

Kurzzusammenfassung

Die Darstellung von nanostrukturierten Materialien und deren Inkorporation in eine wachsende Anzahl an Bauteilen erfordert progressive Synthesekonzepte, die flexibel auf das spezifische Anforderungsprofil abgestimmt werden können. Die chemische Synthese von Nanomaterialien stellt dabei einen atomökonomischen Zugang unter höchstmöglicher Kontrollierbarkeit von Strukturparametern und Phasenreinheit der Werkstoffe dar, welche sowohl in Gasphasenprozessen als auch in flüssig- und festphasigen Verfahren appliziert werden kann. Diese Vielseitigkeit bedingt eine stetige Modulation der *Precursor*-Eigenschaften und somit ein rationales Design und eine gezielte Synthese der molekularen Vorstufen.

Diese Arbeit liefert neue Einblicke in die Chemie tetravalenter, homometallischer Cer-*tert*-Butoxide, deren Synthese und Stabilität in der Literatur kontrovers diskutiert wird. Es wird ein neues Darstellungsverfahren für das homoleptische Alkoxid $[\text{Ce}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ beschrieben und dessen Struktur und Stabilität sowohl als Reinstanz als auch in Lösung untersucht. Ferner wurde die Reaktivität der Vorstufe gegenüber Neutralliganden unterschiedlicher Donatorstärke getestet und im Zuge dessen die ersten heteroleptischen Alkoxid-Benzophenon-Komplexe isoliert. Darüber ist die Synthese von hetero- und homoleptischen Komplexen mit Trifluoromethyl-Heteroarylalkenolen ausgehend von einer Alkoxid-Vorstufe beschrieben

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein Syntheseprotokoll für die Darstellung von heterotrimetallischen Seltenerdmetall-Alkoxiden mit den Alkoxometallat-Einheiten $\{M(\text{O}^t\text{Bu})_3\}^-$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) und $\{M(\text{O}^t\text{Bu})_4\}^-$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}$) entwickelt. Grundlegende Charakteristika der Alkoxide wurden an Hand bimetallischer Alkoxide studiert, wobei als strukturdeterminierende Faktoren die Valenz und der Ionenradius der Lanthanide, die Verbrückungstendenz der Alkoxometallat-Einheiten als auch der sterische Anspruch der Alkyl-Funktion ausgemacht werden konnten. So konnten im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl an flüchtigen, heterometallischen Alkoxid-Vorstufen erhalten werden, deren Potential als molekulare Vorstufe für die chemische Gasphasenabscheidung evaluiert wurde. Darüber hinaus gelang die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten heterotrimetallischen *tert*-Butoxides $[\text{SnFeLa}(\text{O}^t\text{Bu})_8]$.

Abstract

The synthesis of nanostructured, functional materials and the incorporation of them in a growing amount of components and devices affords the development of progressive synthetic strategies which are suitable to accomplish the challenging task. The chemical synthesis of nanomaterials in an atom efficient reaction allows a high controllability of structural parameters as well as phase purity of the resulting material; a method which can be applied to gas phase processes as well as to liquid phase and solid state based syntheses. The versatility of the bottom up synthesis necessitates a continuous modulation of precursor properties which affords a rational design and aimed synthetic protocol for the molecular antecedents.

This thesis gives an new insight in the chemistry of tetravalent homometallic cerium-*tert*-butoxides whose synthesis and stability are controversially discussed in literature. A new synthetic approach for the homoleptic alkoxide $[\text{Ce}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ is described along with complete structural investigation. Further a comprehensive elucidation of its stability in solid state as well as in solution is reported. The reaction of the alkoxide with various neutral donor ligands of different donor strengths was investigated which allowed the isolation of the first heteroleptic alkoxide-benzophenone compound. Starting from an alkoxide complex the synthesis of several hetero- and homoleptic trifluoromethyl-heteroarylalkenolates is described representing the first example of a promising class of precursors for the production of ceria nanostructures.

In the second part of the thesis a synthetic protocol for the construction of heterotermetallic rare earth metal alkoxide with the alkoxometallate units $\{M(\text{O}^t\text{Bu})_3\}^-$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) and $\{M(\text{O}^t\text{Bu})_4\}^-$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}$) was developed. The principal coordination behavior and characteristic reactivity of the distinctive alkoxo units was studied by structural evaluation of a series of new heterobimetallic *tert*-butoxides. The valence and ionic radius of the lanthanide centers, the bridging tendency of the alkoxometallate ligands as well as the steric demand of the alkyl function of the alkoxo groups exhibit to be key factors for the structural constitution of the complexes. The major part of the synthesized compounds could be volatilized under reduced pressure and were evaluated as single-source precursor for the chemical gas phase deposition of ternary ceramics. Furthermore, the synthesis and structural characterization of the first heterotermetallic *tert*-butoxide $[\text{SnFeLa}(\text{O}^t\text{Bu})_8]$ is reported.