

Abstract

The growing field of materials science and ever-increasing need of new materials and their applications especially on the nano scale necessitates rational concepts for their controlled processing. The demand for multimetallic oxide ceramics containing three or more different metals, requires a versatile precursor class capable of implementation in common liquid or gas phase processes to obtain multimetallic ceramics as powders and films.

This thesis gives novel insights into the chemistry of targeted trimetallic alkoxide construction. A series of new trimetallic alkoxide compounds were synthesized using the nonaisopropoxodimetallate unit $\{M_2(OiPr)_9\}^-$ based on tetravalent Ti, Zr, Hf, and Ce centers as the fundamental building block. Successive chelation of different alkoxometallates were used to access multimetallic precursors of diverse composition including metals of different ionic radii or oxidation states. The new compounds were thoroughly examined by elemental analysis, NMR spectroscopy and mass spectrometry. In addition, single crystal X-ray diffractions of trimetallic compounds provided further detailed information how to achieve stable multimetallic frameworks. The combination of applied analyses enabled the disclosure of unusual structural and physical features for these new compounds. Most notably, for the first time gas phase stable trimetallic isopropoxide fragments were observed, which represent a significant step towards the chemical vapor deposition of quaternary oxides.

The crucial insight acquired in this study by comprehensive investigations on different metal combinations was used to develop and elaborate general concepts for the rational construction of trimetallic assemblies. Each metal location in the trimetallic alkoxide framework contributes a different function to the overall stability of the final arrangements and only the proper synergetic interplay of fulfilled requirements enables the expansion of bi- to trimetallic alkoxides.

Zusammenfassung

Die zunehmenden Anwendungsmöglichkeiten nanoskaliger Strukturen und die daraus resultierenden steigenden Anforderungen an die Materialwissenschaften hinsichtlich der Komplexität angestrebter Materialien, erfordert die Entwicklung geeigneter molekularer Präkursoren durch ein methodisches Synthesekonzept. Der Bedarf an multimetallischen Oxidkeramiken mit drei oder mehr unterschiedlichen Metallen bedingt einen vielfältigen Vorstufenstrukturtyp, der in den gängigen Flüssig- oder Gasphasenprozessen einsetzbar ist.

In diesem Zusammenhang liefert die vorliegende Arbeit neue, grundlegende Erkenntnisse zur gezielten Darstellung trimetallischer Alkoxide. Dazu wurde eine Serie neuer trimetallischer Alkoxidverbindungen, ausgehend vom bidentaten Nona-*iso*-propoxodimetallat-Liganden $\{M_2(OiPr)_9\}^-$ der tetravalenten Metalle Ti, Zr, Hf und Ce, hergestellt. Ein Stufenweiser Aufbau durch sequenzielle Salzmetathese ermöglichte dabei den Zugang zu multimetallischen Vorstufen variabler Zusammensetzung, einschließlich unterschiedlicher Ionenradien oder Oxidationsstufen. Die erhaltenen neuen Verbindungen wurden mittels Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie umfassend untersucht. Zusätzlich ermöglichten röntgenkristallographische Messungen weitere Einsichten zur Synthese stabiler trimetallischer Strukturen. Dabei offenbarten die angewandten Methoden ungewöhnliche strukturelle und physikalische Eigenschaften. So konnten erstmals stabile trimetallische *iso*-propoxid-Fragmente in der Gasphase nachgewiesen werden. Dies stellt einen entscheidenden Schritt zur Synthese geeigneter *Single-Source*-Präkursoren für quaternäre Oxide durch Gasphasenprozesse wie die chemische Gasphasenabscheidung dar.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zu unterschiedlichen Metallkombinationen und die daraus erhaltenen Erkenntnisse, ermöglichten die Entwicklung allgemeiner Konzepte zur gezielten Synthese stabiler trimetallischer Verbindungen. Dabei trägt jede der drei Metallpositionen, durch ihre spezifische Funktion, zur Stabilität der resultierenden Struktur bei und nur das richtige synergetische Zusammenspiel der einzelnen Faktoren erlaubt eine Ausweitung von bi- zu trimetallischen Alkoxiden.