9800
Al(1)-H(1C)	1.511(10)	C(4)-H(4A)	0.9800
Al(2)-N(1)	1.9086(19)	C(4)-H(4B)	0.9800
Al(2)-N(4)	1.9324(19)	C(4)-H(4C)	0.9800
Al(2)-N(2)	1.9406(19)	C(5)-C(6)	1.517(4)
Al(2)-Cl(2B)	2.047(5)	C(5)-C(7)	1.520(4)
Al(2)-Al(3)	2.7020(9)	C(5)-C(8)	1.524(4)
Al(2)-H(1B)	1.493(9)	C(6)-H(6A)	0.9800
Al(3)-N(1)	1.909(2)	C(6)-H(6B)	0.9800
Al(3)-N(4)	1.9365(19)	C(6)-H(6C)	0.9800
Al(3)-N(3)	1.9389(19)	C(7)-H(7A)	0.9800
Al(3)-Cl(2C)	2.081(7)	C(7)-H(7B)	0.9800
Al(3)-H(1A)	1.489(9)	C(7)-H(7C)	0.9800
Cl(2A)-H(1C)	0.792(10)	C(8)-H(8A)	0.9800
Cl(2B)-H(1B)	0.771(9)	C(8)-H(8B)	0.9800
Cl(2C)-H(1A)	0.772(9)	C(8)-H(8C)	0.9800
N(1)-C(1)	1.508(3)	C(9)-C(11)	1.516(3)
N(2)-C(5)	1.514(3)	C(9)-C(12)	1.521(3)
N(2)-H(1)	0.82(3)	C(9)-C(10)	1.526(3)
N(3)-C(9)	1.513(3)	C(10)-H(10A)	0.9800
N(3)-H(2)	0.82(3)	C(10)-H(10B)	0.9800
N(4)-C(13)	1.506(3)	C(10)-H(10C)	0.9800
N(4)-H(3)	0.83(3)	C(11)-H(11A)	0.9800
C(1)-C(2)	1.519(4)	C(11)-H(11B)	0.9800
C(1)-C(3)	1.519(4)	C(11)-H(11C)	0.9800
C(1)-C(4)	1.522(4)	C(12)-H(12A)	0.9800

C(12)-H(12B)	0.9800	N(3)-Al(1)-Cl(2A)	120.56(8)
C(12)-H(12C)	0.9800	N(2)-Al(1)-Cl(2A)	124.79(8)
C(13)-C(14)	1.519(4)	N(1)-Al(1)-Al(3)	45.06(6)
C(13)-C(15)	1.520(4)	N(3)-Al(1)-Al(3)	45.94(6)
C(13)-C(16)	1.524(3)	N(2)-Al(1)-Al(3)	94.03(6)
C(14)-H(14A)	0.9800	Cl(2A)-Al(1)-Al(3)	140.91(6)
C(14)-H(14B)	0.9800	N(1)-Al(1)-Al(2)	44.90(6)
C(14)-H(14C)	0.9800	N(3)-Al(1)-Al(2)	94.21(6)
C(15)-H(15A)	0.9800	N(2)-Al(1)-Al(2)	45.85(6)
C(15)-H(15B)	0.9800	Cl(2A)-Al(1)-Al(2)	144.57(6)
C(15)-H(15C)	0.9800	Al(3)-Al(1)-Al(2)	60.04(2)
C(16)-H(16A)	0.9800	N(1)-Al(1)-H(1C)	138.5(8)
C(16)-H(16B)	0.9800	N(3)-Al(1)-H(1C)	118.2(14)
C(16)-H(16C)	0.9800	N(2)-Al(1)-H(1C)	110.8(10)
Al(4)-N(5)#1	1.8643(18)	Cl(2A)-Al(1)-H(1C)	18.3(5)
Al(4)-N(5)	1.8668(19)	Al(3)-Al(1)-H(1C)	153.8(12)
Al(4)-Cl(2)	2.1460(8)	Al(2)-Al(1)-H(1C)	145.0(14)
Al(4)-Cl(3)	2.1528(9)	N(1)-Al(2)-N(4)	90.49(8)
Al(4)-Al(4)#1	2.6738(12)	N(1)-Al(2)-N(2)	90.13(8)
N(5)-C(17)	1.465(3)	N(4)-Al(2)-N(2)	100.47(8)
N(5)-Al(4)#1	1.8643(18)	N(1)-Al(2)-Cl(2B)	125.60(15)
C(17)-C(19)	1.495(4)	N(4)-Al(2)-Cl(2B)	117.89(15)
C(17)-C(18)	1.514(4)	N(2)-Al(2)-Cl(2B)	124.29(15)
C(17)-C(20)	1.536(4)	N(1)-Al(2)-Al(3)	44.96(6)
C(18)-H(18A)	0.9800	N(4)-Al(2)-Al(3)	45.77(6)
C(18)-H(18B)	0.9800	N(2)-Al(2)-Al(3)	93.76(6)
C(18)-H(18C)	0.9800	Cl(2B)-Al(2)-Al(3)	141.95(14)
C(19)-H(19A)	0.9800	N(1)-Al(2)-Al(1)	44.66(6)
C(19)-H(19B)	0.9800	N(4)-Al(2)-Al(1)	94.15(6)
C(19)-H(19C)	0.9800	N(2)-Al(2)-Al(1)	45.69(6)
C(20)-H(20A)	0.9800	Cl(2B)-Al(2)-Al(1)	147.74(14)
C(20)-H(20B)	0.9800	Al(3)-Al(2)-Al(1)	59.86(2)
C(20)-H(20C)	0.9800	N(1)-Al(2)-H(1B)	130.9(11)
		N(4)-Al(2)-H(1B)	129.0(10)
N(1)-Al(1)-N(3)	90.79(8)	N(2)-Al(2)-H(1B)	106.7(6)
N(1)-Al(1)-N(2)	90.53(8)	Cl(2B)-Al(2)-H(1B)	17.7(5)
N(3)-Al(1)-N(2)	100.23(8)	Al(3)-Al(2)-H(1B)	159.4(6)
N(1)-Al(1)-Cl(2A)	121.59(8)	Al(1)-Al(2)-H(1B)	135.3(8)

N(1)-Al(3)-N(4)	90.34(8)	Al(1)-N(3)-Al(3)	88.50(8)
N(1)-Al(3)-N(3)	90.14(8)	C(9)-N(3)-H(2)	107.5(18)
N(4)-Al(3)-N(3)	100.75(8)	Al(1)-N(3)-H(2)	106.4(18)
N(1)-Al(3)-Cl(2C)	113.0(3)	Al(3)-N(3)-H(2)	107.3(17)
N(4)-Al(3)-Cl(2C)	125.5(3)	C(13)-N(4)-Al(2)	122.03(14)
N(3)-Al(3)-Cl(2C)	126.1(3)	C(13)-N(4)-Al(3)	121.59(14)
N(1)-Al(3)-Al(1)	44.80(6)	Al(2)-N(4)-Al(3)	88.59(8)
N(4)-Al(3)-Al(1)	94.26(6)	C(13)-N(4)-H(3)	105.0(18)
N(3)-Al(3)-Al(1)	45.56(6)	Al(2)-N(4)-H(3)	110.4(18)
Cl(2C)-Al(3)-Al(1)	137.3(3)	Al(3)-N(4)-H(3)	108.3(18)
N(1)-Al(3)-Al(2)	44.94(6)	N(1)-C(1)-C(2)	109.2(2)
N(4)-Al(3)-Al(2)	45.64(5)	N(1)-C(1)-C(3)	109.5(2)
N(3)-Al(3)-Al(2)	93.97(6)	C(2)-C(1)-C(3)	109.6(3)
Cl(2C)-Al(3)-Al(2)	137.2(3)	N(1)-C(1)-C(4)	109.6(2)
Al(1)-Al(3)-Al(2)	60.10(2)	C(2)-C(1)-C(4)	109.6(3)
N(1)-Al(3)-H(1A)	129.2(6)	C(3)-C(1)-C(4)	109.4(2)
N(4)-Al(3)-H(1A)	119.3(10)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
N(3)-Al(3)-H(1A)	119.6(10)	C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
Cl(2C)-Al(3)-H(1A)	16.2(6)	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
Al(1)-Al(3)-H(1A)	146.4(10)	C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
Al(2)-Al(3)-H(1A)	146.4(10)	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
Al(1)-Cl(2A)-H(1C)	36.8(10)	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
Al(2)-Cl(2B)-H(1B)	36.0(11)	C(1)-C(3)-H(3A)	109.5
Al(3)-Cl(2C)-H(1A)	32.5(12)	C(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(1)-N(1)-Al(1)	125.62(16)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
C(1)-N(1)-Al(2)	125.33(15)	C(1)-C(3)-H(3C)	109.5
Al(1)-N(1)-Al(2)	90.44(8)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
C(1)-N(1)-Al(3)	124.35(16)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
Al(1)-N(1)-Al(3)	90.14(8)	C(1)-C(4)-H(4A)	109.5
Al(2)-N(1)-Al(3)	90.10(8)	C(1)-C(4)-H(4B)	109.5
C(5)-N(2)-Al(1)	121.97(14)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(5)-N(2)-Al(2)	120.88(15)	C(1)-C(4)-H(4C)	109.5
Al(1)-N(2)-Al(2)	88.46(8)	H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
C(5)-N(2)-H(1)	107.3(17)	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
Al(1)-N(2)-H(1)	108.7(17)	N(2)-C(5)-C(6)	108.8(2)
Al(2)-N(2)-H(1)	107.9(17)	N(2)-C(5)-C(7)	108.2(2)
C(9)-N(3)-Al(1)	123.99(14)	C(6)-C(5)-C(7)	110.5(2)
C(9)-N(3)-Al(3)	121.00(14)	N(2)-C(5)-C(8)	108.70(19)

C(6)-C(5)-C(8)	110.8(2)	C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(7)-C(5)-C(8)	109.8(2)	C(9)-C(12)-H(12B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(9)-C(12)-H(12C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	N(4)-C(13)-C(14)	108.52(19)
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	N(4)-C(13)-C(15)	108.9(2)
C(5)-C(7)-H(7A)	109.5	C(14)-C(13)-C(15)	110.3(2)
C(5)-C(7)-H(7B)	109.5	N(4)-C(13)-C(16)	108.84(18)
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	C(14)-C(13)-C(16)	110.1(2)
C(5)-C(7)-H(7C)	109.5	C(15)-C(13)-C(16)	110.1(2)
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	C(13)-C(14)-H(14A)	109.5
H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5
C(5)-C(8)-H(8A)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(5)-C(8)-H(8B)	109.5	C(13)-C(14)-H(14C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
C(5)-C(8)-H(8C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	C(13)-C(15)-H(15A)	109.5
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5	C(13)-C(15)-H(15B)	109.5
N(3)-C(9)-C(11)	109.27(19)	H(15A)-C(15)-H(15B)	109.5
N(3)-C(9)-C(12)	108.16(18)	C(13)-C(15)-H(15C)	109.5
C(11)-C(9)-C(12)	110.4(2)	H(15A)-C(15)-H(15C)	109.5
N(3)-C(9)-C(10)	108.81(19)	H(15B)-C(15)-H(15C)	109.5
C(11)-C(9)-C(10)	110.0(2)	C(13)-C(16)-H(16A)	109.5
C(12)-C(9)-C(10)	110.2(2)	C(13)-C(16)-H(16B)	109.5
C(9)-C(10)-H(10A)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5
C(9)-C(10)-H(10B)	109.5	C(13)-C(16)-H(16C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5
C(9)-C(10)-H(10C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5	N(5)#1-Al(4)-N(5)	88.45(8)
H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	N(5)#1-Al(4)-Cl(2)	116.75(7)
C(9)-C(11)-H(11A)	109.5	N(5)-Al(4)-Cl(2)	115.25(7)
C(9)-C(11)-H(11B)	109.5	N(5)#1-Al(4)-Cl(3)	114.77(7)
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5	N(5)-Al(4)-Cl(3)	116.72(7)
C(9)-C(11)-H(11C)	109.5	Cl(2)-Al(4)-Cl(3)	104.98(4)
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5	N(5)#1-Al(4)-Al(4)#1	44.26(6)
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	N(5)-Al(4)-Al(4)#1	44.19(6)

Cl(2)-Al(4)-Al(4)#1	127.71(4)	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
Cl(3)-Al(4)-Al(4)#1	127.31(4)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
C(17)-N(5)-Al(4)#1	130.36(15)	C(17)-C(19)-H(19A)	109.5
C(17)-N(5)-Al(4)	130.73(15)	C(17)-C(19)-H(19B)	109.5
Al(4)#1-N(5)-Al(4)	91.55(8)	H(19A)-C(19)-H(19B)	109.5
N(5)-C(17)-C(19)	110.0(2)	C(17)-C(19)-H(19C)	109.5
N(5)-C(17)-C(18)	109.6(2)	H(19A)-C(19)-H(19C)	109.5
C(19)-C(17)-C(18)	111.2(2)	H(19B)-C(19)-H(19C)	109.5
N(5)-C(17)-C(20)	107.6(2)	C(17)-C(20)-H(20A)	109.5
C(19)-C(17)-C(20)	110.0(3)	C(17)-C(20)-H(20B)	109.5
C(18)-C(17)-C(20)	108.4(3)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5	C(17)-C(20)-H(20C)	109.5
C(17)-C(18)-H(18B)	109.5	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(17)-C(18)-H(18C)	109.5		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,-y,-z+1

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for sh3669. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Al(1)	34(1)	24(1)	28(1)	-7(1)	-4(1)	-1(1)
Al(2)	31(1)	26(1)	25(1)	-5(1)	-1(1)	-2(1)
Al(3)	24(1)	29(1)	31(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
Cl(1)	29(1)	35(1)	28(1)	-14(1)	-11(1)	-1(1)
N(1)	37(1)	31(1)	28(1)	-6(1)	-10(1)	-6(1)
N(2)	26(1)	30(1)	27(1)	-12(1)	0(1)	2(1)
N(3)	26(1)	27(1)	25(1)	-4(1)	-3(1)	-3(1)
N(4)	24(1)	26(1)	28(1)	-6(1)	-4(1)	2(1)
C(1)	61(2)	42(1)	38(1)	-8(1)	-24(1)	-11(1)
C(2)	84(2)	62(2)	57(2)	-10(2)	-33(2)	-32(2)
C(3)	91(2)	56(2)	37(1)	-18(1)	-21(2)	-12(2)
C(4)	73(2)	66(2)	58(2)	-12(2)	-43(2)	-2(2)
C(5)	29(1)	40(1)	43(1)	-17(1)	8(1)	2(1)
C(6)	34(1)	65(2)	69(2)	-21(2)	-4(1)	16(1)

C(7)	54(2)	53(2)	46(2)	-25(1)	13(1)	4(1)
C(8)	36(1)	58(2)	81(2)	-28(2)	14(1)	-12(1)
C(9)	36(1)	31(1)	27(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
C(10)	56(2)	38(1)	40(1)	4(1)	-13(1)	2(1)
C(11)	51(2)	42(1)	40(1)	-1(1)	-5(1)	-18(1)
C(12)	46(1)	47(1)	29(1)	-4(1)	4(1)	-6(1)
C(13)	33(1)	25(1)	46(1)	-9(1)	-4(1)	6(1)
C(14)	53(2)	46(2)	59(2)	-23(1)	2(1)	14(1)
C(15)	39(1)	35(1)	67(2)	-4(1)	-17(1)	7(1)
C(16)	48(2)	28(1)	69(2)	-11(1)	-8(1)	-3(1)
Al(4)	26(1)	22(1)	32(1)	-9(1)	-7(1)	-1(1)
N(5)	21(1)	32(1)	42(1)	-19(1)	2(1)	-4(1)
Cl(2)	45(1)	22(1)	56(1)	-11(1)	-2(1)	-2(1)
Cl(3)	56(1)	40(1)	31(1)	-13(1)	1(1)	-11(1)
C(17)	20(1)	49(1)	46(1)	-22(1)	-4(1)	-1(1)
C(18)	37(2)	105(3)	101(3)	-71(2)	-28(2)	10(2)
C(19)	32(1)	101(3)	142(4)	-91(3)	-20(2)	22(2)
C(20)	91(3)	81(3)	61(2)	-7(2)	15(2)	-48(2)

Table 4. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for sh3669.

	x	y	z	U(eq)
H(1C)	5200(60)	8340(40)	1640(80)	82(1)
H(1B)	5001(16)	3910(50)	3630(20)	82(1)
H(1A)	9221(9)	5430(50)	900(30)	82(1)
H(1)	4580(30)	5660(30)	1610(30)	29(9)
H(2)	6340(30)	6470(30)	330(20)	23(8)
H(3)	6430(40)	4300(30)	1260(30)	34(10)
H(2A)	7894	8104	2381	95
H(2B)	9062	7220	2102	95
H(2C)	8858	7570	3098	95
H(3A)	6066	7284	3717	86
H(3B)	6994	6727	4459	86

H(3C)	6033	5866	4304	86
H(4A)	8824	5392	4045	91
H(4B)	9070	5042	3046	91
H(4C)	7885	4498	3904	91
H(6A)	1760	7226	2378	86
H(6B)	2503	6833	1440	86
H(6C)	3111	7790	1792	86
H(7A)	3793	5657	3970	78
H(7B)	2482	6432	3937	78
H(7C)	3806	7078	3394	78
H(8A)	3026	4179	3316	90
H(8B)	2519	4648	2323	90
H(8C)	1701	4931	3289	90
H(10A)	5933	9035	-255	71
H(10B)	5863	8233	-957	71
H(10C)	6826	9332	-1321	71
H(11A)	7848	8874	450	68
H(11B)	8769	9125	-605	68
H(11C)	8981	7922	245	68
H(12A)	8602	7847	-1685	64
H(12B)	7611	6769	-1287	64
H(12C)	8848	6656	-835	64
H(14A)	7552	2962	371	82
H(14B)	8529	2009	901	82
H(14C)	8789	3435	559	82
H(15A)	8948	3299	2245	73
H(15B)	8639	1882	2617	73
H(15C)	7779	2808	3134	73
H(16A)	5851	2092	2837	73
H(16B)	6695	1186	2289	73
H(16C)	5749	2174	1752	73
H(18A)	6934	139	4128	104
H(18B)	6013	-801	4984	104
H(18C)	7407	-1243	4534	104
H(19A)	7079	1045	6212	116
H(19B)	5810	594	6052	116
H(19C)	6705	1527	5168	116
H(20A)	7866	-2019	6169	120

H(20B)	6478	-1576	6629	120
H(20C)	7713	-1146	6853	120
