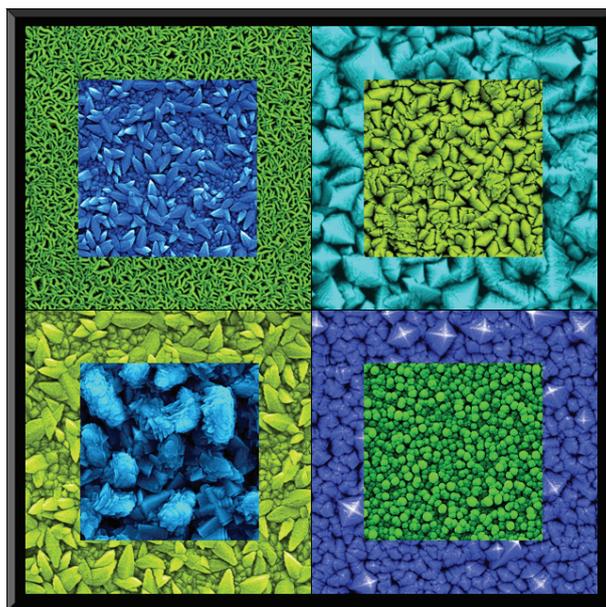


# Homo- und Heteroleptische Übergangsmetall- und Lanthanoidverbindungen und deren Einsatz in der Materialforschung



Dissertation zur Erlangung des Grades des  
**Doktors der Naturwissenschaften**  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
– Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften –  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Jessica Altmayer

**Saarbrücken**  
**2008**

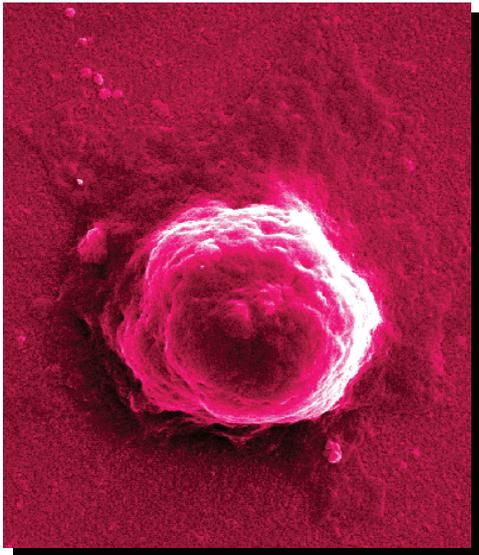
Tag des Kolloquiums: 01. April 2009

Dekan: Prof. Dr. U. Müller

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. G. Wenz

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Mathur  
Prof. Dr. M. Veith  
Dr. S. Stucky

Diese Dissertation wurde im Zeitraum von Mai 2004 bis April 2008 am Leibniz- Institut für Neue Materialien (INM) in Saarbrücken unter der Leitung von Herrn Professor Dr. S. Mathur angefertigt.



*Gott gebe mir die Gelassenheit, Dinge  
hinzunehmen, die ich nicht ändern kann,  
den Mut, Dinge zu ändern, die ich  
ändern kann, und die Weisheit, das eine  
vom anderen zu unterscheiden.*

*(Reinhold Niebuhr)*

## **Danksagung**

Mein Dank gilt vor allem meinem Doktorvater Prof. Dr. Sanjay Mathur für die interessante Themenstellung, die fachliche Begleitung und die hilfreiche Unterstützung sowie wertvollen Hinweise und Ratschläge bei der Erstellung dieser Dissertation.

Des Weiteren möchte ich Dr. Volker Huch recht herzlich für die Einkristallstrukturbestimmung, Dr. Sven Barth und Dr. Hao Shen für die Durchführung der REM-, EDX- und XPS-Messungen, Frau S. Timmroth für die CHN Analysen und Dipl. Biol. Margit Müller für die Durchführung der Zelltests danken.

Sieglinde und Volker Wanke sowie Sven Barth danke ich darüber hinaus für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.

Besonderer Dank gebührt Sven Barth, Gabriele Koster und Christina Guth, die mir in den letzten Jahren stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben und die ich als Freunde nicht mehr missen möchte.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der CVD Abteilung, insbesondere Christian Cavalius und Nicole Donia, den Mitarbeitern des INM, hierbei insbesondere dem wissenschaftlichen Geschäftsführer Prof. Dr. Michael Veith, für ihre Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und meinem Lebensgefährten Sören Wanke, die mich auf meinem gesamten Weg bis hierher begleiteten, mich stets in guten wie in schlechteren Zeiten bedingungslos unterstützten und immer für mich da waren.

## Kurzzusammenfassung

Zur Entwicklung und Herstellung neuartiger funktioneller und technologisch relevanter Beschichtungssysteme besitzt die molekülbasierte chemische Gasphasenabscheidung (MBCVD) vielfältiges Potential. Dabei nimmt die thermische Zersetzung des Precursormoleküls zur Filmbildung eine Schlüsselposition ein. Um nun die Auswirkungen des molekularen Designs von metallorganischen Precursorverbindungen durch Ligandenmodifikation auf die resultierenden Materialeigenschaften zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Dissertation mittels CVD unter Verwendung verschiedener homo- und heteroleptischer Precursorsysteme dünne Filme abgeschieden. Die an den resultierenden Beschichtungen durchgeführten Untersuchungen bzgl. Morphologie, chemischer Zusammensetzung und Phasenevolution geben Aufschluss über die Korrelation von Precursormolekül, Prozessparametern und Materialeigenschaften, wodurch die Kontrolle der Schichtkonstitution allein durch gezieltes Precursordesign ermöglicht wird. In diesem Zusammenhang wurden nanokristalline Zirkoniumcarbonitrid (Zr-C-N) und Zirkoniumoxid (ZrO<sub>2</sub>) Schichten aus Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, einem Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>/Et<sub>2</sub>NH Gemisch, bzw. Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> auf Stahl- und Siliziumsubstraten erzeugt und bezüglich der mechanischen Eigenschaften bei variierten Prozessbedingungen untersucht. Neuartige heteroleptische Übergangsmetallprecursoren Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, Hf(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, [Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClLiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert und im thermischen CVD-Verfahren eingesetzt werden. Außerdem ermöglichte die Verwendung homoleptischer (Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> und Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>) sowie heteroleptischer Titanverbindungen der allgemeinen Form XTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>, (X = Cl, Me, NMe<sub>2</sub>, NEt<sub>2</sub>, N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, O<sup>t</sup>Bu und N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) die Untersuchung des Einflusses der Ligandensphäre auf die Erzeugung von TiO<sub>2</sub>-Filmen. Im Falle der ZrO<sub>2</sub>- Zr-C-N- sowie TiO<sub>2</sub>- Filme erfolgte eine Evaluation von Zell-Oberflächen-Wechselwirkungen. Darüber hinaus wurden metallorganische Moleküle der Lanthanoide, [Nd(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ce(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Eu(Mal)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, ErN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Mal)<sub>2</sub>, [Nd{OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und Er<sub>3</sub>O(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(OSiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>2</sub> synthetisiert und strukturell aufgeklärt. Diese Synthesen erfolgten ebenfalls unter dem Aspekt der Generierung einer heteroleptischen Ligandensphäre.

## Abstract

Thin film deposition by molecule-based chemical vapor growth techniques shows great potential for the development and synthesis of new functional coating systems of technological interest. In a CVD-process the thermolysis reaction of a precursor molecule has the major impact on the film formation. The influence of molecular precursor design by ligand modification on resulting material properties, such as morphology, chemical composition and crystallinity was elaborated. In addition studies on the impact of molecular constitution and process parameter on the resulting film quality were performed using various homo- and heteroleptic precursor systems. The results demonstrated the control of resulting material- and film properties by specific precursor design. In this context nanocrystalline zirconium carbonitride (Zr-C-N)- and zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>)-films were deposited by MBCVD of Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, a mixture of Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>/Et<sub>2</sub>NH and Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> on iron and Si(100), respectively, while the evolution of the mechanical properties was analyzed upon parameter variations. Moreover new heteroleptic transition metal precursors Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, Hf(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>, Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> and [Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClLiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> were structurally characterized and used in a thermal CVD process. Various homo- (Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> and Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>) and heteroleptic titanium precursors of the general formula XTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> (X = Cl, Me, NMe<sub>2</sub>, NEt<sub>2</sub>, N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, O<sup>t</sup>Bu and N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) were synthesized and the impact on the precursor-dependent coating properties was investigated in detail. Morphology, chemical composition and phase evolution of the CVD deposits were explored, while ZrO<sub>2</sub>, Zr-C-N as well as TiO<sub>2</sub> showed interesting cell-surface-interactions. Besides transition metal complexes metal organic lanthanide compounds [Nd(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Ce(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, [Eu(Mal)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, ErN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Mal)<sub>2</sub>, [Nd{OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, and Er<sub>3</sub>O(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(HOSiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>2</sub> were synthesized and structurally characterized, while we focused on formation of heteroleptic molecules showing low tendency to oligomerisation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Einführung .....	1
1.2	Neue Materialien: Werkstoffe und Chemie .....	3
<b>2</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b> .....	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Gasphasenverfahren</b> .....	<b>8</b>
3.1	Der thermische CVD-Prozess .....	9
3.2	Schichtwachstum .....	11
3.3	Prozessparameter- Mikrostruktur- Eigenschaftsverhältnis .....	13
3.4	Apparativer Aufbau .....	14
<b>4</b>	<b>MOCVD und Precursordesign</b> .....	<b>15</b>
4.1	Das Precursorkonzept .....	15
4.2	Metallorganische Verbindungen .....	16
4.3	Metallalkoxide und Metallamide .....	17
4.4	Heteroleptische Verbindungen .....	18
4.5	Single-Source-Precursoren (SSP) und Precursordesign .....	18
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>24</b>
5.1	Übergangsmetall-Precursoren im CVD-Prozess .....	24
5.2	Nanostrukturierte ZrO <sub>2</sub> - und Zr-C-N- Beschichtungen mittels CVD bzw. MACVD unter Verwendung der homoleptischen Precursoren Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> und Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .....	25
5.2.1	Precursorsynthese und Charakterisierung.....	26
5.2.2	Chemical Vapor Deposition und Beschichtungseigenschaften .....	27
5.3	Synthese und Charakterisierung heteroleptischer Verbindungen der allgemeinen Form M(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (NR <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , (M=Ti, Zr und Hf) und deren Einsatz im CVD –Verfahren ....	35
5.3.1	Synthese und Charakterisierung von Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> .....	36

5.3.2	Synthese und Charakterisierung von $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .....	40
5.3.3	Synthese und Charakterisierung von $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .....	41
5.3.4	Synthese und Charakterisierung von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ .....	46
5.3.5	Chemical Vapor Deposition und Beschichtungseigenschaften .....	50
5.4	Herstellung von $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen: Modulation der Schichteigenschaften durch gezieltes Precursordesign.....	56
5.4.1	Synthese und Charakterisierung titanhaltiger Precursoren.....	58
5.4.2	CVD und Beschichtungseigenschaften.....	66
5.5	Synthese und Charakterisierung lanthanoidhaltiger Verbindungen mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Nd}$ und $\text{Er}$ .....	81
5.5.1	Synthese von $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .....	84
5.5.2	Synthese von $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .....	87
5.5.3	Synthese von $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$ .....	90
5.5.4	Synthese von $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$ .....	93
5.5.5	Synthese von $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .....	96
5.5.6	Synthese von $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{HOSiMe}_3)(\text{THF})_2$ .....	100
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick .....</b>	<b>107</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>114</b>
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	114
7.2	Analysemethoden und Geräte.....	114
7.2.1	NMR-Spektroskopie .....	114
7.2.2	Röntgenstrukturanalyse.....	114
7.2.3	Beschichtungscharakterisierung (REM-, EDX- und XPS-Analysen).....	115
7.3	Synthese der Vorstufen.....	117
7.4	Synthese der Zielverbindungen $\text{XTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .....	123
7.4.1	Synthese von $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .....	123
7.4.2	Synthese von $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .....	124

7.4.3	Synthese von $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .....	124
7.4.4	Synthese von $^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .....	125
7.4.5	Synthese von $(\text{SiMe}_3)_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .....	125
7.4.6	Synthese von $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .....	126
7.4.7	Synthese von $^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .....	126
7.5	Synthese der Zielverbindungen $\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{NR}_2)_2$ M= Ti, Zr und Hf.....	127
7.5.1	Synthese von $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .....	127
7.5.2	Synthese von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .....	128
7.5.3	Synthese von $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .....	129
7.5.4	Synthese von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ .....	130
7.6	Synthese der Lanthanoidverbindungen.....	131
7.6.1	Synthese von $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .....	131
7.6.2	Synthese von $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .....	131
7.6.3	Synthese von $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$ .....	132
7.6.4	Synthese von $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$ .....	132
7.6.5	Synthese von $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3]_2$ .....	132
7.6.6	Synthese von $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{Me}_3\text{SiOH})(\text{THF})_2$ .....	133
7.7	Prozessparameter der CVD- Experimente.....	133
7.7.1	CVD mittels $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ , $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ und $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4/\text{Et}_2\text{NH}$ .....	134
7.7.2	CVD mittels $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ und $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ,.....	134
7.7.3	CVD mittels $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{CILiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ ....	134
7.7.4	CVD mittels heteroleptischer Titanprecursoren.....	135
7.8	Apparativer Aufbau.....	135
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>136</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>155</b>
9.1	Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ....	155

9.2 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CLiN(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	157
9.3 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	163
9.4 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Nd(O <sup>i</sup> Pr){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	165
9.5 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Ce(O <sup>i</sup> Pr){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ..	168
9.6 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von ErN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Mal) <sub>2</sub> .....	171
9.7 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Eu(Mal) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	179
9.8 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Nd{OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	183
9.9 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von Er <sub>3</sub> O(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (HOSiMe <sub>3</sub> )(THF) <sub>2</sub> .....	186

## Verbindungsverzeichnis

(1)	Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	(15)	ClTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
(2)	Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	(16)	MeTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
(3)	Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(17)	Me <sub>2</sub> NTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
(4)	Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	(18)	Et <sub>2</sub> NTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
(5)	Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	(19)	<sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
(6)	Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(20)	CpTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
(7)	Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	(21)	<sup>t</sup> BuOTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
(8)	Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	(22)	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub>
(9)	Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	(23)	[Nd(O <sup>i</sup> Pr){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
(10)	Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub>	(24)	[Ce(O <sup>i</sup> Pr){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
(11)	[Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ClLiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	(25)	ErN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Mal) <sub>2</sub>
(12)	Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(26)	[Eu(Mal) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>
(13)	Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub>	(27)	[Nd{OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
(14)	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	(28)	Er <sub>3</sub> O(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (HOSiMe <sub>3</sub> )(THF) <sub>2</sub>

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Å</b>	Angström
<b>Abb.</b>	Abbildung
<b>Acac</b>	Acetylacetonat
<b>Bu</b>	Butyl
<b>Bdmap</b>	1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolat
<b>°C</b>	Grad Celsius
<b>°</b>	Grad
<b>CHN</b>	Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse
<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition
<b>d.Th.</b>	der Theorie
<b>deacam</b>	N, N-diethylacetoacetamid
<b>dmae</b>	2-Dimethylaminoethanolat
<b>dmopH</b>	2-(4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl) propan-2-ol
<b>dbml</b>	Di-tert-Butylmalonat
<b>EDX-</b>	Energiedispersive Röntgenstrahl-
<b>Et</b>	Ethyl
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Diethylether
<b>g</b>	Gramm
<b>gef.</b>	Gefunden
<b>Gl.</b>	Gleichung
<b>HF</b>	Hochfrequenz
<b>hfip</b>	Hexafluoroisopropoxid
<b><sup>i</sup>Pr</b>	Isopropyl
<b>IR</b>	Infrarot
<b>i. Vak.</b>	Im Vakuum
<b>μ</b>	Präfix „Mikro“ (10 <sup>-6</sup> )
<b>m</b>	Präfix „Milli“ (10 <sup>-3</sup> )
<b>M</b>	molare Masse

---

<b>Me</b>	Methyl
<b>mg</b>	Milligramm
<b>ml</b>	Milliliter
<b>min</b>	Minute
<b>mmp</b>	1- methoxy- 2- methyl- 2-propanolat
<b>mol</b>	Mol
<b>MOCVD</b>	Metal-Organic-Chemical Vapor Deposition
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>n</b>	Präfix „Nano“ ( $10^{-9}$ )
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance
<b>O<sup>t</sup>Bu</b>	<i>tert</i> -Butoxy
<b>O<sup>i</sup>Pr</b>	Isopropoxy
<b>ppm</b>	parts per million
<b>PVD</b>	Physical Vapor Deposition / Physikalische Gasphasenabscheidung
<b>q</b>	Quartett
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>RT</b>	Raumtemperatur
<b>s</b>	Singulett
<b>t</b>	Triplett
<b>T</b>	Temperatur
<b>tbaoac</b>	Tert- butylacetoacetat
<b>tert</b>	tertiär
<b>thd</b>	2,2,6,6,tetramethyl-3,5-haptandionat
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>Tol</b>	Toluol
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>XPS</b>	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
<b>XRD</b>	X-Ray-Diffraction / Röntgenbeugung
<b>δ</b>	chemische Verschiebung

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Formen der Nanomaterie.....	1
Abbildung 1.2:	Kratzschutzbeschichtung (links) und unbeschichtete Linse (rechts).....	2
Abbildung 1.3:	Photokatalytische Wirkung von TiO <sub>2</sub> .....	4
Abbildung 3.1:	Der CVD-Prozess.....	8
Abbildung 3.2:	Ablauf der chemischen Gasphasenabscheidung (a) und chemische Gasphasensynthese (b).....	10
Abbildung 3.3:	Verschiedene Wachstumsprozesse beim CVD-Verfahren.....	11
Abbildung 3.4:	Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate.....	12
Abbildung 3.5:	Zusammenhang Prozessparameter und Schichteigenschaften.....	14
Abbildung 4.1:	Koordinationsmodii von Alkoxogruppen.....	17
Abbildung 4.2:	Zersetzungsprodukte bei verschiedenen Temperaturen.....	20
Abbildung 4.3:	Donorstabilisierung am Beispiel von Zirkoniumverbindungen.....	20
Abbildung 4.4:	Zirkonium- und Hafnium-Precursoren mit verschiedenen Ligandensphären.....	21
Abbildung 4.5:	Unterschiedliche Precursorzufuhrsysteme (a) und (b).....	23
Abbildung 5.1:	Homoleptische Zr-Precursoren: Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (a) und Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> (b).....	26
Abbildung 5.2:	Röntgendiffraktogramme der ZrCN-Beschichtungen (a) und XPS-Spektren der ZrCN- und ZrO <sub>2</sub> -Beschichtungen (b).....	28
Abbildung 5.3:	REM-Aufnahmen der ZrCN-Beschichtungen aus (a) Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> und (b) Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> /Et <sub>2</sub> NH.....	29
Abbildung 5.4:	REM-Aufnahmen der ZrO <sub>2</sub> -Beschichtungen bei verschiedenen Substrattemperaturen: (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C, (d) Querschnitt und (e) Röntgendiffraktogramme der bei verschiedenen Substrattemperaturen erhaltenen ZrO <sub>2</sub> - Beschichtungen...	30
Abbildung 5.5:	Scratch- Tests an ZrCN- (a), (b) und ZrO <sub>2</sub> -Beschichtungen (c) bei 550 °C.....	31
Abbildung 5.6:	Mikrohärte der ZrCN- und ZrO <sub>2</sub> -Beschichtungen.....	32
Abbildung 5.7:	Osteoblasten (a), (b) und Verofibroblasten (c) auf ZrCN sowie Osteoblasten auf ZrO <sub>2</sub> (d).....	33

Abbildung 5.8:	Verofibroblasten auf glatter ZrCN-Schicht und (b) auf rauer ZrO <sub>2</sub> -Beschichtung. ....	34
Abbildung 5.9:	(a) <sup>1</sup> H NMR-Spektrum und (b) <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der Verbindung Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> . ....	37
Abbildung 5.10:	Molekülstruktur von Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> . ....	37
Abbildung 5.11:	(a) <sup>1</sup> H NMR-Spektrum und (b) <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der Verbindung Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> . ....	40
Abbildung 5.12:	Molekülstruktur von Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> . ....	41
Abbildung 5.13:	Molekülstruktur von [Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CILiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . ....	42
Abbildung 5.14:	Molekülstruktur von ZrCl{N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ; Ti und Hf analog. ....	42
Abbildung 5.15:	(a) <sup>1</sup> H NMR-Spektrum und (b) <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der Verbindung [Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CILiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . ....	45
Abbildung 5.16:	(a) <sup>1</sup> H NMR-Spektrum und (b) <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der Verbindung Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . ....	46
Abbildung 5.17:	(a) <sup>1</sup> H NMR-Spektrum und (b) <sup>13</sup> C NMR-Spektrum der mit THF/THF <sub>d</sub> stabilisierten Verbindung Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . ....	47
Abbildung 5.18:	Molekülstruktur von Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . ....	48
Abbildung 5.19:	Morphologie (a) sowie XRD (b) der mittels Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> analog) bei 450–750 °C erhaltenen Beschichtungen auf Siliziumsubstraten. Morphologien resultierend aus der Zersetzung von [Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CILiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> bei 450 °C (c), 550 °C (d), 650 °C (e) und 750 °C (f). ....	51
Abbildung 5.20:	XPS-Spektren von Filmen mittels Abscheidung von Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> und Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (a) und [Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CILiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (b), jeweils bei 750 °C. ....	52
Abbildung 5.21:	REM-Aufnahmen der an mittels Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (Hf(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> {N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> analog) erhaltenen amorphen Beschichtungen vorgenommenen Scratch-Tests bei verschiedener Krafteinwirkung (a) 0,01 N (Anfang), (b) 0,07 N und (c) 0,1 N (Ende)...	53
Abbildung 5.22:	REM-Aufnahmen der Scratch-Tests an mittels [Ti(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CILiN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> erhaltenen Filmen bei verschiedener Krafteinwirkung (a) 0,03 N (b) 0,07 N und (c) 0,1 N. ....	53
Abbildung 5.23:	XRD-Spektren der bei verschiedenen Substrattemperaturen erhaltenen ZrO <sub>2</sub> - (a) und Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> -Beschichtungen (b). ....	54
Abbildung 5.24:	Morphologien, resultierend aus der Zersetzung von Zr(O <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (N <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> bei 450 °C (a), 550 °C (b), 650 °C (c) und 750 °C (d). ....	55

Abbildung 5.25:	(a) REM-Aufnahme der absplitternden Beschichtung (750 °C). REM-Aufnahmen des Scratch-Tests an mittels $Zr(O^iBu)_2(N^iPr_2)_2$ bei 650 °C erhaltenen Film bei verschiedener Krafteinwirkung (b) Beginn (0,01N) und (c) 0,06 N.....	55
Abbildung 5.26:	Precursoren zur Herstellung der Titanoxidbeschichtungen.....	57
Abbildung 5.27:	(a) $^1H$ NMR-Spektrum und (b) $^{13}C$ NMR-Spektrum der Verbindung $MeTi(O^iPr)_3$ .....	59
Abbildung 5.28:	(a) $^1H$ NMR-Spektrum und (b) $^{13}C$ NMR-Spektrum der Verbindung $Me_2NTi(O^iPr)_3$ .....	60
Abbildung 5.29:	(a) $^1H$ NMR-Spektrum und (b) $^{13}C$ NMR-Spektrum der Verbindung $Et_2NTi(O^iPr)_3$ .....	61
Abbildung 5.30:	(a) $^1H$ NMR-Spektrum und (b) $^{13}C$ NMR-Spektrum der Verbindung $^iPr_2NTi(O^iPr)_3$ , (c) Vergrößerung der Doublettaufspaltung.....	62
Abbildung 5.31:	(a) $^1H$ NMR-Spektrum und (b) $^{13}C$ NMR-Spektrum der Verbindung $(Me_3Si)_2NTi(O^iPr)_3$ .....	63
Abbildung 5.32:	(a) $^1H$ NMR-Spektrum und (b) $^{13}C$ NMR-Spektrum der Verbindung $CpTi(O^iPr)_3$ .....	64
Abbildung 5.33:	(a) $^1H$ NMR-Spektrum und (b) $^{13}C$ NMR-Spektrum der Verbindung $^tBuOTi(O^iPr)_3$ .....	65
Abbildung 5.34:	Flüchtigkeiten der heteroleptischen Titanprecursoren.....	66
Abbildung 5.35:	Nummerierung der heteroleptischen Titanprecursoren.....	67
Abbildung 5.36:	Röntgendiffraktogramme der mittels verschiedener Precursoren (15) – (22) bei 550 °C erhaltenen $TiO_2$ -Beschichtungen auf Si (100).....	67
Abbildung 5.37:	Röntgendiffraktogramme der getemperten $TiO_2$ -Beschichtungen (a), Phasenentwicklung der mittels $Et_2NTi(O^iPr)_3$ erhaltenen Filme bei verschiedenen Substrattemperaturen (b).....	68
Abbildung 5.38:	(a) Phasenentwicklung der mittels $CpNTi(O^iPr)_3$ erhaltenen Filme bei verschiedenen Substrattemperaturen und (b) XPS-Übersichtsspektren der amorphen Filme aus Abscheidung von $(Me_3Si)_2NTi(O^iPr)_3$ .....	69
Abbildung 5.39:	REM-Aufnahmen der Morphologien mittels $ClTi(O^iPr)_3$ hergestellter $TiO_2$ -Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C und (d) Querschnitt (550 °C).....	71
Abbildung 5.40:	REM-Aufnahmen der Morphologien von $TiO_2$ -Schichten aus $Et_2NTi(O^iPr)_3$ bei verschiedenen Substrattemperaturen (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C und (d) 750 °C sowie entsprechende Querschnitte (e) und (f).....	72

Abbildung 5.42:	REM-Aufnahmen der Morphologien von TiO <sub>2</sub> -Schichten aus CpTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> bei verschiedenen Substrattemperaturen (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C und (d) 750 °C sowie entsprechender Querschnitt (e).	73
Abbildung 5.43:	REM-Aufnahmen der Morphologien von TiO <sub>2</sub> -Schichten aus <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> bei 450 °C (a), MeTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> bei 550 °C (b) und 650 °C (c).	74
Abbildung 5.44:	REM-Aufnahmen der Morphologien von TiO <sub>2</sub> -Schichten aus <sup>t</sup> BuOTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> bei 750 °C (a) mit entsprechendem Querschnitt (b) und (c) mittels <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> NTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> bei 750 °C hergestellte TiO <sub>2</sub> -Beschichtung.	75
Abbildung 5.45:	Wachstumsraten der Precursoren.	76
Abbildung 5.46:	Phasenkontrolle durch Ligandendesign.	77
Abbildung 5.47:	Infrarotspektren der Zersetzung von Stearinsäure auf TiO <sub>2</sub> -Oberflächen (a) ClTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> und (b) Et <sub>2</sub> NTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> .	78
Abbildung 5.48:	Osteoblasten auf Anatasoberflächen (a) aus ClTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> und (b) Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> .	80
Abbildung 5.49:	Osteoblasten auf TiO <sub>2</sub> -Beschichtungen, die aus CpTi(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> synthetisiert wurden (a) Zellkerne, (b) Übersicht (c) Aktinstruktur.	80
Abbildung 5.50:	Verwendete sauerstoffhaltige Liganden.	84
Abbildung 5.51:	Molekülstruktur von [Nd(O <sup>i</sup> Pr){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .	85
Abbildung 5.52:	Molekülstruktur von [Ce(O <sup>i</sup> Pr){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .	88
Abbildung 5.53:	Molekülstruktur von ErN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Mal) <sub>2</sub> .	91
Abbildung 5.54:	Molekülstruktur von [Eu(Mal) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .	94
Abbildung 5.55:	Molekülstruktur von [Nd{OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .	97
Abbildung 5.56:	Verzerrt oktaedrische Ligandensphäre der Nd Atome in [Nd{OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .	100
Abbildung 5.57:	Molekülstruktur von Er <sub>3</sub> O(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (Me <sub>3</sub> SiOH)(THF) <sub>2</sub> .	101
Abbildung 5.58:	Ausrichtung der Liganden in Er <sub>3</sub> O(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (Me <sub>3</sub> SiOH)(THF) <sub>2</sub> .	105
Abbildung 6.1:	Das Konzept des molekülbasierten Materialdesigns.	107
Abbildung 6.2:	Heteroleptische Übergangsmetallprecursoren und resultierende Filmzusammensetzungen.	108
Abbildung 6.3:	Phasenkontrolle durch Ligandendesign.	110

---

Abbildung 6.4:	In der vorliegenden Arbeit synthetisierte Strukturtypen. ....	112
Abbildung 7.1:	Aufbau einer CVD-Anlage.....	135

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Anwendungsmöglichkeiten oxidischer Beschichtungssysteme. ....	3
Tabelle 3.1:	Vergleich zwischen klassischer CVD und MOCVD. ....	9
Tabelle 5.1:	Precursoren zur Herstellung von Titan-, Zirkonium- und Hafniumoxiden. ....	24
Tabelle 5.2:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von $Zr(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$ . ....	38
Tabelle 5.3:	Bindungslängen und Bindungswinkel in $Zr(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$ . ....	38
Tabelle 5.4:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von $[Ti(O^tBu)_2N(SiMe_3)_2CILiN(SiMe_3)_2]_2$ . ....	43
Tabelle 5.5:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von $[Ti(O^tBu)_2N(SiMe_3)_2CILiN(SiMe_3)_2]_2$ . ....	43
Tabelle 5.6:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von $Zr(O^tBu)_2(N^iPr)_2$ . ....	48
Tabelle 5.7:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von $Zr(O^tBu)_2(N^iPr)_2$ . ....	49
Tabelle 5.8:	Chemische Verschiebungen von $Me_2NTi(O^iPr)_3$ . ....	59
Tabelle 5.9:	Chemische Verschiebungen von $Me_2NTi(O^iPr)_3$ . ....	60
Tabelle 5.10:	Chemische Verschiebungen von $Et_2NTi(O^iPr)_3$ . ....	61
Tabelle 5.11:	Chemische Verschiebungen von $^iPr_2NTi(O^iPr)_3$ . ....	62
Tabelle 5.12:	Chemische Verschiebungen von $(Me_3Si)_2NTi(O^iPr)_3$ . ....	63
Tabelle 5.13:	Chemische Verschiebungen von $CpTi(O^iPr)_3$ . ....	64
Tabelle 5.14:	Chemische Verschiebungen von $^tBuOTi(O^iPr)_3$ . ....	65
Tabelle 5.15:	Phasenzusammensetzung der mittels (14) – (22) erhaltenen $TiO_2$ -Beschichtungen. ....	70
Tabelle 5.16:	Lanthanoidhaltige Materialien und ihre Anwendungen. ....	82
Tabelle 5.17:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von $[Nd(O^iPr)\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$ . ....	86
Tabelle 5.18:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von $[Nd(O^iPr)\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$ . ....	86
Tabelle 5.19:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von $[Ce(O^iPr)\{N(SiMe_3)_2\}_2]_2$ . ....	88

Tabelle 5.20:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von [Ce(O <sup>i</sup> Pr){N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	89
Tabelle 5.21:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von ErN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Mal) <sub>2</sub> .....	91
Tabelle 5.22:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von ErN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Mal) <sub>2</sub> .....	92
Tabelle 5.23:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von [Eu(Mal) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	95
Tabelle 5.24:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von [Eu(Mal) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> .....	95
Tabelle 5.25:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von [Nd{OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	98
Tabelle 5.26:	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von [Nd{OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	98
Tabelle 5.27:	Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von Er <sub>3</sub> O(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (Me <sub>3</sub> SiOH)(THF) <sub>2</sub> .....	102
Tabelle 5.28:	Ausgewählte Bindungslängen von Er <sub>3</sub> O(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (Me <sub>3</sub> SiOH)(THF) <sub>2</sub> .....	102
Tabelle 5.29:	Ausgewählte Bindungswinkel von Er <sub>3</sub> O(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> (Me <sub>3</sub> SiOH)(THF) <sub>2</sub> .....	103

# 1 Einleitung

## 1.1 Einführung

Die weltweit als Zukunftsbranche bezeichnete Nanotechnologie zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass aufgrund nanoskaliger Dimensionen der Komponenten völlig neuartige Eigenschaften entstehen.<sup>[1][2]</sup> Damit einhergehend resultieren neue Funktionalitäten und potentiell neue Materialien. Zur Herstellung solcher Materialien wird prinzipiell zwischen zwei verschiedenen Ansätzen unterschieden. Bei der **Top-Down-Strategie** werden durch Zerkleinerung makroskopischer Materialien mit Hilfe physikalischer Methoden, wie beispielsweise dem Kugelmahlen, nanoskalige Dimensionen erreicht. Das **Bottom-Up-Verfahren** hingegen beruht auf einem sukzessiven Aufbau der Nanomaterialien aus kleinsten molekularen Bausteinen, wodurch die Beeinflussung des Endproduktes durch chemisches Design möglich wird. Eine Einteilung der Nanomaterie kann, wie in Abbildung 1.1 veranschaulicht, anhand der räumlichen Ausdehnung erfolgen. Makroskopische Objekte werden dabei den 3-dimensionalen Objekten zugeordnet, da sie in jeder Raumrichtung, also in Höhe, Breite und Tiefe, Ausdehnungen von mehr als 100 Nanometern aufweisen. Diese Größenordnung stellt eine vereinbarte und allgemein anerkannte Grenze dar.

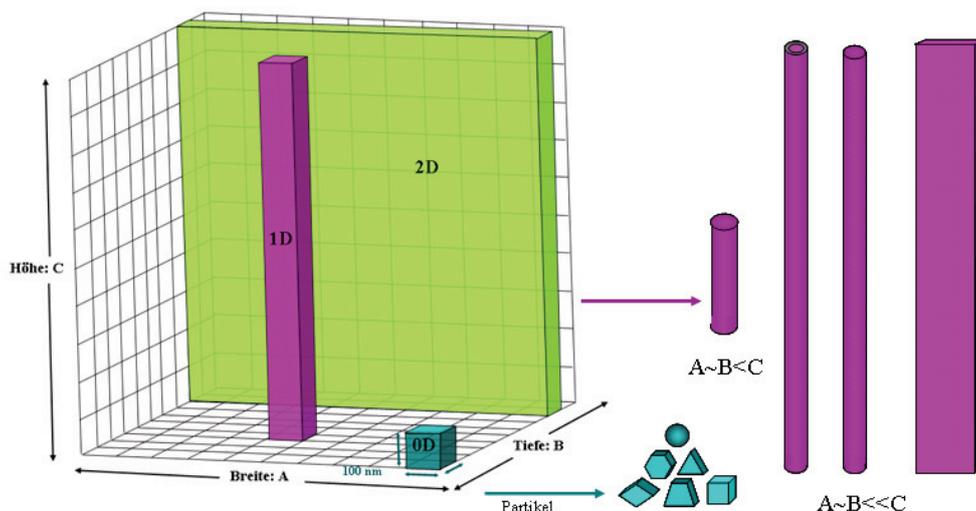


Abbildung 1.1: Formen der Nanomaterie.

Ausmaße innerhalb einer Dimension unter diesem Grenzwert werden im Terminus nicht mehr erwähnt. Dies bedeutet, dass 2-dimensionale Nanostrukturen, wie z. B. dünne

Schichtstrukturen, in Höhe und Breite diesen Wert überschreiten, jedoch eine Tiefe besitzen, die geringer als 100 nm ist. 1-dimensionale Nanomaterialien umfassen Nanotubes, Nanowires, Nanobelts und Nanorods, die nur in einer Raumrichtung Abmessungen über 0,1  $\mu\text{m}$  erreichen. Hierbei wird anhand der Grundstruktur noch eine weitere Einteilung in Hohlstrukturen (Nanotubes) und Vollmaterialien (Nanowires) vorgenommen. Eine Ausnahme bilden die sogenannten Nanobelts, die ein großes Verhältnis von A/B aufweisen und somit eine eigenständige Bezeichnung erhalten. Ebenso wird bei einem geringen Unterschied zwischen C/A bzw. C/B nicht von Nanodrähten, sondern von Nanostäbchen gesprochen. Als 0-dimensionale Objekte werden Nanopartikel bezeichnet. Diese können in unterschiedlichen Erscheinungsformen auftreten (Abbildung 1.1).

In vielen Bereichen der Technik sowie im alltäglichen Leben besteht stetig wachsendes Interesse an neuartigen Oberflächen mit besonderen Eigenschaften. Zum Erreichen solcher Eigenschaften auf bestimmten Substraten und Werkstücken ist es notwendig, die Oberfläche des Grundwerkstoffes mit dünnen Funktionsschichten zu versehen, was mit Hilfe chemischer Schichttechnologien bewerkstelligt werden kann. Insbesondere bei der Metall-Organischen-Gasphasenabscheidung (MOCVD) eröffnet die Konstitutions- und Strukturvielfalt metallorganischer Verbindungen bestimmter Elemente hinsichtlich anwendungsorientierter Beschichtungsmaterialien (beispielsweise anorganische Materialien, basierend auf einfachen und komplexen Oxiden, die sich durch ihre chemische und thermische Stabilität auszeichnen) ein sehr breites Anwendungsspektrum.<sup>[3]</sup>

In diesem Zusammenhang sind neben Schutzschichten (Kratzschutz, siehe nebenstehende Abbildung, Korrosionsschutz und Abrasionsschutz)<sup>[4]-[7]</sup> zur Erhöhung der Lebensdauer auch funktionelle Beschichtungen mit speziellen Eigenschaften wie z.B. Hightechkeramiken für die Elektronik- und Automobilindustrie oder

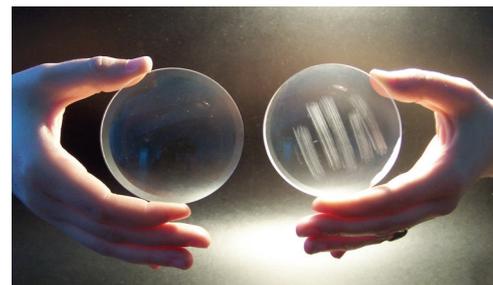


Abbildung 1.2: Kratzschutzbeschichtung (links) und unbeschichtete Linse (rechts).

biokompatible bzw. bioaktive Oberflächen von großer Bedeutung.<sup>[8][9]</sup> Des Weiteren finden oben erwähnte Oxide auch Anwendung im chemischen Bereich, wie z.B. in Membranen, Filtern und Katalysatoren.<sup>[10]</sup> Anorganische, nitridische Materialien werden bei der Lösung materialtechnischer Probleme aufgrund ihrer Eigenschaften wie z. B. Wetter-, Korrosionsbeständigkeit und Härte, sowie wegen ihrer Einsatzmöglichkeiten in der Halbleiterindustrie ebenfalls immer wichtiger. Vor allem die stetig wachsenden

Anforderungen der Halbleitertechnik und der Mikroelektronik verlangen nach einer Weiterentwicklung der Gasphasenabscheidung zur Darstellung hochreiner Metalle sowie technisch relevanter Halbleiterschichten.<sup>[11]-[15]</sup>

## 1.2 Neue Materialien: Werkstoffe und Chemie

Die Entwicklung und Optimierung neuartiger Werkstoffe, der sogenannten „Hightech Materialien“ in Form nanoskaliger Fasern, Partikel und Beschichtungen, steht insbesondere aufgrund vielfältiger Applikationsmöglichkeiten (Tabelle 1.1) im Mittelpunkt derzeitiger Forschungen.<sup>[16]-[19]</sup>

Tabelle 1.1: Anwendungsmöglichkeiten oxidischer Beschichtungssysteme.

Anwendungsfeld	Eigenschaften und Anwendung	Materialzusammensetzung
Biokeramiken	Biokompatibilität: Implantate und chirurgische Instrumente	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Y}_2\text{O}_4$ ...
Elektrokeramiken	Dielektrika (high $k$ Materialien)	$\text{HfO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ ...
	Ferroelektrika, Speichermedien (DRAM)	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (PZT)...
	Transparent leitende Oxide (TCO); Elektroden	$\text{SnO}_2$ , $\text{LaNiO}_3$ , $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ...
	Ionenleiter (Solid oxide fuel cells (SOFC))	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
	Hochtemperatursupraleiter	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)
	Ferrite: (Aufnahmemedien)	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , (YIG Granate)
Katalysatoren	Photokatalysatoren (selbstreinigende Oberflächen)	$\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ ...
Kommunikation	Optische Drähte	$\text{SiO}_2$ , $\text{Er}:\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ ,...
Sensoren	Flüssigkeits- und Gassensoren	$\text{SnO}_2$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,...
Veredelung	Schutz-, Funktions- und dekorative Beschichtungen	$\text{ZrO}_2$ , $\text{ZrN}$ , $\text{ZrCN}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{TiN}$ , $\text{TiCN}$ ,...

### Einsatz von Übergangsmetalloxiden, -Carbiden und -Nitriden sowie Lanthanoidoxiden

Metalloxide zeigen in Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Kristallstruktur und chemischen Zusammensetzung interessante funktionelle Eigenschaften.<sup>[20]-[28]</sup> Beschichtungen, bestehend

aus Übergangsmetalloxiden, -nitriden und -carbiden, werden aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaften, wie hohem Schmelzpunkt, extremer Härte, chemischer Resistenz und elektrischer Leitfähigkeit, in verschiedensten Bereichen angewendet.<sup>[4][29]-[35]</sup>  $\text{ZrO}_2$  könnte wegen seiner sehr hohen Dielektrizitätskonstante als Dielektrikum in Feldeffekttransistoren (metal oxide semiconductor field effect transistors (MOSFETs)) eingesetzt werden.<sup>[30]</sup> Zirkoniumnitrid ( $\text{ZrN}$ ) und Zirkoniumcarbonitrid ( $\text{Zr-C-N}$ ) finden hingegen bezüglich ihrer optischen und mechanischen Eigenschaften als dekorative und/oder Schutzbeschichtungen Verwendung.<sup>[6][30][36]-[45]</sup> Auch Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) und Hafniumdioxid ( $\text{HfO}_2$ ) wurden bereits aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante (potentielle Anwendung in der Mikroelektronik) sowohl in Form von Partikeln als auch als Beschichtungsmaterial ausführlich untersucht.<sup>[46][47]</sup>

$\text{TiO}_2$  zeichnen neben seinem optischen Verhalten und dem hohen Brechungsindex<sup>[48][49]</sup> vor allem seine chemische Stabilität (Schutz-beschichtungen) und die herausragende photokatalytische Aktivität unter UV Bestrahlung aus, wodurch, wie in Abbildung 1.3 zu sehen, mehrere Applikationsfelder abgedeckt werden können.<sup>[50][51]</sup>

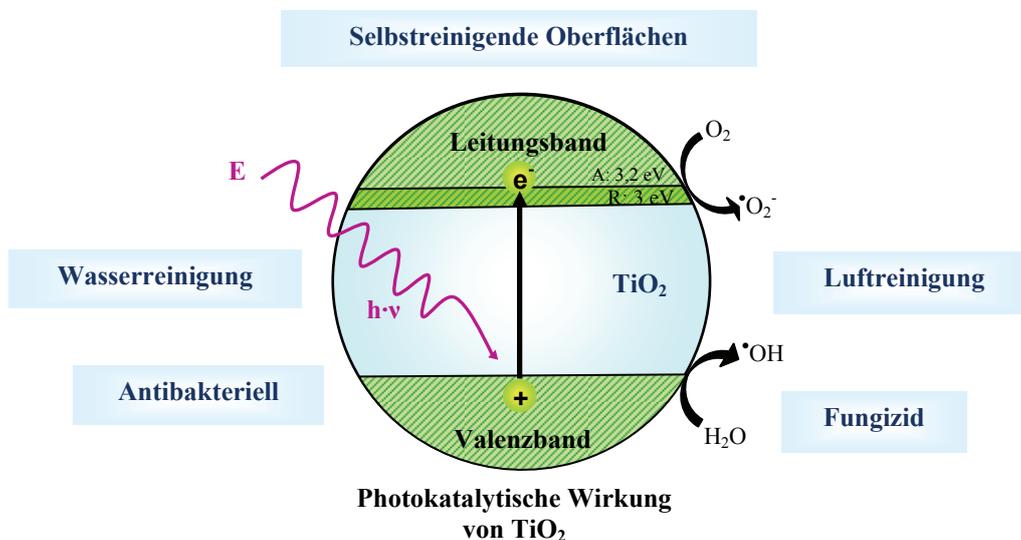


Abbildung 1.3: Photokatalytische Wirkung von  $\text{TiO}_2$ .

Kristallines  $\text{TiO}_2$  existiert in den drei verschiedenen Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit. Rutil hat sich als stabilste Phase erwiesen und ist in Kombination mit seinen dielektrischen Eigenschaften für elektrische Bauteile von Interesse.<sup>[52]</sup> Des Weiteren besitzen Rutil und Anatas sehr gute optoelektronische und photokatalytische Eigenschaften, wohingegen  $\text{TiO}_2$  in amorpher Form diesbezüglich weniger aktiv ist.<sup>[53][54]</sup> Auf

Metallsubstratoberflächen befindliche dünne Filme aus  $\text{TiO}_2$  schützen die Oberfläche vor Korrosion und führen darüber hinaus zu einer erhöhten Biokompatibilität des Substrates. Diese Eigenschaft wiederum steht in direktem Zusammenhang mit der Stöchiometrie, den Defekten, der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials.<sup>[55][56]</sup> Wechselwirkungen zwischen Oberflächen und Zellen werden grundlegend durch die Mikrostruktur und Zusammensetzung der Beschichtung beeinflusst.<sup>[57]-[63]</sup>

Im Hinblick auf ihre vielseitige technologische Anwendung besteht ebenfalls ein starkes Interesse an der Entwicklung neuer Lanthanoidverbindungen, welche als Precursoren zur Herstellung verschiedenster lanthanoidhaltiger Reinst- und Komposit-Phasen sowie neuartiger funktioneller Materialien dienen können.<sup>[64][65]</sup> Lanthanoidverbindungen sind nicht nur vielversprechende Fluoreszenzmarker im Bereich der modernen medizinischen Diagnostik,<sup>[66][67]</sup> sondern eignen sich auch in Form von Nanopartikeln als Alternative zu den bisher eingesetzten Halbleiter-Quantum-Dots für Biomarker. Des Weiteren werden Seltenerdverbindungen wegen ihrer herausragenden optischen Eigenschaften und hohen magnetischen Momente ( $Gd = 7,55 \mu_B$ ) als Kontrastmittel in der Magnetresonanztherapie eingesetzt.<sup>[68]</sup> Mit Lanthanoiden dotierter Yttrium-Aluminium-Granat (Ln:YAG,  $\text{Ln:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) wurde aufgrund seiner Anwendung in Festkörperlasern (Nd:YAG) intensiv untersucht.<sup>[69]</sup> Weiterhin sind lanthanoid-dotierte YAG-Materialien vielversprechende Leuchtstoffe für Kathodenstrahlröhren (CRTs), Feldemissionsdisplays (FEDs), Szintillatoren, Vakuumfluoreszenzdisplays (VFDs) und Systeme, die sich Elektrolumineszenzeigenschaften zu Nutze machen.<sup>[70][71]</sup> Ausgewählte Anwendungsbeispiele lanthanoidhaltiger oxidischer Beschichtungsmaterialien sind beispielsweise Multilayer und Zwischen- bzw. Grenzschichten in elektronischen Bauteilen (High  $k$  Materialien) ( $\text{CeO}_2$ ),<sup>[72]-[74]</sup> ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )<sup>[75][76]</sup> und Hochtemperatursupraleiter ( $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  oder  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ).<sup>[77][78]</sup>

## 2 Motivation und Zielsetzung

Vorrangiges Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Charakterisierung neuartiger heteroleptischer Alkoxidverbindungen der Übergangsmetalle Titan, Zirkonium und Hafnium, sowie der Lanthanoide Cer, Neodym, Europium und Erbium. Hierbei sollten die physikalischen und chemischen Eigenschaften bisher bekannter und zur Materialsynthese eingesetzter Verbindungen verbessert bzw. variiert werden, um dann das Applikationspotential dieser Verbindungen im thermischen CVD-Prozess zu evaluieren.



Diese erwähnten Elemente wurden aufgrund der diversen Einsatzmöglichkeiten ihrer Oxide und damit verbundenen Funktionalitäten ausgewählt. Das Augenmerk sollte dabei auf solche Verbindungen gelegt werden, deren Ligandensphäre bzw. chemische Zusammensetzung einen gezielten Einsatz im thermischen CVD-Prozess ermöglicht. Dies hat zur Folge, dass es sich hierbei um Moleküle handeln muss, die sowohl eine adäquate Flüchtigkeit gewährleisten, also problemlos in die Gasphase zu bringen sind, als auch stabil genug sind, keiner vorzeitigen Zersetzung zu unterliegen. Somit sollte sich erst auf dem Substrat ein definierter Oxid- bzw. Nitridfilm ausbilden, was sich wiederum durch geschicktes Design der Ligandensphäre gezielt beeinflussen lässt. Ausgehend von definierten Vorstufen, sollten heteroleptische Precursoren im Hinblick auf ein solches Gasphasenverhalten synthetisiert werden, wobei durch die Einführung verschiedener kohlenstoff-, stickstoff- und sauerstoffhaltiger Liganden Strategien für ein zielgerichtetes Precursordesign entwickelt werden können. (In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass heteroleptische Verbindungen schon von Natur aus aufgrund ihrer unterschiedlichen Liganden „mehrstufige Reaktivitäten“ aufweisen.) Die verschiedenen Ligandenkombinationen der Precursormoleküle sollten eine steuerbare Variation der physikalischen Eigenschaften, wie Dampfdruck, Flüchtigkeit und Nuklearität, erlauben. Darüber hinaus sollte der Einfluss dieser „Precursormolekülkonstruktion“ in Kombination mit einer bestimmten Variation und Optimierung der CVD-Prozessparameter auf die resultierenden Schichteigenschaften näher untersucht werden. Bezüglich der

Materialforschung kann eine solche durch Precursordesign optimierte Verbindungsklasse im CVD-Prozess eingesetzt werden und so zu Beschichtungen mit steuerbaren Eigenschaften führen.

### 3 Grundlagen der Gasphasenverfahren

Es wird zwischen der physikalischen und der chemischen Abscheidung aus der Gasphase (Physical- bzw. Chemical Vapor Deposition, PVD bzw. CVD) unterschieden. Im PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition bzw. Sputtern) werden z.B. Metalle unter reduziertem Druck durch Energiezufuhr (Glimmentladung, Plasmen oder Elektronenstrahl) in die Gasphase überführt und scheiden sich auf dem Substrat in einer Art Kondensationsreaktion ab. Dieser Prozess ist in der Regel nicht thermisch aktiviert. Nachteile dieses Verfahrens sind vor allem niedrige Wachstumsraten und bevorzugte Abscheidung auf bestimmten Sichtflächen, die eine homogene Beschichtung geometrisch komplexer Materialien erschwert. Eine Möglichkeit, diese Beschränkungen zu minimieren, kann durch höhere Prozessdrücke erreicht werden, jedoch geht dies zu Lasten der Abscheiderate. Im MOCVD-Verfahren (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) werden eine oder mehrere flüchtige metallorganische Vorläuferverbindungen (Precursoren) ebenfalls in die Gasphase überführt, von dort zum Ort ihrer Abscheidung transportiert und hier durch Gasphasenreaktionen an der - in diesem Falle thermisch aktivierten - Oberfläche zersetzt.

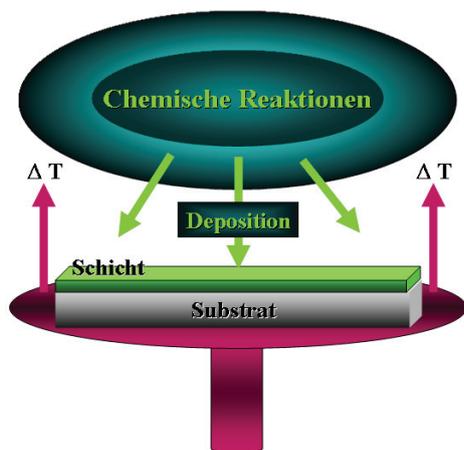


Abbildung 3.1: Der CVD-Prozess.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch einen Beschichtungsvorgang mit Hilfe des CVD-Verfahrens: Wichtig dabei ist, dass sich ausschließlich das gewünschte Endmaterial auf dem Substrat abscheidet, die bei der Zersetzung gebildeten Nebenprodukte hingegen abtransportiert werden. Diese Gasphasenmethode ermöglicht also die phasenselektive Herstellung hochreiner Materialien unter konkreter Strukturkontrolle im Nanometerbereich in Form dünner Filme, Pulver oder dünner Drähte bei moderaten

Substrattemperaturen.<sup>[79][80]</sup> Die CVD-Technologie ist mittlerweile ein fester Bestandteil bei der kommerziellen Herstellung diverser Produkte, wie z.B. Diffusionssperrschichten, bestehend aus Titanitrid, III/V-Halbleitern, wie GaAs, InP, GaN, Diamond-like carbon (DLC)-Beschichtungen (Abrasionsschutz), Hartstoffschichten aus Titancarbid oder Titanitrid oder energiesparenden optischen Beschichtungen für Architekturglas. Der Einsatz metallorganischer Verbindungen als Precursoren im thermischen CVD-Verfahren im Rahmen

der vorliegenden Arbeit erwies sich im Vergleich zur klassischen CVD als vorteilhaft, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Tabelle 3.1: Vergleich zwischen klassischer CVD und MOCVD.

<b>Klassisches CVD-Verfahren</b>	<b>MOCVD-Verfahren</b>
Elementhalogenide und Elementhydride ( $\text{AlCl}_3$ , $\text{TiCl}_4$ , $\text{NH}_3$ , $\text{CH}_4$ ) → Eingeschränkte Variationsmöglichkeiten	Einsatz von maßgeschneiderten metallorganischen Verbindungen → <b>Stoffliche und strukturelle Vielfalt</b>
Kinetisch inerte Precursoren → Hohe Aktivierungsenergien	Kinetisch labile Precursoren → <b>Niedrige Aktivierungsenergie</b>
Hohe Prozesstemperaturen ( $> 800\text{ °C}$ ) nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht → Beschränkung auf thermodynamisch stabile Phasen	Milde Prozessbedingungen fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. → <b>Abscheidung thermodynamisch metastabiler (neuer) Phasen möglich</b>
Etablierte Prozesstechnik	<b>Neue Prozesstechnik</b>
Mehrkomponentenstrategie	<b>Einkomponentenstrategie möglich</b>
Selektive Beschichtung nur selten möglich	<b>Selektive Beschichtungen möglich</b>

Prinzipiell stehen verschiedene Techniken innerhalb des CVD-Prozesses zur Verfügung, welche die für den Zersetzungsvorgang des Precursors notwendige Energie zuführen. Dabei ist neben der photolytischen und der plasmagestützten Abscheidung der pyrolytische oder thermisch induzierte Prozess von großer Bedeutung. Ebenso ist der Druckbereich, der zwischen Hochdruck und wenigen tausendstel Millibar liegen kann, sehr variabel. Nachfolgend wird das thermisch aktivierte Niederdruck-Verfahren als Basis der Dünnschichtherstellung innerhalb dieser Arbeit näher erläutert.

### 3.1 Der thermische CVD-Prozess

Im thermischen CVD-Prozess wird die Energie, die für die ablaufenden Oberflächen-Reaktionen notwendig ist, in Form von Wärme zugeführt, so dass sich aus einem in der Gasphase befindlichen Precursor ein dünner Film auf dem beheizten Substrat bildet. Die chemische Gasphasenabscheidung (vgl. Abbildung 3.2 (a)) gliedert sich in mehrere Teilschritte. Zu Beginn wird ein gasförmiger Precursor zu der beheizten Substratoberfläche transportiert. Bei der Verwendung nicht-gasförmiger Vorstufen werden diese durch Prozesse

wie Verdampfen oder Injektion, bzw. Sprühen einer precursorhaltigen Lösung in die Gasphase überführt. Bei Verdampfungsvorgängen sollte der Precursor hinreichend thermostabil sein (Vermeidung vorzeitiger Zersetzung) und dennoch eine für die Oberflächenreaktion (Zersetzung und Schichterzeugung) ausreichende Thermolabilität aufweisen. Die Abscheidung des gewünschten Produktes auf dem Substrat kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass beim Precursortransport, bzw. in unmittelbarer Umgebung des Substrates, Zersetzungsreaktionen stattfinden, bei denen die Precursormoleküle in reaktive Zwischenstufen zerfallen, die auf dem Substrat adsorbieren und dort zum gewünschten Produkt sowie zu weiteren Nebenprodukten reagieren. Zum anderen kann es zu einer Adsorption der noch unzersetzten Precursormoleküle auf dem heißen Substrat kommen, wobei durch Thermolyse leichtflüchtige Bestandteile als Nebenprodukte sowie das gewünschte Produkt entstehen. Die resultierenden Nebenprodukte desorbieren in beiden Fällen von der Oberfläche und können aus dem Rezipienten entfernt werden. Die an der Substratoberfläche abgeschiedenen Produktkeime (anorganische Spezies) unterliegen einer Oberflächendiffusion, wobei es durch Migration zur Bildung von stabilen Keimen kommt, die im Laufe des Beschichtungsprozesses einen dichten, homogenen Film ausbilden.<sup>[80]-[83]</sup>

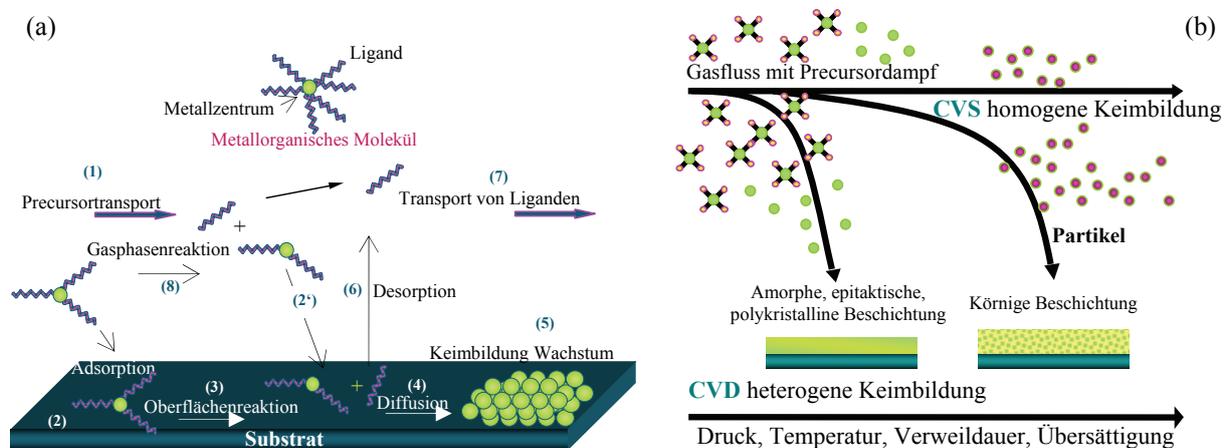


Abbildung 3.2: Ablauf der chemischen Gasphasenabscheidung (a) und chemische Gasphasensynthese (b).

Durch Veränderung der Prozessparameter, wie Druck, Temperatur, Verweildauer des Precursors und somit Sättigungsgrad, erfolgt eine derartige Modifikation des CVD-Prozesses, dass anstelle von Schichtabscheidungen eine Partikelbildung beobachtet wird und man von einer chemischen Gasphasensynthese von Nanopartikeln (CVS) spricht. Gewöhnlich führen eine hohe Prozesstemperatur, ein hoher Precursorfluss und eine längere Verweildauer im Reaktor zu einer homogenen Nukleation in der Gasphase, wodurch eine Nanopartikelsynthese

begünstigt und damit ein Schichtwachstum verhindert wird (Abbildung 3.2 (b)). In einem Zwischenstadium zwischen CVD-Schichtwachstum und CVS-Nanopartikelsynthese können dicke nanokörnige keramische Schichten hergestellt werden, die eine kolumnare Morphologie aufweisen. Innerhalb dieses Bereiches (CVD  $\leftarrow$   $\rightarrow$  CVS) lassen sich also resultierende Beschichtungseigenschaften durch Prozessparametervariationen beeinflussen.

### 3.2 Schichtwachstum

Vorrangiges Ziel bei der Abscheidung dünner Filme aus der Gasphase ist es, möglichst reine Beschichtungen zu erzeugen, da Verunreinigungen durch Fremdatome oder Precursorfragmente die angestrebten qualitativen Eigenschaften der jeweiligen Filme deutlich beeinflussen. Je nach Art der Wechselwirkung zwischen aufwachsender Schicht und Substrat, der Thermodynamik der Adsorption und der Kinetik des Kristallwachstums unterscheidet man zwischen den drei in Abbildung 3.3 dargestellten Wachstumsmechanismen:<sup>[84]</sup> Dabei werden die Wachstumsprozesse entscheidend vom Verhältnis zwischen Oberflächenenergie des Beschichtungsmaterials ( $\sigma_k$ ), Grenzflächenenergie ( $\sigma^*$ ) und Oberflächenenergie des Substrates ( $\sigma_s$ ) beeinflusst.

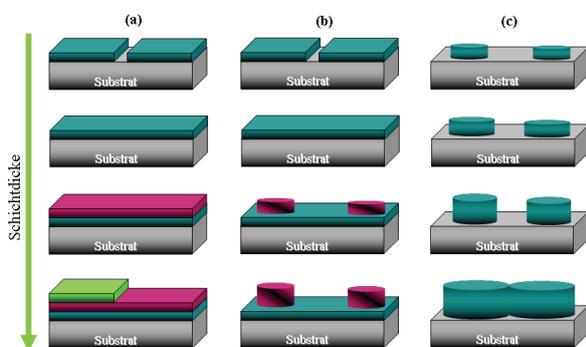


Abbildung 3.3: Verschiedene Wachstumsprozesse beim CVD-Verfahren.

Ist beispielsweise die Oberflächenenergie des Substrates größer als die Oberflächenenergie des Beschichtungsmaterials zuzüglich der Grenzflächenenergie ( $\sigma^* + \sigma_k < \sigma_s$ ), liegen starke Wechselwirkungen zwischen Substrat und adsorbierenden Spezies vor. Dies hat zur Folge, dass die abgeschiedenen Atome zur Substratoberfläche eine stärkere Bindung ausbilden als die Einzelatome untereinander.

In diesem Falle bildet sich zuerst eine monoatomare Schicht, die im Vergleich zu den nachfolgenden Schichten stärker gebunden ist. Diese Filmbildung durch zweidimensionales Wachstum der Schichten ist in Abbildung 3.3 (a) dargestellt und wird als *Schicht oder Franck-van der Merwe-Lagenwachstumsmodell* bezeichnet. Bei dem *Insel- oder Volmer-Weber-Wachstumsmodus* kommt es aufgrund der Mobilität der Adsorbateilchen auf der Substratoberfläche, wie in Abbildung 3.3 (c) gezeigt, zur Entstehung kleiner Cluster bzw.

Keime, an denen dann ausschließlich weiteres Wachstum erfolgt. Hier ist die Summe der Oberflächenenergie des Beschichtungsmaterials und der Grenzflächenenergie größer als die Oberflächenenergie des Substrats ( $\sigma^* + \sigma_k > \sigma_s$ ). Die Wechselwirkungen zwischen den abgeschiedenen Atomen untereinander sind also größer als die zum Substrat. Neben den Modellen von Lagenwachstum und Inselwachstum kann es auch nach anfänglich schichtweisem Aufwachsen einer oder mehrerer Atomlagen zu einer nachfolgenden Inselbildung kommen. Diese Art von Wachstum ist in Abbildung 3.3 (b) dargestellt und wird als *Schicht-plus-Insel* oder *Stranski-Krastanov-Wachstum* bezeichnet.

Neben der Precursorkonstitution bestimmt die genaue Kontrolle der CVD- Prozessparameter, wie beispielsweise Substrattemperatur, Precursortemperatur, Precursorkonzentration und Abscheidezeit, das resultierende Schichtwachstum und ermöglicht daher die Erzeugung verschiedenster Filme. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten thermischen CVD-Verfahren, in dem die chemische Reaktion des Precursors auf der Substratoberfläche durch die Zufuhr von Wärmeenergie initiiert wird, unterscheidet man grundsätzlich drei Bereiche mit verschiedener Temperaturabhängigkeit der Abscheiderate auf dem Substrat (vgl. Abbildung 3.4).

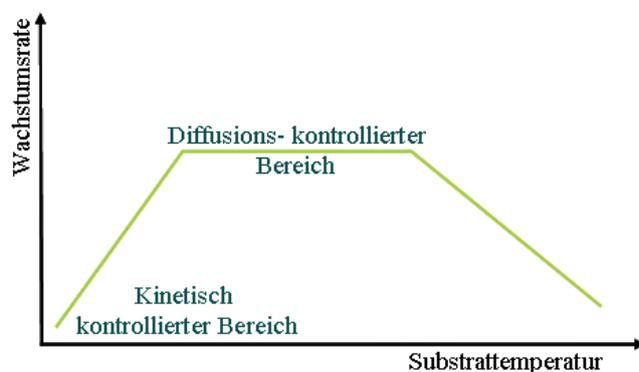


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate.

Sowohl der Gasphasentransport als auch die Oberflächenreaktionen direkt auf der Substratoberfläche stellen beim thermischen CVD-Verfahren wachstumslimitierende Faktoren dar. Weist beispielsweise die Substratoberfläche eine sehr hohe Temperatur auf, können hier Zersetzungsreaktionen schneller

ablaufen, als der Precursor aus der Gasphase nachgeliefert werden kann, wodurch der gesamte Prozess durch den Precursorfluss limitiert wird. Bei solchen hohen Substrattemperaturen gelangt man in einen Bereich, in dem der Precursor nicht nur an der Substratoberfläche, sondern auch schon in der Gasphase fragmentiert und es zur Keimbildung kommt. Diese parasitären Abscheidungen und Nukleationen führen dazu, dass die Gasphase über dem Substrat an wachstumsrelevanten Spezies verarmt. Demzufolge sinkt die Wachstumsrate.

Der Bereich, in dem die Wachstumsrate nahezu konstant und damit temperaturunabhängig ist, wird als diffusionskontrollierter Bereich bezeichnet. Hierbei erfolgt die Kontrolle der Abscheidung durch die Diffusion der Precursormoleküle zur Substratoberfläche. Eine Erhöhung der Substrattemperatur äußert sich daher nicht in einem schnelleren Schichtwachstum, da dieses hier nur vom nachgelieferten Precursor bestimmt wird. Das Schichtwachstum hängt von der Dicke der Diffusionsschicht über dem Substrat ab, die durch die zugeführten und entstehenden gasförmigen Spezies ausgebildet und zudem von Prozessdruck und Reaktorgeometrie beeinflusst wird. In diesem Bereich erfolgt die Hin- und Wegdiffusion der gasförmigen Spezies, die bestimmen, wie viel potentiell abscheidbarer Precursor zur Substratoberfläche durchdringen kann.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Wachstumsrate im Wesentlichen temperaturabhängig, d. h. kinetisch kontrolliert. Sie steigt, der Arrhenius-Gleichung entsprechend, exponentiell mit wachsender Temperatur an. Dieses Verhalten lässt sich wie folgt beschreiben:

*Arrhenius-Gleichung*

$$W = A \cdot \exp(E_A / R \cdot T) \quad \text{Gl. 3.1}$$

Dabei entspricht  $W$  der Wachstumsrate,  $A$  einem prä-exponentiellen Faktor,  $E_A$  der Aktivierungsenergie,  $R$  der Gaskonstanten und  $T$  der Substrattemperatur. Eine Limitation des Wachstums erfolgt durch Oberflächenreaktionen des Precursors unmittelbar an der Substratoberfläche.

### 3.3 Prozessparameter- Mikrostruktur- Eigenschaftsverhältnis

Die jeweils gewählten Prozessparameter beeinflussen sowohl die Keimbildung als auch das darauf folgende Schichtwachstum, welches wiederum für die Mikrostruktur und damit die resultierenden Schichteigenschaften ausschlaggebend ist. Die Keimbildungs- und Wachstumskinetik wird beispielsweise durch die Abscheidetemperatur und Precursorsättigung (Konzentration reaktiver Spezies) in der Gasphase bestimmt, die selbst stark vom Umgebungsdruck abhängt. Eine Erhöhung der Abscheidetemperatur bedingt darüber hinaus eine Steigerung der Mobilität oberflächenadsorbierter Spezies. Die folgende Aufstellung zeigt schematisch die Zusammenhänge zwischen Prozessparametern, CVD-Einstellungen und Beschichtungseigenschaften.<sup>[85]</sup>

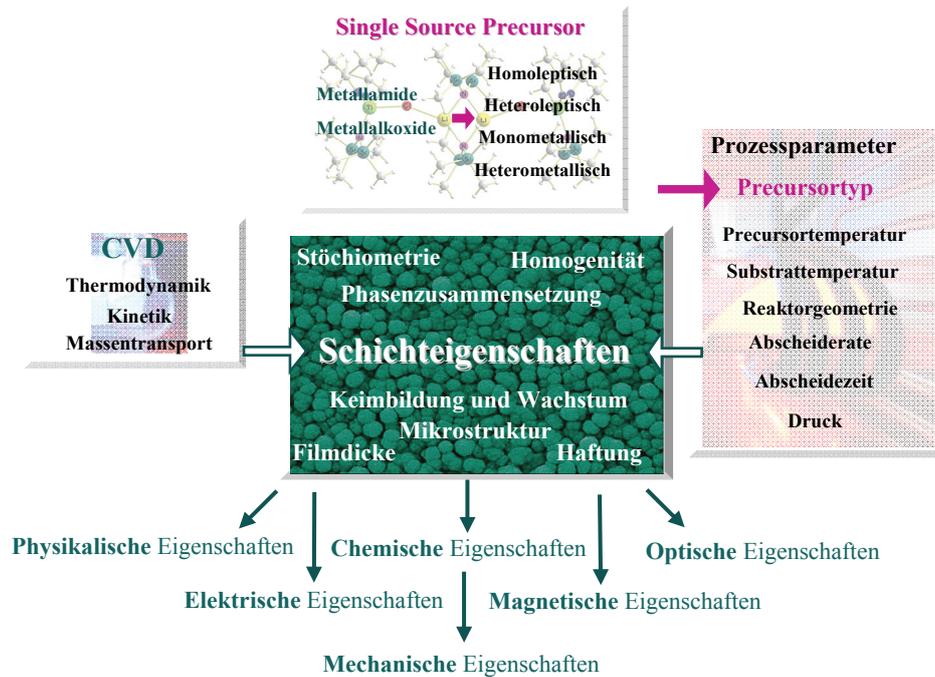


Abbildung 3.5: Zusammenhang Prozessparameter und Schichteigenschaften.

Hierbei fällt jedoch auf, dass ein Prozessparameter in ganz besonderem Maße Einfluss auf die resultierenden Materialeigenschaften ausüben kann. Eine geeignete Precursorwahl (homo- oder heterometallische Metallalkoxide oder Metallamide) ermöglicht nicht nur die Vorbestimmung des Materials, sondern, wie in Kapitel 5.4 später ausführlich beschrieben wird auch eine gezielte Einstellung der jeweiligen Schichteigenschaften durch spezielle Ligandenmodifizierung.

### 3.4 Apparativer Aufbau

Der schematische Aufbau der CVD-Anordnung, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, ist dem Experimentellen Teil zu entnehmen (Abbildung 7.1). Hierbei handelt es sich um einen Kaltwandreaktor, in dem das Substrat indirekt über einen Graphithalter induktiv mittels eines Hochfrequenzfeldes erhitzt wird. Zur Temperaturkontrolle ist unmittelbar unter dem Substrat ein Thermoelement angebracht, das mit der Steuerung des HF-Generators gekoppelt ist. Der Reaktorinnenraum wird separat geheizt, um die zur Verdampfung des Precursors erforderliche Energie bereitzustellen. Durch das während des Abscheidvorganges vorherrschende dynamische Vakuum können die gasförmigen Fragmente abtransportiert werden.<sup>[86]</sup>

## 4 MOCVD und Precursordesign

Die Variante der chemischen Gasphasenabscheidung, in der metallorganische Verbindungen als Precursoren zum Einsatz kommen, wird als MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) bezeichnet und eignet sich zur Herstellung dünner Filme. Die hierbei verwendeten Vorläuferverbindungen unterliegen Zersetzungsreaktionen schon bei deutlich geringeren Temperaturen als beispielsweise analoge Halogenidverbindungen, was wiederum wesentlich geringere Abscheidetemperaturen ermöglicht. Dieses Verfahren wurde in der Vergangenheit bereits zur Herstellung verschiedenster ferroelektrischer ( $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ),<sup>[87][88]</sup> dielektrischer ( $\text{ZnO}$ )<sup>[89]</sup> sowie supraleitender ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ )<sup>[90][91]</sup> Metalloxidbeschichtungen herangezogen. Auch die Synthese ein-dimensionaler Zinnoxid- und Magnetitstrukturen wird mit Hilfe dieses Verfahrens zugänglich.<sup>[92]-[94]</sup>

### 4.1 Das Precursorkonzept

#### Allgemeine Definition und Anforderungen

Als Precursoren (oftmals werden auch die Begriffe Vorläuferverbindung oder Vorstufen verwendet) werden im Allgemeinen Verbindungen bezeichnet, in deren Molekülen sich bereits alle für das Endmaterial notwendigen chemischen Strukturelemente entweder vollständig oder teilweise befinden. Hinsichtlich der Herstellung neuartiger Materialien erwecken metallorganische Verbindungen ein wachsendes Interesse, da hier die Möglichkeit besteht, über die Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die Regulation der thermodynamischen Stabilität, kinetischen Labilität und der Flüchtigkeit der Verbindungen auszuüben. Die Entwicklung solcher Precursoren sollte sich nach folgendem Anwendungsprofil richten.<sup>[82][95][98]</sup>

- Die Verbindung sollte neben einer geringen Toxizität einen hohen Dampfdruck besitzen, damit ein angemessener Massefluss gewährleistet ist.
- Zwischen der Verdampfungstemperatur und der Zersetzungstemperatur sollte ein angemessen großes Intervall liegen, um eine vorzeitige thermische Zersetzung der Moleküle zu vermeiden.

- Die thermische Zersetzung der Moleküle auf dem Substrat sollte bei einer moderaten Zersetzungstemperatur erfolgen.
- Die Zersetzung sollte möglichst vollständig verlaufen, um die Einlagerung von Verunreinigungen (organischen Resten) zu verhindern.
- Verbindungen, die als Precursoren verwendet werden, sollten eine gute Handhabbarkeit besitzen, die möglichst große Ausbeuten, Reinheiten sowie niedrige Produktionskosten beinhaltet.

Aufgrund der Schwierigkeit, all diese Eigenschaften in einem einzigen Precursormolekül zu realisieren, und wegen des Potentials der damit erzielbaren Beschichtungen wird auf diesem Gebiet intensiv geforscht.<sup>[99]-[111]</sup> Bei den metallorganischen Verbindungen, die zurzeit im CVD-Prozess zur Materialherstellung eingesetzt werden, handelt es sich oftmals um die nachfolgend näher beschriebenen Precursor-Typen:

## 4.2 Metallorganische Verbindungen

Metallorganische Verbindungen stellen insgesamt eine Unterklasse der anorganischen Molekülverbindungen dar, in denen Liganden um ein zentrales Metallatom gruppiert sind, und zeichnen sich im engeren Sinne durch die Präsenz mindestens einer direkt bindenden Wechselwirkung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Metallatom aus. Eine weitere Unterteilung wird bei der Betrachtung der Liganden einerseits und der zentralen Metallatome andererseits möglich. Bezüglich der Liganden kann unterschieden werden zwischen homoleptischen Verbindungen, bei denen sich nur gleichartige Liganden am Metallatom befinden und heteroleptischen Verbindungen, die sich durch die Gruppierung verschiedener Liganden um das Metallatom auszeichnen. Bei den Liganden selbst kann eine weitere Unterteilung erfolgen. Hierbei ist zwischen  $\sigma$ -Donor-Liganden ( $\text{NR}_3$ ,  $\text{NR}_2^-$ ,  $\text{OR}^-$ ) und  $\sigma$ - $\pi$ -Donor/Akzeptor-Liganden (Alkene,  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ ,  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ ) sowie Chelatliganden (2-Methoxyethanol, thd, mmp) zu unterscheiden. Bei der Differenzierung anhand der zentralen Metallatome wird von homonuklearen Verbindungen gesprochen, wenn innerhalb eines Moleküls lediglich eine Metallsorte vorliegt, wogegen die Zentren der heteronuklearen Verbindungen von verschiedenen Metallatomen besetzt sind. Für viele dieser anorganischen Moleküle, vor allem die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen, die im Sprachgebrauch der MOCVD als metallorganisch bezeichnet werden, gilt, dass zwar eine direkte Metall-Kohlenwasserstoffbindung fehlt, die Liganden jedoch meist

Kohlenwasserstoffstrukturelemente enthalten, wie es bei den Metallalkoxiden  $[M(OR)_n]$  und den Metallamiden  $[M(NR_2)_n]$  der Fall ist.<sup>[95]-[97]</sup> Dies bedeutet, dass ein Heteroatom als Linker zwischen Metallzentrum und dem Kohlenstoffgerüst des Liganden fungiert und somit eine M-Het-C-Bindung vorhanden ist.

### 4.3 Metallalkoxide und Metallamide

Verglichen mit den entsprechenden Alkylverbindungen sind Metallalkoxide  $M^{n+}(OR)_n$  und Metallamide  $M^{n+}(NR_2)_n$  oftmals weniger toxisch und zeigen je nach Konstitution einen geringeren Dampfdruck. Eine hohe Tendenz zur Oligomerisierung und damit eine geringe Flüchtigkeit weisen Verbindungen auf, bei denen das positiv geladene zentrale Metallatom koordinativ nicht abgesättigt ist. Die Ligandenwahl ist dabei von entscheidender Bedeutung, da hiermit eine Regulierung der Verbrückung zwischen Metallzentren und damit einhergehend eine Regulierung der Flüchtigkeit möglich wird. So übt beispielsweise die sterische Beschaffenheit der Alkylgruppierung am Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom des Liganden einen entscheidenden und kontrollierbaren Einfluss auf den resultierenden Dampfdruck des Alkoxid- oder Amidprecursors aus.<sup>[97]</sup> Alkoxide, die sterisch weniger anspruchsvolle Reste, wie z. B. Methyl oder Ethyl, besitzen, liegen als Oligomere (Dimere, Trimere oder Tetramere) vor, in denen die intramolekulare Verbrückung über die jeweiligen Sauerstoffatome erfolgt. In einem solchen Fall fungiert das Sauerstoffatom als Lewis-Base und bildet zu einem oder mehreren Metallkationen, die wiederum Lewis-Säure-Eigenschaften besitzen, sogenannte  $\mu$ -Alkoxobrücken aus, was schließlich zu einem Ausgleich des Elektronendefizits und einer Koordinationsaufweitung am Metall selbst führt und dadurch

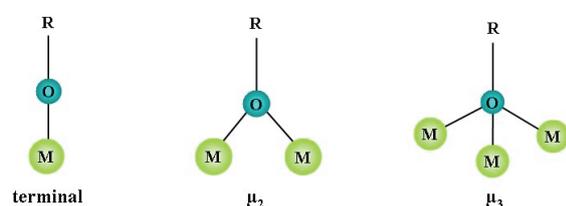


Abbildung 4.1: Koordinationsmodi von Alkoxogruppen.

stabile Molekülstrukturen gewährleistet. Bei diesen für Alkoxide typischen Verbrückungen unterscheidet man, wie in Abbildung 4.1 zu sehen, je nach Anzahl der gebundenen Metallatome zwischen terminalen-,  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -Alkoxogruppen. Metallalkoxide, die große

verzweigte, also sterisch sehr anspruchsvolle Alkylreste (z.B. *tert*-Butyl) besitzen, erschweren solche intramolekularen Verbrückungen und führen dadurch zu geringerem Oligomerisierungsgrad der Moleküle, die folglich eine höhere Flüchtigkeit aufweisen.

## 4.4 Heteroleptische Verbindungen

Heteroleptische Verbindungen zeichnen sich durch die Gruppierung verschiedener Liganden um ein zentrales Metallatom aus. Die im Folgenden beschriebenen Reaktionen geben einen kurzen Überblick über die Darstellungsmethoden der in dieser Arbeit verwendeten Vorstufen sowie über die Syntheseverfahren der heteroleptischen Endverbindungen.<sup>[11][12]</sup>

### Synthese der Vorstufen

#### Metathesereaktion:

(Metallorganyl + Metallhalogenid)



Gl. 4.1

#### Metallaustausch:

(Metallorganyl + Metallorganyl)



Gl. 4.2

#### Metallierung:

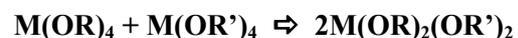
(Metallorganyl + acide Verbindung)



Gl. 4.3

### Synthese von heteroleptischen Verbindungen

#### Ligandenaustausch:



Gl. 4.4

#### Salzeliminierung:



Gl. 4.5

#### Lewis-Säure-Base-Reaktion:

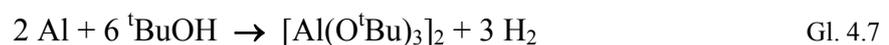


Gl. 4.6

## 4.5 Single-Source-Precursoren (SSP) und Precursordesign

Aus chemischer Sicht ist das Precursordesign eine interessante Herausforderung, da die physikalischen Eigenschaften einer potentiellen Vorläuferverbindung so eingestellt werden müssen, dass zum einen ein angemessener Gasphasentransport im CVD-Prozess gewährleistet ist und zum anderen eine vorhersehbare Zersetzungsschemie auf dem Substrat erfolgen sollte. Dies wiederum übt einen sehr starken Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Endmaterials aus. Will man aus mehreren Komponenten bestehende Materialien bzw. Beschichtungen einer bestimmten Zusammensetzung herstellen, besteht die Möglichkeit, mehrere Precursoren gleichzeitig einzusetzen. Hierbei ergibt sich jedoch aufgrund verschiedener Flüchtigkeiten das Problem, beide Verbindungen durch geeignete Reaktionen und Behandlungen möglichst gleichzeitig und in einem bestimmten Verhältnis hinsichtlich

des erwünschten Endproduktes in die Gasphase zu bringen. Des Weiteren kann es durch ungewollte Nebenreaktionen zu Kontaminationen oder Fremdphaseneinschlüssen innerhalb der Beschichtungen kommen.<sup>[113]</sup> Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde das SSP (Single Source Precursor)-Konzept entwickelt, bei dem lediglich eine einzige molekulare Verbindung (z. B.  $\text{Zr}(\text{acac})_2(\text{OSiMe}_3)_2$  und  $\text{Mg}\{\text{H}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2\}_2$ ) zum Einsatz kommt.<sup>[112]-[115]</sup> Die Grundidee eines solchen Einkomponentenprecursors ist der Einbau aller schichtkonstituierenden Atomsorten in ein einziges Precursormolekül, und zwar in genau dem stöchiometrischen Metallverhältnis zueinander, wie es in dem angestrebten Material auftreten sollte.<sup>[114][116]-[119]</sup> Durch diesen Ansatz besteht die Möglichkeit, dass nun gezielt bestimmte Atomsorten aus der Ligandensphäre zusammen mit dem Zentralatom in die wachsende Schicht eingebaut werden und somit den Anforderungen an bestimmte Materialien entsprochen werden kann.<sup>[83]</sup> Gemeinsamer Vorteil dieser Single Source Precursoren ist, dass die Einstellung eines bestimmten und vor allem reproduzierbaren Konzentrationsverhältnisses der individuellen Komponenten in der Gasphase gewährleistet ist und sich die Prozesskontrolle stärker auf die Konstitutions- und Strukturoptimierung des Precursors verlagert. Eine solch geeignete Strukturanpassung ist speziell durch Ligandendesign möglich, da durch eine geschickte Ligandenauswahl die physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Dampfdruck und damit die Flüchtigkeit und das Gasphasenverhalten sowie die thermodynamische Stabilität, gesteuert werden können. Aus diesem Grunde beeinflussen die Liganden nicht nur das Precursorverhalten, sondern im weiteren Sinne auch durch bestimmte Zersetzungsreaktionen auf der Substratoberfläche während der Precursor-Material-Umwandlung die Qualität des Endproduktes. Ein Beispiel hierfür ist die Modifizierung von  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ , bei dem die terminalen *tert*-Butoxygruppen durch Wasserstoffatome ersetzt werden ( $[\text{HAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ ,  $[\text{H}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})]_2$ ) und die resultierenden Verbindungen somit, je nach Abscheidetemperatur, ein unterschiedliches Gasphasenverhalten aufweisen und zudem zu verschiedenen Endmaterialien führen.<sup>[99][120]</sup>



So entsteht bei der chemischen Gasphasenabscheidung unter Verwendung von  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  ausschließlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wogegen bei der Abscheidung des Dihydrido-Alkoxidprecursors  $[\text{H}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})]_2$  eine temperaturabhängige Phasenevolution auftritt. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C kommt es zur Ausbildung einer Oxoaluminiumhydridschicht;

die Abscheidung bei 500 °C dagegen resultiert in einer Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kompositschicht (Abbildung 4.2).

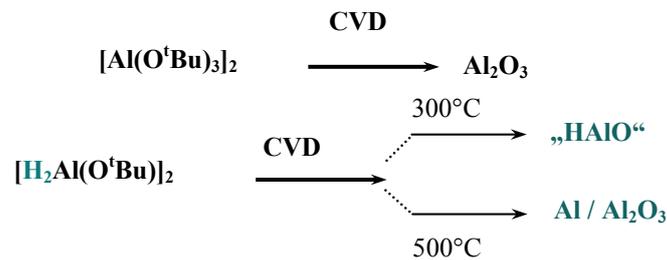


Abbildung 4.2: Zersetzungsprodukte bei verschiedenen Temperaturen.

Aufgrund dieser Fakten besitzen neuartige heteroleptische Verbindungen variable Reaktivitäten und stellen somit potentielle Vorstufen für neue Materialien dar.

Ein weiterer wichtiger Aspekt in diesem Zusammenhang ist die Flüchtigkeit der potentiellen Precursoren, wofür deren Nuklearität möglichst gering sein und die Molekülmassen nicht zu groß sein sollten. Um einen möglichst geringen Oligomerisierungsgrad erzeugen zu können, muss oftmals ein Kompromiss zwischen Größe und sterischem Anspruch des Restes gefunden werden. Diesbezüglich ist es, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, möglich, durch die Koordination eines Donormoleküls (z.B. Chelatligand) den Polymerisierungsgrad einer Verbindung und somit ihre Flüchtigkeit kontrolliert zu variieren (Donorstabilisierung).

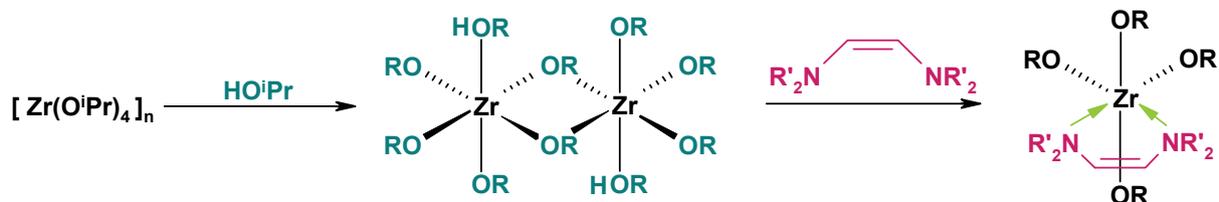


Abbildung 4.3: Donorstabilisierung am Beispiel von Zirkoniumverbindungen.

Zirkoniumisopropylat besitzt beispielsweise in Lösung eine Nuklearität von  $n > 3$ , die durch die Zugabe von Isopropanol auf  $n = 2$  (Stabilisierung der dimeren Struktur durch Donorliganden) reduziert werden kann. Durch Zugabe eines Chelatliganden ist es sogar möglich, die monomere Form ( $n = 1$ ) zu stabilisieren.<sup>[97]</sup> Man kann also verallgemeinernd sagen, dass sterisch anspruchsvolle Liganden sowie mehrzählige Liganden, die eine koordinative Absättigung des Metallzentrums gewährleisten, die Flüchtigkeit eines Precursors deutlich erhöhen, da sie die Bildung von Oligomeren unterdrücken.<sup>[19][121]-[124]</sup>

Ein weiterer Aspekt, der in direktem Zusammenhang mit einer gezielten Precursorsynthese steht, ist die Hydrolyseempfindlichkeit der als Vorstufe eingesetzten Verbindungen. So ist die homoleptische Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  mit vier sterisch sehr anspruchsvollen *tert*-Butoxyresten monomer und flüchtig, jedoch auch sehr empfindlich gegenüber geringsten Spuren von Feuchtigkeit.<sup>[125]</sup> Wenn nun das oxophile Metallzentrum durch mehrzählige Liganden, wie z.B. *thd* (2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionate), diesbezüglich durch Koordinationsaufweitung (von 4 auf 6) etwas abgeschirmt wird, resultiert daraus eine weniger hydrolyseempfindliche heteroleptische Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{thd})_2$ , die jedoch – wie für  $\beta$ -Diketonatverbindungen bekannt - beim Einsatz im CVD-Prozess den großen Nachteil einer verringerten Flüchtigkeit besitzt und sich erst bei sehr hohen Temperaturen zersetzt.<sup>[98]</sup> Um auch diesen Nachteil zu umgehen, werden häufig neutrale zwei Elektronen-Donatoren als Liganden, wie z. B. 1-methoxy-2-methyl-2-Propanolat (*mmp*), verwendet, da hier der Chelateffekt im Vergleich zu  $\beta$ -Diketonaten geringer ist. Die Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{mmp})_2$  ist somit sechsfach koordiniert und ebenfalls weniger hydrolyseempfindlich als  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ .<sup>[121]</sup> Um nun das etwas größere Hafniumzentrum monomer zu stabilisieren, ist es von Vorteil, einen sterisch noch anspruchsvolleren Liganden mit verstärkter Donorfunktionalität, wie *dmopH* (2-(4,4-dimethyl-4,5-dihydroxooxazol-2-yl)propan-2-ol), zu verwenden (Abbildung 4.4).

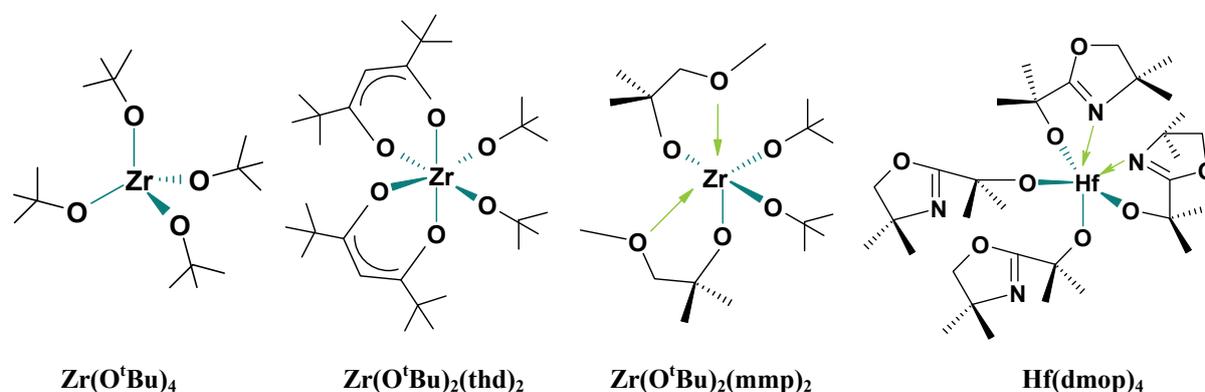
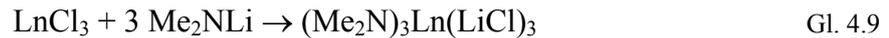


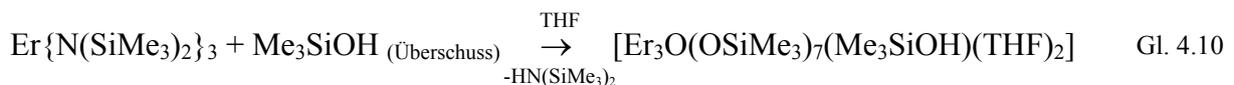
Abbildung 4.4: Zirkonium- und Hafnium-Precursoren mit verschiedenen Ligandensphären.

Hierbei bleibt jedoch immer zu beachten, dass die Synthese einer solchen gezielt modifizierten Precursorverbindung oftmals unerwartete Schwierigkeiten mit sich bringen kann und es daher nicht immer möglich ist, bestimmte Moleküle in der Praxis so, wie theoretisch geplant, herzustellen. Ein limitierender Faktor dabei ist beispielsweise der sterische Anspruch des jeweils verwendeten Liganden. So ist es z. B. durch die Insertion sehr großer, verzweigter Liganden möglich, das Bestreben des Metallzentrums nach hohen

Koordinationszahlen deutlich herabzusetzen und im Falle der Lanthanoide sogar monomer vorliegende Trisilylamide ( $\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ ) mit  $\text{KZ} = 3$  zu isolieren. Beim Versuch, einen oder mehrere dieser Reste gegen sterisch weniger anspruchsvolle Alkoxid- oder Trimethylsiloxoliganden auszutauschen, kommt es zu einer nicht vollständigen Absättigung des Metallzentrums, welches dann, wie in Gleichung 4.9 beschrieben, zwecks Stabilisierung zu Clusterbildung unter  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{O}_2$ -Einlagerung neigt.<sup>[122]</sup>



Daraus resultierende Verbindungen sind zwar thermodynamisch stabil, aufgrund ihrer erhöhten Nuklearität jedoch oftmals nicht mehr für den Einsatz im CVD-Prozess geeignet. Dies wird bei Betrachtung der Reaktion von  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  deutlich, da hierbei nicht etwa reines Erbiumsilanolat entsteht, sondern, wie schon zuvor erwähnt, eine Clusterverbindung, in der die drei vorhandenen Erbiumatome über einen Oxoliganden  $\mu_3$  miteinander verbrückt sind. Eine zusätzliche Absättigung der Koordinationssphäre wird, wie in Gl. 4.10 und in Kapitel 5.5.6 später zu sehen, durch zwei THF- Liganden bewerkstelligt.



Weiterhin kommt erschwerend hinzu, dass aufgrund der Größe des jeweiligen Metallzentrums nur ein bestimmter sterischer Anspruch seitens potentieller Liganden gestellt werden kann und diesbezüglich Ligandenaustauschreaktionen oftmals gar nicht, wie eigentlich geplant, ablaufen können. Demzufolge kommt es wegen des begrenzten Koordinationsvolumens (wie im nachstehend beschriebenen Beispiel) nur zu unvollständigem Ligandenaustausch. Gleichzeitig muss jedoch eine koordinative Absättigung des Metallzentrums gewährleistet sein, was oftmals durch Einbau von koordinierenden Lösemittelmolekülen oder aber auch kleineren, bei der Reaktion als Produkt entstehenden Abgangsgruppen (Bsp.  $\text{LiCl}$ ) der Fall ist. So führt etwa, wie in Kapitel 5.3.3 später ausführlich dokumentiert wird, die Reaktion von  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  nicht wie bei Zirkonium und Hafnium zu den monomer vorliegenden Verbindungen  $\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}$  und  $\text{Hf}$ ), sondern zu einem heterometallischen Dimer (Gl. 4.11).



Aufgrund des kleineren Metallzentrums ist es nicht möglich, beide Chloratome gegen Amidreste auszutauschen, so dass am Titan selbst neben den beiden *tert*-Butoxygruppen und einem überbleibenden Chloratom nur ein Amidligand vorhanden ist. Zusätzlich wirkt dieses Chloratom als Brückenglied zwischen jeweils einem Titanatom und einem Lithiumatom.

Wie wichtig eine geeignet abgestimmte Kombination zwischen Vorläuferverbindung und CVD-Prozessparametern für die resultierenden Materialeigenschaften ist, wird am Beispiel des heterometallischen Precursors  $\text{NiGa}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$  deutlich. Obwohl sich der Precursor bei  $125\text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum in moderater Ausbeute sublimieren lässt, hängt die Zusammensetzung der resultierenden CVD-Schichten stark von der Reaktorgeometrie ab. Limitierender Faktor ist hierbei die Strecke des Gasphasentransports.

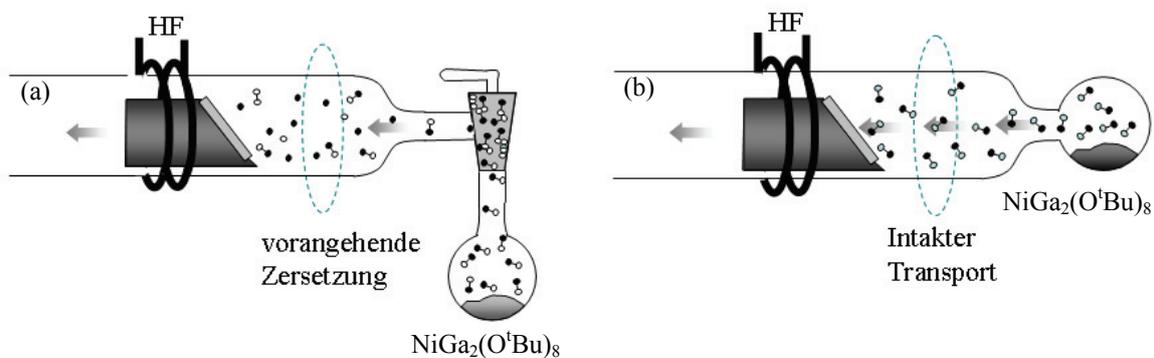


Abbildung 4.5: Unterschiedliche Precursorzufuhrsysteme (a) und (b).

Ein längerer Weg des Precursors zum Substrat (Abbildung 4.5 (a)) führt aufgrund vorzeitiger Fragmentierung des Precursors zu Phasenseparation ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$ ) und einer nicht stöchiometrischen Zusammensetzung der Schichten. Eine Reduktion dieser Weglänge und eine Vermeidung von Orten höherer Stoßzahl durch ein abgewandeltes Precursorzufuhrsystem (Abbildung 4.5 (b)) bewirken einen intakten Transport der Precursormoleküle und machen somit die Abscheidung der reinen  $\text{NiGa}_2\text{O}_4$  Phase möglich.<sup>[232]</sup>

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Übergangsmetall-Precursoren im CVD-Prozess

Die im Folgenden gezeigte Tabelle 5.1 eröffnet einen kurzen Überblick über einige Precursoren, die bereits zur Herstellung von Übergangsmetalloxiden (M = Ti, Zr und Hf) eingesetzt werden.

Tabelle 5.1: Precursoren zur Herstellung von Titan-, Zirkonium- und Hafniumoxiden.

Titan		Zirkonium		Hafnium	
Homoleptisch		Homoleptisch		Homoleptisch	
TiCl <sub>4</sub>	[126][127]	ZrCl <sub>4</sub>	[137][138]	HfCl <sub>4</sub>	[162]
Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	[128]-[134]	Zr(O <sup>i</sup> Bu) <sub>4</sub>	[139][140][187][188]	Hf(O <sup>i</sup> Bu) <sub>4</sub>	[162][163]
Ti(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[135][136][200]	Zr(acac) <sub>4</sub>	[141]-[143]	Hf(acac) <sub>4</sub>	[200]
Ti(dmae) <sub>4</sub>	[146]	Zr(thd) <sub>4</sub>	[143][152]-[154]	Hf(tfac) <sub>4</sub>	[141][149][150]
Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	[190]	Zr(tfac) <sub>4</sub>	[143]-[151]	Hf(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[157]
		Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	[157]	Hf(mmp) <sub>4</sub>	[160][161]
		Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	[186]	Hf(thd) <sub>4</sub>	[165]
		Zr(dmae) <sub>4</sub>	[158]	Hf(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	[177]
		Zr(mmp) <sub>4</sub>	[160][161]	Hf(dmop) <sub>4</sub>	[178]
		Zr(tbaoac) <sub>4</sub>	[174]		
Heteroleptisch		Heteroleptisch		Heteroleptisch	
Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	[141]	Zr(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (thd) <sub>2</sub>	[155]	Hf(O <sup>i</sup> Bu) <sub>2</sub> (mmp) <sub>2</sub>	[160][161]
Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (thd) <sub>2</sub>	[144][145]	Zr(O <sup>i</sup> Bu) <sub>2</sub> (thd) <sub>2</sub>	[155]	[Hf(O <sup>n</sup> Pr) <sub>3</sub> (thd)] <sub>2</sub>	[176]
Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>3</sub> (dmae)	[147]	Zr <sub>2</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>6</sub> (thd) <sub>2</sub>	[156]	Hf(O <sup>i</sup> Pr)(thd) <sub>3</sub>	[176]
Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (dmae) <sub>2</sub>	[147]	Zr(O <sup>i</sup> Bu) <sub>2</sub> (dmae) <sub>2</sub>	[159]	Hf(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (tboaac) <sub>2</sub>	[165]
		Zr(O <sup>i</sup> Bu) <sub>2</sub> (mmp) <sub>2</sub>	[160][161]		
		Zr(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (hfip) <sub>2</sub>	[173]		
		Zr <sub>2</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>6</sub> (tboaac) <sub>2</sub>	[174]		
		Zr(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (tboaac) <sub>2</sub>	[174]		
		Zr(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (deacam) <sub>2</sub>	[174]		
		Zr(acac) <sub>2</sub> (OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[175]		
		Zr(acac) <sub>2</sub> (hfip) <sub>2</sub>	[175]		
		[Zr(O <sup>n</sup> Pr) <sub>3</sub> (thd)] <sub>2</sub>	[176]		
		Zr(O <sup>i</sup> Pr)(thd) <sub>3</sub>	[176]		
		Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (dbml) <sub>2</sub>	[179]		

Der Einsatz der schwer flüchtigen Feststoffe  $ZrCl_4$  und  $HfCl_4$  zur Herstellung von  $ZrO_2$ -,  $HfO_2$ -,  $ZrN$ - oder  $ZrC$ -Beschichtungen muss nicht nur unter Verwendung verschiedener Reaktivgase erfolgen, sondern erfordert erfahrungsgemäß auch sehr hohe Temperaturen ( $> 800\text{ °C}$ ), was wiederum die Substratwahl erheblich einschränkt.<sup>[137][162]</sup> Die Herstellung dieser Oxide kann zwar mit Hilfe der PVD- Technik realisiert werden, ein Nachteil besteht jedoch darin, dass oftmals Inhomogenitäten bezüglich des Materials sowie ungleichmäßige Schichtdicken auf komplexen Substratgeometrien resultieren.  $TiCl_4$  hingegen kommt wegen seiner höheren Flüchtigkeit (Siedepunkt  $136,4\text{ °C}$ ) des Öfteren als Precursor zur Herstellung von  $TiO_2$  zum Einsatz,<sup>[180]-[182]</sup> wobei nicht nur die Toxizität der Verbindung und der Nebenprodukte, sondern auch mögliche Schichtverunreinigungen durch Chlorideinlagerungen von großem Nachteil sind.<sup>[180]</sup> Obwohl Precursoren der allgemeinen Form  $M(NO_3)_4$ , ( $M = Ti, Zr$  und  $Hf$ ) schon bei relativ niedrigen Temperaturen sehr reine Oxidfilme liefern, dürfen wegen der thermischen Instabilität der Nitrate diverse Sicherheitsmaßnahmen nicht außer Acht gelassen werden.<sup>[24][157]</sup> Diesbezüglich erscheinen metallorganische Verbindungen (insbesondere Metallalkoxide<sup>[128][130][132][183]-[185]</sup> und Metallamide<sup>[177][186]</sup>) aufgrund spezieller Bindungsverhältnisse innerhalb des Moleküls (geringere Bindungsenergien) für diese Anwendung wesentlich geeigneter.<sup>[164]-[173]</sup> Als problematisch erweist sich hierbei jedoch, dass eine Vielzahl von  $Ti(OR)_4$ ,  $Zr(OR)_4$  und  $Hf(OR)_4$  Precursoren oft in oligomerer Form vorliegen (Tendenz einer Koordinationsaufweitung der  $Zr(IV)$  und  $Hf(IV)$  Atome auf sechs, sieben oder acht<sup>[97]</sup>) und somit ihre Flüchtigkeit stark eingeschränkt ist. Der Einsatz sperriger *tert*-Butoxyreste oder Diethylamidgruppen hingegen verhindert die unerwünschte Oligomerisierung und gewährleistet monomolekulare und somit flüchtige Amid- und Alkoxidprecursoren der Form  $Ti(O^iPr)_4$ ,<sup>[128]-[134]</sup>  $Zr(O^tBu)_4$ <sup>[139][140][187][188]</sup> und  $Hf(O^tBu)_4$ ,<sup>[162][163]</sup> sowie  $Ti(NEt_2)_4$ <sup>[190]</sup>,  $Zr(NEt_2)_4$ <sup>[186]</sup> und  $Hf(NEt_2)_4$ .<sup>[177]</sup>

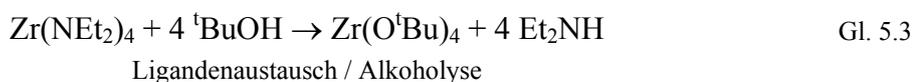
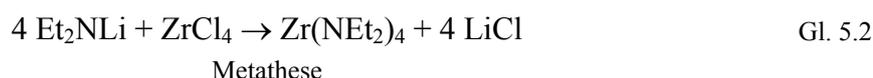
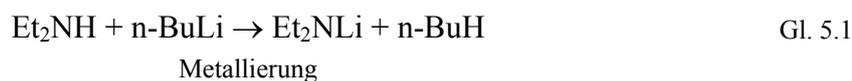
## 5.2 Nanostrukturierte $ZrO_2$ - und $Zr-C-N$ - Beschichtungen mittels CVD bzw. MACVD unter Verwendung der homoleptischen Precursoren $Zr(O^tBu)_4$ und $Zr(NEt_2)_4$

Aus zuvor angeführten Gründen und im Hinblick auf ausreichende thermische Stabilität wurden für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen die beiden metallorganischen Verbindungen  $Zr(NEt_2)_4$  und  $Zr(O^tBu)_4$  ausgewählt. Durch die schon im Molekül selbst

vorhandenen Zr-N- bzw. Zr-O-  $\sigma$ -Bindungen sollte die Bildung von ZrO<sub>2</sub>- und ZrN-Festphasen schon bei moderaten Substrattemperaturen möglich sein.

### 5.2.1 Precursorsynthese und Charakterisierung

Die Synthese der homoleptischen Zirkoniumverbindungen Zirkonium-tetra-Diethylamid (Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) und Zirkonium-tetra-*tert*-Butoxid (Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>) erfolgt in Anlehnung an die in der Literatur beschriebene Vorgehensweise.<sup>[189][190]</sup> Hierbei wird zuerst Et<sub>2</sub>NLi durch Metallierung von Et<sub>2</sub>NH mit n-BuLi hergestellt (Gl. 5.1), um dann im zweiten Reaktionsschritt unter Salzeliminierung mit ZrCl<sub>4</sub> zu Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> abzureagieren (Gl. 5.2). Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> resultiert aus der Alkoholyse von Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> mit <sup>t</sup>BuOH im Überschuss unter vollständigem Ligandenaustausch (Gl. 5.3).<sup>[97][189][190]</sup>



Die so erhaltenen Precursoren können mittels Destillation im dynamischen Vakuum gereinigt werden, wobei die Destillationstemperatur des gelben Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bei einem Druck von 10<sup>-3</sup> mbar bei 80 °C und die des farblosen Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> bei 50 °C liegt. Die Charakterisierung dieser homoleptischen und monomer vorliegenden Zirkoniumprecursoren erfolgt mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in einem C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> / Benzol Gemisch:



Abbildung 5.1: Homoleptische Zr-Precursoren: Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (a) und Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub> (b).

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum ist für Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bei 1,126 ppm das Triplett der CH<sub>3</sub> Gruppen und bei 3,315 ppm das Quartett der CH<sub>2</sub> Gruppen der Ethylreste zu sehen. Die entsprechenden

Signale befinden sich im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum bei 16,684 ppm ( $\text{CH}_3$ ) und 43,047 ppm ( $\text{CH}_2$ ).  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  zeigt ein Singulett bei 1,310 ppm für die Wasserstoffatome der Methylgruppen des *tert*- Butoxyrestes sowie Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum bei 32,472 ppm ( $\text{CH}_3$ ) und 74,696 ppm ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ).

Zusätzlich zu den reinen Zirkoniumalkoxid- und Zirkoniumamid-Precursoren wird in einer weiteren Versuchsreihe ein 1:1-Gemisch; bestehend aus  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  und freiem Amin (MACVD; **Matrix-assisted CVD**), in diesem Falle  $\text{Et}_2\text{NH}$ , hergestellt und ebenfalls unter gleichen Reaktionsbedingungen und Prozessparametern im CVD-Prozess mit dem Augenmerk auf evtl. stickstoffreichere Beschichtungen hin untersucht.

## 5.2.2 Chemical Vapor Deposition und Beschichtungseigenschaften

Die Eignung dieser Precursoren zur Materialsynthese mittels thermischer CVD wird, wie in Abbildung 7.1 (Anhang) dargestellt, in einem Kaltwandreaktor unter reduziertem Druck ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$  mbar) näher untersucht. Hierzu werden die zuvor polierten Stahlsubstrate gereinigt und auf einem induktiv heizbaren Graphithalter platziert. Die Temperaturkontrolle des Substrates erfolgt mit Hilfe eines Thermoelementes; die Precursortemperatur kann separat reguliert werden. Die Precursorzufuhr wird über ein Zulassventil durch das angelegte, während des gesamten Prozesses konstante dynamische Vakuum gewährleistet. Die für einen angemessenen Precursorfluss benötigten Temperaturen liegen unter obigen Druckbedingungen bei 50 °C für  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ , 40 °C für  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ , bzw. 45 °C für das Gemisch aus  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  und  $\text{Et}_2\text{NH}$ . Die Substrattemperaturen werden zwischen 450 °C und 750 °C variiert.

### Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur

Sowohl der reine Zirkoniumamidprecursor als auch das zur MACVD verwendete Gemisch mit freiem Ligand liefern bei der Zersetzung im thermischen CVD-Prozess auf den Stahlsubstraten Beschichtungen, deren Farben von blau bis goldbraun je nach Abscheidetemperatur variieren. Aus der Abscheidung von  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  hingegen resultieren in Abhängigkeit von der Substrattemperatur graue bis transparente Beschichtungen. Alle Filme, die unter Verwendung von  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  bzw. dem Precursorgemisch in einem

Temperaturbereich zwischen 450 °C und 750 °C gewonnen werden, weisen im Röntgendiffraktogramm eine sehr deutliche Peakverbreiterung auf, was von einer sehr kleinen Partikelgröße und/oder geringer Kristallinität des Materials herrührt (vgl. Abbildung 5.2 (a)). Die hier beobachteten Röntgendiffraktogramme entsprechen den für Zirkoniumcarbonitrid veröffentlichten Daten, wobei der (111) Peak die größte Intensität besitzt.<sup>[191]</sup>

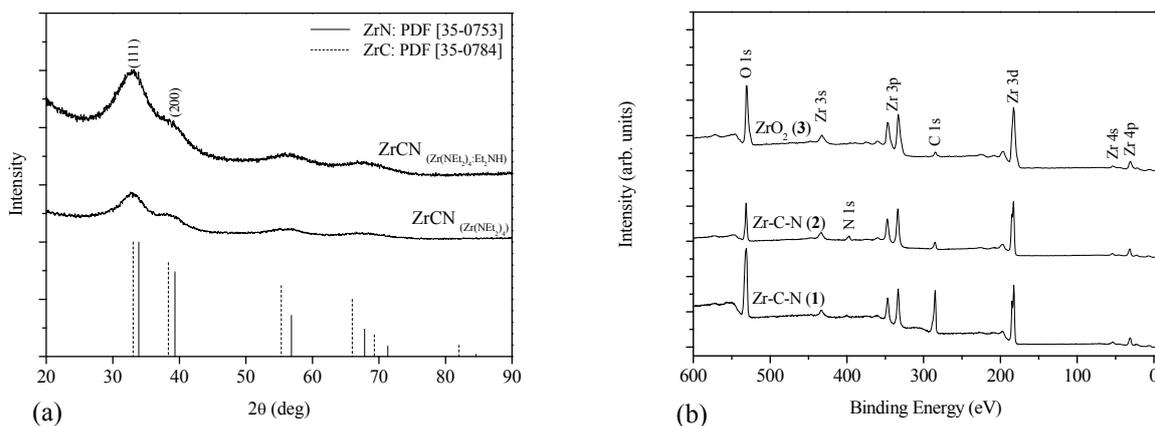


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramme der ZrCN-Beschichtungen (a) und XPS-Spektren der ZrCN- und ZrO<sub>2</sub>-Beschichtungen (b).

Die EDX-Analyse der Filme, die unter Verwendung von Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> sowie dem Gemisch erhalten werden, zeigt neben den Elementen Zirkonium, Kohlenstoff und Stickstoff auch deutlich die Präsenz von Sauerstoff, was auf eine Oberflächenoxidation zurückzuführen ist. Des Weiteren kann mittels XPS-Analysen ein geringer Prozentsatz Stickstoff nachgewiesen werden, der im Tiefenprofil (unterhalb der oxidierten Oberfläche) zunimmt (Abbildung 5.2 (b)). Der deutlich nachzuweisende Kohlenstoffgehalt (sogar nach mehreren Sputterschritten) und die chemische Verschiebung in den XPS-Spektren deuten ebenfalls auf die Bildung der Zirkoniumcarbonitridphase hin.<sup>[192]</sup> Da der verwendete Precursor keine direkten Zr-C-Bindungen besitzt und angesichts der relativ geringen Substrattemperaturen, ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung von ZrC geringer als diejenige, dass die Stickstoff-Kohlenstoffeinheiten im Precursormolekül die Bildung des Carbonitrids favorisieren. Wie zu erwarten, enthalten alle im gewählten Temperaturbereich abgeschiedenen ZrO<sub>2</sub>-Filme nur sehr geringe Spuren von Kohlenstoff (vgl. Abbildung 5.2 (b)). Da in den Zirkoniumamidmolekülen keine Sauerstoffatome vorliegen und alle Abscheidungen im dynamischen Vakuum durchgeführt wurden, kann der Sauerstoffgehalt innerhalb der ZrCN-Filme nur mit einer Oberflächenoxidation an der Luft nach dem Abscheidungsprozess erklärt werden, womit eine deutliche und zeitabhängige Farbveränderung der Schichten (blau

während und unmittelbar nach der Abscheidung; gold-braun nach 48 h) einhergeht. Durch die Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung erfolgt eine Veränderung der elektronischen Umgebung des Zirkoniums, die wiederum eine Differenzierung der Farbe sowie Reflexion bewirkt.<sup>[193]</sup> Dieses Phänomen der sehr hohen Affinität des Zirkoniums zu Sauerstoff (Oxophilie) ist mittlerweile als limitierender Faktor bei der Herstellung von Nitridfilmen bekannt<sup>[194]</sup> und wird ebenfalls daran sichtbar, dass Sputtern von metallischem Zirkonium in Stickstoff-Sauerstoffatmosphäre mit 80-prozentigem Stickstoffanteil lediglich zu reinen monoklinen Zirkoniumoxidfilmen führt. Um stickstoffreichere Beschichtungen zu erhalten, wird dem ursprünglich verwendeten Amidprecursor eine zusätzliche Stickstoffquelle in Form von Diethylamin als freier Ligand beigefügt. Wie vermutet, bewirkt das zugesetzte  $\text{Et}_2\text{NH}$  einen wachsenden Stickstoffgehalt innerhalb der ansonsten unter gleichbleibenden Prozessparametern hergestellten Beschichtungen (Abbildung 5.2 (b)). Darüber hinaus sind die mit dem Precursorgemisch hergestellten Oberflächen stabiler gegenüber nachträglicher Oxidation und zeigen bei der Röntgenbeugung, wie in Abbildung 5.2 (a) dargestellt, bei allen Abscheidetemperaturen (450-750 °C) die gleiche Zusammensetzung. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Schichten, die mittels Abscheidungen von  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  sowie dem Gemisch  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4/\text{Et}_2\text{NH}$  in einem Temperaturbereich von 450-750 °C entstehen, offenbaren eine granulare aus einzelnen Partikeln aufgebaute Morphologie (Abbildung 5.3). Die durchschnittlichen Kristallitgrößen (Scherra Formel) liegen zwischen 2-4 nm.

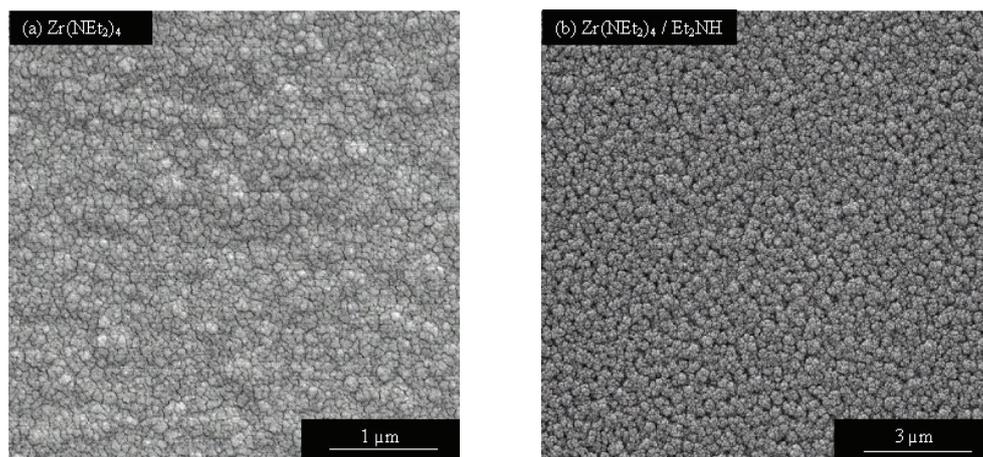


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen der ZrCN-Beschichtungen aus (a)  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  und (b)  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4/\text{Et}_2\text{NH}$ .

Im Gegensatz dazu führt die Zersetzung des Alkoxidprecursors  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  zu  $\text{ZrO}_2$ -Beschichtungen, deren Morphologien sich je nach Substrattemperatur (450-650 °C) sehr stark unterscheiden (Abbildung 5.4). So zeigt beispielsweise die Oberfläche der bei 450 °C

abgeschiedenen Filme eine aus länglichen, verschlungenen Kristalliten bestehende Mikrostruktur (Abbildung 5.4 (a)), während bei 550 °C und 650 °C eher größer facettierte Kristallite vorliegen (Abbildung 5.4 (b) und (c)). Abbildung 5.4 (d) zeigt einen Querschnitt eines  $\text{ZrO}_2$ -Filmes, wobei eine insgesamt dichte säulenartige Mikrostruktur sichtbar wird.

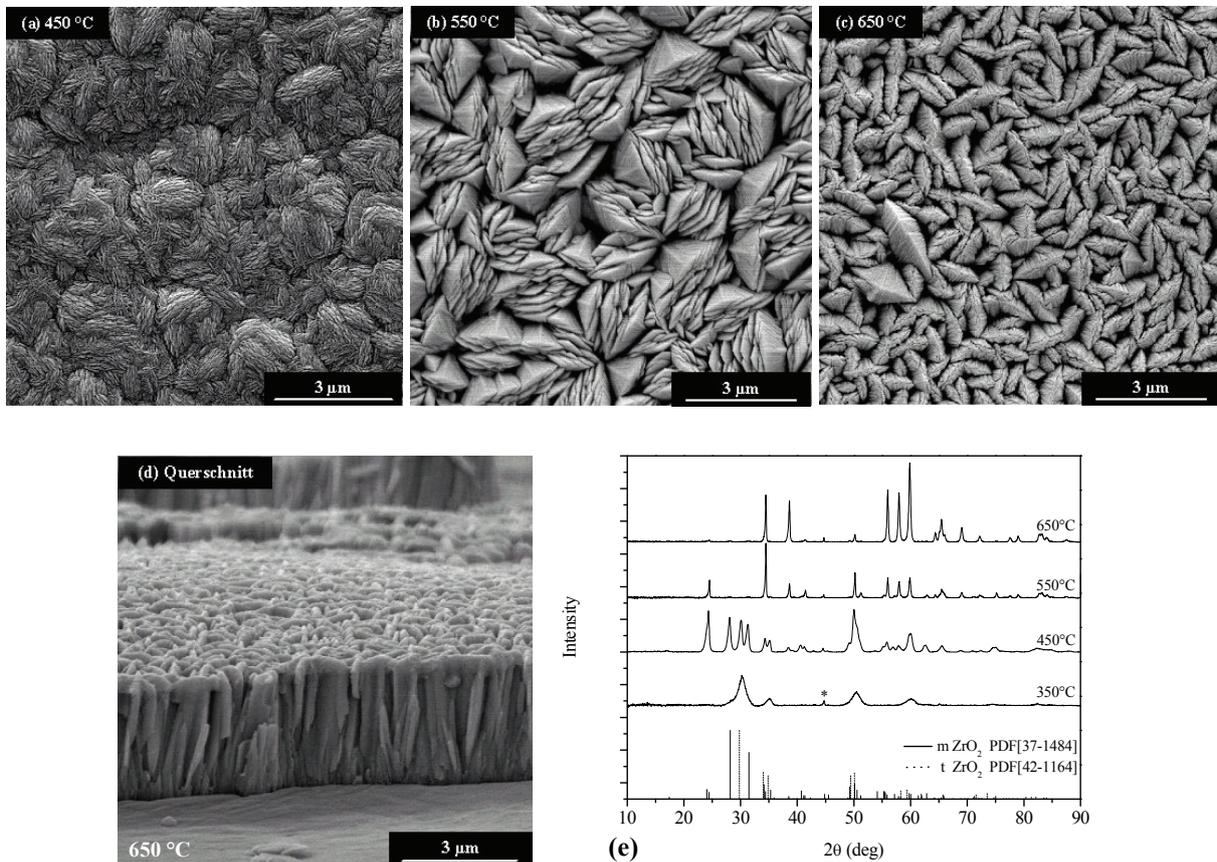


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen der  $\text{ZrO}_2$ -Beschichtungen bei verschiedenen Substrattemperaturen: (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C, (d) Querschnitt und (e) Röntgendiffraktogramme der bei verschiedenen Substrattemperaturen erhaltenen  $\text{ZrO}_2$ - Beschichtungen.

Die Änderung der Oberflächenmorphologien dieser  $\text{ZrO}_2$ -Filme bei verschiedenen Abscheidetemperaturen korreliert mit ihrer Strukturänderung, wie in den XRD-Diffraktogrammen (Abbildung 5.4 (e)) zu erkennen ist. Die mittels  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  hergestellten Beschichtungen liegen im gesamten Substrattemperaturbereich von 350–650 °C in kristalliner Form vor. Die bei 350 °C abgeschiedene Schicht besteht ausschließlich aus der tetragonalen  $\text{ZrO}_2$ -Phase, wobei die mittlere Kristallitgröße bei 6 nm liegt. Die Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlung innerhalb der abgeschiedenen Beschichtungen wird daran sichtbar, dass bei Substrattemperaturen von 450 °C ein Gemisch aus monoklinem und tetragonalem  $\text{ZrO}_2$ , bei höheren Temperaturen (550 °C und 650 °C) hingegen ausschließlich monoklines  $\text{ZrO}_2$  in reiner Form vorliegt. Obwohl die tetragonale Phase bei höheren Temperaturen stabil

sein sollte (monoklin stabil bis 1205 °C und tetragonal im Bereich von 1205–2377 °C), kann ihre Bildung bei 450 °C mit der geringeren Oberflächenenergie von nanokristallinem tetragonalem Zirkoniumoxid mit durchschnittlichen Kristallitgrößen < 10 nm erklärt werden.<sup>[195][196][197]</sup>

### Mikrohärte- und Adhäsionstests

Zur Untersuchung der Substrathaftung der hergestellten ZrCN- und ZrO<sub>2</sub>-Beschichtungen werden Scratch-Tests unter Verwendung eines Diamantindenters mit einem Spitzenradius von 2 µm durchgeführt. Der Indenter bewegt sich dabei mit einer stetig ansteigenden, vertikal gerichteten Kraft ( $F_z$ ) über die jeweils zu testenden Schichtoberflächen. Der kritische Wert ( $L_c$ ), bzw. die Kraft, bei der sich anfänglich Risse bilden und schließlich keinerlei Haftung mehr zwischen Substrat und Beschichtungsmaterial besteht, ist bei den untersuchten ZrCN-Filmen nicht identisch. Die unter Verwendung des reinen Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> Precursors bei 550 °C erhaltenen Filme zersplittern schon bei einer geringeren Kraft ( $L_c$ : 0,08 N) als diejenigen, die mittels MACVD, also mit zusätzlichem freiem Ligand, hergestellt wurden ( $L_c$ : 0,1 N) und offensichtlich eine etwas bessere Substrathaftung zeigen. Rastermikroskopaufnahmen dieser Filme und einer bei 550 °C hergestellten ZrO<sub>2</sub>-Beschichtung bekräftigen dieses Resultat (vgl. Abbildung 5.5). Vor allem die MACVD-Beschichtung weicht, wie in Abbildung 5.5 (b) zu sehen, deutlich von dem für keramische Filme typischen Verhalten während des Scratch-Tests (Rissbildung und Abplatzen) ab und zeigt stattdessen ein eher plastisches Verhalten.<sup>[198]</sup>

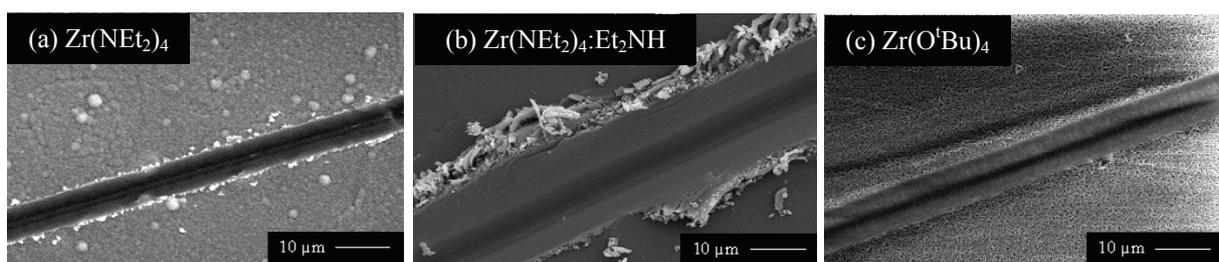


Abbildung 5.5: Scratch- Tests an ZrCN- (a), (b) und ZrO<sub>2</sub>-Beschichtungen (c) bei 550 °C.

Untersuchungen bezüglich der Mikrohärte ergaben für die bei verschiedenen Substrattemperaturen erhaltenen ZrO<sub>2</sub>-Filme, die im Scratch-Test eine sehr gute Haftung am Substrat aufweisen ( $L_c$ : 0,1 N) (Abbildung 5.5 (c)), Werte zwischen 4,5 GPa und 5,0 GPa. Die Härte der mittels reinem Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> synthetisierten Filme liegt ebenfalls in diesem Größenbereich, und wie in Abbildung 5.6 zu sehen, speziell für die bei 550 °C erhaltenen bei

4,9 GPa. Bei den Beschichtungen, die mit Hilfe des Precursorgemisches hergestellt wurden, zeichnet sich die Tendenz ab, dass mit wachsender Substrattemperatur die Mikrohärtigkeit von

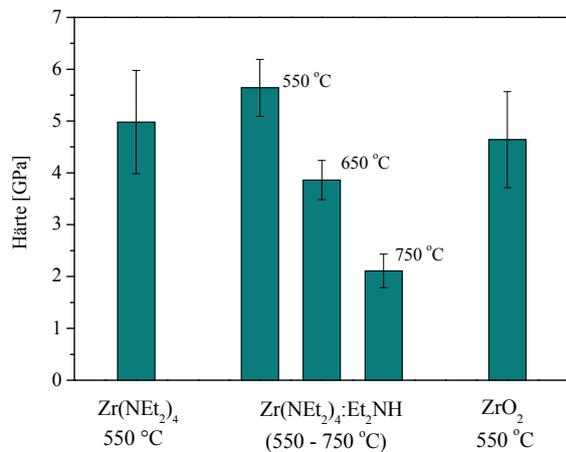


Abbildung 5.6: Mikrohärtigkeit der ZrCN- und ZrO<sub>2</sub> Beschichtungen.

5,7 GPa bei 550 °C über 3,9 GPa bei 650 °C bis hin zu 2,1 GPa bei 750 °C stetig abfällt (Abbildung 5.6). Hierbei sollte in Betracht gezogen werden, dass es bei höheren Substrattemperaturen durch die Zersetzung der Diethylamidmoleküle zu vermehrten Kohlenstoffeinschlüssen in den Beschichtungen kommen kann, was sich dann merklich in den geringeren Mikrohärtigkeitswerten äußert.

## Biokompatibilität

Neben diesen mechanischen Eigenschaften wird oxidischen und nitridischen Zirkoniummaterialien auch biokompatibles Verhalten zugesprochen. Als biokompatibel werden im Allgemeinen Materialien bezeichnet, die keinen negativen Einfluss auf Lebewesen in ihrer natürlichen Umgebung ausüben. Besonders relevant ist die Biokompatibilität von Implantaten, da diese sich für einen langen Zeitraum in unmittelbarem Körperkontakt befinden. Um ein biokompatibles Verhalten zu erreichen, können die Implantate aus einem nicht-biokompatiblen Werkstoff mit einer biokompatiblen Schicht überzogen werden. Hierbei spricht man von Oberflächenkompatibilität. Verallgemeinernd lässt sich sagen, dass Biokompatibilität von der Oberfläche ausgeht; dies bedeutet, dass sowohl ein mechanisch definierter Werkstoff als auch ein den Anforderungen des biologischen Umfeldes angepasster Oberflächenwerkstoff benötigt werden. Solche bioverträglichen Werkstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Körper von körpereigenen Zellen nicht abgestoßen werden, Bakterien abweisen, Blutgerinnsel (Thrombosegefahr) verhindern und in Verbindung mit Blut und anderen Körperflüssigkeiten nicht korrodieren. Weiterhin ist es von großer Bedeutung, dass sie unter hohen mechanischen Belastungen in chemisch aggressiver Umgebung ohne Qualitätsverlust - teilweise über lange Zeiträume - uneingeschränkt funktionieren müssen. Werkstoffe, die im Fall von künstlichen Herzklappen oder Gefäßprothesen mit Blut, bei künstlichen Gelenken mit Knochen- und Weichgewebe und bei Zahnimplantaten mit Speichel

in Kontakt stehen, müssen körperverschlinglich sein. Dies betrifft nicht nur das Material selbst, sondern auch die möglichen im Körpermilieu aufgelösten Stoffe. Durch chemische und elektrochemische Reaktionen mit Körperflüssigkeiten können bei Metallen Korrosions-, bei Keramiken Auslaug- und bei Kunststoffen Degradationsprodukte entstehen. Entstehungsursachen hierfür sind etwa Gleitreibbewegungen zwischen Implantat und Gewebe, insbesondere mit den Knochen. Da Biokompatibilität in erster Linie von der Oberfläche ausgeht, ist in der Regel ein Werkstoff notwendig, der für mechanische Festigkeit sorgt und eine Oberfläche besitzt, die sich Abrieb sowie Korrosion widersetzt.

Zur Untersuchung einer solchen Bioverträglichkeit werden knochenbildende Zellen (Osteoblasten der Zelllinie MC3T3-E1) und Verofibroblasten (Vero B4) verwendet. Hierzu werden ZrCN- und ZrO<sub>2</sub>-Filme auf Silizium- und Glassubstraten (Korrosion von Stahl im Zellmedium) abgeschieden. Die Morphologie der ZrCN-Beschichtungen auf den hier verwandten Substraten entspricht der in Abbildung 5.4 (a) gezeigten. Diese Oberflächen zeigen sowohl mit Osteoblasten als auch mit Verofibroblasten eine sehr gute Verträglichkeit. Wie den im Folgenden dargestellten Lichtmikroskopaufnahmen zu entnehmen ist (Abbildung 5.7), kommt es zu einer gleichmäßigen Besiedlung der kompletten Substratoberflächen, wobei Verofibroblasten hierbei etwas zur Agglomeration neigen (Abbildung 5.7 (c)). Insgesamt zeigen alle Zellen gesunde, z. T. sich teilende Zellkerne (blau angefärbt) und lang gestreckte Aktinfasern (grüne Färbung), weshalb von einer interzellulären Wechselwirkung ausgegangen werden kann. In Abbildung 5.7 (b) sind auf einer zum Teil am Rande beschädigten ZrCN-Beschichtung kultivierte Osteoblasten zu sehen, die in unmittelbarer Umgebung der Beschädigung abnormale Morphologien aufzeigen, und zudem nicht mehr plan auf der Substratoberfläche vorliegen.

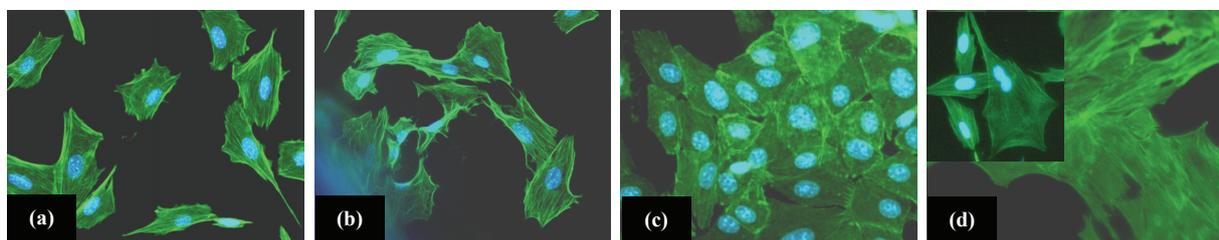


Abbildung 5.7: Osteoblasten (a), (b) und Verofibroblasten (c) auf ZrCN sowie Osteoblasten auf ZrO<sub>2</sub> (d).

Sowohl Osteoblasten als auch Verofibroblasten weisen auf den getesteten ZrO<sub>2</sub>-Oberflächen eine sehr hohe Besiedlungsdichte in Kombination mit einer gleichmäßigen Verteilung über das gesamte Substrat auf. Auffällig hierbei ist ein - im Vergleich zu anderen Beschichtungen -

schnelleres und sehr gut ausgeprägtes Zellwachstum. Die Osteoblasten bilden schon nach sehr kurzer Zeit gewebeartige Strukturen über dem Substrat aus (Abbildung 5.7 (d)). Zusammengefasst bedeutet dies also, dass sowohl die nitridischen als auch die oxidischen Zirkoniumbeschichtungen zellverträglich sind und die Eignung von  $ZrO_2$  offensichtlich etwas ausgeprägter ist.

Des Weiteren ist vielen Berichten der Literatur zu entnehmen, dass bei Osteoblasten und Verofibroblasten bestimmte Tendenzen für eine Bevorzugung bestimmter Oberflächenbeschaffenheiten zu beobachten sind. Dabei liegt bei Verofibroblasten üblicherweise auf glatten Oberflächen ein stärker ausgeprägtes Zellwachstum vor, während Osteoblasten eine strukturierte und rauere Substratbeschaffenheit vorziehen.<sup>[199]</sup> Auch bei den hier durchgeführten Zelltests kann dieses Verhalten beobachtet werden. Ein Vergleich des Wachstums von Verofibroblasten (Abbildung 5.8 (a)) und Osteoblasten (Abbildung 5.7 (a)) auf den morphologisch sehr glatten ZrCN-Filmen zeigt eine deutlich höhere Anzahl von Zellen und darüber hinaus größere interzelluläre Interaktionen (Gewebestruktur) im Falle der Verofibroblasten. Die strukturierte Oberfläche der  $ZrO_2$ -Filme wird hingegen von Osteoblasten bevorzugt, was im Vergleich von Abbildung 5.7 (d) mit Abbildung 5.8 (b), in der das Wachstum von Verofibroblasten auf einer solchen Oberfläche dokumentiert wird, zu sehen ist. Verofibroblasten neigen auf strukturierteren Oberflächen deutlich zu einer Agglomerisierung, wobei Zwischenbereiche entstehen, auf denen sich kaum Zellen befinden und bei denen man nicht mehr von einer homogenen Besiedlungsdichte ausgehen kann.

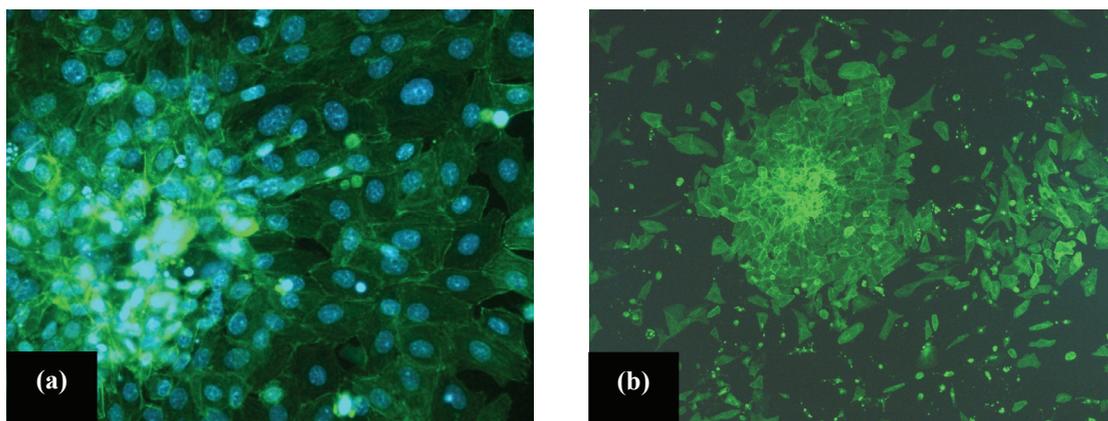


Abbildung 5.8: Verofibroblasten auf glatter ZrCN-Schicht und (b) auf rauer  $ZrO_2$ -Beschichtung.

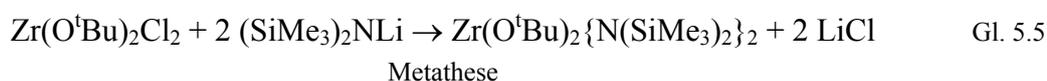
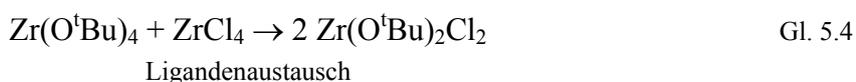
### 5.3 Synthese und Charakterisierung heteroleptischer Verbindungen der allgemeinen Form $M(O^tBu)_2(NR_2)_2$ , ( $M=Ti, Zr$ und $Hf$ ) und deren Einsatz im CVD –Verfahren

Neben dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Problem, dass es bei einigen Titan-, Zirkonium- und Hafniumprecursoren sehr drastischer Maßnahmen bedarf, einen für das CVD-Verfahren angemessenen Dampfdruck zu gewährleisten, gibt es noch weitere vom Precursormolekül ausgehende Limitierungen. Obwohl durch die Verwendung der sehr flüchtigen monomeren Verbindungen  $Ti(O^iPr)_4$ ,  $Zr(O^tBu)_4$  und  $Hf(O^tBu)_4$  diesbezüglich sehr gute Beschichtungsergebnisse erzielt werden, führt das jeweils vierfach und somit koordinativ nicht abgesättigte Metallzentrum dazu, dass diese Precursoren stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Dieses Verhalten wiederum bedingt sehr oft unerwünschte Reaktionen im Reaktorraum. Um eine Oligomerisierung zu umgehen und gleichzeitig eine koordinative Stabilisierung des positiven Metallzentrums sicherzustellen, werden daher oft donorfunktionalisierte Liganden ( $\beta$ -Diketonate), wie z. B. acac (acetylacetonat), eingeführt. Durch die Zersetzung von  $Zr(acac)_4$  und  $Hf(acac)_4$  entstehen zwar  $ZrO_2$ - bzw.  $HfO_2$ -Filme, jedoch ebenfalls nur unter Verwendung sehr hoher Temperaturen, bedingt durch den geringen Precursordampfdruck.<sup>[200]</sup> Erschwerend kommt dabei hinzu, dass die resultierenden Oxidfilme starke Kohlenstoffkontaminationen aufweisen.<sup>[201]</sup> Das ebenfalls relativ schwer flüchtige  $Zr(thd)_4$  (thd: 2,2,6,6,-tetramethylheptan-3,5, Dionat) liefert reinere Oxidbeschichtungen,<sup>[201][202]</sup> jedoch nur bei hohen Substrattemperaturen, während die flüchtigen Verbindungen  $Zr(tfac)_4$  und  $Hf(tfac)_4$  (tfac: trifluoro-acetylacetonat) aufgrund möglicher Fluoreinschlüsse im Endmaterial für mikroelektronische Anwendungen weniger geeignet sind.<sup>[141]</sup> Im Hinblick auf die Vereinigung beider favorisierten Eigenschaften (Flüchtigkeit von Alkoxiden und adäquate Stabilität durch Absättigung der Koordinationssphäre) eines potentiellen Precursors innerhalb einer molekularen Vorstufe erlangt die Untersuchung gemischt substituierter Verbindungen immer größere Bedeutung. In diesem Zusammenhang wurden unter anderem die heteroleptischen Verbindungen  $Ti(O^iPr)_2(acac)_2$ ,<sup>[141]</sup>  $Ti(O^iPr)_2(thd)_2$ ,<sup>[144][145]</sup>  $Ti(O^iPr)_2(dmae)_2$ ,<sup>[147]</sup>  $Zr(O^iPr)_2(thd)_2$ ,<sup>[155]</sup>  $Zr(O^tBu)_2(thd)_2$ ,<sup>[155]</sup>  $[Zr(O^iPr)_2(dmae)_2]_2$ ,<sup>[159]</sup>  $Zr(O^tBu)_2(mmp)_2$ ,<sup>[160][161]</sup>  $Zr(NEt_2)_4(dbml)_2$ ,<sup>[179]</sup> sowie die Hafniumverbindungen  $Hf(O^tBu)_2(mmp)_2$ <sup>[160][161]</sup> und  $Hf(O^iPr)(thd)_3$ <sup>[176]</sup> erfolgreich in diversen CVD-Anwendungen eingesetzt. Weitere Beispiele solcher gemischt substituierter Übergangsmetallverbindungen können Tabelle 5.1 entnommen werden.

Nach dem erfolgreichen Einsatz der homoleptischen, monomer vorliegenden Zirkoniumprecursoren  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  sowie  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  im thermischen CVD-Prozess liegt nun das Hauptaugenmerk auf der Synthese solcher Verbindungen, deren Zentralatom, in diesem Falle Titan, Zirkonium oder Hafnium, von unterschiedlichen Liganden umgeben ist. Die Liganden werden dabei so gewählt, dass sich jeweils zwei Sauerstoffreste ( $-\text{O}^t\text{Bu}$ ) sowie zwei sterisch sehr anspruchsvolle Stickstoffgruppierungen ( $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) am selben Zentralatom befinden. Des Weiteren wird insbesondere darauf Wert gelegt, dass die resultierenden Verbindungen durch eine geeignete und gezielte Insertion von Heteroliganden möglichst nicht zur Oligomerisierung neigen und sich somit durch eine adäquate Flüchtigkeit für ihren Einsatz im thermischen CVD-Prozess zur Beschichtungsherstellung auszeichnen. Darüber hinaus soll durch die heteroleptische Ligandensphäre ein verändertes Zersetzungsverhalten erreicht werden, welches letztlich zu modifizierten Schichteigenschaften führt. Die Verwendung eines solchen neuartigen heteroleptischen Precursors bietet durch seine strukturell bedingten modifizierten physikalischen Eigenschaften also die Möglichkeit, gezielt Einfluss auf das resultierende Beschichtungsmaterial auszuüben.

### 5.3.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

Um sicherzustellen, dass die resultierende Verbindung monomer vorliegt, werden neben den *tert*-Butoxygruppen Stickstoffliganden mit einer sterisch anspruchsvollen Peripherie gewählt. Die Herstellung der heteroleptischen Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  erfordert eine zweistufige Synthese. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt eine äquimolare Umsetzung von  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  mit  $\text{ZrCl}_4$ , so dass es während der zwölfstündigen Reaktionszeit durch einen Ligandenaustausch zur Bildung der farblosen Zwischenstufe  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  kommt (Gl. 5.4). Ohne vorherige Isolierung dieses Zwischenproduktes wird im zweiten Syntheseschritt  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 beigelegt. Die sofort exotherm ablaufende Metathesereaktion führt unter Eliminierung von  $\text{LiCl}$  zu einem farblosen Feststoff (Gl. 5.5). Das Endprodukt  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  kann leicht durch Sublimation im dynamischen Vakuum bei 120 °C gereinigt werden.



NMR-spektroskopische Untersuchungen belegen, dass es sich bei der synthetisierten Verbindung eindeutig um  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  handelt. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum in Abbildung 5.9 (a) zeigt zwei Singulett, wobei das erste bei 0,380 ppm den Wasserstoffatomen der  $\text{CH}_3$  ( $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ) Gruppen zuzuordnen ist. Das zweite Signal bei 1,341 ppm wird durch die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen der ( $\text{O}^t\text{Bu}$ )-Reste verursacht. Entsprechend befindet sich im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum das Signal der  $\text{CH}_3$  ( $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ )-Gruppen bei 4,962 ppm. Die Peaks bei 32,382 ppm und 78,562 ppm stammen von  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ) sowie  $\text{C}$  ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ) (vgl. Abbildung 5.9 (b)).

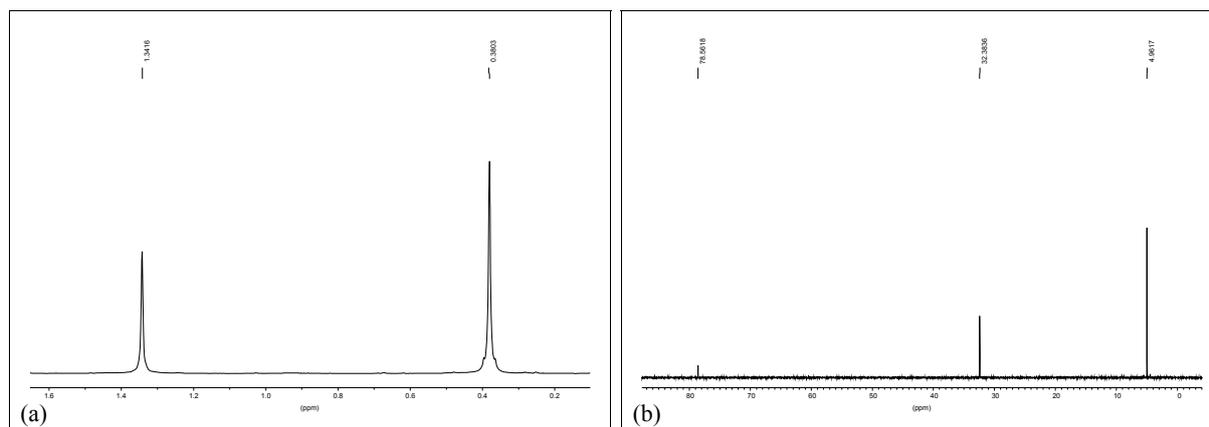


Abbildung 5.9: (a)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .

Aus einer gesättigten Toluol-Lösung des zuvor durch Sublimation aufgearbeiteten Feststoffs konnten schon nach wenigen Tagen farblose, plättchenförmige Kristalle isoliert und röntgenographisch bezüglich ihrer Struktur analysiert werden. Abbildung 5.10 zeigt eine mit Hilfe des Programms Diamond angefertigte Zeichnung dieser Molekülstruktur.

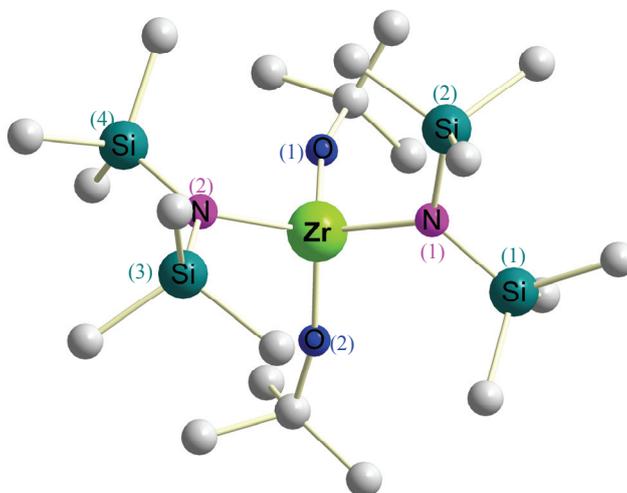


Abbildung 5.10: Molekülstruktur von  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .

Im Folgenden ist eine kurze Übersicht mit ausgewählten kristallographischen Daten der röntgenographischen Einkristallanalyse der Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  aufgelistet. Alle weiteren Daten können dem Anhang entnommen werden.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{Zr}$	
<b>Molmasse</b>	558,23 g/mol	
<b>Temperatur</b>	103(2) K	
<b>Wellenlänge (<math>\text{Mo}_{\text{K}\alpha}</math>)</b>	0,71073 Å	
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	P2(1)/n	
<b>Elementarzellparameter</b>	$a = 11,8041(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23,306(2)$ Å	$\beta = 90,299(5)^\circ$
	$c = 11,9011(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Zellvolumen</b>	$3274,1(5)$ Å <sup>3</sup>	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte (berechnet)</b>	$1,133$ mg/m <sup>3</sup>	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	$0,498$ mm <sup>-1</sup>	
<b>F(000)</b>	1200	
<b>Kristallgröße</b>	$0,4 \times 0,3 \times 0,15$ mm <sup>3</sup>	
<b>Gemessener <math>\theta</math> -Bereich</b>	$1,92^\circ - 9,57^\circ$	
<b>Index -Bereiche</b>	$-16 \leq h \leq 16, -32 \leq k \leq 32, -15 \leq l \leq 16$	
<b>Gemessene Reflexe</b>	55002	
<b>Unabhängige Reflexe</b>	9154 [R(int) = 0,0515]	
<b>Strukturverfeinerung</b>	Full-matrix least-squares on $F^2$	
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	9154 / 0 / 275	
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	6,199	
<b>Endgültige R – Werte [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R1 = 0,2048, wR2 = 0,5274	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0,2101, wR2 = 0,5293	
<b>Restelektronendichte</b>	$5,285$ und $-5,971$ e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 5.3: Bindungslängen und Bindungswinkel in  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .

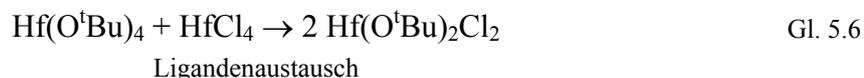
<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungswinkel [°]</b>
Zr – O(1)	1,914(8)	O(2) – Zr – O(1)	107,5(4)
Zr – O(2)	1,886(8)	O(2) – Zr – N(1)	107,8(4)
Zr – N(1)	2,084(8)	O(1) – Zr – N(1)	107,4(4)
Zr – N(2)	2,114(8)	O(2) – Zr – N(2)	108,4(4)
N(1) – Si(1)	1,741(10)	O(1) – Zr – N(2)	107,0(4)
N(1) – Si(2)	1,737(11)	N(1) – Zr – N(2)	118,3(4)

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
N(2) – Si(3)	1,711(10)	Si(2) - N(1) – Si(1)	121,0(5)
N(2) – Si(4)	1,750(9)	Si(2) - N(1) – Zr	117,5(5)
		Si(1) - N(1) – Zr	120,7(5)
		Si(3) - N(2) – Si(4)	123,3(5)
		Si(3) - N(2) – Zr	116,6(5)
		Si(4) - N(2) – Zr	119,5(5)
		C(13) - O(1) – Zr	163,2(13)
		C(17) - O(2) – Zr	163,4(9)

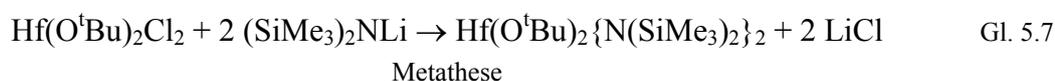
Die in Abbildung 5.10 dargestellte heteroleptische Zirkoniumverbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  liegt, wie zu erwarten, in monomerer Form vor und kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe  $\text{P}2(1)/n$ ). Hierbei besitzt das zentrale Zirkoniumatom eine verzerrt tetraedrische Koordination, die jeweils durch zwei Sauerstoffliganden (*tert*-Butoxyliganden) und zwei Stickstoffatome der Hexamethyldisilazylreste bewerkstelligt wird. Die Zr-O Bindungslängen liegen bei 1,914(8) Å für Zr–O(1) bzw. 1,886(8) Å für Zr–O(2), wogegen die Bindungen zu den Stickstoffliganden mit 2,084(8) Å für Zr–N(1) und 2,114(8) Å bei Zr–N(2) deutlich länger sind. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen und den jeweils zwei Siliziumatomen innerhalb jedes der beiden Hexamethyldisilazylreste liegen alle im Bereich von 1,7 Å (N(1)–Si(1): 1,741(10) Å; N(1)–Si(2): 1,737(11) Å; N(2)–Si(3): 1,711(10) Å und N(2)–Si(4): 1,750(9) Å). Diese Bindungslängen sind im Allgemeinen gut mit Literaturbekanntem vergleichbar, wobei für terminale *tert*-Butoxygruppen Werte von 1,941(11) Å ( $[\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{dmae})_2]_2$ ),<sup>[159]</sup> 1,939(4) Å ( $\text{Zr}_2(\text{O}^t\text{Bu})_3(\text{bdmap})_4(\text{OH})$ )<sup>[203]</sup> und 1,916(2) Å ( $\text{Zr}_3\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_{10}$ )<sup>[204]</sup> angegeben werden. Für die innerhalb der Hexamethyldisilazylgruppe vorhandenen Zirkonium-Stickstoff- bzw. Stickstoff-Siliziumbindung findet man Werte von 2,097(3) Å für Zr–N sowie 1,764(3) Å für N–Si.<sup>[205]</sup> Sämtliche Bindungswinkel zwischen zentralem Zirkoniumatom und direkt gebundenen Sauerstoff- bzw. Stickstoffliganden liegen ungefähr bei 107 ° (vgl. obige Tabelle 5.4); lediglich der Winkel zwischen N(1)–Zr–N(2) zeigt eine Aufweitung auf 118,3 °, bedingt durch den erheblichen sterischen Anspruch der Hexamethyldisilazyliganden, der ebenso die Stauchung der anderen Winkel (< 109,5 °) bedingt.

### 5.3.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

Analog zum in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  erfolgt die Herstellung der entsprechenden heteroleptischen Hafniumverbindung (vgl. Gleichung 5.6).



Auf eine Isolierung dieses Zwischenproduktes wird verzichtet, so dass sofort im Anschluss durch Hinzufügen zweier Äquivalente  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  unter Eliminierung von  $\text{LiCl}$  beide Chloratome ausgetauscht werden und das heteroleptische Endprodukt  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  resultiert (Gl. 5.7).



Diese heteroleptische Verbindung lässt sich durch Sublimation bei  $130^\circ\text{C}$  im dynamischen Vakuum reinigen. Die Charakterisierung des farblosen Feststoffs erfolgt in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.

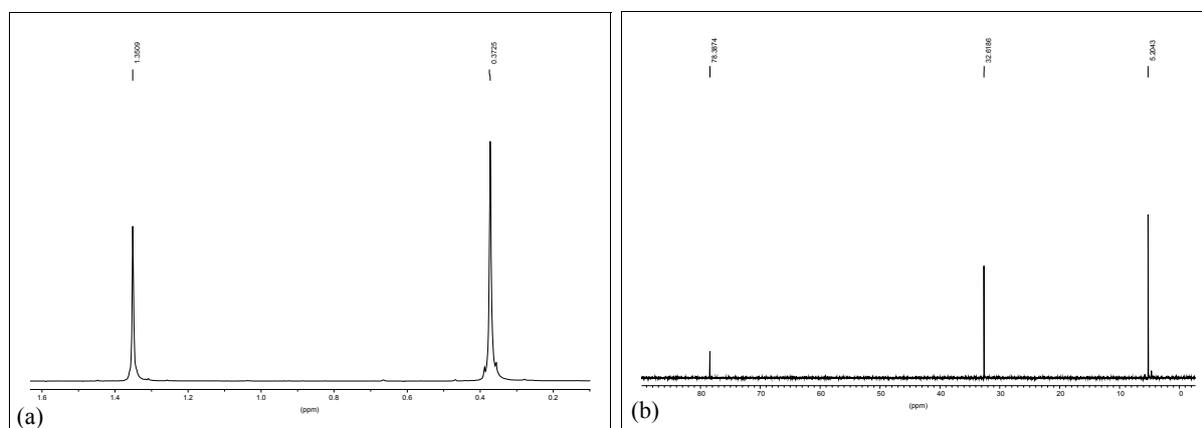


Abbildung 5.11: (a)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  beinhaltet zwei Singulett. Den Wasserstoffatomen der  $\text{CH}_3$  Gruppen der  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden kann das Signal bei 0,373 ppm und das Singulett bei 1,351 ppm den Methylprotonen der beiden  $(\text{O}^t\text{Bu})$ -Reste zugeordnet werden. (Abbildung 5.11 (a)). Dementsprechend befindet sich im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (Abbildung 5.11 (b)) das Signal der  $\text{CH}_3$  ( $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ )-Gruppen bei 5,204 ppm. Die Peaks bei 32,619 ppm und 78,387 ppm stammen von Kohlenstoffatomen  $\text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_{\text{quart}}$  der *tert*-Butoxygruppen.

Kristalle aus einer konzentrierten Toluollösung waren zur Durchführung einer umfassenden röntgenographischen Untersuchung nicht geeignet. Dennoch wird bei einem Vergleich der

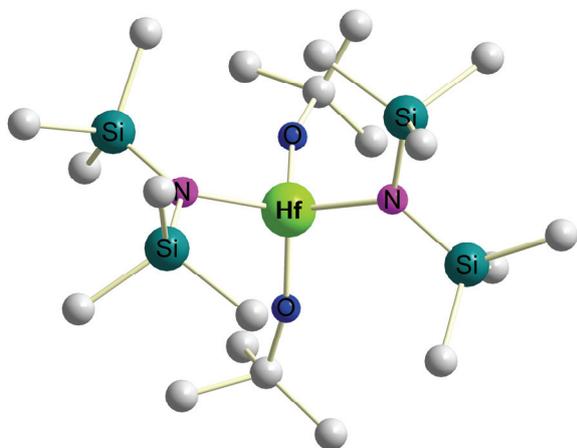


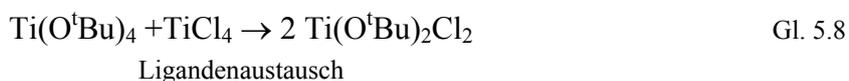
Abbildung 5.12: Molekülstruktur von  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ .

NMR-Daten der Hf-Verbindung (Abbildung 5.11 (a), (b)) und der analogen Zr-Spezies (Abbildung 5.9 (a), (b)) deutlich, dass es sich bei der hier synthetisierten Verbindung eindeutig um den gewünschten heteroleptischen, strukturell isotypen Precursor  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  handelt. Die voraussichtliche Molekülstruktur ist in

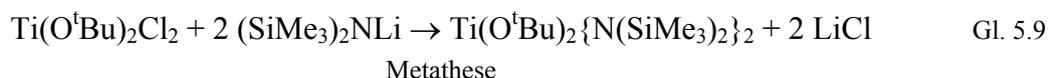
Abbildung 5.12 gezeigt. Auch hier wird das Zentralatom (Hf) von zwei Stickstoffatomen der Hexamethyldisilazylgruppen sowie von zwei von *tert*-Butoxyliganden stammenden Sauerstoffatomen umgeben, wodurch sich eine vierfache, verzerrt tetraedrische Koordination ergibt.

### 5.3.3 Synthese und Charakterisierung von $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

Analog zu den beiden vorab beschriebenen Reaktionen wird auch zur Herstellung der heteroleptischen Titanverbindung  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  eine zweistufige Synthesestrategie verfolgt. Dazu wird im ersten Reaktionsschritt  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  mit  $\text{TiCl}_4$  in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 umgesetzt, so dass nach einer zwölfstündigen Reaktionszeit durch Ligandenaustausch die symmetrisch substituierte, farblose Zwischenstufe  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  (Gl. 5.8) vorliegt.



Diese wiederum wird sofort quantitativ mit dem Lithiumsalz  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  (Verhältnis 1:2) umgesetzt, um einen vollständigen Austausch der Chloratome zu gewährleisten und demzufolge zwei  $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}$ -Gruppen einzuführen (Gl. 5.9).



Die Charakterisierung der zuvor im dynamischen Vakuum bei 110 °C destillierten, gelben, hoch viskosen, fast wachsartigen Substanz zeigt, dass es sich hierbei nicht, wie im Falle des Zirkoniums und Hafniums, um die monomere Verbindung  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  handelt, sondern, wie in Gl. 5.10 zu sehen, um eine dimere heteroleptische und heterometallische Titan-Lithium-Verbindung folgender Form:  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{ClLiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

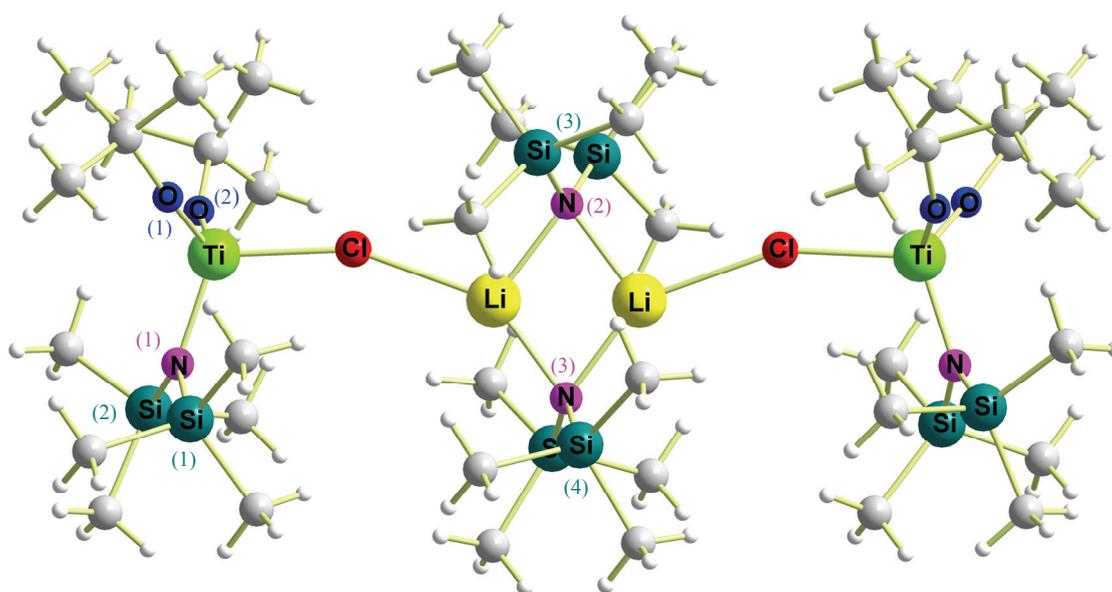
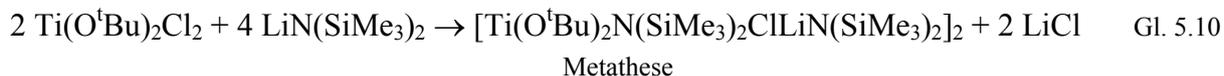


Abbildung 5.13: Molekülstruktur von  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{ClLiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

Offensichtlich ist es, bedingt durch die im Vergleich zu Zr und Hf geringere Größe des Titanatoms, nicht möglich, beide Chloratome gegen Amidreste auszutauschen, so dass am

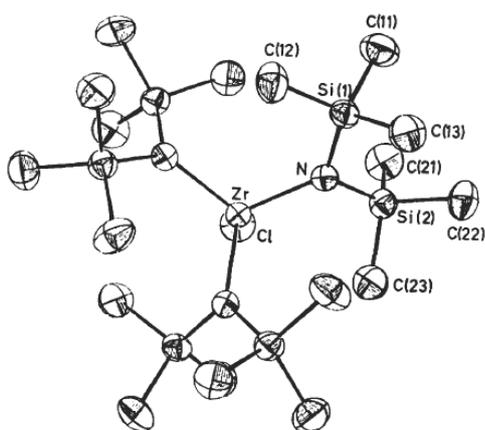


Abbildung 5.14: Molekülstruktur von  $\text{ZrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ ; Ti und Hf analog.<sup>[207]</sup>

Titan selbst neben den beiden *tert*-Butoxygruppen und einem Chloratom nur ein Amidligand vorhanden ist. Hierbei fungiert das Chloratom zusätzlich als Brückenglied zu einem Lithiumatom des sozusagen noch als überbleibendes Edukt vorliegenden Lithiumhexamethyldisilazans, wobei das Stickstoffatom dieser Gruppierung zusätzlich eine  $\mu_2$ -Brücke zum zweiten Lithiumatom ausbildet. Das Chloratom besetzt hierbei die freie Koordinationsstelle des in reinem  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

vorhandenen THF.<sup>[206]</sup> Die Struktur des entstandenen  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Cl}$  kann verglichen werden mit der des Substitutionsprodukts von  $\text{TiCl}_4$  mit einem Überschuss an  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ , da dort ebenfalls, wie in Abbildung 5.14 dargestellt, aus sterischen Gründen nur drei Chloratome substituiert werden können.<sup>[207]</sup>

Tabelle 5.4: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{ClLiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{40}\text{H}_{108}\text{Cl}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_8\text{Ti}_2$	
<b>Molmasse</b>	1114,60 g/mol	
<b>Temperatur</b>	100(2) K	
<b>Wellenlänge (<math>M_{\text{O}_{\text{K}\alpha}}</math>)</b>	0,71073	
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	P2/n	
<b>Elementarzellparameter</b>	$a = 17,9521(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20,8972(8) \text{ \AA}$	$\beta = 108,1620(10)$
	$c = 19,3101(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
<b>Zellvolumen</b>	$6883,2(5) \text{ \AA}^3$	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte (berechnet)</b>	$1,076 \text{ mg/m}^3$	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	$0,482 \text{ mm}^{-1}$	
<b>F(000)</b>	2416	
<b>Kristallgröße</b>	$0,25 \times 0,38 \times 0,43 \text{ mm}^3$	
<b>Gemessener <math>\theta</math> -Bereich</b>	$1,35^\circ - 30,58^\circ$	
<b>Index -Bereiche</b>	$-25 \leq h \leq 25, -29 \leq k \leq 29, -26 \leq l \leq 27$	
<b>Gemessene Reflexe</b>	70254	
<b>Unabhängige Reflexe</b>	21100 [R(int) = 0.0294]	
<b>Strukturverfeinerung</b>	Full-matrix least-squares on $F^2$	
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	21100 / 0 / 597	
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1,039	
<b>Endgültige R – Werte [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R1 = 0,0337, wR2 = 0,0785	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0,0616, wR2 = 0,0928	
<b>Restelektronendichte</b>	$0,617; -0,477 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Tabelle 5.5: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{ClLiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ .

<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [<math>\text{\AA}</math>]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungswinkel [<math>^\circ</math>]</b>
Ti(1) – O(2)	1,7506(10)	O(2) – Ti(1) – O(1)	111,61(5)
Ti(1) – O(1)	1,7590(10)	O(2) – Ti(1) – N(1)	109,68(5)
Ti(1) – N(1)	1,8964(5)	O(1) – Ti(1) – N(1)	112,90(5)
Ti(1) – Cl(1)	2,2826(5)	O(2) – Ti(1) – Cl(1)	102,20(2)
Si(1) – N(1)	1,7577(12)	O(1) – Ti(1) – Cl(1)	109,47(4)

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
Si(2) – N(1)	1,7638(12)	N(1) – Ti(1) – Cl(1)	110,47(4)
Cl(1) – Li(2)	2,464(3)	Ti(1) – Cl(1) – Li(2)	157,47(6)
Li(2) – N(2)	1,993(3)	Si(1) – N(1) – Si(2)	122,63(7)
Li(2) – N(3)	2,0173(3)	Si(1) – N(1) – Ti(1)	116,65(6)
Si(3) – N(2)	1,7045(8)	Si(1) – N(1) – Ti(1)	119,94(6)
Si(4) – N(3)	1,7028(8)	Li(2) – N(3) – Li(2)#1	73,26(15)
		Li(2) – N(2) – Li(2)#1	74,25(15)
		N(2) – Li(2) – N(3)	106,25(12)
		N(2) – Li(2) – Cl(1)	107,28(11)
		N(3) – Li(2) – Cl(1)	146,47(13)
		Si(3)#1 – N(2) – Si(3)	122,86(9)
		Si(4)#1 – N(3) – Si(4)	123,96(10)
		Si(3)#1 – N(2) – Li(2)	118,32(8)
		Si(3) – N(2) – Li(2)	106,75(8)
		Si(3)#1 – N(2) – Li(2)#1	106,75(8)
		Si(3) – N(2) – Li(2)#1	118,32(8)
		Si(4)#1 – N(3) – Li(2)#1	122,34(8)
		Si(4) – N(3) – Li(2)#1	102,66(8)
		Si(4)#1 – N(3) – Li(2)	102,66(8)
		Si(4) – N(3) – Li(2)	122,34(8)

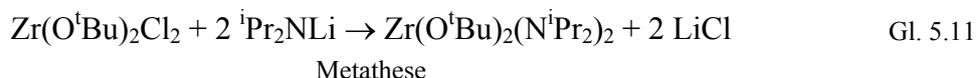
Das gebildete Dimer kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P2/n. Der von den beiden Lithiumatomen und den Stickstoffatomen der Hexamethyldisilazylliganden aufgespannte Vierring besitzt eine Winkelsumme von genau 360 ° und ist somit planar. Jedes Lithiumatom wird von einer Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl- Einheit flankiert, wobei das Chloratom die beiden Metalle Titan und Lithium (Bindungslänge Ti(1)–Cl(1): 2,2826(5) Å, Cl(1)–Li(2): 2,464(3) Å und Bindungswinkel Ti(1)–Cl(1)–Li(2): 157,47 °)  $\mu_2$  verbrückt. Diese Werte korrelieren recht gut mit Literaturbekanntem, wobei Bindungslängen von 2,333(2) Å für Ti-Cl sowie 2,419(13) Å für Cl-Li angegeben werden.<sup>[208]</sup> Die kürzere Bindungslänge zwischen Ti und Cl kann durch eine höhere Kernladung des Titans im Vergleich zu Lithium erklärt werden. Durch diese Bindung, sowie durch die  $\mu_2$ -verbrückenden Amidreste ergibt sich für jedes Lithiumatom eine Koordinationszahl von drei. Das Titanatom weist eine verzerrt tetraedrische Anordnung der verschiedenen Liganden auf. Hierbei liegen die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen der *tert*-Butoxygruppen bei 1,7506(10) Å für Ti(1)–O(2) und 1,7590(10) Å für Ti(1)–O(1). Die Bindungslänge zum Stickstoffatom des Hexamethyldisilazylliganden beträgt 1,8964(12) Å und ist damit wegen der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs (attraktivere Wechselwirkungen) länger als die Ti-O-



### 5.3.4 Synthese und Charakterisierung von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$

Die beiden monomolekular vorliegenden heteroleptischen Precursoren  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  und  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  als auch die dimere Verbindung  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{ClLiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  liefern bei ihrem Einsatz im CVD- Prozess selbst bei hohen Temperaturen lediglich amorphe Beschichtungen (genaue Ausführung vgl. Kapitel 5.3.5). Eine Substitution der Amidliganden sollte Aufschluss über Ligandeneffekte geben. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Insertion von zwei sterisch etwas weniger anspruchsvollen Diisopropylamid-Resten (im Gegensatz zu den vorab verwendeten Liganden besitzen diese eine reine Kohlenstoffperipherie ohne Heteroatome) bei Retention der *tert*-Butoxyliganden.

Zur Synthese der Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  wird gemäß Gleichung 5.4 die Zwischenstufe  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  dargestellt. Im direkten Anschluss wird das Lithiumsalz  ${}^i\text{Pr}_2\text{NLi}$  im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 zugegeben, so dass nach vollständiger Salzeliminierung (Gl. 5.11) die heteroleptische Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  vorliegen sollte.



Nach Entfernen des Lösemittels resultiert ein gelblicher Feststoff, der bei 115 °C im dynamischen Vakuum vollständig sublimiert werden kann. Die Charakterisierung des gereinigten Produktes mittels NMR liefert die nachfolgend dargestellten Spektren:

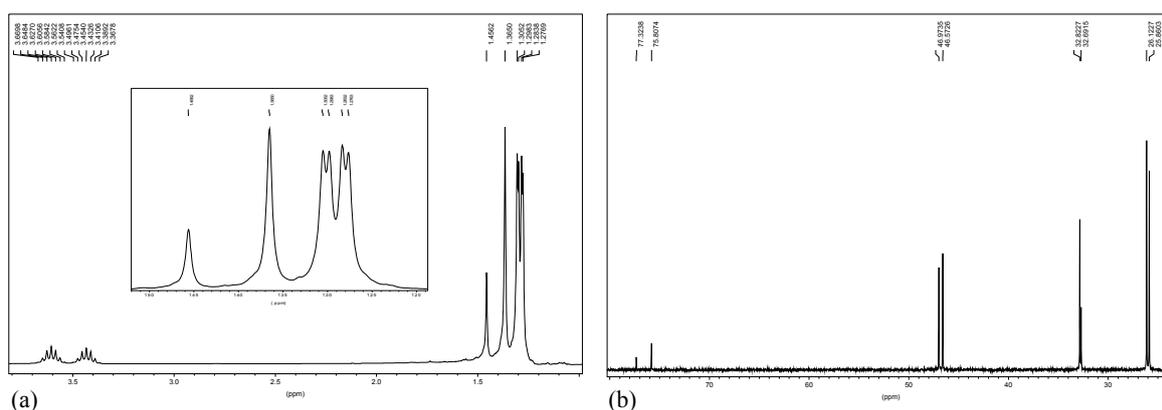


Abbildung 5.16: (a)  ${}^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  ${}^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ .

Das  ${}^1\text{H}$ -Spektrum in Abbildung 5.16 (a) zeigt ein überlagertes Doublett bei 1,276-1,305 ppm ( $\text{CH}_3$ ;  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ ) und zwei Septetts bei 3,432 ppm, bzw. 3,605 ppm ( $\text{CH}$ ;  $\text{N}^i\text{Pr}_2$ ) für die

Isopropylamidgruppierungen, sowie zwei Singulets bei 1,365 ppm und 1,456 ppm, die den *tert*-Butoxygruppen zugeordnet werden können. Die Peaks der CH<sub>3</sub> (N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)- bzw. CH (N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)-Gruppen im entsprechenden <sup>13</sup>C-Spektrum liegen bei Werten von 26,360 ppm und 26,622 ppm, bzw. 47,072 ppm und 47,473 ppm (Abbildung 5.16 (b)). Die Kohlenstoffsignale der *tert*-Butoxygruppen befinden sich bei 33,191 ppm und 33,322 ppm (CH<sub>3</sub>) sowie 76,307 ppm, bzw. 77,823 ppm für C<sub>quart.</sub>. Die Auswertung dieser Spektren legt nahe, dass die Verbindung Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in Lösung ein dynamisches Monomer-Dimer-Gleichgewicht ausbildet. Durch Zugabe von THF/THF<sub>d</sub><sub>8</sub> kann jedoch, wie die in Abbildung 5.17 (a) und (b) dargestellten NMR-Spektren belegen, eine Stabilisierung des Monomers erfolgen.

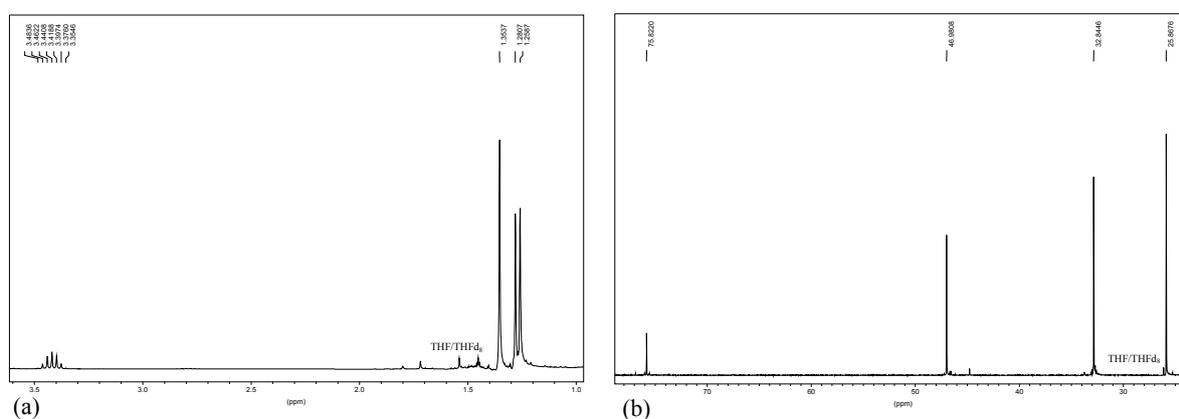
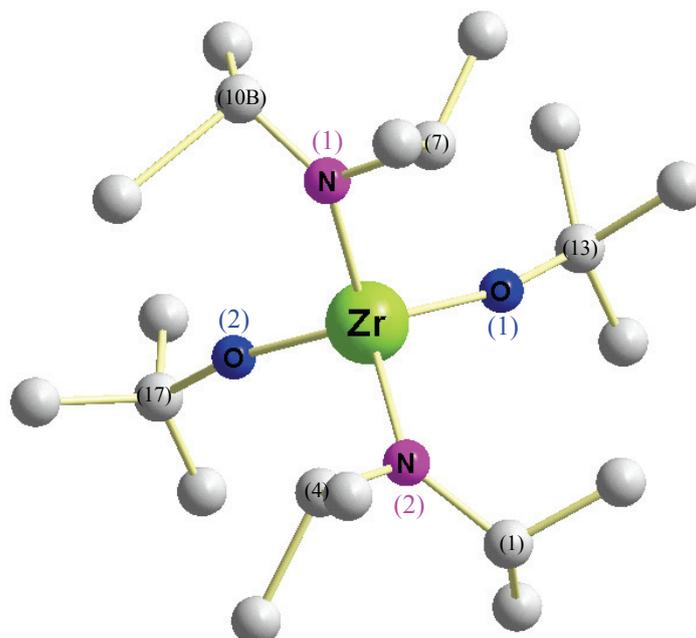


Abbildung 5.17: (a) <sup>1</sup>H NMR-Spektrum und (b) <sup>13</sup>C NMR-Spektrum der mit THF/THF<sub>d</sub><sub>8</sub> stabilisierten Verbindung Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Wie in Abbildung 5.17 (a) zu sehen, wird nun für die Isopropylamidgruppierung im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum ein einziges Doublett für die Methylprotonen bei 1,259-1,281 ppm sowie ein Septett der CH-Gruppen bei 3,419 ppm beobachtet. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1,354 ppm ist den CH<sub>3</sub> der O<sup>t</sup>Bu-Gruppierungen zuzuordnen. Die entsprechenden Signale im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum befinden sich bei 32,845 ppm (CH<sub>3</sub>; O<sup>t</sup>Bu) und 75,822 ppm (C<sub>quart.</sub>), sowie 25,868 ppm und 46,981 ppm für die CH<sub>3</sub> bzw. CH der N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> Einheiten.

Aus einer gesättigten Toluollösung konnten geeignete Einkristalle isoliert und röntgenographisch analysiert werden. Wie die in Abbildung 5.18 dargestellte Molekülstruktur von Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> belegt, ist es möglich, sterisch weniger anspruchsvolle Reste einzuführen und dennoch niedermolekular vorliegende, potentielle Precursoren zu erhalten (wichtig im Hinblick auf ein adäquates Zersetzungsverhalten beim Einsatz im CVD-Prozess).

Abbildung 5.18: Molekülstruktur von  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr})_2$ .

Es folgt eine Übersicht mit ausgewählten kristallographischen Daten der röntgenographischen Einkristallanalyse der in Abbildung 5.18 dargestellten Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr})_2$ . Der vollständige Datensatz kann im Anhang eingesehen werden.

Tabelle 5.6: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr})_2$ .

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zr}$	
<b>Molmasse</b>	437,88	
<b>Temperatur</b>	190(2) K	
<b>Wellenlänge (<math>M\text{o}_{K\alpha}</math>)</b>	0,71073 Å	
<b>Kristallsystem</b>	Monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	Cc	
<b>Elementarzellparameter</b>	$a = 16,5052(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10,1937(8)$ Å	$\beta = 113,122(4)^\circ$
	$c = 17,0175(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Zellvolumen</b>	$2633,2(3)$ Å <sup>3</sup>	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte (berechnet)</b>	$1,246$ Mg/m <sup>3</sup>	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	$0,438$ mm <sup>-1</sup>	
<b>F(000)</b>	1072	
<b>Kristallgröße</b>	$0,3 \times 0,35 \times 0,44$ mm <sup>3</sup>	
<b>Gemessener <math>\theta</math> -Bereich</b>	2,41 to 24,68°.	
<b>Index -Bereiche</b>	$-19 \leq h \leq 17, -11 \leq k \leq 11, -19 \leq l \leq 19$	

<b>Gemessene Reflexe</b>	15342
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4148 [R(int) = 0.0372]
<b>Strukturverfeinerung</b>	99,6 %
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	4148 / 2 / 271
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1,105
<b>Endgültige R – Werte [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0,0422, wR2 = 0,1060
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0,0535, wR2 = 0,1161
<b>Restelektronendichte</b>	1,016; -0.448 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungswinkel [°]</b>
Zr(1)-O(2)	1,911(8)	O(2)-Zr(1)-O(1)	110,29(12)
Zr(1)-O(1)	1,931(8)	O(2)-Zr(1)-N(1)	107,3(3)
Zr(1)-N(1)	2,021(9)	O(1)-Zr(1)-N(1)	109,9(4)
Zr(1)-N(2)	2,091(8)	O(2)-Zr(1)-N(2)	110,6(4)
N(1)-C(10A)	1,39(2)	O(1)-Zr(1)-N(2)	108,8(3)
N(1)-C(7)	1,554(13)	N(1)-Zr(1)-N(2)	110,02(15)
N(1)-C(10B)	1,63(3)	C(10A)-N(1)-C(7)	114,5(11)
N(2)-C(4)	1,343(17)	C(10A)-N(1)-C(10B)	14,1(15)
N(2)-C(1)	1,47(2)	C(7)-N(1)-C(10B)	113,4(15)
O(1)-C(13)	1,395(12)	C(10A)-N(1)-Zr(1)	133,1(9)
O(2)-C(17)	1,442(14)	C(7)-N(1)-Zr(1)	111,2(7)
		C(10B)-N(1)-Zr(1)	135,2(14)
		C(4)-N(2)-C(1)	116,6(10)
		C(4)-N(2)-Zr(1)	114,2(8)
		C(1)-N(2)-Zr(1)	128,1(8)

So handelt es sich bei der heteroleptischen Verbindung Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, die im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe Cc) kristallisiert, um ein Monomer. Bedingt durch zwei direkt gebundene Sauerstoffatome der beiden *tert*-Butoxyliganden sowie zwei von Diisopropylamidresten stammende Stickstoffatome besitzt das Zentralatom (Zirkonium) eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Dabei befinden sich die Bindungslängen zwischen Zirkonium und den beiden Sauerstoffatomen der *tert*-Butoxygruppen bei 1,911(8) Å für Zr–O(2) bzw. 1,931(8) Å für Zr–O(1). Die vom zentralen Zirkonium ausgehenden Bindungen zu den Stickstoffliganden sind mit 2,021(9) Å für Zr–N(1) und 2,091(8) Å bei Zr–N(2) etwas länger. Bindungswinkel zwischen Zentralatom und den Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen der Liganden liegen - gemäß verzerrt tetraedrischer Koordination - bei Werten zwischen 107,3(3) ° (minimal) für O(2)-Zr(1)-N(1) und maximal 110,29(12) ° für O(2)-Zr(1)-O(1). Hinsichtlich der Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen C(10A), C(7), C(4) und

C(1) der Diisopropylamidgruppen, Stickstoff (N(1) und N(2)) und Zirkonium fällt auf, dass diese sich stark voneinander unterscheiden. So befinden sich die Winkel zwischen C(4)-N(2)-Zr(1) und C(7)-N(1)-Zr(1) bei Werten von  $114,2(8)^\circ$  bzw.  $111,2(7)^\circ$ , wohingegen zwischen C(10A)-N(1)-Zr(1) und C(1)-N(2)-Zr(1) mit  $133,1(9)^\circ$  bzw.  $128,1(8)^\circ$  wesentlich größere Werte beobachtet werden.

### 5.3.5 Chemical Vapor Deposition und Beschichtungseigenschaften

Auch die vorab beschriebenen Übergangsmetallprecursoren  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ,  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ,  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}(\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  und  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  werden im thermischen CVD-Prozess zersetzt und die entstehenden Schichten charakterisiert. Hierfür sowie für alle im Folgenden durchgeführten Versuchsreihen werden gereinigte (100)-orientierte Siliziumsubstrate auf dem Graphithalter platziert und mit Hilfe eines HF-Generators indirekt auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Durch Anlegen eines dynamischen Vakuums ( $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mbar) und gegebenenfalls simultaner Beheizung des Precursorreservoirs werden die Precursorverbindungen in die Gasphase und entsprechend zur Schichtbildung zum Substrat transportiert. Für alle im Folgenden aufgelisteten Verbindungen werden Beschichtungsprozesse bei jeweiligen Substrattemperaturen von  $450^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$  durchgeführt, wobei die Precursortemperaturen für  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  und  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  bei  $90^\circ\text{C}$  bzw.  $100^\circ\text{C}$  gewählt werden. Die Sublimationstemperaturen von  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}(\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  sowie  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  liegen hingegen bei  $70^\circ\text{C}$  bzw.  $80^\circ\text{C}$ .

#### Phasenzusammensetzung, Mikrostruktur und Beschichtungseigenschaften

Sowohl die Zersetzung der beiden heteroleptischen, monomeren  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  und  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  Precursoren als auch die der dimeren Verbindung  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}(\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$  führen, wie in Abbildung 5.19 (b) zu sehen, bei allen gewählten Substrattemperaturen ( $450\text{--}750^\circ\text{C}$ ) zu amorphen Filmen auf den verwendeten Si(100)-Substraten (auch durch nachträgliches Tempern bei  $750^\circ\text{C}$  ist es nicht möglich kristalline Schichten zu erzeugen). Darüber hinaus können bezüglich der mittels  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  und  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  erhaltenen Beschichtungen keinerlei Morphologieunterschiede festgestellt werden. Sie zeigen über den gesamten

Temperaturbereich eine gleichbleibend glatte Oberflächenbeschaffenheit (Abbildung 5.19 (a)).

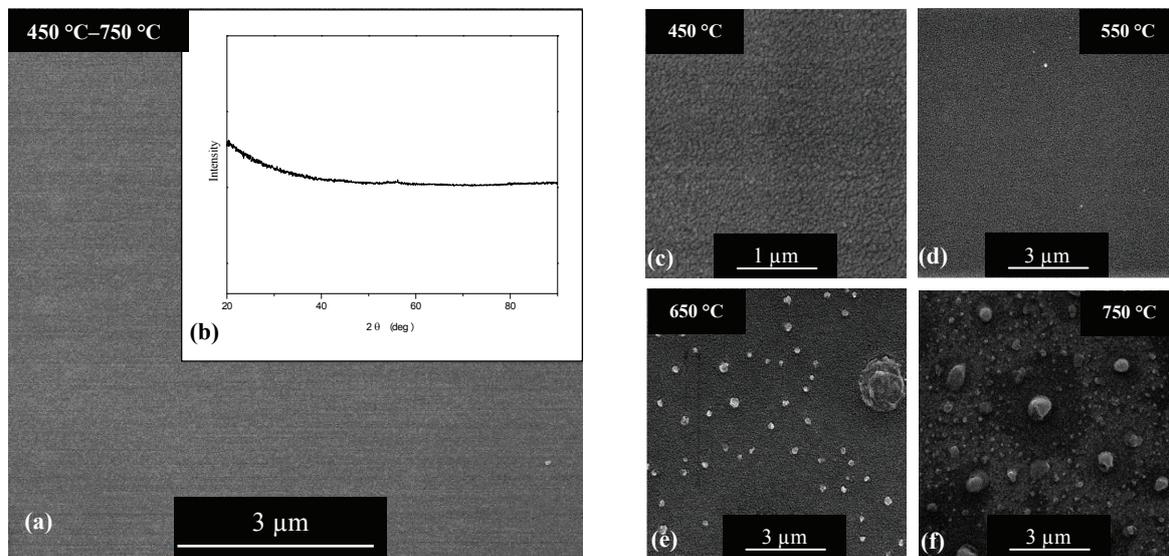


Abbildung 5.19: Morphologie (a) sowie XRD (b) der mittels  $Zr(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$  ( $Hf(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$  analog) bei 450–750 °C erhaltenen Beschichtungen auf Siliziumsubstraten. Morphologien resultierend aus der Zersetzung von  $[Ti(O^tBu)_2N(SiMe_3)_2ClLiN(SiMe_3)_2]$  bei 450 °C (c), 550 °C (d), 650 °C (e) und 750 °C (f).

Ein Vergleich von Massenspektren der flüchtigen Thermolyseprodukte der  $M(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$ -Precursoren ( $M = Zr$  und  $Hf$ ) ergibt eine Übereinstimmung in den Hauptzersetzungsprodukten. Als vorherrschende Spezies können Fragmente der Hexamethyldisilylaminzersetzung ( $m/z = 146, 100$  und  $86$ )<sup>[209]</sup> identifiziert werden. Des Weiteren werden eindeutige Hinweise auf Isobuten ( $m/z = 56, 41, 39, 28, 27$ ) beobachtet. Die starken Signale bei  $m/z = 14$  und  $15$  (Methin- und Methylenfragmente), stellen weitere Zersetzungsprodukte der Amin und Alkylabspaltung dar.

Die Zersetzung des Titanprecursors im gleichen Temperaturbereich liefert etwas rauere Oberflächen (450 °C und 550 °C, Abbildung 5.19 (c)) und zusätzliche Agglomerate bei höheren Temperaturen (650–750 °C; Abbildung 5.19 (e) und (f)). Eine nähere Charakterisierung dieser amorphen Filme hinsichtlich ihrer Zusammensetzung erfolgt mit Hilfe der durchgeführten XPS-Analysen (Abbildung 5.20). Hierbei kann in den bei 750 °C mit den monomeren Zirkonium- bzw. Hafniumverbindungen abgeschiedenen Schichten ein Nachweis aller bereits in der Ausgangsverbindung enthaltenen Elemente erfolgen. In beiden Filmen ist jeweils Zirkonium und Hafnium neben Sauerstoff, Stickstoff sowie Kohlenstoff und vor allem Silizium zu finden (Abbildung 5.20 (a)).

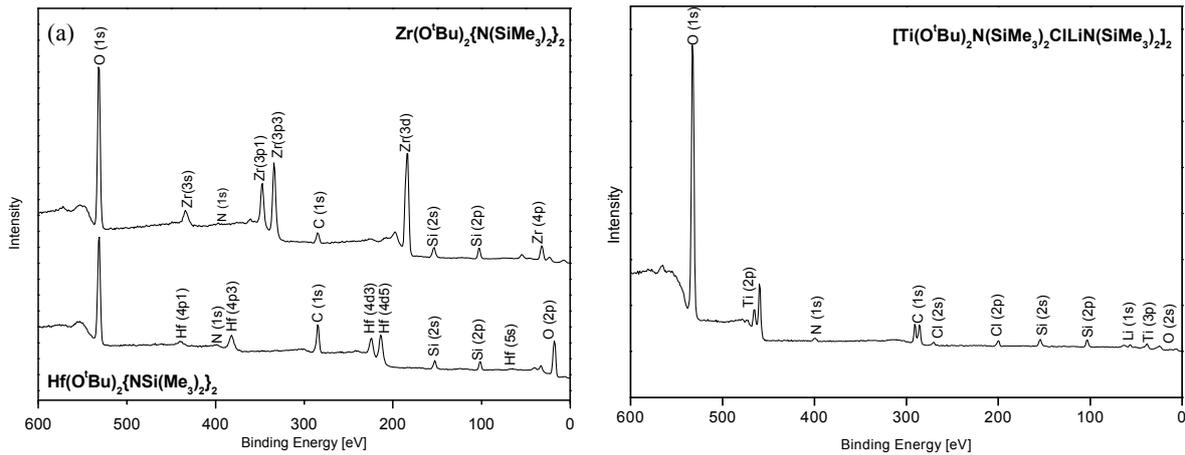


Abbildung 5.20: XPS-Spektren von Filmen mittels Abscheidung von  $Zr(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$  und  $Hf(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$  (a) und  $[Ti(O^tBu)_2N(SiMe_3)_2CILiN(SiMe_3)_2]_2$  (b), jeweils bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .

Dies belegt offensichtlich die für eine reine Oxidbeschichtung unzureichende Zersetzung des Precursors. Gleiches trifft im Falle der mittels  $[Ti(O^tBu)_2N(SiMe_3)_2CILiN(SiMe_3)_2]_2$  hergestellten Filme (Abbildung 5.20 (b)) zu, in denen ebenfalls nicht nur Titan und Sauerstoff, sondern zusätzlich Stickstoff, Kohlenstoff, Silizium sowie Chlor und Spuren von Lithium vorhanden sind. Darüber hinaus resultieren aus allen durchgeführten Abscheidungen bei Substrattemperaturen von  $450\text{ }^\circ\text{C}$  nur sehr dünne Beschichtungen, so dass davon auszugehen ist, dass diese Temperatur offensichtlich nicht ausreicht, um eine für ein Schichtwachstum angemessene Zersetzung des Vorläufermoleküls zu initiieren. Bei höheren Abscheidetemperaturen können zwar höhere Wachstumsraten, jedoch keine Entstehung kristalliner Oberflächen beobachtet werden.

Die Untersuchung der Adhäsionseigenschaften dieser amorphen Beschichtungen erfolgt mit Hilfe des Scratch-Tests, wie bereits zuvor in Kapitel 5.2.2 näher erläutert. In diesem Zusammenhang zeigen die durch thermische Zersetzung von  $Zr(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$  und  $Hf(O^tBu)_2\{N(SiMe_3)_2\}_2$  erhaltenen Filme erst bei einer einwirkenden Belastung von  $L_c = 0,07\text{ N}$  (Abbildung 5.21 (b)) erste Beschädigungen in Form kleinster Aufwürfe entlang der Scratchspur. Im Allgemeinen gleitet der Indenter im gesamten Belastungsbereich durch diese Filme, ohne größere Schäden oder gar ein Abplatzen der Beschichtung zu verursachen. Wie den nachträglich aufgenommenen, in Abbildung 5.21 (a), (b) und (c) gezeigten Rasterelektronenmikroskopaufnahmen zu entnehmen ist, liegt auch hier ein eher plastisches Verhalten (lediglich am Ende der Spur sind leichte Materialaufwürfe zu sehen) mit guter Substrathaftung vor.

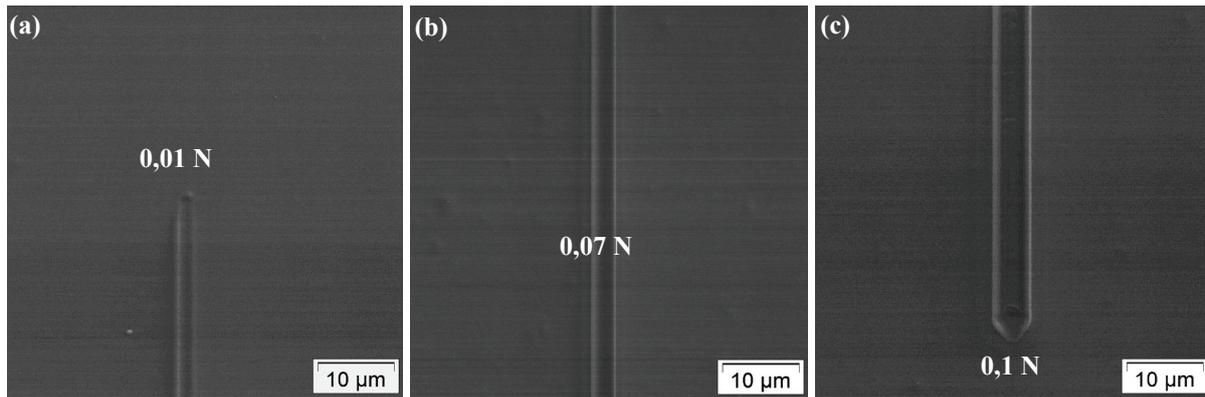


Abbildung 5.21: REM-Aufnahmen der an mittels  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  ( $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  analog) erhaltenen amorphen Beschichtungen vorgenommenen Scratch-Tests bei verschiedener Krafteinwirkung (a) 0,01 N (Anfang), (b) 0,07 N und (c) 0,1 N (Ende).

Im Gegensatz dazu genügt, wie in Abbildung 5.22 (a) zu sehen, eine Kraft von 0,03 N, um erste Schäden in der mittels  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{CILiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  inhomogener aufgewachsenen Schicht zu verursachen. Neben den Materialanhäufungen am Rande der Scratchspur ist deutlich eine Rissbildung zu erkennen, die bei einer einwirkenden Kraft von 0,1 N in einem Splintern des Films resultiert (Abbildung 5.22 (b)). Dafür sind wahrscheinlich sowohl die Agglomerationsbildung als auch die Präsenz mehrerer Fremdatome in Relation zum jeweiligen Metall innerhalb dieser Beschichtungen verantwortlich.

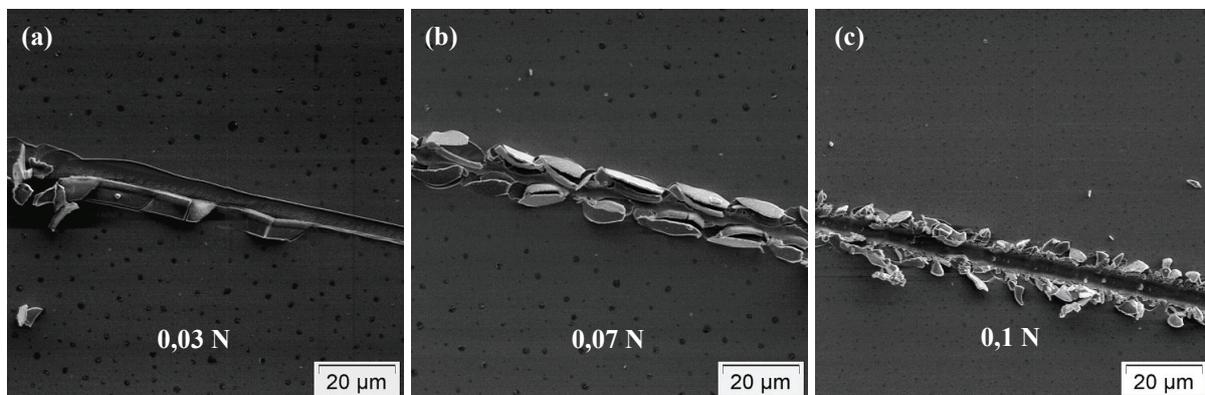


Abbildung 5.22: REM-Aufnahmen der Scratch-Tests an mittels  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{CILiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  erhaltenen Filmen bei verschiedener Krafteinwirkung (a) 0,03 N (b) 0,07 N und (c) 0,1 N.

Im Gegensatz dazu ermöglicht der Einsatz des heteroleptischen Zirkoniumprecursors  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  die Abscheidung kristalliner Filme, deren Phasenzusammensetzung jedoch in starkem Maße von der jeweiligen Substrattemperatur (450–750 °C) abhängt. Während bei höheren Temperaturen (650 °C und 750 °C) überwiegend Zirkoniumoxidfilme erhalten werden (Abbildung 5.23 (a)), resultieren aus Abscheidungen unter gleich bleibenden Rahmenbedingungen, jedoch niedrigeren Substrattemperaturen (450–550 °C)

Zirkoniumoxynitridbeschichtungen, deren Kristallinität sich mit steigender Temperatur erhöht (Abbildung 5.23 (b)). Zusätzlich zu den XRD-Messungen belegen die an den Beschichtungen durchgeführten EDX-Analysen deutlich die Präsenz von Stickstoff in den bei 450 °C sowie 550 °C hergestellten Filmen. Wie in Abbildung 5.23 (a) zu sehen, erfolgt bei den oxidischen Zirkoniumfilmen bei 650 °C ein Übergang von einem Phasengemisch, bestehend aus tetragonalem  $ZrO_2$  und Spuren von  $Zr_2ON_2$  zur vorwiegend monoklinen  $ZrO_2$ -Phase bei 750 °C. Die innerhalb der XRD-Spektren der Zirkoniumoxynitridschichten vorhandenen und nicht indizierten Peaks (Abbildung 5.23 (b)) können eindeutig dem Siliziumeinkristall (Substrateinfluss) zugeordnet werden (Spuren von tetragonalem  $ZrO_2$  sind innerhalb dieses Spektrums mit (\*) gekennzeichnet).

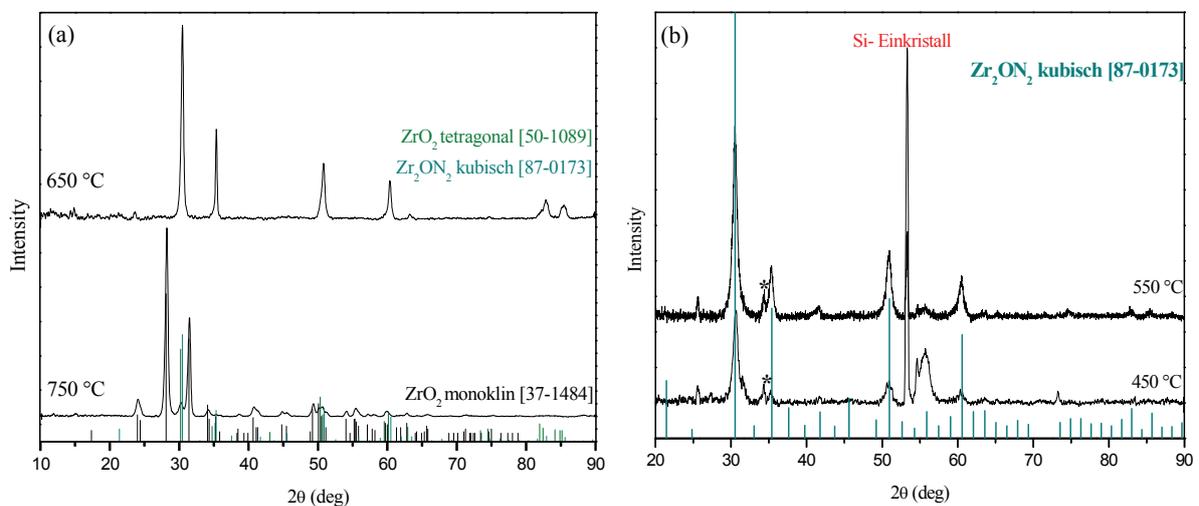


Abbildung 5.23: XRD-Spektren der bei verschiedenen Substrattemperaturen erhaltenen  $ZrO_2$ - (a) und  $Zr_2ON_2$ -Beschichtungen (b).

Auch bezüglich der Morphologie besteht hier, wie die in Abbildung 5.24 gezeigten REM-Aufnahmen bestätigen, eine Temperaturabhängigkeit. Insgesamt handelt es sich bei den durch Abscheidung bei 450 °C und 550 °C erhaltenen Beschichtungen um sehr dichte, offensichtlich durch inselartiges Wachstum entstandene Filme, wobei auf der gering strukturierten Oberfläche eine deutliche Agglomeratbildung zu erkennen ist (Abbildung 5.24 (a) und (b)). Bei einer Substrattemperatur von 650 °C bildet sich, wie in Abbildung 5.24 (c) zu sehen, eine insgesamt homogenere Filmoberfläche aus, wogegen die bei 750 °C abgeschiedenen Schichten wiederum größere, aus kleinen Kristalliten zusammengesetzte Agglomerate zeigen und insgesamt poröser wirken (Abbildung 5.24 (d)).

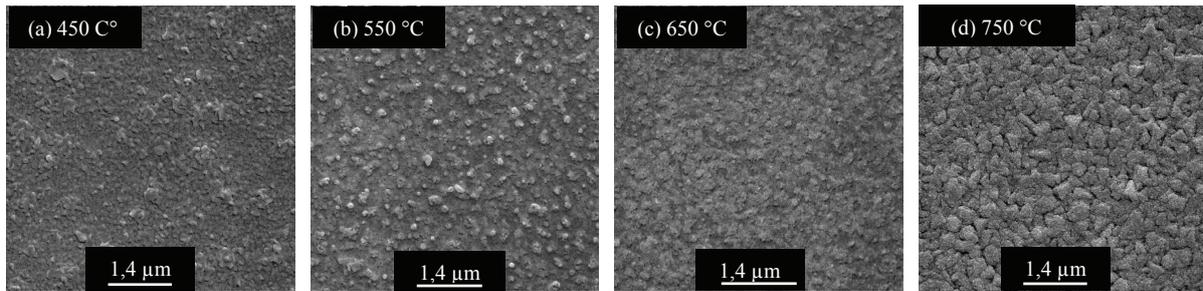


Abbildung 5.24: Morphologien, resultierend aus der Zersetzung von  $Zr(O^tBu)_2(N^iPr_2)_2$  bei 450 °C (a), 550 °C (b), 650 °C (c) und 750 °C (d).

Die Zersetzung der  $Zr(O^tBu)_2(N^iPr_2)_2$ -Vorstufe führt im Massenspektrum zu eindeutigen Signalen, die von Diisopropylamin ( $m/z = 101, 86$  und  $44$ ) und Isobuten ( $m/z = 56, 41, 39, 28$  und  $27$ ) stammen. Dies unterstützt die These, dass die Oxophilie des frühen Übergangsmetalls zur Abspaltung von sauerstofffreien Resten, wie Isobuten, führt und Sauerstoff hauptsächlich am Metall gebunden bleibt. Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass die Zirkoniumoxidfilme, die bei 750 °C hergestellt wurden (Abbildung 5.25 (a)), deutlich zu erkennende Verspannungen aufweisen, was sich nach einigen Tagen in einem kompletten Absplittern vom Substrat äußert. Mit Hilfe der an Querschnitten dieser bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Filme vorgenommenen REM-Untersuchungen kann eine mit steigender Substrattemperatur (und ansonsten völlig unveränderten Parametern) stetige Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit nachgewiesen werden. So zeigen die Zirkoniumoxynitridschichten, die bei 450 °C bzw. 550 °C entstehen, Wachstumsraten von 8,6 nm/min bzw. 16,6 nm/min, wogegen das Wachstum der oxidischen Schichten bei 53,3 nm/min (650 °C) bzw. 87,7 nm/min (750 °C) liegt.

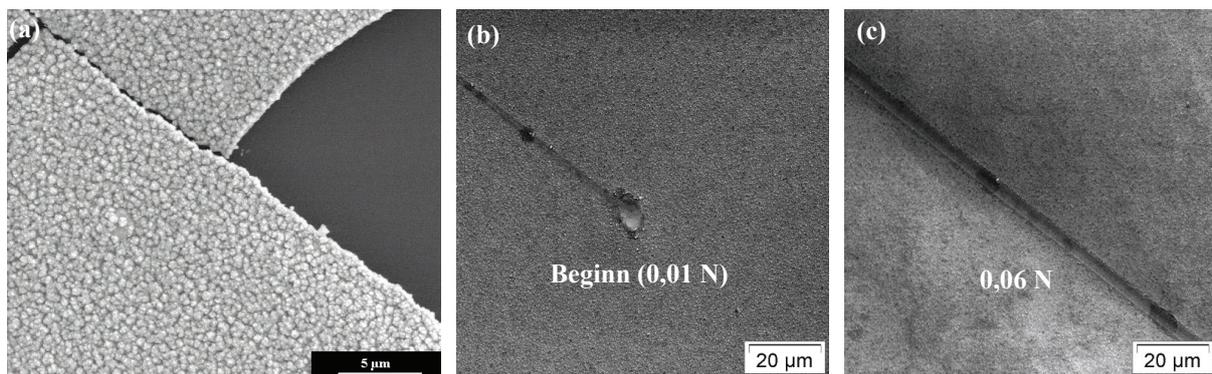


Abbildung 5.25: (a) REM-Aufnahme der absplittenden Beschichtung (750 °C). REM-Aufnahmen des Scratch-Tests an mittels  $Zr(O^tBu)_2(N^iPr_2)_2$  bei 650 °C erhaltenen Film bei verschiedener Krafteinwirkung (b) Beginn (0,01 N) und (c) 0,06 N.

Wie schon durch obige Ausführungen zu erwarten, zeigen alle Filme, ausgenommen diejenigen, die durch Abscheidung bei Substrattemperaturen von 750 °C abgeschieden wurden, durchgehend gute Adhäsionseigenschaften am Substrat, wobei es, wenn überhaupt, erst bei einer einwirkenden Kraft von ca. 0,08 N zu Beschädigungen in Form kleiner Risse kommt. In Abbildung 5.25 (b) und (c) ist die Scratchspur auf einer bei 650 °C hergestellten Beschichtung einmal am Anfang, also bei beginnender Krafteinwirkung (b), sowie bei 0,06 N zu sehen (c), wobei deutlich wird, dass hier eine gute Substrathaftung vorliegt. Bei 0,06 N resultieren an der Beschichtung selbst keinerlei Schädigungen, es ist lediglich die Verbreiterung des Scratches zu sehen.

#### **5.4 Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen: Modulation der Schichteigenschaften durch gezieltes Precursordesign**

Nanomaterialien, bestehend aus Titanoxid, sind aufgrund ihrer Bandlücke (> 3,0 eV) für eine hohe Absorption im UV-Bereich und ihre damit einhergehende UV-Schutzfunktion bekannt.<sup>[210][211]</sup> Darüber hinaus handelt es sich hierbei um ein stabiles, kostengünstiges und vor allem ungiftiges Material,<sup>[212]</sup> das eine sehr hohe photokatalytische Aktivität hinsichtlich der Zersetzung organischer und anorganischer Verunreinigungen besitzt.<sup>[213]-[218]</sup> Diese Eigenschaft kann zudem auch zur erfolgreichen Bekämpfung von Bakterien (selbstreinigende bzw. selbstständig sterilisierende Materialien) genutzt werden.<sup>[219]</sup> Durch geeignete TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen (hydrophil / hydrophob) auf Hauswänden, Fenstern oder Spiegeln ist es sogar möglich, einen Selbstreinigungseffekt zu erzielen oder ein Beschlagen durch Feuchtigkeit zu verhindern.<sup>[220]-[223]</sup> Darüber hinaus ist bekannt, dass der auf Titanwerkstoffen spontan ausgebildete, also native Titanoxidfilm, das Metall vor Korrosion schützt und somit einen erheblichen Beitrag zur Biokompatibilität leistet.<sup>[224]-[226]</sup> Dennoch sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass die biomedizinische Einsetzbarkeit einer synthetisch hergestellten Titanoxidbeschichtung drastisch von Oberflächeneigenschaften wie Stöchiometrie, Defektdichte, Kristallstruktur, Topografie und vor allem von der chemischen Zusammensetzung abhängt.<sup>[55][56]</sup> Wie zahlreiche Studien belegen, werden sowohl die Protein-Oberflächen- als auch die Zell-Oberflächen-Wechselwirkungen in starkem Maße von der Oberflächentopografie, Rauigkeit und vor allem der chemischen Filmzusammensetzung bestimmt.<sup>[58]-[63]</sup> So kann etwa eine Implantatoberfläche durch Ionenauswaschung oder Freisetzung bestimmter Komponenten für bestimmte Angriffe an Zellmembranen

verantwortlich gemacht werden. Nach Einbringen eines Implantates kommt es also sofort zur Wechselwirkung mit der direkten biologischen Umgebung, was sich in diversen physikochemischen sowie biologischen Interaktionen zwischen Implantatoberfläche und Makromolekülen des umgebenden Gewebes und der Körperflüssigkeit äußert. Diesbezüglich besteht ein großes Interesse an Oberflächenmodifikationen (Topografie und chemischer Konstitution), die z. B. eine verstärkte Osteointegration (Wechselwirkung mit Osteoblasten bis hin zum Einwachsen in das Knochengewebe) bewirken.<sup>[227]-[230]</sup> Die Herstellung solcher Oberflächen, die eine homogene, nanostrukturierte Beschaffenheit in Kombination mit einer bioverträglichen Zusammensetzung aufweisen, stellt daher für die Beschichtungstechnologie eine große Herausforderung dar. In diesem Zusammenhang eröffnet die molekül-basierte chemische Gasphasenabscheidung die Möglichkeit, phasenselektiv sehr reine, dünne oxidische Beschichtungen mit guter Substrat-Schicht-Adhäsion in Kombination mit hohen Abscheidungsraten und Kontrolle der Zusammensetzung zu synthetisieren.<sup>[231]</sup> Wichtig dabei ist jedoch, wie bereits erwähnt, die Verwendung eines geeigneten Precursors mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Aus diesem Grunde erfolgt zur Abscheidung solcher Titanoxidbeschichtungen die Synthese der in Abbildung 5.26 dargestellten neuen „Precursorfamilie“, bestehend aus insgesamt acht verschiedenen Verbindungen.

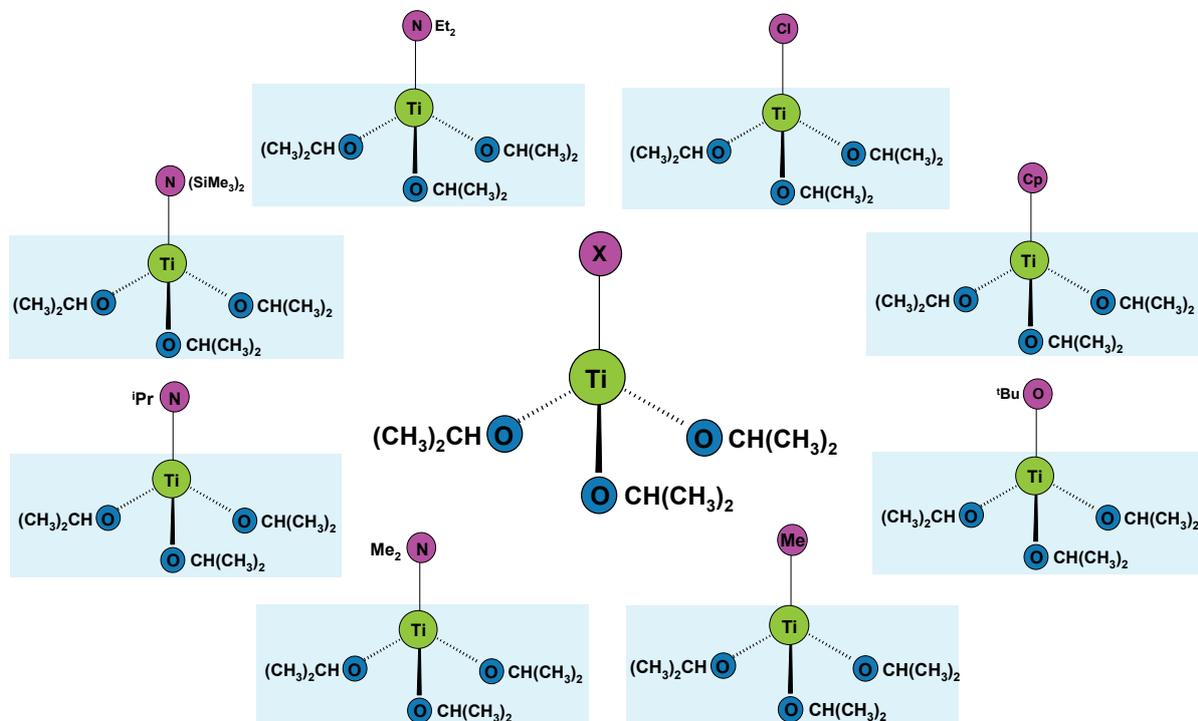
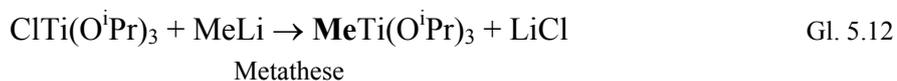


Abbildung 5.26: Precursoren zur Herstellung der Titanoxidbeschichtungen.

Ausgehend von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  werden alle weiteren Titanprecursoren hergestellt, indem die drei Isopropoxygruppen am Metallatom beibehalten werden und das Chloratom durch Salzeliminierung gegen Stickstoffliganden ( $-\text{NMe}_2$ ,  $-\text{NEt}_2$ ,  $-\text{N}^i\text{Pr}_2$ ,  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ), Sauerstoffliganden ( $-\text{O}^i\text{Bu}$ ) sowie Aryl- bzw. Alkylreste ( $-\text{C}_5\text{H}_5$  (Cp),  $-\text{Me}$ ), ausgetauscht wird. Nachfolgend werden die so erhaltenen Titanverbindungen im thermischen CVD-Prozess eingesetzt, wobei die Abscheidung jeweils auf (100)-orientierten Siliziumsubstraten bei Temperaturen zwischen  $450\text{ }^\circ\text{C}$  und  $750\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt. Wie im Folgenden näher erläutert, ist es durch die Modifizierung jeweils nur eines Liganden möglich, Einfluss auf resultierende Schichtzusammensetzungen, Phasen, Topographieeffekte sowie das biokompatible Verhalten auszuüben. An den resultierenden Beschichtungen vorgenommene Zelltests mit Osteoblasten geben dabei Aufschluss über das (Precursor)Chemie–(Material)Struktur–(Bio)Aktivitäts–Verhältnis.

#### 5.4.1 Synthese und Charakterisierung titanhaltiger Precursoren

Die Synthese der heteroleptischen Titanprecursoren erfolgt ausgehend von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (Aldrich), das ebenso wie  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  (Aldrich) mittels Destillation ( $55\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ mbar}$  und  $60\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ mbar}$ ) gereinigt wird. Alle im Folgenden beschriebenen Precursoren ( $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) werden, wie anhand der Reaktionsgleichungen 5.12 – 5.18 zu sehen, durch Metathesereaktionen von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit den entsprechenden Lithium- bzw. Natriumverbindungen hergestellt. Die Modifizierung der Liganden erfolgt so, wie vorab schon kurz angesprochen, dass sich am Titanzentralatom drei Isopropoxygruppen befinden und jeweils der vierte Ligand variiert wird. Variation bedeutet in diesem Falle die Insertion von jeweils einem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Kohlenstoffliganden. Die genaue Vorgehensweise sowie Reaktionszeiten, die Reaktionstemperaturen und die Synthesevorschriften der verwendeten Vorstufen können dem Experimentellen Teil entnommen werden. Die Umsetzung von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit Methylolithium liefert die - aufgrund Einführung des kleinsten aller verwendeten Liganden - flüchtigste heteroleptische Verbindung dieser Reihe.  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  wird im dynamischen Vakuum ( $10^{-3}\text{ mbar}$ ) bei einer Übergangstemperatur von  $45\text{ }^\circ\text{C}$  durch Destillation in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.



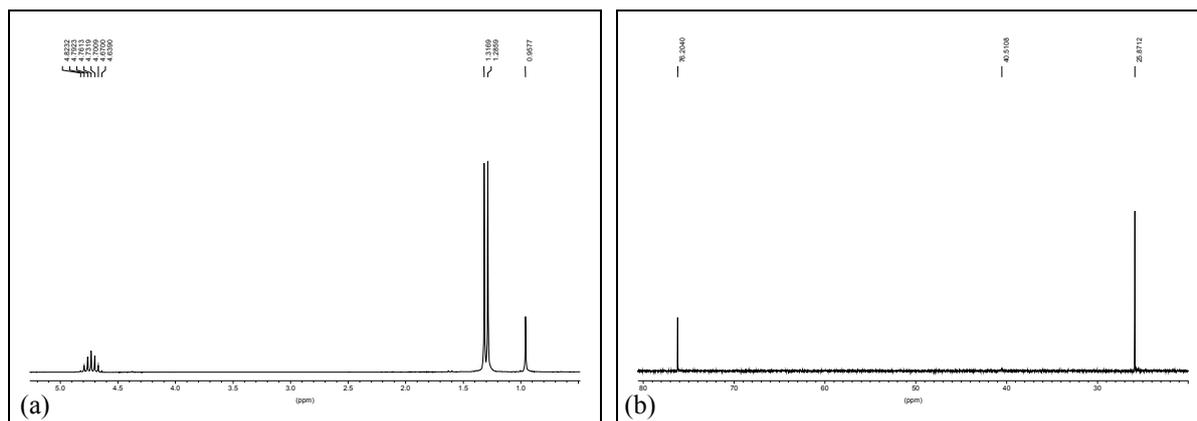


Abbildung 5.27: (a)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

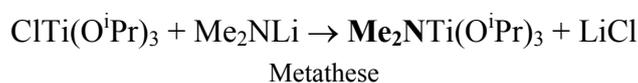
Die Charakterisierung dieses Produktes mittels NMR-Spektroskopie liefert die in Abbildung 5.27 gezeigten Spektren, deren Auswertung nachfolgend tabellarisch aufgelistet ist:

Tabelle 5.8: Chemische Verschiebungen von  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

$^1\text{H}$ NMR-Spektrum [ppm]			$^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum [ppm]	
0,098	s	$\text{CH}_3$ (Methyl)	40,511	$\text{CH}_3$ (Methyl)
1,286-1,317	d	$\text{CH}_3$ ( $\text{O}^i\text{Pr}$ )	25,871	$\text{CH}_3$ ( $\text{O}^i\text{Pr}$ )
4,732	sep	$\text{CH}$ ( $\text{O}^i\text{Pr}$ )	76,204	$\text{CH}$ ( $\text{O}^i\text{Pr}$ )

Die in Abbildung 5.27 (a) und (b) zu sehenden Spektren belegen den Austausch des Chloratoms am Titanzentrum gegen einen  $\text{CH}_3$ -Liganden. Hierbei ist neben den von den Isopropoxygruppen stammenden Signalen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (Doublett bei 1,286-1,317 ppm und Septett bei 4,732 ppm) ein Singulett bei 0,098 ppm vorhanden, welches von den Methylprotonen stammt. Das entsprechende Signal der C-Atome befindet sich im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum bei 40,511 ppm.

Zur Insertion des kleinsten stickstoffhaltigen Restes dieser Precursorreihe ( $-\text{NMe}_2$ ) wird die Ausgangsverbindung  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit einer äquimolaren Menge des zuvor frisch hergestellten Lithiumsalzes  $\text{LiNMe}_2$  zur Reaktion gebracht. Die Charakterisierung des gelben, durch Destillation gereinigten, öligen Reaktionsproduktes mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zeigt, dass es sich dabei eindeutig um die gemischt substituierte Titanverbindung  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  handelt. Zur Destillation dieses Precursors im dynamischen Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) ist eine Temperatur von  $53\text{ }^\circ\text{C}$  erforderlich.



Gl. 5.13

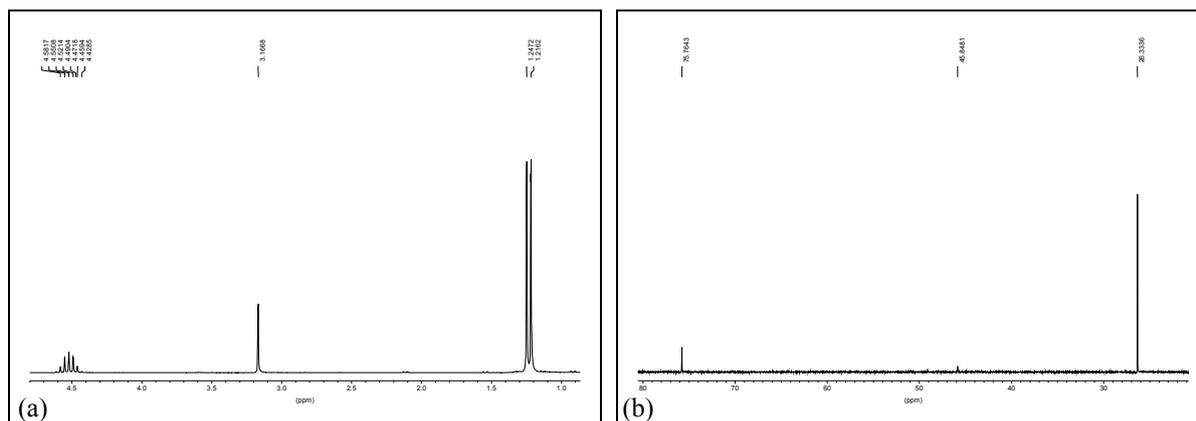


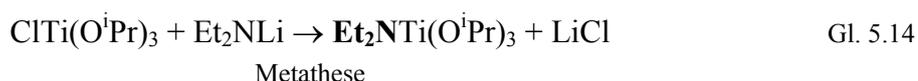
Abbildung 5.28: (a)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

Die erhaltenen NMR-Spektren sind in Abbildung 5.28 (a) und (b) zu sehen, die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 5.9 aufgeführt.

Tabelle 5.9: Chemische Verschiebungen von  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

$^1\text{H}$ NMR-Spektrum [ppm]			$^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum [ppm]	
1,216-1,247	d	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$	26,334	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$
3,167	s	$\text{CH}_3(\text{NMe}_2)$	45,848	$\text{CH}_3(\text{NMe}_2)$
4,521	sep	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$	75,764	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$

Die NMR-Spektren bestätigen das Vorliegen der Zielverbindung  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ . Neben den Signalen der Isopropoxygruppen befindet sich im  $^1\text{H}$ -NMR das Singulett der Methylprotonen der Dimethylamidgruppe bei 3,167 ppm (Abbildung 5.28 (a)). Das entsprechende Signal der Kohlenstoffatome dieses Liganden ist im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 5.28 (b)) bei ppm Werten von 45,845 zu sehen. Die Synthese des Diethylamid-Analogons erfolgt auf gleichem Wege (vgl. hierzu Gleichung 5.14). Im Falle von  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  wird  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit dem zuvor synthetisierten  $\text{Et}_2\text{NLi}$  in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 umgesetzt, wobei eine ölige, leuchtend gelbe Flüssigkeit als Reaktionsprodukt erhalten werden kann. Die Reinigung dieses Precursors erfolgt mittels Destillation im dynamischen Vakuum bei einer Übergangstemperatur von 75 °C.

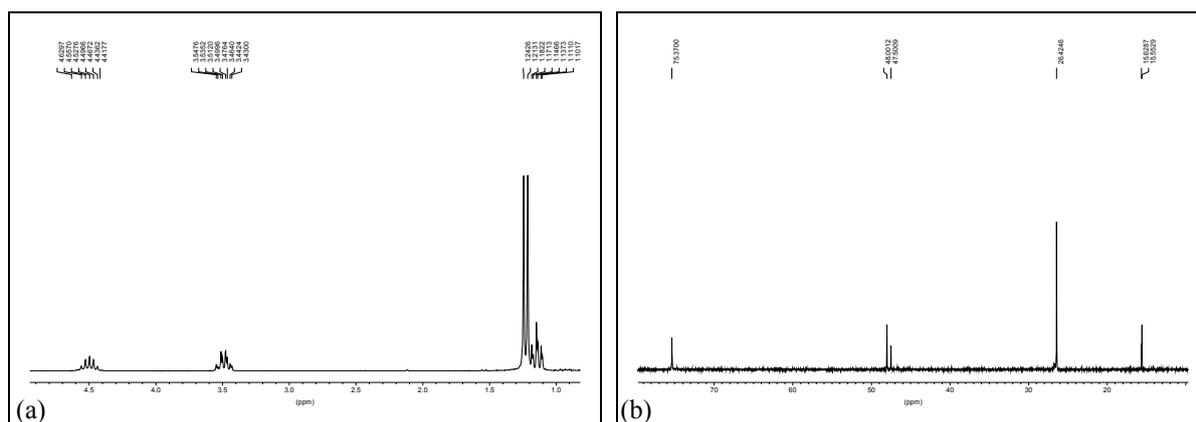


Die Charakterisierung zeigt, wie in Abbildung 5.29 zu sehen, eindeutig neben den beibehaltenen Isopropoxygruppen die Anwesenheit eines Diethylamidliganden am Titanatom. Die exakten chemischen Verschiebungen können Tabelle 5.10 entnommen werden.

Tabelle 5.10: Chemische Verschiebungen von  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

$^1\text{H}$ NMR-Spektrum [ppm]			$^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum [ppm]	
1,137; 1,467	t	$\text{CH}_3(\text{NEt}_2)$	15,553; 15,623	$\text{CH}_3(\text{NEt}_2)$
1,213-1,243	d	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$	26,425	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$
3,494; 3,482	q	$\text{CH}_2(\text{NEt}_2)$	47,501; 48,001	$\text{CH}_2(\text{NEt}_2)$
4,497	sep	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$	75,370	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$

Wie bei Betrachtung der in Abbildung 5.29 (a) und (b) dargestellten NMR-Spektren deutlich wird, zeigen alle vom Ethylamidliganden stammenden Signale jeweils sowohl im Protonen- als auch im Kohlenstoffspektrum Peakverdoppelungen auf (1,137; 1,467 (t)  $\text{CH}_3(\text{NEt}_2)$ , 3,494; 3,482 (q)  $\text{CH}_2(\text{NEt}_2)$  sowie 15,553; 15,623  $\text{CH}_3(\text{NEt}_2)$  und 47,501; 48,001  $\text{CH}_2(\text{NEt}_2)$ ), wohingegen die von den Isopropoxygruppen verursachten unverändert vorliegen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist das Vorhandensein eines dynamischen Monomer-/Dimergemisches innerhalb der Lösung.

Abbildung 5.29: (a)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

Gemäß Gleichung 5.15 resultiert aus der Umsetzung von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit dem vorab durch Metallierung synthetisierten Lithiumsalz  $^i\text{Pr}_2\text{NLi}$  ein weiterer potentieller Precursor ( $^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) ebenfalls in Form einer gelben Flüssigkeit, die problemlos durch Destillation (65 °C Übergangstemperatur) im dynamischen Vakuum gereinigt werden kann.



Auch hier kann anhand der NMR-Spektren bewiesen werden, dass es sich bei dem erhaltenen Reaktionsprodukt, wie geplant, um eine Titanverbindung handelt, die neben den drei Sauerstoffliganden (Isopropoxygruppen) den eingeführten Stickstoffliganden ( $-\text{N}^i\text{Pr}_2$ ) am

Metallzentrum trägt. Deutlich wird dies bei Betrachtung des in Abbildung 5.30 dargestellten Protonen- (a) bzw. Kohlenstoffspektrums (b) und den in Tabelle 5.11 aufgelisteten chemischen Verschiebungen:

Tabelle 5.11: Chemische Verschiebungen von  ${}^1\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

${}^1\text{H}$ NMR-Spektrum [ppm]			${}^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum [ppm]	
1,226-1,255	d	$\text{CH}_3(\text{N}^i\text{Pr}_2)$	24,651	$\text{CH}_3(\text{N}^i\text{Pr}_2)$
1,235-1,267	d	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$	26,516	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$
3,647	sep	$\text{CH}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$	50,291	$\text{CH}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$
4,574	sep	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$	75,067	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$

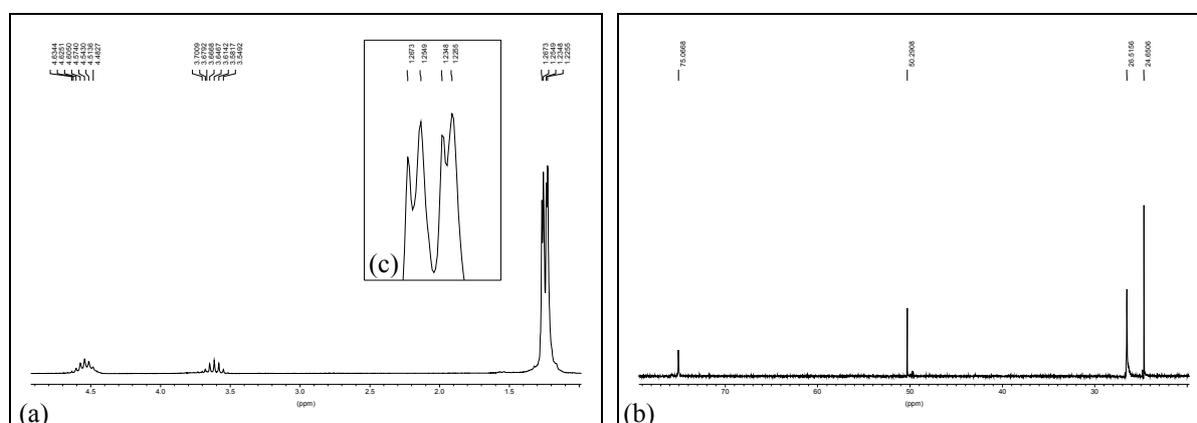
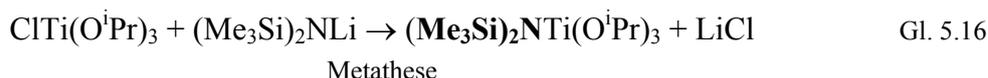


Abbildung 5.30: (a)  ${}^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  ${}^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  ${}^1\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , (c) Vergrößerung der Doublettaufspaltung.

Abgesehen von den Signalen, die auf die Isopropoxyliganden zurückzuführen sind, ist im  ${}^1\text{H}$  NMR-Spektrum (Abbildung 5.30 (a)) ein Doublett (1,226-1,255 ppm:  $\text{CH}_3(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ) sowie ein Septett (3,647:  $\text{CH}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ) zu sehen. Diese Peaks können eindeutig den Wasserstoffatomen des Diisopropylamidrestes zugeordnet werden, wobei die in Abbildung 5.30 (c) dargestellte Vergrößerung deutlich die Aufspaltung der beiden überlagerten Doubletts ( $-\text{O}^i\text{Pr}$  und  $-\text{N}^i\text{Pr}_2$ ) zeigt. Die Signale des Stickstoffliganden befinden sich im  ${}^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 5.30 (b)) bei 24,651 ppm ( $\text{CH}_3(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ) und 50,291 ppm ( $\text{CH}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ).

Der Austausch des Chloratoms der Ausgangsverbindung gegen den sterisch anspruchsvollsten Stickstoffliganden der Form  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  erfolgt gemäß Gl. 5.16 durch die Umsetzung von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ , welches zuvor aus  $n\text{-BuLi}$  und Hexamethyldisilazan synthetisiert und frisch sublimiert eingesetzt wird.



Die daraus resultierende farblose, sehr viskose Flüssigkeit wird durch Destillation gereinigt, wobei eine Übergangstemperatur von 84 °C beobachtet wird. Die Charakterisierung bestätigt den vollständigen Ablauf dieser Metathesereaktion:

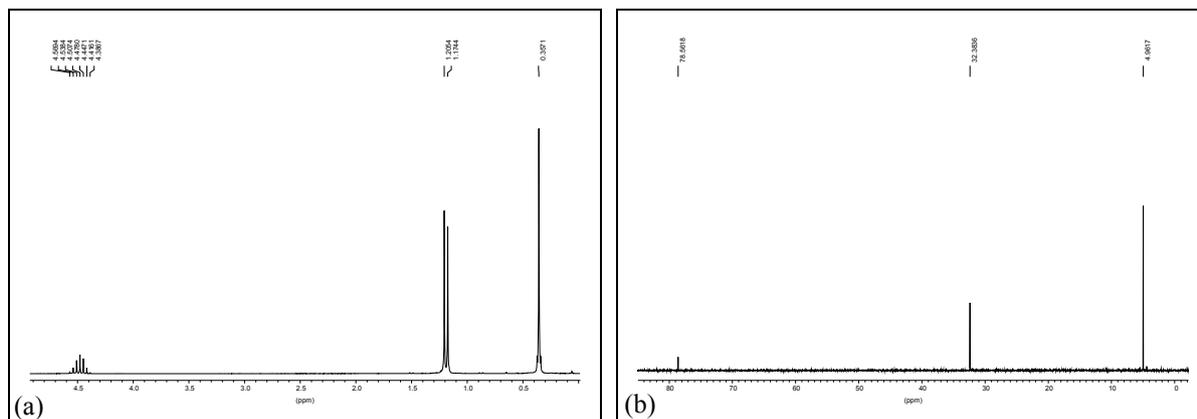


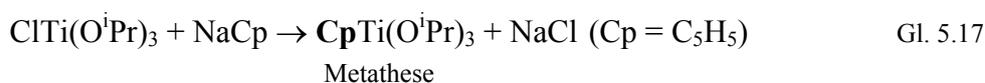
Abbildung 5.31: (a)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

Die Anwesenheit des Hexamethyldisilazylrestes neben den Isopropoxygruppen am Titanatom äußert sich im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (Abbildung 5.31 (a)) durch das Singulett bei 0,357 ppm ( $\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ) sowie im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (Abbildung 5.31 (b)) durch ein bei 4,325 ppm befindliches Signal ( $\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ ).

Tabelle 5.12: Chemische Verschiebungen von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

$^1\text{H}$ NMR-Spektrum [ppm]			$^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum [ppm]	
0,357	s	$\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$	4,325	$\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$
1,174-1,205	d	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$	26,152	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$
4,478	sep	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$	76,682	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$

Wie in Gl. 5.17 zu sehen, ist es möglich, durch die Umsetzung von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit Cyclopentadienylnatrium einen weiteren Titanprecursor herzustellen (vgl. hierzu Gl. 5.12), der neben Sauerstoffatomen auch Kohlenstoff in seiner Ligandensphäre besitzt:



Das hierbei erhaltene Endprodukt liegt in Form einer leicht gelblichen Flüssigkeit vor und kann durch Destillation bei 62 °C und  $10^{-3}$  mbar gereinigt werden. Die NMR-Spektren bestätigen dabei die Anwesenheit des aromatischen Ringsystems am Zentralatom:

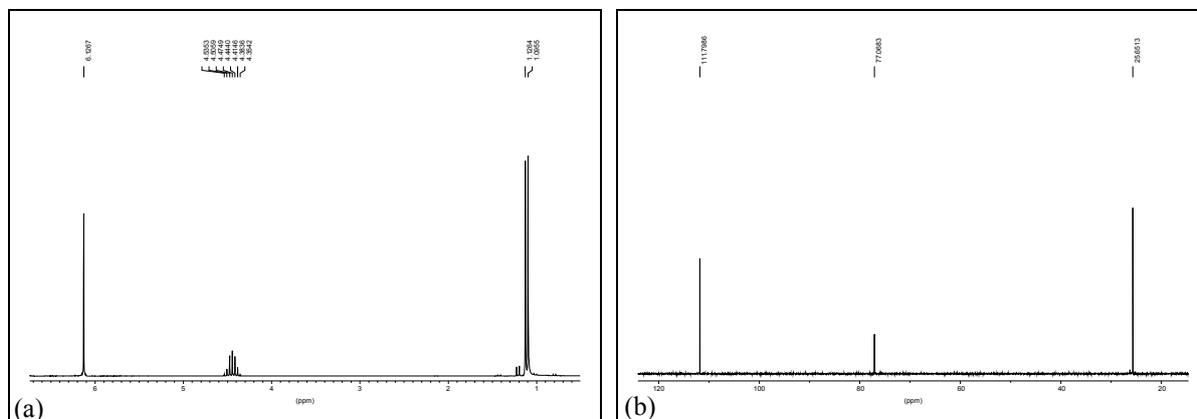


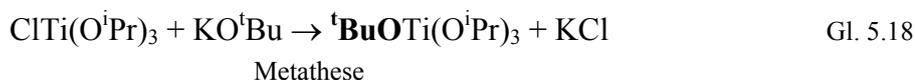
Abbildung 5.32: (a)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

Die Peaks der am Titan befindlichen Cyclopentadienylgruppe liegen bei ppm-Werten, die für Aromaten typisch sind. Wie in Abbildung 5.32 (a) ersichtlich, liegt das vom  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden stammende Singulett im Protonenspektrum bei 6,127 ppm, wobei das entsprechende Signal im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (Abbildung 5.32 (b)) bei 111,799 ppm zu sehen ist.

Tabelle 5.13: Chemische Verschiebungen von  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

$^1\text{H}$ NMR-Spektrum [ppm]			$^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum [ppm]	
1,096-1,126	d	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$	25,651	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$
4,444	sep	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$	77,068	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$
6,127	s	$\text{CH}(\text{Cp})$	111,799	$\text{CH}(\text{Cp})$

Die letzte heteroleptische Titanverbindung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Precursorbibliothek besitzt am Zentralatom vier durch Sauerstoffatome gebundene Liganden, wobei sich jedoch die Kohlenstoffperipherie eines Liganden von derjenigen der drei Isopropoxygruppen unterscheidet. Durch die Reaktion von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  ist es möglich, über Salzeliminierung, wie in Gl. 5.18 zu sehen, die Verbindung  $^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in Form einer farblosen Flüssigkeit herzustellen.



Die Aufarbeitung dieses Precursors erfolgt durch Destillation im dynamischen Vakuum bei einer Temperatur von 50 °C. Die zur Charakterisierung herangezogenen NMR-Spektren untermauern auch hier eindeutig das Vorliegen der geplanten gemischt substituierten Verbindung der Form  $t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

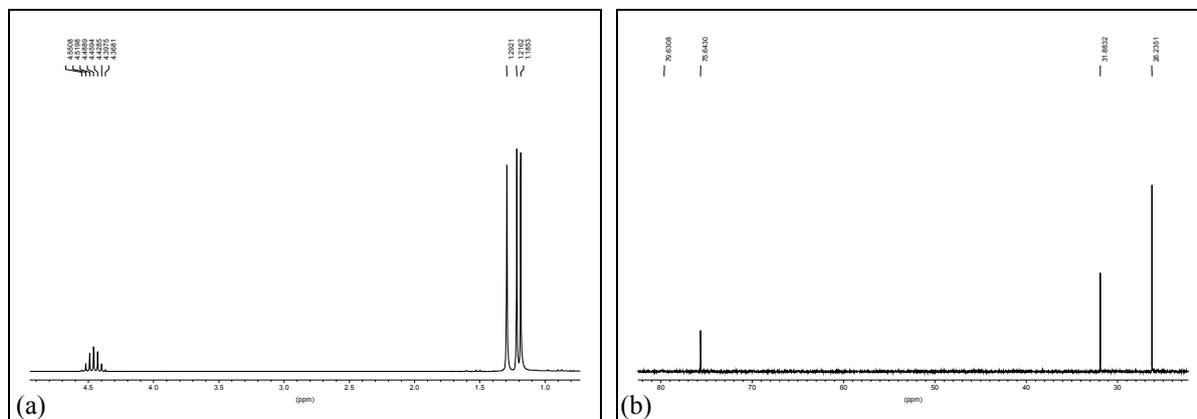


Abbildung 5.33: (a)  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum und (b)  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum der Verbindung  $t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

Wie in Abbildung 5.33 (a) zu sehen, liegt das von der *tert*-Butoxygruppe ( $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$ ) stammende Singulett im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bei 1,292 ppm und im Kohlenstoffspektrum (Abbildung 5.33 (b)) bei 31,876 ppm ( $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$ ) bzw. bei 79,631 ppm ( $\text{C}(\text{O}^t\text{Bu})$ ).

Tabelle 5.14: Chemische Verschiebungen von  $t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

$^1\text{H}$ NMR-Spektrum [ppm]			$^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum [ppm]	
1,185-1,216	d	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$	26,235	$\text{CH}_3(\text{O}^i\text{Pr})$
1,292	s	$\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$	31,876	$\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$
4,459	sep	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$	75,643	$\text{CH}(\text{O}^i\text{Pr})$
			79,631	$\text{C}(\text{O}^t\text{Bu})$

Das in Abbildung 5.34 dargestellte Diagramm gibt einen zusammenfassenden Überblick über alle im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten heteroleptischen Titanverbindungen sowie einen direkten Vergleich ihres jeweils durch Ligandenmodifizierung resultierenden Flüchtigkeitsverhaltens.

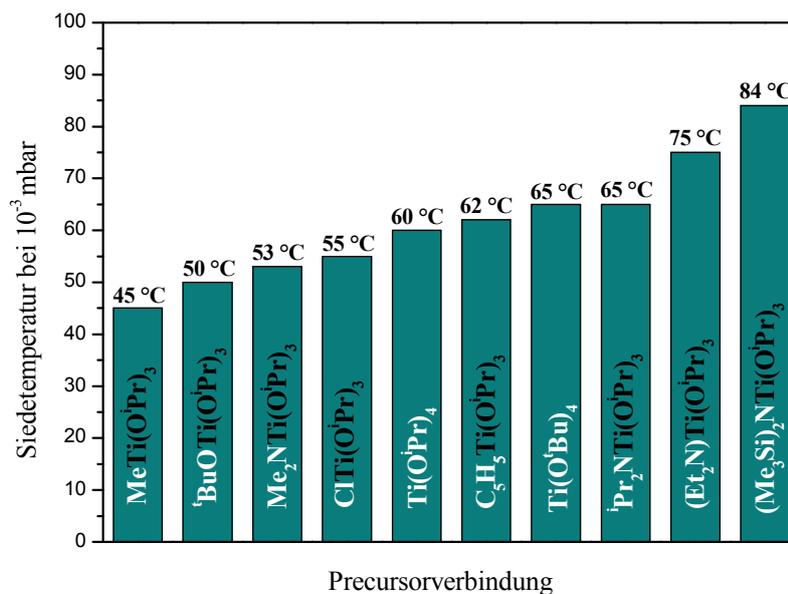


Abbildung 5.34: Flüchtigkeiten der heteroleptischen Titanprecursoren.

Was hierbei sofort auffällt, ist der direkte Zusammenhang zwischen der das Metallzentrum umgebenden Ligandensphäre und den resultierenden Siedepunkten der Precursoren. Insgesamt ist es möglich, einen Temperaturbereich von 45 °C durch Insertion des kleinsten Liganden ( $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) bis hin zu 84 °C bei der Verbindung mit dem sterisch anspruchsvollsten Hexamethyldisilazylrestes ( $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) abzudecken.

#### 5.4.2 CVD und Beschichtungseigenschaften

Nicht nur aufgrund der bereits angesprochenen, für den Einsatz im thermischen CVD-Prozess, erforderlichen Flüchtigkeiten, sondern auch wegen ihrer adäquaten Gasphasenstabilität (keine vorzeitige Zersetzung) in Kombination mit vordefinierten Titan-Sauerstoffbindungen innerhalb des Moleküls sollten alle diese als Flüssigkeit vorliegenden Verbindungen für den Einsatz als Single-Source-Precursor zur Herstellung von Titanoxidbeschichtungen prädestiniert sein. Darüber hinaus ermöglicht der systematische Ersatz einer Alkoxidgruppe durch verschiedene Heteroliganden die Modulation der physikochemischen Eigenschaften (Nuklearität, Reaktivität und Dampfdruck) und damit des Zersetzungsverhaltens (Ligandenfragmentierung und Stabilität der entstehenden Intermediate) des jeweiligen Precursors. In Abbildung 5.35 ist eine Zusammenstellung aller zur chemisch gesteuerten Synthese von  $\text{TiO}_2$  Beschichtungen verwendeten Titanprecursoren (Nummerierung zur besseren Übersicht innerhalb nachfolgender Abbildungen) zu sehen.

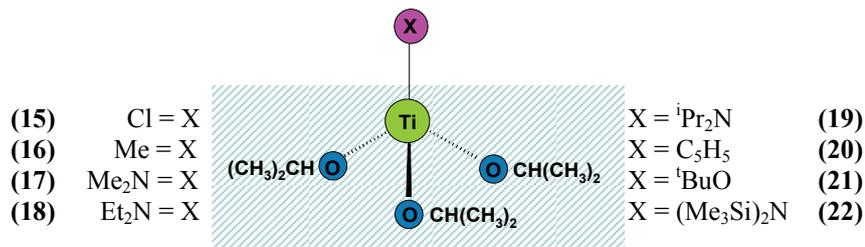
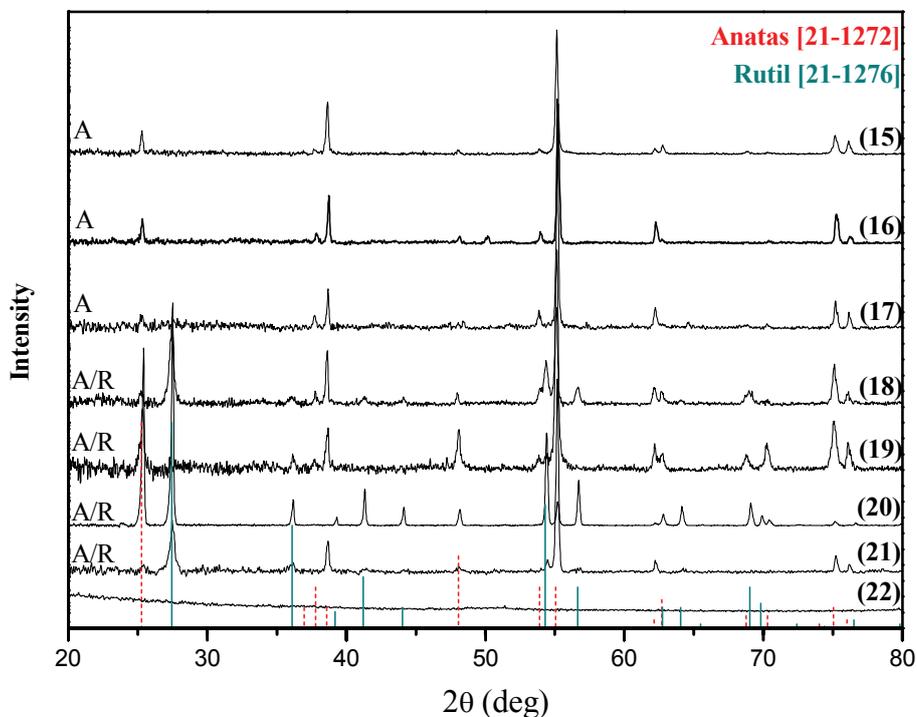


Abbildung 5.35: Nummerierung der heteroleptischen Titanprecursoren.

Die Einsetzbarkeit dieser Verbindungen im thermisch aktivierten CVD-Prozess wird ebenfalls in dem in Abbildung 7.1 dargestellten horizontalen Kaltwandreaktor unter Verwendung von (100)-Siliziumsubstraten getestet, deren Temperaturen zwischen 450 °C und 750 °C gewählt werden. Die exakten, für jede Beschichtungsserie individuellen Prozessparameter, wie Precursortemperatur, Precursorvolumen und Abscheidezeit, können dem experimentellen Teil entnommen werden.

Die röntgenographische Untersuchung der TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen, die durch Abscheidung der Precursorsysteme (15) – (22) bei einer Substrattemperatur von 550 °C erhalten wurden, zeigen, wie in Abbildung 5.36 zu sehen, erhebliche Unterschiede bezüglich der Phasenzusammensetzung.

Abbildung 5.36: Röntgendiffraktogramme der mittels verschiedener Precursoren (15) – (22) bei 550 °C erhaltenen TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen auf Si (100).

Während  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  reine Anatasfilme liefern, werden unter Verwendung der Precursoren  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  $^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei gleicher Substrattemperatur Phasengemische, bestehend aus Anatas und Rutil, erhalten. Der Einsatz des Precursors  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  hingegen führt zu amorphen  $\text{TiO}_2$ -Filmen. Reine Anatasbeschichtungen können durch Abscheidung von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in einem breiten Temperaturbereich, angefangen von  $450\text{ }^\circ\text{C}$  bis hin zu  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , erhalten werden, wobei eine Konvertierung zur reinen Rutilphase auch durch nachträgliches Tempern bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$  (12 h) nicht gelingt. Im Gegensatz dazu resultiert aus Temperversuchen einer mittels  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  hergestellten und aus einem Anatas-/Rutilgemisch zusammengesetzten Beschichtung eine fast vollständige Phasenumwandlung zu Rutil (Abbildung 5.37 (a)), was möglicherweise durch die bereits existierenden Rutilkeime innerhalb des Gemisches zu begründen ist. Fasst man nun die Resultate aller mit der Verbindung  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  durchgeführten CVD- Experimente zusammen, wird deutlich, dass nur durch eine Variation der Substrattemperatur (bzw. im letzten Fall durch nachträgliches Tempern) Titanoxidbeschichtungen aller Phasenkompositionen synthetisiert werden können. Abbildung 5.37 (b) zeigt diese Phasenentwicklung von reinem Anatas bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  über ein Anatas-Rutilgemisch ( $550\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ ) bis hin zur nahezu reinen Rutilbeschichtung (lediglich noch geringste Spuren von Anatas vorhanden) bei  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

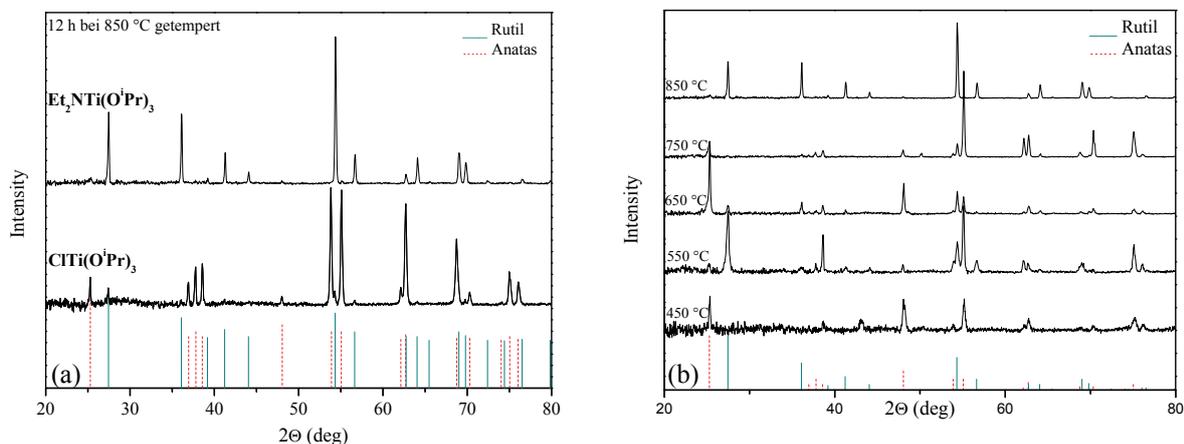


Abbildung 5.37: Röntgendiffraktogramme der getemperten  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen (a), Phasenentwicklung der mittels  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  erhaltenen Filme bei verschiedenen Substrattemperaturen (b).

Abscheidungen mit Verbindung  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ermöglichen ein gezielt steuerbares, phasenselektives Aufwachsen reiner Anatas- und Rutilfilme bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (Abbildung 5.38 (a)). Die geringe Kohlenstoffkontamination innerhalb dieser Beschichtungen lässt auf eine vollständige und saubere Abspaltung der Cyclopentadienylgruppe schließen,

was die Bildung reiner Phasen zusätzlich zu unterstützen scheint. Diesbezüglich sei auch erwähnt, dass es durch die thermische Labilität der Metall-Cp-Einheiten, die eine effiziente Zersetzung bedingt, möglich ist, kristalline Germaniumstrukturen schon bei sehr niedrigen Temperaturen herzustellen.<sup>[232]</sup> Im Gegensatz zu allen anderen Precursoren dieser Reihe können durch die thermische Zersetzung der Verbindung mit dem sterisch anspruchsvollsten Heteroliganden  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  unabhängig von Substrattemperatur (450 °C – 750 °C) und Precursorfluss lediglich amorphe Filme erhalten werden.

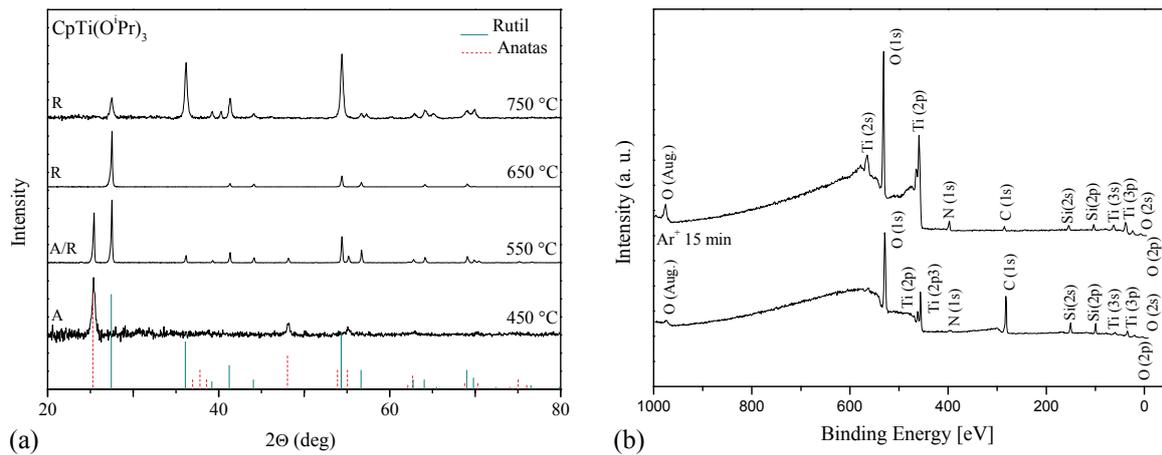


Abbildung 5.38: (a) Phasenentwicklung der mittels  $\text{CpNTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  erhaltenen Filme bei verschiedenen Substrattemperaturen und (b) XPS-Übersichtsspektren der amorphen Filme aus Abscheidung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

Durchgeführte XPS-Untersuchungen bestätigen deutlich, wie in Abbildung 5.38 (b) dargestellt, die Präsenz von Titan, Sauerstoff, aber auch Kohlenstoff sowie Silizium und geringer Mengen an Stickstoff innerhalb dieser Beschichtungen. Nach 15-minütigem Sputtern mit  $\text{Ar}^+$  weist die Elementzusammensetzung einen höheren Stickstoffanteil auf. Der im molekularen Aufbau des Precursors begründete Einbau von N und Si im resultierenden Endmaterial wirkt hemmend auf die Keimbildung. Obwohl durch höhere Substrattemperaturen die Einlagerung der Heteroatome etwas reduziert werden kann (450 °C: N: 2.68 %; Si: 7.59 % und 750 °C: N: 2.46 %; Si: 2.33 %), ist es nicht möglich, bei 750 °C eine Kristallisation zu initialisieren. Die chemische Gasphasenabscheidung von  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  führt in einem Temperaturbereich zwischen 450 °C und 550 °C zu reinem Anatas, wogegen bei höheren Temperaturen (bis 750 °C) beide Phasen (Anatas und Rutil) koexistieren.<sup>[233]</sup> Reine Anatasfilme bzw. Phasengemische resultieren mit steigender Substrattemperatur aus Zersetzungen der Precursoren  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  $^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  sowie  $^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , wobei hier der Rutilanteil auch bei 750 °C nur sehr gering ist. Einzig bei der Verbindung mit dem kleinsten Heteroliganden  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  kommt es bei einer Substrattemperatur von 450 °C

neben Anatas zur Ausbildung der Brookitphase. Vergleichbare Ergebnisse sind in der Literatur zu finden, wobei man bei der Abscheidung von  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ebenfalls die Bildung der Brookitphase beobachtet.<sup>[53]</sup>

Die folgende Auflistung ermöglicht einen zusammenfassenden Überblick über die Phasenevolution aller unter Verwendung dieser Precursoren hergestellten Titanoxidbeschichtungen:

Tabelle 5.15: Phasenzusammensetzung der mittels (14) – (22) erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen.

Precursor	Molekulare Einheiten	Phasen	Kristallisations-temperatur
$\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Ti-O / Ti-Cl	Anatas	$450\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas / Rutil	$850\text{ }^\circ\text{C}$ (getemp.)
$\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Ti-O / Ti-C	Anatas / Brookit	$450\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas	$550\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas / Rutil	$650\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Ti-O / Ti-N	Anatas	$450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas / Rutil	$650\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas	$750\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Ti-O / Ti-N	Anatas	$450\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas / Rutil	$550\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$
		Rutil	$850\text{ }^\circ\text{C}$ (getemp.)
$^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Ti-O / Ti-N	Anatas	$450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas / Rutil	$650\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Ti-O / Ti-C	Anatas	$450\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas / Rutil	$550\text{ }^\circ\text{C}$
		Rutil	$650\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$
$^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Ti-O / Ti-O	Anatas	$450\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas / Rutil	$550\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	Ti-O	Anatas	$450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$
		Anatas / Rutil	$550\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	Ti-O / Ti-N	amorph	$450\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$

Bei den Morphologien der Anatasfilme, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung der Verbindung  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  hergestellt wurden, besteht eine starke Abhängigkeit von der jeweils gewählten Substrattemperatur. Die Schichten, die alle eine Schichtdicke von mehreren  $\mu\text{m}$  aufweisen, unterscheiden sich deutlich in der Beschaffenheit ihrer Kristallite. So zeigen die

bei 450 °C erhaltenen Beschichtungen (Abbildung 5.39 (a)) insgesamt eine dichte, aus großen, glatten Kristalliten bestehende Oberfläche, während diejenigen, die aus Abscheidungen bei höheren Substrattemperaturen resultieren, eher zu elongierten und zusätzlich facettierten Kristallitbeschaffenheiten neigen (Abbildung 5.39 (b) und (c)). Die in Abbildung 5.39 (d) zu sehende Querschnittsaufnahme eines bei 550 °C abgeschiedenen Films zeigt deutlich, dass diese Oberflächen durch ein säulenartiges Schichtwachstum entstehen.

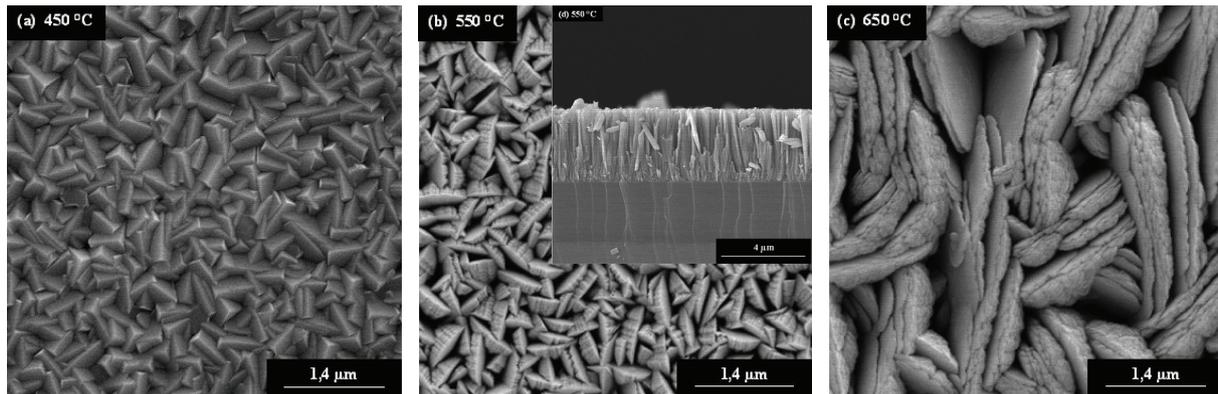


Abbildung 5.39: REM-Aufnahmen der Morphologien mittels  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  hergestellter  $\text{TiO}_2$ -Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C und (d) Querschnitt (550 °C).

Obwohl bei der Zersetzung von  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei 450 °C ebenso die Anatasphase gebildet wird, unterscheiden sich die Oberflächen in der Art ihrer Strukturierung. Die einzelnen Kristallite sind kleiner, zeigen keine großflächigen Kanten und scheinen eine größere Anzahl von Stufen aufzuweisen, so dass die gesamte Oberfläche, wie in Abbildung 5.40 (a) dargestellt, eher rau wirkt. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 550 °C führt zu einer sporadischen Ausbildung deutlich größerer und zudem in sich facettierter Kristallite (Abbildung 5.40 (b)), die bei 650 °C weiter an Größe zunehmen. Hierbei sind neben den stark strukturiert vorliegenden auch noch pyramidenförmige Strukturen im Untergrund zu erkennen (Abbildung 5.40 (c)). Abscheidungen bei 750 °C resultieren in Filmen, deren Morphologie in der Grundstruktur der vorangehenden ähnelt, wobei jedoch die Facettierung, wie Abbildung 5.40 (d) zeigt, weniger stark ausgeprägt ist. Anhand der aufgenommenen Querschnittsaufnahmen (Abbildung 5.40 (e) und (f)) ist zu sehen, dass die bei 550 °C hergestellten Schichten sehr kompakt aufwachsen, wogegen bei 650 °C von Beginn an von einem kolumnaren Wachstum ausgegangen werden kann.

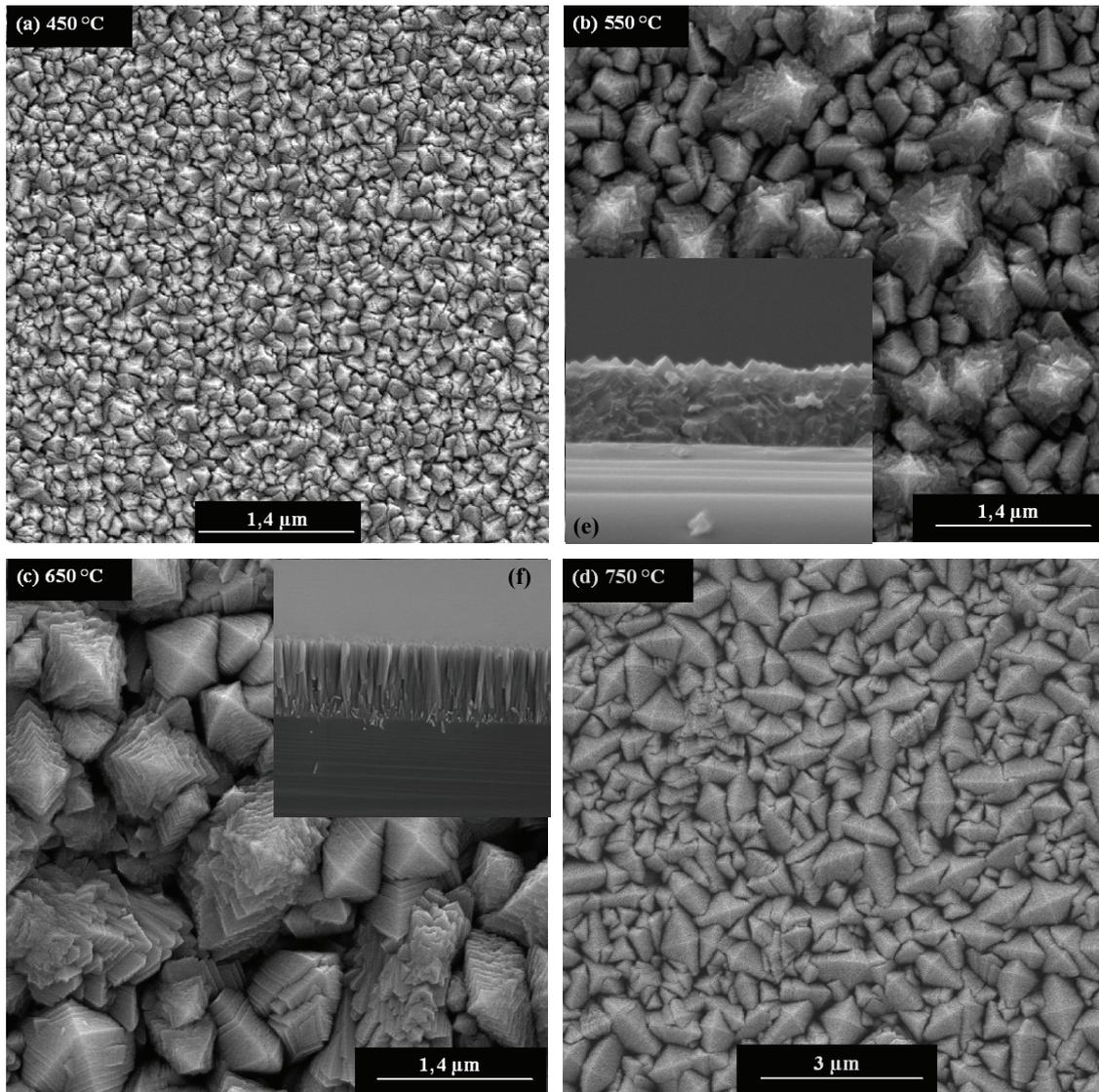


Abbildung 5.40: REM-Aufnahmen der Morphologien von TiO<sub>2</sub>-Schichten aus Et<sub>2</sub>NTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> bei verschiedenen Substrattemperaturen (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C und (d) 750 °C sowie entsprechende Querschnitte (e) und (f).

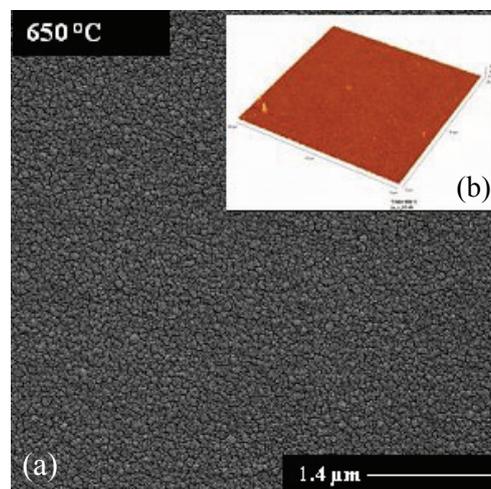


Abbildung 5.41: REM-Aufnahme der Morphologie (a) und AFM-Analyse einer amorphen TiO<sub>2</sub> Schicht (b).

Die sehr dünnen und amorph vorliegenden Titanoxidfilme, die mittels Zersetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  erhalten wurden, weisen im gesamten Substrattemperaturbereich keinerlei morphologische Veränderungen auf. Sie besitzen, wie der AFM-Analyse in Abbildung 5.41 (b) zu entnehmen ist, eine sehr glatte und aus globularen Partikeln geringer Größe bestehende Oberfläche.

Abscheidungen unter Verwendung der heteroleptischen Verbindung  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , die sowohl reine Anatasfilme und Mischphasen als auch homogene Rutilbeschichtungen liefern, resultieren in Schichtmorphologien, die in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (450-750 °C) sehr stark ausgeprägte morphologische Unterschiede aufweisen.

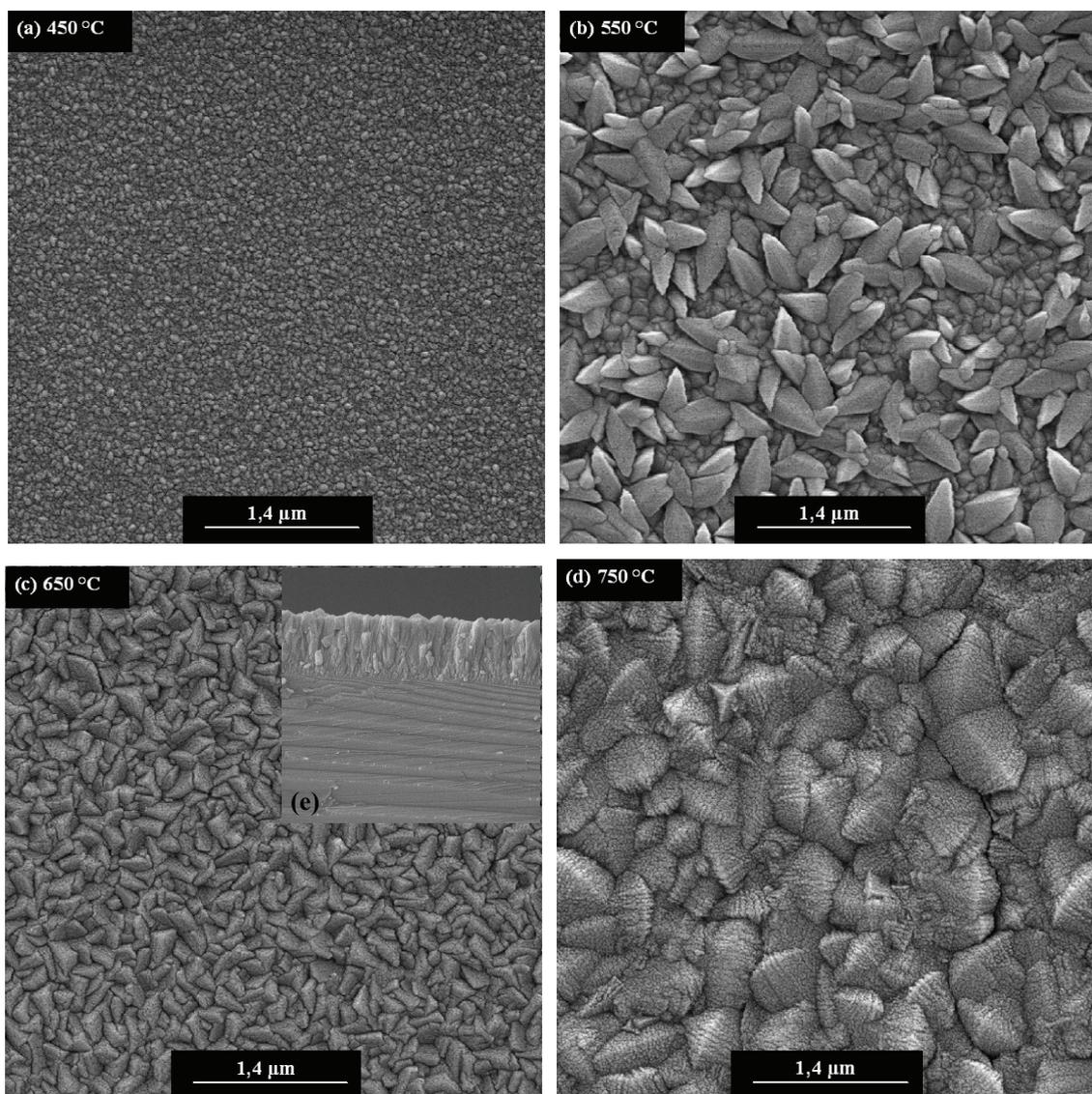


Abbildung 5.42: REM-Aufnahmen der Morphologien von  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei verschiedenen Substrattemperaturen (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C und (d) 750 °C sowie entsprechender Querschnitt (e).

Beispielsweise unterscheiden sich die bei 450 °C gewonnenen Anatasfilme (Abbildung 5.42 (a)) mit ihrer granularen und aus sehr kleinen einzelnen Kristalliten bestehenden Morphologie deutlich von allen Titanoxidbeschichtungen, die mit anderen Precursoren bei gleicher Temperatur erhalten wurden. Die Homogenität dieser Filme ist möglicherweise in der hohen Dichte von Kristallisationskeimen während des Aufwachsens und einer geringeren Mobilität der Precursorspezies auf der Siliziumoberfläche begründet. Die Tendenz der Bildung kleinerer Kristallite kann bei allen Substrattemperaturen beobachtet werden, auch wenn hier eine komplexere Oberflächenstrukturierung vorliegt (Abbildung 5.42 (a)-(d)). Vor allem die bei 550 °C aufgewachsenen Filme zeigen, wie in Abbildung 5.42 (b) zu sehen, ausgehend von der dichten Grundstruktur, ein Wachstum größerer und elongiert vorliegender Teilchen. Diese größeren Strukturen sind scheinbar hierarchische Gebilde, da sie aus kleineren Untereinheiten aufgebaut sind. Die in Abbildung 5.42 (e) abgebildete Querschnittsaufnahme einer bei 650 °C abgeschiedenen Schicht zeigt darüber hinaus eine vom Substrat an dichte Mikrostruktur, die durch säulenartiges Wachstum kleinerer Einheiten gebildet wird.

Die Resultate der REM-Untersuchungen, die an den mit den restlichen Precursoren ( $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  ${}^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen vorgenommen wurden, können zusammengefasst werden, da hier bei den jeweiligen Substrattemperaturen große morphologische Ähnlichkeiten aufzufinden sind.

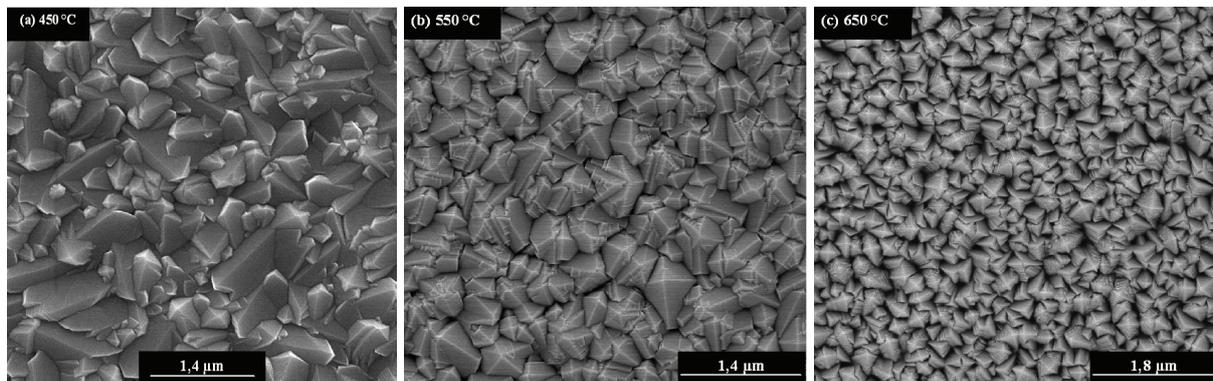


Abbildung 5.43: REM-Aufnahmen der Morphologien von  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus  ${}^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei 450 °C (a),  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei 550 °C (b) und 650 °C (c).

Alle Beschichtungen, die bei 450 °C aufwachsen, bestehen aus relativ großflächigen Kristalliten, glatter Oberfläche und definierter Kanten, ähnlich denen, die mittels  $\text{CITi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (Abbildung 5.39 (a)) hergestellt wurden, jedoch größeren Ausmaßes. Exemplarisch wird dies an der mittels  ${}^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  erhaltenen Schicht in Abbildung 5.43 (a) gezeigt. Eine Substrattemperatur von 550 °C bedingt eine deutliche Strukturierung bzw. Facettierung der

zuvor glatten Kristallite, die immer mehr eine pyramidale Form annehmen. In diesem Zusammenhang sind die einzelnen Partikel bei den mit  ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  hergestellten Beschichtungen am größten und bei denen, die mittels  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  erhalten wurden, am facettiertesten (Abbildung 5.43 (b)). Wird nun eine Substrattemperatur von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  gewählt, äußert sich dies lediglich in einer Verdichtung der pyramidalen Anordnungen innerhalb aller Filme, wie es, beispielhaft in Abbildung 5.43 (c) dargestellt, an einer unter Verwendung von  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  erhaltenen  $\text{TiO}_2$ -Schicht zu sehen ist.

Die bei Substrattemperaturen von  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführten Abscheidungen liefern Titanoxidfilme, deren morphologische Eigenschaften im Falle von  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (exemplarisch in Abbildung 5.44 (a) dargestellt) keine deutlichen Veränderungen im Vergleich zu denen bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  erhaltenen aufweisen. Ein Querschnitt der Schicht, die mittels  ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  entstand, lässt ebenfalls, wie Abbildung 5.44 (b) zu entnehmen, auf hohe Kristallinität und kolumnares Schichtwachstum schließen.

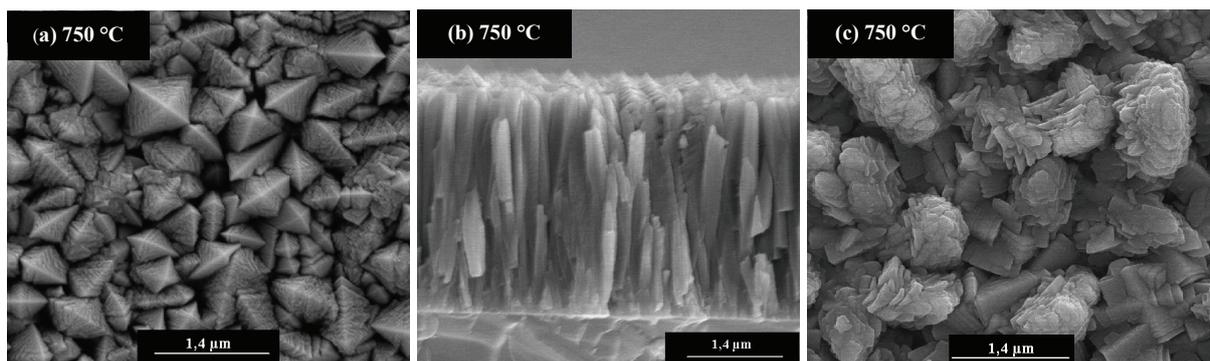


Abbildung 5.44: REM-Aufnahmen der Morphologien von  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus  ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (a) mit entsprechendem Querschnitt (b) und (c) mittels  ${}^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellte  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung.

Eine Ausnahme stellen in diesem Zusammenhang allerdings die Schichten dar, die bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  unter Verwendung der Verbindung  ${}^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  entstehen. Wie in Abbildung 5.44 (c) zu sehen, kommt es hier zu einem starken Anwachsen der zuvor pyramidal vorliegenden Kristallite (im Untergrund sind noch einige davon erkennbar) und einer zusätzlich starken Strukturierung. Hierbei bildet sich eine Schichtmorphologie aus, die aus blumenförmigen Zusammenlagerungen besteht und daher offensichtlich eine sehr hohe Rauigkeit aufweist.

Alle Zersetzungen der verschieden substituierten Tris-Isopropyl-Titan-Derivate zeigen Fragmentierungsmuster von Propan ( $m/z = 44, 43, 29, 28$  und  $27$ ) und Propen ( $m/z = 42, 41, 39$  und  $27$ ) sowie dem jeweiligen Heteroliganden. Hierbei konnten keine Anzeichen für unerwartete Intermediate aus den Massenspektren gewonnen werden. Somit hängt die

Nukleation hauptsächlich von der erforderlichen Energie zur Bindungsspaltung zwischen Metall und Heteroligand ab und darüber hinaus von weiteren Wechselwirkungen der entstehenden Nebenprodukte mit der beheizten Oberfläche, die ebenfalls die Diffusionslänge der adsorbierenden Spezies beeinflussen.

Dem in Abbildung 5.45 dargestellten Graphen können zusammengefasst die Wachstumsraten aller Precursoren bei einer Substrattemperatur von 550 °C entnommen werden. Zusätzlich zu den Abscheidungen der heteroleptischen Verbindungen wurden zum Vergleich bei identischen Prozessbedingungen Beschichtungen unter Verwendung der homoleptischen Precursoren  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  sowie  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  hergestellt.

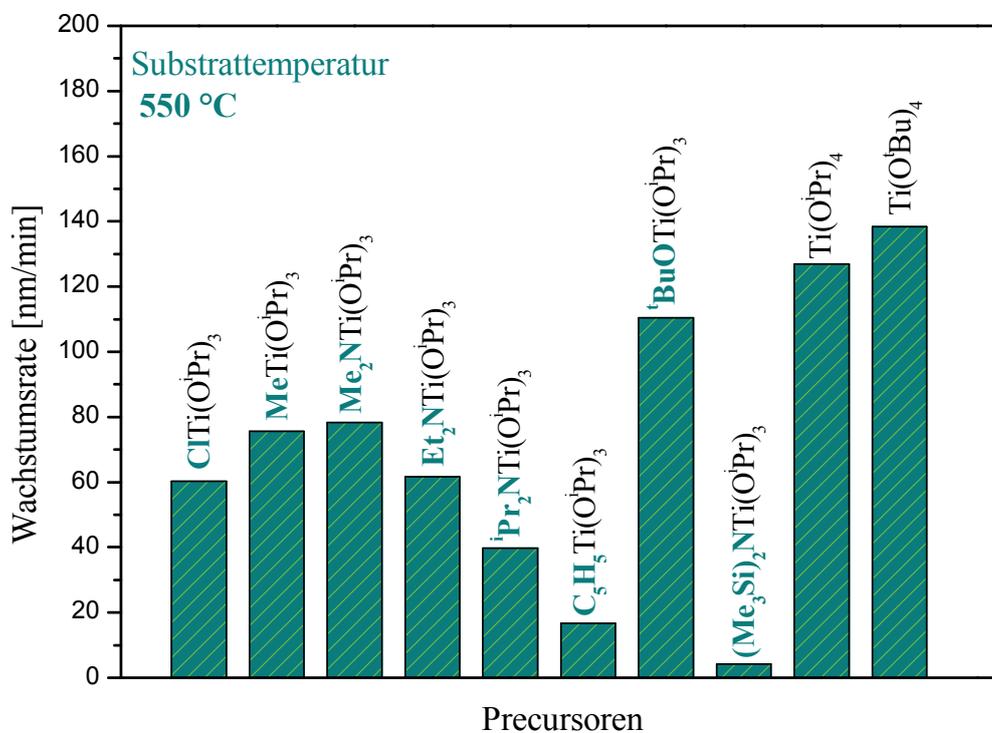


Abbildung 5.45: Wachstumsraten der Precursoren.

Insgesamt besteht eine Tendenz zu hohen Wachstumsraten bei den Precursoren, die ausschließlich Sauerstoff in ihrer Ligandensphäre besitzen, wobei die höchste bei der homoleptischen Verbindung  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  mit 138 nm/min erreicht wird. Die heteroleptischen Verbindungen hingegen variieren in ihren Wachstumsraten von 110 nm/min ( ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) bis hin zu der geringsten von 4 nm/min bei  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ . Offensichtlich wird bei einer Substrattemperatur von 550 °C das Schichtwachstum unter Verwendung der gemischt substituierten Verbindungen durch komplexere Zersetzungs Vorgänge und chemische Reaktionen in der Gasphase sowie auf der Substratoberfläche limitiert. Dennoch ist durch den

Einsatz dieser Precursoren im CVD-Prozess eine gezieltere Einstellung von Phase sowie Morphologie der resultierenden Beschichtung nicht nur durch Änderung äußerer Prozessparameter, sondern auch durch Ligandendesign möglich.

Bezüglich der im Rahmen dieser Dissertation verwendeten heteroleptischen Titanprecursoren kann also Folgendes zusammengefasst werden: Wie aus Abbildung 5.46 ersichtlich, führte der Einsatz des Precursors  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mit einer Siedetemperatur von  $62^\circ\text{C}$  und einer relativ geringen Wachstumsrate zu  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen, deren Phasenkomposition (Anatas, Phasengemisch aus Anatas und Rutil (A/R) sowie Rutil) selektiv allein durch Variation der Substrattemperatur eingestellt werden konnte. Zudem waren Abscheidungen der reinen Rutilphase schon bei  $650^\circ\text{C}$  möglich.

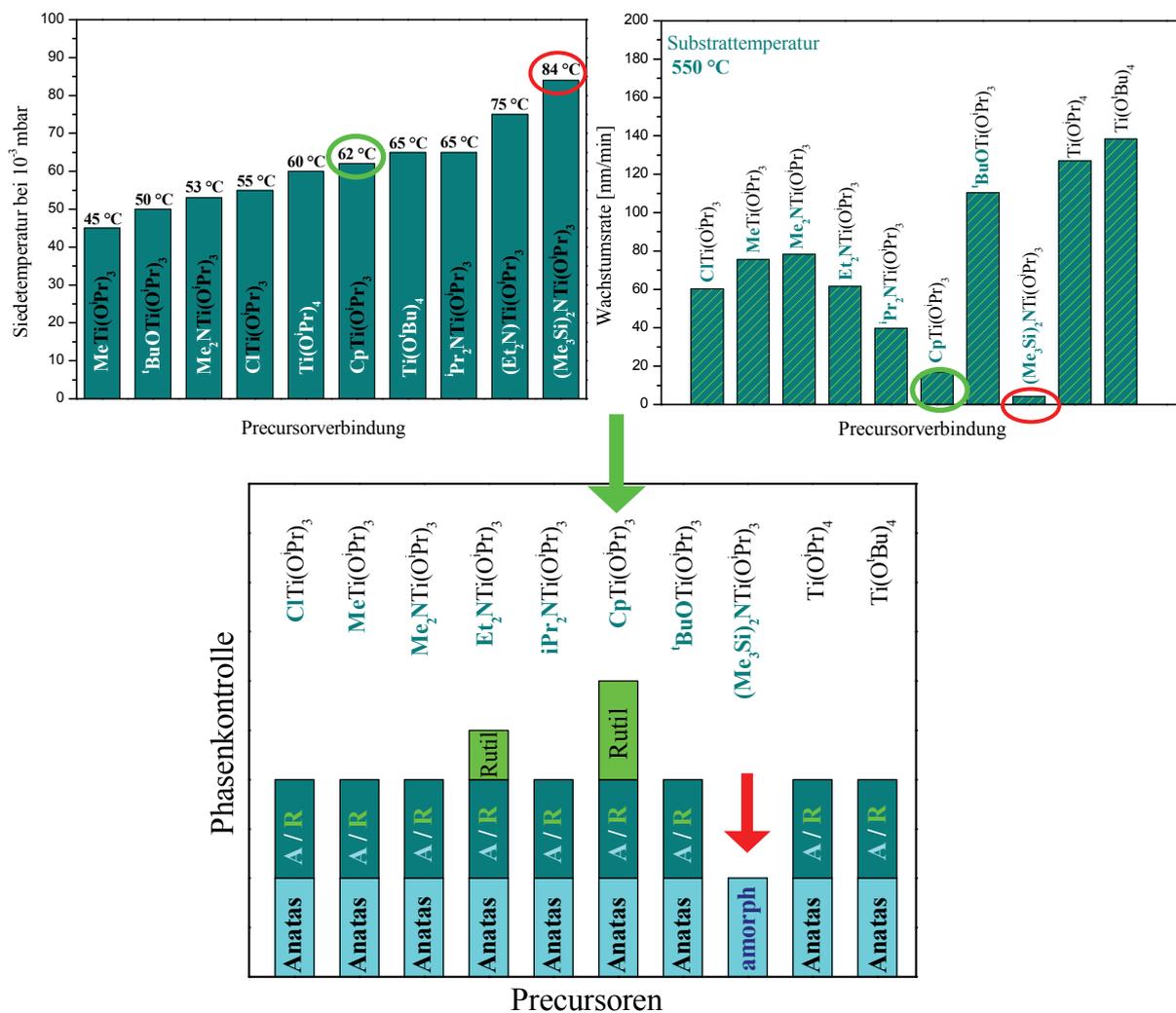
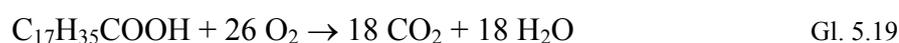


Abbildung 5.46: Phasenkontrolle durch Ligandendesign.

Im Falle von  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  konnten reine Rutilfilme nur durch Nachtempern erhalten werden. Abscheidungen bei  $450\text{--}750^\circ\text{C}$  unter Verwendung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , dem am

wenigsten flüchtigen Precursor mit der geringsten Wachstumsrate, resultierten lediglich in amorphen Filmen.

Untersuchungen auf **photokatalytische Eigenschaften** der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Titanoxidfilme erfolgen exemplarisch an zwei Beispielen. Hierfür werden Beschichtungen ausgewählt, die durch Abscheidung von  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  jeweils bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurden und, wie aus Tabelle 5.15 zu entnehmen, aus reinem Anatas bzw. einem Phasengemisch aus Rutil und Anatas bestehen. Hinsichtlich der Morphologien handelt es sich bei diesen Filmen jeweils um diejenigen, die innerhalb der Temperaturreihe die größte Oberfläche besitzen:  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , Abbildung 5.39 (c), und  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , Abbildung 5.40 (c)). Die jeweilige photokatalytische Aktivität wird anhand der Zersetzung von Stearinsäure unter UV-Bestrahlung ermittelt. Diesbezüglich wird jede der zu untersuchenden Titanoxidbeschichtungen durch Spin Coating mit einem dünnen Film, bestehend aus 10 mM Stearinsäure, bedeckt und anschließend in bestimmten Zeitabschnitten mit einer UV-Lampe (366 nm) belichtet, wobei es gemäß Gl. 5.19 zu einer Zersetzung der Säure in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  kommt.<sup>[234]</sup>



Dieser Zersetzungsprozess auf den Oberflächen wird durch simultane Aufnahme von Infrarotspektren, die in Abbildung 5.47 zu sehen sind, verfolgt:

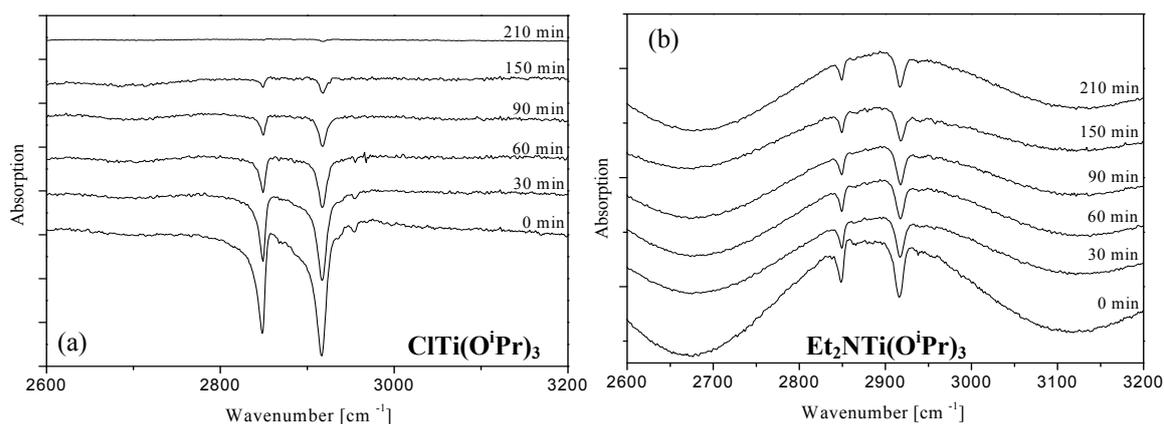


Abbildung 5.47: Infrarotspektren der Zersetzung von Stearinsäure auf  $\text{TiO}_2$ -Oberflächen (a)  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und (b)  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ .

Die so erhaltenen Resultate zeigen, dass der Zerfallsprozess der organischen Verbindung auf der mit  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  erhaltenen reinen Anatasoberfläche schon nach 30 min Bestrahlung einsetzt. Die vollständige Zersetzung der Stearinsäure ist im Falle dieser Beschichtung nach

210 Minuten abgeschlossen (Abbildung 5.47 (a)). Im Vergleich dazu verläuft die Zersetzung auf der Oberfläche des Phasengemisches, die mittels  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  hergestellt wurde, wie in Abbildung 5.47 (b) zu sehen, wesentlich langsamer und zudem keineswegs vollständig. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür ist das Vorliegen der Rutilphase, die gegenüber reinem Anatas eine vergleichsweise geringere photokatalytische Aktivität besitzt.<sup>[53][54][235][236]</sup> Die photochemisch induzierte Zersetzung der Testsubstanz ist deutlich an der Intensitätsabnahme der C-H-Schwingungen bei  $2920\text{ cm}^{-1}$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$  mit steigender Bestrahlungsdauer zu erkennen. Obwohl die hier verwendete Stearinsäure mit einer Konzentration von 10 mM im Vergleich zu Versuchen, die in der Literatur beschrieben werden (2mM), wesentlich konzentrierter vorliegt, zeigt der getestete Anatasfilm eine höhere photokatalytische Aktivität, was für die Qualität der im Rahmen dieser Dissertation hergestellten Filme spricht.<sup>[237]</sup> Die Tatsache, dass das aus  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  hergestellte Phasengemisch hingegen eine geringere Aktivität zeigt, wird durch Untersuchungen aus der Literatur bestätigt.<sup>[238][239]</sup>

In Bezug auf die biomedizinische Einsetzbarkeit eines Materials sind Oberflächeneffekte in Kombination mit chemischer Konstitution von großer Bedeutung. Diesbezüglich bietet es sich an, die hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen auf ihre Oberflächen-Zell-Wechselwirkungen zu untersuchen. Bei Zahnimplantaten hat beispielsweise eine gute Verankerung des eingebrachten Fremdkörpers im Knochengewebe (Osteointegration) höchste Priorität, wobei die topographische und chemische Oberflächenbeschaffenheit des Implantates von besonderer Bedeutung ist.<sup>[240]</sup> Aus diesem Grunde wurden zur Untersuchung möglicher biokompatibler Eigenschaften der Titanoxidschichten *in vitro* Zelladhäsionstests mit Osteoblasten (MC3T3-E1) durchgeführt. Die Dokumentation des resultierenden Zellwachstums sowie der Adhäsion am Substrat erfolgte anhand mikroskopischer Aufnahmen nach 48-stündiger Inkubationszeit. Hierbei erwiesen sich alle Beschichtungen, die unter Verwendung der Precursoren  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  hergestellt wurden, für ein Wachstum von knochenbildenden Zellen als ungeeignet. Osteoblasten auf den im ersten Fall bei verschiedenen Substrattemperaturen erzeugten Anatasfilmen (Abbildung 5.39 (a)–(d)) unterschiedlicher Morphologien zeigten keinerlei Wachstumsaktivität, was u. a. auch an ihrem sphärischen Vorliegen auf der Beschichtungsoberfläche deutlich zu erkennen war (Abbildung 5.48 (a)). Im Gegensatz dazu, bedingten die mit  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  bei  $550\text{ °C}$  aufgewachsenen Anatasfilme ein gutes Zellwachstum. Diese Aussage konnte wegen des Vorhandenseins der hohen Besiedlungsdichte der Osteoblasten auf dem Substrat, der aktiven

Zellkerne, der lang gestreckten Aktinfasern und eines gut ausgebildeten Kontaktes zu Nachbarzellen getroffen werden (Abbildung 5.48 (b)).

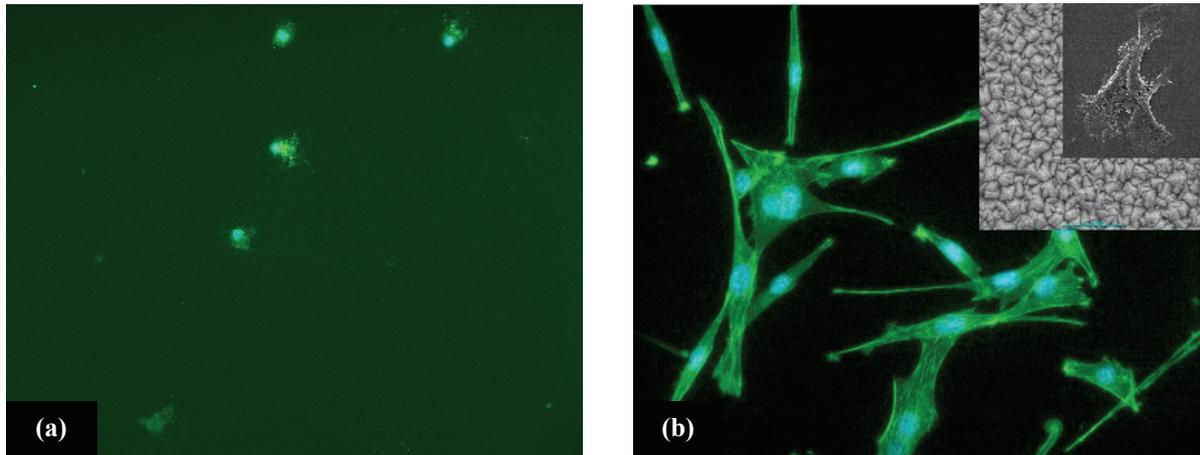


Abbildung 5.48: Osteoblasten auf Anatasoberflächen (a) aus  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und (b)  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ .

Die höchste Anzahl von anhaftenden Zellen zeigen Titanoxidfilme, die aus Abscheidungen des heteroleptischen Precursors  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  resultieren. Wie Abbildung 5.49 (a) zeigt, herrscht hier nicht nur eine sehr hohe Besiedlungsdichte der Osteoblasten vor, sondern es kann auch eine sehr homogene Verteilung dieser Zellen über die gesamte Substratoberfläche beobachtet werden (Abbildung 5.49 (b)).

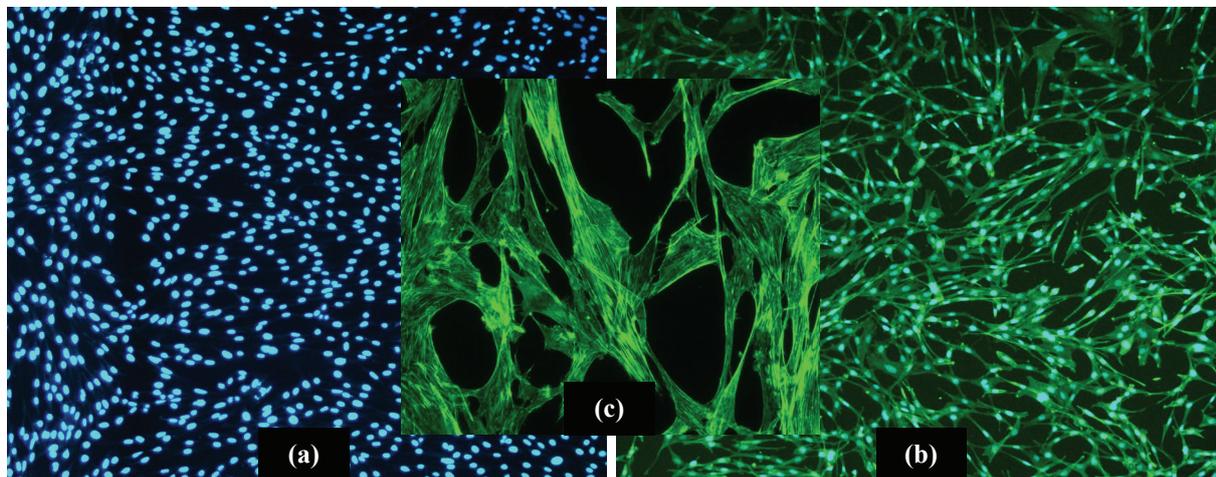


Abbildung 5.49: Osteoblasten auf  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen, die aus  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  synthetisiert wurden (a) Zellkerne, (b) Übersicht (c) Aktinstruktur.

Insgesamt bestehen hier interzelluläre Kontakte, die in einer sehr hohen Anzahl vorliegen und bereits nach 48 h osteoblasten-basierte gewebeähnliche Strukturen ausbilden (Abbildung 5.49 (c)). Wie in Kapitel 5.2 kurz erwähnt, ist für eine gute Zell-Oberflächeninteraktion vor allem die Topografie des Substrates wichtig.<sup>[241]</sup> Dabei bevorzugen verschiedene Zelltypen

unterschiedliche Oberflächen, wobei dies bei Osteoblasten vor allem raue Oberflächen sind. Diejenige Oberfläche der in Abbildung 5.42 (b) dargestellten Beschichtung hat offensichtlich eine für Osteoblasten optimale Morphologie mit einem hierarchischen Aufbau aus einer gekörnten Grundstruktur, die zusätzlich in bestimmten Abständen größere Anordnungen bietet, welche nur eine geringe Facettierung aufweisen. Ausschließlich große, kantige und strukturierte Kristallite, wie sie Abbildung 5.43 (b) ( $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) und Abbildung 5.44 (a) ( ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ) zu sehen sind, haben sich als weniger geeignet erwiesen.

Die Resultate des Wachstums knochenbildender Zellen auf diesen verschiedenen Titanoxidbeschichtungen bestätigen, dass Zelladhäsion und -wachstum von einer Kombination mehrerer Parameter abhängen. Dabei sind vor allem die chemische Konstitution der Oberfläche (Material selbst sowie mögliche Verunreinigungen durch Einlagerung von Fremdatomen) und ihre Nano-Mikro-Architektur, also die morphologische Beschaffenheit, von großer Bedeutung. Diese Faktoren wiederum können innerhalb des molekülbasierten Synthesepinzips schon auf molekularer Ebene durch ein geeignetes Precursordesign moduliert und bezüglich bestimmter Anwendungsbereiche gezielt gesteuert werden.

## 5.5 Synthese und Charakterisierung lanthanoidhaltiger Verbindungen mit $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Nd}$ und $\text{Er}$

Im Hinblick auf ein breites potentiell Anwendungsspektrum besteht ein starkes Interesse an der Entwicklung neuartiger Lanthanoidverbindungen, welche als Vorstufen zur Herstellung verschiedenster funktioneller Materialien dienen können. Bereits eingesetzt werden Lanthanoide u. a. in elektrooptischen Keramiken,<sup>[242][243]</sup> Hochtemperatursupraleitern,<sup>[244]-[248]</sup> Sensoren<sup>[249]-[251]</sup> oder etwa in Katalysatoren.<sup>[252][253]</sup> Des Weiteren können aus lanthanoid-dotiertem Aluminiumoxid optische Wellenleiter hergestellt werden.<sup>[254]</sup> Neodym-, Erbium- und Europium-haltige Festkörper spielen sowohl bei Lichtleitern als auch innerhalb von Festkörperlasern (Nd:YAG) eine wichtige Rolle.<sup>[255][256]</sup> Darüber hinaus erlangen Materialien der seltenen Erden im Bereich der medizinischen Diagnostik als potentielle Fluoreszenzmarker<sup>[257]-[259]</sup> oder Kontrastmittel bei der Magnetresonanztomographie<sup>[260]-[262]</sup> immer größere Bedeutung. Angesichts dessen besteht ein stetiger Bedarf an neuen Verbindungen, die als molekulare Bausteine für die vorab genannten Funktionswerkstoffe genutzt werden

können. Tabelle 5.16 beinhaltet eine Aufstellung lanthanoxid-basierter Materialien mit jeweiligen Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[19][263]</sup>

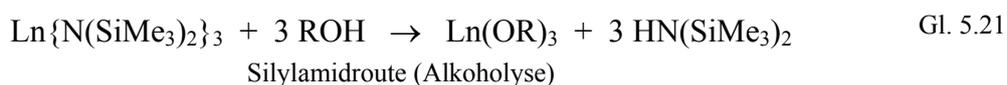
Tabelle 5.16: Lanthanoidhaltige Materialien und ihre Anwendungen.

Verbindung	Eigenschaften/ Anwendungsbereich	Verbindung	Eigenschaften/ Anwendungsbereich	
(Pb,La)(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	Elektrooptische Keramiken	Sm <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Katalysatoren	
(Pb,La)(Hf,Ti)O <sub>3</sub>		Ba <sub>2</sub> LaBiO <sub>3</sub>		
LnBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	Hochtemperatur- supraleiter	La <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> M'O <sub>3</sub> (M=Sr, Ca, Ce, Pb) (M'=Co, Mn)		Ionenleiter
Ln <sub>(2-x)</sub> Ce <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>		BaCeO <sub>3</sub>		
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>				
Ln <sub>4</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>29</sub> (Ln=La, Nd, Sm)	Dielektrika	Ln <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup> (Ln=Gd, Lu)	Szintillatoren	
Ln <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		CeF <sub>3</sub>		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		LuPO <sub>4</sub>		
LaFeO <sub>3</sub>	MOS-FET Gassensor	Ln <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>		
La <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> MgAl <sub>11</sub> O <sub>9</sub>	Lasermaterialien	Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (Ln=Gd, Eu, Tb, Er)	Optische Materialien (Phosphoreszenz)	
Gd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		LaNiO <sub>3</sub>	Transparent leitende Oxide (TCO)	
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (Nd)		Sr <sub>2</sub> CeO <sub>4</sub> , NdAlO <sub>3</sub> ,	Photolumineszenz	
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>		Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Speichermedien	

Zur Herstellung oxidischer Lanthanoidmaterialien erweisen sich Alkoxide der entsprechenden Elemente aufgrund der bereits im Molekül definiert vorliegenden Metall-Sauerstoffbindungen als sehr geeignete Vorstufen. Bedingt durch große Radien der Ln<sup>3+</sup> Ionen, werden im Allgemeinen sehr hohe Koordinationszahlen (> 6) bevorzugt und damit Verbindungen hoher Nuklearität gebildet. Um dies zu umgehen und niedermolekular vorliegende Komplexe stabilisieren zu können, werden daher entweder mehrzählige oder sterisch sehr anspruchsvolle Liganden verwendet.<sup>[264]-[275]</sup> In diesem Zusammenhang bieten sich zur Herstellung und / oder Modifizierung potentieller Precursoren sowohl Amid- als auch Alkoxy-Gruppierungen an, da sie als harte Lewisbasen mit den Ln<sup>3+</sup>-Ionen stabile Ln-N- bzw. Ln-O-Bindungen eingehen können. Zudem ermöglicht eine geschickte Variation der Liganden (Heteroatome, sterischer Anspruch) eine Anpassung der Moleküleigenschaften an unterschiedliche Anforderungen.

Lanthanoid-(III)-Isopropoxide, die erstmals 1968 beschrieben wurden, liegen beispielsweise, bedingt durch die geringe Größe der Alkoxygruppen, als pentanukleare Oxoaggregate

(Ln<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>(μ-O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>5</sub>) vor, was sowohl bei größeren als auch kleineren Ionenradien beobachtet werden konnte (Ln = Nd, Sm, Pr, Gd, Yb, und Y).<sup>[276][277]</sup> Unter Verwendung des sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butoxyliganden kann der Oligomerisierungsgrad etwas herabgesetzt werden, so dass bevorzugt dreikernige Lanthanoidverbindungen der allgemeinen Form Ln<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(HO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> ausgebildet werden.<sup>[278][280]</sup> Die dreifach koordinierten monomolekularen, homoleptischen Lanthanoidtris-Amidderivate (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Lu und Er), die durch Einführung sterisch sehr anspruchsvoller N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Reste realisiert werden können,<sup>[264][281]-[284]</sup> (Gl. 5.20) sind geeignete Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Lanthanoidalkoxiden über die sogenannte Silylamidroute.<sup>[285]-[287]</sup>



Hierbei werden, wie in Gl. 5.21 zu sehen, die Hexamethyldisilazyliganden mittels Alkoholyse unter relativ milden Reaktionsbedingungen durch die jeweilig verwendeten Alkoxygruppierungen (höhere Basizität der OR-Gruppen im Vergleich zu NR-Resten) vollständig substituiert, wodurch die Lanthanoidalkoxidverbindungen erhalten werden können.

Bei der Synthese der Lanthanoidverbindungen innerhalb der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Darstellung heteroleptischer Verbindungen. Die gemischte Ligandensphäre sollte hierbei stickstoffhaltige sowie sauerstoffhaltige Reste beinhalten, wobei beachtet werden muss, dass der selektive Austausch einer oder mehrerer Hexamethyldisilazylgruppen durch kleinere Alkoxyreste keineswegs trivial ist. Ist das Metallzentrum sterisch nicht ausreichend abgesättigt, wird die Bildung von Clustern beobachtet, in denen eine Stabilisierung entweder über Koordination von Lösemittelmolekülen oder mittels gebundener Halogenanionen erfolgt.<sup>[288]-[292]</sup> Diesbezüglich werden an homoleptischen Ausgangsverbindungen der Elemente Cer, Neodym, Europium und Erbium derartige Ligandenmodifizierungen vorgenommen, dass im Idealfall gemischt substituierte und darüber hinaus möglichst niedermolekular vorliegende Verbindungen resultieren.

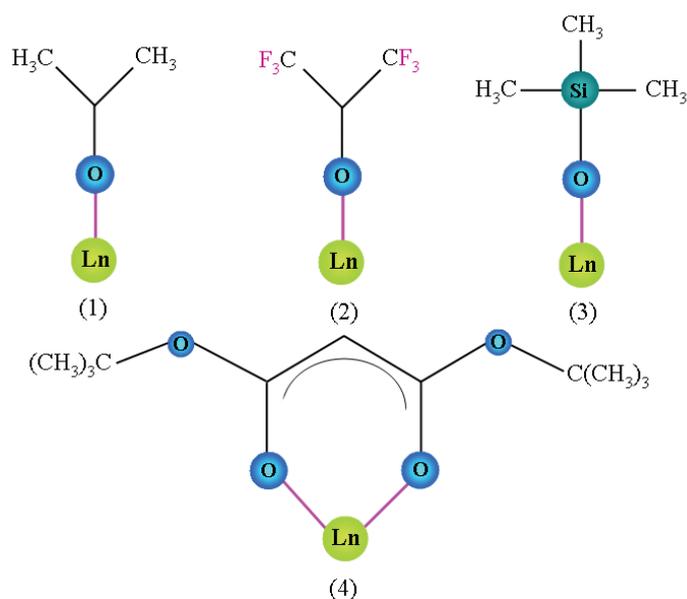
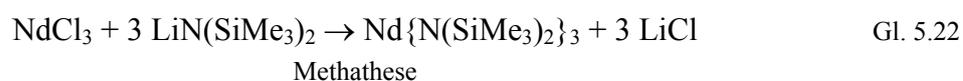


Abbildung 5.50: Verwendete sauerstoffhaltige Liganden.

Bei den eingesetzten sauerstoffhaltigen Verbindungen, die zum Austausch einer oder mehrerer Amidliganden dienen sollen, handelt es sich, wie in Abbildung 5.50 dargestellt, um die Alkohole  $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$  (Isopropanol) (1) und  $\text{HOCH}(\text{CF}_3)_2$  (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol) (2), das Trimethyl-Silanol ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ) (3) sowie den chelatisierenden Rest  $(\text{CH}_3)_3\text{COCOCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  (Malonsäure-di-*tert* Butylester, „Mal“) (4).

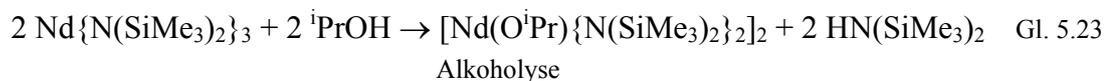
### 5.5.1 Synthese von $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$

Die homoleptische Amidverbindung  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  wird durch Umsetzung mit äquimolaren Mengen an Isopropanol einer Teilalkoholyse unterzogen, was zur Erzeugung einer heteroleptischen und zugleich niedermolekularen Spezies führen sollte. Das zweistufige Syntheseverfahren umfasst im ersten Reaktionsschritt die Umsetzung von  $\text{NdCl}_3$  mit drei Äquivalenten  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  zur Darstellung der Ausgangsverbindung  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  mittels Metathese (Gl. 5.22). Die detaillierten Vorgehensweisen der nachfolgend beschriebenen Synthesen sowie Reaktionsdauer und Reaktionstemperaturen können dem experimentellen Teil entnommen werden.



Die Substitution eines Hexamethyldisilazylliganden der Neodymamidverbindung durch einen Isopropoxyrest erfolgt durch langsame Alkoholyse (Gl. 5.23), indem zu dem in Toluol

gelösten  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  eine sehr stark verdünnte Lösung von  ${}^i\text{PrOH}$  (ebenfalls in Toluol) unter ständigem Rühren sehr langsam zugetropft wird.



Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 48 h bei einer Temperatur von 60 °C wird das Lösemittelvolumen stark eingeeengt, so dass die gemischt substituierte Neodymverbindung  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  durch Kristallisation aus einer konzentrierten Toluollösung erhalten werden kann. Eine Sublimation dieser Verbindung ist aufgrund vorzeitiger Zersetzung (110-115°C) nicht möglich. Die aus der Lösung isolierten hellblau gefärbten, rautenförmigen Kristalle konnten röntgenographisch bezüglich ihrer Struktur analysiert werden. Abbildung 5.51 zeigt eine mit Hilfe des Programms Diamond angefertigte Zeichnung dieser Molekülstruktur.

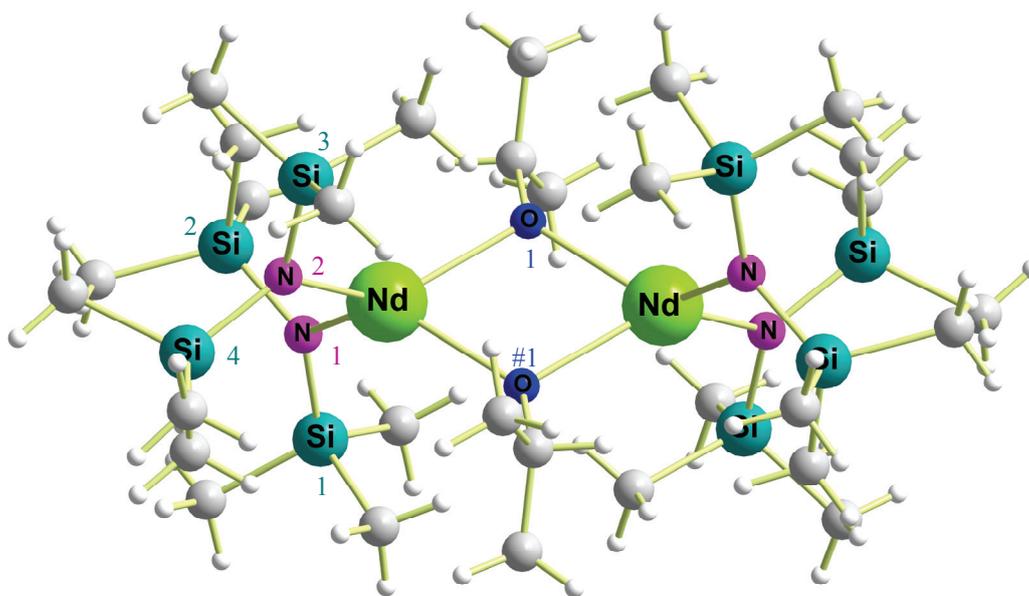


Abbildung 5.51: Molekülstruktur von  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .

Im Folgenden ist eine Auflistung ausgewählter kristallographischer Daten der röntgenographischen Einkristallanalyse von Verbindung  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  dargestellt. Alle weiteren Daten sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 5.17: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Si}_8\text{C}_7\text{H}_8$	
<b>Molmasse</b>	1140,36	
<b>Temperatur</b>	293(2) K	
<b>Wellenlänge (<math>\text{Mo}_{\text{K}\alpha}</math>)</b>	0,71073 Å	
<b>Kristallsystem</b>	Trklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Elementarzellparameter</b>	a = 10,967(2) Å	$\alpha = 109,023^\circ$
	b = 11,977(2) Å	$\beta = 101,77(3)^\circ$
	c = 12,610(3) Å	$\gamma = 99,62(3)^\circ$
<b>Zellvolumen</b>	1483,4(5) Å <sup>3</sup>	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	1	
<b>Dichte (berechnet)</b>	1,277 mg/m <sup>3</sup>	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	1,922 mm <sup>-1</sup>	
<b>F(000)</b>	592	
<b>Kristallgröße</b>	0,5 x 0,4 x 0,25 mm <sup>3</sup>	
<b>Gemessener <math>\theta</math>-Bereich</b>	3,01 – 23,97°	
<b>Index -Bereiche</b>	-11 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 13	
<b>Gemessene Reflexe</b>	9164	
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4263 [R(int) = 0,0325]	
<b>Strukturverfeinerung</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	4263 / 0 / 252	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1,102	
<b>Endgültige R – Werte [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R1 = 0,0268, wR2 = 0,0739	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0,0277, wR2 = 0,0744	
<b>Restelektronendichte</b>	1,215 and -0,927 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 5.18: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .

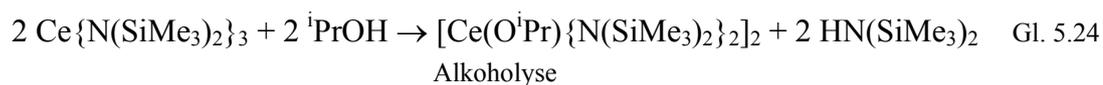
<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungswinkel [°]</b>
Nd – N(1)	2,320(3)	N(1)-Nd-N(2)	111,76(10)
Nd – N(2)	2,330(3)	N(1)-Nd-O(1)#1	125,60(10)
Nd – O(1)	2,377(2)	N(2)-Nd-O(1)#1	108,13(9)
Nd – O(1)#1	2,349(2)	N(1)-Nd-O(1)	104,55(9)
Si(1) – N(1)	1,719(3)	N(2)-Nd-O(1)	132,15(9)
Si(2) – N(1)	1,710(3)	O(1)#1-Nd-O(1)	71,57(10)
Si(3) – N(2)	1,718(3)	Nd#1-O(1)-Nd	108,42(10)
Si(4) – N(2)	1,729(3)	Si(3)-N(2)-Si(4)	123,57(16)
		Si(2)-N(1)-Si(1)	124,71(16)
		C(15)-C(13A)-C(14)	121,1(7)

Die in Abbildung 5.51 zu sehende heteroleptische Neodymverbindung liegt als Dimer vor und kristallisiert im triklinen Kristallsystem (Raumgruppe P1). Wie dem vollständigen Datensatz (Anhang) zu entnehmen ist, kommt es beim Aufbau der Packung zum Einbau eines Lösemittelmoleküls (Toluol), das jedoch keine koordinativen Funktionen ausübt. Jedes Neodymatom ist von jeweils zwei endständigen N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen mit Bindungsabständen der Stickstoffatome zum Zentralatom von 2,320(3)-2,330(3) Å umgeben. Zusätzlich wirken zwei O<sup>i</sup>Pr-Liganden μ<sub>2</sub>-verbrückend (Bindungslängen Nd-O(1): 2,377(2) Å und Nd-O(1)#: 2,349(2) Å), so dass sich für jedes Neodymatom insgesamt eine Koordinationszahl von vier ergibt. Die hier erhaltenen Bindungslängen stimmen sowohl für die Stickstoff- als auch für die Sauerstoffliganden sehr gut mit Literaturwerten überein, wobei Werte von 2,324(8)-2,335(8) Å für Nd-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[293]</sup> und 2,3316-2,4065 Å für Nd-μ<sub>2</sub>-O<sup>i</sup>Pr<sup>[294]</sup> beschrieben werden. Der von beiden Neodymatomen und den Sauerstoffatomen der Alkoxyliganden aufgespannte Vierring besitzt eine Winkelsumme von 359,98 ° (O(1)#-Nd-O(1): 71,57(10) ° und Nd#1-O(1)-Nd: 108,42(10) °), womit von einer planaren Geometrie ausgegangen werden kann. Der Winkel zwischen beiden Stickstoffatomen der Amidreste (N(1)-Nd-N(2)) beträgt 111,76(10) °, die Winkel zwischen Stickstoffatomen und den Sauerstoffatomen der Isopropoxyliganden liegen bei Werten von 125,60(10) ° (N(1)-Nd-O(1)#), 108,13(9) ° (N(2)-Nd-O(1)#), 104,55(9) ° (N(1)-Nd-O(1)) sowie 132,15(9) ° (N(2)-Nd-O(1)). Innerhalb der Hexamethyldisilazyliganden werden Bindungslängen bzw. -winkel von 1,719 Å (N-Si) bzw. für Si-N-Si 124,14 ° (gemittelte Werte) beobachtet.

### 5.5.2 Synthese von [Ce(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Die Herstellung der analogen Cerverbindung erfolgt aus der mittels Salzeliminierung von CeCl<sub>3</sub> mit drei Äquivalenten LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gewonnenen, homoleptischen Amidverbindung Ce{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> (vgl. hierzu allgemeine Gleichung 5.20).

Die Substitution eines der drei Hexamethyldisilazyliganden wird auch hier durch eine gezielte Alkoholyse (sehr langsames Zutropfen der stark verdünnten Alkohollösung) mit Isopropanol im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 gewährleistet, so dass nach zweitägigem Rühren bei ca. 65 °C und Reduzieren des Lösemittelvolumens die heteroleptische Zielverbindung [Ce(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Form gelber Kristalle isoliert werden kann (Gl. 5.24).



Aus einer konzentrierten Toluollösung dieser Verbindung konnten einzelne plättchenförmige, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert und im Hinblick auf die Molekülstruktur, die in Abbildung 5.52 mit Hilfe des Programms Diamond dargestellt ist, untersucht werden. Auch hier war, wie bereits bei der analogen Neodymverbindung beschrieben, keine Sublimation der unzersetzten Verbindung möglich.

Die nachfolgenden Tabellen (Tabelle 5.19 und Tabelle 5.20) beinhalten ausgewählte kristallographische Daten der Einkristallstrukturanalyse dieser Verbindung. Weitere Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

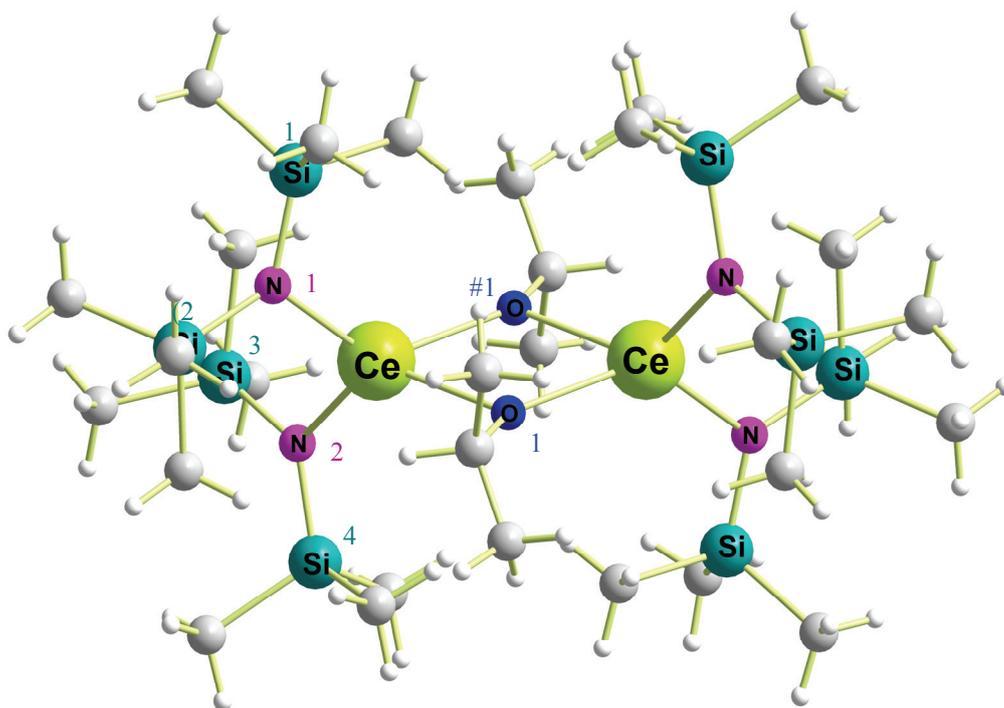


Abbildung 5.52: Molekülstruktur von  $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .

Tabelle 5.19: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ .

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Si}_8\text{C}_7\text{H}_8$	
<b>Molmasse</b>	1132,12	
<b>Temperatur</b>	200(2) K	
<b>Wellenlänge (<math>\text{Mo}_{\text{K}\alpha}</math>)</b>	0,71073 Å	
<b>Kristallsystem</b>	Trklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Elementarzellparameter</b>	$a = 10,963(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 108,58(3)^\circ$

	b = 11,915(2) Å	β=101,65(3)°
	c = 12,506(3) Å	γ = 99,04(3)°
<b>Zellvolumen</b>	1472,7(5) Å <sup>3</sup>	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	1	
<b>Dichte (berechnet)</b>	1,277 mg/m <sup>3</sup>	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	1,718 mm <sup>-1</sup>	
<b>F(000)</b>	588	
<b>Kristallgröße</b>	0,8 x 0,25 x 0,16 mm <sup>3</sup>	
<b>Gemessener θ -Bereich</b>	1,86 – 23,93°	
<b>Index -Bereiche</b>	-11<=h<=12,-13<=k<=13,-14<=l<=13	
<b>Gemessene Reflexe</b>	7993	
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4279 [R(int) = 0,0589]	
<b>Strukturverfeinerung</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	4279 / 0 / 235	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1,011	
<b>Endgültige R – Werte [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0,0391, wR2 = 0,0966	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0,0497, wR2 = 0,1009	
<b>Restelektronendichte</b>	1,331; -0.926 e.Å <sup>-3</sup>	

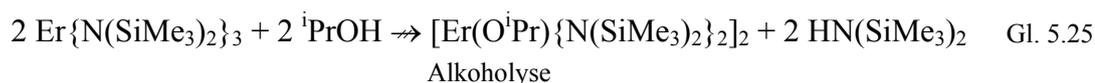
Tabelle 5.20: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von [Ce(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>].

<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungswinkel [°]</b>
Ce – N(1)	2,365(4)	N(1)-Ce-N(2)	111,61(14)
Ce – N(2)	2,357(4)	N(1)-Ce-O(1)#1	132,33(13)
Ce – O(1)	2,386(3)	N(2)-Ce-O(1)#1	103,35(13)
Ce – O(1)#1	2,400(3)	N(1)-Ce-O(1)	108,89(13)
Si(1) – N(1)	1,717(4)	N(2)-Ce-O(1)	127,10(13)
Si(2) – N(1)	1,724(4)	O(1)#1-Ce-O(1)	70,61(13)
Si(3) – N(2)	1,704(5)	Ce#1-O(1)-Ce	109,39(13)
Si(4) – N(2)	1,717(4)	Si(3)-N(2)-Si(4)	126,1(2)
		Si(2)-N(1)-Si(1)	124,3(2)
		C(15)-C(13A)-C(14)	116,7(11)

Die in Abbildung 5.52 dargestellte gemischt substituierte Verbindung [Ce(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> besitzt eine zur vorab beschriebenen Neodymverbindung analoge Struktur und kristallisiert im triklinen Kristallsystem in Raumgruppe P1. Zwei Ce{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}-Elemente sind über zwei μ<sub>2</sub> O<sup>i</sup>Pr- Liganden verbrückt und bilden somit ein Dimer. Der durch die Ceratome und Sauerstoffatome der verbrückenden Liganden aufgespannte Vierring ist nahezu planar. Im Vergleich zur analogen Neodymverbindung sind

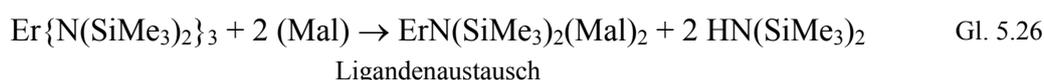
alle vom zentralen Ceratom ausgehenden Bindungen zu den Stickstoff- und Sauerstoffatomen der Liganden aufgrund des höheren Kernradius des Cers etwas länger (Ce-N(1): 2,365(4) Å, Ce-N(2): 2,357(4) Å, Ce-O(1): 2,386(3) Å und CeO(1)#1: 2,400(3) Å).

Trotz analoger Vorgehensweise konnten, wie in Gleichung 5.25 beschrieben, bei der Umsetzung von  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  mit der entsprechenden Menge Isopropanol bisher noch keine Kristalle isoliert werden.

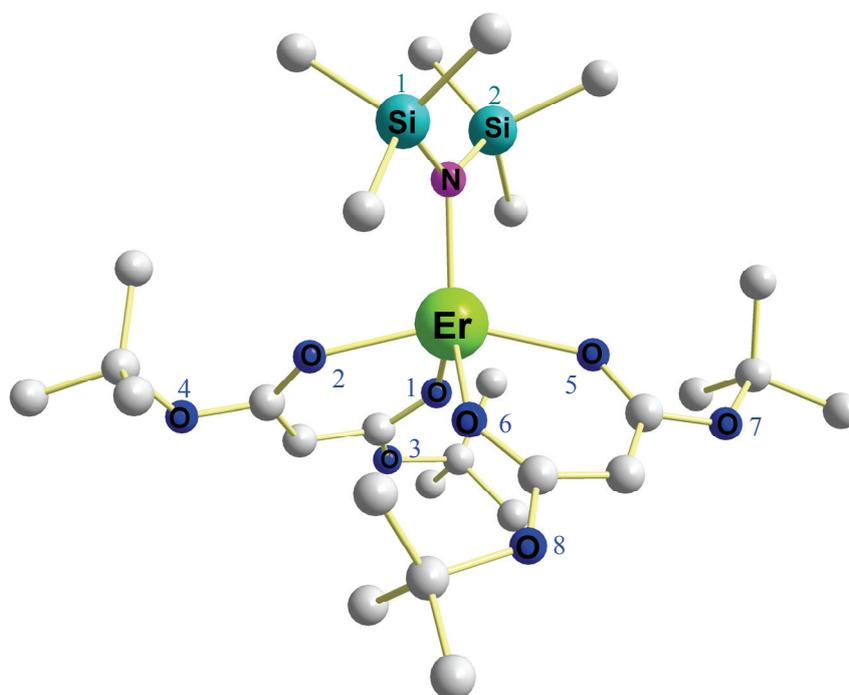


### 5.5.3 Synthese von $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$

Zur Synthese einer monomeren Erbiumverbindung wird nun eine andere Strategie verfolgt. Ein chelatisierend wirkender Ligand, in diesem Falle Malonsäure-di-*tert*-Butylester (Mal), soll eine für ein niedermolekulares Vorliegen der Verbindung ausreichende, koordinative (Elektronendonoreigenschaften) und sterische (abschirmende *tert*-Butoxygruppen) Absättigung des Zentralatoms gewährleisten. Hierzu wird die Ausgangsverbindung  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ , wie in Gl. 5.26 dargestellt, mit Malonsäure-di-*tert*-Butylester im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 versetzt.



Zum Austausch zweier Amidliganden des  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  gegen die chelatisierenden Liganden wird das in Toluol gelöste Erbiumamid zuerst auf ca. 55 °C erhitzt, bevor eine stark verdünnte Lösung des Malonsäure-di-*tert*-Butylesters unter ständigem Rühren langsam zugetropft wird. Nach zwölfstündigem Rühren bei 75 °C ist die Reaktion beendet. Durch Kristallisation in Toluol kann die heteroleptische Verbindung  $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$  in Form rosafarbener, rautenförmiger Kristalle isoliert werden, jedoch aufgrund vorzeitiger Zersetzung (110 °C bei  $10^{-3}$  mbar) nicht in die Gasphase überführt werden.

Abbildung 5.53: Molekülstruktur von  $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$ .

Durch röntgenographische Analyse eines Kristalls konnte die Molekülstruktur dieser Verbindung, die in Abbildung 5.53 illustriert ist, bestimmt werden.

Dabei wird deutlich, dass durch den Austausch zweier sterisch sehr anspruchsvoller Amidliganden gegen zwei Chelatliganden, in diesem Falle Di-*tert*-Butylmalonat, eine heteroleptische und monomere Erbiumverbindung erzeugt werden kann. Nachfolgend sind ausgewählte Strukturdaten tabellarisch zusammengefasst:

Tabelle 5.21: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von  $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$ .

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{ErNO}_8\text{Si}_2$	
<b>Molmasse</b>	758,28	
<b>Temperatur</b>	100(2) K	
<b>Wellenlänge (<math>\text{Mo}_{\text{K}\alpha}</math>)</b>	0,71073 Å	
<b>Kristallsystem</b>	Orthorhombisch	
<b>Raumgruppe</b>	P bca	
<b>Elementarzellparameter</b>	$a = 17,7144(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12,1535(4)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 34,9803(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Zellvolumen</b>	$7530,98(40)$ Å <sup>3</sup>	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	8	

<b>Dichte (berechnet)</b>	1,341 mg/m <sup>3</sup>
<b>Absorptionskoeffizient</b>	2,333
<b>F(000)</b>	3144
<b>Gemessener <math>\theta</math> -Bereich</b>	2,68 – 26,06
<b>Index -Bereiche</b>	-21<= $h$ <=21,-14<= $k$ <=15,-43<= $l$ <=43
<b>Gemessene Reflexe</b>	7410
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	0,047

Tabelle 5.22: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von ErN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Mal)<sub>2</sub>.

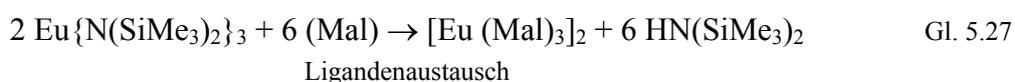
<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungswinkel [°]</b>
Er(1)-N(1)	2,210(4)	Si(2)-N-Si(1)	123,90 (23)
N(1)-Si(1)	1,709(4)	N-Er-O(5)	104,06(14)
N(1)-Si(2)	1,719(4)	N-Er-O(6)	122,96(13)
Er(1)-O(1)	2,212(4)	N-Er-O(1)	127,46(14)
Er(1)-O(2)	2,224(4)	N-Er-O(2)	101,70(14)
Er(1)-O(5)	2,190(3)	O(5)-Er-O(6)	77,99(13)
Er(1)-O(6)	2,225(4)	O(2)-Er-O(1)	78,02(13)
Si(1)-C(11)	1,881(9)	O(6)-Er-O(2)	87,04(13)
Si(1)-C(13)	1,870(7)	O(5)-Er-O(1)	87,27(13)
Si(1)-C(12)	1,866(6)	O(5)-Er-O(2)	154,21(13)
Si(2)-C(21)	1,864(9)	O(6)-Er-O(1)	109,55(13)
Si(2)-C(22)	1,880(7)	O(7)-C(1)-O(5)	120,23(43)
Si(2)-C(23)	1,885(6)	O(6)-C(3)-O(8)	120,13(44)
C(1)-O(7)	1,374(6)	O(2)-C(6)-O(4)	121,90(47)
C(1)-O(5)	1,268(6)	O(3)-C(4)-O(1)	121,39(46)
C(3)-O(6)	1,277(6)		
C(3)-O(8)	1,339(6)		
C(4)-O(1)	1,262(6)		
C(4)-O(3)	1,347(6)		
C(6)-O(2)	1,256(6)		
C(6)-O(4)	1,337(6)		

Die in Abbildung 5.53 dargestellte Verbindung ErN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Mal)<sub>2</sub> liegt in monomerer Form vor und kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe P bca). Das zentrale Erbiumatom ist in erster Koordinationssphäre pyramidal von einem Stickstoffatom der Hexamethyldisilazylgruppe und jeweils zwei Sauerstoffatomen der beiden Malonatliganden umgeben, so dass sich eine Koordinationszahl von 5 ergibt. Die Er-N-Bindungslänge beträgt 2,210(4) Å und ist der in reinem Er{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> beschriebenen (2,220 Å) ähnlich.<sup>[273]</sup> Die Abstände zu den direkt gebundenen Sauerstoffatomen liegen bei Werten von 2,212(4) Å (Er(1)-O(1)), 2,224(4) Å (Er(1)-O(2)), 2,190(3) Å (Er(1)-O(5)) sowie 2,225 Å für Er(1)-O(6).

Innerhalb des Amidliganden beträgt der Abstand zwischen Stickstoff und Silizium 1,709(4) Å (N(1)-Si(1)) bzw. 1,719(4) Å (N(1)-Si(2)), die mittlere Bindungslänge zu der Kohlenstoffperipherie (Si-C) liegt bei 1,874 Å. Bei näherer Betrachtung der Bindungswinkel wird deutlich, dass die „Scherenwinkel“ der Chelatliganden mit Werten von 77,99(13)° (O(5)-Er-O(6)) und 78,02(13)° (O(2)-Er-O(1)) wesentlich kleiner sind als diejenigen zwischen Sauerstoffatomen benachbarter Liganden (O(6)-Er-O(2): 87,04(13)° und O(5)-Er-O(1): 87,27(13)°). Die Winkel N-Er-O, die alle größer als 90° sind (Einfluss des sterisch anspruchsvollen Hexamethyldisilazylliganden), unterscheiden sich ebenfalls voneinander. Während die Werte für N-Er-O(5) und N-Er-O(2) bei 104,06(14)° bzw. 101,70(14)° liegen sind die entsprechenden für die beiden anderen Sauerstoffatome dieser Liganden mit 122,96(13)° (N-Er-O(6)) und 127,46(14)° (N-Er-O(1)) größer. Diese Tatsache könnte auf die Ausrichtung der Malonsäuregruppen zurückzuführen sein, die dazu tendieren, den vorhandenen Raumbedarf optimal auszunutzen. Alle Winkel zwischen den direkt am Erbium gebundenen Sauerstoffatomen und denen der *tert*-Butoxyestergruppen der Malonatliganden (O(7)-C(1)-O(5), O(6)-C(3)-O(8), O(2)-C(6)-O(4) und O(3)-C(4)O(1)) liegen im Bereich von 120,91° (gemittelte Werte).

#### 5.5.4 Synthese von [Eu(Mal)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Im Gegensatz zur in Kapitel 5.5.3 beschriebenen Reaktion konnte bisher trotz analoger Reaktionsbedingungen und Variation des stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte keine heteroleptische Europiumverbindung isoliert werden. Die homoleptische Spezies hingegen entsteht durch vollständige Substitution aller drei Amidliganden in Eu{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> durch drei Malonatliganden. Zwei Europiumatome sind hierbei durch zwei μ<sub>2</sub>-verbrückend wirkende Sauerstoffatome miteinander verbunden und bilden somit ein Dimer, was auf die Abwesenheit des sehr sperrigen Hexamethyldisilazylliganden zurückzuführen ist. Die Herstellung dieser Verbindung erfolgt ausgehend von Eu{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub> durch einen vollständigen Austausch der N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen gegen drei chelatisierend wirkende Malonatliganden (Gl. 5.27).



Hierbei ist anzumerken, dass es sich bei der Synthese des Hexametyldisilazylamids im Falle des Europiums als vorteilhaft erwiesen hat, die Reaktionstemperatur nicht höher als max. 75 °C zu wählen und die Reaktionsdauer auf 48 h zu beschränken. Im zweiten Reaktionsschritt wird das Europiumamid vollständig in Toluol gelöst und auf 55 °C erwärmt, bevor die Lösung von drei Äquivalenten Malonsäure-di-*tert*-Butylester in Toluol unter ständigem Rühren zugetropft wird. Nach zwölfstündigem Rühren bei 70 °C wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösemittelvolumen stark eingengt. Durch Kristallisation kann die Verbindung  $[\text{Eu}(\text{Mal}_3)]_2$  in Form quadratischer roter Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse eines solchen Kristalls gibt Aufschluss über die Molekülstruktur dieser Verbindung (Abbildung 5.54). Zur besseren Veranschaulichung der ersten Koordinationssphäre der beiden Europiumatome sind Bindungen, die direkt vom Zentralatom ausgehen, innerhalb der Abbildung gelb markiert. Die Sauerstoffatome des Malonatliganden, die chelatisierend an den Europiumatomen angreifen, sind in einem dunkleren Blau, diejenigen der *tert*-Butylestergruppierungen in einem helleren Blau wiedergegeben.

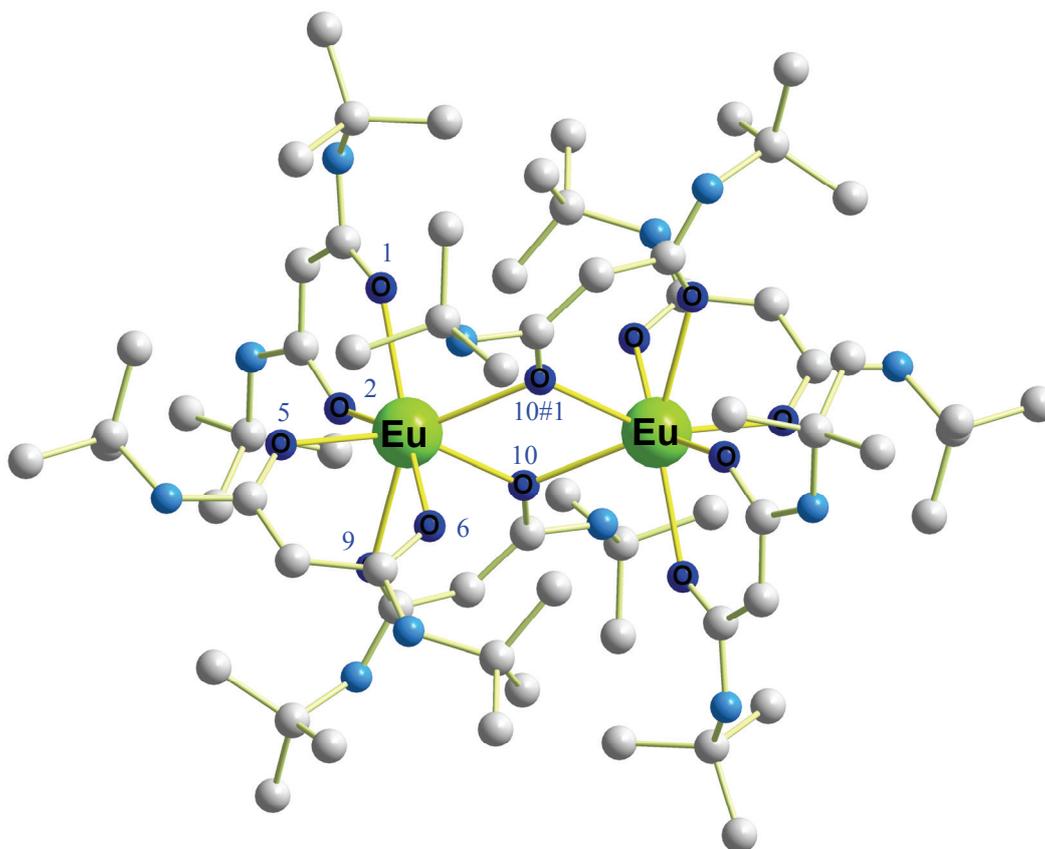


Abbildung 5.54: Molekülstruktur von  $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$ .

Tabelle 5.23: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von [Eu(Mal)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

<b>Summenformel</b>	Eu <sub>2</sub> O <sub>24</sub> C <sub>80</sub> H <sub>130</sub>	
<b>Molmasse</b>	1779,76	
<b>Temperatur</b>	103(2) K	
<b>Wellenlänge (Mo<sub>Kα</sub>)</b>	0,71073 Å	
<b>Kristallsystem</b>	Triklin	
<b>Raumgruppe</b>	P-1	
<b>Elementarzellparameter</b>	a = 12,6713(11) Å	α = 95,794(4)°
	b = 14,1006(11) Å	β = 110,946(4)°
	c = 14,8188(12) Å	γ = 110,714(4)°
<b>Zellvolumen</b>	2230,9(3)Å <sup>3</sup>	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	1	
<b>Dichte (berechnet)</b>	1,325 mg/m <sup>3</sup>	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	1,460 mm <sup>-1</sup>	
<b>F(000)</b>	928	
<b>Kristallgröße</b>	0,55 x 0,3 x 0,2 mm <sup>3</sup>	
<b>Gemessener θ -Bereich</b>	1,53 – 26,37	
<b>Index -Bereiche</b>	-15<=h<=15, -17<=k<=17, -17<=l<=18	
<b>Gemessene Reflexe</b>	43295	
<b>Unabhängige Reflexe</b>	8937 [R(int) = 0.0457]	
<b>Strukturverfeinerung</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	8937 / 0 / 497	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1,117	
<b>Endgültige R – Werte [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0,0368, wR2 = 0,0861	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0,0501, wR2 = 0,0973	

Tabelle 5.24: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von [Eu(Mal)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungswinkel [°]</b>
Eu(1)-O(5)	2,288(3)	O(5)-Eu(1)-O(6)	74,56(9)
Eu(1)-O(6)	2,347(3)	O(5)-Eu(1)-O(2)	90,64(10)
Eu(1)-O(2)	2,355(3)	O(6)-Eu(1)-O(2)	146,52(9)
Eu(1)-O(1)	2,368(3)	O(5)-Eu(1)-O(1)	87,30(9)
Eu(1)-O(10)	2,397(3)	O(6)-Eu(1)-O(1)	134,18(9)
Eu(1)-O(9)	2,405(3)	O(2)-Eu(1)-O(1)	73,01(9)
Eu(1)-O(10)#1	2,426(3)	O(5)-Eu(1)-O(10)	153,73(9)
O(3)-C(1)	1,357(5)	O(6)-Eu(1)-O(10)	92,70(9)
O(3)-C(4)	1,467(5)	O(2)-Eu(1)-O(10)	87,77(9)
O(4)-C(3)	1,347(5)	O(1)-Eu(1)-O(10)	117,10(9)
O(4)-C(8)	1,472(5)	O(5)-Eu(1)-O(9)	82,98(9)
O(7)-C(12)	1,351(5)	O(6)-Eu(1)-O(9)	74,21(9)

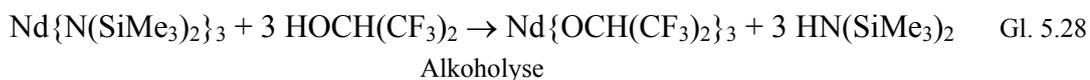
Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
O(7)-C(16)	1,465(6)	O(2)-Eu(1)-O(9)	74,29(9)
O(8)-C(14)	1,355(5)	O(1)-Eu(1)-O(9)	145,70(9)
O(11)-C(24)	1,345(4)	O(10)-Eu(1)-O(9)	71,34(9)
O(11)-C(27)	1,482(5)	O(5)-Eu(1)-O(10)#1	130,51(9)
O(12)-C(26)	1,361(4)	O(6)-Eu(1)-O(10)#1	80,81(9)
O(12)-C(31)	1,494(4)	O(2)-Eu(1)-O(10)#1	129,29(9)
		O(1)-Eu(1)-O(10)#1	80,04(9)
		O(10)-Eu(1)-O(10)#1	67,47(10)
		O(9)-Eu(1)-O(10)#1	130,13(9)
		Eu(1)-O(10)-Eu(1)#1	112,53(10)

Durch den Austausch aller Amidliganden gegen Malonatgruppen erhält man das in Abbildung 5.54 dargestellte, dimer vorliegende Molekül  $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$ , welches im triklinen Kristallsystem (Raumgruppe P-1) kristallisiert. Hierbei ist jedes der beiden Europiumatome in erster Koordinationssphäre von jeweils zwei endständigen, chelatisierenden Malonatliganden umgeben. Zusätzlich fungiert pro Formeleinheit ein dritter Malonatligand mit einem Sauerstoffatom als  $\mu_2$ -Brückenglied zum zweiten Europiumatom. Insgesamt ergibt sich somit für jedes Zentralatom eine siebenfache Koordination. Der von beiden Europiumatomen und den  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatomen gebildete Vierring ist aufgrund einer Winkelsumme von exakt  $360^\circ$  ( $67,47(10)^\circ$ : O(10)-Eu(1)-O(10)#1 und  $112,56(10)^\circ$ : Eu(1)-O(10)-Eu(1)#1) ideal planar. Die Bindungslängen zwischen Zentralatom und den Sauerstoffatomen der Liganden liegen bei Werten von  $2,288(3) \text{ \AA}$  für Eu(1)-O(5) bis  $2,426(3) \text{ \AA}$  für Eu(1)-O(10)#1. Die höheren Bindungslängen der verbrückenden Sauerstoffatome sind auf den Einfluss zweier positiv geladener Zentren zurückzuführen, die die Bindung schwächen. Auch hier sind die „Scherenwinkel“ der Malonatliganden mit  $74,56(9)^\circ$  (O(5)-Eu(1)-O(6)),  $73,01(9)^\circ$  (O(2)-Eu(1)-O(1)) sowie  $71,34(9)^\circ$  (O(10)-Eu(1)-O(9)) im Allgemeinen kleiner als diejenigen zwischen zwei verschiedenen Liganden. Werte hierfür liegen in einem breiten Bereich zwischen  $74,21(9)^\circ$  (O(6)-Eu(1)-O(9)) und  $153,73(9)^\circ$  für O(5)-Eu(1)-O(10).

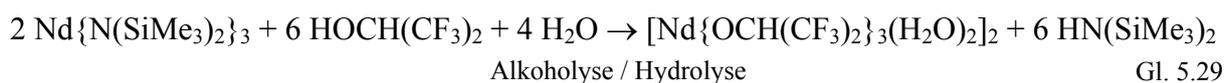
### 5.5.5 Synthese von $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$

Der vollständige Austausch aller Hexamethyldisilazylliganden der Ausgangsverbindung  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  (siehe hierzu Gleichung 5.22 in Kapitel 5.51) mittels 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol erfolgt durch Umsetzung des Neodymamids mit drei Äquivalenten des Alkohols. Hierzu wird eine entsprechende Alkohol/Toluolmischung unter Rühren zur Lösung des

$\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  in Toluol getropft, wobei gemäß Gl. 5.28 alle Amidgruppen von den sauerstoffhaltigen Liganden ersetzt werden und nach 24-stündiger Reaktionszeit bei einer Temperatur von 80 °C eine Alkoxidverbindung der Form  $\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3$  entstehen sollte.



Nachdem das abgekühlte Reaktionsgemisch auf ca.  $\frac{1}{4}$  seines Lösemittelvolumens reduziert wurde, war es möglich, durch Kristallisation die Verbindung  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  zu isolieren. Weil jeweils zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden pro Zentralatom dieses dimeren Moleküls vorliegen, wurde die Synthese unter Verwendung des nochmals absolutierten Fluoralkohols erneut durchgeführt. Bei exakt gleicher Vorgehensweise und identischen Reaktionsparametern war es jedoch nicht möglich, Kristalle zu erhalten, so dass schließlich in einem weiteren Schritt, wie in Gleichung 5.29 dargestellt, entsprechend der zuvor leicht zu kristallisierenden Verbindung zwei Äquivalente Wasser zugegeben wurden.



Nach wenigen Tagen konnten erneut für eine Einkristallanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden und bezüglich der Molekülstruktur, die in Abbildung 5.55 zu sehen ist, analysiert werden.

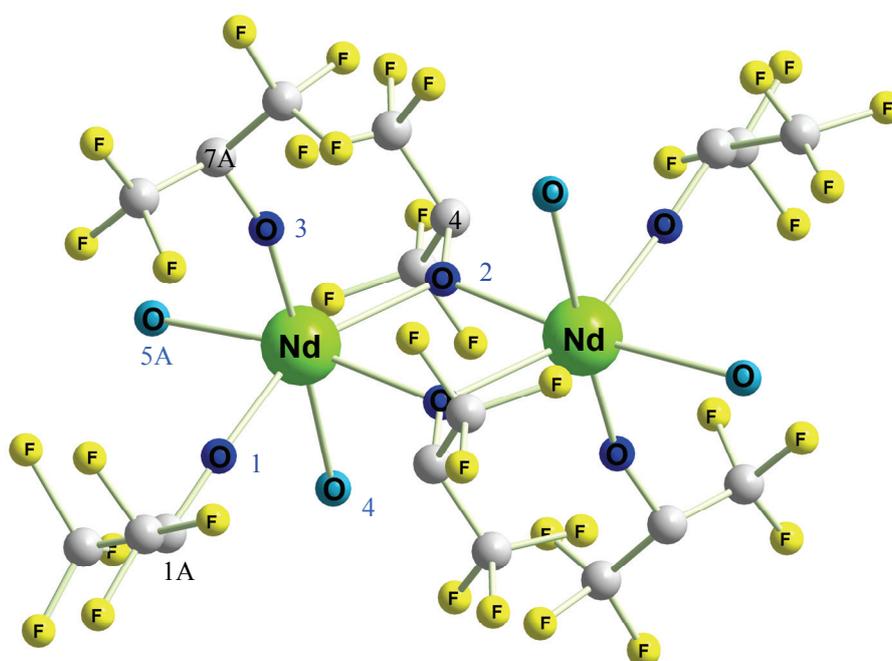


Abbildung 5.55: Molekülstruktur von  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .

Tabelle 5.25: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_{36}\text{Nd}_2\text{O}_{10}$	
<b>Molmasse</b>	1362,77	
<b>Temperatur</b>	293(2) K	
<b>Wellenlänge (<math>\text{Mo}_{\text{K}\alpha}</math>)</b>	0,71073 Å	
<b>Kristallsystem</b>	Orthorhombic	
<b>Raumgruppe</b>	Pbca	
<b>Elementarzellparameter</b>	$a = 10,967(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11,977(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12,610(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
<b>Zellvolumen</b>	$4116,3(514)$ Å <sup>3</sup>	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	4	
<b>Dichte (berechnet)</b>	$2,199$ mg/m <sup>3</sup>	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	$2,701$ mm <sup>-1</sup>	
<b>F(000)</b>	25842	
<b>Kristallgröße</b>	$0,22 \times 0,3 \times 0,35$ mm <sup>3</sup>	
<b>Gemessener <math>\theta</math> -Bereich</b>	$2,60^\circ$ - $28,04^\circ$ .	
<b>Index -Bereiche</b>	$-16 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 21, -25 \leq l \leq 26$	
<b>Gemessene Reflexe</b>	36349	
<b>Unabhängige Reflexe</b>	4263 [R(int) = 0.0720]	
<b>Strukturverfeinerung</b>	Full-matrix least-squares on $F^2$	
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	4916 / 0 / 406	
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1,085	
<b>Endgültige R – Werte [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	R1 = 0,0339, wR2 = 0,0933	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0,0444, wR2 = 0,0983	
<b>Restelektronendichte</b>	$1,977; -1,372$ Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 5.26: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .

<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungswinkel [°]</b>
Nd(1)-O(3)	2,167(3)	O(3)-Nd(1)-O(1)	98,47(12)
Nd(1)-O(1)	2,207(3)	O(3)-Nd(1)-O(2)#1	99,60(11)
Nd(1)-O(2)#1	2,406(2)	O(1)-Nd(1)-O(2)#1	88,55(9)
Nd(1)-O(2)	2,450(2)	O(3)-Nd(1)-O(2)	98,40(10)
Nd(1)-O(5A)	2,608(12)	O(1)-Nd(1)-O(2)	154,67(9)
Nd(1)-O(4)	2,678(3)	O(2)#1-Nd(1)-O(2)	70,08(8)
O(1)-C(1A)	1,375(8)	O(3)-Nd(1)-O(5A)	92,8(5)
O(2)-C(4)	1,397(4)	O(1)-Nd(1)-O(5A)	87,4(2)
O(3)-C(7A)	1,370(6)	O(2)#1-Nd(1)-O(5A)	167,4(5)
C(1A)-C(2)	1,481(11)	O(2)-Nd(1)-O(5A)	110,5(2)

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungswinkel [°]
C(1A)-C(3A)	1,511(15)	O(3)-Nd(1)-O(4)	176,28(14)
C(4)-C(5)	1,522(6)	O(1)-Nd(1)-O(4)	81,33(12)
C(4)-C(6)	1,532(6)	O(2)#1-Nd(1)-O(4)	84,11(12)
C(7A)-C(9A)	1,488(13)	O(2)-Nd(1)-O(4)	83,03(12)
C(7A)-C(8A)	1,490(14)	O(5A)-Nd(1)-O(4)	83,5(5)
		C(1A)-O(1)-Nd(1)	166,7(4)
		C(4)-O(2)-Nd(1)#1	120,4(2)
		C(4)-O(2)-Nd(1)	129,7(2)
		Nd(1)#1-O(2)-Nd(1)	109,92(8)
		C(7A)-O(3)-Nd(1)	160,5(4)
		C(2)-C(1A)-C(3A)	116,35(10)
		C(5)-C(4)-C(6)	111,9(3)
		C(9A)-C(7A)-C(8A)	110,09(9)

Die durch vollständigen Ligandenaustausch erhaltene und in Abbildung 5.55 zu sehende Verbindung  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  ist dimer und kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem (Raumgruppe P bca). Jedes der beiden zentralen Neodymatome besitzt in seiner Ligandensphäre jeweils zwei endständige Hexafluoroalkoxylianden mit Bindungsabständen von 2,167(3) Å (Nd(1)-O(3)) und 2,207(3) Å (Nd(1)-O(1)) sowie zwei endständige H<sub>2</sub>O-Gruppen, die Bindungslängen von 2,608(12) Å (Nd(1)-O(5A)) bzw. 2,678(3) Å (Nd(1)-O(4)) aufweisen. Die Verbrückung beider Neodymatome erfolgt durch einen zusätzlichen  $\mu_2$ -Hexafluoroisopropanolatliganden an jedem Zentralatom, das somit insgesamt eine sechsfache Koordination und dementsprechend eine verzerrt oktaedrische Ligandenumgebung aufweist. Dabei wird, wie in Abbildung 5.56 zu sehen, die Oktaedergrundfläche durch die „Eckpunkte“ O(5A), O(1), O(2) und O(2)#1 definiert, und O(3) sowie O(4) stellen die Oktaederspitzen dar. Bindungsabstände zu den Sauerstoffatomen der  $\mu_2$ -Brückenglieder betragen 2,406(2) Å für Nd(1)-O(2)#1 und 2,450(2) Å für Nd(1)-O(2). Der mittels dieser Sauerstoffatome und der Neodymatome gebildete zentrale Vierring weist insgesamt die Winkelsumme von genau 360 ° auf (109,92(8) ° bei Nd(1)#1-O(2)-Nd(1) sowie 70,08(8) ° bei O(2)#1-Nd(1)-O(2)) und ist daher planar. Bei Betrachtung der restlichen Bindungswinkel fällt auf, dass entsprechend der verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie der O(3)-Nd(1)-O(4)-Winkel 176,28(14) ° beträgt, wogegen sich die anderen von O(3) ausgehenden Winkel bei Werten zwischen 92,8(5) ° für O(3)-Nd(1)-O(5A) und maximal 99,60(11) ° für O(3)-Nd(1)-O(2)#1 befinden. Im Vergleich hierzu sind die entsprechenden Bindungswinkel O(1)-Nd(1)-O(4), O(2)-Nd(1)-O(4), O(5A)-Nd(1)-O(4) und O(2)#1-Nd(1)-O(4) mit Werten von 81,33(12) °, 83,03(12) °, 83,5(5) ° bzw. 84,11(12) °

wesentlich kleiner (gestaucht), was durch den, wie vorab beschrieben, im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}$  erhöhten sterischen Anspruch der Hexafluoroalkoholatgruppierung des gegenüberliegenden Liganden begründet werden kann.

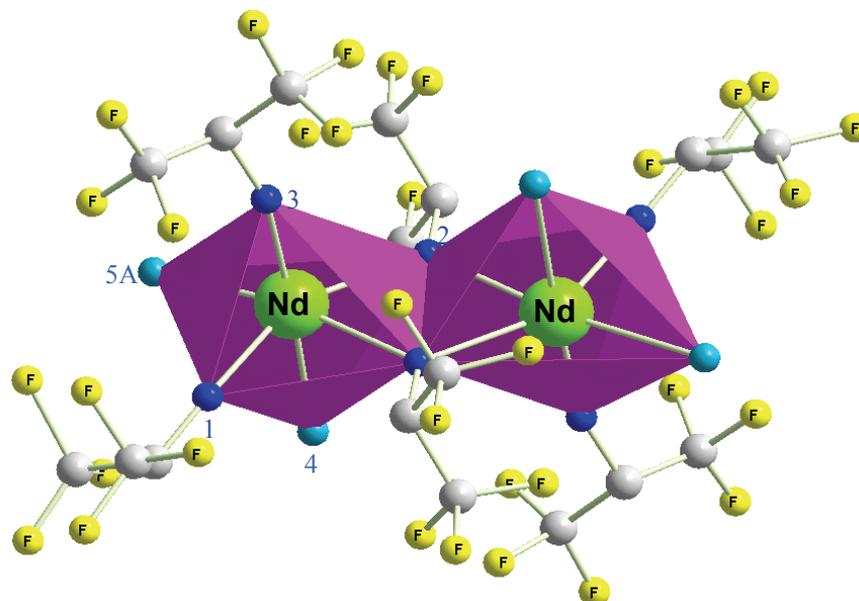


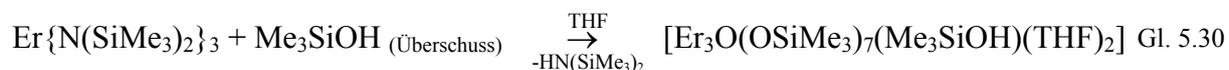
Abbildung 5.56: Verzerrt oktaedrische Ligandensphäre der Nd Atome in  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .

Die beiden  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind cis-ständig, was wiederum durch eine Verringerung der auftretenden Spannungen erklärt werden kann. Somit wird die Grundfläche des Oktaeders von den Hexafluoroisopropanolatliganden aufgespannt, was mit einer geringeren Raumbeanspruchung einhergeht. Die Bindungslängen der Kohlenstoffatome innerhalb dieser Liganden betragen  $1,540 \text{ \AA}$  (gemittelte Werte), wobei die Winkel mit  $112,78^\circ$  (gemittelte Werte) sehr groß sind.

### 5.5.6 Synthese von $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{HOSiMe}_3)(\text{THF})_2$

Beim Versuch der Herstellung einer homoleptischen Erbium-trimethylsiloxy-Verbindung der allgemeinen Form  $[\text{Er}(\text{OSiMe}_3)_3]_x$  durch die Reaktion der Ausgangssubstanz Erbium-tris-hexamethyltrisilylamid mit einem Überschuss an Trimethylsilanol wurde deutlich, dass oftmals, bedingt durch die stark ausgeprägte Oxophilie der Lanthanoidatome in Kombination mit dem Bestreben nach koordinativer Absättigung, clusterartige Reaktionsprodukte entstehen können. Zur Synthese wird  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  gemäß Gleichung 5.30 in Toluol gelöst und unter leichter Kühlung bei ständigem Rühren mit einem Überschuss an  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  in Toluol vermischt. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösemittel

vollständig entfernt und der rosa gefärbte Rückstand erneut in einem Toluol/THF-Gemisch unter Wärmezufuhr (mögliche Erklärung für die Bildung einer Oxoverbindung) aufgenommen, wobei schon nach wenigen Tagen plättchenförmige Kristalle erhalten werden konnten.



Die Röntgenstrukturanalyse eines solchen Kristalls gibt Aufschluss über die Molekülstruktur der entstandenen Verbindung und belegt, dass der hier gewählte Ligandenaustausch nicht immer zielgerichtet zur geplanten Endverbindung führt. Die vorab beschriebene Reaktion liefert nicht etwa reines Erbiumsilanolat  $[\text{Er}(\text{OSiMe}_3)_3]_x$ , sondern resultiert in der Bildung eines Clusters, in dem eine  $\mu_3$ -Oxobrücke drei Er-Atome miteinander verbindet. Die Absättigung der Koordinationssphäre erfolgt, wie nachfolgend anhand Abbildung 5.57 zu sehen, zusätzlich durch zwei koordinierte THF-Liganden. Eine solche Stabilisierung durch Lösemittelmoleküle ist laut Literatur bei Lanthanoidsiloxiden der allgemeinen Form  $[\text{Ln}(\text{OSiR}_3)_x]$  ( $x = 2-4$ ) sogar bei sterisch anspruchsvollen Siloxyliganden nicht ungewöhnlich.<sup>[295]-[302]</sup>

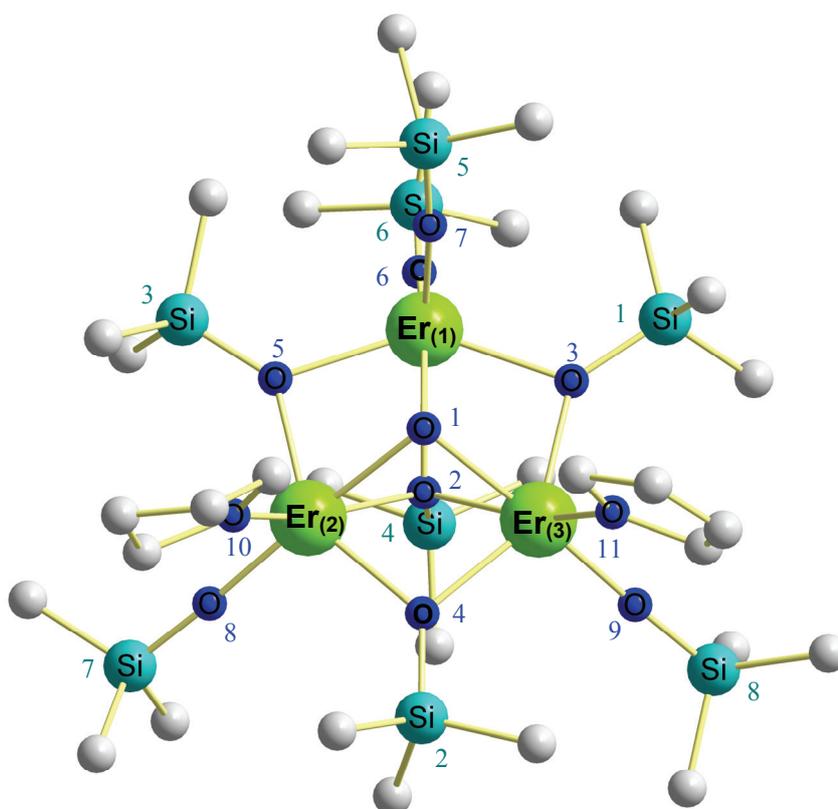


Abbildung 5.57: Molekülstruktur von  $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{Me}_3\text{SiOH})(\text{THF})_2$ .

Die in Abbildung 5.57 dargestellte Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem (Raumgruppe P2(1)/c) und besitzt einen mit den homoleptischen Alkoxidverbindungen  $\text{La}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2$  und  $\text{Y}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2$  vergleichbares Grundgerüst.<sup>[278][279]</sup> In den nachfolgenden Tabellen sind die wichtigsten Strukturdaten, Bindungslängen sowie Bindungswinkel aufgeführt:

Tabelle 5.27: Ausgewählte Kristall- und Strukturdaten von  $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{Me}_3\text{SiOH})(\text{THF})_2$ .

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{32}\text{H}_{89}\text{Er}_3\text{O}_{11}\text{Si}_8$	
<b>Molmasse</b>	1376,71	
<b>Temperatur</b>	293(2) K	
<b>Wellenlänge (Mo<sub>Kα</sub>)</b>	0,71073 Å	
<b>Kristallsystem</b>	Monoclinic	
<b>Raumgruppe</b>	P2(1)/c	
<b>Elementarzellparameter</b>	a = 22,320(4) Å	α = 90°
	b = 14,861(3) Å	β = 93,10(3)°
	c = 20,440(4) Å	γ = 90°
<b>Zellvolumen</b>	4	
<b>Formeleinheit pro Zelle</b>	6770(2) Å <sup>3</sup>	
<b>Dichte (berechnet)</b>	1,388 mg/m <sup>3</sup>	
<b>Absorptionskoeffizient</b>	3,864 mm <sup>-1</sup>	
<b>F(000)</b>	2820	
<b>Kristallgröße</b>	0,45 x 0,35 x 0,28 mm <sup>3</sup>	
<b>Gemessener θ -Bereich</b>	1,90 to 23,96°	
<b>Index -Bereiche</b>	-25<=h<=25, -16<=k<=16, -23<=l<=23	
<b>Gemessene Reflexe</b>	41700	
<b>Unabhängige Reflexe</b>	9920 [R(int) = 0,1405]	
<b>Strukturverfeinerung</b>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	9920 / 0 / 535	
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1,024	
<b>Endgültige R – Werte [I &gt; 2σ(I)]</b>	R1 = 0,0433, wR2 = 0,1250	
<b>R-Werte (alle Daten)</b>	R1 = 0,0586, wR2 = 0,1309	
<b>Restelektronendichte</b>	2,057;-1,369 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 5.28: Ausgewählte Bindungslängen von  $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{Me}_3\text{SiOH})(\text{THF})_2$ .

<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>	<b>Bindung</b>	<b>Bindungslänge [Å]</b>
Er(1)-O(7)	2,096(6)	Er(3)-O(3)	2,230(5)
Er(1)-O(6)	2,103(6)	Er(3)-O(4)	2,274(6)

Bindung	Bindungslänge [Å]	Bindung	Bindungslänge [Å]
Er(1)-O(3)	2,296(5)	Er(3)-O(2)	2,336(5)
Er(1)-O(5)	2,309(6)	Er(3)-O(1)	2,344(5)
Er(1)-O(1)	2,456(5)	Er(3)-O(11)	2,358(6)
Er(1)-O(2)	2,474(5)	Si(1)-O(3)	1,651(6)
Er(2)-O(8)	2,084(7)	Si(4)-O(2)	1,668(5)
Er(2)-O(5)	2,243(5)	Si(3)-O(5)	1,637(6)
Er(2)-O(4)	2,271(6)	Si(2)-O(4)	1,639(6)
Er(2)-O(2)	2,331(5)	Si(5)-O(7)	1,571(7)
Er(2)-O(1)	2,350(6)	Si(8)-O(9)	1,621(7)
Er(2)-O(10)	2,355(6)	Si(7)-O(8)	1,619(7)
Er(3)-O(9)	2,069(6)	Si(6)-O(6)	1,611(6)

Tabelle 5.29: Ausgewählte Bindungswinkel von  $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{Me}_3\text{SiOH})(\text{THF})_2$ .

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Bindungswinkel [°]
O(7)-Er(1)-O(6)	108,6(3)	O(9)-Er(3)-O(2)	108,8(2)
O(7)-Er(1)-O(3)	97,3(2)	O(3)-Er(3)-O(2)	76,78(19)
O(6)-Er(1)-O(3)	106,3(2)	O(4)-Er(3)-O(2)	75,0(2)
O(7)-Er(1)-O(5)	101,3(2)	O(9)-Er(3)-O(1)	176,8(2)
O(6)-Er(1)-O(5)	101,1(2)	O(3)-Er(3)-O(1)	76,30(18)
O(3)-Er(1)-O(5)	139,72(19)	O(4)-Er(3)-O(1)	73,6(2)
O(7)-Er(1)-O(1)	84,2(2)	O(2)-Er(3)-O(1)	70,31(17)
O(6)-Er(1)-O(1)	167,0(2)	O(9)-Er(3)-O(11)	94,0(3)
O(3)-Er(1)-O(1)	72,91(18)	O(3)-Er(3)-O(11)	99,1(2)
O(5)-Er(1)-O(1)	73,82(19)	O(4)-Er(3)-O(11)	98,2(2)
O(7)-Er(1)-O(2)	150,4(2)	O(2)-Er(3)-O(11)	157,1(2)
O(6)-Er(1)-O(2)	101,0(2)	O(1)-Er(3)-O(11)	86,8(2)
O(3)-Er(1)-O(2)	72,86(18)	Er(3)-O(1)-Er(2)	91,56(18)
O(5)-Er(1)-O(2)	73,37(18)	Er(3)-O(1)-Er(1)	90,98(17)
O(1)-Er(1)-O(2)	66,25(17)	Er(2)-O(1)-Er(1)	90,51(18)
O(8)-Er(2)-O(5)	106,6(3)	Er(3)-O(2)-Er(2)	92,25(18)
O(8)-Er(2)-O(4)	102,9(3)	Er(3)-O(2)-Er(1)	90,74(18)
O(5)-Er(2)-O(4)	145,0(2)	Er(2)-O(2)-Er(1)	90,51(16)
O(8)-Er(2)-O(2)	110,0(2)	Er(3)-O(3)-Er(1)	98,3(2)
O(5)-Er(2)-O(2)	77,39(18)	Er(2)-O(4)-Er(3)	95,5(2)
O(4)-Er(2)-O(2)	75,19(19)	Er(2)-O(5)-Er(1)	97,18(19)
O(8)-Er(2)-O(1)	176,2(2)	Si(8)-O(9)-Er(3)	177,8(5)
O(5)-Er(2)-O(1)	77,13(19)	Si(7)-O(8)-Er(2)	177,2(5)
O(4)-Er(2)-O(1)	73,5(2)	Si(5)-O(7)-Er(1)	174,5(5)
O(2)-Er(2)-O(1)	70,27(18)	Si(6)-O(6)-Er(1)	166,1(4)
O(8)-Er(2)-O(10)	91,8(3)	Si(3)-O(5)-Er(1)	126,5(3)
O(5)-Er(2)-O(10)	100,7(2)	Si(3)-O(5)-Er(2)	136,2(3)

Bindung	Bindungswinkel [°]	Bindung	Bindungswinkel [°]
O(7)-Er(1)-O(6)	108,6(3)	O(9)-Er(3)-O(2)	108,8(2)
O(7)-Er(1)-O(3)	97,3(2)	O(3)-Er(3)-O(2)	76,78(19)
O(6)-Er(1)-O(3)	106,3(2)	O(4)-Er(3)-O(2)	75,0(2)
O(7)-Er(1)-O(5)	101,3(2)	O(9)-Er(3)-O(1)	176,8(2)
O(6)-Er(1)-O(5)	101,1(2)	O(3)-Er(3)-O(1)	76,30(18)
O(3)-Er(1)-O(5)	139,72(19)	O(4)-Er(3)-O(1)	73,6(2)
O(7)-Er(1)-O(1)	84,2(2)	O(2)-Er(3)-O(1)	70,31(17)
O(6)-Er(1)-O(1)	167,0(2)	O(9)-Er(3)-O(11)	94,0(3)
O(3)-Er(1)-O(1)	72,91(18)	O(3)-Er(3)-O(11)	99,1(2)
O(5)-Er(1)-O(1)	73,82(19)	O(4)-Er(3)-O(11)	98,2(2)
O(7)-Er(1)-O(2)	150,4(2)	O(2)-Er(3)-O(11)	157,1(2)
O(6)-Er(1)-O(2)	101,0(2)	O(1)-Er(3)-O(11)	86,8(2)
O(3)-Er(1)-O(2)	72,86(18)	Er(3)-O(1)-Er(2)	91,56(18)
O(5)-Er(1)-O(2)	73,37(18)	Er(3)-O(1)-Er(1)	90,98(17)
O(1)-Er(1)-O(2)	66,25(17)	Er(2)-O(1)-Er(1)	90,51(18)
O(8)-Er(2)-O(5)	106,6(3)	Er(3)-O(2)-Er(2)	92,25(18)
O(8)-Er(2)-O(4)	102,9(3)	Er(3)-O(2)-Er(1)	90,74(18)
O(5)-Er(2)-O(4)	145,0(2)	Er(2)-O(2)-Er(1)	90,51(16)
O(8)-Er(2)-O(2)	110,0(2)	Er(3)-O(3)-Er(1)	98,3(2)
O(5)-Er(2)-O(2)	77,39(18)	Er(2)-O(4)-Er(3)	95,5(2)
O(4)-Er(2)-O(2)	75,19(19)	Er(2)-O(5)-Er(1)	97,18(19)
O(8)-Er(2)-O(1)	176,2(2)	Si(8)-O(9)-Er(3)	177,8(5)
O(5)-Er(2)-O(1)	77,13(19)	Si(7)-O(8)-Er(2)	177,2(5)
O(4)-Er(2)-O(1)	73,5(2)	Si(5)-O(7)-Er(1)	174,5(5)
O(2)-Er(2)-O(1)	70,27(18)	Si(6)-O(6)-Er(1)	166,1(4)
O(8)-Er(2)-O(10)	91,8(3)	Si(3)-O(5)-Er(1)	126,5(3)
O(5)-Er(2)-O(10)	100,7(2)	Si(3)-O(5)-Er(2)	136,2(3)
O(4)-Er(2)-O(10)	96,7(2)	Si(2)-O(4)-Er(3)	132,0(4)
O(2)-Er(2)-O(10)	157,9(2)	Si(2)-O(4)-Er(2)	132,3(4)
O(1)-Er(2)-O(10)	87,8(2)	Si(1)-O(3)-Er(1)	125,4(3)
O(9)-Er(3)-O(3)	106,5(2)	Si(1)-O(3)-Er(3)	135,3(3)
O(9)-Er(3)-O(4)	103,3(2)	Si(4)-O(2)-Er(3)	124,5(3)
O(3)-Er(3)-O(4)	144,11(19)	Si(4)-O(2)-Er(2)	129,1(3)

Er<sub>3</sub>O(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(Me<sub>3</sub>SiOH)(THF)<sub>2</sub> besteht aus einer trinuklearen Struktureinheit, wobei drei in einer Ebene befindliche Erbiumatome das Grundgerüst darstellen. Alle Er-Atome sind untereinander durch verbrückend wirkende  $\mu_2$ -Sauerstoffatome der Trimethylsilyloxygruppierungen verbunden, wobei Er-O-Bindungslängen von 2,230 (5) Å für Er(3)-O(3) bis zu 2,309(6) Å bei Er(1)-O(5) beobachtet werden. Die entsprechenden Bindungswinkel liegen bei Werten von 139,72(19) ° (O(3)-Er(1)-O(5)), 144,11(19) ° (O(3)-

Er(3)-O(4)) und  $145,0(2)^\circ$  (O(5)-Er(2)-O(4) bzw.  $98,3(2)^\circ$  (Er(3)-O(3)-Er(1)),  $95,5(2)^\circ$  (Er(2)-O(4)-Er(3)) und  $97,18(19)^\circ$  (Er(2)-O(5)-Er(1)). Zusätzlich befindet sich unter der durch die drei Lanthanoidatome aufgespannten Ebene ein weiterer  $\text{Me}_3\text{SiO}$ -Ligand, dessen Sauerstoffatom eine  $\mu_3$ -Brücke mit Bindungswinkeln von  $92,25(18)^\circ$  (Er(3)-O(2)-Er(2)),  $90,74(18)^\circ$  (Er(3)-O(2)-Er(1)) sowie  $90,51(16)^\circ$  Er(2)-O(2)-Er(1) zu den Erbiumatomen ausbildet. Hierbei fällt auf, wie in Abbildung 5.58 deutlich zu sehen ist, dass die Ausrichtung

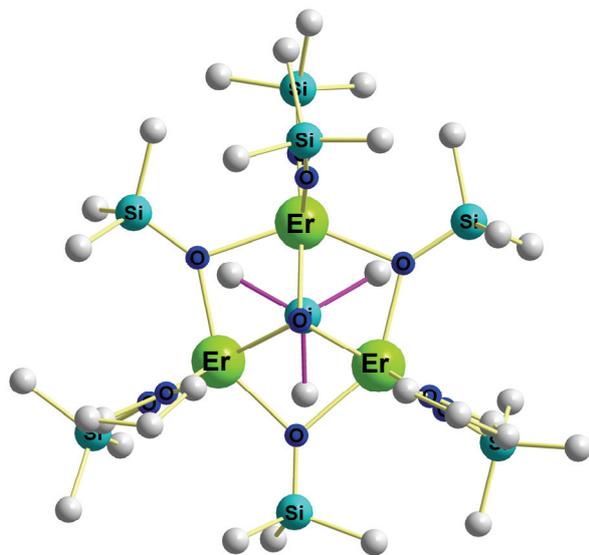


Abbildung 5.58: Ausrichtung der Liganden in  $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{Me}_3\text{SiOH})(\text{THF})_2$ .

der Methylgruppen dieses Liganden bezüglich der Erbiumatome auf Lücke erfolgt. Eine Verbindung der Erbiumatome oberhalb dieser Ebene wird durch einen  $\mu_3$ -Oxoliganden bewerkstelligt. Die daraus resultierenden Bindungswinkel ( $91,56(18)^\circ$  (Er(3)-O(1)-Er(2)),  $90,98(17)^\circ$  (Er(3)-O(1)-Er(1)) und  $90,51(18)^\circ$  (Er(2)-O(1)-Er(1)) entsprechen fast denen des  $\mu_3$ -Trimethylsilyloxyliganden, wodurch die Sauerstoffatome O(1) und O(2), wie in nebenstehender Abbildung zu sehen, in einer Ebene erscheinen. Durch zwei zusätzliche endständige Trimethylsilyoxygruppierungen bei Er(1) bzw. jeweils einer endständigen  $\text{Me}_3\text{SiO}$ -Gruppe und einem koordinierten Lösemittelmolekül (THF) im Falle von Er(2) und Er(3) erreicht jedes Erbiumatom eine sechsfache, verzerrt oktaedrische Koordination. Bezüglich der Bindungslängen Er-O-Ligand besteht auch hier die Tendenz größer werdender Abstände mit zunehmender Verbrückungstendenz ( $\text{Er-OSiMe}_3(\text{terminal}) < \text{Er}-(\mu_2)\text{-OSiMe}_3 < \text{Er}-(\mu_3)\text{-OSiMe}_3$ ). Während die Bindungslängen Er-O der terminalen Trimethylsilyloxyliganden  $2,088 \text{ \AA}$  betragen, sind diejenigen der  $\mu_2$ -verbrückenden Gruppierungen mit  $2,271 \text{ \AA}$  deutlich größer (gemittelte Werte). Bindungslängen zu den vom Lösemittelmolekül stammenden Sauerstoffatomen betragen  $2,358(6) \text{ \AA}$  (Er(3)-O(11)) bzw.  $2,355(6) \text{ \AA}$  (Er(2)-O(10)). Die längsten Distanzen sind jedoch, wie vorab schon kurz erläutert, bei Er(1)-O(2):  $2,474(5)$ , Er(2)-O(2):  $2,331(5)$  und Er(3)-O(2):  $2,336(5)$  sowie Er(1)-O(1):  $2,456(5)$ , Er(2)-O(1):  $2,350(6)$  und Er(3)-O(1):  $2,44(5)$  zu finden.

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen bezüglich des chemischen Designs potentieller Precursorverbindungen, die eine für den Einsatz im CVD-

Prozess ausreichende Flüchtigkeit besitzen, lassen den Rückschluss zu, dass bei den Lanthanoiden eine wesentlich komplexere „Precursorchemie“ als bei den tetravalenten Übergangsmetallen vorliegt. Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Übergangsmetallprecursoren erfüllen nicht nur alle für eine Filmherstellung notwendigen Voraussetzungen, sondern ermöglichen auch eine gezielt steuerbare Materialsynthese. Die Lanthanoidprecursoren hingegen konnten aufgrund unzureichender Flüchtigkeiten und vorzeitiger Zersetzung nicht für vergleichbare CVD-Experimente herangezogen werden.

## 6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden neuartige heteroleptische Verbindungen der Übergangsmetalle Titan, Zirkonium und Hafnium sowie der Lanthanoide Cer, Neodym, Europium und Erbium synthetisiert und charakterisiert. Darüber hinaus wurden diese neuen Verbindungen im thermischen CVD-Prozess eingesetzt, um ihr Potential in der Dünnschichttechnologie zu evaluieren. Das dabei verfolgte Hauptziel war, Ligandenkombinationen zu finden, die definierte metallorganische Verbindungen niedriger Nuklearität und mit angemessenen Flüchtigkeiten gewährleisten. Das in dieser Arbeit entwickelte Precursorkonzept wurde u. a. bei der molekülbasierten chemischen Gasphasenabscheidung von  $\text{TiO}_2$  Filmen angewendet.

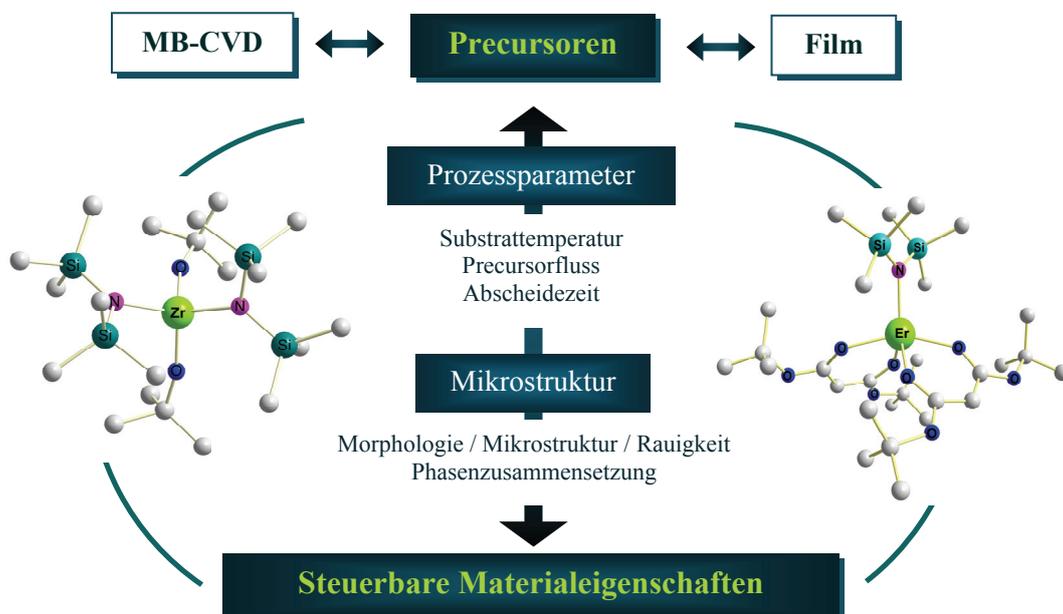


Abbildung 6.1: Das Konzept des molekülbasierten Materialdesigns.

Die meist oxidischen Beschichtungssysteme mit unterschiedlichen Mikrostrukturen, die von verschiedenen Texturen bis hin zu amorphen Oberflächen reichten, wurden bezüglich Phasenzusammensetzung und biokompatibler Eigenschaften untersucht. Insgesamt war es so möglich, den Einfluss der organischen Ligandensphäre in Kombination mit bestimmten Prozessparametervariationen, wie Precursorfluss, Druck, Abscheidezeit und Substrattemperatur, auf die resultierenden Materialeigenschaften genau zu analysieren.

Der Einsatz der homoleptischen Verbindungen  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ ,  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$  sowie  $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4/\text{Et}_2\text{NH}$  im thermischen CVD-Prozess erlaubte die Herstellung von Zirkoniumoxid- ( $\text{ZrO}_2$ ) bzw.

Zirkoniumcarbonitrid- (Zr-C-N) Filmen. Sowohl die morphologische Beschaffenheit als auch die Phasenkomposition der  $\text{ZrO}_2$ -Schichten zeigten eine starke Abhängigkeit von der jeweils gewählten Substrattemperatur (450-650 °C). Hierbei wurde die Bildung von reinem tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  bei 350 °C und monoklinem Zirkoniumoxid bei Temperaturen > 550 °C beobachtet. Aus Zelltests mittels Osteoblasten und Verofibroblasten konnte sowohl für Zr-C-N- als auch für  $\text{ZrO}_2$ -Oberflächen eine sehr gute Verträglichkeit abgeleitet werden.

Um nun das Potential heteroleptischer Vorläuferverbindungen innerhalb der Materialsynthese zu evaluieren, wurden Übergangsmetallprecursoren hergestellt, bei denen die Ligandenwahl so getroffen wurde, dass jeweils zwei Sauerstoffreste ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ) und zwei Stickstoffgruppierungen am Zentralatom koexistieren. Dabei handelte es sich zum einen um den sterisch sehr anspruchsvollen Hexamethyldisilazylliganden ( $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ,  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  sowie  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{ClLiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ) und zum anderen um einen Diisopropylamidrest mit etwas geringerem Raumbedarf ( $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ ). Insgesamt sollten die resultierenden Verbindungen geringe Oligomerisierungsgrade bzw. für den Einsatz im CVD-Prozess ausreichende Flüchtigkeiten aufweisen. Die thermische Zersetzung der beiden heteroleptischen und monomer vorliegenden Precursoren  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  und  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  als auch die des dimeren  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{ClLiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  führte bei allen gewählten Substrattemperaturen (450–750 °C) zu amorphen Filmen, wobei keinerlei Morphologieunterschiede festzustellen waren. Die erschwerte Kristallisation beim Schichtwachstum war bei diesen drei Precursoren offensichtlich darin begründet, dass sich in den Filmen, wie XPS-Analysen belegen, neben den jeweiligen Metall-Sauerstoff-Komponenten auch große Anteile Stickstoff sowie Kohlenstoff und vor allem Silizium (im Falle des  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{ClLiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  sogar Li und Cl) befanden. Der Einsatz von  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  ermöglichte hingegen die Herstellung kristalliner  $\text{ZrO}_2$ - bzw.  $\text{Zr}_2\text{ON}_2$ -Schichten.

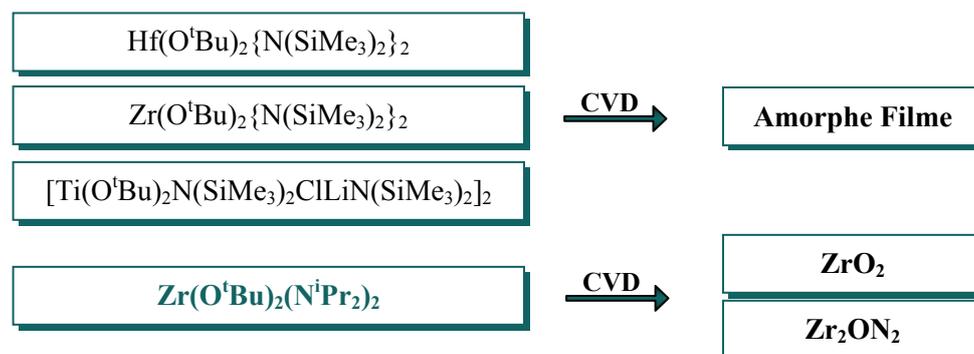


Abbildung 6.2: Heteroleptische Übergangsmetallprecursoren und resultierende Filmzusammensetzungen.

Dabei hing die Phasenzusammensetzung in starkem Maße von der jeweiligen Substrattemperatur ab. Während bei Temperaturen von 650-750 °C Zirkoniumoxidfilme synthetisiert wurden, resultierten aus Abscheidungen bei niedrigeren Substrattemperaturen (450-550 °C) Zirkoniumoxynitridbeschichtungen, deren Kristallinität sich mit steigender Temperatur erhöhte. Der zuvor erwähnte Temperatureinfluss spiegelte sich ebenfalls in der Morphologie der Filme wider.

Der Einfluss einer Ligandenmodifizierung auf resultierende Eigenschaften von Titanoxidschichten fand ebenfalls unter dem allgemeinen Aspekt des gezielten Precursordesigns statt. Dabei sollten Variationen in der Ligandensphäre teils bekannter Precursorstrukturen der Synthese verbesserter MOCVD-Precursoren dienen. Hierzu wurden  $\text{TiO}_2$ -Filme unter Verwendung der homoleptischen Verbindung  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  sowie der heteroleptischen, durch Variation eines der vier Isopropoxyliganden modifizierten Precursoren  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ,  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  und  $^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  mittels thermischer CVD auf Siliziumsubstraten abgeschieden. Bei den verwendeten Vorstufen handelte es sich um Flüssigkeiten, die keiner vorzeitigen Zersetzung unterlagen. Sowohl die Phasenzusammensetzung als auch die Morphologie der erhaltenen Filme hing sehr stark von zwei Faktoren ab. Zum einen bewirkte die verwendete Substrattemperatur (450-750 °C) diesbezüglich unterschiedliche Resultate, und zum anderen konnten bei gleichbleibender Substrattemperatur - jedoch unter Verwendung der modifizierten Verbindungen - deutlich unterschiedliche Schichten produziert werden, was die Möglichkeit aufzeigte, auf molekularer Ebene Einfluss auf die Materialeigenschaften auszuüben. Des Weiteren zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Wachstumsraten vom jeweils eingeführten Liganden, wobei die allgemeine Tendenz zu schnellerem Wachstum bei homoleptischen Precursoren aufzufinden war (Steuerung durch Ligandendesign). Die Mikrostrukturen variierten zwischen sehr glatten Oberflächen, die bei amorphen Filmen ( $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) beobachtet wurden, bis hin zu stark strukturierten und facettierten Beschaffenheiten, insbesondere bei den Schichten, die aus Abscheidungen von  $\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  resultierten. Im Falle aller Precursoren konnte ein direkter Zusammenhang zwischen Abscheidetemperatur und Morphologie festgestellt werden. Lediglich auf die Oberflächenstruktur der amorphen Filme, die unter Verwendung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  synthetisiert wurden, konnte so kein Einfluss ausgeübt werden.

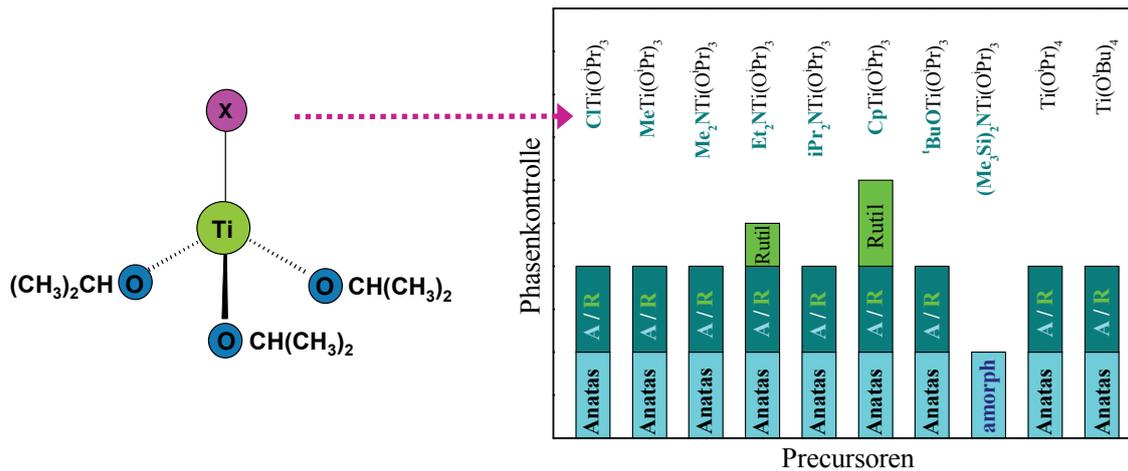


Abbildung 6.3: Phasenkontrolle durch Ligandendesign.

Die Phasenzusammensetzungen variierten je nach verwendeter Vorläuferverbindung (Abbildung 6.3) und entsprechend gewählter Substrattemperatur von reinem Anatas über Phasengemische (Anatas/Rutil) bis hin zur reinen Rutilphase. Untersuchungen der photokatalytischen Eigenschaften, die anhand der Zersetzung von Stearinsäure unter UV-Bestrahlung ermittelt wurden, zeigten eindeutig, dass die aus reinem Anatas bestehenden Schichten eine höhere Aktivität besitzen als diejenigen, die sich aus einem Rutil/Anatasmisch zusammensetzen. Darüber hinaus stellte sich bei Zelltests mit Osteoblasten heraus, dass TiO<sub>2</sub>-Oberflächen, die aus Abscheidungen von Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> und CpTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> resultierten, gegenüber denjenigen, die mit ClTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> hergestellt wurden, eine deutlich bessere Kompatibilität aufweisen. Insgesamt war es möglich, durch gezielte Ligandenmodifikationen Precursoren derart zu designen, dass in Kombination mit bestimmten Prozessparametern eine breite Auswahl an einstellbaren Phasen sowie morphologischen Oberflächenbeschaffenheiten zur Verfügung steht.

Die Synthese der Lanthanoidverbindungen innerhalb dieser Arbeit erfolgte ebenfalls unter dem Aspekt der Generierung einer heteroleptischen Ligandensphäre, die stickstoffhaltige sowie sauerstoffhaltige Reste beinhalten sollte. Dazu wurden die homoleptischen Trimethylsilylamide der Elemente Cer, Neodym, Europium und Erbium derart durch Insertion von Heteroliganden modifiziert, dass im Idealfall gemischt substituierte und darüber hinaus möglichst niedermolekular vorliegende Verbindungen resultieren. Durch den Einsatz der sauerstoffhaltigen Verbindungen HOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Isopropanol) und HOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol), des Trimethyl-Silanols ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOH) sowie des chelatisierenden Restes (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COCOCH<sub>2</sub>COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Malonsäure-di-*tert* Butylester, „Mal“), die zum

Austausch einer oder mehrerer Amidliganden dienen sollten, konnten die metallorganischen Moleküle der Lanthanoide  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ ,  $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$ ,  $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$ ,  $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$ ,  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  und  $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{HOSiMe}_3)(\text{THF})_2$  synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Die durch Umsetzung von Neodym- bzw. Certrimethylsilylamid mit jeweils einem Äquivalent Isopropanol entstandenen, strukturell isotypen heteroleptischen Verbindungen  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  und  $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$  besitzen neben zwei endständigen  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden einen verbrückend wirkenden Isopropoxyrest und liegen als Dimer vor. Ebenfalls dimere Molekülstrukturen wurden durch die Reaktion von  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  mit 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol/ $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Eu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  mit Malonsäure-di-*tert* Butylester in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 erzeugt. Das Umsetzen von  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  mit zwei Äquivalenten Malonsäure-di-*tert*-Butylester erlaubte die Isolierung der heteroleptischen und monomeren Verbindung  $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$ , in der das zentrale Erbiumatom in erster Koordinationssphäre pyramidal von einem Stickstoffatom der Hexamethyldisilazylgruppe und jeweils zwei Sauerstoffatomen der beiden Malonatliganden umgeben ist. Offensichtlich gewährleistet diese Ligandenkombination eine optimale Absättigung des Zentralatoms, so dass eine monomere Molekülstruktur stabil ist. Bei der Reaktion von  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  mit einem Überschuss an Trimethylsilanol hingegen war es nicht möglich, Erbiumsilanolat  $[\text{Er}(\text{OSiMe}_3)_3]_x$  in reiner Form zu synthetisieren. Stattdessen wurde eine Clusterbildung ( $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{HOSiMe}_3)(\text{THF})_2$ ) beobachtet.

Eine Aufstellung aller im Rahmen der vorliegenden Dissertation synthetisierten Strukturtypen kann Abbildung 6.4 entnommen werden. Es lässt sich zusammenfassen, dass für eine kontrolliert ablaufende MB-CVD zur Herstellung definierter Materialien ein abgestimmtes Design individueller Precursorverbindungen von besonderer Bedeutung ist. Aus precursorchemischer Sicht bedeutet dies, dass Fragen der Reinheit, des Aggregationsverhältnisses und damit verbundener Flüchtigkeit, der Langzeitstabilität sowie der Reaktivität der potentiellen Precursoren berücksichtigt werden müssen. Bezüglich der Materialforschung kann eine derartige durch Precursordesign optimierte Verbindungsklasse im CVD-Prozess eingesetzt werden und in Kombination mit einer angepassten Prozessparameterwahl zu Beschichtungen mit gezielt steuerbaren Eigenschaften führen.

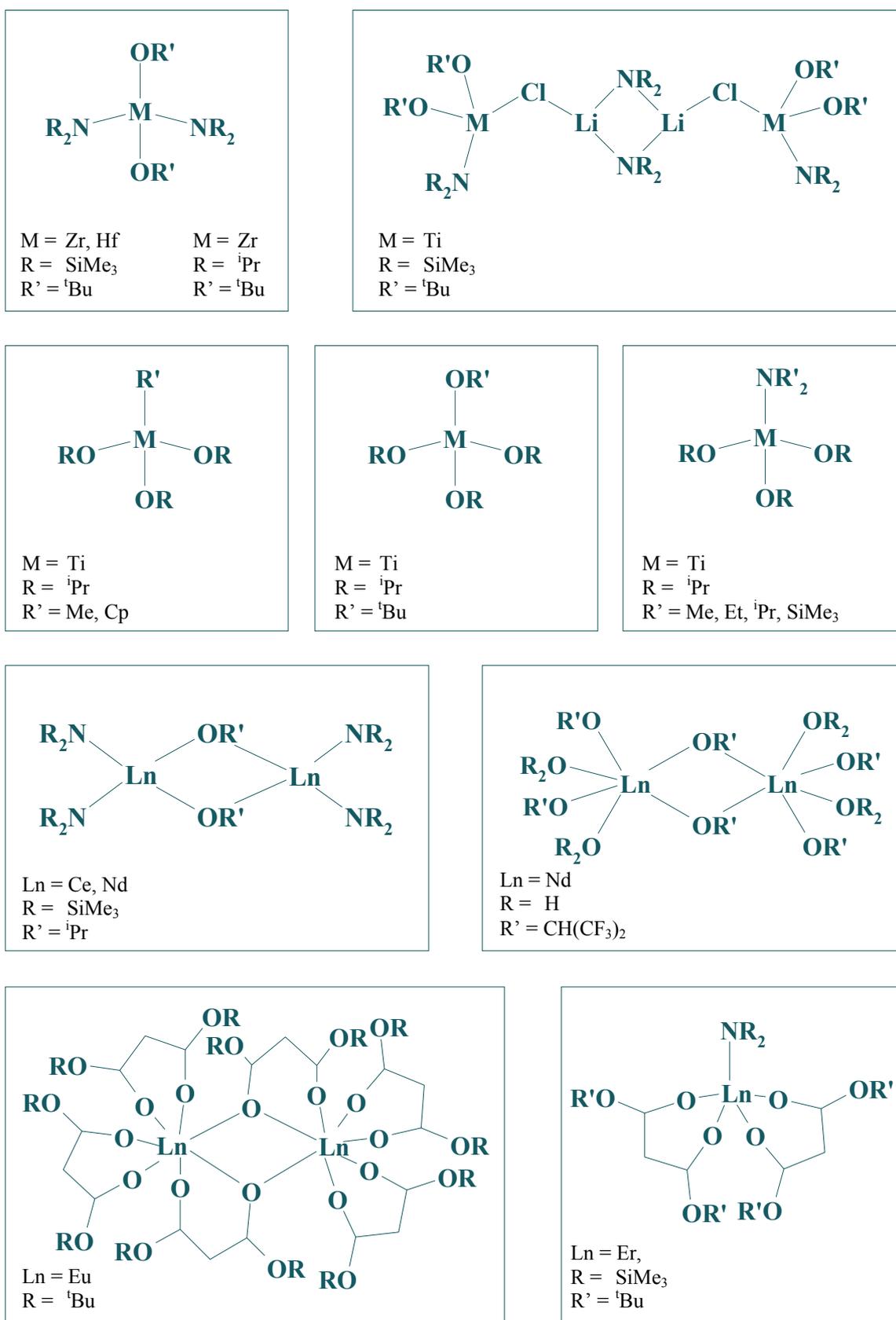


Abbildung 6.4: In der vorliegenden Arbeit synthetisierte Strukturtypen.

Zurzeit wird die Performance der im Rahmen dieser Arbeit unter Einsatz des heteroleptischen  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ -Precursors entwickelten Titanoxidbeschichtungen in der Praxisanwendung getestet. Hierzu werden  $\text{TiO}_2$ -Filme auf Werkzeugeinsätzen von Spritzgusswerkzeugen abgeschieden. Mit den so modifizierten Einsätzen werden Well-Platten aus Polystyrol hergestellt, wobei eine Abformung der morphologischen Oberflächenbeschaffenheit der Oxidschicht in den Kunststoff erfolgt. Die veredelten Werkstücke zeigen gegenüber unbeschichteten eine deutlich verbesserte Standzeit (200 Arbeitszyklen).

Die Beurteilung des Einflusses der so erzeugten nanostrukturierten Kunststoffoberflächen auf Zellkulturparameter erfolgt mit Hilfe von HEK293- und SK-N-MC-Zellen. Erste Ergebnisse zeigen, dass HEK293- Zellen auf den nanotexturierten Oberflächen eine deutlich stärkere Haftung als auf Kontrolloberflächen aufweisen und dass die Strukturierung bei den kultivierten SK-N-MC-Zellen eine Morphologieänderung auslöst. Insgesamt können durch die bisher beobachteten Effekte zwei Aussagen getroffen werden: einerseits kann die Lebensdauer der Werkzeugeinsätze durch die aufgebrachte  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung deutlich erhöht werden und andererseits wirken sich die strukturierten Well-Platten positiv auf die Zellhaftung aus.

In diesem Zusammenhang sind neben weiterem Tuning der Oberflächen auch noch Belastungstests der Werkzeugeinsätze (bis zu einer Woche), mögliche Untersuchungen bezüglich Recycling sowie Analysen der Einflüsse auf andere Zelltypen und Zellparameter geplant.

## **7 Experimenteller Teil**

### **7.1 Allgemeine Arbeitstechniken**

Aufgrund der Hydrolysegeschwindigkeit der eingesetzten Edukte sowie der synthetisierten Produkte wurden alle Reaktionen und Manipulationen an einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur unter Verwendung von Stickstoff der Reinheit 5.0 durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardmethoden, d.h. hier speziell durch Refluxieren über Natriumdraht und anschließender Destillation, getrocknet. Ihre Aufbewahrung erfolgte in Stickstoffatmosphäre entweder über Natriumdraht oder Molekularsieb.

### **7.2 Analysemethoden und Geräte**

#### **7.2.1 NMR-Spektroskopie**

Zur Messung der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren wurde ein NMR-Spektrometer AC 200 der Firma Bruker verwendet. Soweit nicht explizit erwähnt, erfolgten alle Messungen in einem Gemisch, bestehend aus Benzol, und 10 %  $\text{D}_6$ -Benzol bei 295 K. Die beschriebenen chemischen Verschiebungen sind  $\delta$ -Werte, die in ppm angegeben werden.

#### **7.2.2 Röntgenstrukturanalyse**

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer vom Typ AED2 der Firma Siemens durchgeführt. Der hierfür verwendete Einkristall wurde zuvor unter Schutzgas in eine abschmelzbare Glaskapillare gefüllt. Die Berechnung der Molekülstrukturen und deren Verfeinerung wurden mit einem Rechner der Firma Digital Equipment des Typs Micro Vax II vorgenommen, wobei die Programme SHELXS-86 und SHELXS-93 verwendet wurden. Die Molekülstrukturen wurden mit DIAMOND® dargestellt.

### 7.2.3 Beschichtungscharakterisierung (REM-, EDX- und XPS-Analysen)

#### REM- und EDX-Analysen

Untersuchungen bezüglich der Oberflächenmorphologien sowie Elementverteilungen der hergestellten Beschichtungen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (**REM**) JSM-6400F der Firma JEOL und einem daran gekoppelten **EDX**-Spektrometer (Energy Dispersive X-ray) vorgenommen.

#### Röntgendiffraktometrie

Die Charakterisierung der Phasenzusammensetzung der CVD-Filme erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (**XRD**) mit einem Diffraktometer der Firma Siemens (D-500) unter Verwendung von  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur. Die Kristallitgrößen wurden über die Halbwertsbreite der jeweiligen Peaks mit Hilfe der Scherrer-Formel errechnet.<sup>[303]</sup>

$$D = K \cdot \lambda / HB \cdot \cos \theta \text{ mit}$$

$$(D = \text{Kristallitgröße} \quad K = \text{Gerätekonstante (0,9)} \quad \lambda = 0,154 \text{ nm} \\ HB = \text{Halbwertsbreite im Bogenmaß} \quad \theta = \text{Lage des Reflexes})$$

#### XPS-Analysen:

Die **XPS**- (X-ray Photoelectron Spectroscopy) Spektren wurden an einem Surface Science Instrument SSI-M-Probe mit  $\text{AlK}_\alpha$ -Strahlung aufgenommen.

#### Infrarotspektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarotspektren ( $2600\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde ein FT-IR Spektrometer FT 165 der Firma Bio Rad benutzt.

## **Scratch- Test**

Zur Untersuchung der Hafteigenschaften der Schichten wurde ein Nanoscratch-Tester der Firma CSEM mit einer Rockwell-Diamantspitze (Spitzenradius 2  $\mu\text{m}$ ) als Indenter verwendet.

## **Mikrohärtemessung**

Die Mikrohärtigkeit wurde mit Hilfe des Mikrohärtemesssystems Fischerscope H 100 mit WIN-HCU-Software bestimmt. Als Indenter diente ein vierseitiger Vickersdiamant mit einem Spitzwinkel von 136 °.

## **Biokompatibilitätsuntersuchungen**

Für die Untersuchung der Bioverträglichkeit der beschriebenen Materialien wurden knochenbildende Zellen (Osteoblasten, MC3T3-E1; DMSZ) und Verofibroblasten (Vero B4) verwendet. Diese explantierten Zellen wurden im Labor gezüchtet und mit den zu testenden Materialien in Well-Plates in Kontakt gebracht. Nach einer bestimmten Inkubationszeit, in diesem Falle jeweils 48 Stunden bei 37 °C und 5 % CO<sub>2</sub>, wurden die auf den Beschichtungen befindlichen Zellen analysiert. Hierzu wurde der Zellkern blau (4',6-Diamidin-2'-phenylindol dihydrochlorid; Roche, Mannheim) und das Zytoskelett grün (Alexa Fluor 488 phalloidin; Molecular Probes, Eugene, Oregon, USA) fluoreszierend angefärbt. Die erhaltenen Mikroskopaufnahmen (Axio Vert, Zeiss; Kamera: Leica) gaben Auskunft darüber, ob sich die Zellen ähnlich wie in der ursprünglichen Umgebung des Biosystems verhalten. Da einige der Beschichtungen hydrophobe Eigenschaften zeigten, wurden sie mit einer Zellsuspension beschickt und, um ein angemessenes, gut sichtbares Wachstum zu erhalten, wurde eine bestimmte Anzahl von Zellen (ausreichende Besiedlung, so dass die Zellen Kontakt zueinander finden, jedoch keine zu große Anzahl, damit innerhalb der Besiedlung einzelne Zellen noch definiert zu erkennen sind) gewählt. Somit wurden die ca. 1 cm<sup>2</sup> großen Substrate mit einer Suspension beschickt, die pro Milliliter etwa 70000 Zellen enthielt.

### 7.3 Synthese der Vorstufen

#### Synthese von $\text{Me}_2\text{NLi}$

**n-BuLi** 1,6 M Lsg. (Hexan); 120 ml; 0,192 mol

**$\text{Me}_2\text{NH}$**  2,0 M Lsg. (THF); 100 ml; 0,200 mol

Zu 120 ml (0,192 mol) einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten 1,6 molaren n-BuLi Lösung in Hexan werden langsam 100 ml (0,200 mol) einer 2,0 molaren  $\text{Me}_2\text{NH}$  Lösung in THF zugegeben (geringer Überschuss an Amin), wobei nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur die Lithiierung von  $\text{Me}_2\text{NH}$  stattfindet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor das  $\text{Me}_2\text{NLi}$  abfiltriert und schließlich im dynamischen Vakuum getrocknet wird. Hierbei erhält man 6,735 g (0,132 mol, 69 % d. Th.)  $\text{Me}_2\text{NLi}$  als farblosen Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{NLi}$

Molmasse: 51,03 g/mol

#### Synthese von $\text{Et}_2\text{NLi}$

**n-BuLi** 1,6 M Lsg. (Hexan); 400 ml; 0,640 mol

**$\text{Et}_2\text{NH}$**  73,16 g/mol (0,70 g/ml); 70 ml; 0,670 mol

400 ml (0,640 mol) n-BuLi in Hexan werden vorgelegt und mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bevor man 70 ml (0,670 mol)  $\text{Et}_2\text{NH}$  (da im Überschuss gearbeitet wird) hinzugibt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und der Bildung eines Niederschlags von farblosem  $\text{Et}_2\text{NLi}$  lässt man das Reaktionsgemisch zwölf Stunden rühren und filtriert anschließend das entstandene  $\text{Et}_2\text{NLi}$  ab, das dann im dynamischen Vakuum getrocknet wird. Insgesamt erhält man 48,050 g (0,608 mol)  $\text{Et}_2\text{NLi}$  in Form eines farblosen Feststoffs in einer 95-prozentigen Ausbeute d. Th.

Summenformel:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NLi}$

Molmasse: 79,09 g/mol

### Synthese von ${}^i\text{Pr}_2\text{NLi}$

**n-BuLi** 1,6 M Lsg. (Hexan); 300 ml; 0,480 mol

**${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$**  101,22 g/mol (0,72 g/ml); 70 ml; 0,498 mol

300 ml (0,480 mol) mit flüssigem Stickstoff gekühltes n-BuLi in Hexan werden vorgelegt und anschließend langsam mit 70 ml (0,498 mol)  ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$  vermischt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fällt  ${}^i\text{Pr}_2\text{NLi}$  aus, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Der farblose Feststoff  ${}^i\text{Pr}_2\text{NLi}$  kann hierbei in einer Ausbeute von 82 % d. Th. (42,386 g (0,396 mol)) erhalten werden.

Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NLi}$

Molmasse: 107,15 g/mol

### Synthese von $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$

**n-BuLi** 2,5 M Lsg. (Hexan); 180 ml; 0,450 mol

**$(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$**  161,44 g/mol (0,77 g/ml); 100 ml; 0,477 mol

180 ml (0,450 mol) n-BuLi (2,5 M Lsg. in Hexan) werden vorgelegt, bevor man unter ständiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff vorsichtig 100 ml (0,477 mol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$  zutropft. Nun lässt man das entstandene Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur rühren. Nachdem das Hexan abdestilliert ist, erfolgt eine Sublimation des gelben Rückstandes bei 80 °C im dynamischen Vakuum ( $10^{-3}$  mbar), die 58,747 g (0,366 mol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  als farblosen Feststoff in einer 81-prozentigen Ausbeute d. Th. liefert.

Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{NLi}$

Molmasse: 167,37 g/mol

### Synthese von $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$

**$\text{Et}_2\text{NLi}$**  79,09 g/mol; 48,662 g; 0,615 mol

**$\text{TiCl}_4$**  189,68 g/mol (1,72 g/ml); 29,176 g; 0,154 mol

29,176 g (0,154 mol)  $\text{TiCl}_4$ , gelöst in 100 ml Toluol, werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit 50 ml THF aktiviert. Nachdem Raumtemperatur erreicht ist, gibt man unter Rühren langsam die Lösung von 48,662 g (0,615 mol)  $\text{Et}_2\text{NLi}$  in 400 ml Ether hinzu, wobei  $\text{LiCl}$  als

farbloser Feststoff ausfällt. Zur Vervollständigung der Salzeliminierung wird das Reaktionsgemisch noch weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor LiCl abfiltriert wird. Nach Entfernen des Lösemittels und Destillation des braunen Rückstandes im dynamischen Vakuum bei einer Ölbadtemperatur von 125 °C verbleiben 36,488 g (0,108 mol) **Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>** in Form einer gelb-orangefarbenen Flüssigkeit (Übergangstemperatur 72 °C bei 10<sup>-3</sup> mbar) (70 % d.Th.).

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Ti

Molmasse: 336,48 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 1,089 (t) CH<sub>3</sub>; 3,555 (q) CH<sub>2</sub>

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 15,053 CH<sub>3</sub>; 44,772 CH<sub>2</sub>

### Synthese von Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

**Et<sub>2</sub>NLi**            79,09 g/mol; 33,518 g; 0,424 mol

**ZrCl<sub>4</sub>**            233,02 g/mol; 24,778 g; 0,106 mol

24,778 g (0,106 mol) ZrCl<sub>4</sub>, suspendiert in 70 ml Toluol, werden vorgelegt. Unter Kühlung (flüssiger Stickstoff) werden zu dieser Suspension 30 ml THF und anschließend 33,518 g (0,424 mol) Et<sub>2</sub>NLi, gelöst in 400 ml Diethylether, gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene LiCl abfiltriert und das Lösemittel aus dem Filtrat entfernt. Es folgt eine Destillation bei 125 °C Ölbadtemperatur im dynamischen Vakuum (Übergangstemperatur 80 °C, bei 10<sup>-3</sup> mbar), wobei 34,221 g (0,090 mol) **Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>** als hellgelbe, klare Flüssigkeit in 85-prozentiger Ausbeute d. Th. entstehen.

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Zr

Molmasse: 379,82 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 1,126 (t) CH<sub>3</sub>; 3,315 (q) CH<sub>2</sub>

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 16,684 CH<sub>3</sub>; 43,043 CH<sub>2</sub>

### Synthese von Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

**Et<sub>2</sub>NLi**            79,09 g/mol; 18,908 g; 0,240 mol

**HfCl<sub>4</sub>**            320,29 g/mol; 19,138 g; 0,060 mol

19,138 g (0,060 mol) HfCl<sub>4</sub>, suspendiert in 100 ml Toluol, werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit 50 ml THF aktiviert, bevor man langsam 18,908 (0,240 mol) Et<sub>2</sub>NLi

in 300 ml Diethylether hinzugefügt. Dieses Reaktionsgemisch wird dann 12 h bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung anschließend vom ausgefallenen LiCl Niederschlag abfiltriert. Nach vollständiger Entfernung des Lösemittels verbleibt ein gelb-brauner Rückstand, dessen Destillation im dynamischen Vakuum bei 120 °C Ölbadtemperatur 22,887 g (0,049 mol) **Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>** in Form einer klaren, leicht gelblichen Flüssigkeit (Übergangstemperatur 74 °C bei 10<sup>-3</sup> mbar) liefert (82 % d.Th.).

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>Hf

Molmasse: 467,09 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 1,130 (t) CH<sub>3</sub>; 3,331 (q) CH<sub>2</sub>

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 15,720 CH<sub>3</sub>; 42,346 CH<sub>2</sub>

### Synthese von Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>

Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 379,82g/mol; 20,289 g; 0,053 mol

<sup>t</sup>BuOH 74,14 g/mol (0,79 g/ml); 20,05 ml (41 ml); 0,214 mol (0,428 mol)

41 ml (0,428 mol) <sup>t</sup>BuOH werden tropfenweise zu 20,289 g (0,053 mol) einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Lösung von Zr(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in 100 ml Toluol gegeben, woraufhin eine exotherme Reaktion stattfindet. Nach 12-stündigem Rühren bei 50 °C wird das überschüssige Lösemittel *tert*-Butanol unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand im dynamischen Vakuum bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C destilliert. Man erhält 16,102 g (0,042 mol) farbloses **Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>**. (Übergangstemperatur: 60°C, bei 10<sup>-3</sup> mbar) in einer Ausbeute von 79 % d. Th.

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Zr

Molmasse: 383,74 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 1,130 (s) CH<sub>3</sub>

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 32,472 CH<sub>3</sub>; 74,696 C

### Synthese von Hf(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>

Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> 467,09 g/mol; 18,647 g; 0,040 mol

<sup>t</sup>BuOH 74,14 g/mol (0,79 g/ml); 15 ml (30 ml); 0,160 mol (0,320 mol)

Die Lösung von 18,647 g (0,040 mol) Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in 100 ml Toluol wird unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff langsam mit 30 ml (0,320 mol) <sup>t</sup>BuOH versetzt, wobei sofort eine

exotherme Reaktion eintritt. Nach 12-stündigem Rühren bei 60 °C wird das überschüssige *tert*-Butanol zusammen mit dem Lösemittel entfernt. Nach Destillation im dynamischen Vakuum bei 120 °C Ölbadtemperatur erhält man 13,890 g (0,029 mol) **Hf(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>** als farblose Flüssigkeit in 74-prozentiger Ausbeute d.Th. (Übergangstemperatur: 56 °C, bei 10<sup>-3</sup> mbar).

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Hf

Molmasse: 410,01 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 1,321 (s) CH<sub>3</sub>

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 32,500 CH<sub>3</sub>; 74,737 C

### Synthese von KO<sup>t</sup>Bu

**K** 39,10 g/mol; 4,958 g; 0,127 mol

**<sup>t</sup>BuOH** 74,14 g/mol (0,79 g/ml); 100 ml; 1,066 mol

Man gibt vorsichtig 400 ml (Überschuss) *tert*-Butanol zu den vorgelegten 4,958 g (0,127 mol) Kalium und lässt insgesamt 48 h bei 80 °C bis zum vollständigen Auflösen des Kaliums rühren. Anschließend wird überschüssiges <sup>t</sup>BuOH entfernt und der verbleibende gelbliche Rückstand bei 140 °C Ölbadtemperatur sublimiert, wobei 11,993 g (0,107 mol) KO<sup>t</sup>Bu in Form eines farblosen Feststoffes in einer 84-prozentigen Ausbeute d.Th. erhalten werden.

Summenformel: C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>OK

Molmasse: 112,23 g/mol

### Synthese von Ce{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>

**CeCl<sub>3</sub>** 246,48 g/mol; 3,657 g; 0,015 mol

**(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NLi** 167,37 g/mol; 7,448 g; 0,045 mol

3,657 g (0,015mol) zuvor bei 120 °C im dynamischen Vakuum getrocknetes CeCl<sub>3</sub> werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit 50 ml THF aktiviert. Nach einstündigem Rühren bei 50 °C werden dieser Suspension 7,448 g (0,045 mol) (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NLi, gelöst in 100 ml Toluol, zugegeben, woraufhin die Salzeliminierung von LiCl deutlich zu erkennen ist. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird 3 Tage bei 120 °C Ölbadtemperatur unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das gesamte Lösemittel entfernt und der Rückstand erneut in 100 ml Toluol aufgenommen, um bei der im Folgenden durchgeführten Filtration das entstandene LiCl vollständig zu entfernen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck vom Lösemittel

befreit und der braune Rückstand bei 140 °C im dynamischen Vakuum sublimiert. Man erhält 5,073 g (8,164 mmol) des gelben, sehr hydrolyseempfindlichen Feststoffes  $\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  (55 % d.Th.).

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Si}_6\text{N}_3\text{Ce}$

Molmasse: 621,41 g/mol

### Synthese von $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$

$\text{NdCl}_3$  250,65 g/mol; 6,395 g; 0,026 mol

$(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  167,37 g/mol; 12,811 g; 0,077 mol

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog zu **6.3.11**. Durch Sublimation des Produktes bei 120 °C erhält man 13,939 g (0,022 mol) des blau-violetten Feststoffes  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  (87 % d.Th.).

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Si}_6\text{N}_3\text{Nd}$

Molmasse: 625,53 g/mol

### Synthese von $\text{Eu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$

$\text{EuCl}_3$  258,32 g/mol; 2,872 g; 0,011 mol

$(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  167,37 g/mol; 5,582 g; 0,033 mol

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog zu **6.3.11**; jedoch hat es sich für diese Synthese als vorteilhaft erwiesen, das Reaktionsgemisch insgesamt nur maximal 48 h bei höchstens 75 °C Ölbadtemperatur zu rühren. Die Sublimation des so erhaltenen Rückstandes bei 125 °C liefert 4,728 g (7,462 mmol) des hellroten Feststoffes  $\text{Eu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  in 67-prozentiger Ausbeute d.Th..

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Si}_6\text{N}_3\text{Eu}$

Molmasse: 633,25 g/mol

### Synthese von $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$

$\text{ErCl}_3$  273,62 g/mol; 4,495 g; 0,018 mol

$(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  167,37 g/mol; 9,166 g; 0,055 mol

Die Reaktionsdurchführung erfolgt analog zu **6.3.11**. Bei der Sublimation des Produktes bei 130 °C erhält man 9,881 g (0,015 mol) (83 % d.Th.) des Produktes  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  als rosafarbenen Feststoff.

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{Si}_6\text{N}_3\text{Er}$

Molmasse: 648,55 g/mol

### Synthese von $\text{Me}_3\text{SiOH}$

$(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$  161,44 g/mol (0,77 g/ml); 52 ml; 0,250 mol

$\text{CH}_3\text{COOH}$  60,06g/mol (1,05 g/ml); 14 ml; 0,250 mol

$\text{H}_2\text{O}$  18,02 g/mol; 9 ml; 0,500 mol

52 ml (0,250 mol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NH}$  werden in 100 ml Diethylether vorgelegt, bevor unter ständigem Rühren und bei einer Temperatur von 0 °C eine Lösung von 14 ml (0,250 mol) Essigsäure und 9 ml (0,500 mol)  $\text{H}_2\text{O}$  zugegeben werden. Die vom farblosen Ammoniumacetat-Niederschlag getrübbte Lösung wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor der Niederschlag durch Filtration entfernt wird. Das klare Filtrat wird anschließend über  $\text{MgSO}_4$  (ca. 6 g) getrocknet und das Lösemittel (Diethylether) im Vakuum entfernt. Eine Destillation bei 70 °C und 370 Torr (Übergangstemperatur: 33 °C) liefert  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  als farblose Flüssigkeit.

## 7.4 Synthese der Zielverbindungen $\text{XTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

### 7.4.1 Synthese von $\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

$\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  260,62 g/mol; 4,783 g; 0,018 mol

$\text{MeLi}$  1,6 M Lsg. (Diethylether); 11,5 ml; 0,018 mol

Zu einer gekühlten Lösung von 4,783 g (0,018 mol)  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in 50 ml Toluol werden langsam 11,5 ml (0,018 mol) einer 1,6 molaren Methyllithium-Lösung in Diethylether gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hat, lässt man es für 12 h bei Raumtemperatur rühren und filtriert dann vom  $\text{LiCl}$ -Niederschlag ab. Anschließend wird das Lösemittel vollständig unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende

Rückstand im dynamischen Vakuum destilliert. Bei einer Übergangstemperatur von 45 °C erhält man 3,633 g (0,015 mol) **MeTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>** in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit in 82-prozentiger Ausbeute d.Th..

Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>Ti

Molmasse: 240,21 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 0,098 (s) CH<sub>3</sub> (Methyl); 1,286-1,317 (d) CH<sub>3</sub> (O<sup>i</sup>Pr); 4,732 (sep) CH (O<sup>i</sup>Pr)

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 40,511 CH<sub>3</sub> (Methyl); 25,871 CH<sub>3</sub> (O<sup>i</sup>Pr); 76,204 CH (O<sup>i</sup>Pr)

#### 7.4.2 Synthese von Me<sub>2</sub>NTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>

**CITi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>** 260,62 g/mol; 2,178 g; 8,357 mmol

**Me<sub>2</sub>NLi** 51,03 g/mol; 0,426 g; 8,357 mmol

2,178 g (8,357 mmol) frisch destilliertes CITi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> werden in 50 ml Toluol gelöst, bevor man unter Rühren langsam die Lösung von 0,426 g (8,357 mmol) Me<sub>2</sub>NLi in 50 ml Toluol zugibt. Anschließend wird dieses Reaktionsgemisch 24 h lang bei 80 °C gerührt, das entstandene LiCl abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Die Destillation des braunen Rückstandes im dynamischen Vakuum liefert 1,374 g (5,103 mmol) (61 % d. Th.) **Me<sub>2</sub>NTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>** in Form einer gelben viskosen Flüssigkeit bei einer Übergangstemperatur von 53 °C.

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>NTi

Molmasse: 269,26 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 1,216-1,247 (d) CH<sub>3</sub> (O<sup>i</sup>Pr); 3,167 (s) CH<sub>3</sub> (NMe<sub>2</sub>); 4,521 (sep) CH (O<sup>i</sup>Pr)

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 26,334 CH<sub>3</sub> (O<sup>i</sup>Pr); 45,848 CH<sub>3</sub> (NMe<sub>2</sub>); 75,764 CH (O<sup>i</sup>Pr)

#### 7.4.3 Synthese von Et<sub>2</sub>NTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>

**CITi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>** 260,62 g/mol; 6,386 g; 0,025 mol

**Et<sub>2</sub>NLi** 79,09 g/mol; 1,977 g; 0,025 mol

6,386 g (0,025 mol) CITi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> werden in 100 ml Toluol gelöst und langsam mit der Lösung von 1,977 g (0,025 mol) Et<sub>2</sub>NLi in 50 ml Toluol vermischt. Nach 24-stündigem Rühren bei

85 °C wird vom ausgefallenen LiCl abfiltriert. Nach Entfernen des Lösemittels erhält man bei der Destillation des gelblichen Rückstandes im dynamischen Vakuum 5,668 g (0,019 mol) (78 % d.Th.) **Et<sub>2</sub>NTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>** in Form einer gelben viskosen Flüssigkeit (Übergangstemperatur: 75 °C).

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>NTi

Molmasse: 297,32 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 1,137-1,467 (t) CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>); 1,213-1,243 (d) CH<sub>3</sub> (O<sup>i</sup>Pr); 3,482-3,494 (q) CH<sub>2</sub> (NEt<sub>2</sub>); 4,497 (sep) CH (O<sup>i</sup>Pr)

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 15,553; 15,623 CH<sub>3</sub> (NEt<sub>2</sub>); 26,425 CH<sub>3</sub> (O<sup>i</sup>Pr); 47,501-48,001 CH<sub>2</sub> (NEt<sub>2</sub>); 75,370 CH (O<sup>i</sup>Pr)

#### 7.4.4 Synthese von <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>

**CITi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>** 260,62 g/mol; 3,713 g; 0,014 mol

**<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NLi** 107,15 g/mol; 1,524 g; 0,014 mol

3,713 g (0,014 mol) CITi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> werden in 50 ml Toluol gelöst und langsam mit der Lösung von 1,524 g (0,014 mol) <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NLi in 50 ml Toluol vereinigt. Nach 24-stündigem Rühren bei 90 °C wird vom LiCl abfiltriert und das gesamte Lösemittel entfernt. Die Destillation des gelben Rückstandes im dynamischen Vakuum liefert 3,551g (0,011 mol) (78 % d.Th.) **<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>** in Form einer gelben viskosen Flüssigkeit (Übergangstemperatur: 65 °C).

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>NTi

Molmasse: 325,38 g/mol

<sup>1</sup>H NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 1,226-1,255 (d) CH<sub>3</sub> (N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>); 1,235-1,267 (d) CH<sub>3</sub> (O<sup>i</sup>Pr); 3,647 (sep) CH (N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>); 4,574 (sep) CH (O<sup>i</sup>Pr);

<sup>13</sup>C NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [ppm]: 24,651 CH<sub>3</sub> (N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>); 26,516 CH<sub>3</sub> (O<sup>i</sup>Pr); 50,291 CH (N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>); 75,067 CH (O<sup>i</sup>Pr)

#### 7.4.5 Synthese von (SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>

**CITi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>** 260,62 g/mol; 8,834 g; 0,034 mol

**(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NLi** 167,37 g/mol; 5,675 g; 0,034 mol

8,834 g (0,034 mol)  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , gelöst in 100 ml Benzol, werden langsam mit der Lösung von 5,675 g (0,034 mol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  in 100 ml Benzol vermischt. Man belässt dieses Reaktionsgemisch 24 h bei 80 °C, filtriert anschließend das ausgefallene  $\text{LiCl}$  bei RT ab und entfernt das Lösemittel unter vermindertem Druck. Die Destillation des farblosen Rückstandes liefert bei einer Übergangstemperatur von 84 °C 9,714 g (0,025 mol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in Form einer farblosen klaren Flüssigkeit (74 % d.Th.).

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{O}_3\text{NSi}_2\text{Ti}$

Molmasse: 385,60 g/mol

$^1\text{H}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 0,357 (s)  $\text{CH}_3$  ( $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ); 1,174-1,205 (d)  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 4,478 (sep)  $\text{CH}$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ )

$^{13}\text{C}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 4,325  $\text{CH}_3$  ( $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ); 26,152  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 76,682  $\text{CH}$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ )

#### 7.4.6 Synthese von $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

$\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  260,62 g/mol; 5,999 g; 0,023 mol

$\text{NaCp}$  2,0 M Lsg. (THF); 11,5 ml; 0,023 mol

Zur Lösung von 5,999 g (0,023 mol)  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in 100 ml Benzol fügt man langsam unter Kühlung 11,5 ml einer 2,0-molaren  $\text{NaCp}$ -Lösung in THF hinzu. Das rote Reaktionsgemisch wird anschließend 24 h bei 75 °C gerührt, bevor man vom ausgefallenen  $\text{NaCl}$  abfiltriert und das restliche Lösemittel entfernt. Die Destillation des viskosen roten Rückstandes im dynamischen Vakuum bei einer Übergangstemperatur von 62 °C liefert 5,004 g (0,017 mol) des flüssigen, leicht gelblichen  $\text{CpTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in einer 75-prozentigen Ausbeute d. Th..

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{Ti}$

Molmasse: 290,27 g/mol

$^1\text{H}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 1,096-1,126 (d)  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 4,444 (sep)  $\text{CH}$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 6,127 (s)  $\text{CH}$  (Cp)

$^{13}\text{C}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 26,651  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 77,068  $\text{CH}$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 111,799  $\text{CH}$  (Cp)

#### 7.4.7 Synthese von ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$

$\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  260,62 g/mol; 5,897 g; 0,023 mol

$\text{KO}{}^t\text{Bu}$  112,23 g/mol; 2,543 g; 0,023 mol

Zu einer Lösung von 5,897 g (0,023 mol)  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in Toluol (100 ml) werden langsam unter Rühren 2,543 g (0,023 mol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in 100 ml Toluol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 48 h lang bei 90 °C gerührt und das ausgefallene KCl abfiltriert. Durch Entfernen des Lösemittels und anschließender Destillation im dynamischen Vakuum erhält man 5,572 g (0,019 mol) (83 % d.Th.) der farblosen Flüssigkeit  ${}^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  bei einer Übergangstemperatur von 50 °C.

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Ti}$

Molmasse: 298,30 g/mol

${}^1\text{H}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 1,185-1,216 (d)  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 1,292 (s)  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ); 4,459 (sep)  $\text{CH}$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ )

${}^{13}\text{C}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 26,651  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 31,876  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^t\text{Bu}$ ); 75,643  $\text{CH}$  ( $\text{O}^i\text{Pr}$ ); 79,631 C ( $\text{O}^t\text{Bu}$ )

## 7.5 Synthese der Zielverbindungen $\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{NR}_2)_2$ M= Ti, Zr und Hf

### 7.5.1 Synthese von $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

#### $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$

$\text{TiCl}_4$  189,68 g/mol; (1,730 g/ml); 2,258 g (1,31 ml); 0,012 mol

$\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  340,40 g/mol; 4,043 g; 0,012 mol

1,31 ml (0,012 mol)  $\text{TiCl}_4$  in 50 ml Toluol werden vorgelegt und unter Kühlung mit 20 ml THF aktiviert. Nachdem die orange gefärbte Lösung Raumtemperatur erreicht hat, fügt man langsam die Lösung von 4,043 g (0,012 mol)  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  hinzu und lässt 12 h bei 65 °C rühren, bevor das so erhaltene farblose Reaktionsgemisch ( $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ ) ohne weitere Charakterisierung im zweiten Syntheseschritt eingesetzt wird.

#### $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

$\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  265,04 g/mol; 6,361 g; 0,024 mol

$(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  167,37 g/mol; 8,113 g; 0,048 mol

8,113 g (0,048 mol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  werden in 100 ml Toluol gelöst und anschließend langsam zu 6,361 g (0,024 mol)  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  in Toluol gegeben. Nach 24-stündigem Rühren bei 70 °C wird vom LiCl-Niederschlag abfiltriert und das Lösemittel vollständig entfernt. Der verbleibende, hoch viskose orange gefärbte Rückstand wird im dynamischen Vakuum (Übergangstemperatur: 110 °C) destilliert, und man erhält eine gelbe wachsartige Substanz. Die Röntgenstrukturanalyse eines aus Toluol gewonnenen Kristalls ergibt, dass es sich nicht um die monomere Verbindung  $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ , sondern um eine dimere heteroleptische und heterometallische Titan-Lithium-Verbindung  $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{CLiN}(\text{SiMe}_2)_2]_2$  handelt. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 5,269 g (0,009 mol) 40 % d.Th..

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{ClLiN}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{Ti}$

Molmasse: 557,30 g/mol

$^1\text{H}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 0,239, 0,405, 0,416, 0,431 (s)  $\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)$ ; 1,301, 1,340 (s)  $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$ ;

$^{13}\text{C}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 4,302, 4,977, 5,166, 5,235, 6,038  $\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)$ ; 31,421, 32,065  $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$ ; 81,481, 86,719  $\text{C}(\text{O}^t\text{Bu})$

### 7.5.2 Synthese von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$

$\text{ZrCl}_4$  233,02 g/mol; 2,365 g; 0,010 mol

$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  383,74 g/mol; 3,897 g; 0,010 mol

Eine Suspension von 2,365 g (0,010 mol)  $\text{ZrCl}_4$  in 50 ml Toluol wird unter Kühlung mit 20 ml THF aktiviert und bei Raumtemperatur langsam mit der Lösung von 3,807 g (0,010 mol)  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  versetzt. Das klare Reaktionsgemisch ( $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ ) wird 12 h bei 70 °C gerührt und anschließend unverändert im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  308,38 g/mol; 6,263 g; 0,020 mol

$(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  167,37 g/mol; 6,801 g; 0,041 mol

6,801 g (0,041 mol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  werden in 100 ml Toluol gelöst und anschließend langsam zu 6,263 g (0,020 mol) aus der vorherigen Reaktion resultierendem  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  in Toluol gegeben. Nach 24 h Rühren bei 70 °C wird vom LiCl abfiltriert und das Lösemittel vollständig entfernt. Der verbleibende leicht gelbliche Feststoff wird im dynamischen Vakuum bei 120 °C sublimiert, und man erhält 8,227 g (0,015 mol)  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  in Form eines farblosen Feststoffes in 73-prozentiger Ausbeute d.Th..

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{Zr}$

Molmasse: 558,34 g/mol

$^1\text{H}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 0,380 (s)  $\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)$ ; 1,342 (s)  $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$ ;

$^{13}\text{C}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 4,962  $\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)$ ; 32,384  $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$ ; 78,562  $\text{C}(\text{O}^t\text{Bu})$

### 7.5.3 Synthese von $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

#### $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$

$\text{HfCl}_4$  320,30 g/mol; 2,374 g; 7,412 mmol

$\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  471,01g/mol; 3,492 g; 7,412 mmol

Eine Suspension von 2,374 g (7,412 mmol)  $\text{HfCl}_4$  in 100 ml Toluol wird unter Kühlung mit 25 ml THF aktiviert und anschließend langsam mit der Lösung von 3,492 g (7,412 mmol)  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  vermischt. Das klare Reaktionsgemisch ( $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ ) wird 12 h bei 70 °C gerührt und anschließend zur Synthese des Produktes eingesetzt.

#### $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

$\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  395,65 g/mol; 5,867 g; 0,015 mol

$(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  167,37 g/mol; 4,963 g; 0,030 mol

Die Lösung von 4,963 g (0,030 mol)  $(\text{SiMe}_3)_2\text{NLi}$  in 100 ml Toluol wird langsam mit 5,867 g (0,015 mol)  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  in Toluol vereinigt. Nachdem dieses Gemisch 24 Stunden bei 70 °C gerührt und dann vom LiCl-Niederschlag abfiltriert wurde, entfernt man das Lösemittel vollständig und sublimiert den verbleibenden gelblichen Rückstand bei 130 °C im dynamischen Vakuum. Hierbei können 6,350 g (0,010 mol)  $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  in Form eines farblosen Feststoffes in 66-prozentiger Ausbeute d.Th erzeugt werden.

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{Hf}$

Molmasse: 645,61 g/mol

$^1\text{H}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 0,373 (s)  $\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)$ ; 1,351 (s)  $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$

$^{13}\text{C}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 5,204  $\text{CH}_3(\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)$ ; 32,619  $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$ ; 78,387  $\text{C}(\text{O}^t\text{Bu})$

#### 7.5.4 Synthese von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$

##### $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$

$\text{ZrCl}_4$  233,02 g/mol; 2,246 g; 0,010 mol

$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  383,74 g/mol; 3,699 g; 0,010 mol

Eine Suspension von 2,246 g (0,010 mol)  $\text{ZrCl}_4$  in 50 ml Toluol wird unter Kühlung mit 20 ml THF aktiviert und bei Raumtemperatur langsam mit der Lösung von 3,699 g (0,010 mol)  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$  versetzt. Das klare Reaktionsgemisch ( $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ ) wird 12 h bei 70 °C gerührt und anschließend unverändert im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

##### $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$

$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  308,38 g/mol; 5,946 g; 0,019 mol

$^i\text{Pr}_2\text{NLi}$  107,15g/mol; 4,132 g; 0,039 mol

4,132 g (0,039 mol)  $^i\text{Pr}_2\text{NLi}$  werden in 100 ml Toluol gelöst und langsam zu 5,946 g (0,019 mol)  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$  in Toluol gegeben. Nach 24 h Rühren bei 75-80 °C wird vom LiCl abfiltriert und das Lösemittel vollständig entfernt. Der verbleibende gelbe Feststoff wird im dynamischen Vakuum bei 110–115 °C sublimiert, und man erhält  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  in Form eines farblosen Feststoffes in 41-prozentiger Ausbeute d.Th. (3,437 g; 7,849 mmol).

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zr}$

Molmasse: 437,88 g/mol

$^1\text{H}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 1,276-1,278 (d)  $\text{CH}_3$  ( $\text{N}^i\text{Pr}_2$ ); 3,411, 3,586 (sep)  $\text{CH}$  ( $\text{N}^i\text{Pr}_2$ ); 1,348, 1,441 (s)  $\text{CH}_3$  ( $\text{O}^t\text{Bu}$ )

$^{13}\text{C}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$  [ppm]: 25,871; 26,137  $\text{CH}_3(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ; 46,584; 46,978  $\text{CH}(\text{N}^i\text{Pr}_2)$ ; 32,710; 32,846  $\text{CH}_3(\text{O}^t\text{Bu})$ ; 75,825; 77,349  $\text{C}(\text{O}^t\text{Bu})$

## 7.6 Synthese der Lanthanoidverbindungen

### 7.6.1 Synthese von $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$

$\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  625,53g/mol; 1,136 g; 1,816 mmol

$^i\text{PrOH}$  60,11g/mol (0,785 g/ml); 0,109 g; 1,816 mmol

1,136 g (1,816 mmol)  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  werden in 50 ml Toluol gelöst, bevor man innerhalb von ca. 6 h eine sehr stark mit Toluol (50 ml) verdünnte Lösung von 0,109 g (1,136 mmol)  $^i\text{PrOH}$  zutropfen lässt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird zwei Stunden lang bei Raumtemperatur und anschließend 48 h bei 60 °C gerührt. Nach Einengen des Lösemittelvolumens kristallisiert die Verbindung bei -20 °C in Form plättchenförmiger hellblauer Kristalle aus, und man erhält 0,639 g (1,121 mmol)  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  in Form eines hellblauen Feststoffes (62 % d.Th.).

Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Si}_8\text{C}_7\text{H}_8$

Molmasse: 1140,34 g/mol

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 38,88 / 38,97; H: 8,28 / 8,32; N: 4,87 / 4,91

### 7.6.2 Synthese von $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$

$\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  621,41g/mol; 4,320 g; 6,952 mmol

$^i\text{PrOH}$  60,11g/mol (0,785 g/ml); 0,418 g; 6,952 mmol

Zu 4,320 g (6,952 mmol)  $\text{Ce}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ , gelöst in 100 ml Benzol, wird langsam eine sehr stark mit Benzol (100 ml) verdünnte Lösung von 0,418 g (6,952 mmol)  $^i\text{PrOH}$  zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zuerst zwei Stunden bei Raumtemperatur und dann 48 h lang bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen von ca. 60 ml des Lösemittels kristallisiert die Verbindung in Form plättchenförmiger gelber Kristalle aus, und man erhält insgesamt 2,143 g (3,786 mmol)  $[\text{Ce}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  als gelben Feststoff in 54-prozentiger Ausbeute d.Th..

Summenformel:  $\text{C}_{30}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Si}_8\text{C}_7\text{H}_8$

Molmasse: 1132,10 g/mol

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 39,14 / 39,25; H: 8,26 / 8,39; N: 4,91 / 4,95

### 7.6.3 Synthese von $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$

$\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  648,55 g/mol; 1,712 g; 2,640 mmol

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$  216,28 g/mol (0,965 g/ml); 1,142 g; 5,279 mmol

1,712 g (2,640 mmol)  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  werden in 50 ml Toluol gelöst und auf 55 °C erwärmt, bevor 1,142 g (5,279 mmol) des Alkohols in 50 ml Toluol unter ständigem Rühren innerhalb von 5 h zugetropft werden. Nach 12 h Rühren dieses Reaktionsgemisches bei 70–75 °C wird das Lösemittelvolumen stark eingeengt; durch Kristallisation in Toluol kann die Verbindung  $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$  in Form rautenförmiger, rosa gefärbter Kristalle in 62-prozentiger Ausbeute (d. Th.) erhalten werden.

Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{NErO}_8\text{Si}_2$

Molmasse: 760,20 g/mol

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 44,18 / 44,24; H: 7,60 / 7,70; 4,78 / 1,84

### 7.6.4 Synthese von $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$

$\text{Eu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  633,25g/mol; 1,346 g; 2,126 mmol

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$  216,28 g/mol (0,965 g/ml); 1,379 g; 6,377 mmol

1,346 g (2,126 mmol)  $\text{Eu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  in 50 ml Toluol werden vorgelegt und auf 50 °C erwärmt, bevor unter ständigem Rühren die Lösung von 1,379 g (6,377 mmol) Di-tert-Butylmalonat ebenfalls in Toluol zugetropft wird. Anschließend wird das so erhaltene Reaktionsgemisch weitere 12 h bei 70 °C gerührt. Die Kristallisation in Toluol bei -20 °C liefert, wie sich durch Röntgenstrukturanalyse herausstellt, die dimere homoleptische Verbindung  $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$  in Form roter, rautenförmiger Kristalle in 52-prozentiger Ausbeute (0,971 g; 1,091 mmol)

Summenformel:  $\text{C}_{80}\text{H}_{130}\text{Eu}_2\text{O}_{24}$

Molmasse: 1779,82 g/mol

### 7.6.5 Synthese von $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3]_2$

$\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  625,53g/mol; 1,963 g; 3,138 mmol

$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  168,04 g/mol (1,618 g/ml); 1,582 g; 9,414 mmol

Eine Lösung von 1,963 g (3,138 mmol)  $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  in 100 ml Toluol wird vorgelegt, bevor man unter ständigem Rühren innerhalb von 5 h die Lösung von 1 ml (geringer Überschuss) des Alkohols  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  in 50 ml Toluol zutropfen lässt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 24 h lang bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von 0,113 g (6,276 mmol) Wasser zum zuvor stark eingeeengten Reaktionsgemisch ist es möglich, plättchenförmige hellblaue Kristalle zu erhalten, bei denen es sich, wie durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden kann, um die Verbindung  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  handelt. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 0,327 g (0,480 mmol) (77 % d. Th.).

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_{36}\text{Nd}_2\text{O}_{10}$

Molmasse: 1362,73 g/mol

### 7.6.6 Synthese von $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{Me}_3\text{SiOH})(\text{THF})_2$

$\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  648,55 g/mol; 0,191 g; 0,295 mmol

$\text{Me}_3\text{SiOH}$  90,22 g/mol (0,807 g/ml); 0,080 g; 0,884 mmol

0,191 g (0,295 mmol)  $\text{Er}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ , gelöst in 20 ml Toluol, werden bei leichter Kühlung (ca. 0-4 °C) unter ständigem Rühren mit 0,1 ml (da im leichten Überschuss gearbeitet wird)  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  in 20 ml Toluol vermischt. Nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden das Lösemittel und somit auch das bei der Reaktion entstandene Hexamethyldisilazan vollständig entfernt und der verbleibende rosa gefärbte Feststoff in einem 1:1 Gemisch von Toluol und THF erneut aufgenommen. Hierbei können 0,059 g der rosa gefärbten Verbindung  $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{Me}_3\text{SiOH})(\text{THF})_2$  in Form von Kristallen gewonnen werden.

Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{89}\text{Er}_3\text{O}_{11}\text{Si}_8$

Molmasse: 1376,71 g/mol

## 7.7 Prozessparameter der CVD- Experimente

Zur Verwendung der Precursoren im thermischen CVD-Prozess wird der in Abbildung 7.1 dargestellte Kaltwandreaktor verwendet. Hierbei werden alle Substrate vorab durch eine 15-minütige Ultraschallbehandlung in einem Isopropanol-/Ethanolgemisch gereinigt und anschließend auf dem induktiv beheizbaren Graphithalter platziert. Die Precursoren werden

frisch destilliert bzw. sublimiert eingesetzt und simultan auf die erforderliche Verdampfungstemperatur gebracht.

### 7.7.1 CVD mittels $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ , $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ und $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4/\text{Et}_2\text{NH}$

Precursor	$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$	$\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$	$\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4/\text{Et}_2\text{NH}$
Precursormenge	1-1,5 ml	1-1,5 ml	1-1,8 ml
Precursortemperatur	40 °C	50 °C	45 °C
Substrat	Stahl, Si(100)	Stahl, Si(100)	Stahl, Si(100)
Substrattemperatur	450-750 °C	450-750 °C	450-750 °C
Abscheidezeit	30 min	30 min	30 min

### 7.7.2 CVD mittels $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ und $\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ ,

Precursor	$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$	$\text{Hf}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$
Precursormenge	500-800 mg	500-800 mg
Precursortemperatur	90 °C	100 °C
Substrat	Si(100)	Si(100)
Substrattemperatur	450-750 °C	450-750 °C
Abscheidezeit	120 min	120 min

### 7.7.3 CVD mittels $[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{CILiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ und $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$

Precursor	$[\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{CILiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	$\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$
Precursormenge	500-800 mg	500-800 mg
Precursortemperatur	70 °C	80 °C
Substrat	Si(100)	Si(100)
Substrattemperatur	450-750 °C	450-750 °C
Abscheidezeit	20 min	30 min

### 7.7.4 CVD mittels heteroleptischer Titanprecursoren

<b>Precursor</b>	$\text{CITi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	$\text{Me}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	$\text{Et}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$
Precursormenge	1-1,5 ml	1-1,5 ml	1-1,5 ml
Precursortemperatur	45 °C	RT	45 °C
Substrat	Si(100)	Si(100)	Si(100)
Substrattemperatur	450-750 °C	450-750 °C	450-750 °C
Abscheidezeit	30 min	30 min	30 min
<b>Precursor</b>	$^i\text{Pr}_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	$\text{MeTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$
Precursormenge	1-1,5 ml	1,5-2 ml	1-1,5 ml
Precursortemperatur	RT	55-60 °C	20-25 °C
Substrat	Si(100)	Si(100)	(100)
Substrattemperatur	450-750 °C	450-750 °C	450-750 °C
Abscheidezeit	30 min	30 min	30 min
<b>Precursor</b>	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	$^t\text{BuOTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$	
Precursormenge	1-1,5 ml	1-1,5 ml	
Precursortemperatur	35-40 °C	RT	
Substrat	Si(100)	Si(100)	
Substrattemperatur	450-750 °C	450-750 °C	
Abscheidezeit	30 min	30 min	

## 7.8 Apparativer Aufbau

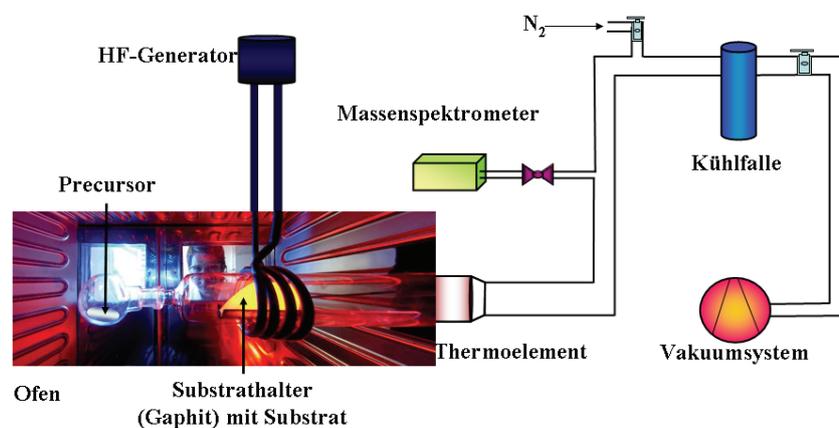


Abbildung 7.1: Aufbau einer CVD-Anlage.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Nanotechnologie - Innovation für die Welt von morgen, Hrsg: VDI-Technologiezentrum, März, **2004**.
- [2] Nanotechnologie erobert Märkte - Deutsche Zukunftsoffensive für Nanotechnologie, Hrsg: Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bonn, März **2004**.
- [3] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.*, (11), 663, **1987**.
- [4] A. D. Mazzony, M. S. Conconi, E. F. Aglietti, *Mater. Res.*, (4), 107, **2001**.
- [5] M. Pakala, H. Walls, R. Y. Lin, *J. Am. Ceram. Soc.*, (80), 1477, **1997**.
- [6] E. Budke, J. Krempel-Hesse, H. Maidhof, H. Schüssler, *Surf. Coat. Technol.*, (112), 108, **1999**.
- [7] U. Beck, G. Reiners, I. Urban, H. A. Jehn, U. Kopacz, H. Schack, *Surf. Coat. Technol.*, (61), 215, **1993**.
- [8] W. Vogel, *J. Non-Cryst. Solids*, (73), 593, **1985**.
- [9] C. Brugoni, F. Lanza, G. Macchi, R. Müller, E. Parnisori, M. F. Stroosnijder, J. Vinhas, *Surf. Coat. Technol.*, (100-101), 23, **1998**.
- [10] E. Wisotzki, A. G. Balogh, H. Hahn, *J. Vac. Sci. Technol. A*, (17), 14, **1999**.
- [11] Ch. Elschenbroich / A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart, **1993**.
- [12] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1995**.
- [13] D. A. Atwood, R. A. Jones, A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.*, (434), 143, **1992**.
- [14] *CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0*, Stuttgart / New York, Georg Thieme Verlag, **1995**.
- [15] O. T. Beachley, M. J. Noble, M. R. Churchill, *Organometallics*, (17), 3311, **1998**.

- [16] H. J. Sanders, *Chem. Eng. News*, 26, **1984**.
- [17] A. G. Evans, *Mater. Sci. Eng.*, (71), 2, **1985**.
- [18] W. Heywang, H. Thomann, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, (14), 27, **1984**.
- [19] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Mater. Chem.*, (14), 3113, **2004**.
- [20] D. S. R. Krishna, Y. Sun, *Surf. Coat. Technol.*, (198), 447, **2005**.
- [21] S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H. B. Gao, *Chem. Vap. Depos.*, (8), 277, **2002**.
- [22] Y. Sun, *Appl. Surf. Sci.*, (233), 328, **2004**.
- [23] A. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (39), 1295, **2000**.
- [24] R. C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L. Y. Tsung, M. J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S. A. Campell, W. L. Gladfelter, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, (10), 105, **2000**.
- [25] B. de Souza, C. E. Foerster, S. L. R. de Silva, F. C. Serbena, C. M. Lepienski, C. A. dos Santos, *Surf. Coat. Technol.*, (191), 76, **2005**.
- [26] B. Huber, A. Brodyansky, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnaser, *Thin Solid Films*, (472), 114, **2005**.
- [27] T. Car, N. Radic, A. Turkovic, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (41), 5618, **2002**.
- [28] C. H. Heo, S.-B. Lee, J.-H. Boo, *Thin Solid Films*, (475), 183, **2005**.
- [29] E. L. Sham, E. M. Farfán-Torres, S. Bruque-Gámez, *Solid States Ionics*, (63), 45, **1993**.
- [30] P. W. Gold, J. Loos, M. Kuhn, *Materialwiss. u. Werkstofftech.*, (34), 919, **2003**.
- [31] H. Berndt, A.-Q. Zeng, H.-R. Stock, P. Mayr, *Surf. Coat. Technol.*, (74-75), 369, **1995**.
- [32] H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A*, (4), 2661, **1986**.
- [33] K.-T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, *Surf. Coat. Technol.*, (74-75), 362, **1995**.

- [34] D. A. Glocker, NY, USA, *Handbook of Thin Film Process Technology*, IOP publishing, Bristol, UK, X1:1, X3:1, **1995**.
- [35] X. Y. Li, G. B. Li, F. J. Wang, T. C. Ma, D. Z. Yang, *Vacuum*, (43), 653, **1992**.
- [36] T. Delachaux, Ch. Hollenstein, F. Lévy, C. Verdon, *Thin Solid Films*, (425), 113, **2003**.
- [37] S. Chatterjee, S. K. Samanta, H. D. Banerjee, C. K. Maiti, *Bull. Mater. Sci.*, (24), 579, **2001**.
- [38] K. W. Chour, J. Chen, R. Xu, *Thin Solid Films*, (304), 106, **1997**.
- [39] S. Shimada, M. Inagaki, *J. Mater. Res.*, (11), 2594, **1996**.
- [40] S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson, B. Mishra, *Thin Solid Films*, (415), 187, **2002**.
- [41] G. Bertrand, M. Mévrel, *Thin Solid Films*, (292), 241, **1997**.
- [42] S. Kudapa, K. Narasimhan, P. Boppana, W. C. Russell, *Surf. Coat. Technol.*, (120), 259, **1999**.
- [43] M. Cassir, F. Goubin, C. Bernay, P. Vernoux, D. Lincot, *Appl. Surf. Sci.*, (193), 120 **2002**.
- [44] S. Jin, X. Y. Wen, Z. X. Gong, Y. C. Zhu, *J. Appl. Phys.*, (74), 2886, **1993**.
- [45] H. Ma, J. H. Huang, H. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, (133-134), 289, **2000**.
- [46] W. Yong, C. A. Wolden, *Thin Solid Films*, (515), 1708, **2006**.
- [47] I. Oja, A. Mere, M. Krunks, R. Nisumaa, C. H. Solterbeck, M. Es-Souni, *Thin Solid Films*, (515), 674, **2006**.
- [48] J.-Y. Zang, I. W. Boyd, B. J. Sullivan, P. K. Hurley, P. V. Kelly, J.-P. Senateur, *J. Non-Cryst. Solids.*, (303), 134, **2002**.
- [49] B. Karungaran, K. Kim, D. Mangalaraj, J. Yi, S. Velumani, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, (88), 99, **2005**.

- [50] B. Kim, D. Byun, L. Kee Lee, D. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (41), 222, **2002**.
- [51] N. P. Mellot, C. Durucan, C. G. Pantano, M. Gullielmi, *Thin Solid Films*, (502), 112, **2006**.
- [52] S.-H. Jung, S.-W. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (40), 3147, **2001**.
- [53] S.-C. Jung, N. Imaishi, *Korean J. Chem. Eng.*, (18), 867, **2001**.
- [54] S.-C. Jung, B.-H. Kim, S.-J. Kim, N. Imaishi, Y.-I. Cho, *Chem. Vap. Depos.*, (11), 137, **2005**.
- [55] B. D. Ratner, *J. Biomed. Mater Res.*, (27), 837, **1993**.
- [56] J. Lausmaa, B. Kasemo, *Appl. Surf. Sci.*, (44), 133, **1990**.
- [57] S. Nishiguchi, H. Kato, M. Neo, M. Oka, H.-M. Kim, T. Kokubo, T. Nakamura, *J. Biomed. Mater Res.*, (45), 198, **2001**.
- [58] D. D. Deligianni, N. D. Katsala, P. G. Koutsoukos, Y. F. Missirlis, *Biomaterials*, (22), 87, **2001**.
- [59] K. L. Kilpadi, P.-L. Chang, S. L. Bellis, *J. Biomed. Mater Res.*, (57), 258, **2001**.
- [60] Y. M. Zhang, P. Bataillon-Linez, P. Huang, Y. M. Zhao, Y. Han, M. Traisnel, K. W. Xu, H. F. Hildebrand, *J. Biomed. Mater Res. A*, (68A(2)), 383, **2004**.
- [61] J. C. Keller, G. B. Schneider, C. M. Stanford, B. Kellogg, *Implant Dent.*, (12), 175, **2003**.
- [62] G. Zhao, Z. Schwartz, W. Wieland, F. Rupp, J. Geis-Gerstoffer, D. L. Cochran, B. D. Boyan, *J. Biomed. Mater Res. A*, (74A(1)), 49, **2005**.
- [63] A. Bagno, C. Di Bello, *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*, (15), 935, **2004**.
- [64] J. C. Frias, G. Bobba, M. J. Cann, Hutchinson und Parker D, *Org. Biomol. Chem.*, (905), 1, **2003**.
- [65] G.-L. Zhong, Y-H Wang, C-K Wang and K-Z Yang, *Thin Solid Films*, (234), 385, **2001**.

- [66] S. N. Misra, M. A. Gagnani, I. Devi and R. S. Shukla, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, (2), 155, **2004**.
- [67] P. R. Selvin, *Annual Rev. Biophysics and Biomolecular Structures*, (31), 275, **2000**.
- [68] G. Bombieri, R. Artali, *J. Alloys and Compounds*, (344), 9, **2002**.
- [69] D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, *Opt. Mater.*, (26), 101, **2004**.
- [70] Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, K. Arai, *Mater. Res. Bull.*, (38), 1257, **2003**.
- [71] A. Ikesue, K. Yoshida, K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, (79), 507, **1996**.
- [72] J. M. Philips, *J. Appl. Phys.*, (79), 1829, **1996**.
- [73] A. Knierim, R. Auer, J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, H. Reiner, R. Schneider, *Appl. Phys. Lett.*, (70), 661, **1997**.
- [74] D. L. Schulz, T. J. Marx, *Adv. Mater.*, (6), 719, **1994**.
- [75] J. Kwo, M. Hong, A. R. Kortan, K. L. Queeney, Y. J. Chabal, R. L. Opila. Jr., D. A. Muller, S. N. G. Chu, B. J. Sapjeta, T. S. Lay, J. P. Mannaerts, T. Boone, H. W. Krautter, J. J. Krajewski, A. M. Sergent, J. M. Rosomilia, *J. Appl. Phys.*, (89), 3920, **2001**.
- [76] M. Hong, J. Kwo, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts, A. M. Sergent, *Science*, (283), 1897, **1999**.
- [77] C. H. Rosner, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, (11), 39, **2001**.
- [78] D. P. Norton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* (28), 299, **1998**.
- [79] S. Mathur, J. Altmayer, H. Shen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (630), 2042, **2004**.
- [80] S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nielsson, P. Kuhn, *Thin Solid Films*, (88), 502, **2006**.
- [81] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Depos.*, (1), 39, **1995**.

- [82] M. Lazell, P. O'Brien, D. J. Otway, J. H. Park, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4479, **2000**.
- [83] S. Mathur, *Chemical Physics of Thin Film Deposition—Processes for Micro- and Nano-Technologies*, 91, **2002**.
- [84] J. T. Spencer, *Prog. Inorg. Chem.*, (41), 145, **1994**.
- [85] K. L. Choy, *Progress in Materials Science*, (48), 57, **2003**.
- [86] M. Veith, S. Kneip, *Journal of Materials Science Letters*, (13), 335, **1994**.
- [87] A. Erbil, W. Braun, B. S. Zwak, B. J. Wilkens, L. A. Boatner, J. D. Budai, *J. Cryst. Growth*, (135), 285, **1994**.
- [88] K. Tominaga, Y. Sakashita, H. Nakashima, M. Ada, *J. Cryst. Growth*, (145), 219, **1994**.
- [89] N. D. Kumar, M. N. Kamalasanan, S. Chandra, *Appl. Phys. Lett.* (56), 1373, **1994**.
- [90] T. Sugimoto, M. Yoshida, K. Yamaguchi, Y. Yamada, K. Sugawara, Y. Shirohara, *J. Cryst. Growth*, (107), 692, **1991**.
- [91] C. Sant, P. Gibart, P. Genou, C. Verie, *J. Cryst. Growth*, (124), 690, **1992**.
- [92] S. Mathur, S. Barth, H. Shen, J.-C. Pyun, U. Werner, *Small*, (1), 713, **2005**.
- [93] S. Mathur, S. Barth, *Small*, (3), 2070, **2007**.
- [94] S. Mathur, S. Barth, U. Werner, *Adv. Mater.*, **2008** (in Druck).
- [95] R. A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit*, (3), 141, **1995**
- [96] A. C. Jones, *Chem. Soc. Revs.*, 101, **1997**.
- [97] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxide*, Academic Press NY, **1978**.
- [98] A. C. Jones, *Chem. Vap. Depos.*, (4), 169, **1998**.
- [99] M. Veith, S. Faber, H. Wolfanger, V. Huch, *Chem. Ber.*, (129), 381, **1996**.

- [100] M. Veith, A. Altherr, H. Wolfanger, *Chem. Vap. Depos.*, (5), 87, **1999**.
- [101] M. Veith, O. Schütt, J. Blin, J. Frères, S. Becker, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (628), 138, **2002**.
- [102] G. Bertrand, M. Mévrel, *Thin Solid Films*, (292), 241, **1997**.
- [103] S. R. Klopfenstein, C. Kluwe, K. Kirschbaum, J. A. Davis, *Can. J. Chem.*, (74), 2331, **1996**.
- [104] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, S. Hüfner, M. Jilavi, *Chem. Mater.*, (14), 568, **2002**.
- [105] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, S. Hüfner, *Mater. Sci. Forum*, (41), 386, **2002**.
- [106] M. Veith, S. Mathur, H. Shen, S. Hüfner, M. Jilavi, *Chem. Mater.*, (11), 4041, **2001**.
- [107] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, N. Lecerf, S. Hüfner, *Script. Mater.*, (44), 2105, **2001**.
- [108] S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, H. Fjellvag, G. Goya, *Adv. Mater.*, (14), 1405, **2002**.
- [109] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, K. Bartz, M. Heintz, V. Huch, *Chem. Mater.*, (12), 271, **2000**.
- [110] S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, H. B. Gao, *J. Phys. IV*, (11), 487, **2001**.
- [111] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, S. Hüfner, *Ceramic Eng. and Science Proceedings*, (23), 557, **2002**.
- [112] M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, *Polyhedron*, (17), 1005, **1998**.
- [113] M. J. Hampden Smith, T. T. Kodas, *Chem Vap. Depos.*, (1), 1, **1995**.
- [114] D. C. Bradley, *Polyhedron*, (13), 1111, **1994**.
- [115] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *The Chemistry of Metal CVD*, John Wiley & Sons. **1994**.
- [116] M. Veith, *J. of Metastable and Nanocrystalline Materials*, (8), 531, **2000**.
- [117] M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2402, **2002**.

- [118] R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, *Chemical Society Reviews*, 215, **1994**.
- [119] W. Herrmann, N. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.*, (107), 2371, **1995**.
- [120] M. Veith, S. Kneip, S. Faber, E. Fritscher, *Materials Science Forum*, (269-2), 303, **1998**.
- [121] A. C. Jones, *J. Mater. Chem.*, (12), 2576, **2002**.
- [122] T. G. Wetzell, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (625), 1953, **1999**.
- [123] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Inorg. Chem. Commun.*, (6), 102, **2003**.
- [124] L. G. Hubert-Pfalzgraf and H. Guillon, *Appl. Organomet. Chem.*, (12), 221, **1998**.
- [125] L. McElwee-White, *Dalton Trans.*, 5327, **2006**.
- [126] R. N. Ghoshtagore, A. J. Norieka, *J. Electrochem. Soc.*, (117), 1310, **1970**.
- [127] K. S. Yeung, Y. W. Lam, *Thin Solid Films*, (109), 169, **1983**.
- [128] C. P. Fictorie, J. F. Evans, W. L. Gladfelter, *J. Vac. Sci. Technol. A*, (12), 1108, **1994**.
- [129] T. W. Kim, M. Jung, H. J. Kim, T. H. Park, Y. S. Yoon, W. N. Kang, S. S. Yom, H. K. Na, *Appl. Phys. Lett.*, (64), 1407, **1994**.
- [130] J. Lu, J. Wang, R. Rai, *Thin Solid Films*, (204), L 13, **1991**.
- [131] N. Rausch, E. P. Burte, *Microelec. Eng.*, (19), 725, **1992**.
- [132] N. Rausch, E. P. Burte, *J. Electrochem. Soc.*, (140), 145, **1993**.
- [133] J. Yan, D. C. Gilmer, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter, P. G. Schmid, *J. Vac. Sci. Technol. B*, (14), 1706, **1996**.
- [134] K. L. Siefert, G. L. Griffin, *J. Electrochem. Soc.*, (137), 814, **1990**.
- [135] D. C. Gilmer, D. G. Columbo, C. J. Taylor, J. Roberts, G. Haugstad, S. A. Campbell, H-S, Kim, G. D. Wilk, M. A. Gribelyuk, W. L. Gladfelter, *Chem. Vap. Depos.*, (4), 9, **1998**.

- [136] C. J. Taylor, D. C. Gilmer, D. G. Colombo, G. D. Wilk, S. A. Campbell, J. Roberts, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, (121), 5220, **1999**.
- [137] R. N. Taubner, A. C. Dumbri, R. E. Caffrey, *J. Electrochem. Soc.*, (118), 747, **1971**.
- [138] H. Yamane, T. Hirai, *J. Mater.Sci.*, (6), 1229, **1987**.
- [139] D. C. Bradley, *Chem. Rev.*, (89), 1317, **1989**.
- [140] H. J. Frenck, E. Oesterschulze, R. Beckmann, W. Kulisch, R. Kassing, *Mater. Sci. Eng.*, (A139), 374, **1991**.
- [141] M. Balog, M. Schieber, S. Patai, M. Michman, *J. Cryst. Growth*, (17), 298, **1972**.
- [142] J. S. Kim, H. A. Marzouk, P. J. Reucroft, *Thin Solid Films*, (254), 33, **1995**.
- [143] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, S. Patai, *Thin Solid Films*, (47), 109, **1977**.
- [144] R. A. Gardiner, P. C. van Buskirk, P. S. Kirilin, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, (335), 221, **1994**.
- [145] P. Schäfer, R. Waser, *Adv. Mater. Opt. Elektron.*, (10), 169, **2000**.
- [146] J.-H. Lee, J.-Y. Kim, J.-Y. Shim, S.-W. Rhee, *J. Vac. Sci., Technol. A*, (17), 3033, **1999**.
- [147] A. C. Jones, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, K. A. Fleeting, D. J. Otway, P. O'Brien, M. E. Pebble, *J. Mater. Chem.*, (8), 1773, **1998**.
- [148] C. S. Hwang, H. J. Kim, *J. Mater. Res.*, (8), 1361, **1993**.
- [149] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, S. Patai, *Thin Solid Films*, (41), 247, **1977**.
- [150] M. Balog, M. Schieber, M. Michman, S. Patai, *J. Electrochem. Soc.*, (126), 1203, **1979**.
- [151] E.-T. Kim, S.-J. Yoon, *Thin Solid Films*, (227), 7, **1993**.
- [152] J. Si., S. B. Desu, C.-Y. Tsai, *J. Mater. Res.*, (9), 1721, **1994**.
- [153] C. H. Peng, S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, (77), 1799, **1994**.

- [154] Y. Akiyama, T. Sato, N. Imaishi, *J. Cryst. Growth*, (147), 130, **1995**.
- [155] A. C. Jones, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, P. A. Lane, D. J. Williams, K. A. Fleeting, D. J. Otway, P. O'Brien, *Chem. Vap. Depos.*, (4), 46, **1998**.
- [156] A. C. Jones, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, D.J. Williams, K. A. Fleeting, H. O. Davies, D. J. Otway, P. O'Brien, *Chem. Vap. Depos.*, (4), 197, **1998**.
- [157] D. G. Colombo, D. C. Gilmer, J. V. C. Young, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter, *Chem. Vap. Depos.*, (4), 220, **1998**.
- [158] J. S. Na, H. Kim, D.-K. Yong, W. Rhee, *J. Electrochem. Soc.*, (149), C23, **2002**.
- [159] R. Matero, M. Ritala, M. Leskalä, A. C. Jones, P. A. Williams, J. F. Bickley, A. Steiner, T. J. Leedham, H. O. Davies, *J. Non-Cryst. Solids*, (303), 24, **2002**.
- [160] P. A. Williams, J. L. Roberts, A. C. Jones, P. R. Chalker, J. F. Bickley, A. Steiner, H. O. Davies, T. J. Leedham, *J. Mater. Chem.*, (12), 165, **2002**.
- [161] P. A. Williams, J. L. Roberts, A. C. Jones, P. R. Chalker, N. L. Tobin, J. F. Bickley, H. O. Davies, L. M. Smith, T. J. Leedham, *Chem. Vap. Depos.*, (8), 163, **2002**.
- [162] C. F. Powell, *Chemically Deposited Nonmetals* (Eds: C. F. Powell, J. H. Oxley, J. M. Blocher) John Wiley & Sons Inc. New York, S. 343, **1996**.
- [163] D. C. Gilmer, R. Hegde, R. Cotton, R. Garcia, V. Dhandapani, D. Triyoso, D. Poan, A. Franke, R. Rai, L. Prabhu, C. Hobbs, J. M. Grant, L. La, S. Samavedam, B. Taylor, H. Tseng, P. Tobin, *Appl. Phys. Lett.*, (8), 1288, **2002**.
- [164] S. Mathur, H. Shen in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. H. Nalwa, American Scientific Publisher **2004**.
- [165] A. Baunemann, R. Thomas, R. Becker, M. Winter, R. A. Fischer, P. Erhart, R. Waser, A. Devi, *Chem. Commun.*, 1610, **2004**.
- [166] H. Shen, S. Mathur, *J. Phys. IV France*, (12), Pr 4-1, **2002**.
- [167] S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G. F. Goya, W. L. Martins Filho, T. S. Berquo, *Chem. Mater.*, (16), 1906, **2004**.

- [168] S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, *Chem. Mater.*, (16), 2449, **2004**.
- [169] H. Wendel, H. Suhr, *Appl. Phys. A*, (A-54), 389, **1992**.
- [170] J. Si, S. B. Desu, C. Tsai, *J. Mater. Res.*, (9), 1721, **1994**.
- [171] D. J. Burlison, J. T. Roberts, W. L. Gladfelter, S. A. Campbell, R. C. Smith, *Chem. Mater.*, (14), 1269, **2002**.
- [172] P. L. Franceschini, M. Morstein, H. Berke, H. W. Schmalle, *Inorg. Chem.*, (42), 7273, **2003**.
- [173] M. Morstein, I. Pozsgai, N. D. Spencer, *Chem. Vap. Depos.*, (5), 151, **1999**.
- [174] U. Patil, M. Winter, H.-W. Becker, A. Devil, *J. Mater. Chem.*, (13), 2177, **2003**.
- [175] M. Morstein, *Inorg. Chem.*, (38), 125, **1999**.
- [176] G. I. Spijksma, H. J. M. Bouwmeester, D. H. A. Blank, A. Fischer, M. Henry, V. G. Kessler, *Inorg. Chem.*, (45), 4938, **2006**.
- [177] Y. Oshita, A. Ogura, M. Ishikawa, T. Kada, A. Hoshino, T. Suzuki, H. Machida, K. Soai, *Chem. Vap. Depos.*, (12), 130, **2006**.
- [178] Y. F. Loo, R. O'Kane, A. C. Jones, H. C. Aspinall, R. J. Potter, P. R. Chalker, J. F. Bickley, S. Taylor, L. M. Smith, *Chem. Vap. Depos.*, (11), 299, **2005**.
- [179] R. Thomas, A. Milanov, R. Bhakta, U. Patil, M. Winter, P. Erhart, R. Waser, A. Devil, *Chem. Vap. Depos.*, (12), 295, **2006**.
- [180] R. N. Goshtagore, *J. Electrochem. Soc.*, (117), 529, **1970**.
- [181] S. Hayashi, T. Hirai, *J. Cryst. Growth*, (36), 157, **1976**.
- [182] L. M. Williams, D. W. Hess, *J. Vac. Sci. Technol.*, A, (1), 1810, **1983**.
- [183] M. Yokozawa, H. Iwasa, I. Teramoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (7), 96, **1968**.
- [184] E. T. Fitzgibbons, K. J. Sladek, W. H. Harting, *J. Electrochem. Soc.*, (119), 735, **1972**.

- [185] J. J. Gallegos, T. L. Ward, T. J. Boyle, M. A. Rodriguez, L. P. Francisco, *Chem. Vap. Depos.*, (6), 21, **2000**.
- [186] A. Bastiani, G. A. Bastion, R. Gerbasi, M. Porchia, S. Daolio, *J. Phys. IV*, (5), C-525, **1995**.
- [187] B. J. Gould, I. M. Povey, M. E. Pemble, W. R. Flavell, *J. Mater. Chem.*, (4), 1815, **1994**.
- [188] Y. Takahashi, T. Kawae, M. Nasu, *J. Cryst. Growth*, (74), 409, **1986**.
- [189] I. M. Thomas, *Can. J. Chem.*, (39), 1386, **1961**.
- [190] D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 3857, **1960**.
- [191] Ch. Täschner, K. Bartsch, A. Leonardt, *Surf. Coat. Technol.*, (61), 158, **1993**.
- [192] ESCA Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp.: Eden Prairie, MN, **1992**.
- [193] S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson, B. Mishra, *Thin Solid Films*, (415), 187, **2002**
- [194] L. Pichon, A. Straboni, T. Girardeau, M. Drouet, P. Widmayer, *J. Appl. Phys.*, (87), 925, **2000**.
- [195] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem. Solids*, (69), 1238, **1965**.
- [196] R. C. Garvie, *J. Phys. Chem. Solids*, (82), 284, **1978**.
- [197] T. Chraska, A. H. King, C. C. Berndt, *Mater. Sci. Eng. A*, (286), 1568, **2000**.
- [198] W. Gulbiński, S. Mathur, H. Shen, T. Suszko, A. Gilewicz, B. Warcholiński, *Appl. Surf. Sci.*, (3-4), 302, **2005**.
- [199] T. P. Kunzler, T. Drobek, M. Schuler, N. D. Spencer, *Biomaterials*, (28), 2175, **2007**.
- [200] R. C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, I. Y. Tsung, M. J. Bevan, L. Columbo, J. Roberts, S. A. Campell, W. Gladfelter, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, (10), 105, **2000**.
- [201] M. Pulver, G. Wahl, *Electrochem. Soc. Proc.*, (97-25), 960, **1977**.

- [202] A. C. Jones, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, D. J. Williams, P. A. Lane, P. O'Brien, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, (495), 11, **1998**.
- [203] U. M Triphati, A. Sigh, R. C. Mehrotra, S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *J. Chem. Commun.*, 152, **1992**.
- [204] M. Wijk, R. Norrestam, M. Nygren, G. Westin, *Inorg. Chem.*, (35), 1077, **1996**.
- [205] X. Yu, Z.-L. Xue, *Inorg. Chem.*, 44, 1505, **2005**.
- [206] S. Popenova, R. C. Mawhinney, G. Schreckenbach, *Inorg. Chem.*, (46), 3856, **2007**.
- [207] C. Airoidi, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton*, 2010, **1980**.
- [208] E. Witt, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.*, (40), 3824, **2001**.
- [209] J. Tamás, P. Miklós, *Organic Mass Spectrometry*, (10), 859, **1975**.
- [210] B. Mahltig, H. Boettcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nietsche, T. Fritz, *Thin Solid Films*, (108), 485, **2005**.
- [211] Y. Zhang, L. Zhang, C. Mo, Y. Li, L. Yao, W. Cai, *J. Mater. Sci. Technol.*, (16), 277, **2000**.
- [212] X. Chen, S. S. Mao, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, (6), 906, **2006**.
- [213] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayrál, *Thin Solid Films*, (495), 272, **2006**.
- [214] D. Chatterjee, S. Dasgupta, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, (6), 186, **2005**.
- [215] J. Yang, C. Chen, H. Ji, W. Ma, J. Zhao, *J. Phys. Chem. B.*, (109), 21900, **2005**.
- [216] C. W. Oh, G. D. Lee, S. S. Park, C. S. Ju, S. S. Hong, *Korean J. Chem. Eng.*, (22), 547, **2005**.
- [217] L. Li, W. Zhu, L. Chen, P. Zhang, Z. Chen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (175), 172, **2005**.

- [218] V. Augugliaro, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, S. Malato-Rodriquez, I. Maldonato, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano, *Solar Energy*, (79), 402, **2005**.
- [219] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (106), 51, **1997**.
- [220] X. T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima, *Chem. Mater.*, (17), 696, **2005**.
- [221] K. Guan, *Surf. Coat. Technol.*, (191), 155, **2005**.
- [222] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, (148), B24, **2001**.
- [223] A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, K. Takai, G. Yamauchi, A. Fujishima, *Langmuir*, (16), 7044, **2000**.
- [224] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, *J. Biomed. Mater. Res.*, (59), 18, **2002**.
- [225] Y.-T. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, T. Albrektsson, *Biomaterials*, (23), 491 **2002**.
- [226] N. Moritz, S. Areva, J. Wolke, T. Peltola, *Biomaterials*, (26), 4460, **2005**.
- [227] H. Liu, T. J. Webster, *Biomaterials*, (28), 354, **2007**.
- [228] K. Anselme, P. Linez, M. Bigerelle, D. Le Maquer, A. Le Maquer, P. Hardouin, H. F. Hildebrand, A. Iost, J. M. Leroy, *Biomaterials*, (21), 1567, **2000**.
- [229] D. L. Cochran, R. K. Schenk, A. Lussi, F. L. Higginbottom, D. Buser, *J. Biomed. Mater. Res.*, (40), 1, **1998**.
- [230] M. Bigerelle, K. Anselme, B. Noël, I. Ruderman, P. Hardouin, A. Iost, *Biomaterials*, (23), 1563, **2002**.
- [231] S. Mathur, S. Barth, H. Shen, *Chem. Vap. Depos.*, (11), 11, **2005**.
- [232] S. Mathur, H. Shen, V. Sivakov, U. Werner, *Chem Mater.*, (16), 2449, **2004**.
- [233] S. Mathur, P. Kuhn, *Surf. Coat. Technol.*, (201), 807, **2006**.

- [234] T. Minabe, D. A. Tryck, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A*, (137), 53, **2000**.
- [235] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.*, (95), 735, **1995**.
- [236] J. Augustynski, *J. Electrochim. Acta*, (38), 43, **1993**.
- [237] P. Sawunyama, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Langmuir*, (15), 3551, **1999**.
- [238] D. R. Cairns, G. P. Crawford, *Proceedings of the IEEE*, (93), 1451, **2005**.
- [239] B. H. Lee, I. G. Kim, S. W. Cho, S. H. Lee, *Thin Solid Films*, (302), 25, **1997**.
- [240] D. A. Puleo, A. Nanci, *Biomaterials*, (20), 2311, **1999**.
- [241] N. J. Sniadecki, R. A. Desai, S. A. Ruiz, C. S. Chen, *Ann. Biomed. Engin.*, (34), 59, **2006**.
- [242] T. Seine, M. Watanabe, *Electronics and Communications in Japan II-Electronics*, (77), 77, **1994**.
- [243] V. N. Alekseev, V. N. Katylev, V. I. Liber, *Quantum Electronics*, (29), 510, **1999**.
- [244] Y. V. Fedotov, S. M. Ryabchenko, E. A. Pashitski, A. V. Semenov, V. I. Vakaryuk, V. M. Pan, V. S. Fils, *Low. Temp. Phys.*, (28), 172, **2002**.
- [245] B. Okai, A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 1018, **1999**.
- [246] D. A. Conte, W. D. Brown, S. S. Ang, H. A. Naseem, *Thin Solid Films*, (270), 493, **1995**.
- [247] M. Li, *Int. J. of Quantum Chemistry*, (48), 49, **1993**.
- [248] H. M. Buschbaum, *Angew. Chem.*, 101, 1503, **1989**.
- [249] Y. Takahashi, K. Tageyama, K. Kodaira, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (32), 4327, **1993**.
- [250] M. Siemons, U. Simon, *Sensor And Actuators B: Chemical*, (126), 181, **2007**.
- [251] V. Lantto, S. Sankko, N. N. Toan, L. F. Reyes, C. G. Granquist, *J. of Electroceramics*, (13), 721, **2004**.

- [252] K. Tabata, M. Misono, *Catalysis Today*, (8), 249, **1990**.
- [253] S. S. Park, H. Zheng, J. D. Mackenzie, *Mater. Lett.*, (17), 346, **1993**.
- [254] I. S. Molchan, N. V. Gaponenko, R. Kudrawiec, J. Misiemicz, G. E. Thompson, P. Skeldon, *J. Electrochem. Soc.*, (151), 16, **2004**.
- [255] J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A. A. Kaminskii, H. Yagi, T. Yanagitani, *Appl. Phys. B, Lasers and Optics*, (71), 469, **2000**.
- [256] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, (78), 1033, **1995**.
- [257] T. Soukka, K. Kunungas, T. Rantanen, V. Haaslahti, T. Lövgren, *J. Fluores.*, (15), 513, **2005**.
- [258] D. S. Hubbard, M. P. Houlne, G. Kiefer, H. F. Jansen, C. Hacker, D. J. Bornhop, *Lasers Med. Sci.*, (13), 14, **1998**.
- [259] V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, *Coord. Chem. Rev.*, (184), 157, **1999**.
- [260] F. Dioury, S. Sambou, E. Guéné, M. Sabatou, C. Ferroud, A. Guy, M. Port, *Tetrahedron*, (63), 204, **2007**.
- [261] C. Picard, N. Geum, I. Nasso, B. Mestre, P. Tisnès, S. Laurent, R. N. Muller, L. V. Elst, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, (16), 5309, **2006**.
- [262] M. Querol, A. Bogdanov, *J. Magn. Reson. Imaging*, (24), 971, **2006**.
- [263] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.*, (19), 727, **1995**.
- [264] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Dalton*, (10), 1021, **1973**.
- [265] K. D. Pollard, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt, *Chem. Mater.*, (12), 701, **2000**.
- [266] L. J. Bowman, K. Izod, W. Clegg, R. W. Harrington, *Organometallics*, (25), 2999, **2006**.
- [267] J. A. Belot, A. Wang, R. J. McNeely, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, T. J. Marks, *Chem. Vap. Depos.*, (5), 65, **1999**.

- [268] J. Pāvāsaari, C. L. Dezelah IV, D. Back, K. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, M. Putkonen, L. Niinströ, C. H. Winter, *J. Mater. Chem.*, (15), 4224, **2005**.
- [269] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, N. M. Schott, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1425, **2002**.
- [270] O. Just, W. S. Rees Jr., *Inorg. Chem.*, (40), 1751, **2001**.
- [271] H. C. Aspinall, J. F. Bickley, J. M. Gaskell, A. C. Jones, G. Labat, *Inorg. Chem.*, (46), 5852, **2007**.
- [272] S. C. F. Kui, H-W. Li, H. K. Lee, *Inorg. Chem.*, (42), 2824, **2003**.
- [273] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.*, (49b), 1789, **1994**.
- [274] R. A. Andersen, D. H. Tempelton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, (17), 2317, **1978**.
- [275] N. L. Edleman, A. Wang, J. A. Belot, A. W. Metz, J. R. Babock, A. M. Kawaoka, J. Ni, M. V. Metz, C. J. Flaschenriem, C. L. Stern, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, P. R. Markworth, R. P. H. Chang, M. P. Chudzik, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, *Inorg. Chem.*, (41), 5005, **2002**.
- [276] D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Polyhedron*, (9), 917, **1990**.
- [277] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, (28), 263, **1989**.
- [278] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron*, (10), 1049, **1991**.
- [279] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, *J. Mater. Chem.*, (9), 3069, **1999**.
- [280] S. N. Misra, T. N. Misra, R. C. Mehrotra, *Aust. J. Chem.*, (21), 797, **1968**.
- [281] R. A. Andersen, D. H. Tempelton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, (17), 2317, **1978**.
- [282] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* (24), 1, **1977**.

- [283] J. S. Ghotra, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 669, **1973**.
- [284] W. S. Rees, O. Just, D. S. Vanderveer, *J. Mater. Chem.* (9), 249, **1999**.
- [285] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.*, (9), 273, **1976**.
- [286] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.*, (125), 1971, **1992**.
- [287] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Denk, *Chem. Ber.*, (125), 2399, **1992**.
- [288] F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J. W. Gilje, S. Jagner, M. Hakansson, *Polyhedron*, (13), 539, **1994**.
- [289] H. Schumann, J. Winterfeld, E. C. E. Rosenthal, H. Hemling, L. Esser, J. Kim, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (621), 122, **1994**.
- [290] A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltmeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, (414), 327, **1991**.
- [291] A. Recknagel, F. Knosel, H. Gornitzka, M. Noltmeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, (417), 363, **1991**.
- [292] D. L. Clark, J. G. Watkin, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.*, (31), 1554, **1992**.
- [293] F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, *Polyhedron*, (13), 539, **1994**.
- [294] X. Xu, Y. Yao, M. Hu, Y. Zhang, Q. Shen, *J. Polym. Sci. A*, (44), 4409, **2006**.
- [295] W. J. Evans, R. E. Golden, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, (30), 4963, **1991**.
- [296] M. J. McGeary, P. S. Coan, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, (30), 1723, **1991**.
- [297] P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Inorg. Chem.*, (33), 3452, **1991**.
- [298] P. S. Gradoff, K. Yunlu, T. J. Deming, J. M. Olofson, R. J. Doedens, W. J. Evans, *Inorg. Chem.*, 29, 240, **1990**.

- [299] P. S. Gradefe, K. Yunlu, A. Gleizes, J. Galy, *Polyhedron*, (8), 1001, **1989**.
- [300] D. J. Duncalf, P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, *J. Organometall. Chem.*, (506), 437, **1996**.
- [301] A. Fischbach, G. Eickerling, W. Scherer, E. Herdtweck, R. Anwander, *Z. Naturforsch.*, (59b), 1353, **2004**.
- [302] A. N. Kornev, T. A. Chenokova, E. V. Zhezlova, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, Y. A. Kursky, G. A. Domrachev, P. D. Lickiss, *J. Organometall. Chem.*, (587), 113, **1999**.
- [303] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* 2, 98, **1918**.

## 9 Anhang

### 9.1 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

(Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors)

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
<b>Zr</b>	7133(1)	1214(1)	2554(1)	26(1)	<b>C(7)</b>	9825(8)	1592(5)	2590(11)	39(2)
<b>Si(1)</b>	6914(4)	2540(1)	3566(4)	54(1)	<b>C(8)</b>	10582(13)	552(8)	1299(16)	65(4)
<b>Si(2)</b>	7205(3)	1563(2)	5216(3)	46(1)	<b>C(9)</b>	10582(11)	549(7)	3880(15)	58(3)
<b>Si(3)</b>	9766(3)	791(2)	2572(3)	42(1)	<b>C(10)</b>	7027(18)	-400(9)	3473(16)	78(6)
<b>Si(4)</b>	7987(4)	-150(1)	2353(3)	48(1)	<b>C(11)</b>	9195(16)	-667(6)	2400(19)	75(5)
<b>N(1)</b>	7160(8)	1818(4)	3845(9)	47(2)	<b>C(12)</b>	7243(19)	-228(7)	976(17)	75(5)
<b>N(2)</b>	8386(8)	566(4)	2555(7)	32(2)	<b>C(13)</b>	4465(13)	720(12)	2660(20)	93(7)
<b>O(1)</b>	5694(7)	836(4)	2602(7)	41(2)	<b>C(14)</b>	3840(20)	1209(9)	2100(40)	117(12)
<b>O(2)</b>	7212(8)	1613(4)	1178(8)	48(2)	<b>C(15)</b>	4232(19)	672(12)	3810(20)	100(8)
<b>C(1)</b>	8080(30)	2849(7)	2770(30)	180(20)	<b>C(16)</b>	4240(20)	158(13)	2020(40)	180(20)
<b>C(2)</b>	5525(18)	2622(8)	2800(20)	86(6)	<b>C(17)</b>	7186(13)	1758(6)	-1(11)	52(3)
<b>C(3)</b>	6760(40)	3005(9)	4790(30)	170(20)	<b>C(18)</b>	7980(30)	1380(30)	-540(20)	250(40)
<b>C(4)</b>	8440(30)	1859(10)	5910(20)	119(9)	<b>C(19)</b>	7450(40)	2430(20)	-90(40)	184(19)
<b>C(5)</b>	7249(11)	771(4)	5193(10)	39(2)	<b>C(20)</b>	6170(50)	1580(30)	-520(30)	320(15)
<b>C(6)</b>	5930(30)	1757(9)	6040(20)	107(10)					

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$

Bindung	Bindungslänge
Zr-O(2)	1.886(8)
Zr-O(1)	1.914(8)
Zr-N(1)	2.084(8)
Zr-N(2)	2.114(8)
Si(1)-N(1)	1.741(10)
Si(1)-C(3)	1.82(2)
Si(1)-C(1)	1.82(3)
Si(1)-C(2)	1.88(2)
Si(2)-N(1)	1.737(11)
Si(2)-C(4)	1.81(3)
Si(2)-C(6)	1.854(19)
Si(2)-C(5)	1.848(11)
Si(3)-N(2)	1.711(10)
Si(3)-C(7)	1.869(12)

Bindung	Bindungslänge
Si(3)-C(8)	1.884(14)
Si(3)-C(9)	1.911(17)
Si(4)-N(2)	1.750(9)
Si(4)-C(10)	1.848(17)
Si(4)-C(11)	1.868(15)
Si(4)-C(12)	1.86(2)
O(1)-C(13)	1.477(18)
O(2)-C(17)	1.443(15)
C(13)-C(15)	1.41(4)
C(13)-C(14)	1.51(3)
C(13)-C(16)	1.53(5)
C(17)-C(20)	1.40(5)
C(17)-C(18)	1.45(6)
C(17)-C(19)	1.61(5)

Bindungswinkel [°] in  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ 

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
O(2)-Zr-O(1)	107.5(4)	N(2)-Si(4)-C(11)	113.9(7)
O(2)-Zr-N(1)	107.8(4)	C(10)-Si(4)-C(11)	104.2(10)
O(1)-Zr-N(1)	107.4(4)	N(2)-Si(4)-C(12)	109.9(7)
O(2)-Zr-N(2)	108.4(4)	C(10)-Si(4)-C(12)	108.4(10)
O(1)-Zr-N(2)	107.0(4)	C(11)-Si(4)-C(12)	108.6(8)
N(1)-Zr-N(2)	118.3(4)	Si(2)-N(1)-Si(1)	121.0(5)
N(1)-Si(1)-C(3)	116.1(10)	Si(2)-N(1)-Zr	117.5(5)
N(1)-Si(1)-C(1)	110.9(6)	Si(1)-N(1)-Zr	120.7(6)
C(3)-Si(1)-C(1)	105.1(18)	Si(3)-N(2)-Si(4)	123.3(5)
N(1)-Si(1)-C(2)	109.5(7)	Si(3)-N(2)-Zr	116.6(5)
C(3)-Si(1)-C(2)	103.6(13)	Si(4)-N(2)-Zr	119.5(5)
C(1)-Si(1)-C(2)	111.5(16)	C(13)-O(1)-Zr	163.2(13)
N(1)-Si(2)-C(4)	108.6(10)	C(17)-O(2)-Zr	163.4(9)
N(1)-Si(2)-C(6)	113.1(10)	C(15)-C(13)-O(1)	104.8(17)
C(4)-Si(2)-C(6)	108.7(14)	C(15)-C(13)-C(14)	113(3)
N(1)-Si(2)-C(5)	109.2(5)	O(1)-C(13)-C(14)	108.7(18)
C(4)-Si(2)-C(5)	111.4(10)	C(15)-C(13)-C(16)	112(3)
C(6)-Si(2)-C(5)	105.9(8)	O(1)-C(13)-C(16)	107(2)
N(2)-Si(3)-C(7)	109.9(4)	C(14)-C(13)-C(16)	110(2)
N(2)-Si(3)-C(8)	113.0(6)	C(20)-C(17)-O(2)	112.0(19)
C(7)-Si(3)-C(8)	106.6(7)	C(20)-C(17)-C(18)	100(4)
N(2)-Si(3)-C(9)	113.3(5)	O(2)-C(17)-C(18)	106.2(16)
C(7)-Si(3)-C(9)	105.5(7)	C(20)-C(17)-C(19)	115(3)
C(8)-Si(3)-C(9)	108.1(8)	O(2)-C(17)-C(19)	107(2)
N(2)-Si(4)-C(10)	111.6(7)	C(18)-C(17)-C(19)	117(3)

Uij-Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
<b>Zr</b>	27(1)	26(1)	24(1)	0(1)	-3(1)	1(1)
<b>Si(1)</b>	68(2)	29(1)	65(2)	-4(1)	-13(2)	11(1)
<b>Si(2)</b>	57(2)	50(2)	31(2)	-9(1)	-5(1)	10(2)
<b>Si(3)</b>	36(2)	49(2)	40(2)	9(1)	9(1)	11(1)
<b>Si(4)</b>	62(2)	29(1)	52(2)	-7(1)	-2(2)	7(1)
<b>N(1)</b>	36(4)	32(4)	45(5)	-15(4)	-5(4)	-6(3)
<b>N(2)</b>	38(4)	30(4)	29(4)	4(3)	1(3)	6(3)
<b>O(1)</b>	39(4)	55(4)	28(4)	4(3)	4(3)	-4(3)
<b>O(2)</b>	49(5)	51(5)	43(5)	18(4)	4(4)	4(4)
<b>C(1)</b>	290(40)	30(7)	200(30)	59(13)	170(30)	73(15)
<b>C(2)</b>	91(13)	52(8)	113(17)	-1(9)	-32(12)	31(9)
<b>C(3)</b>	310(50)	57(11)	140(20)	-66(14)	-130(30)	90(20)
<b>C(4)</b>	160(30)	93(14)	78(14)	-41(12)	-18(15)	-41(16)
<b>C(5)</b>	51(6)	30(4)	35(5)	5(4)	1(5)	-2(4)
<b>C(6)</b>	160(20)	64(10)	102(16)	14(10)	76(17)	43(13)
<b>C(7)</b>	22(4)	36(5)	58(7)	11(4)	2(4)	-5(3)
<b>C(8)</b>	48(7)	72(9)	76(11)	-31(8)	12(7)	10(7)
<b>C(9)</b>	35(6)	66(8)	71(10)	9(7)	-3(6)	-1(6)
<b>C(10)</b>	87(12)	88(12)	59(10)	-10(8)	13(9)	-46(10)
<b>C(11)</b>	79(10)	30(6)	116(15)	-11(7)	-15(10)	19(6)
<b>C(12)</b>	95(13)	56(8)	73(11)	-24(8)	-2(10)	14(8)
<b>C(13)</b>	32(7)	140(20)	103(16)	34(15)	-17(8)	-16(9)

<b>C(14)</b>	59(12)	83(15)	210(40)	27(16)	-29(17)	5(9)
<b>C(15)</b>	67(12)	100(16)	130(20)	-24(15)	17(13)	-23(11)
<b>C(16)</b>	80(16)	130(30)	320(60)	30(30)	-70(30)	-65(18)
<b>C(17)</b>	63(8)	57(7)	35(6)	17(5)	-8(6)	-3(6)
<b>C(18)</b>	90(19)	610(110)	40(12)	50(30)	-15(12)	-110(40)
<b>C(20)</b>	280(70)	600(130)	80(20)	120(50)	-80(30)	-270(80)

## 9.2 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CLiN(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

### Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung [Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CLiN(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) U(eq)  
wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup> Tensors

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
<b>Ti(1)</b>	2403(1)	3378(1)	4470(1)	15(1)	<b>C(9)</b>	1710(1)	4907(1)	6580(1)	32(1)
<b>Ti(2)</b>	7464(1)	1657(1)	4484(1)	16(1)	<b>C(10)</b>	1088(1)	2383(1)	7945(1)	32(1)
<b>Si(1)</b>	1554(1)	2063(1)	4148(1)	19(1)	<b>C(11)</b>	1803(1)	1094(1)	8022(1)	35(1)
<b>Si(2)</b>	3231(1)	2168(1)	4041(1)	25(1)	<b>C(12)</b>	1010(1)	1663(1)	6552(1)	33(1)
<b>Si(3)</b>	1635(1)	4175(1)	7119(1)	20(1)	<b>C(13)</b>	1072(1)	4287(1)	3513(1)	27(1)
<b>Si(4)</b>	1661(1)	1867(1)	7495(1)	20(1)	<b>C(14)</b>	1542(1)	4708(1)	3168(1)	54(1)
<b>Si(5)</b>	8297(1)	2983(1)	4659(1)	21(1)	<b>C(15)</b>	735(1)	4666(1)	4016(1)	55(1)
<b>Si(6)</b>	6629(1)	2869(1)	3574(1)	28(1)	<b>C(16)</b>	433(1)	3932(1)	2934(1)	45(1)
<b>Si(7)</b>	6651(1)	3112(1)	7057(1)	20(1)	<b>C(17)</b>	3871(1)	4234(1)	4652(1)	22(1)
<b>Si(8)</b>	8361(1)	805(1)	7595(1)	21(1)	<b>C(18)</b>	4033(1)	4427(1)	3954(1)	34(1)
<b>Cl(1)</b>	2488(1)	3424(1)	5673(1)	32(1)	<b>C(19)</b>	3553(1)	4791(1)	4980(1)	31(1)
<b>Cl(2)</b>	7422(1)	1594(1)	5650(1)	39(1)	<b>C(20)</b>	4592(1)	3942(1)	5200(1)	40(1)
<b>O(1)</b>	1584(1)	3819(1)	3954(1)	23(1)	<b>C(21)</b>	9021(1)	2497(1)	5365(1)	31(1)
<b>O(2)</b>	3282(1)	3738(1)	4467(1)	21(1)	<b>C(22)</b>	7991(1)	3658(1)	5140(1)	51(1)
<b>O(3)</b>	6588(1)	1276(1)	3995(1)	22(1)	<b>C(23)</b>	8824(1)	3291(1)	4037(1)	36(1)
<b>O(4)</b>	8286(1)	1235(1)	4411(1)	24(1)	<b>C(24)</b>	6816(1)	3674(1)	3247(1)	44(1)
<b>N(1)</b>	2383(1)	2515(1)	4161(1)	19(1)	<b>C(25)</b>	6276(1)	2366(1)	2741(1)	54(1)
<b>N(2)</b>	2500	3785(1)	7500	18(1)	<b>C(26)</b>	5860(1)	2954(1)	4027(1)	54(1)
<b>N(3)</b>	2500	2250(1)	7500	18(1)	<b>C(27)</b>	6773(1)	3893(1)	6622(1)	34(1)
<b>N(4)</b>	7469(1)	2525(1)	4190(1)	19(1)	<b>C(28)</b>	6036(1)	3303(1)	7657(1)	37(1)
<b>N(5)</b>	7500	2723(1)	7500	18(1)	<b>C(29)</b>	6037(1)	2604(1)	6283(1)	37(1)
<b>N(6)</b>	7500	1190(1)	7500	18(1)	<b>C(30)</b>	9065(1)	1332(1)	7308(1)	34(1)
<b>Li(1)</b>	7494(2)	1953(1)	6874(1)	24(1)	<b>C(31)</b>	8884(1)	561(1)	8562(1)	36(1)
<b>Li(2)</b>	2495(2)	3024(1)	6876(1)	24(1)	<b>C(32)</b>	8278(1)	64(1)	7023(1)	37(1)
<b>C(1)</b>	868(1)	2546(1)	4490(1)	33(1)	<b>C(33)</b>	6005(1)	776(1)	3902(1)	24(1)
<b>C(2)</b>	997(1)	1798(1)	3209(1)	37(1)	<b>C(34)</b>	6376(1)	219(1)	4392(1)	31(1)
<b>C(3)</b>	1843(1)	1358(1)	4762(1)	44(1)	<b>C(35)</b>	5748(1)	575(1)	3108(1)	36(1)
<b>C(4)</b>	4003(1)	2124(1)	4941(1)	44(1)	<b>C(36)</b>	5335(1)	1063(1)	4124(1)	47(1)
<b>C(5)</b>	3562(1)	2649(1)	3381(1)	43(1)	<b>C(37)</b>	8725(1)	739(1)	4212(1)	29(1)
<b>C(6)</b>	3054(1)	1348(1)	3643(1)	44(1)	<b>C(38)</b>	8892(1)	239(1)	4800(2)	68(1)
<b>C(7)</b>	900(1)	3646(1)	6449(1)	29(1)	<b>C(39)</b>	9477(1)	1032(1)	4153(1)	38(1)
<b>C(8)</b>	1151(1)	4433(1)	7809(1)	31(1)	<b>C(40)</b>	8233(1)	479(1)	3479(1)	65(1)

**Bindungslängen [Å] in [Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CLiN(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**

Bindung	Bindungslänge
Ti(1)-O(2)	1.7506(10)
Ti(1)-O(1)	1.7590(10)
Ti(1)-N(1)	1.8964(12)
Ti(1)-Cl(1)	2.2826(5)
Ti(1)-Si(1)	3.1107(4)
Ti(2)-O(3)	1.7533(10)
Ti(2)-O(4)	1.7624(10)
Ti(2)-N(4)	1.9001(12)
Ti(2)-Cl(2)	2.2814(5)
Ti(2)-Si(5)	3.1164(5)
Si(1)-N(1)	1.7577(12)
Si(1)-C(2)	1.8605(17)
Si(1)-C(3)	1.8609(18)
Si(1)-C(1)	1.8654(16)
Si(2)-N(1)	1.7638(12)
Si(2)-C(4)	1.8571(19)
Si(2)-C(5)	1.861(2)
Si(2)-C(6)	1.8657(17)
Si(3)-N(2)	1.7045(8)
Si(3)-C(9)	1.8793(16)
Si(3)-C(8)	1.8835(16)
Si(3)-C(7)	1.8900(15)
Si(3)-Li(2)	2.973(3)
Si(3)-Li(2)#1	3.179(3)
Si(4)-N(3)	1.7028(8)
Si(4)-C(10)	1.8809(16)
Si(4)-C(12)	1.8813(17)
Si(4)-C(11)	1.8832(16)
Si(4)-Li(2)#1	2.911(3)
Si(5)-N(4)	1.7622(12)
Si(5)-C(23)	1.8592(17)
Si(5)-C(22)	1.8626(18)
Si(5)-C(21)	1.8649(16)
Si(6)-N(4)	1.7586(12)
Si(6)-C(26)	1.860(2)
Si(6)-C(25)	1.860(2)
Si(6)-C(24)	1.8629(17)
Si(7)-N(5)	1.7034(8)
Si(7)-C(28)	1.8749(18)
Si(7)-C(27)	1.8809(16)
Si(7)-C(29)	1.8835(17)
Si(7)-Li(1)	2.935(3)

Bindung	Bindungslänge
Si(8)-N(6)	1.7016(8)
Si(8)-C(32)	1.8794(16)
Si(8)-C(31)	1.8807(18)
Si(8)-C(30)	1.8838(16)
Si(8)-Li(1)	2.961(3)
Si(8)-Li(1)#2	3.185(3)
Cl(1)-Li(2)	2.464(3)
Cl(2)-Li(1)	2.444(3)
O(1)-C(13)	1.4283(17)
O(2)-C(17)	1.4427(16)
O(3)-C(33)	1.4494(16)
O(4)-C(37)	1.4253(17)
N(2)-Si(3)#1	1.7045(8)
N(2)-Li(2)	1.993(3)
N(2)-Li(2)#1	1.993(3)
N(3)-Si(4)#1	1.7028(8)
N(3)-Li(2)#1	2.017(3)
N(3)-Li(2)	2.017(3)
N(5)-Si(7)#2	1.7033(8)
N(5)-Li(1)	2.011(3)
N(5)-Li(1)#2	2.011(3)
N(6)-Si(8)#2	1.7017(8)
N(6)-Li(1)#2	1.998(3)
N(6)-Li(1)	1.998(3)
Li(1)-Li(1)#2	2.410(5)
Li(1)-Si(8)#2	3.185(3)
Li(2)-Li(2)#1	2.406(5)
Li(2)-Si(4)#1	2.911(3)
Li(2)-Si(3)#1	3.179(3)
C(13)-C(14)	1.510(2)
C(13)-C(15)	1.518(3)
C(13)-C(16)	1.521(2)
C(17)-C(19)	1.519(2)
C(17)-C(18)	1.520(2)
C(17)-C(20)	1.521(2)
C(33)-C(35)	1.516(2)
C(33)-C(34)	1.518(2)
C(33)-C(36)	1.520(2)
C(37)-C(38)	1.504(3)
C(37)-C(40)	1.517(3)
C(37)-C(39)	1.519(2)

**Bindungswinkel [°] in [Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CLiN(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**

Bindung	Bindungswinkel
O(2)-Ti(1)-O(1)	111.61(5)
O(2)-Ti(1)-N(1)	109.68(5)
O(1)-Ti(1)-N(1)	112.90(5)
O(2)-Ti(1)-Cl(1)	102.20(4)
O(1)-Ti(1)-Cl(1)	109.47(4)

Bindung	Bindungswinkel
Ti(1)-Cl(1)-Li(2)	157.47(6)
Ti(2)-Cl(2)-Li(1)	158.24(6)
C(13)-O(1)-Ti(1)	165.03(10)
C(17)-O(2)-Ti(1)	154.10(9)
C(33)-O(3)-Ti(2)	152.39(10)

Bindung	Bindungswinkel
N(1)-Ti(1)-Cl(1)	110.47(4)
O(2)-Ti(1)-Si(1)	140.00(3)
O(1)-Ti(1)-Si(1)	94.46(4)
N(1)-Ti(1)-Si(1)	30.33(3)
Cl(1)-Ti(1)-Si(1)	96.555(15)
O(3)-Ti(2)-O(4)	111.26(5)
O(3)-Ti(2)-N(4)	111.11(5)
O(4)-Ti(2)-N(4)	111.84(5)
O(3)-Ti(2)-Cl(2)	101.78(4)
O(4)-Ti(2)-Cl(2)	109.59(4)
N(4)-Ti(2)-Cl(2)	110.81(4)
O(3)-Ti(2)-Si(5)	141.44(4)
O(4)-Ti(2)-Si(5)	93.96(4)
N(4)-Ti(2)-Si(5)	30.38(3)
Cl(2)-Ti(2)-Si(5)	96.164(16)
N(1)-Si(1)-C(2)	111.62(7)
N(1)-Si(1)-C(3)	110.48(7)
C(2)-Si(1)-C(3)	110.16(10)
N(1)-Si(1)-C(1)	110.73(6)
C(2)-Si(1)-C(1)	107.02(8)
C(3)-Si(1)-C(1)	106.66(9)
N(1)-Si(1)-Ti(1)	33.02(4)
C(2)-Si(1)-Ti(1)	122.54(6)
C(3)-Si(1)-Ti(1)	123.37(7)
C(1)-Si(1)-Ti(1)	77.73(5)
N(1)-Si(2)-C(4)	108.70(7)
N(1)-Si(2)-C(5)	109.98(8)
C(4)-Si(2)-C(5)	111.33(10)
N(1)-Si(2)-C(6)	112.88(7)
C(4)-Si(2)-C(6)	108.69(9)
C(5)-Si(2)-C(6)	105.26(9)
N(2)-Si(3)-C(9)	114.58(7)
N(2)-Si(3)-C(8)	112.99(5)
C(9)-Si(3)-C(8)	106.67(8)
N(2)-Si(3)-C(7)	111.32(7)
C(9)-Si(3)-C(7)	104.64(8)
C(8)-Si(3)-C(7)	105.94(8)
N(2)-Si(3)-Li(2)	39.95(6)
C(9)-Si(3)-Li(2)	116.17(8)
C(8)-Si(3)-Li(2)	136.12(7)
C(7)-Si(3)-Li(2)	72.84(7)
N(2)-Si(3)-Li(2)#1	33.51(6)
C(9)-Si(3)-Li(2)#1	148.02(7)
C(8)-Si(3)-Li(2)#1	91.81(7)
C(7)-Si(3)-Li(2)#1	94.64(7)
Li(2)-Si(3)-Li(2)#1	45.90(9)
N(3)-Si(4)-C(10)	109.79(7)
N(3)-Si(4)-C(12)	113.15(6)
C(10)-Si(4)-C(12)	108.20(8)
N(3)-Si(4)-C(11)	115.44(7)
C(10)-Si(4)-C(11)	104.15(8)
C(12)-Si(4)-C(11)	105.51(8)
N(3)-Si(4)-Li(2)#1	42.53(6)
C(10)-Si(4)-Li(2)#1	67.61(7)
C(12)-Si(4)-Li(2)#1	132.65(8)
C(11)-Si(4)-Li(2)#1	121.49(8)

Bindung	Bindungswinkel
C(37)-O(4)-Ti(2)	158.91(10)
Si(1)-N(1)-Si(2)	122.63(7)
Si(1)-N(1)-Ti(1)	116.65(6)
Si(2)-N(1)-Ti(1)	119.94(6)
Si(3)#1-N(2)-Si(3)	122.86(9)
Si(3)#1-N(2)-Li(2)	118.32(8)
Si(3)-N(2)-Li(2)	106.75(8)
Si(3)#1-N(2)-Li(2)#1	106.75(8)
Si(3)-N(2)-Li(2)#1	118.32(8)
Li(2)-N(2)-Li(2)#1	74.25(15)
Si(4)#1-N(3)-Si(4)	123.96(10)
Si(4)#1-N(3)-Li(2)#1	122.34(8)
Si(4)-N(3)-Li(2)#1	102.66(8)
Si(4)#1-N(3)-Li(2)	102.67(8)
Si(4)-N(3)-Li(2)	122.34(8)
Li(2)#1-N(3)-Li(2)	73.26(15)
Si(6)-N(4)-Si(5)	122.22(7)
Si(6)-N(4)-Ti(2)	120.61(6)
Si(5)-N(4)-Ti(2)	116.58(6)
Si(7)#2-N(5)-Si(7)	123.12(10)
Si(7)#2-N(5)-Li(1)	121.28(8)
Si(7)-N(5)-Li(1)	104.09(8)
Si(7)#2-N(5)-Li(1)#2	104.09(8)
Si(7)-N(5)-Li(1)#2	121.28(8)
Li(1)-N(5)-Li(1)#2	73.62(15)
Si(8)-N(6)-Si(8)#2	123.54(9)
Si(8)-N(6)-Li(1)#2	118.62(8)
Si(8)#2-N(6)-Li(1)#2	106.00(8)
Si(8)-N(6)-Li(1)	106.01(8)
Si(8)#2-N(6)-Li(1)	118.62(8)
Li(1)#2-N(6)-Li(1)	74.18(16)
N(6)-Li(1)-N(5)	106.10(12)
N(6)-Li(1)-Li(1)#2	52.91(8)
N(5)-Li(1)-Li(1)#2	53.19(8)
N(6)-Li(1)-Cl(2)	109.17(11)
N(5)-Li(1)-Cl(2)	144.64(13)
Li(1)#2-Li(1)-Cl(2)	161.94(6)
N(6)-Li(1)-Si(7)	119.41(11)
N(5)-Li(1)-Si(7)	34.25(5)
Li(1)#2-Li(1)-Si(7)	73.92(8)
Cl(2)-Li(1)-Si(7)	119.74(10)
N(6)-Li(1)-Si(8)	33.54(5)
N(5)-Li(1)-Si(8)	117.58(11)
Li(1)#2-Li(1)-Si(8)	71.92(7)
Cl(2)-Li(1)-Si(8)	93.84(8)
Si(7)-Li(1)-Si(8)	145.84(10)
N(6)-Li(1)-Si(8)#2	27.97(4)
N(5)-Li(1)-Si(8)#2	108.81(10)
Li(1)#2-Li(1)-Si(8)#2	62.07(7)
Cl(2)-Li(1)-Si(8)#2	101.22(8)
Si(7)-Li(1)-Si(8)#2	105.31(8)
Si(8)-Li(1)-Si(8)#2	58.27(5)
N(2)-Li(2)-N(3)	106.25(12)
N(2)-Li(2)-Li(2)#1	52.88(8)
N(3)-Li(2)-Li(2)#1	53.37(8)
N(2)-Li(2)-Cl(1)	107.28(11)

Bindung	Bindungswinkel
N(4)-Si(5)-C(23)	111.95(7)
N(4)-Si(5)-C(22)	109.59(8)
C(23)-Si(5)-C(22)	110.44(10)
N(4)-Si(5)-C(21)	111.30(6)
C(23)-Si(5)-C(21)	106.36(8)
C(22)-Si(5)-C(21)	107.06(9)
N(4)-Si(5)-Ti(2)	33.04(4)
C(23)-Si(5)-Ti(2)	124.12(6)
C(22)-Si(5)-Ti(2)	121.37(8)
C(21)-Si(5)-Ti(2)	78.26(5)
N(4)-Si(6)-C(26)	109.05(8)
N(4)-Si(6)-C(25)	110.06(8)
C(26)-Si(6)-C(25)	110.99(11)
N(4)-Si(6)-C(24)	113.04(7)
C(26)-Si(6)-C(24)	108.24(10)
C(25)-Si(6)-C(24)	105.43(10)
N(5)-Si(7)-C(28)	113.52(6)
N(5)-Si(7)-C(27)	115.28(7)
C(28)-Si(7)-C(27)	105.30(8)
N(5)-Si(7)-C(29)	109.93(7)
C(28)-Si(7)-C(29)	107.42(9)
C(27)-Si(7)-C(29)	104.73(8)
N(5)-Si(7)-Li(1)	41.66(6)
C(28)-Si(7)-Li(1)	132.50(8)
C(27)-Si(7)-Li(1)	121.74(8)
C(29)-Si(7)-Li(1)	68.65(7)
N(6)-Si(8)-C(32)	115.06(7)
N(6)-Si(8)-C(31)	112.95(6)
C(32)-Si(8)-C(31)	106.47(9)
N(6)-Si(8)-C(30)	111.22(7)
C(32)-Si(8)-C(30)	104.26(8)
C(31)-Si(8)-C(30)	106.14(9)
N(6)-Si(8)-Li(1)	40.45(6)
C(32)-Si(8)-Li(1)	117.24(8)
C(31)-Si(8)-Li(1)	135.47(8)
C(30)-Si(8)-Li(1)	72.00(7)
N(6)-Si(8)-Li(1)#2	33.42(6)
C(32)-Si(8)-Li(1)#2	148.36(7)
C(31)-Si(8)-Li(1)#2	91.46(7)
C(30)-Si(8)-Li(1)#2	95.11(7)
Li(1)-Si(8)-Li(1)#2	46.00(9)

Bindung	Bindungswinkel
N(3)-Li(2)-Cl(1)	146.47(13)
Li(2)#1-Li(2)-Cl(1)	160.16(6)
N(2)-Li(2)-Si(4)#1	120.42(11)
N(3)-Li(2)-Si(4)#1	34.80(5)
Li(2)#1-Li(2)-Si(4)#1	75.01(8)
Cl(1)-Li(2)-Si(4)#1	121.63(10)
N(2)-Li(2)-Si(3)	33.30(4)
N(3)-Li(2)-Si(3)	117.42(11)
Li(2)#1-Li(2)-Si(3)	71.56(7)
Cl(1)-Li(2)-Si(3)	91.36(8)
Si(4)#1-Li(2)-Si(3)	146.56(9)
N(2)-Li(2)-Si(3)#1	28.17(4)
N(3)-Li(2)-Si(3)#1	109.39(10)
Li(2)#1-Li(2)-Si(3)#1	62.53(7)
Cl(1)-Li(2)-Si(3)#1	100.15(8)
Si(4)#1-Li(2)-Si(3)#1	106.31(8)
Si(3)-Li(2)-Si(3)#1	58.13(5)
O(1)-C(13)-C(14)	108.53(13)
O(1)-C(13)-C(15)	106.66(14)
C(14)-C(13)-C(15)	111.61(17)
O(1)-C(13)-C(16)	107.52(13)
C(14)-C(13)-C(16)	110.90(16)
C(15)-C(13)-C(16)	111.41(16)
O(2)-C(17)-C(19)	108.11(12)
O(2)-C(17)-C(18)	107.32(12)
C(19)-C(17)-C(18)	111.52(13)
O(2)-C(17)-C(20)	106.49(12)
C(19)-C(17)-C(20)	111.53(14)
C(18)-C(17)-C(20)	111.58(14)
O(3)-C(33)-C(35)	107.80(12)
O(3)-C(33)-C(34)	108.43(12)
C(35)-C(33)-C(34)	110.80(13)
O(3)-C(33)-C(36)	106.49(12)
C(35)-C(33)-C(36)	112.12(15)
C(34)-C(33)-C(36)	110.99(15)
O(4)-C(37)-C(38)	107.34(15)
O(4)-C(37)-C(40)	107.62(14)
C(38)-C(37)-C(40)	112.11(19)
O(4)-C(37)-C(39)	107.86(12)
C(38)-C(37)-C(39)	111.38(15)
C(40)-C(37)-C(39)	110.31(16)

Uij-Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
<b>Ti(1)</b>	13(1)	14(1)	18(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
<b>Ti(2)</b>	15(1)	15(1)	18(1)	0(1)	4(1)	0(1)
<b>Si(1)</b>	16(1)	16(1)	25(1)	1(1)	7(1)	-3(1)
<b>Si(2)</b>	15(1)	23(1)	36(1)	-13(1)	8(1)	-3(1)
<b>Si(3)</b>	18(1)	15(1)	24(1)	2(1)	4(1)	1(1)
<b>Si(4)</b>	21(1)	16(1)	22(1)	1(1)	6(1)	-3(1)
<b>Si(5)</b>	18(1)	16(1)	26(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
<b>Si(6)</b>	16(1)	23(1)	40(1)	11(1)	2(1)	-1(1)
<b>Si(7)</b>	18(1)	16(1)	23(1)	3(1)	2(1)	1(1)

<b>Si(8)</b>	19(1)	15(1)	30(1)	-3(1)	9(1)	1(1)
<b>Cl(1)</b>	41(1)	37(1)	20(1)	0(1)	11(1)	-4(1)
<b>Cl(2)</b>	53(1)	45(1)	24(1)	-5(1)	18(1)	-17(1)
<b>O(1)</b>	19(1)	23(1)	26(1)	5(1)	3(1)	3(1)
<b>O(2)</b>	17(1)	19(1)	27(1)	-4(1)	7(1)	-6(1)
<b>O(3)</b>	17(1)	20(1)	27(1)	1(1)	4(1)	-4(1)
<b>O(4)</b>	18(1)	21(1)	30(1)	-1(1)	6(1)	4(1)
<b>N(1)</b>	14(1)	16(1)	28(1)	-4(1)	8(1)	-2(1)
<b>N(2)</b>	18(1)	12(1)	22(1)	0	4(1)	0
<b>N(3)</b>	19(1)	14(1)	22(1)	0	8(1)	0
<b>N(4)</b>	16(1)	16(1)	25(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
<b>N(5)</b>	19(1)	13(1)	20(1)	0	2(1)	0
<b>N(6)</b>	17(1)	13(1)	23(1)	0	7(1)	0
<b>Li(1)</b>	28(1)	21(1)	23(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
<b>Li(2)</b>	29(1)	20(1)	24(1)	1(1)	10(1)	0(1)
<b>C(1)</b>	26(1)	26(1)	56(1)	-5(1)	24(1)	-7(1)
<b>C(2)</b>	23(1)	54(1)	35(1)	-9(1)	8(1)	-15(1)
<b>C(3)</b>	39(1)	37(1)	59(1)	23(1)	21(1)	6(1)
<b>C(4)</b>	26(1)	49(1)	48(1)	-15(1)	1(1)	14(1)
<b>C(5)</b>	41(1)	44(1)	56(1)	-18(1)	32(1)	-9(1)
<b>C(6)</b>	31(1)	31(1)	74(1)	-27(1)	23(1)	-5(1)
<b>C(7)</b>	22(1)	26(1)	32(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
<b>C(8)</b>	26(1)	30(1)	36(1)	-2(1)	9(1)	8(1)
<b>C(9)</b>	28(1)	23(1)	40(1)	11(1)	3(1)	1(1)
<b>C(10)</b>	29(1)	30(1)	43(1)	-5(1)	20(1)	-6(1)
<b>C(11)</b>	39(1)	26(1)	38(1)	9(1)	8(1)	-7(1)
<b>C(12)</b>	29(1)	36(1)	30(1)	-2(1)	5(1)	-7(1)
<b>C(13)</b>	20(1)	22(1)	33(1)	7(1)	-3(1)	0(1)
<b>C(14)</b>	39(1)	54(1)	54(1)	30(1)	-5(1)	-15(1)
<b>C(15)</b>	50(1)	40(1)	71(2)	-5(1)	13(1)	21(1)
<b>C(16)</b>	35(1)	38(1)	43(1)	9(1)	-13(1)	-8(1)
<b>C(17)</b>	16(1)	18(1)	30(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
<b>C(18)</b>	38(1)	26(1)	45(1)	1(1)	22(1)	-7(1)
<b>C(19)</b>	35(1)	21(1)	37(1)	-5(1)	10(1)	-5(1)
<b>C(20)</b>	23(1)	32(1)	53(1)	2(1)	-6(1)	-4(1)
<b>C(21)</b>	26(1)	28(1)	32(1)	1(1)	-3(1)	-7(1)
<b>C(22)</b>	49(1)	40(1)	58(1)	-25(1)	10(1)	7(1)
<b>C(23)</b>	22(1)	44(1)	42(1)	12(1)	8(1)	-5(1)
<b>C(24)</b>	29(1)	30(1)	62(1)	21(1)	-3(1)	-2(1)
<b>C(25)</b>	59(1)	39(1)	40(1)	15(1)	-18(1)	-13(1)
<b>C(26)</b>	27(1)	54(1)	85(2)	27(1)	24(1)	15(1)
<b>C(27)</b>	32(1)	24(1)	41(1)	12(1)	5(1)	4(1)
<b>C(28)</b>	28(1)	39(1)	45(1)	3(1)	14(1)	7(1)
<b>C(29)</b>	33(1)	28(1)	34(1)	0(1)	-11(1)	2(1)
<b>C(30)</b>	25(1)	28(1)	54(1)	-4(1)	19(1)	-4(1)
<b>C(31)</b>	30(1)	35(1)	40(1)	5(1)	7(1)	15(1)
<b>C(32)</b>	33(1)	25(1)	57(1)	-15(1)	20(1)	-2(1)
<b>C(33)</b>	16(1)	19(1)	36(1)	-3(1)	9(1)	-4(1)
<b>C(34)</b>	33(1)	24(1)	36(1)	2(1)	11(1)	-5(1)
<b>C(35)</b>	35(1)	29(1)	36(1)	-2(1)	-2(1)	-9(1)
<b>C(36)</b>	27(1)	32(1)	89(2)	-10(1)	31(1)	-3(1)
<b>C(37)</b>	20(1)	18(1)	52(1)	-2(1)	16(1)	1(1)
<b>C(38)</b>	49(1)	43(1)	127(2)	48(1)	50(1)	24(1)
<b>C(39)</b>	26(1)	31(1)	65(1)	2(1)	23(1)	-2(1)
<b>C(40)</b>	38(1)	73(2)	92(2)	-53(2)	30(1)	-16(1)

**Lageparameter der Wasserstoffatome in Verbindung**  
**[Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CiLiN(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**

**Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )**

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(1A)	1124	2659	5001	50	H(21A)	8779	2345	5725	47
H(1B)	395	2295	4449	50	H(21B)	9478	2761	5609	47
H(1C)	724	2937	4199	50	H(21C)	9186	2130	5133	47
H(2A)	819	2174	2898	56	H(22A)	7700	3973	4783	76
H(2B)	542	1545	3222	56	H(22B)	8457	3860	5476	76
H(2C)	1337	1536	3012	56	H(22C)	7656	3494	5415	76
H(3A)	2074	1030	4529	66	H(23A)	8952	2934	3766	54
H(3B)	1379	1182	4859	66	H(23B)	9309	3504	4324	54
H(3C)	2227	1489	5223	66	H(23C)	8490	3597	3695	54
H(4A)	4073	2546	5172	65	H(24A)	6993	3967	3662	66
H(4B)	4497	1986	4874	65	H(24B)	6332	3838	2899	66
H(4C)	3846	1815	5252	65	H(24C)	7222	3639	3007	66
H(5A)	3163	2632	2900	64	H(25A)	6687	2335	2507	81
H(5B)	4056	2474	3347	64	H(25B)	5807	2561	2401	81
H(5C)	3642	3094	3547	64	H(25C)	6148	1937	2875	81
H(6A)	2938	1056	3993	66	H(26A)	5756	2535	4207	81
H(6B)	3523	1199	3533	66	H(26B)	5378	3119	3677	81
H(6C)	2609	1357	3194	66	H(26C)	6041	3252	4437	81
H(7A)	1048	3602	6003	43	H(27A)	7004	4210	7002	50
H(7B)	378	3838	6330	43	H(27B)	6259	4045	6314	50
H(7C)	894	3223	6666	43	H(27C)	7118	3831	6322	50
H(8A)	1084	4061	8093	46	H(28A)	5918	2908	7875	55
H(8B)	637	4620	7557	46	H(28B)	5545	3505	7366	55
H(8C)	1480	4752	8136	46	H(28C)	6323	3597	8044	55
H(9A)	2041	5226	6905	48	H(29A)	6273	2600	5889	55
H(9B)	1186	5086	6353	48	H(29B)	5506	2782	6101	55
H(9C)	1942	4791	6200	48	H(29C)	6012	2166	6455	55
H(10A)	1373	2420	8467	48	H(30A)	8892	1370	6776	51
H(10B)	573	2189	7880	48	H(30B)	9590	1142	7473	51
H(10C)	1018	2810	7723	48	H(30C)	9078	1757	7525	51
H(11A)	2031	773	7777	53	H(31A)	8955	936	8880	54
H(11B)	1295	941	8045	53	H(31B)	9397	380	8593	54
H(11C)	2156	1165	8517	53	H(31C)	8572	239	8716	54
H(12A)	879	2055	6260	49	H(32A)	7963	-256	7176	56
H(12B)	527	1463	6582	49	H(32B)	8803	-109	7086	56
H(12C)	1283	1366	6323	49	H(32C)	8025	171	6509	56
H(14A)	1944	4936	3549	81	H(34A)	6821	55	4253	46
H(14B)	1193	5018	2843	81	H(34B)	5988	-122	4341	46
H(14C)	1794	4442	2886	81	H(34C)	6561	364	4900	46
H(15A)	453	4376	4246	83	H(35A)	5520	944	2800	54
H(15B)	372	4991	3734	83	H(35B)	5356	234	3030	54
H(15C)	1161	4875	4393	83	H(35C)	6203	419	2980	54
H(16A)	673	3660	2649	67	H(36A)	5535	1219	4627	70
H(16B)	82	4242	2611	67	H(36B)	4935	735	4090	70
H(16C)	133	3666	3170	67	H(36C)	5104	1420	3799	70
H(18A)	4231	4056	3754	51	H(38A)	9199	429	5266	102
H(18B)	4425	4770	4059	51	H(38B)	9189	-113	4677	102
H(18C)	3547	4579	3598	51	H(38C)	8396	74	4842	102
H(19A)	3071	4950	4624	47	H(39A)	9349	1382	3798	57

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
<b>H(19B)</b>	3943	5134	5107	47	<b>H(39B)</b>	9779	705	3994	57
<b>H(19C)</b>	3438	4647	5419	47	<b>H(39C)</b>	9789	1199	4630	57
<b>H(20A)</b>	4461	3804	5634	60	<b>H(40A)</b>	7739	310	3519	98
<b>H(20B)</b>	5012	4261	5340	60	<b>H(40B)</b>	8521	135	3328	98
<b>H(20C)</b>	4767	3571	4980	60	<b>H(40C)</b>	8123	822	3116	98

### 9.3 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$

Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
<b>Zr(1)</b>	4032(1)	9069(1)	2977(1)	33(1)	<b>C(10B)</b>	2110(20)	10400(30)	2850(20)	39(8)
<b>N(1)</b>	2924(6)	10167(7)	2549(6)	43(2)	<b>C(11B)</b>	1610(30)	9020(40)	2580(30)	94(18)
<b>N(2)</b>	5142(5)	10284(8)	3406(6)	37(2)	<b>C(12B)</b>	2620(20)	10650(50)	3810(20)	111(18)
<b>O(1)</b>	4070(5)	7978(8)	2064(5)	52(2)	<b>C(13)</b>	3921(7)	7049(9)	1420(8)	51(3)
<b>O(2)</b>	4001(4)	8005(7)	3889(5)	44(2)	<b>C(14A)</b>	2990(7)	6677(11)	991(7)	51(2)
<b>C(1)</b>	5936(11)	10191(18)	3213(11)	90(5)	<b>C(15A)</b>	3687(9)	7812(11)	559(7)	69(3)
<b>C(2)</b>	6418(11)	8890(20)	3467(15)	110(8)	<b>C(16A)</b>	4682(9)	6238(14)	1610(9)	75(3)
<b>C(3)</b>	5732(11)	10600(19)	2282(11)	93(6)	<b>C(14B)</b>	4483(12)	7257(19)	945(12)	38(4)
<b>C(4)</b>	5186(9)	11097(14)	4043(10)	68(4)	<b>C(15B)</b>	4442(17)	5660(20)	2105(16)	48(5)
<b>C(5)</b>	5968(13)	10667(16)	5004(10)	94(5)	<b>C(16B)</b>	2901(11)	6406(17)	1331(11)	29(3)
<b>C(6)</b>	5272(9)	12631(11)	3904(10)	92(5)	<b>C(17)</b>	4129(9)	6964(14)	4501(9)	79(4)
<b>C(7)</b>	2890(8)	11072(9)	1802(8)	44(3)	<b>C(18A)</b>	4913(10)	6281(14)	4692(10)	82(4)
<b>C(8)</b>	2181(10)	10730(15)	1008(8)	73(4)	<b>C(19A)</b>	3565(8)	5821(11)	4092(9)	56(3)
<b>C(9)</b>	2804(9)	12437(11)	1991(8)	73(3)	<b>C(20A)</b>	3903(12)	7622(15)	5217(9)	89(4)
<b>C(10A)</b>	2141(12)	10105(18)	2673(13)	24(4)	<b>C(18B)</b>	3286(19)	6710(30)	4650(20)	82(8)
<b>C(11A)</b>	1741(17)	8760(30)	2510(20)	79(10)	<b>C(19B)</b>	3940(30)	5720(40)	3860(30)	124(16)
<b>C(12A)</b>	2240(20)	10440(20)	3580(20)	79(8)	<b>C(20B)</b>	4940(30)	7240(40)	5250(20)	138(13)

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in  $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$

Bindung	Bindungslänge
Zr(1)-O(2)	1.911(8)
Zr(1)-O(1)	1.931(8)
Zr(1)-N(1)	2.021(9)
Zr(1)-N(2)	2.091(8)
N(1)-C(10A)	1.39(2)
N(1)-C(7)	1.554(13)
N(1)-C(10B)	1.63(3)
N(2)-C(4)	1.343(17)
N(2)-C(1)	1.47(2)
O(1)-C(13)	1.395(12)
O(2)-C(17)	1.442(14)
C(1)-C(2)	1.52(2)
C(1)-C(3)	1.54(2)
C(4)-C(6)	1.596(18)
C(4)-C(5)	1.70(2)

Bindung	Bindungslänge
C(7)-C(8)	1.439(19)
C(10A)-C(11A)	1.50(3)
C(10A)-C(12A)	1.52(3)
C(10B)-C(12B)	1.55(5)
C(10B)-C(11B)	1.60(5)
C(13)-C(16A)	1.430(16)
C(13)-C(14B)	1.466(19)
C(13)-C(14A)	1.468(14)
C(13)-C(15A)	1.568(16)
C(13)-C(16B)	1.757(19)
C(13)-C(15B)	1.82(3)
C(17)-C(18A)	1.390(19)
C(17)-C(20B)	1.47(4)
C(17)-C(19A)	1.483(18)
C(17)-C(18B)	1.54(3)

C(7)-C(9)	1.447(16)
C(17)-C(19B)	1.62(5)

C(17)-C(20A)	1.56(2)

### Bindungswinkel [°] in Zr(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Bindung	Bindungswinkel
O(2)-Zr(1)-O(1)	110.29(12)
O(2)-Zr(1)-N(1)	107.3(3)
O(1)-Zr(1)-N(1)	109.9(4)
O(2)-Zr(1)-N(2)	110.6(4)
O(1)-Zr(1)-N(2)	108.8(3)
N(1)-Zr(1)-N(2)	110.02(15)
C(10A)-N(1)-C(7)	114.5(11)
C(10A)-N(1)-C(10B)	14.1(15)
C(7)-N(1)-C(10B)	113.4(15)
C(10A)-N(1)-Zr(1)	133.1(9)
C(7)-N(1)-Zr(1)	111.2(7)
C(10B)-N(1)-Zr(1)	135.2(14)
C(4)-N(2)-C(1)	116.6(10)
C(4)-N(2)-Zr(1)	114.2(8)
C(1)-N(2)-Zr(1)	128.1(8)
C(13)-O(1)-Zr(1)	166.3(8)
C(17)-O(2)-Zr(1)	163.8(9)
N(2)-C(1)-C(2)	113.9(15)
N(2)-C(1)-C(3)	110.9(14)
C(2)-C(1)-C(3)	114.0(16)
N(2)-C(4)-C(6)	117.7(13)
N(2)-C(4)-C(5)	113.5(12)
C(6)-C(4)-C(5)	108.5(11)
C(9)-C(7)-C(8)	109.1(10)
C(9)-C(7)-N(1)	111.3(10)
C(8)-C(7)-N(1)	112.3(9)
N(1)-C(10A)-C(11A)	112.5(16)
N(1)-C(10A)-C(12A)	113.8(19)
C(11A)-C(10A)-C(12A)	105(2)
C(12B)-C(10B)-N(1)	100(2)
C(12B)-C(10B)-C(11B)	117(3)
N(1)-C(10B)-C(11B)	100(2)
O(1)-C(13)-C(16A)	110.3(10)
O(1)-C(13)-C(14B)	112.4(11)
C(16A)-C(13)-C(14B)	61.2(10)
O(1)-C(13)-C(14A)	113.1(9)
C(16A)-C(13)-C(14A)	128.1(9)

Bindung	Bindungswinkel
C(16A)-C(13)-C(15A)	111.7(10)
C(14B)-C(13)-C(15A)	52.3(10)
C(14A)-C(13)-C(15A)	80.7(8)
O(1)-C(13)-C(16B)	100.8(9)
C(16A)-C(13)-C(16B)	122.0(10)
C(14B)-C(13)-C(16B)	143.0(12)
C(14A)-C(13)-C(16B)	23.2(6)
C(15A)-C(13)-C(16B)	103.2(10)
O(1)-C(13)-C(15B)	97.6(11)
C(16A)-C(13)-C(15B)	41.8(11)
C(14B)-C(13)-C(15B)	102.9(13)
C(14A)-C(13)-C(15B)	104.8(11)
C(15A)-C(13)-C(15B)	149.9(11)
C(16B)-C(13)-C(15B)	87.7(12)
C(18A)-C(17)-O(2)	113.4(12)
C(18A)-C(17)-C(20B)	56(2)
O(2)-C(17)-C(20B)	108(2)
C(18A)-C(17)-C(19A)	94.1(12)
O(2)-C(17)-C(19A)	110.6(11)
C(20B)-C(17)-C(19A)	138(2)
C(18A)-C(17)-C(18B)	134.1(15)
O(2)-C(17)-C(18B)	111.2(14)
C(20B)-C(17)-C(18B)	118(2)
C(19A)-C(17)-C(18B)	60.1(15)
C(18A)-C(17)-C(20A)	121.2(13)
O(2)-C(17)-C(20A)	103.6(11)
C(20B)-C(17)-C(20A)	70.0(19)
C(19A)-C(17)-C(20A)	113.9(13)
C(18B)-C(17)-C(20A)	55.2(15)
C(18A)-C(17)-C(19B)	71.7(19)
O(2)-C(17)-C(19B)	98.8(19)
C(20B)-C(17)-C(19B)	127(3)
C(19A)-C(17)-C(19B)	31.6(17)
C(18B)-C(17)-C(19B)	92(2)
C(20A)-C(17)-C(19B)	145(2)
C(14B)-C(13)-C(14A)	121.9(12)
O(1)-C(13)-C(15A)	107.5(8)

Uij-Werte (Å<sup>2</sup>·10<sup>3</sup>) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Zr(1)	34(1)	26(1)	36(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
N(1)	56(5)	22(3)	49(6)	8(3)	20(4)	-4(3)
N(2)	24(4)	44(4)	40(5)	-12(4)	10(4)	-18(3)
O(1)	59(6)	45(5)	50(6)	-19(4)	19(5)	-11(4)
O(2)	42(5)	41(4)	49(5)	11(4)	17(4)	-4(3)
C(1)	99(11)	96(12)	73(11)	-28(9)	32(9)	-32(10)
C(2)	46(8)	121(15)	145(18)	-63(11)	17(10)	10(8)

<b>C(3)</b>	84(12)	128(12)	97(13)	-42(9)	67(11)	-62(9)
<b>C(4)</b>	38(6)	103(9)	62(7)	-5(6)	18(5)	-20(5)
<b>C(5)</b>	111(12)	69(9)	78(11)	-1(7)	11(9)	-17(8)
<b>C(6)</b>	69(7)	39(5)	144(11)	-9(6)	18(7)	13(5)
<b>C(7)</b>	57(7)	31(4)	47(5)	26(4)	24(5)	9(4)
<b>C(8)</b>	69(7)	101(10)	34(6)	20(5)	3(5)	38(6)
<b>C(9)</b>	99(8)	34(5)	79(7)	36(4)	27(6)	19(5)
<b>C(10A)</b>	20(7)	7(8)	56(11)	10(7)	26(7)	18(6)
<b>C(11A)</b>	40(12)	48(12)	160(30)	-7(14)	55(15)	-23(12)
<b>C(12A)</b>	91(19)	52(9)	80(18)	7(11)	20(15)	41(11)
<b>C(10B)</b>	50(12)	16(13)	85(18)	-6(10)	65(13)	12(9)
<b>C(11B)</b>	80(30)	63(19)	170(40)	70(20)	90(30)	66(18)
<b>C(12B)</b>	80(20)	240(40)	32(13)	18(16)	40(15)	100(20)
<b>C(13)</b>	58(7)	30(4)	68(7)	-21(5)	27(6)	6(4)
<b>C(17)</b>	76(9)	93(10)	56(8)	39(7)	14(7)	24(8)

## 9.4 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$

Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)
<b>Nd</b>	1571(1)	6107(1)	6072(1)	30(1)
<b>Si(1)</b>	1686(1)	5742(1)	8753(1)	44(1)
<b>Si(3)</b>	3028(1)	7738(1)	4658(1)	44(1)
<b>Si(2)</b>	4075(1)	5714(1)	7888(1)	42(1)
<b>Si(4)</b>	3218(1)	9222(1)	7179(1)	48(1)
<b>O(1)</b>	638(2)	4100(2)	4658(2)	33(1)
<b>N(2)</b>	2702(3)	7878(2)	5965(2)	35(1)
<b>N(1)</b>	2520(3)	5823(2)	7754(2)	35(1)
<b>C(1)</b>	265(4)	6394(4)	8479(4)	52(1)
<b>C(2)</b>	1075(6)	4140(5)	8644(5)	81(2)
<b>C(3)</b>	2614(5)	6671(5)	10324(4)	74(2)
<b>C(4)</b>	4508(5)	5737(4)	6516(4)	59(1)
<b>C(5)</b>	4344(6)	4267(5)	8055(5)	72(1)
<b>C(6)</b>	5295(5)	7017(5)	9127(4)	72(1)
<b>C(7)</b>	2303(6)	6095(4)	3639(4)	73(2)

	x	y	z	U(eq)
<b>C(8)</b>	2304(6)	8695(5)	3912(4)	73(2)
<b>C(9)</b>	4773(5)	8077(5)	4738(5)	71(1)
<b>C(10)</b>	2637(6)	8983(4)	8405(4)	65(1)
<b>C(11)</b>	2603(7)	10511(5)	6932(5)	92(2)
<b>C(12)</b>	5001(6)	9774(5)	7734(5)	95(2)
<b>C(13A)</b>	1348(11)	3209(9)	4742(9)	56(2)
<b>C(13B)</b>	848(7)	2861(6)	4219(6)	30(1)
<b>C(14)</b>	1903(6)	2803(5)	3718(5)	74(1)
<b>C(15)</b>	922(6)	2407(5)	5241(5)	85(2)
<b>C(16)</b>	166(16)	-215(11)	426(10)	80(4)
<b>C(17)</b>	1089(8)	629(7)	435(6)	97(2)
<b>C(18)</b>	1016(13)	1295(10)	-331(10)	78(3)
<b>C(19)</b>	1150(13)	-160(13)	1257(11)	89(4)
<b>C(20)</b>	216(12)	-929(8)	1186(7)	118(3)

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in  $[\text{Nd}(\text{O}^i\text{Pr})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_2$

Bindung	Bindungslänge
Nd-N(1)	2.320(3)
Nd-N(2)	2.330(3)
Nd-O(1)#1	2.349(2)
Nd-O(1)	2.377(2)
Nd-Si(2)	3.4022(15)

Bindung	Bindungslänge
Si(4)-C(10)	1.873(4)
O(1)-C(13A)	1.440(10)
O(1)-C(13B)	1.481(7)
O(1)-Nd#1	2.349(2)
C(13A)-C(15)	1.379(10)

Nd-Si(3)	3.4553(13)
Nd-Nd#1	3.833(2)
Si(1)-N(1)	1.719(3)
Si(1)-C(2)	1.873(5)
Si(1)-C(1)	1.876(5)
Si(1)-C(3)	1.887(5)
Si(3)-N(2)	1.718(3)
Si(3)-C(9)	1.863(5)
Si(3)-C(8)	1.879(5)
Si(3)-C(7)	1.889(5)
Si(2)-N(1)	1.710(3)
Si(2)-C(5)	1.876(4)
Si(2)-C(6)	1.877(5)
Si(2)-C(4)	1.892(5)
Si(4)-N(2)	1.729(3)
Si(4)-C(12)	1.860(6)
Si(4)-C(11)	1.873(5)

C(13A)-C(14)	1.512(11)
C(13B)-C(14)	1.428(9)
C(13B)-C(15)	1.547(8)
C(16)-C(17)	1.302(16)
C(16)-C(19)	1.319(19)
C(16)-C(16)#2	1.35(2)
C(16)-C(17)#2	1.460(17)
C(16)-C(20)	1.477(13)
C(16)-C(18)#2	1.63(2)
C(17)-C(18)	1.438(14)
C(17)-C(16)#2	1.460(17)
C(17)-C(19)	1.614(19)
C(18)-C(20)#2	1.442(15)
C(18)-C(16)#2	1.63(2)
C(19)-C(20)	1.224(16)
C(20)-C(18)#2	1.442(15)

### Bindungswinkel [°] in [Nd(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Bindung	Bindungswinkel
N(1)-Nd-N(2)	111.76(10)
N(1)-Nd-O(1)#1	125.60(10)
N(2)-Nd-O(1)#1	108.13(9)
N(1)-Nd-O(1)	104.55(9)
N(2)-Nd-O(1)	132.15(9)
O(1)#1-Nd-O(1)	71.57(10)
N(1)-Nd-Si(2)	27.26(8)
N(2)-Nd-Si(2)	96.42(8)
O(1)#1-Nd-Si(2)	151.60(6)
O(1)-Nd-Si(2)	102.45(7)
N(1)-Nd-Si(3)	127.60(8)
N(2)-Nd-Si(3)	26.46(7)
O(1)#1-Nd-Si(3)	104.22(6)
O(1)-Nd-Si(3)	105.75(6)
Si(2)-Nd-Si(3)	104.10(3)
N(1)-Nd-Nd#1	120.82(7)
N(2)-Nd-Nd#1	127.35(7)
O(1)#1-Nd-Nd#1	36.03(5)
O(1)-Nd-Nd#1	35.55(6)
Si(2)-Nd-Nd#1	132.28(3)
Si(3)-Nd-Nd#1	108.59(3)
N(1)-Si(1)-C(2)	112.9(2)
N(1)-Si(1)-C(1)	108.31(16)
C(2)-Si(1)-C(1)	108.1(3)
N(1)-Si(1)-C(3)	114.7(2)
C(2)-Si(1)-C(3)	107.3(3)
C(1)-Si(1)-C(3)	105.1(2)
N(2)-Si(3)-C(9)	114.7(2)
N(2)-Si(3)-C(8)	114.7(2)
C(9)-Si(3)-C(8)	106.5(2)
N(2)-Si(3)-C(7)	107.17(17)
C(9)-Si(3)-C(7)	106.7(3)
C(8)-Si(3)-C(7)	106.5(2)
N(2)-Si(3)-Nd	37.18(9)

Bindung	Bindungswinkel
C(11)-Si(4)-C(10)	106.5(3)
C(13A)-O(1)-C(13B)	28.2(4)
C(13A)-O(1)-Nd#1	131.3(5)
C(13B)-O(1)-Nd#1	106.6(3)
C(13A)-O(1)-Nd	115.6(5)
C(13B)-O(1)-Nd	143.5(3)
Nd#1-O(1)-Nd	108.42(10)
Si(3)-N(2)-Si(4)	123.57(16)
Si(3)-N(2)-Nd	116.36(14)
Si(4)-N(2)-Nd	120.02(14)
Si(2)-N(1)-Si(1)	124.71(16)
Si(2)-N(1)-Nd	114.32(14)
Si(1)-N(1)-Nd	120.97(16)
C(15)-C(13A)-O(1)	117.9(7)
C(15)-C(13A)-C(14)	121.1(7)
O(1)-C(13A)-C(14)	111.2(6)
C(14)-C(13B)-O(1)	113.8(5)
C(14)-C(13B)-C(15)	115.6(6)
O(1)-C(13B)-C(15)	105.9(5)
C(13B)-C(14)-C(13A)	27.8(4)
C(13A)-C(15)-C(13B)	27.4(4)
C(17)-C(16)-C(19)	76.0(14)
C(17)-C(16)-C(16)#2	66.8(11)
C(19)-C(16)-C(16)#2	143(2)
C(17)-C(16)-C(17)#2	121.9(9)
C(19)-C(16)-C(17)#2	161.6(14)
C(16)#2-C(16)-C(17)#2	55.1(11)
C(17)-C(16)-C(20)	127.6(14)
C(19)-C(16)-C(20)	51.6(8)
C(16)#2-C(16)-C(20)	165(2)
C(17)#2-C(16)-C(20)	110.4(12)
C(17)-C(16)-C(18)#2	176.6(11)
C(19)-C(16)-C(18)#2	106.7(12)
C(16)#2-C(16)-C(18)#2	110.3(18)

C(9)-Si(3)-Nd	125.86(17)	C(17)#2-C(16)-C(18)#2	55.2(9)
C(8)-Si(3)-Nd	126.73(18)	C(20)-C(16)-C(18)#2	55.1(8)
C(7)-Si(3)-Nd	70.00(14)	C(16)-C(17)-C(18)	126.3(11)
N(1)-Si(2)-C(5)	113.6(2)	C(16)-C(17)-C(16)#2	58.1(9)
N(1)-Si(2)-C(6)	114.2(2)	C(18)-C(17)-C(16)#2	68.2(8)
C(5)-Si(2)-C(6)	107.3(2)	C(16)-C(17)-C(19)	52.4(8)
N(1)-Si(2)-C(4)	108.48(18)	C(18)-C(17)-C(19)	178.1(8)
C(5)-Si(2)-C(4)	106.9(2)	C(16)#2-C(17)-C(19)	110.4(9)
C(6)-Si(2)-C(4)	105.8(2)	C(17)-C(18)-C(20)#2	113.7(10)
N(1)-Si(2)-Nd	38.42(9)	C(17)-C(18)-C(16)#2	56.5(7)
C(5)-Si(2)-Nd	128.78(19)	C(20)#2-C(18)-C(16)#2	57.2(7)
C(6)-Si(2)-Nd	123.03(18)	C(20)-C(19)-C(16)	70.9(10)
C(4)-Si(2)-Nd	70.18(15)	C(20)-C(19)-C(17)	122.4(11)
N(2)-Si(4)-C(12)	113.2(2)	C(16)-C(19)-C(17)	51.5(9)
N(2)-Si(4)-C(11)	113.7(2)	C(19)-C(20)-C(18)#2	125.1(11)
C(12)-Si(4)-C(11)	106.9(3)	C(19)-C(20)-C(16)	57.5(10)
N(2)-Si(4)-C(10)	109.77(18)	C(18)#2-C(20)-C(16)	67.7(9)
C(12)-Si(4)-C(10)	106.4(3)		

Uij-Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
<b>Nd</b>	28(1)	28(1)	32(1)	18(1)	3(1)	1(1)
<b>Si(1)</b>	51(1)	51(1)	35(1)	25(1)	12(1)	10(1)
<b>Si(3)</b>	49(1)	40(1)	43(1)	24(1)	10(1)	-4(1)
<b>Si(2)</b>	41(1)	47(1)	43(1)	25(1)	5(1)	13(1)
<b>Si(4)</b>	63(1)	30(1)	50(1)	17(1)	15(1)	2(1)
<b>O(1)</b>	36(1)	28(1)	39(1)	17(1)	9(1)	9(1)
<b>N(2)</b>	35(2)	32(1)	40(2)	21(1)	7(1)	1(1)
<b>N(1)</b>	42(2)	35(1)	31(1)	19(1)	6(1)	8(1)
<b>C(1)</b>	51(3)	59(2)	48(2)	24(2)	13(2)	9(2)
<b>C(2)</b>	105(5)	73(3)	100(4)	61(3)	53(3)	25(3)
<b>C(3)</b>	67(3)	117(4)	37(2)	30(2)	9(2)	22(3)
<b>C(4)</b>	52(3)	75(3)	68(3)	37(2)	25(2)	26(2)
<b>C(5)</b>	81(4)	76(3)	83(3)	49(3)	21(3)	44(3)
<b>C(6)</b>	50(3)	81(3)	70(3)	29(3)	-5(2)	4(2)
<b>C(7)</b>	108(5)	53(3)	44(2)	15(2)	19(2)	-11(3)
<b>C(8)</b>	81(4)	75(3)	69(3)	52(3)	10(2)	2(3)
<b>C(9)</b>	62(3)	78(3)	80(3)	35(3)	35(3)	6(2)
<b>C(10)</b>	98(4)	47(2)	62(3)	23(2)	38(3)	24(2)
<b>C(11)</b>	149(6)	46(3)	97(4)	36(3)	43(4)	35(3)
<b>C(12)</b>	79(4)	83(4)	68(3)	-3(3)	2(3)	-35(3)
<b>C(14)</b>	78(4)	70(3)	88(3)	28(3)	33(3)	46(3)
<b>C(15)</b>	115(5)	72(3)	105(4)	67(3)	33(3)	49(3)
<b>C(16)</b>	130(12)	67(6)	68(7)	26(5)	54(7)	54(7)
<b>C(17)</b>	101(6)	97(5)	85(4)	5(4)	41(4)	43(4)
<b>C(18)</b>	79(8)	75(7)	75(7)	16(6)	23(6)	28(6)
<b>C(19)</b>	65(8)	88(9)	76(7)	-12(6)	7(6)	23(6)
<b>C(20)</b>	186(10)	102(5)	97(5)	44(4)	57(6)	77(6)

### Lageparameter der Wasserstoffatome in Verbindung [Nd(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
<b>H(1A)</b>	556	7214	8524	78	<b>H(8B)</b>	2424	8480	3145	109
<b>H(1B)</b>	-186	6397	9057	78	<b>H(8C)</b>	2717	9543	4358	109
<b>H(1C)</b>	-302	5904	7717	78	<b>H(9A)</b>	5183	7595	5102	106
<b>H(2A)</b>	597	3640	7852	121	<b>H(9B)</b>	5163	8928	5189	106
<b>H(2B)</b>	528	4135	9147	121	<b>H(9C)</b>	4871	7884	3964	106
<b>H(2C)</b>	1791	3823	8875	121	<b>H(10A)</b>	1716	8699	8159	98
<b>H(3A)</b>	2934	7503	10412	111	<b>H(10B)</b>	2892	9741	9065	98
<b>H(3B)</b>	3323	6343	10543	111	<b>H(10C)</b>	3005	8388	8619	98
<b>H(3C)</b>	2056	6643	10816	111	<b>H(11A)</b>	1682	10257	6634	138
<b>H(4A)</b>	3904	5091	5848	89	<b>H(11B)</b>	2968	10737	6380	138
<b>H(4B)</b>	5360	5622	6556	89	<b>H(11C)</b>	2843	11197	7658	138
<b>H(4C)</b>	4480	6507	6447	89	<b>H(12A)</b>	5348	9902	7132	142
<b>H(5A)</b>	3731	3580	7436	109	<b>H(12B)</b>	5347	9175	7965	142
<b>H(5B)</b>	4240	4268	8793	109	<b>H(12C)</b>	5231	10527	8397	142
<b>H(5C)</b>	5200	4212	8022	109	<b>H(13A)</b>	2126	3732	5359	67
<b>H(6A)</b>	5179	7775	9072	108	<b>H(13B)</b>	71	2339	3598	36
<b>H(6B)</b>	6145	6949	9087	108	<b>H(14A)</b>	1830	3339	3297	111
<b>H(6C)</b>	5183	6993	9855	108	<b>H(14B)</b>	1437	1985	3209	111
<b>H(7A)</b>	1401	5880	3576	110	<b>H(14C)</b>	2793	2827	3997	111
<b>H(7B)</b>	2722	5576	3939	110	<b>H(15A)</b>	315	2696	5646	127
<b>H(7C)</b>	2418	5996	2881	110	<b>H(15B)</b>	1638	2348	5782	127
<b>H(8A)</b>	1400	8552	3853	109	<b>H(15C)</b>	510	1616	4642	127

### 9.5 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von [Ce(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

#### Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung [Ce(O<sup>i</sup>Pr){N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sup>ij</sup> Tensors

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
<b>Ce</b>	6570(1)	6142(1)	6097(1)	31(1)	<b>C(6)</b>	7246(8)	8795(7)	3914(6)	74(2)
<b>N(1)</b>	7693(4)	7941(4)	5974(3)	40(1)	<b>C(7)</b>	7634(8)	8971(6)	8426(5)	69(2)
<b>N(2)</b>	7573(4)	5818(4)	7789(3)	37(1)	<b>C(8)</b>	9972(8)	9821(8)	7731(6)	93(3)
<b>O(1)</b>	4327(3)	5886(3)	5317(2)	33(1)	<b>C(9)</b>	7551(11)	10566(6)	6988(7)	94(3)
<b>Si(1)</b>	7988(2)	7819(1)	4650(1)	47(1)	<b>C(10)</b>	9544(7)	5782(7)	6526(5)	63(2)
<b>Si(2)</b>	8189(2)	9263(1)	7196(1)	53(1)	<b>C(11)</b>	10329(7)	7017(7)	9152(6)	75(2)
<b>Si(3)</b>	9126(2)	5723(1)	7909(1)	44(1)	<b>C(12)</b>	9432(9)	4272(7)	8049(7)	81(2)
<b>Si(4)</b>	6723(2)	5724(2)	8783(1)	47(1)	<b>C(13)</b>	6211(9)	4111(8)	8735(7)	88(2)
<b>C(1A)</b>	4080(18)	7088(12)	5710(17)	47(4)	<b>C(14)</b>	7570(7)	6738(8)	10349(5)	79(2)
<b>C(1B)</b>	3510(30)	6720(20)	5190(20)	47(6)	<b>C(15)</b>	5231(6)	6301(6)	8439(5)	57(2)
<b>C(2)</b>	3035(8)	7177(7)	6260(6)	76(2)					
<b>C(3)</b>	4055(9)	7607(7)	4750(7)	88(2)					



Si(1)-N(1)-Ce	116.4(2)
Si(2)-N(1)-Ce	119.2(2)
Si(3)-N(2)-Si(4)	126.1(2)
Si(3)-N(2)-Ce	114.9(2)
Si(4)-N(2)-Ce	119.0(2)
C(1A)-O(1)-C(1B)	30.1(6)
C(1A)-O(1)-Ce	106.4(9)
C(1B)-O(1)-Ce	134.1(13)
C(1A)-O(1)-Ce#1	142.6(9)
C(1B)-O(1)-Ce#1	112.5(13)
Ce-O(1)-Ce#1	109.39(13)
N(1)-Si(1)-C(5)	113.7(3)
N(1)-Si(1)-C(6)	115.2(3)
C(5)-Si(1)-C(6)	107.1(4)
N(1)-Si(1)-C(4)	106.8(3)

C(3)-C(1B)-O(1)	112.6(15)
C(3)-C(1B)-C(2)	117.9(16)
O(1)-C(1B)-C(2)	110.6(14)
C(1A)-C(2)-C(1B)	29.6(6)
C(1B)-C(3)-C(1A)	29.6(7)
C(5)-Si(1)-C(4)	106.5(4)
C(6)-Si(1)-C(4)	107.0(4)
N(1)-Si(1)-Ce	37.41(14)
C(5)-Si(1)-Ce	125.0(2)
C(6)-Si(1)-Ce	127.0(3)
C(4)-Si(1)-Ce	69.4(2)
N(1)-Si(2)-C(8)	112.9(3)
N(1)-Si(2)-C(9)	114.3(3)
C(8)-Si(2)-C(9)	106.5(5)

Uij-Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
<b>N(1)</b>	43(3)	33(2)	43(2)	22(2)	6(2)	0(2)
<b>N(2)</b>	45(3)	43(2)	30(2)	22(2)	7(2)	11(2)
<b>O(1)</b>	34(2)	31(2)	37(2)	15(1)	8(1)	12(1)
<b>Si(1)</b>	57(1)	40(1)	44(1)	24(1)	11(1)	-3(1)
<b>Si(2)</b>	75(1)	31(1)	48(1)	17(1)	11(1)	3(1)
<b>Si(3)</b>	44(1)	51(1)	43(1)	28(1)	6(1)	14(1)
<b>Si(4)</b>	54(1)	60(1)	35(1)	27(1)	14(1)	13(1)
<b>C(1A)</b>	54(9)	29(5)	52(8)	13(5)	8(7)	10(5)
<b>C(1B)</b>	43(13)	37(10)	39(11)	-4(9)	-10(10)	14(9)
<b>C(2)</b>	81(6)	83(5)	83(4)	33(4)	38(4)	44(4)
<b>C(3)</b>	114(7)	66(5)	113(6)	61(4)	34(5)	39(4)
<b>C(4)</b>	129(7)	53(4)	46(3)	13(3)	21(4)	-18(4)
<b>C(5)</b>	77(5)	72(4)	75(4)	37(3)	32(3)	8(4)
<b>C(6)</b>	84(5)	82(5)	72(4)	58(4)	16(3)	10(4)
<b>C(7)</b>	108(6)	51(4)	56(3)	18(3)	30(3)	27(4)
<b>C(8)</b>	83(6)	87(6)	68(4)	6(4)	2(4)	-24(4)
<b>C(9)</b>	159(9)	43(4)	91(5)	36(4)	31(5)	35(5)
<b>C(10)</b>	52(4)	87(5)	69(4)	44(3)	25(3)	28(3)
<b>C(11)</b>	58(5)	83(5)	68(4)	30(4)	-6(3)	-1(4)
<b>C(12)</b>	98(6)	82(5)	92(5)	55(4)	22(4)	52(4)
<b>C(13)</b>	107(7)	92(6)	103(6)	68(5)	54(5)	27(5)
<b>C(14)</b>	73(5)	124(7)	38(3)	32(3)	10(3)	19(4)
<b>C(15)</b>	53(4)	67(4)	47(3)	18(3)	16(2)	12(3)

## 9.6 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$

### Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung $\text{ErN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Mal})_2$

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Er1	0.47890(1)	0.18121(2)	0.12498(1)		C43	0.4118(4)	0.4618(5)	0.0317(2)	
O1	0.4577(2)	0.0467(3)	0.08375(10)		H43A	0.43440	0.43360	0.00810	0.0620
O7	0.4904(2)	-0.0772(3)	0.21453(10)		H43B	0.44150	0.43660	0.05370	0.0620
O8	0.29171(19)	0.1606(3)	0.20782(10)		H43C	0.41140	0.54240	0.03110	0.0620
O5	0.5037(2)	0.0516(3)	0.16811(10)		C32	0.5382(3)	-0.1367(5)	0.05086(17)	
O3	0.4149(2)	-0.0530(3)	0.03314(11)		H32A	0.54520	-0.10520	0.07640	0.0400
C2	0.3944(3)	0.0474(4)	0.20761(14)		H32B	0.55810	-0.08570	0.03160	0.0400
H2A	0.35930	-0.01570	0.20530	0.0180	H32C	0.56510	-0.20690	0.04920	0.0400
H2B	0.39950	0.06310	0.23530	0.0180	C42	0.2834(4)	0.4543(5)	0.00130(17)	
O2	0.4079(2)	0.2646(3)	0.08126(10)		H42A	0.23170	0.42670	0.00430	0.0470
C3	0.3582(3)	0.1374(4)	0.19148(14)		H42B	0.30530	0.42410	-0.02220	0.0470
O4	0.3289(2)	0.2982(3)	0.03162(11)		H42C	0.28260	0.53480	-0.00020	0.0470
C52	0.5563(4)	-0.1836(5)	0.16519(16)		C44	0.2938(3)	0.4529(5)	0.07264(17)	
H52A	0.55520	-0.12420	0.14620	0.0470	H44A	0.24310	0.42080	0.07420	0.0480
H52B	0.51010	-0.22760	0.16310	0.0470	H44B	0.29000	0.53330	0.07370	0.0480
H52C	0.60030	-0.23060	0.16050	0.0470	H44C	0.32440	0.42650	0.09410	0.0480
C1	0.4648(3)	0.0108(4)	0.19504(14)		C62	0.1696(3)	0.2255(6)	0.2176(2)	
C4	0.4174(3)	0.0399(4)	0.05410(15)		H62A	0.18460	0.25120	0.24310	0.0550
C51	0.5614(3)	-0.1345(5)	0.20518(16)		H62B	0.15390	0.14830	0.21910	0.0550
C6	0.3718(3)	0.2309(4)	0.05267(15)		H62C	0.12740	0.27030	0.20830	0.0550
C53	0.6280(3)	-0.0576(5)	0.21006(19)		C41	0.3306(3)	0.4190(4)	0.03529(16)	
H53A	0.62400	-0.01970	0.23470	0.0460	O6	0.38257(19)	0.1963(3)	0.16387(10)	
H53B	0.62800	-0.00330	0.18940	0.0460	N1	0.5782(2)	0.2911(3)	0.12756(13)	
H53C	0.67500	-0.10010	0.20930	0.0460	Si1	0.56869(8)	0.42518(12)	0.14150(4)	
C5	0.3717(3)	0.1228(4)	0.03885(15)		C11	0.5926(4)	0.5264(5)	0.10267(18)	
H5A	0.38370	0.12720	0.01130	0.0210	H11A	0.56510	0.50690	0.07930	0.0460
H5B	0.31900	0.09620	0.04070	0.0210	H11B	0.64700	0.52430	0.09770	0.0460
C54	0.5635(4)	-0.2260(5)	0.23457(17)		H11C	0.57800	0.60060	0.11080	0.0460
H54A	0.56380	-0.19420	0.26030	0.0440	C12	0.4680(3)	0.4492(5)	0.1548(2)	
H54B	0.60920	-0.27030	0.23090	0.0440	H12A	0.45430	0.40090	0.17610	0.0510
H54C	0.51890	-0.27290	0.23150	0.0440	H12B	0.43560	0.43310	0.13280	0.0510
C31	0.4549(3)	-0.1554(4)	0.04368(16)		H12C	0.46130	0.52610	0.16240	0.0510
C33	0.4151(4)	-0.2065(5)	0.07758(18)		C13	0.6270(4)	0.4612(5)	0.18427(18)	
H33A	0.41890	-0.15710	0.09960	0.0480	H13A	0.61830	0.40700	0.20450	0.0520
H33B	0.43880	-0.27720	0.08380	0.0480	H13B	0.61280	0.53450	0.19350	0.0520
H33C	0.36180	-0.21830	0.07130	0.0480	H13C	0.68060	0.46100	0.17720	0.0520
C64	0.2649(4)	0.3526(5)	0.1896(2)		Si2	0.66320(9)	0.23060(13)	0.11661(5)	
H64A	0.30580	0.35850	0.17090	0.0520	C23	0.6437(3)	0.0896(5)	0.09642(18)	
H64B	0.28390	0.37250	0.21500	0.0520	H23A	0.69160	0.05250	0.09090	0.0440
H64C	0.22380	0.40250	0.18250	0.0520	H23B	0.61430	0.09670	0.07280	0.0440
C63	0.2154(4)	0.1928(6)	0.15113(18)		H23C	0.61500	0.04640	0.11510	0.0440
H63A	0.25890	0.20060	0.13400	0.0580	C22	0.7246(4)	0.2091(6)	0.1598(2)	
H63B	0.17270	0.23490	0.14090	0.0580	H22A	0.76630	0.15970	0.15320	0.0790
H63C	0.20140	0.11500	0.15300	0.0580	H22B	0.69460	0.17640	0.18040	0.0790
C34	0.4432(3)	-0.2238(5)	0.00746(17)		H22C	0.74490	0.28010	0.16830	0.0790
H34A	0.38900	-0.23060	0.00220	0.0430	C21	0.7199(4)	0.3050(6)	0.0799(3)	
H34B	0.46500	-0.29720	0.01110	0.0430	H21A	0.76310	0.25960	0.07240	0.0900
H34C	0.46800	-0.18740	-0.01410	0.0430	H21B	0.73800	0.37470	0.09060	0.0900
C61	0.2359(3)	0.2360(4)	0.19042(16)		H21C	0.68830	0.31980	0.05750	0.0900

**Bindungslängen [Å] in ErN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Mal)<sub>2</sub>**

Bindung	Bindungslänge
Er1-O6	2.190(3)
Er1-N1	2.210(4)
Er1-O1	2.212(4)
Er1-O2	2.224(4)
Er1-O5	2.225(4)
Er1-Si2	3.332(2)
O1-C4	1.262(6)
O7-C1	1.347(6)
O7-C51	1.474(7)
O8-C3	1.339(6)
O8-C61	1.479(6)
O5-C1	1.268(6)
O3-C4	1.347(6)
O3-C31	1.479(6)
C2-C3	1.388(7)
C2-C1	1.395(7)
O2-C6	1.256(6)
C3-O6	1.277(6)
O4-C6	1.337(6)
O4-C41	1.474(6)
C52-C51	1.524(8)
C4-C5	1.398(7)
C51-C53	1.515(8)
C51-C54	1.515(8)
C6-C5	1.400(7)
C31-C33	1.513(8)
C31-C32	1.514(8)
C31-C34	1.529(8)
C64-C61	1.508(8)
C63-C61	1.515(8)
C61-C62	1.516(8)
C43-C41	1.535(9)
C42-C41	1.516(8)
C44-C41	1.517(8)
N1-Si1	1.709(4)
N1-Si2	1.719(4)
Si1-C12	1.866(6)
Si1-C13	1.870(7)
Si1-C11	1.881(6)
Si2-C21	1.864(9)
Si2-C22	1.880(7)
Si2-C23	1.885(6)
O1-Er1	2.212(4)
O1-O3	2.275(5)
O1-C5	2.376(6)
O1-H32A	2.424(4)
O7-O5	2.268(5)
O7-C2	2.290(6)
O7-C54	2.332(7)
O7-C52	2.452(7)
O7-C53	2.454(6)
O7-H2B	2.455(4)
O7-H2A	2.461(4)
O8-O6	2.268(5)

Bindung	Bindungslänge
H63A-O6	2.428(3)
H63A-H64A	2.457(0)
H63B-C63	0.981(7)
H63B-H63C	1.60()
H63B-H63A	1.601(0)
H63B-C61	2.063(6)
H63C-C63	0.980(7)
H63C-H63B	1.60()
H63C-H63A	1.60()
H63C-C61	2.061(5)
H63C-H62B	2.494(0)
C34-H34C	0.979(6)
C34-H34B	0.980(6)
C34-H34A	0.981(5)
C34-C31	1.529(8)
C34-O3	2.317(7)
H34A-C34	0.981(5)
H34A-H34C	1.60()
H34A-H34B	1.601(0)
H34A-C31	2.074(5)
H34AO3	2.458(4)
H34A-H33C	2.469(0)
H34B-C34	0.980(6)
H34B-H34C	1.60()
H34B-H34A	1.601(0)
H34B-C31	2.074(5)
H34B-H43C <sup>vii</sup>	2.278(0)
H34B-H32C	2.475(0)
H34C-C34	0.979(6)
H34C-H34A	1.60()
H34C-H34B	1.60()
H34C-C31	2.071(6)
C61-O8	1.479(6)
C61-C64	1.508(8)
C61-C63	1.515(8)
C61-H64B	2.053(5)
C61-H64A	2.053(5)
C61-H64C	2.054(5)
C61-H63A	2.061(6)
C61-H63C	2.061(5)
C61-H62B	2.062(5)
C61-H63B	2.063(6)
C61-H62A	2.063(6)
C61-H62C	2.064(5)
C61-C3	2.476(7)
C43-H43A	0.979(7)
C43-H43C	0.980(6)
C43-H43B	0.981(7)
C43-O4	2.472(7)
H43A-C43	0.979(7)
H43A-H43B	1.60()
H43A-H43C	1.601(0)
H43A-C41	2.078(5)
H43B-C43	0.981(7)

O8-C2	2.281(6)
O8-C62	2.328(7)
O8-C63	2.432(7)
O8-H2B	2.444(3)
O8-H2A	2.456(4)
O8-C64	2.465(7)
O8-H62B	2.477(3)
O5-Er1	2.225(4)
O5-O7	2.268(5)
O5-C2	2.379(6)
O5-H53B	2.418(4)
O5-H52A	2.446(4)
O3-O1	2.275(5)
O3-C5	2.278(6)
O3-C34	2.317(7)
O3-H5A	2.384(4)
O3-C33	2.428(7)
O3-H34A	2.458(4)
O3-C32	2.488(7)
O3-H5B	2.499(4)
C2-H2A	0.991(5)
C2-H2B	0.991(5)
C2-O8	2.281(6)
C2-O7	2.290(6)
C2-O6	2.379(6)
C2-O5	2.379(6)
H2A-C2	0.991(5)
H2A-H2B	1.589(0)
H2A-C3	1.923(5)
H2A-C1	1.930(5)
H2A-H64C <sup>i</sup>	1.947(0)
H2A-O8	2.456(4)
H2A-O7	2.461(4)
H2B-C2	0.991(5)
H2B-H2A	1.589(0)
H2B-C3	1.924(5)
H2B-C1	1.930(5)
H2B-H54B <sup>ii</sup>	2.35(0)
H2B-O8	2.444(3)
H2B-O7	2.455(4)
O2-Er1	2.224(4)
O2-O4	2.267(5)
O2-C5	2.363(6)
O2-H43B	2.378(4)
C3-O8	1.339(6)
C3-C2	1.388(7)
C3-H2A	1.923(5)
C3-H2B	1.924(5)
C3-C1	2.439(7)
C3-C61	2.476(7)
O4-O2	2.267(5)
O4-C5	2.277(6)
O4-C42	2.318(7)
O4-H5A	2.401(4)
O4-C44	2.445(7)
O4-H42B	2.462(4)
O4-C43	2.472(7)
O4-H5B	2.482(4)

H43B-H43A	1.60(0)
H43B-H43C	1.601(0)
H43B-C41	2.078(5)
H43B-O2	2.378(4)
H43C-C43	0.980(6)
H43C-H43A	1.601(0)
H43C-H43B	1.601(0)
H43C-C41	2.078(5)
H43C-H34B <sup>viii</sup>	2.278(0)
C32-H32C	0.979(6)
C32-H32A	0.980(6)
C32-H32B	0.981(6)
C32-C31	1.514(8)
C32-O3	2.488(7)
H32A-C32	0.980(6)
H32A-H32C	1.599(0)
H32A-H32B	1.601(0)
H32A-C31	2.059(5)
H32A-O1	2.424(4)
H32A-H52A	2.459(0)
H32A-H33A	2.462(0)
H32B-C32	0.981(6)
H32B-H32C	1.601(0)
H32B-H32A	1.601(0)
H32B-H5A <sup>iv</sup>	1.889(0)
H32B-C31	2.059(5)
H32C-C32	0.979(6)
H32C-H32A	1.599(0)
H32C-H32B	1.601(0)
H32C-C31	2.059(5)
H32C-H34B	2.475(0)
H32C-H5A <sup>iv</sup>	2.498(0)
C42-H42C	0.980(6)
C42-H42B	0.980(6)
C42-H42A	0.981(7)
C42-O4	2.318(7)
H42A-C42	0.981(7)
H42A-H42B	1.60(0)
H42A-H42C	1.601(0)
H42A-C41	2.062(5)
H42A-H44A	2.454(0)
H42B-C42	0.980(6)
H42B-H42A	1.60(0)
H42B-H42C	1.601(0)
H42B-C41	2.061(6)
H42B-O4	2.462(4)
H42C-C42	0.980(6)
H42C-H42A	1.601(0)
H42C-H42B	1.601(0)
H42C-C41	2.060(5)
H42C-H5B <sup>vi</sup>	2.417(0)
C44-H44C	0.980(6)
C44-H44B	0.980(6)
C44-H44A	0.981(5)
C44-O4	2.445(7)
H44A-C44	0.981(5)
H44A-H44B	1.60(0)
H44A-H44C	1.601(0)

C52-H52C	0.980(7)
C52-H52B	0.980(7)
C52-H52A	0.981(6)
C52-O7	2.452(7)
C52-C54	2.484(8)
H52A-C52	0.981(6)
H52A-H52C	1.60()
H52A-H52B	1.602(0)
H52A-C51	2.070(6)
H52A-O5	2.446(4)
H52A-H32A	2.459(0)
H52A-H53B	2.471(0)
H52B-C52	0.980(7)
H52B-H52C	1.601(0)
H52B-H52A	1.602(0)
H52B-C51	2.067(6)
H52B-H54C	2.46()
H52C-C52	0.980(7)
H52C-H52A	1.60()
H52C-H52B	1.601(0)
H52C-C51	2.069(6)
C1-O5	1.268(6)
C1-O7	1.347(6)
C1-C2	1.395(7)
C1-H2A	1.930(5)
C1-H2B	1.930(5)
C1-C3	2.439(7)
C1-C51	2.484(8)
C4-O1	1.262(6)
C4-O3	1.347(6)
C4-H5A	1.930(5)
C4-H5B	1.930(5)
C4--C6	2.458(7)
C4-C31	2.492(7)
C51-O7	1.474(7)
C51-C52	1.524(8)
C51-H53B	2.059(6)
C51-H53A	2.060(6)
C51-H54C	2.060(6)
C51-H53C	2.060(5)
C51-H54A	2.061(6)
C51-H54B	2.062(6)
C51-H52B	2.067(6)
C51-H52C	2.069(6)
C51-H52A	2.070(6)
C51-C1	2.484(8)
C6-O2	1.256(6)
C6-O4	1.337(6)
C6-H5A	1.931(5)
C6-H5B	1.931(5)
C6-C4	2.458(7)
C6-C41	2.476(7)
C53-H53B	0.979(6)
C53-H53A	0.980(7)
C53-H53C	0.980(6)
C53-C51	1.515(8)
C53-O7	2.454(6)
C53-C54	2.496(9)

H44A-C41	2.063(5)
H44A-H42A	2.454(0)
H44B-C44	0.980(6)
H44B-H44A	1.60()
H44B-H44C	1.602(0)
H44B-C41	2.062(5)
H44B-H5B <sup>vi</sup>	2.376(0)
H44C-C44	0.980(6)
H44C-H44A	1.601(0)
H44C-H44B	1.602(0)
H44C-41	2.062(6)
H44C-H12B	2.392(0)
C62-H62B	0.980(7)
C62-H62C	0.980(6)
C62-H62A	0.982(7)
C62-C61	1.516(8)
C62-O8	2.328(7)
C62-C64	2.489(9)
C62-C63	2.494(9)
H62A-C62	0.982(7)
H62A-H62C	1.601(0)
H62A-H62B	1.601(0)
H62A-C61	2.063(6)
H62A-H64B	2.497(0)
H62B-C62	0.980(7)
H62B-H62C	1.60()
H62B-H62A	1.601(0)
H62B-C61	2.062(5)
H62B-O8	2.477(3)
H62B-H63C	2.494(0)
H62C-C62	0.980(6)
H62C-H62B	1.60()
H62C-H62A	1.601(0)
H62C-C61	2.064(5)
C41-O4	1.474(6)
C41-C42	1.516(8)
C41-C44	1.517(8)
C41-C43	1.535(9)
C41-H42C	2.060(5)
C41-H42B	2.061(6)
C41-H44B	2.062(5)
C41-H44C	2.062(6)
C41-H42A	2.062(5)
C41-H44A	2.063(5)
C41-H43A	2.078(5)
C41-H43C	2.078(5)
C41-H43B	2.078(5)
C41-C6	2.476(7)
O6-C3	1.277(6)
O6-Er1	2.190(3)
O6-O8	2.268(5)
O6-C2	2.379(6)
O6-H64A	2.407(4)
O6-H63A	2.428(3)
N1-Er1	2.210(4)
Si1-N1	1.709(4)
Si1-H12C	2.379(1)
Si1-H12A	2.379(1)

H53A-C53	0.980(7)
H53A-H53B	1.599(0)
H53A-H53C	1.60()
H53A-C51	2.060(6)
H53B-C53	0.979(6)
H53B-H53A	1.599(0)
H53B-H53C	1.601(0)
H53B-C51	2.059(6)
H53B-O5	2.418(4)
H53B-H52A	2.471(0)
H53C-C53	0.980(6)
H53C-H53A	1.60()
H53C-H53B	1.601(0)
H53C-C51	2.060(5)
H53C-H22C <sup>iii</sup>	2.488(0)
H53C-H54B	2.492(0)
C5-H5A	0.988(5)
C5-H5B	0.990(5)
C5-C4	1.398(7)
C5-C6	1.400(7)
C5-O4	2.277(6)
C5-O3	2.278(6)
C5-O2	2.363(6)
C5-O1	2.376(6)
H5A-C5	0.988(5)
H5A-H5B	1.585(0)
H5A-H32B <sup>iv</sup>	1.889(0)
H5A-C4	1.930(5)
H5A-C6	1.931(5)
H5A-O3	2.384(4)
H5A-O4	2.401(4)
H5A-H32C <sup>iv</sup>	2.498(0)
H5B-C5	0.990(5)
H5B-H5A	1.585(0)
H5B-C4	1.930(5)
H5B-C6	1.931(5)
H5B-H44B <sup>i</sup>	2.376(0)
H5B-H42C <sup>i</sup>	2.417(0)
H5B-O4	2.482(4)
H5B-O3	2.499(4)
C54-H54A	0.980(6)
C54-H54C	0.980(7)
C54-H54B	0.981(7)
C54-C51	1.515(8)
C54-O7	2.332(7)
C54-C52	2.484(8)
C54-C53	2.496(9)
H54A-C54	0.980(6)
H54A-H54B	1.60()
H54A-H54C	1.601(0)
H54A-C51	2.061(6)
H54B-C54	0.981(7)
H54B-H54A	1.60()
H54B-H54C	1.60()
H54B-C51	2.062(6)
H54B-H2B <sup>v</sup>	2.35()
H54B-H53C	2.492(0)
H54C-C54	0.980(7)

Si1-H12B	2.379(1)
Si1-H13A	2.383(1)
Si1-H13C	2.383(1)
Si1-H13B	2.384(1)
Si1-H11B	2.392(1)
Si1-H11A	2.393(1)
Si1-H11C	2.393(1)
C11-H11B	0.980(7)
C11-H11C	0.980(6)
C11-H11A	0.981(6)
C11-Si1	1.881(6)
H11A-C11	0.981(6)
H11A-H11C	1.601(0)
H11A-H11B	1.601(0)
H11A-Si1	2.393(1)
H11B-C11	0.980(7)
H11B-H11A	1.601(0)
H11B-H11C	1.601(0)
H11B-Si1	2.392(1)
H11B-H21B	2.443(0)
H11C-C11	0.980(6)
H11C-H11A	1.601(0)
H11C-H11B	1.601(0)
H11C-Si1	2.393(1)
C12-H12C	0.979(6)
C12-H12A	0.979(7)
C12-H12B	0.980(6)
C12-Si1	1.866(6)
H12A-C12	0.979(7)
H12A-H12B	1.599(0)
H12A-H12C	1.60()
H12A-Si1	2.379(1)
H12B-C12	0.980(6)
H12B-H12C	1.599(0)
H12B-H12A	1.599(0)
H12B-Si1	2.379(1)
H12B-H44C	2.392(0)
H12C-C12	0.979(6)
H12C-H12B	1.599(0)
H12C-H12A	1.60()
H12C-Si1	2.379(1)
C13-H13A	0.979(6)
C13-H13B	0.980(6)
C13-H13C	0.981(7)
C13-Si1	1.870(7)
H13A-C13	0.979(6)
H13A-H13B	1.60()
H13A-H13C	1.60()
H13A-Si1	2.383(1)
H13B-C13	0.980(6)
H13B-H13A	1.60()
H13B-H13C	1.602(0)
H13B-Si1	2.384(1)
H13C-C13	0.981(7)
H13C-H13A	1.60()
H13C-H13B	1.602(0)
H13C-Si1	2.383(1)
H13C-H22C	2.496(0)

H54C-H54B	1.60()
H54C-H54A	1.601(0)
H54C-C51	2.060(6)
H54C-H52B	2.46()
C31-O3	1.479(6)
C31-H33A	2.058(6)
C31-H33C	2.059(5)
C31-H32B	2.059(5)
C31-H32C	2.059(5)
C31-H32A	2.059(5)
C31-H33B	2.060(5)
C31-H34C	2.071(6)
C31-H34B	2.074(5)
C31-H34A	2.074(5)
C31-C4	2.492(7)
C33-H33A	0.979(6)
C33-H33C	0.980(7)
C33-H33B	0.981(6)
C33-C31	1.513(8)
C33-O3	2.428(7)
H33A-C33	0.979(6)
H33A-H33C	1.599(0)
H33A-H33B	1.60()
H33A-C31	2.058(6)
H33A-H32A	2.462(0)
H33B-C33	0.981(6)
H33B-H33A	1.60()
H33B-H33C	1.601(0)
H33B-C31	2.060(5)
H33C-C33	0.980(7)
H33C-H33A	1.599(0)
H33C-H33B	1.601(0)
H33C-C31	2.059(5)
H33C-H34A	2.469(0)
C64-H64A	0.979(7)
C64-H64C	0.980(7)
C64-H64B	0.980(7)
C64-O8	2.465(7)
C64-C62	2.489(9)
H64A-C64	0.979(7)
H64A-H64B	1.60()
H64A-H64C	1.60()
H64A-C61	2.053(5)
H64A-O6	2.407(4)
H64A-H63A	2.457(0)
H64B-C64	0.980(7)
H64B-H64C	1.60()
H64B-H64A	1.60()
H64B-C61	2.053(5)
H64B-H62A	2.497(0)
H64C—C64	0.980(7)
H64C-H64B	1.60()
H64C-H64A	1.60()
H64C-H2A <sup>vi</sup>	1.947(0)
H64C-C61	2.054(5)
C63-H63C	0.980(7)
C63-H63A	0.981(7)
C63-H63B	0.981(7)

Si2-N1	1.719(4)
Si2-H21A	2.376(2)
Si2-H21C	2.377(2)
Si2-H21B	2.377(2)
Si2-H22A	2.391(2)
Si2-H22B	2.392(2)
Si2-H22C	2.393(2)
Si2-H23C	2.397(2)
Si2-H23A	2.397(2)
Si2-H23B	2.397(2)
C23-H23A	0.980(6)
C23-H23C	0.980(6)
C23-H23B	0.980(6)
C23-Si2	1.885(6)
H23A-C23	0.980(6)
H23A-H23C	1.601(0)
H23A-H23B	1.601(0)
H23A-Si2	2.397(2)
H23A-H21B <sup>iii</sup>	2.495(0)
H23B-C23	0.980(6)
H23B-H23C	1.601(0)
H23B-H23A	1.601(0)
H23B-Si2	2.397(2)
H23C-C23	0.980(6)
H23C-H23B	1.601(0)
H23C-H23A	1.601(0)
H23C-Si2	2.397(2)
C22-H22A	0.980(7)
C22-H22B	0.980(7)
C22-H22C	0.981(7)
C22-Si2	1.880(7)
H22A-C22	0.980(7)
H22A-H22B	1.60()
H22A-H22C	1.601(0)
H22A-Si2	2.391(2)
H22B-C22	0.980(7)
H22B-H22A	1.60()
H22B-H22C	1.60()
H22B-Si2	2.392(2)
H22C-C22	0.981(7)
H22C-H22B	1.60()
H22C-H22A	1.601(0)
H22C-Si2	2.393(2)
H22C-H53C <sup>ix</sup>	2.488(0)
H22C-H13C	2.496(0)
C21-H21A	0.979(7)
C21-H21C	0.980(9)
C21-H21B	0.980(8)
C21-Si2	1.864(9)
H21A-C21	0.979(7)
H21A-H21B	1.60()
H21A-H21C	1.601(0)
H21A-Si2	2.376(2)
H21B-C21	0.980(8)
H21B-H21A	1.60()
H21B-H21C	1.60()
H21B-Si2	2.377(2)
H21B-H11B	2.443(0)

C63-O8	2.432(7)
C63-C62	2.494(9)
H63A-C63	0.981(7)
H63A-H63C	1.60()
H63A-H63B	1.601(0)
H63A-C61	2.061(6)

H21B-H23A <sup>ix</sup>	2.495(0)
H21C-C21	0.980(9)
H21C-H21B	1.60()
H21C-H21A	1.601(0)
H21C-Si2	2.377(2)
C6-C44	3.111(8)

### Bindungswinkel [°] in ErN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Mal)<sub>2</sub>

Bindung	Bindungswinkel
O6-Er1-N1	122.96(13)
O6-Er1-O1	109.55(13)
N1-Er1-O1	127.46(14)
O6-Er1-O2	87.04(13)
N1-Er1-O2	101.70(14)
O1-Er1-O2	78.02(13)
O6-Er1-O5	77.99(13)
N1-Er1-O5	104.06(14)
O1-Er1-O5	87.27(13)
O2-Er1-O5	154.21(13)
O6-Er1-Si2	143.40(9)
N1-Er1-Si2	27.76(10)
O1-Er1-Si2	104.01(10)
O2-Er1-Si2	114.3(1)
O5-Er1-Si2	89.63(10)
C4--O1-Er1	132.87(33)
C1-O7-C51	123.36(40)
C3-O8-C61	122.87(39)
C1-O5-Er1	132.32(32)
C4-O3-C31	123.64(38)
C3-C2-C1	122.42(47)
C6-O2-Er1	133.39(33)
O6-C3-O8	120.13(44)
O6-C3-C2	126.37(46)
O8-C3-C2	113.50(45)
C6-O4-C41	123.34(39)
O5-C1-O7	120.23(43)
O5-C1-C2	126.53(48)
O7-C1-C2	113.24(44)
O1-C4-O3	121.39(46)
O1-C4-C5	126.44(48)
O3-C4-C5	112.17(42)
O7-C51-C53	110.36(42)
O7-C51-C54	102.54(45)
C53-C51-C54	110.94(50)
O7-C51-C52	109.76(45)
C53-C51-C52	113.04(49)
C54-C51-C52	109.70(47)
O2-C6-O4	121.90(47)
O2-C6-C5	125.57(47)
O4-C6-C5	112.53(43)
C6-C5-C4	122.94(45)
O3-C31-C33	108.52(42)
O3-C31-C32	112.46(42)
C33-C31-C32	112.69(48)
O3-C31-C34	100.72(39)

Bindung	Bindungswinkel
O8-C61-C64	111.25(42)
O8-C61-C63	108.59(45)
C64-C61-C63	112.96(49)
O8-C61-C62	101.98(41)
C64-C61-C62	110.79(48)
C63-C61-C62	110.72(50)
O4-C41-C42	101.67(40)
O4-C41-C44	109.68(42)
C42-C41-C44	111.20(47)
O4-C41-C43	110.46(41)
C42-C41-C43	110.91(50)
C44-C41-C43	112.40(47)
C3-O6-Er1	133.32(32)
Si1-N1-Si2	123.90(23)
Si1-N1-Er1	120.61(20)
Si2-N1-Er1	115.44(19)
N1-Si1-C12	108.33(23)
N1-Si1-C13	113.39(24)
C12-Si1-C13	106.97(29)
N1-Si1-C11	113.29(24)
C12-Si1-C11	107.03(29)
C13-Si1-C11	107.47(28)
N1-Si2-C21	114.71(28)
N1-Si2-C22	112.78(27)
C21-Si2-C22	108.02(37)
N1-Si2-C23	108.17(23)
C21-Si2-C23	106.35(30)
C22-Si2-C23	106.30(29)
N1-Si2-Er1	36.80(12)
C21-Si2-Er1	132.51(24)
C22-Si2-Er1	118.11(23)
C23-Si2-Er1	71.92(17)
N1-Si1-Si2	28.14(13)
Si2-N1-Si1	123.90(23)
N1-Er1-O6	122.96(13)
O5-Er1-O6	77.99(13)
O2-Er1-O1	78.02(13)
O5-Er1-O1	87.27(13)
O5-Er1-O2	154.21(13)
O5-O6-Er1	51.57(10)
O7-C1-O5	120.23(43)
C4-O1-O8	111.58(30)
O3-C4-O1	121.39(46)
Er1-O5-C1	132.32(32)
C2-C3-O6	126.37(46)
C2-C3-O8	113.50(45)

C33-C31-C34	111.29(47)
C32-C31-C34	110.55(45)

C1-C2-C3	122.42(47)

Uij-Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Er1	0.01560(11)	0.01109(11)	0.01918(12)	0.00038(9)	0.00035(9)	0.00051(8)
O1	0.0240(19)	0.0141(18)	0.0217(19)	0.0015(14)	-0.0012(15)	0.0029(15)
O7	0.0196(18)	0.0153(18)	0.026(2)	0.0063(15)	-0.0014(15)	0.0068(15)
O8	0.0140(17)	0.0211(19)	0.0201(18)	0.0038(15)	0.0012(14)	0.0065(15)
O5	0.0171(17)	0.0158(18)	0.026(2)	0.0020(15)	0.0035(15)	0.0047(15)
O3	0.029(2)	0.0109(17)	0.026(2)	-0.0034(15)	-0.0027(16)	0.0016(16)
C2	0.013(2)	0.016(2)	0.017(2)	-0.001(2)	-0.0045(19)	-0.001(2)
O2	0.0217(18)	0.0113(17)	0.0197(19)	-0.0001(14)	-0.0019(15)	0.0023(14)
C3	0.012(2)	0.013(2)	0.017(2)	-0.0030(19)	-0.0029(19)	-0.0007(19)
O4	0.0238(19)	0.0133(18)	0.030(2)	0.0012(15)	-0.0078(16)	0.0034(15)
C52	0.043(4)	0.024(3)	0.027(3)	-0.003(2)	-0.006(3)	0.015(3)
C1	0.021(3)	0.009(2)	0.020(3)	0.0001(19)	-0.008(2)	-0.002(2)
C4	0.015(2)	0.013(2)	0.025(3)	0.001(2)	0.003(2)	-0.003(2)
C51	0.020(3)	0.021(3)	0.028(3)	0.000(2)	-0.004(2)	0.009(2)
C6	0.014(2)	0.017(2)	0.019(3)	0.004(2)	0.002(2)	0.000(2)
C53	0.024(3)	0.027(3)	0.041(4)	0.000(3)	-0.006(3)	0.005(2)
C5	0.014(2)	0.018(3)	0.020(3)	0.000(2)	0.003(2)	-0.004(2)
C54	0.035(3)	0.025(3)	0.029(3)	0.005(2)	-0.008(3)	0.010(3)
C31	0.031(3)	0.009(2)	0.027(3)	-0.002(2)	0.004(2)	0.001(2)
C33	0.043(4)	0.016(3)	0.037(3)	0.005(2)	0.012(3)	-0.001(3)
C64	0.028(3)	0.019(3)	0.058(4)	0.002(3)	0.007(3)	0.006(2)
C63	0.031(3)	0.052(4)	0.034(3)	-0.003(3)	-0.014(3)	0.011(3)
C34	0.033(3)	0.019(3)	0.034(3)	-0.008(2)	0.004(3)	-0.001(2)
C61	0.006(2)	0.021(3)	0.028(3)	0.005(2)	-0.001(2)	0.006(2)
C43	0.028(3)	0.025(3)	0.071(5)	0.022(3)	0.009(3)	-0.004(3)
C32	0.031(3)	0.022(3)	0.027(3)	-0.002(2)	0.006(2)	0.005(2)
C42	0.034(3)	0.030(3)	0.030(3)	0.008(3)	0.002(3)	0.016(3)
C44	0.033(3)	0.031(3)	0.031(3)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.016(3)
C62	0.022(3)	0.041(4)	0.047(4)	0.014(3)	0.008(3)	0.013(3)
C41	0.019(3)	0.012(2)	0.031(3)	0.004(2)	0.001(2)	0.007(2)
O6	0.0167(17)	0.0112(17)	0.0247(19)	0.0033(14)	0.0007(14)	0.0025(14)
N1	0.018(2)	0.017(2)	0.023(2)	-0.0040(18)	-0.0024(18)	-0.0016(17)
Si1	0.0198(7)	0.0136(7)	0.0234(7)	-0.0008(6)	-0.0004(6)	-0.0021(6)
C11	0.036(3)	0.018(3)	0.038(4)	0.005(2)	0.006(3)	-0.006(2)
C12	0.025(3)	0.028(3)	0.050(4)	-0.001(3)	0.012(3)	-0.002(3)
C13	0.039(4)	0.027(3)	0.037(4)	-0.010(3)	-0.008(3)	-0.001(3)
Si2	0.0165(7)	0.0191(7)	0.043(1)	-0.0068(7)	0.0043(7)	-0.0029(6)
C23	0.028(3)	0.019(3)	0.042(4)	-0.004(3)	0.006(3)	-0.003(2)
C22	0.032(4)	0.032(4)	0.093(6)	-0.015(4)	-0.027(4)	0.007(3)
C21	0.052(5)	0.022(3)	0.105(7)	-0.006(4)	0.045(5)	-0.007(3)

## 9.7 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$

Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung  $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
<b>Eu(1)</b>	1583(1)	339(1)	1205(1)	13(1)	<b>C(16)</b>	5822(4)	1065(4)	3708(4)	32(1)
<b>O(1)</b>	1117(3)	-1324(2)	1552(2)	19(1)	<b>C(17)</b>	5181(5)	1354(5)	4316(4)	42(1)
<b>O(2)</b>	1289(2)	494(2)	2686(2)	18(1)	<b>C(18)</b>	5338(5)	-120(4)	3294(4)	44(1)
<b>O(3)</b>	693(3)	-2691(2)	2267(2)	24(1)	<b>C(19)</b>	7237(4)	1544(5)	4346(4)	49(2)
<b>O(4)</b>	1340(3)	333(2)	4213(2)	23(1)	<b>C(20)</b>	3164(4)	2412(3)	-994(3)	24(1)
<b>O(5)</b>	3640(2)	725(2)	2109(2)	18(1)	<b>C(21)</b>	4007(5)	3155(4)	-1379(4)	39(1)
<b>O(6)</b>	2614(2)	1188(2)	284(2)	15(1)	<b>C(22)</b>	2366(4)	2893(4)	-742(4)	30(1)
<b>O(7)</b>	5738(2)	1587(2)	2897(2)	26(1)	<b>C(23)</b>	2373(5)	1350(4)	-1755(4)	32(1)
<b>O(8)</b>	4079(2)	2351(2)	-75(2)	23(1)	<b>C(24)</b>	1702(3)	2723(3)	1986(3)	16(1)
<b>O(9)</b>	2265(2)	2189(2)	1873(2)	17(1)	<b>C(25)</b>	-381(3)	-2396(3)	-1561(3)	17(1)
<b>O(10)</b>	-130(2)	791(2)	462(2)	14(1)	<b>C(26)</b>	429(3)	-1489(3)	-816(3)	15(1)
<b>O(11)</b>	2311(2)	3727(2)	2542(2)	21(1)	<b>C(27)</b>	3670(4)	4342(3)	2892(3)	21(1)
<b>O(12)</b>	1660(2)	-1235(2)	-279(2)	17(1)	<b>C(28)</b>	3988(4)	4383(3)	1997(4)	30(1)
<b>C(1)</b>	957(3)	-1670(3)	2269(3)	19(1)	<b>C(29)</b>	3866(4)	5422(3)	3404(4)	33(1)
<b>C(2)</b>	999(4)	-1121(3)	3125(3)	21(1)	<b>C(30)</b>	4415(4)	3911(3)	3650(4)	27(1)
<b>C(3)</b>	1211(3)	-59(3)	3292(3)	18(1)	<b>C(31)</b>	2463(4)	-1594(3)	-623(3)	19(1)
<b>C(4)</b>	943(4)	-3375(3)	1633(3)	25(1)	<b>C(32)</b>	3738(4)	-968(3)	249(4)	26(1)
<b>C(5)</b>	2303(4)	-2844(4)	1816(4)	33(1)	<b>C(33)</b>	2125(4)	-2765(3)	-755(4)	26(1)
<b>C(6)</b>	37(4)	-3642(3)	546(4)	29(1)	<b>C(34)</b>	2435(4)	-1280(4)	-1570(4)	29(1)
<b>C(7)</b>	716(5)	-4344(3)	2036(4)	31(1)	<b>C(35)</b>	9020(4)	5622(4)	4944(4)	30(1)
<b>C(8)</b>	1377(4)	1374(3)	4525(3)	24(1)	<b>C(36)</b>	9380(4)	6241(4)	4342(4)	29(1)
<b>C(9)</b>	1487(5)	1426(4)	5589(3)	30(1)	<b>C(37)</b>	8709(5)	5938(4)	3309(4)	34(1)
<b>C(10)</b>	170(5)	1388(4)	3847(4)	33(1)	<b>C(38)</b>	7654(5)	4991(4)	2857(4)	42(1)
<b>C(11)</b>	2511(5)	2236(4)	4535(4)	35(1)	<b>C(39)</b>	7292(5)	4367(4)	3444(5)	48(2)
<b>C(12)</b>	4641(3)	1373(3)	2126(3)	17(1)	<b>C(40)</b>	7966(5)	4683(4)	4473(4)	40(1)
<b>C(13)</b>	4763(3)	1921(3)	1413(3)	18(1)	<b>C(41)</b>	9741(5)	5947(4)	6066(4)	41(1)
<b>C(14)</b>	3737(3)	1779(3)	533(3)	15(1)					

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in  $[\text{Eu}(\text{Mal})_3]_2$

Bindung	Bindungslänge
Eu(1)-O(5)	2.288(3)
Eu(1)-O(6)	2.347(3)
Eu(1)-O(2)	2.355(3)
Eu(1)-O(1)	2.368(3)
Eu(1)-O(10)	2.397(3)
Eu(1)-O(9)	2.405(3)
Eu(1)-O(10)#1	2.426(3)
Eu(1)-O(12)	3.010(3)
Eu(1)-C(26)	3.217(4)
Eu(1)-Eu(1)#1	4.0105(5)

Bindung	Bindungslänge
C(4)-C(7)	1.523(6)
C(4)-C(6)	1.517(7)
C(4)-C(5)	1.521(6)
C(8)-C(10)	1.509(7)
C(8)-C(11)	1.513(6)
C(8)-C(9)	1.523(6)
C(12)-C(13)	1.393(6)
C(13)-C(14)	1.407(5)
C(16)-C(17)	1.523(7)
C(16)-C(18)	1.529(7)

O(1)-C(1)	1.264(5)
O(2)-C(3)	1.256(5)
O(3)-C(1)	1.357(5)
O(3)-C(4)	1.467(5)
O(4)-C(3)	1.347(5)
O(4)-C(8)	1.472(5)
O(5)-C(12)	1.263(5)
O(6)-C(14)	1.255(4)
O(7)-C(12)	1.351(5)
O(7)-C(16)	1.465(6)
O(8)-C(14)	1.355(5)
O(8)-C(20)	1.474(5)
O(9)-C(24)	1.242(5)
O(10)-C(26)#1	1.298(4)
O(10)-Eu(1)#1	2.426(3)
O(11)-C(24)	1.345(4)
O(11)-C(27)	1.482(5)
O(12)-C(26)	1.361(4)
O(12)-C(31)	1.494(4)
C(1)-C(2)	1.390(6)
C(2)-C(3)	1.402(6)

C(16)-C(19)	1.537(6)
C(20)-C(23)	1.516(6)
C(20)-C(22)	1.524(6)
C(20)-C(21)	1.527(6)
C(24)-C(25)#1	1.432(5)
C(25)-C(26)	1.369(5)
C(25)-C(24)#1	1.432(5)
C(26)-O(10)#1	1.298(4)
C(27)-C(29)	1.521(6)
C(27)-C(28)	1.519(6)
C(27)-C(30)	1.520(6)
C(31)-C(34)	1.508(6)
C(31)-C(33)	1.523(6)
C(31)-C(32)	1.523(6)
C(35)-C(40)	1.383(7)
C(35)-C(36)	1.391(7)
C(35)-C(41)	1.507(7)
C(36)-C(37)	1.388(7)
C(37)-C(38)	1.388(7)
C(38)-C(39)	1.380(9)
C(39)-C(40)	1.382(8)

### Bindungswinkel [°] in [Eu(Mal)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Bindung	Bindungswinkel
O(5)-Eu(1)-O(6)	74.56(9)
O(5)-Eu(1)-O(2)	90.64(10)
O(6)-Eu(1)-O(2)	146.52(9)
O(5)-Eu(1)-O(1)	87.30(9)
O(6)-Eu(1)-O(1)	134.18(9)
O(2)-Eu(1)-O(1)	73.01(9)
O(5)-Eu(1)-O(10)	153.73(9)
O(6)-Eu(1)-O(10)	92.70(9)
O(2)-Eu(1)-O(10)	87.77(9)
O(1)-Eu(1)-O(10)	117.10(9)
O(5)-Eu(1)-O(9)	82.98(9)
O(6)-Eu(1)-O(9)	74.21(9)
O(2)-Eu(1)-O(9)	74.29(9)
O(1)-Eu(1)-O(9)	145.70(9)
O(10)-Eu(1)-O(9)	71.34(9)
O(5)-Eu(1)-O(10)#1	130.51(9)
O(6)-Eu(1)-O(10)#1	80.81(9)
O(2)-Eu(1)-O(10)#1	129.29(9)
O(1)-Eu(1)-O(10)#1	80.04(9)
O(10)-Eu(1)-O(10)#1	67.47(10)
O(9)-Eu(1)-O(10)#1	130.13(9)
O(5)-Eu(1)-O(12)	85.29(8)
O(6)-Eu(1)-O(12)	69.39(8)
O(2)-Eu(1)-O(12)	140.36(9)
O(1)-Eu(1)-O(12)	67.42(8)
O(10)-Eu(1)-O(12)	112.07(8)
O(9)-Eu(1)-O(12)	143.53(8)
O(10)#1-Eu(1)-O(12)	45.67(8)
O(5)-Eu(1)-C(26)	110.25(9)
O(6)-Eu(1)-C(26)	77.84(9)
O(2)-Eu(1)-C(26)	135.61(9)

Bindung	Bindungswinkel
O(2)-C(3)-O(4)	122.0(4)
O(2)-C(3)-C(2)	126.3(4)
O(4)-C(3)-C(2)	111.7(4)
O(3)-C(4)-C(7)	102.5(3)
O(3)-C(4)-C(6)	110.0(3)
C(7)-C(4)-C(6)	111.2(4)
O(3)-C(4)-C(5)	108.9(3)
C(7)-C(4)-C(5)	110.1(4)
C(6)-C(4)-C(5)	113.6(4)
O(4)-C(8)-C(10)	108.6(3)
O(4)-C(8)-C(11)	110.9(4)
C(10)-C(8)-C(11)	112.9(4)
O(4)-C(8)-C(9)	102.3(3)
C(10)-C(8)-C(9)	111.5(4)
C(11)-C(8)-C(9)	110.1(4)
O(5)-C(12)-O(7)	119.6(4)
O(5)-C(12)-C(13)	126.8(4)
O(7)-C(12)-C(13)	113.5(3)
C(12)-C(13)-C(14)	122.5(3)
O(6)-C(14)-O(8)	120.8(3)
O(6)-C(14)-C(13)	126.8(4)
O(8)-C(14)-C(13)	112.4(3)
O(7)-C(16)-C(17)	111.0(4)
O(7)-C(16)-C(18)	110.4(4)
C(17)-C(16)-C(18)	113.4(4)
O(7)-C(16)-C(19)	101.6(4)
C(17)-C(16)-C(19)	110.0(4)
C(18)-C(16)-C(19)	109.8(4)
O(8)-C(20)-C(23)	111.7(4)
O(8)-C(20)-C(22)	110.5(4)
C(23)-C(20)-C(22)	111.7(4)

Bindung	Bindungswinkel
O(1)-Eu(1)-C(26)	69.54(10)
O(10)-Eu(1)-C(26)	88.67(9)
O(9)-Eu(1)-C(26)	144.45(10)
O(10)#1-Eu(1)-C(26)	21.23(9)
O(12)-Eu(1)-C(26)	24.97(8)
O(5)-Eu(1)-Eu(1)#1	158.25(7)
O(6)-Eu(1)-Eu(1)#1	86.08(6)
O(2)-Eu(1)-Eu(1)#1	111.09(7)
O(1)-Eu(1)-Eu(1)#1	99.65(7)
O(10)-Eu(1)-Eu(1)#1	33.97(6)
O(9)-Eu(1)-Eu(1)#1	101.46(6)
O(10)#1-Eu(1)-Eu(1)#1	33.50(6)
O(12)-Eu(1)-Eu(1)#1	78.57(5)
C(26)-Eu(1)-Eu(1)#1	54.71(7)
C(1)-O(1)-Eu(1)	134.2(3)
C(3)-O(2)-Eu(1)	135.1(3)
C(1)-O(3)-C(4)	122.8(3)
C(3)-O(4)-C(8)	122.8(3)
C(12)-O(5)-Eu(1)	133.5(3)
C(14)-O(6)-Eu(1)	131.7(2)
C(12)-O(7)-C(16)	122.3(3)
C(14)-O(8)-C(20)	122.4(3)
C(24)-O(9)-Eu(1)	132.5(2)
C(26)#1-O(10)-Eu(1)	131.2(2)
C(26)#1-O(10)-Eu(1)#1	116.2(2)
Eu(1)-O(10)-Eu(1)#1	112.53(10)
C(24)-O(11)-C(27)	122.9(3)
C(26)-O(12)-C(31)	126.4(3)
C(26)-O(12)-Eu(1)	86.0(2)
C(31)-O(12)-Eu(1)	146.3(2)
O(1)-C(1)-O(3)	121.3(4)
O(1)-C(1)-C(2)	127.8(4)
O(3)-C(1)-C(2)	110.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)	122.3(4)

Bindung	Bindungswinkel
O(8)-C(20)-C(21)	101.9(3)
C(23)-C(20)-C(21)	110.2(4)
C(22)-C(20)-C(21)	110.4(4)
O(9)-C(24)-O(11)	121.8(3)
O(9)-C(24)-C(25)#1	127.0(3)
O(11)-C(24)-C(25)#1	111.3(3)
C(26)-C(25)-C(24)#1	122.3(3)
O(10)#1-C(26)-O(12)	109.9(3)
O(10)#1-C(26)-C(25)	125.7(3)
O(12)-C(26)-C(25)	124.2(3)
O(10)#1-C(26)-Eu(1)	42.59(17)
O(12)-C(26)-Eu(1)	68.98(19)
C(25)-C(26)-Eu(1)	159.9(3)
O(11)-C(27)-C(29)	102.2(3)
O(11)-C(27)-C(28)	109.6(3)
C(29)-C(27)-C(28)	110.9(4)
O(11)-C(27)-C(30)	111.6(3)
C(29)-C(27)-C(30)	109.8(4)
C(28)-C(27)-C(30)	112.4(4)
O(12)-C(31)-C(34)	109.2(3)
O(12)-C(31)-C(33)	113.6(3)
C(34)-C(31)-C(33)	111.6(4)
O(12)-C(31)-C(32)	101.4(3)
C(34)-C(31)-C(32)	111.1(4)
C(33)-C(31)-C(32)	109.5(4)
C(40)-C(35)-C(36)	117.5(5)
C(40)-C(35)-C(41)	120.5(5)
C(36)-C(35)-C(41)	122.0(4)
C(37)-C(36)-C(35)	121.7(4)
C(38)-C(37)-C(36)	119.6(5)
C(39)-C(38)-C(37)	119.3(5)
C(38)-C(39)-C(40)	120.3(5)
C(35)-C(40)-C(39)	121.6(5)

Uij-Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
<b>Eu(1)</b>	10(1)	14(1)	14(1)	5(1)	7(1)	3(1)
<b>O(1)</b>	21(1)	19(1)	21(2)	7(1)	13(1)	7(1)
<b>O(2)</b>	21(1)	22(1)	15(1)	9(1)	13(1)	7(1)
<b>O(3)</b>	31(2)	19(1)	30(2)	12(1)	20(1)	11(1)
<b>O(4)</b>	32(2)	23(1)	17(2)	8(1)	14(1)	8(1)
<b>O(5)</b>	11(1)	22(1)	18(1)	9(1)	7(1)	4(1)
<b>O(6)</b>	11(1)	19(1)	18(1)	7(1)	9(1)	3(1)
<b>O(7)</b>	10(1)	37(2)	26(2)	16(1)	5(1)	5(1)
<b>O(8)</b>	16(1)	31(2)	26(2)	19(1)	14(1)	7(1)
<b>O(9)</b>	14(1)	19(1)	19(1)	7(1)	9(1)	4(1)
<b>O(10)</b>	12(1)	15(1)	16(1)	5(1)	9(1)	4(1)
<b>O(11)</b>	13(1)	16(1)	26(2)	-2(1)	6(1)	1(1)
<b>O(12)</b>	10(1)	21(1)	21(1)	3(1)	8(1)	5(1)
<b>C(1)</b>	15(2)	20(2)	25(2)	13(2)	10(2)	7(2)
<b>C(2)</b>	24(2)	21(2)	21(2)	13(2)	14(2)	7(2)
<b>C(3)</b>	10(2)	25(2)	17(2)	6(2)	6(2)	4(2)
<b>C(4)</b>	33(2)	20(2)	33(2)	14(2)	22(2)	14(2)

<b>C(5)</b>	33(3)	30(2)	48(3)	21(2)	24(2)	17(2)
<b>C(6)</b>	39(3)	21(2)	34(3)	12(2)	21(2)	13(2)
<b>C(7)</b>	41(3)	22(2)	41(3)	16(2)	24(2)	15(2)
<b>C(8)</b>	30(2)	22(2)	20(2)	5(2)	14(2)	5(2)
<b>C(9)</b>	40(3)	31(2)	18(2)	7(2)	18(2)	10(2)
<b>C(10)</b>	40(3)	38(3)	26(2)	7(2)	16(2)	20(2)
<b>C(11)</b>	40(3)	28(2)	29(3)	4(2)	20(2)	1(2)
<b>C(12)</b>	11(2)	21(2)	18(2)	6(2)	6(2)	5(2)
<b>C(13)</b>	11(2)	21(2)	21(2)	9(2)	9(2)	3(2)
<b>C(14)</b>	17(2)	18(2)	17(2)	9(2)	12(2)	8(2)
<b>C(16)</b>	15(2)	48(3)	26(2)	21(2)	3(2)	8(2)
<b>C(17)</b>	39(3)	67(4)	13(2)	12(2)	8(2)	16(3)
<b>C(18)</b>	40(3)	50(3)	47(3)	28(3)	14(3)	24(3)
<b>C(19)</b>	19(2)	72(4)	42(3)	33(3)	1(2)	9(2)
<b>C(20)</b>	23(2)	29(2)	21(2)	14(2)	12(2)	7(2)
<b>C(21)</b>	37(3)	44(3)	36(3)	28(2)	18(2)	9(2)
<b>C(22)</b>	35(3)	33(2)	29(2)	15(2)	13(2)	19(2)
<b>C(23)</b>	38(3)	31(2)	24(2)	10(2)	16(2)	10(2)
<b>C(24)</b>	16(2)	16(2)	15(2)	5(2)	9(2)	4(2)
<b>C(25)</b>	15(2)	18(2)	18(2)	4(2)	9(2)	7(2)
<b>C(26)</b>	13(2)	18(2)	19(2)	10(2)	12(2)	6(2)
<b>C(27)</b>	14(2)	17(2)	25(2)	3(2)	6(2)	1(2)
<b>C(28)</b>	28(2)	24(2)	30(3)	9(2)	15(2)	0(2)
<b>C(29)</b>	24(2)	21(2)	38(3)	-1(2)	5(2)	3(2)
<b>C(30)</b>	18(2)	24(2)	28(2)	8(2)	6(2)	1(2)
<b>C(31)</b>	14(2)	22(2)	27(2)	8(2)	13(2)	9(2)
<b>C(32)</b>	13(2)	28(2)	34(3)	4(2)	11(2)	7(2)
<b>C(33)</b>	24(2)	23(2)	38(3)	9(2)	19(2)	10(2)
<b>C(34)</b>	31(2)	41(3)	34(3)	18(2)	24(2)	21(2)
<b>C(35)</b>	30(2)	32(2)	35(3)	9(2)	20(2)	16(2)
<b>C(36)</b>	27(2)	25(2)	37(3)	8(2)	17(2)	9(2)
<b>C(37)</b>	39(3)	39(3)	36(3)	15(2)	21(2)	22(2)
<b>C(38)</b>	35(3)	52(3)	34(3)	-1(3)	11(2)	19(2)
<b>C(39)</b>	29(3)	42(3)	55(4)	-7(3)	21(3)	0(2)
<b>C(40)</b>	41(3)	32(3)	54(3)	11(2)	32(3)	10(2)
<b>C(41)</b>	57(3)	43(3)	33(3)	12(2)	22(3)	30(3)

### Lageparameter der Wasserstoffatome in Verbindung [Eu(Mal)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

#### Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
<b>H(2)</b>	879	-1478	3615	25	<b>H(22B)</b>	1812	2983	-1352	45
<b>H(5A)</b>	2432	-2238	1532	49	<b>H(22C)</b>	2907	3578	-251	45
<b>H(5B)</b>	2520	-3345	1496	49	<b>H(23A)</b>	2913	1076	-1917	47
<b>H(5C)</b>	2832	-2608	2538	49	<b>H(23B)</b>	1800	1425	-2365	47
<b>H(6A)</b>	-818	-3975	480	44	<b>H(23C)</b>	1894	861	-1475	47
<b>H(6B)</b>	184	-4126	132	44	<b>H(25)</b>	-55	-2824	-1806	20
<b>H(6C)</b>	161	-2997	322	44	<b>H(28A)</b>	3883	3685	1694	44
<b>H(7A)</b>	1262	-4138	2754	47	<b>H(28B)</b>	4854	4888	2218	44
<b>H(7B)</b>	895	-4850	1680	47	<b>H(28C)</b>	3433	4603	1503	44
<b>H(7C)</b>	-155	-4668	1935	47	<b>H(29A)</b>	3413	5710	2907	49
<b>H(9A)</b>	750	864	5574	44	<b>H(29B)</b>	4757	5891	3711	49
<b>H(9B)</b>	1548	2109	5885	44	<b>H(29C)</b>	3555	5361	3922	49
<b>H(9C)</b>	2235	1341	5992	44	<b>H(30A)</b>	4161	3878	4201	41
<b>H(10A)</b>	119	1339	3167	50	<b>H(30B)</b>	5305	4373	3913	41

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
H(10B)	139	2045	4097	50	H(30C)	4261	3204	3323	41
H(10C)	-532	790	3837	50	H(32A)	3958	-215	329	39
H(11A)	3262	2165	4954	53	H(32B)	4361	-1139	114	39
H(11B)	2560	2922	4807	53	H(32C)	3713	-1147	865	39
H(11C)	2444	2180	3850	53	H(33A)	1873	-2990	-231	39
H(13)	5569	2410	1525	21	H(33B)	2849	-2900	-704	39
H(17A)	5436	2116	4471	64	H(33C)	1434	-3159	-1414	39
H(17B)	5420	1142	4941	64	H(34A)	1597	-1672	-2112	44
H(17C)	4276	991	3927	64	H(34B)	3036	-1438	-1754	44
H(18A)	4430	-427	2915	66	H(34C)	2653	-524	-1460	44
H(18B)	5556	-440	3850	66	H(36)	10104	6887	4646	35
H(18C)	5717	-253	2851	66	H(37)	8969	6376	2914	41
H(19A)	7653	1440	3924	74	H(38)	7187	4776	2150	50
H(19B)	7423	1199	4886	74	H(39)	6575	3716	3140	57
H(19C)	7537	2297	4634	74	H(40)	7700	4246	4866	48
H(21A)	4540	3828	-868	59	H(41A)	10518	6573	6260	61
H(21B)	3493	3272	-1992	59	H(41B)	9934	5373	6287	61
H(21C)	4527	2843	-1522	59	H(41C)	9241	6107	6380	61
H(22A)	1867	2426	-459	45					

## 9.8 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$

Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung  $[\text{Nd}\{\text{OCH}(\text{CF}_3)_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Nd(1)	5941(1)	10075(1)	4202(1)	31(1)	F(2)	8745(3)	8389(2)	4630(3)	127(2)
O(1)	7636(2)	9762(2)	4239(1)	49(1)	F(3A)	10230(20)	8930(20)	4321(17)	95(5)
O(2)	4242(2)	10487(1)	4687(1)	37(1)	F(4A)	10248(9)	10464(8)	3875(9)	136(6)
O(3)	5394(3)	9042(2)	3616(2)	71(1)	F(5A)	8768(8)	11107(7)	3877(12)	127(6)
O(4)	6643(3)	11403(2)	4852(2)	98(1)	F(6A)	8741(13)	10027(11)	3068(7)	165(7)
O(5A)	6360(10)	10941(11)	3135(9)	89(4)	F(3B)	10140(20)	8780(20)	4128(18)	142(11)
O(5B)	6350(20)	10820(20)	3017(14)	182(11)	F(4B)	8736(11)	10786(14)	3355(9)	138(6)
C(1A)	8721(6)	9759(5)	4272(5)	62(2)	F(5B)	10081(9)	10165(9)	3427(8)	130(5)
C(1B)	8554(15)	9559(11)	3921(12)	60(5)	F(6B)	9290(20)	10804(16)	4236(10)	223(10)
C(2)	9155(4)	8918(4)	4242(4)	86(2)	F(7)	3925(3)	10517(3)	3324(1)	95(1)
C(3A)	9191(10)	10373(9)	3788(9)	69(4)	F(8)	2670(3)	9880(2)	3837(2)	101(1)
C(3B)	9011(19)	10187(17)	3460(30)	98(12)	F(9)	2385(3)	11064(2)	3420(2)	107(1)
C(4)	3442(3)	10973(2)	4413(2)	44(1)	F(10)	3134(3)	12361(2)	4081(2)	91(1)
C(5)	3107(4)	10616(3)	3740(2)	65(1)	F(11)	4708(2)	11901(2)	3958(2)	80(1)
C(6)	3838(4)	11855(3)	4344(2)	58(1)	F(12)	4108(3)	12148(2)	4937(2)	92(1)
C(7A)	5215(6)	8537(4)	3078(3)	60(2)	F(13)	4268(5)	7332(3)	2810(3)	171(2)
C(8A)	4468(10)	7882(7)	3293(6)	76(3)	F(14)	3535(3)	8243(3)	3417(3)	138(2)
C(9A)	6223(9)	8171(8)	2849(6)	105(4)	F(15A)	4692(5)	7493(3)	3845(3)	121(2)
C(7B)	5380(15)	8117(10)	3418(8)	65(4)	F(15B)	4490(30)	8746(18)	2520(12)	162(13)
C(8B)	4260(30)	8180(30)	2920(20)	144(19)	F(16)	6197(6)	7536(6)	2440(4)	243(5)
C(9B)	5900(40)	8570(30)	2290(30)	200(20)	F(17)	6811(5)	7817(4)	3361(4)	186(3)
F(1A)	8912(5)	8536(4)	3644(4)	130(2)	F(18)	6856(6)	8716(5)	2656(3)	199(3)
F(1B)	9190(9)	9273(11)	5028(8)	125(6)					

**Bindungslängen [Å] in [Nd{OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>**

Bindung	Bindungslänge
Nd(1)-O(3)	2.167(3)
Nd(1)-O(1)	2.207(3)
Nd(1)-O(2)#1	2.406(2)
Nd(1)-O(2)	2.450(2)
Nd(1)-O(5A)	2.608(12)
Nd(1)-O(4)	2.678(3)
Nd(1)-O(5B)	2.71(2)
Nd(1)-Nd(1)#1	3.9757(7)
O(1)-C(1B)	1.363(18)
O(1)-C(1A)	1.375(8)
O(2)-C(4)	1.397(4)
O(2)-Nd(1)#1	2.406(2)
O(3)-C(7A)	1.370(6)
O(3)-C(7B)	1.561(15)
C(1A)-C(2)	1.481(11)
C(1A)-C(3A)	1.511(15)
C(1B)-C(2)	1.44(2)
C(1B)-C(3B)	1.49(5)
C(2)-F(2)	1.270(7)
C(2)-F(3B)	1.28(3)
C(2)-F(3A)	1.36(3)
C(2)-F(1A)	1.378(10)
C(2)-F(1B)	1.669(19)
C(3A)-F(5A)	1.33(2)
C(3A)-F(4A)	1.357(17)
C(3A)-F(6A)	1.64(3)
C(3B)-F(4B)	1.06(3)

Bindung	Bindungslänge
C(3B)-F(5B)	1.36(3)
C(3B)-F(6B)	1.88(4)
C(4)-C(5)	1.522(6)
C(4)-C(6)	1.532(6)
C(5)-F(9)	1.331(5)
C(5)-F(7)	1.335(6)
C(5)-F(8)	1.338(6)
C(6)-F(12)	1.319(5)
C(6)-F(10)	1.324(5)
C(6)-F(11)	1.345(6)
C(7A)-C(9A)	1.481(12)
C(7A)-C(8A)	1.491(14)
C(8A)-F(15A)	1.301(12)
C(8A)-F(13)	1.341(10)
C(8A)-F(14)	1.344(14)
C(9A)-F(18)	1.258(13)
C(9A)-F(16)	1.319(10)
C(9A)-F(17)	1.389(15)
C(7B)-C(8B)	1.73(5)
C(7B)-F(17)	1.881(19)
C(8B)-F(15B)	1.25(5)
C(8B)-F(14)	1.35(4)
C(8B)-F(13)	1.41(5)
C(9B)-F(18)	1.44(4)
C(9B)-F(16)	1.76(5)
C(9B)-F(15B)	1.86(6)
F(1B)-F(2)	1.741(19)

**Bindungswinkel [°] in [Nd{OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub>**

Bindung	Bindungswinkel
O(3)-Nd(1)-O(1)	98.47(12)
O(3)-Nd(1)-O(2)#1	99.60(11)
O(1)-Nd(1)-O(2)#1	88.55(9)
O(3)-Nd(1)-O(2)	98.40(10)
O(1)-Nd(1)-O(2)	154.67(9)
O(2)#1-Nd(1)-O(2)	70.08(8)
O(3)-Nd(1)-O(5A)	92.8(5)
O(1)-Nd(1)-O(5A)	87.4(2)
O(2)#1-Nd(1)-O(5A)	167.4(5)
O(2)-Nd(1)-O(5A)	110.5(2)
O(3)-Nd(1)-O(4)	176.28(14)
O(1)-Nd(1)-O(4)	81.33(12)
O(2)#1-Nd(1)-O(4)	84.11(12)
O(2)-Nd(1)-O(4)	83.03(12)
O(5A)-Nd(1)-O(4)	83.5(5)
O(3)-Nd(1)-O(5B)	86.8(8)
O(1)-Nd(1)-O(5B)	87.0(6)
O(2)#1-Nd(1)-O(5B)	172.7(8)
O(2)-Nd(1)-O(5B)	112.7(6)
O(5A)-Nd(1)-O(5B)	6.1(13)

Bindung	Bindungswinkel
C(1A)-C(2)-F(1B)	69.5(7)
F(5A)-C(3A)-F(4A)	106.4(16)
F(5A)-C(3A)-C(1A)	110.9(14)
F(4A)-C(3A)-C(1A)	112.3(11)
F(5A)-C(3A)-F(6A)	106.7(15)
F(4A)-C(3A)-F(6A)	119.4(15)
C(1A)-C(3A)-F(6A)	101.0(11)
F(4B)-C(3B)-F(5B)	110(2)
F(4B)-C(3B)-C(1B)	129(3)
F(5B)-C(3B)-C(1B)	113(3)
F(4B)-C(3B)-F(6B)	74(2)
F(5B)-C(3B)-F(6B)	82(2)
C(1B)-C(3B)-F(6B)	87(3)
O(2)-C(4)-C(5)	109.1(3)
O(2)-C(4)-C(6)	109.5(3)
C(5)-C(4)-C(6)	111.9(3)
F(9)-C(5)-F(7)	107.6(4)
F(9)-C(5)-F(8)	106.3(4)
F(7)-C(5)-F(8)	107.5(5)
F(9)-C(5)-C(4)	113.6(4)

O(4)-Nd(1)-O(5B)	89.5(8)	F(7)-C(5)-C(4)	112.0(4)
O(3)-Nd(1)-Nd(1)#1	101.00(9)	F(8)-C(5)-C(4)	109.5(4)
O(1)-Nd(1)-Nd(1)#1	122.80(7)	F(12)-C(6)-F(10)	107.6(4)
O(2)#1-Nd(1)-Nd(1)#1	35.41(5)	F(12)-C(6)-F(11)	106.2(4)
O(2)-Nd(1)-Nd(1)#1	34.67(5)	F(10)-C(6)-F(11)	106.9(4)
O(5A)-Nd(1)-Nd(1)#1	143.7(3)	F(12)-C(6)-C(4)	110.2(4)
O(4)-Nd(1)-Nd(1)#1	82.14(11)	F(10)-C(6)-C(4)	113.7(4)
O(5B)-Nd(1)-Nd(1)#1	146.9(6)	F(11)-C(6)-C(4)	111.8(4)
C(1B)-O(1)-C(1A)	34.0(8)	O(3)-C(7A)-C(9A)	109.9(6)
C(1B)-O(1)-Nd(1)	150.4(10)	O(3)-C(7A)-C(8A)	108.2(6)
C(1A)-O(1)-Nd(1)	166.7(4)	C(9A)-C(7A)-C(8A)	110.1(9)
C(4)-O(2)-Nd(1)#1	120.4(2)	F(15A)-C(8A)-F(13)	108.5(9)
C(4)-O(2)-Nd(1)	129.7(2)	F(15A)-C(8A)-F(14)	104.5(10)
Nd(1)#1-O(2)-Nd(1)	109.92(8)	F(13)-C(8A)-F(14)	105.1(8)
C(7A)-O(3)-C(7B)	38.6(6)	F(15A)-C(8A)-C(7A)	117.1(9)
C(7A)-O(3)-Nd(1)	160.5(4)	F(13)-C(8A)-C(7A)	113.4(9)
C(7B)-O(3)-Nd(1)	153.4(7)	F(14)-C(8A)-C(7A)	107.2(8)
O(1)-C(1A)-C(2)	111.8(6)	F(18)-C(9A)-F(16)	112.6(9)
O(1)-C(1A)-C(3A)	111.1(7)	F(18)-C(9A)-F(17)	100.2(10)
C(2)-C(1A)-C(3A)	116.4(9)	F(16)-C(9A)-F(17)	98.0(11)
O(1)-C(1B)-C(2)	114.9(15)	F(18)-C(9A)-C(7A)	110.9(11)
O(1)-C(1B)-C(3B)	116.5(17)	F(16)-C(9A)-C(7A)	119.1(9)
C(2)-C(1B)-C(3B)	124.5(16)	F(17)-C(9A)-C(7A)	113.9(9)
F(2)-C(2)-F(3B)	112.6(17)	O(3)-C(7B)-C(8B)	95.3(18)
F(2)-C(2)-F(3A)	110.0(17)	O(3)-C(7B)-F(17)	104.9(10)
F(3B)-C(2)-F(3A)	20(2)	C(8B)-C(7B)-F(17)	140.4(16)
F(2)-C(2)-F(1A)	97.2(7)	F(15B)-C(8B)-F(14)	125(5)
F(3B)-C(2)-F(1A)	89.1(15)	F(15B)-C(8B)-F(13)	129(3)
F(3A)-C(2)-F(1A)	108.9(14)	F(14)-C(8B)-F(13)	101(3)
F(2)-C(2)-C(1B)	123.2(8)	F(15B)-C(8B)-C(7B)	103(3)
F(3B)-C(2)-C(1B)	124.0(18)	F(14)-C(8B)-C(7B)	98(3)
F(3A)-C(2)-C(1B)	124.6(18)	F(13)-C(8B)-C(7B)	91(3)
F(1A)-C(2)-C(1B)	80.2(10)	F(18)-C(9B)-F(16)	84(3)
F(2)-C(2)-C(1A)	117.1(6)	F(18)-C(9B)-F(15B)	131(4)
F(3B)-C(2)-C(1A)	121.9(16)	F(16)-C(9B)-F(15B)	108(2)
F(3A)-C(2)-C(1A)	110.8(15)	C(2)-F(1B)-F(2)	43.7(5)
F(1A)-C(2)-C(1A)	111.9(6)	C(2)-F(2)-F(1B)	65.1(6)
C(1B)-C(2)-C(1A)	31.7(8)	C(8A)-F(13)-C(8B)	39.2(19)
F(2)-C(2)-F(1B)	71.2(6)	C(8A)-F(14)-C(8B)	40(2)
F(3B)-C(2)-F(1B)	101.6(15)	C(8B)-F(15B)-C(9B)	105(3)
F(3A)-C(2)-F(1B)	82.1(15)	C(9A)-F(16)-C(9B)	49.8(17)
F(1A)-C(2)-F(1B)	166.5(7)	C(9A)-F(17)-C(7B)	54.5(7)
C(1B)-C(2)-F(1B)	100.2(11)	C(9A)-F(18)-C(9B)	60.0(16)

Uij-Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
<b>Nd(1)</b>	35(1)	34(1)	23(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
<b>O(1)</b>	36(1)	50(1)	61(2)	7(1)	5(1)	3(1)
<b>O(2)</b>	41(1)	40(1)	28(1)	4(1)	-4(1)	9(1)
<b>O(3)</b>	63(2)	81(2)	69(2)	-46(2)	-3(2)	-13(2)
<b>O(4)</b>	113(3)	60(2)	122(3)	-22(2)	-40(3)	1(2)
<b>O(5A)</b>	64(5)	129(9)	74(8)	70(7)	30(5)	37(6)
<b>O(5B)</b>	230(20)	240(30)	80(11)	61(13)	31(11)	-14(17)
<b>C(1A)</b>	34(3)	50(4)	103(7)	19(4)	-6(4)	-3(3)
<b>C(1B)</b>	38(9)	50(9)	93(15)	3(9)	19(9)	-8(7)

<b>C(2)</b>	55(3)	74(4)	129(7)	30(4)	18(3)	16(2)
<b>C(3A)</b>	40(5)	55(7)	113(10)	24(6)	0(5)	-20(4)
<b>C(3B)</b>	41(10)	66(13)	190(40)	-12(19)	11(16)	-10(9)
<b>C(4)</b>	41(2)	52(2)	39(2)	11(2)	-2(2)	11(2)
<b>C(5)</b>	62(3)	75(3)	57(3)	10(2)	-24(2)	8(2)
<b>C(6)</b>	71(3)	51(2)	53(2)	11(2)	-14(2)	18(2)
<b>C(7A)</b>	79(4)	58(3)	43(3)	-18(3)	-1(3)	-17(3)
<b>C(8A)</b>	81(6)	71(5)	76(7)	-34(5)	-4(6)	-27(4)
<b>C(9A)</b>	96(7)	120(9)	99(8)	-70(7)	35(6)	-7(7)
<b>C(7B)</b>	85(12)	55(8)	55(9)	-11(7)	-6(8)	8(8)
<b>C(8B)</b>	120(30)	180(50)	130(30)	-100(30)	30(30)	-70(30)
<b>C(9B)</b>	190(40)	230(50)	180(40)	90(40)	-50(30)	-110(40)
<b>F(1A)</b>	148(6)	110(4)	132(5)	-47(4)	-6(4)	35(4)
<b>F(1B)</b>	67(7)	165(14)	144(13)	81(11)	-30(7)	-14(7)
<b>F(2)</b>	110(3)	78(2)	195(5)	64(3)	58(3)	33(2)
<b>F(3A)</b>	41(5)	99(9)	146(10)	6(6)	-5(6)	22(5)
<b>F(4A)</b>	43(4)	131(10)	232(16)	86(10)	3(8)	-19(5)
<b>F(5A)</b>	78(5)	70(5)	233(17)	93(9)	25(9)	3(4)
<b>F(6A)</b>	175(13)	209(16)	111(9)	104(10)	71(9)	85(11)
<b>F(3B)</b>	80(14)	115(16)	230(30)	65(17)	52(14)	52(11)
<b>F(4B)</b>	110(8)	175(16)	129(10)	90(11)	15(8)	-27(9)
<b>F(5B)</b>	55(6)	157(11)	179(12)	51(8)	42(7)	-12(5)
<b>F(6B)</b>	240(20)	192(17)	230(20)	17(17)	0(16)	-154(18)
<b>F(7)</b>	121(3)	129(3)	36(1)	-13(2)	-4(2)	20(2)
<b>F(8)</b>	98(3)	83(2)	122(3)	-1(2)	-55(2)	-19(2)
<b>F(9)</b>	108(3)	121(3)	93(2)	12(2)	-68(2)	24(2)
<b>F(10)</b>	99(2)	65(2)	109(2)	28(2)	-25(2)	31(2)
<b>F(11)</b>	67(2)	88(2)	86(2)	34(2)	4(2)	-12(2)
<b>F(12)</b>	139(3)	59(2)	77(2)	-15(1)	-29(2)	20(2)
<b>F(13)</b>	237(6)	124(4)	151(4)	-74(3)	-6(4)	-89(4)
<b>F(14)</b>	86(3)	136(4)	193(5)	-7(3)	-15(3)	-33(3)
<b>F(15A)</b>	179(5)	83(3)	100(4)	22(3)	-30(4)	-29(3)
<b>F(15B)</b>	260(40)	150(20)	76(14)	15(14)	-88(19)	40(20)
<b>F(16)</b>	231(7)	271(9)	226(8)	-200(8)	83(6)	-35(6)
<b>F(17)</b>	160(5)	124(4)	275(9)	-64(5)	39(5)	20(4)
<b>F(18)</b>	213(7)	220(7)	162(5)	-53(5)	116(5)	-48(6)

## 9.9 Vollständiger Datensatz der Röntgenstrukturanalyse von $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{HOSiMe}_3)(\text{THF})_2$

### Lageparameter der Nichtwasserstoffatome in Verbindung $\text{Er}_3\text{O}(\text{OSiMe}_3)_7(\text{HOSiMe}_3)(\text{THF})_2$

Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )  
 $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors

	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U(eq)</b>
<b>Er(1)</b>	2956(1)	5358(1)	1250(1)	37(1)
<b>Er(2)</b>	1674(1)	4856(1)	2014(1)	42(1)
<b>Er(3)</b>	2788(1)	3331(1)	2015(1)	43(1)
<b>Si(1)</b>	4186(1)	3871(2)	1312(1)	56(1)

<b>Si(2)</b>	1464(2)	2763(2)	2842(2)	73(1)
<b>Si(3)</b>	1824(1)	7023(2)	1244(2)	63(1)
<b>Si(4)</b>	1964(1)	3703(2)	501(1)	51(1)
<b>Si(5)</b>	3966(2)	6938(2)	2134(2)	90(1)
<b>Si(6)</b>	3172(2)	5999(2)	-464(1)	65(1)
<b>Si(7)</b>	49(1)	4803(3)	1549(2)	79(1)
<b>Si(8)</b>	2867(2)	942(2)	1537(2)	98(1)
<b>O(1)</b>	2700(2)	4835(3)	2340(2)	37(1)
<b>O(2)</b>	2210(2)	4125(3)	1223(2)	38(1)
<b>O(3)</b>	3474(2)	4043(3)	1454(3)	42(1)
<b>O(4)</b>	1870(3)	3466(4)	2436(3)	52(2)
<b>O(5)</b>	2043(3)	6006(3)	1449(3)	46(1)
<b>O(6)</b>	3011(3)	5622(4)	244(3)	56(2)
<b>O(7)</b>	3550(3)	6217(4)	1776(3)	63(2)
<b>O(8)</b>	758(3)	4798(5)	1760(3)	66(2)
<b>O(9)</b>	2817(3)	1992(4)	1741(4)	69(2)
<b>O(10)</b>	1502(3)	5570(5)	3015(3)	65(2)
<b>O(11)</b>	3358(3)	3100(4)	3007(3)	66(2)
<b>C(1)</b>	4455(6)	4757(9)	742(7)	109(5)
<b>C(2)</b>	4639(5)	3942(8)	2096(6)	90(4)
<b>C(3)</b>	4276(6)	2756(8)	933(7)	106(5)
<b>C(4)</b>	1979(6)	1891(8)	3235(6)	101(5)
<b>C(5)</b>	865(6)	2247(9)	2270(7)	113(5)
<b>C(6)</b>	1111(10)	3349(10)	3494(8)	153(8)
<b>C(7)</b>	1484(8)	7544(8)	1958(7)	122(6)
<b>C(8)</b>	2455(5)	7719(6)	979(6)	83(4)
<b>C(9)</b>	1270(6)	6971(8)	531(7)	104(4)
<b>C(10)</b>	1533(6)	4578(7)	20(5)	85(4)
<b>C(11)</b>	2621(5)	3275(6)	68(5)	69(3)
<b>C(12)</b>	1454(6)	2767(7)	634(6)	88(4)
<b>C(13)</b>	4204(10)	7822(13)	1462(9)	188(10)
<b>C(14)</b>	4657(8)	6467(10)	2487(11)	176(10)
<b>C(15)</b>	3574(9)	7678(13)	2670(9)	177(9)
<b>C(16)</b>	3784(8)	6800(10)	-362(6)	127(6)
<b>C(17)</b>	3421(8)	5097(8)	-1018(6)	109(5)
<b>C(18)</b>	2528(7)	6636(11)	-854(7)	137(7)
<b>C(19)</b>	-201(5)	5914(9)	1244(7)	102(4)
<b>C(20)</b>	-128(6)	3985(9)	896(8)	115(5)
<b>C(21)</b>	-385(6)	4503(11)	2256(9)	136(6)
<b>C(22)</b>	2254(11)	279(9)	1833(14)	226(14)
<b>C(23)</b>	2877(9)	794(9)	655(7)	142(7)
<b>C(24)</b>	3568(9)	392(9)	1930(7)	147(8)
<b>C(25)</b>	926(5)	5927(9)	3202(6)	86(4)
<b>C(26)</b>	1099(10)	6474(12)	3823(8)	140(7)
<b>C(27)</b>	1622(9)	6008(13)	4114(7)	131(6)
<b>C(28)</b>	1964(6)	5723(10)	3546(6)	108(5)
<b>C(29)</b>	3676(6)	2277(7)	3174(6)	85(4)
<b>C(30)</b>	3966(8)	2413(10)	3836(7)	119(6)
<b>C(31)</b>	3862(10)	3248(12)	4023(9)	175(10)
<b>C(32)</b>	3454(7)	3719(9)	3526(6)	97(4)
<b>C(33)</b>	164(11)	766(14)	9917(12)	72(6)
<b>C(34)</b>	-375(18)	480(20)	9367(18)	134(12)
<b>C(35)</b>	426(17)	380(20)	10383(18)	124(11)
<b>C(37)</b>	4946(15)	196(19)	643(15)	99(8)
<b>C(36)</b>	4619(15)	-264(19)	346(16)	104(9)
<b>C(38)</b>	5358(19)	580(20)	350(20)	145(13)

**Bindungslängen [Å] in Er<sub>3</sub>O(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(HOSiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>2</sub>**

Bindung	Bindungslänge
Er(1)-O(7)	2.096(6)
Er(1)-O(6)	2.103(6)
Er(1)-O(3)	2.296(5)
Er(1)-O(5)	2.309(6)
Er(1)-O(1)	2.456(5)
Er(1)-O(2)	2.474(5)
Er(1)-Er(2)	3.4147(10)
Er(1)-Er(3)	3.4245(7)
Er(2)-O(8)	2.084(7)
Er(2)-O(5)	2.243(5)
Er(2)-O(4)	2.271(6)
Er(2)-O(2)	2.331(5)
Er(2)-O(1)	2.350(6)
Er(2)-O(10)	2.355(6)
Er(2)-Er(3)	3.3644(7)
Er(3)-O(9)	2.069(6)
Er(3)-O(3)	2.230(5)
Er(3)-O(4)	2.274(6)
Er(3)-O(2)	2.336(5)
Er(3)-O(1)	2.344(5)
Er(3)-O(11)	2.358(6)
Si(1)-O(3)	1.651(6)
Si(1)-C(3)	1.844(11)
Si(1)-C(2)	1.851(12)
Si(1)-C(1)	1.878(11)
Si(2)-O(4)	1.639(6)
Si(2)-C(6)	1.807(14)
Si(2)-C(4)	1.882(13)
Si(2)-C(5)	1.890(13)
Si(3)-O(5)	1.637(6)
Si(3)-C(8)	1.850(11)
Si(3)-C(7)	1.852(12)
Si(3)-C(9)	1.861(13)
Si(4)-O(2)	1.668(5)
Si(4)-C(12)	1.827(11)
Si(4)-C(10)	1.865(10)

Bindung	Bindungslänge
Si(4)-C(11)	1.867(10)
Si(5)-O(7)	1.571(7)
Si(5)-C(14)	1.809(16)
Si(5)-C(15)	1.811(15)
Si(5)-C(13)	1.993(17)
Si(6)-O(6)	1.611(6)
Si(6)-C(16)	1.816(14)
Si(6)-C(17)	1.860(12)
Si(6)-C(18)	1.864(13)
Si(7)-O(8)	1.619(7)
Si(7)-C(20)	1.833(14)
Si(7)-C(21)	1.836(16)
Si(7)-C(19)	1.841(13)
Si(8)-O(9)	1.621(7)
Si(8)-C(22)	1.815(18)
Si(8)-C(23)	1.817(15)
Si(8)-C(24)	1.905(17)
O(10)-C(25)	1.461(12)
O(10)-C(28)	1.473(13)
O(11)-C(32)	1.412(13)
O(11)-C(29)	1.446(11)
C(25)-C(26)	1.540(18)
C(26)-C(27)	1.46(2)
C(27)-C(28)	1.485(17)
C(29)-C(30)	1.482(16)
C(30)-C(31)	1.323(19)
C(31)-C(32)	1.499(18)
C(33)-C(35)	1.23(4)
C(33)-C(34)	1.66(4)
C(34)-C(35)#1	1.38(4)
C(35)-C(34)#1	1.38(4)
C(37)-C(36)	1.15(4)
C(37)-C(38)	1.26(4)
C(36)-C(38)#2	1.49(4)
C(38)-C(36)#2	1.49(4)

**Bindungswinkel [°] in Er<sub>3</sub>O(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>7</sub>(HOSiMe<sub>3</sub>)(THF)<sub>2</sub>**

Bindung	Bindungswinkel
O(7)-Er(1)-O(6)	108.6(3)
O(7)-Er(1)-O(3)	97.3(2)
O(6)-Er(1)-O(3)	106.3(2)
O(7)-Er(1)-O(5)	101.3(2)
O(6)-Er(1)-O(5)	101.1(2)
O(3)-Er(1)-O(5)	139.72(19)
O(7)-Er(1)-O(1)	84.2(2)
O(6)-Er(1)-O(1)	167.0(2)
O(3)-Er(1)-O(1)	72.91(18)
O(5)-Er(1)-O(1)	73.82(19)
O(7)-Er(1)-O(2)	150.4(2)
O(6)-Er(1)-O(2)	101.0(2)

Bindung	Bindungswinkel
O(3)-Si(1)-C(1)	110.0(4)
C(3)-Si(1)-C(1)	108.9(7)
C(2)-Si(1)-C(1)	108.6(6)
O(4)-Si(2)-C(6)	109.9(5)
O(4)-Si(2)-C(4)	108.3(5)
C(6)-Si(2)-C(4)	107.3(8)
O(4)-Si(2)-C(5)	109.7(5)
C(6)-Si(2)-C(5)	109.3(8)
C(4)-Si(2)-C(5)	112.3(6)
O(5)-Si(3)-C(8)	111.7(4)
O(5)-Si(3)-C(7)	108.3(5)
C(8)-Si(3)-C(7)	110.4(7)

O(3)-Er(1)-O(2)	72.86(18)
O(5)-Er(1)-O(2)	73.37(18)
O(1)-Er(1)-O(2)	66.25(17)
O(7)-Er(1)-Er(2)	114.89(19)
O(6)-Er(1)-Er(2)	125.58(19)
O(3)-Er(1)-Er(2)	99.04(14)
O(5)-Er(1)-Er(2)	40.68(13)
O(1)-Er(1)-Er(2)	43.49(13)
O(2)-Er(1)-Er(2)	43.06(12)
O(7)-Er(1)-Er(3)	112.57(18)
O(6)-Er(1)-Er(3)	128.62(16)
O(3)-Er(1)-Er(3)	40.11(14)
O(5)-Er(1)-Er(3)	99.61(13)
O(1)-Er(1)-Er(3)	43.19(11)
O(2)-Er(1)-Er(3)	43.00(12)
Er(2)-Er(1)-Er(3)	58.935(14)
O(8)-Er(2)-O(5)	106.6(3)
O(8)-Er(2)-O(4)	102.9(3)
O(5)-Er(2)-O(4)	145.0(2)
O(8)-Er(2)-O(2)	110.0(2)
O(5)-Er(2)-O(2)	77.39(18)
O(4)-Er(2)-O(2)	75.19(19)
O(8)-Er(2)-O(1)	176.2(2)
O(5)-Er(2)-O(1)	77.13(19)
O(4)-Er(2)-O(1)	73.5(2)
O(2)-Er(2)-O(1)	70.27(18)
O(8)-Er(2)-O(10)	91.8(3)
O(5)-Er(2)-O(10)	100.7(2)
O(4)-Er(2)-O(10)	96.7(2)
O(2)-Er(2)-O(10)	157.9(2)
O(1)-Er(2)-O(10)	87.8(2)
O(8)-Er(2)-Er(3)	133.42(19)
O(5)-Er(2)-Er(3)	102.82(14)
O(4)-Er(2)-Er(3)	42.29(16)
O(2)-Er(2)-Er(3)	43.93(12)
O(1)-Er(2)-Er(3)	44.15(12)
O(10)-Er(2)-Er(3)	117.25(18)
O(8)-Er(2)-Er(1)	136.9(2)
O(5)-Er(2)-Er(1)	42.14(14)
O(4)-Er(2)-Er(1)	102.93(16)
O(2)-Er(2)-Er(1)	46.43(13)
O(1)-Er(2)-Er(1)	46.00(12)
O(10)-Er(2)-Er(1)	118.62(16)
Er(3)-Er(2)-Er(1)	60.678(16)
O(9)-Er(3)-O(3)	106.5(2)
O(9)-Er(3)-O(4)	103.3(2)
O(3)-Er(3)-O(4)	144.11(19)
O(9)-Er(3)-O(2)	108.8(2)
O(3)-Er(3)-O(2)	76.78(19)
O(4)-Er(3)-O(2)	75.0(2)
O(9)-Er(3)-O(1)	176.8(2)
O(3)-Er(3)-O(1)	76.30(18)
O(4)-Er(3)-O(1)	73.6(2)
O(2)-Er(3)-O(1)	70.31(17)
O(9)-Er(3)-O(11)	94.0(3)
O(3)-Er(3)-O(11)	99.1(2)
O(4)-Er(3)-O(11)	98.2(2)
O(2)-Er(3)-O(11)	157.1(2)

O(5)-Si(3)-C(9)	109.8(5)
C(8)-Si(3)-C(9)	106.2(6)
C(7)-Si(3)-C(9)	110.6(7)
O(2)-Si(4)-C(12)	109.5(4)
O(2)-Si(4)-C(10)	109.9(4)
C(12)-Si(4)-C(10)	107.6(6)
O(2)-Si(4)-C(11)	108.5(4)
C(12)-Si(4)-C(11)	108.9(5)
C(10)-Si(4)-C(11)	112.5(5)
O(7)-Si(5)-C(14)	113.0(6)
O(7)-Si(5)-C(15)	113.8(7)
C(14)-Si(5)-C(15)	115.0(10)
O(7)-Si(5)-C(13)	107.5(6)
C(14)-Si(5)-C(13)	106.1(10)
C(15)-Si(5)-C(13)	100.0(10)
O(6)-Si(6)-C(16)	109.2(5)
O(6)-Si(6)-C(17)	112.6(5)
C(16)-Si(6)-C(17)	107.1(7)
O(6)-Si(6)-C(18)	110.9(5)
C(16)-Si(6)-C(18)	105.9(8)
C(17)-Si(6)-C(18)	110.8(7)
O(8)-Si(7)-C(20)	111.1(5)
O(8)-Si(7)-C(21)	109.8(6)
C(20)-Si(7)-C(21)	108.1(8)
O(8)-Si(7)-C(19)	111.6(5)
C(20)-Si(7)-C(19)	107.4(7)
C(21)-Si(7)-C(19)	108.7(7)
O(9)-Si(8)-C(22)	111.9(7)
O(9)-Si(8)-C(23)	112.1(5)
C(22)-Si(8)-C(23)	108.4(10)
O(9)-Si(8)-C(24)	111.8(6)
C(22)-Si(8)-C(24)	104.1(10)
C(23)-Si(8)-C(24)	108.3(8)
Er(3)-O(1)-Er(2)	91.56(18)
Er(3)-O(1)-Er(1)	90.98(17)
Er(2)-O(1)-Er(1)	90.51(18)
Si(4)-O(2)-Er(2)	129.1(3)
Si(4)-O(2)-Er(3)	124.5(3)
Er(2)-O(2)-Er(3)	92.25(18)
Si(4)-O(2)-Er(1)	119.2(3)
Er(2)-O(2)-Er(1)	90.51(16)
Er(3)-O(2)-Er(1)	90.74(18)
Si(1)-O(3)-Er(3)	135.3(3)
Si(1)-O(3)-Er(1)	125.4(3)
Er(3)-O(3)-Er(1)	98.3(2)
Si(2)-O(4)-Er(2)	132.3(4)
Si(2)-O(4)-Er(3)	132.0(4)
Er(2)-O(4)-Er(3)	95.5(2)
Si(3)-O(5)-Er(2)	136.2(3)
Si(3)-O(5)-Er(1)	126.5(3)
Er(2)-O(5)-Er(1)	97.18(19)
Si(6)-O(6)-Er(1)	166.1(4)
Si(5)-O(7)-Er(1)	174.5(5)
Si(7)-O(8)-Er(2)	177.2(5)
Si(8)-O(9)-Er(3)	177.8(5)
C(25)-O(10)-C(28)	110.0(8)
C(25)-O(10)-Er(2)	125.3(6)
C(28)-O(10)-Er(2)	124.7(6)

O(1)-Er(3)-O(11)	86.8(2)	C(32)-O(11)-C(29)	108.7(8)
O(9)-Er(3)-Er(2)	133.0(2)	C(32)-O(11)-Er(3)	127.2(6)
O(3)-Er(3)-Er(2)	101.95(13)	C(29)-O(11)-Er(3)	124.1(6)
O(4)-Er(3)-Er(2)	42.22(14)	O(10)-C(25)-C(26)	102.8(12)
O(2)-Er(3)-Er(2)	43.82(13)	C(27)-C(26)-C(25)	104.2(13)
O(1)-Er(3)-Er(2)	44.29(13)	C(26)-C(27)-C(28)	104.5(13)
O(11)-Er(3)-Er(2)	117.56(17)	O(10)-C(28)-C(27)	104.6(12)
O(9)-Er(3)-Er(1)	135.74(19)	O(11)-C(29)-C(30)	106.6(10)
O(3)-Er(3)-Er(1)	41.56(13)	C(31)-C(30)-C(29)	108.4(12)
O(4)-Er(3)-Er(1)	102.57(14)	C(30)-C(31)-C(32)	110.6(13)
O(2)-Er(3)-Er(1)	46.26(13)	O(11)-C(32)-C(31)	105.5(11)
O(1)-Er(3)-Er(1)	45.83(13)	C(35)-C(33)-C(34)	134(3)
O(11)-Er(3)-Er(1)	116.93(16)	C(35)#1-C(34)-C(33)	93(3)
Er(2)-Er(3)-Er(1)	60.388(19)	C(33)-C(35)-C(34)#1	132(4)
O(3)-Si(1)-C(3)	109.9(5)	C(36)-C(37)-C(38)	118(4)
O(3)-Si(1)-C(2)	109.0(5)	C(37)-C(36)-C(38)#2	129(3)
C(3)-Si(1)-C(2)	110.3(6)	C(37)-C(38)-C(36)#2	112(3)

Uij-Werte ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Er(1)	40(1)	36(1)	33(1)	2(1)	-7(1)	0(1)
Er(2)	37(1)	53(1)	35(1)	-7(1)	-5(1)	-2(1)
Er(3)	49(1)	39(1)	39(1)	6(1)	-7(1)	0(1)
Si(1)	44(2)	63(2)	62(2)	13(1)	1(1)	15(1)
Si(2)	81(2)	78(2)	61(2)	11(2)	13(2)	-28(2)
Si(3)	67(2)	48(2)	74(2)	1(1)	-2(2)	19(1)
Si(4)	57(2)	55(2)	38(1)	-12(1)	-17(1)	-1(1)
Si(5)	72(2)	89(2)	107(3)	-40(2)	-21(2)	-18(2)
Si(6)	96(3)	62(2)	37(2)	8(1)	2(2)	4(2)
Si(7)	38(2)	121(3)	76(2)	-18(2)	-4(2)	-3(2)
Si(8)	142(4)	38(2)	114(3)	-1(2)	16(3)	7(2)
O(1)	40(3)	44(3)	26(3)	-2(2)	-6(3)	-3(2)
O(2)	41(3)	38(3)	33(3)	-4(2)	-9(3)	2(2)
O(3)	38(3)	45(3)	41(3)	5(2)	-6(3)	6(2)
O(4)	56(4)	56(4)	43(4)	7(3)	3(3)	-11(3)
O(5)	50(4)	44(3)	42(3)	0(2)	-5(3)	8(3)
O(6)	72(5)	56(4)	40(4)	7(3)	0(3)	12(3)
O(7)	71(5)	53(4)	63(4)	-4(3)	-13(4)	-13(3)
O(8)	41(4)	102(5)	56(5)	-14(4)	-2(4)	0(3)
O(9)	88(6)	43(4)	76(5)	4(3)	2(4)	-5(3)
O(10)	59(5)	87(5)	48(4)	-20(3)	2(4)	-11(4)
O(11)	81(5)	69(4)	46(4)	12(3)	-26(4)	8(4)
C(1)	59(8)	158(13)	112(12)	67(9)	30(9)	23(8)
C(2)	57(8)	107(10)	103(10)	32(7)	-18(7)	12(6)
C(3)	83(10)	103(10)	133(13)	-35(8)	4(9)	34(8)
C(4)	125(12)	100(9)	78(9)	40(7)	-10(9)	-32(8)
C(5)	93(11)	140(12)	103(11)	38(9)	-13(9)	-53(9)
C(6)	220(20)	112(12)	140(15)	-17(9)	109(16)	-50(12)
C(7)	171(16)	80(9)	121(12)	1(8)	55(12)	48(9)
C(8)	90(9)	46(6)	111(10)	19(6)	-4(8)	7(5)
C(9)	92(10)	91(9)	124(12)	17(8)	-29(9)	21(7)
C(10)	88(9)	102(9)	58(7)	0(6)	-48(7)	5(7)
C(11)	95(9)	70(7)	40(6)	-19(5)	2(6)	5(6)
C(12)	91(10)	89(8)	81(8)	-28(6)	-13(7)	-30(7)
C(13)	220(20)	210(20)	133(16)	10(14)	-28(16)	-145(18)

C(14)	133(15)	103(11)	280(30)	-31(13)	-127(17)	-14(10)
C(15)	180(20)	230(20)	126(15)	-110(15)	10(15)	-25(16)
C(16)	194(19)	131(12)	59(9)	10(7)	24(10)	-68(11)
C(17)	167(17)	100(10)	64(9)	0(7)	30(10)	4(9)
C(18)	128(14)	206(17)	79(10)	74(10)	21(10)	71(12)
C(19)	57(8)	143(12)	104(11)	-12(8)	-14(8)	31(8)
C(20)	61(9)	139(13)	141(14)	-24(10)	-24(9)	-8(8)
C(21)	57(9)	188(17)	161(17)	10(12)	3(11)	-25(9)
C(22)	270(30)	58(10)	360(30)	-46(14)	110(30)	-63(13)
C(23)	240(20)	82(10)	103(12)	-32(8)	-42(13)	5(11)
C(24)	260(20)	89(10)	90(11)	4(8)	2(13)	74(12)
C(25)	68(8)	115(10)	79(9)	-30(7)	32(7)	4(7)
C(26)	168(19)	163(16)	91(12)	-68(11)	36(13)	-5(14)
C(27)	142(17)	194(18)	57(9)	-44(10)	11(10)	-5(13)
C(28)	99(11)	166(13)	55(8)	-58(8)	-15(8)	-4(9)
C(29)	102(10)	64(7)	85(9)	26(6)	-35(7)	16(6)
C(30)	129(14)	105(11)	116(13)	19(9)	-57(10)	18(10)
C(31)	260(30)	139(15)	113(14)	9(11)	-123(16)	13(15)
C(32)	121(12)	114(10)	53(7)	-9(6)	-38(8)	22(8)

# **-LEBENS LAUF-**

## **ANGABEN ZUR PERSON**

Name	Jessica Altmayer
Geburtsdatum	21.08.1977
Geburtsort	Püttlingen
E-mail	jessica_altmayer@web.de

## **WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG**

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Datum</li><li>• Institution</li><li>• Beschäftigung als</li></ul> | 01.03.2007-jetzt<br><b>Leibniz-Institut für Neue Materialien, 66123 Saarbrücken</b><br>Doktorand   |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Datum</li><li>• Institution</li><li>• Beschäftigung als</li></ul> | 01.10.2003 - 28.02.2007<br><b>Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken</b><br>Doktorand   |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Datum</li><li>• Institution</li><li>• Beschäftigung als</li></ul> | 15.09.2003 - 28.02.2007<br><b>Leibniz-Institut für Neue Materialien, 66123 Saarbrücken</b><br>Wissenschaftliche Hilfskraft                   |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Datum</li><li>• Institution</li><li>• Beschäftigung als</li></ul> | 15.03.2003 - 14.09.2003<br><b>Leibniz-Institut für Neue Materialien, 66123 Saarbrücken</b><br>Studentische Hilfskraft<br><b>Diplomarbeit</b> |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Datum</li><li>• Institution</li><li>• Beschäftigung als</li></ul> | 01.10.2001 - 31.01.2002<br><b>Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken</b><br>Studentische Hilfskraft                                   |

## STUDIUM- UND SCHULAUSSCHULE

- Datum
- Universität
- Bezeichnung der erworbenen Qualifikation

April 2000 - September 2003  
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken  
**Diplom** im Fach Chemie

- Datum
- Universität
- Bezeichnung der erworbenen Qualifikation

Oktober 1997 - April 2000  
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken  
**Vordiplom** im Fach Chemie

- Datum
- Schule
- Bezeichnung der erworbenen Qualifikation

August 1988 - Juli 1997  
Realgymnasium Völklingen, 66333 Völklingen  
**Abitur** (Hauptfächer: Chemie, Deutsch, Französisch)

- Datum
- Schule

August 1984 - Juli 1988  
Grund- und Hauptschule Völklingen/Heidstock, 66333 Völklingen

## VERÖFFENTLICHUNGEN

Heteroleptische Alkoxo-Amido-Verbindungen: Synthese, Charakterisierung und Einsatz in der Materialforschung

S. Mathur und J. Altmayer; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1708, **2004**.

Nanostructured ZrO<sub>2</sub> and Zr-C-N Coatings from Chemical Vapor Deposition of Metal-Organic Precursors

S. Mathur, J. Altmayer und H. Shen; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 2042, **2004**.

Microporous ZrO<sub>2</sub> Film Preparation by Chemical Vapor Deposition

S. Mathur, E. Hemmer, S. Barth, J. Altmayer, N. Donia, N. Lecerf, I. Kumakiri und R. Bredesen; *Proceedings of ICIM9*; 524, **2006**.

Nanostructured Functional Ceramic Coatings Prepared by Molecule-Based Chemical Vapor Deposition

S. Mathur, H. Shen und J. Altmayer; *Reviews on Advanced Materials Science (RAMS)* 15, 16, **2007**.

Nanostructured metal oxide surfaces for bio- medical applications; Modulation of surface properties through chemical precursor design

S. Mathur, J. Altmayer, S. Barth und M. Müller; *Tissue Engineering*, 13 (4), 906, **2007**.

Microporous ZrO<sub>2</sub> Membrane Preparation by Liquid-Injection MOCVD

S. Mathur, E. Hemmer, S. Barth, J. Altmayer, N. Donia; Proc. 31<sup>st</sup> Daytona Beach Conference/ ed. S. Mathur and J. Singh, 165, **2007**.

Molecular tailored Bioactivity of TiO<sub>2</sub> surfaces; S. Mathur, J. Altmayer, S. Barth und M. Müller; **2008** (eingereicht).

## VORTRÄGE

S. Mathur, J. Altmayer, E. Hemmer, H. Shen, M. Veith

Influence of Precursor Composition on the Chemical Vapor Deposition of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Oxides  
28.03.-01.04.2005, MRS Spring Meeting, San Francisco, USA

S. Mathur, H. Shen, E. Hemmer, T. Ruegamer, J. Altmayer, P. Kuhn

Protective Coatings by Chemical Vapor Deposition  
31.05.-03.06.2005, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg

J. Altmayer, S. Mathur

Chemical Vapor Deposited Protective and Functional Coatings  
18.-21.09.2005, 5<sup>th</sup> Iberian Vacuum Meeting and Applications – RIVA 5, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

S. Mathur, J. Altmayer, S. Barth, C. Cavalius, E. Hemmer, P. Kuhn, T. Ruegamer, H. Shen

Chemical Nanotechnology: From Molecules to Applications  
29.09.2005, Hochschullehrer-Infotage der BASF AG, Ludwigshafen

S. Mathur, H. Shen, J. Altmayer

Nanostructured Functional Ceramic Coatings by Molecule-based CVD  
*Reviews on Advanced Materials Science* (Symposium A of the E-MRS Fall Meeting 2006)

S. Mathur, J. Altmayer, E. Hemmer, N. Donia, S. Barth, T. Ruegamer, P. Kuhn, C. Cavelius, H. Shen  
Protective and bio-compatible nanostructured Surfaces by CVD Techniques: Controlled Modulation of  
Surface and Phase Structures

*6<sup>th</sup> International Conference on Glass and Plastics: Advanced Coatings for Large-Area or High-  
Volume Products*, 133, 2006

S. Mathur, J. Altmayer, T. Rügamer, N. Donia, R. Ganesan  
Nanostructured Surfaces through Chemical Nanotechnology, Opportunities and Applications, Thin  
Films 2006, Singapore

J. Altmayer, S. Mathur, S. Barth, M. Müller  
Biocompatible TiO<sub>2</sub> Surfaces: Modulation of functional properties through precursor design  
10.06.2008, Workshop on Catalysis and Material Science, Köln

H. Shen, J. Wei, J. Altmayer, N. Donia, H. Shen, S. Mathur  
One-Dimensional Metal Oxide Nanowires: Synthesis, Characterization and Gas Sensing Application  
01.09.2008, MSE Materials Science and Engineering, Nürnberg Germany

## **POSTERBEITRÄGE**

GDCh-Tagung, Fachgruppe Festkörper und Materialforschung, Marburg, 13.-15.09.2004  
Postertitel: Heteroleptische Alkoxo-Amido-Verbindungen: Synthese, Charakterisierung und Einsatz in  
der Materialforschung

MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, 28.03.-01.04.2005  
Postertitel: Influence of Precursor Composition on the Chemical Vapor Deposition of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
Oxides

WAM III – Nanostructured Advanced Materials, Stellenbosch, Südafrika, 05.-08.09.2005  
Postertitel: Functional Coatings through Chemical Vapour Deposition

5<sup>th</sup> Iberian Vacuum Meeting and Applications – RIVA 5, Universidade do Minho, Guimarães,  
Portugal, 18.-21.09.2005  
Postertitel: Functional Coatings through Chemical Vapor Deposition\*

Congress on Regenerative Biology and Bio-Nanointerface, Stuttgart Germany, 09.-11.10.2006  
Postertitel: Nanostructured metal oxide surfaces for bio-medical applications: modulation of surface  
properties through chemical precursor design

MSE Materials Science and Engineering, Nürnberg Germany 01.-04.09.2008  
Postertitel: Controlled Synthesis and Growth Mechanism Study of Tin Oxide Nanowire Arrays

(\*prämiert mit dem *OUTSTANDING POSTER AWARD*)

## **AUSZEICHNUNG**

Preisträgerin der BMBF Initiative Nano4women (Nano & Art)