

Flüchtige Metallalkoxide nach dem Konzept der Donorfunktionalisierung

Wolfgang A. Herrmann*, Norbert W. Huber und Oliver Runte

Professor Henri Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallalkoxide bestechen seit den grundlegenden Arbeiten von D. C. Bradley und R. C. Mehrotra durch eine Vielfalt an nieder- und hochmolekularen Strukturen; darüber hinaus gewinnen sie als Einsatzstoffe bei der Lösung materialtechnischer Probleme zunehmend an Interesse. Das Verständnis des hydrolytischen Nucleationsverhaltens ist eine Voraussetzung für die Optimierung von Materialien aus Sol-Gel-Prozessen. Will man Metallalkoxide als Vorstufen in CVD-Prozessen (CVD = chemical vapor deposition) für die Herstellung oxidischer anorganischer Materialien nutzen, so ist allerdings eine hinreichende Flüchtigkeit und zersetzungsfreie Subli-

mation bei möglichst niedriger Temperatur ($< 150^\circ\text{C}$) nötig. Erst in jüngster Zeit wurde hier mit dem Konzept der Donorfunktionalisierung systematisch ein Typ von Liganden entwickelt, der die Vorteile von sterischem Anspruch und σ -Donor-Stabilisierung in sich vereinigt und damit niedermolekulare Metallalkoxide stabilisiert. Mit ihnen bilden selbst große Metall-Ionen niedriger Ladung (Ba^{2+}) flüchtige Alkoxide. O- und N-Donorfunktionen in zwei- und mehrzähligen Alkoxoliganden sind besonders vorteilhaft; z.B. ist der Vanadiumkomplex $[\text{V}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$ eines der flüchtigsten Metallalkoxide. Erste unzersetzt sublimierbare Alkoxide der

Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium haben die Formel $[\text{M}_2\{\text{OC}(\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr})_2t\text{Bu}\}_4]$. Der vorliegende Aufsatz bietet eine kritische Bestandsaufnahme der Metallalkoxide unter dem Aspekt der Flüchtigkeit, beschreibt Erfolge des Konzepts der Donorfunktionalisierung und zeigt perspektivisch auf, wie man Alkoxoliganden durch Weiterentwicklung dieses Konzepts Metallen nach Maßgabe ihrer Ladungs-Radien-Verhältnisse „auf den Leib schneiden“ kann.

Stichworte: CVD-Vorstufen · Donorfunktionalisierung · Komplexchemie · Metallalkoxide

1. Einführung

Vor mehr als 30 Jahren hat man gelernt, hochreine Oxide der Refraktärmetalle durch Pyrolyse von Metallalkoxiden herzustellen^[1,2]. Heute sind einfache, binäre und ternäre Metalloxide hoher Reinheit von erheblicher Bedeutung in der Materialentwicklung: Dünne Oxidschichten sind in Elektronikmaterialien besonders gefragt, und seit der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter (z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)^[3] haben Anstrengungen zur Synthese flüchtiger Metallalkoxid-Vorstufen zugenommen^[4]. Von CVD-Techniken verspricht man sich die Herstellung auch komplexer anorganischer Materialien durch thermische Gasphasenzersetzung flüchtiger (molekularer) Vorstufen^[5]. Dabei setzt man auf definierte Zersetzungswege und auf die Erhaltung der im Precursormolekül vorgegebenen Metallstöchiometrie („Einkomponenten-Vorstufen“)^[6]. Was oxidische Materialien betrifft, so sucht man einen Ersatz für die β -Di-

ketonato-Metallkomplexe, die zwar zumeist flüchtig sind, aber oft zu erheblichen Kohlenstoffkontaminationen der Abscheidungsprodukte führen (oder zu Fluoreinbau im Falle der flüchtigen fluorierten β -Diketonato-Komplexe)^[7]. Besonderer Bedarf besteht hier bei den Seltenerdmetallen, die per Dotierung die Elektronenaustrittsarbeit von Glühlampendrähten (Wolfram) um Größenordnungen erniedrigen und damit deren Lichtausbeuten verbessern (Thoriumersatzstoffe); für diesen Zweck wiederum sind carbidische Materialien (Mischcarbide, „Zwangscarbide“) tragbar. Die molekulare Vorstufe ist also stets auf das angestrebte Materialergebnis abzustimmen. Diesbezüglich liegen die Stärken der anorganischen Molekülchemie in ihrer großen konstitutionellen Vielfalt.

Von praktisch jedem Element des s-, p-, d- und f-Blocks des Periodensystems sind Alkoxide bekannt. Das Standardwerk „Metal Alkoxides“ aus dem Jahre 1978 vermittelte einen ersten umfassenden Überblick über das Thema^[8], und eine Reihe einschlägiger Übersichtsartikel folgten^[1,4,9]. In der Strukturchemie der Alkoxide dominiert die *Aggregation*, d. h. die Bildung mehrkerniger, häufig polymerer Strukturen. Hatte man bisher das Konzept der sterischen Überladung zur Verifizierung niedermolekularer Verbindungen favorisiert, so befindet sich derzeit das Konzept der Donorfunktionalisierung auf dem Erfolgskurs: „The bulky ligand with side chains capable of donor functiona-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. N. W. Huber^[1], O. Runte
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473
E-Mail: herrmann@zaphod.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[*] Neue Anschrift:
SKW Piesteritz AG, Postfach 10, D-06879 Wittenberg

lity ... appears to combine the advantages of steric crowding as well as coordinative saturation within the same species“, merken Mehrotra und Singh^[10a] über die Herstellung des ersten flüchtigen Bariumalkoxids $[\text{Ba}_2\{\text{OC}(\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr})_2t\text{Bu}\}_4]^{[10b]}$ an. Voraussetzung für CVD-Anwendungen ist *Flüchtigkeit*. Aber auch andere, letztlich an *Löslichkeit* gebundene Einsatzbereiche werden immer häufiger erwähnt. So läßt sich das Zinkalkoxid **1** mit Aceton als Kondensationsreagens nach Gleichung (a) in sehr reines Zinkoxid überführen^[11]. Die Kinetik der Nucleation bei Sol-Gel-Reaktionen ist in diesem Kontext zu einem wichtigen Forschungsschwerpunkt geworden^[12].



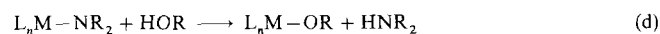
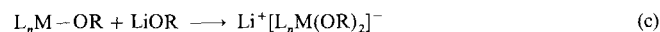
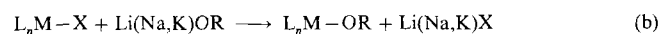
2. Ziele des Ligandendesigns

Flüchtigkeit beruht wesentlich darauf, daß die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Molekülen schwach sind. Polare und polarisierbare Gruppen sowie hohe Molekülmassen wirken sich flüchtigkeitsmindernd aus. Metallalkoxide enthalten per definitionem mindestens eine M-O-C-Struktureinheit. Wegen der hohen effektiven Kernladung von Sauerstoff weisen Alkoxide metallischer Elemente stark polare M-O-Bindungen auf. Mit bis zu 80% Ionenbindungsanteil ist die Polarität bei den Alkoxiden der ausgeprägt elektropositiven Alkali-, Erdalkali-, Lanthanoid- und Actinoidmetalle (Elektronegativität nach Pauling: 0.9–1.2) am höchsten. Tatsächlich ist geringe oder fehlende Flüchtigkeit der Alkoxide dieser Metalle hauptsächlich auf diesen Umstand zurückzuführen. Die meisten dieser Alkoxide haben oligo- und polymere Strukturen, folglich sind sie selbst in polaren Solventien wie Ethern oder Aminen unlöslich. Weitere wichtige Faktoren sind Größe und Ladung des zentralen Metall-Ions. Seitens der Liganden muß die sterische Abschirmung und elektronische Absättigung des Metall-Ions erfüllt und optimiert werden. Niedrige Ladung bei großem Radius (z.B. Ba^{2+}) bringen besondere Probleme für die Erreichung von Flüchtigkeit mit sich. Die dazu verwendeten Strategien werden nachfolgend vorgestellt.

3. Herstellung und Struktur von Metallalkoxiden

3.1. Synthesemethoden

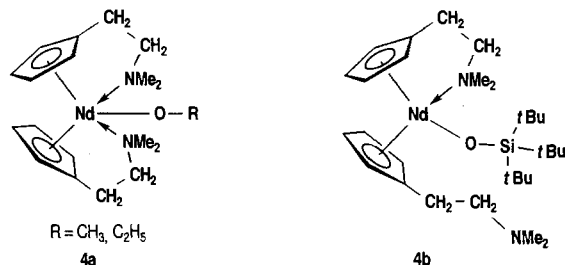
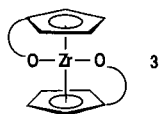
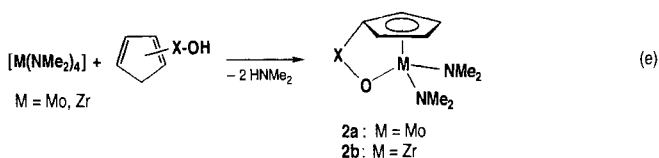
Metallalkoxide sind seit den Arbeiten von Bradley und Mehrotra^[8] synthesechemisch gut erschlossen. Als Startmaterialien finden am häufigsten Metall- oder Metallkomplexhalogenide Verwendung, denn die Standardmethode ist die Salzmetathese [Gl. (b)]. Die Chloride und Bromide und vor allem die Iodide sind bevorzugt ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L}_n =$ andere Liganden). Bei Metallen in hohen Oxidationsstufen kann es zu redox- und koordinationschemischen Komplikationen kommen, da salzartige Alkoholate als (schwache) Reduktionsmittel wirken und außerdem zu ionischen, d. h. nichtflüchtigen at-Komplexen nach Gleichung (c) führen können (Erhöhung der Koordinationszahl). Dieses Problem umgeht man mit der sogenannten Amidroute, die gemäß Gleichung (d) lediglich eines ausreichend aciden, nicht übermäßig sperrigen Alkohols bedarf, um unter Abspaltung eines Amins – zumeist eines flüchtigen Amins, z.B. HNMe_2 oder $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ – das Zielprodukt zu ergeben. Die Methode ist am leistungsfähigsten, wenn Acidität und Sperrigkeit – auch seitens des Metallamids – optimal aufeinander abgestimmt sind (z.B. SiHMe_2 statt SiMe_3)^[13]. Oft beschreitet man diese Route, wenn quantitative Ausbeuten, z.B. aus Gründen der Aufarbeitung, zwingend sind.



Überzeugende und in der Praxis wichtige Beispiele der Amidroute bietet neuerdings die Metallocenchemie: Während die klassische Salzmetathese zu unübersichtlichen Redoxprozessen führt, ergeben die Metallamide nach Gleichung (e) in 75% Ausbeute (Mo) oder quantitativ (Zr) die Alkoxokomplexe **2a, b** ($\text{X} =$ Kohlenwasserstoffbrücke). Analog ist Derivat **3** mit erzwungener C_2 -Symmetrie aus $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$ und zwei Moläquivalenten des Liganden zugänglich^[14]. Die Neodymkomplexe **4a, b** wurden durch Salzmetathese hergestellt^[15]; ihre Konstitu-

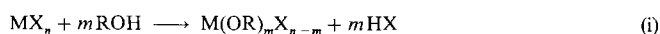
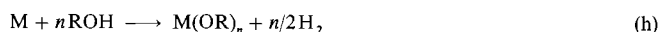
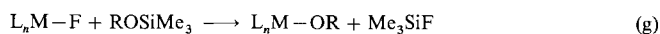
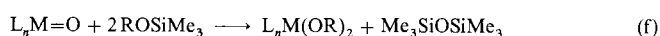


Wolfgang A. Herrmann wurde 1948 in Kelheim/Donau geboren. Nach Chemiestudium und Diplomarbeit an der Technischen Universität München bei E. O. Fischer (1971) promovierte er über ein Thema aus der metallorganischen Stereochemie an der Universität Regensburg bei H. Brunner (1973). Nach einem USA-Forschungsaufenthalt (1975/1976) an der Penn State University bei P. S. Skell und der Habilitation über „Metallorganische Synthesen mit Diazoalkanen“ (1978) wurde er an die Universität Regensburg (1979), die Universität Frankfurt (1982) und die Technische Universität München (1985, Nachfolge E. O. Fischer) berufen. Seine synthese- und katalysechemisch ausgerichteten Arbeitsgebiete haben ihren Schwerpunkt in der Metallorganischen Chemie. Er ist Autor von 380 Originalpublikationen und Inhaber von 30 Patenten. Seine Arbeiten wurden vielfach ausgezeichnet, unter anderem durch den deutsch-französischen Alexander-von-Humboldt-Preis (1988), den Otto-Bayer-Preis (1990) und den Max-Planck-Forschungspreis (1991). Er ist korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften und der Literatur zu Mainz (1990) und Ehrendoktor der Universitäten Lyon (1990) und Veszprem (1995). Seit 1. Oktober 1995 ist er Präsident der Technischen Universität München.

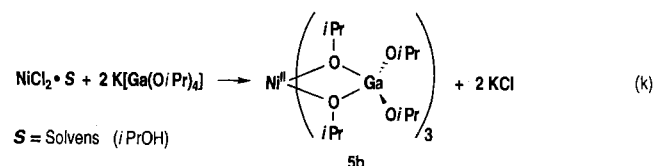
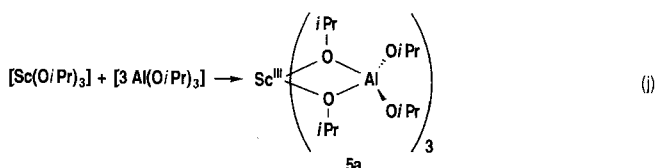


tionsdetails weisen auf die koordinationschemischen Konsequenzen des Raumbedarfs von Alkoxoliganden hin (vgl. Abschnitt 5). Der Strukturtyp **4a** wird auch bei anderen kleinen Liganden (z.B. Cl statt OR) beobachtet^[15].

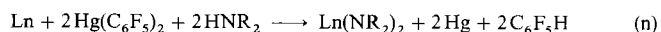
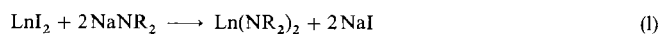
Schließlich findet die Desoxygenierung von Oxometallkomplexen (höhere Oxidationsstufen, z.B. Mo^{VI}, W^{VI}, Re^{VII}) nach Gleichung (f) Anwendung. Eine Variante ist die Entfluorierung gemäß Gleichung (g). Da man Metalloxide zumeist durch Hydrolyse der Halogenide, Metallfluoride durch Umhalogenierung der Chloride oder Bromide herstellen muß, sind diese in der Regel die Primärvorstufen in Metallalkoxid-Synthesen [Gl. (i)]. Für elektropositive Metalle läßt sich die Direktsynthese gemäß Gleichung (h) (X = Halogen) durchführen^[9e, 16], vorausgesetzt es liegen ausreichend acide Alkohole und feinverteilte Metalle vor; unter Umständen muß Metallampf im Cokondensationsreaktor verwendet werden oder Metall, das frisch durch Reduktion von Metalliodiden gewonnen wurde.



Heteronucleare Alkoxide sind über Säure-Base- und Salzmetathese-Reaktionen zugänglich^[9e]. So gewinnt man Chelatkomplexe wie **5a, b** typischerweise nach Gleichung (j) oder (k)^[18, 123].



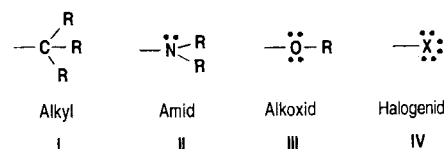
Ebenso wie Alkoxoliganden OR sind Amidoliganden NR₂ nach Pearson harte Liganden, weshalb sie besonders in der Seltenerdchemie gefragt sind („one of the most prolific ligands“^[28]), und es gibt inzwischen auch für zweiwertige Lanthanoide zahlreiche Synthesemethoden [Gl. (l)–(n)].



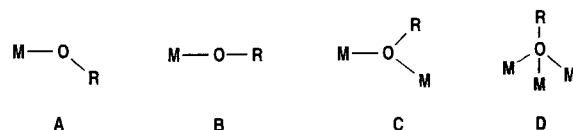
Bedingt durch die Dreibindigkeit des Stickstoffatoms kann bei Amidoliganden durch Einführung von *zwei* Resten in β -Position zum Metallatom eine effizientere räumliche Abschirmung erreicht werden (größerer Konuswinkel bei NR₂ als bei OR). Dadurch wird auch die Schutzwirkung für das Metallatom erhöht (in der Regel höhere Sauerstoff- und Wasserstabilität).

3.2. Koordinationschemie

Die Strukturvielfalt der Metallalkoxide resultiert aus den koordinationschemischen Möglichkeiten des Ligandentyps OR, die auch dann zum Tragen kommen, wenn keine weiteren zur Metallkoordination befähigten Gruppen R anwesend sind. In der isovalenzelektronischen Reihe Alkyl – Amid – Alkoxid – Halogenid mit steigender Zahl von „freien Elektronenpaaren“ finden sich mit Ausnahme der eher selten metallverbrückend auftretenden Alkylgruppen **I** die Heteroatomliganden **II–IV** häufig an zwei bis sechs Metallzentren gebunden, z.B. in [Nd₆(OiPr)₁₇Cl]^[19]. Dabei führt die intermolekulare Verbrückung zur Aggregation, auf deren Vermeidung es bei der Herstellung flüchtiger Metallalkoxide in besonderer Weise ankommt.



Terminale Bindung des Alkoxoliganden ergibt den gewinkelten Strukturtyp **A** (M–O–R < 170°). Weniger häufig bei hochfluorierten Substituenten R, z.B. OCH(CF₃)₂, mit ihrer reduzierten O-Basizität, ist dieser Standardtyp für brückenbildende σ -Donor-Wechselwirkungen mit anderen Metallzentren verfügbar. Der häufig auftretende Strukturtyp **B** mit linearer M–O–R-Sequenz ist vorwiegend sterisch bedingt, doch kennt man auch Fälle, die sich nur elektronisch erklären lassen^[20]. Durch Röntgenbeugungsanalyse an Einkristallen zu 170–180° ermittelte Bindungswinkel sollten mit Bedacht interpretiert werden. Oft sind es Kristallpackungseffekte, die wie bei [Yb(O-2,6-*t*Bu-4-R-C₆H₂)₂] · 3 THF (R = Me, *t*Bu) zu nahezu linearen Strukturen führen^[21]. In der („kanten“-)verbrückenden Konstitution **C** kann das Sauerstoffatom entweder pyramidal oder – viel häufiger –



ger – trigonal-planar konfiguriert sein. Bei oxophilen Metallen finden sich gehäuft Struktur **D** mit dreifach verbrückenden Alkoxoliganden.

Nicht selten entstehen bei der Herstellung von Alkoxometallkomplexen Nebenprodukte mit „einsamen“ Oxoliganden, die in drei- bis sechsatomige Metallensembles eingekapselt sind. Beispiele sind die Metallkomplexe **6a**, **b** (Abb. 1). Die Oxoliganden stammen in der Regel aus eingeschleppter Feuchtigkeit, und nur in seltenen Einzelfällen ist die Herkunft aus OR-Liganden durch O-R-Bindungsbruch belegt^[22, 44]. Da die Aufklärung dermaßen komplexer Strukturen auf Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden angewiesen ist, muß vor einer Verwechslung von Oxo- mit Hydroxoliganden (O/OH) gewarnt werden.

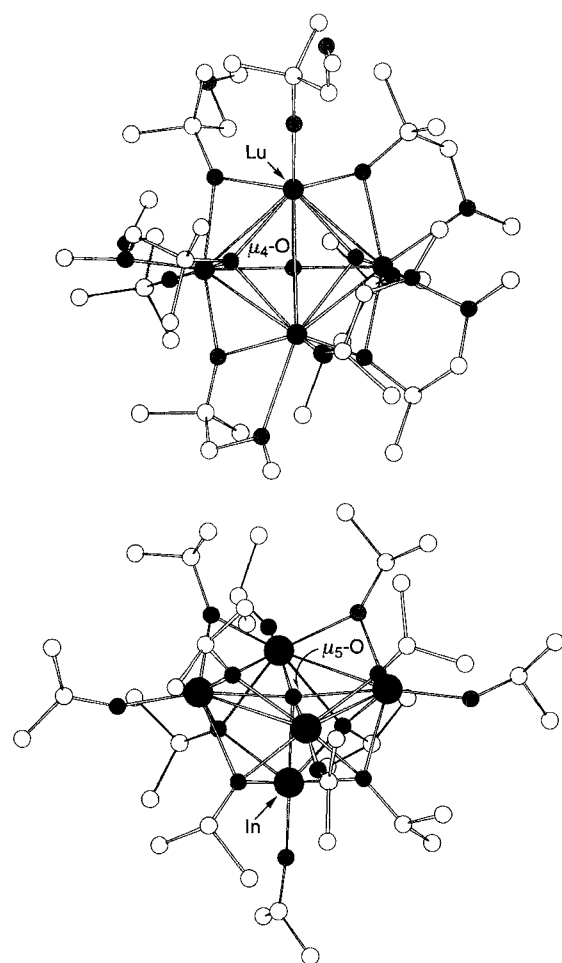


Abb. 1. Metallalkoxide mit „einsamen“ Oxoliganden. Oben: Struktur der Verbindung $[\text{Lu}_4(\mu_4\text{-O})(\text{OH})(\text{OR})_9]$ **6a**, $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OMe}$, mit Lu_4O_{14} -Substruktur [184]; unten: Struktur der Verbindung $[\text{In}_3(\mu_5\text{-O})(\text{OiPr})_{13}]$ **6b** mit In_3O_{14} -Substruktur [172a]. Hier wie in allen anderen Strukturabbildungen ist Kohlenstoff durch weiße, Sauerstoff, Stickstoff und Phosphor durch graue und Metall-Ionen durch schwarze Kugeln dargestellt.

4. Sterisch anspruchsvolle Liganden – Flüchtigkeit versus Labilität der Komplexe

Die Bedeutung sterischer Ligandeneffekte ist aus der Komplexchemie (Phosphane, Tolman-Konuswinkel, Dissoziationsgleichgewichte, Katalyse) ebenso bekannt wie aus der Chemie von Verbindungen mit niedrigkoordinierten Hauptgruppenele-

menten (z.B. Silaolefinen, Phosphaalkinen und -alkenen). Zunehmende Raumbeanspruchung führt nach Abbildung 2 von *tert*-Butylalkohol letztlich zu „Tris(*tert*-butyl)methanol“ (tritox-H), dem sperrigsten Alkohol (Molekülmasse 200 u)^[23]; tritox-H wurde von Power et al. und Wolczanski et al. in die Komplexchemie eingeführt^[24].

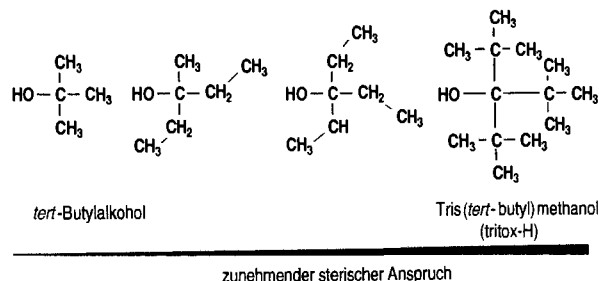
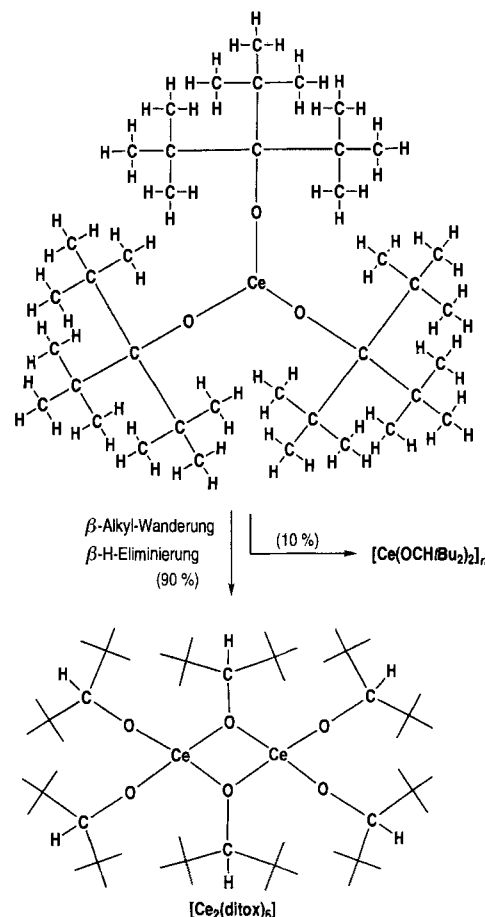


Abb. 2. Vergrößerung des Raumanpruchs nichtfunktionalisierter Alkohole von *t*BuOH zu tritox-H.

Wie für $[\text{Ce}(\text{tritox})_3]$ exemplarisch gezeigt wurde, bringt sterische Überladung der Ligandenperipherie eine zunehmende Fragilität der Verbindung mit sich^[25]. Die Häufung von 39 C-Atomen, 81 H-Atomen, 36 CC-Bindungen und 81 CH-Bindungen (!) in engster Nachbarschaft erniedrigt die Thermolysetemperatur so weit, daß schon bei der Vakuumsublimation der Metallkomplexe CC-Bindungen gespalten werden (Schema 1).



Schema 1. Thermischer Abbau des sterisch überfrachteten Tritox-Komplexes $[\text{Ce}(\text{tritox})_3]$ zum ditox-Komplex $[\text{Ce}_2(\text{ditox})_6]$; ditox-H = „Bis(*tert*-butyl)methanol“.

4.1. Problemlose Fälle und Grenzen des sterischen Anspruchs

Um flüchtige Metallalkoxide $M_x(OR)_n$ zu erhalten, muß – untypisch für diese Stoffklasse – die Nuclearität x gering sein. Nach Möglichkeit sollen *monomere* Komplexe $M(OR)_n$ vorliegen, wobei der Rest R zur Sicherstellung einer niedrigen Molekülmasse nicht zu groß sein darf. Beide Forderungen – große Liganden, kleine Molekülmassen – sind gegenläufig und deshalb in Kombination nicht leicht zu verwirklichen, insbesondere bei großen niedervalenten Metall-Ionen (z.B. Ba^{2+}).

Hingegen bereitet die Verbindungsklasse $M(OR)_6$ der hexavalenten Metalle (W, Re) keine Probleme. Selbst Uran, das größte Ion, bildet wie Wolfram ein im Feststoff und in der Gasphase monomeres Methoxid $[M(OMe)_6]^{[17]}$. Doch schon die fünffach koordinierten M^V -Methoxide $[M(OCH_3)_5]$ liegen, soweit sie für $M = Nb, Ta, W$ und Re bekannt sind, dimer und für Uran trimer vor^[26, 27]. $[U(OEt)_5]$ wiederum ist dimer, und für das analoge Pa^V -Derivat (in Lösung) wird die Nuclearität $x = 5.7$ angegeben^[29, 30]. Mit $R = iPr$ erhält man in Lösung monomere und dimere Nb^V - und Ta^V -Derivate $[M(OiPr)_5]^{[31]}$. $[Nb(OiPr)_5]$ hat im Festkörper eine dimere Struktur^[32]. Beim größeren Uran liegt diese erst ab $R = tBu$ ($x = 1.35$ in Lösung) vor^[29]. Hier zeigt sich die Bedeutung des Raumbedarfs der Ligandenperipherie in überzeugender Klarheit.

Während $Si(OMe)_4$ und $Ge(OEt)_4$ schon mit ihren kleinen Liganden monomere Strukturen aufweisen^[8], trifft dies bei $Sn(OR)_4$ erst für $R = tBu$ zu^[33]. Dasselbe Verhalten zeigen die Zr^{IV} - und Hf^{IV} -Analoge, während $[M(OiPr)_4]$ monomer schon bei Ti und V vorliegt, zumindest in der Gasphase^[34]. Von großen Ionen ($M = Th, U$) sind die Alkoxide $[M(OR)_4]$ selbst für $R = tBu$ oligomer^[35, 36]. Monomere Thoriumalkoxide gibt es erst mit größeren Resten wie $CMeEt_2$ und $CMeEt_iPr$ ^[35].

Bei den Alkoxiden dreiwertiger Elemente sind nur noch die der Halb- und Nichtmetalle B, P und As mit Methoxy- oder Ethoxysubstituenten monomer und ausgeprägt flüchtig^[8]. Selbst die tBu -Derivate von Al und Ga sind dimer^[39, 40, 84, 88], jene von Y und La bilden Alkohol-Addukte der Formel $[M(OtBu)_3] \cdot 2 tBuOH^{[41]}$. Das Bismutderivat $Bi(OtBu)_3$ ist in der Gasphase monomer^[42]. Die Nuclearität von $In(OtBu)_3$ ist unbekannt^[43], doch ergibt $In(OiPr)_3$ wie die Seltenerdmetalle Sc, Y, La, Nd und Yb einen pentameren Oxo-Cluster^[44–46]. Der Bereich für zweikernige Alkoxide der Lanthanoide reicht von $OCMe_2iPr$ bis $-OCiPr_2tBu^{[41]}$. Will man aber monomere Alkoxide der Seltenen Erden gewinnen, so muß auf sehr sperrige organische Reste zurückgegriffen werden: tritox und silox ($OSiR_3$) ergeben einkernige Komplexe. Auch dem Yttriumalkoxid $[Y(OCtBu_2iPr)_3]$ wurde aufgrund seiner Flüchtigkeit eine einkernige Struktur zugeordnet^[47].

Insgesamt einfacher gestaltet sich die Gewinnung monomerer Aryloxometallkomplexe, die aber in aller Regel weit weniger flüchtig sind. So werden für die mit tBu -Gruppen 2,6-disubstituierten Phenoxide vom Typ $[M(O-2,6-tBu_2-4-R-C_6H_3)_2]$ ($R = H, Me, tBu$) bei sämtlichen dreiwertigen Metall-Ionen monomere Formeln angegeben; strukturell erfaßt sind die Al^[48], Sc^[49], Y^[50] und Ce-Derivate^[38]. Eine perfekte Abschirmung des Metall-Ions ist aber auch bei dieser Stoffklasse nicht gegeben, wie sich an der auftretenden Adduktbildung zeigt: $[Al(O-2,6-tBu_2-4-MeC_6H_3)_3] \cdot O=C(C_5H_9)tBu^{[37]}$

und $[Ce(O-2,6-tBu_2C_6H_3)_3] \cdot 2 tBuNC^{[38]}$ (vgl. $[Nd(OCtBu_3)_3] \cdot 2 MeNC^{[47]}$ und $[V(OSiR_3)_3] \cdot THF^{[51]}$).

Mit den genannten Liganden sind die Grenzen sterischer Abschirmung erreicht. Nur noch wenige Komplexe $[M(OR)_2]$ zweiwertiger Metalle sind monomer und solvensfrei erhältlich: die Aryloxokomplexe $[M(O-2,6-tBu_2-4-Me-C_6H_2)_2]$ ($M = Be^{[52]}$, Ge, Sn, Pb^[53]) und die Alkoxokomplexe $[M(OCtBu_3)_2]$ ($M = Ge, Sn$)^[54]. Da zusätzlich der (instabile) Bleikomplex $[Pb(OCtBu_3)_2] \cdot tBu_3COH$ bekannt und strukturell charakterisiert ist^[85], neigt man dazu, dem Phenoxoliganden eine etwas höhere sterische Abschirmung als den Alkoxoliganden zuzuschreiben, doch leiten Sen et al. aus Modellbetrachtungen das Gegenteil ab^[25]. Insgesamt ist das Thema wegen der mangelhaften Flüchtigkeit von Aryloxometallkomplexen für CVD-Studien nicht relevant. Im übrigen existieren für die in Abbildung 3 zusammengestellten Liganden meist entweder dimere oder monomere Komplexe mit zusätzlich zwei oder drei metallkoordinierten Donormolekülen.

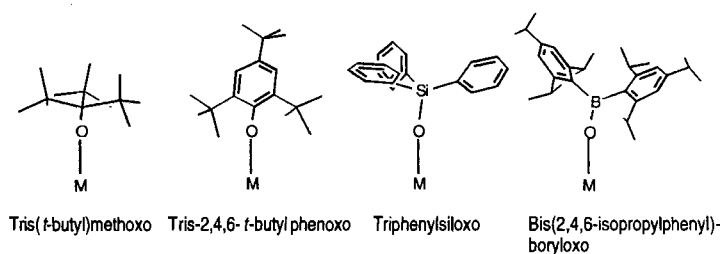


Abb. 3. Einige Metallkomplexe mit sterisch sehr anspruchsvollen Oxoliganden.

Wolczanski et al. gaben als Konuswinkel für den Liganden tritox 125° an, der auch für silox und damit analog für „silaz“ ($NHSiR_3$) gelten soll^[57]. Ein Vergleich von Silaz mit den Liganden $N(SiMe_3)_2$ und $N(SiHMe_2)_2$ zeigt den relativ geringen sterischen Anspruch, der mit Liganden ohne α -Verzweigung erreichbar ist (Abb. 4). Andere Liganden sind noch wesentlich „kleiner“: Roesky et al. schätzten für die Gruppierung $M-O-2,4,6-C_6H_2(CF_3)_3$ einen Kegelwinkel von 94° ab^[59].

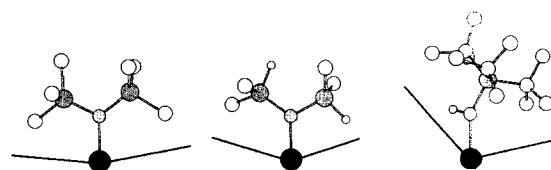


Abb. 4. Vergleich des sterischen Anspruchs der Silylamidoliganden $N(SiMe_3)_2$ (links), $N(SiHMe_2)_2$ (Mitte) und des tritox-/silox-analogen Liganden $NH(SiR_3)$ (rechts) [58].

Aus der für Koordinationszahlen ≥ 2 besprochenen Strukturchemie folgt, daß Monoalkoxide nur als Oligomere oder Polymere realisierbar sind. So bildet Lithiummethoxid im Kristall ein Schichtengitter^[60], und $LiORu^{[61]}$ liegt in der Gasphase ebenso hexamer vor wie $LiOCMe_2Ph$ in kondensierter Phase^[62]. In der Kristallstruktur von $NaORu$ wurden nebeneinander hexamere und nonamere Einheiten gefunden^[63a], während $NaOCH(CF_3)_2$ ein kubanartiges Tetramer bildet^[64]. Die größte

ren Alkalimetall-Ionen K^+ , Rb^+ und Cs^+ sind aufgrund ihres geringeren Ladungs/Radius-Verhältnisses weniger Lewis-acide als Li^+ oder Na^+ , ihre *tert*-Butoxid-Derivate sind tetramer^[56]. Strukturell nachgewiesen hat man solvensfreie Dimere bisher nur für Lithiumderivate $LiOR$ mit den besonders sperrigen Gruppen $R = C\text{t}Bu_3$ und $B[CH(SiMe_3)_2]_2$ ^[66]. Zweikernig sind auch die Tl^I - und In^I -Komplexe $\{[M(O-2,4,6-(CF_3)_3C_6H_2)_2]\}^{[72, 74]}$, während die übrigen Tl^I -Alkoxide ebenso wie die Stammverbindung $\{[TiOMe]_4\}$ Cuban-Tetramere bilden^[65]. Tetramer, aber von quadratisch-planarer Struktur, sind Cu^I -Alkoxide wie $\{[CuOR]_4\}$ ^[69]. Die planare, tetramere $[CuX]_4$ -Einheit ist nur mit sterisch extrem anspruchsvollen Liganden wie $N(SiMePh)_2$ aufzubrechen: Das resultierende Cu^I -Amid ist dann trimer^[70]. Homoleptische^[*], solvensfreie Alkoxide anderer einwertiger Elemente sind nicht bekannt.

4.2. Thermische Stabilität und Abbaureaktionen

Alkoxoliganden sind wegen der fehlenden Möglichkeit zur α -Verzweigung sterisch nicht sehr anspruchsvoll. Sterische Wechselwirkungen zwischen Liganden sind deshalb soviel wie unbekannt. Ein Beispiel ist $[W(OR)_6]$, welches erst in siedendem Benzol unter sterischer Entlastung zu $[WO(OR)_4]$ zerfällt^[71]. Im formelanalogen Komplex des (größeren) Urans ist das Metallzentrum so gut abgeschirmt, daß $[U(OR)_6]$ luft- und wasserstabil ist (Ionenradien: W^{VI} 60 pm, U^{VI} 73 pm)^[8].

Sterische Intraligand-Wechselwirkungen von Alkoxoliganden sind dagegen von Komplexen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle bekannt. Aryloxide ergeben oftmals monomere und dimere Metallkomplexe von hoher thermischer Stabilität aber geringer Flüchtigkeit. $Si(OPh)_4$ kann unter Normaldruck bei 417–420 °C (!) unzersetzt destilliert werden; dagegen sublimieren $[Ln(O-2,6-*t*Bu_2-4-MeC_6H_2)_3]$ ($Ln = Sc, Y, La-Lu$)^[49, 50, 73] und $\{[M(O-2,4,6-*t*Bu_3C_6H_2)_2]_4\}$ ($M = Ca, Sr, Ba$)^[75] erst oberhalb 200–250 °C im Vakuum (10^{-4} Torr). Aryloxometallkomplexe sind trotz ihrer thermischen Stabilität für CVD-Zwecke viel zu wenig flüchtig. Der polarisierende Charakter der Arylgruppen mindert kraft intermolekularer π - π -Wechselwirkungen die Flüchtigkeit der Metallkomplexe.

Auch Komplexe des Liganden silox ($OSi\text{t}Bu_3$) sind wider Erwarten nicht flüchtig^[51, 57, 76, 77], sieht man von den Raritäten heteroleptischer Oxokomplexe ab: $[CrO_2(OSi\text{t}Bu_3)_2]$ (160 °C/1 Torr)^[**] und $[ReO_3(OSi\text{t}Bu_3)]$ (100 °C/0.5 Torr)^[78]. Für $[Ba_2(OSi\text{t}Bu_3)_4] \cdot THF$ werden ungewöhnlich günstige Flüchtigkeitsdaten angegeben (80 °C/1 Torr)^[79], doch wurde dabei statt dem Metallkomplex der Ligand sublimiert (60–90 °C/1 Torr)^[80], vgl. Lit. [68].

In ihrer thermischen Stabilität unterscheiden sich silox- und tritox-Komplexe beträchtlich. Einen Vergleich ermöglichen die homoleptischen Nd^{III} -Derivate: Während $[Nd(OSi\text{t}Bu_3)_3]$ noch bei 250 °C/ 10^{-3} Torr (Sublimation) thermisch stabil ist und sich erst oberhalb 340 °C zersetzt, zerfällt $[Nd(OC\text{t}Bu_3)_3]$ schon bei

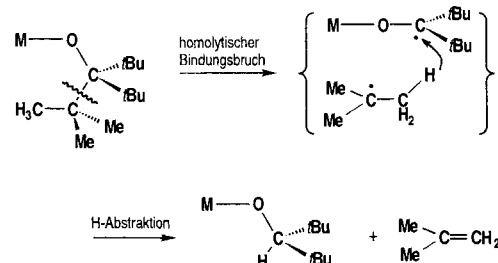
150 °C in das zweikernige Derivat $\{[Nd(OC\text{t}Bu_2)_3]_2\}$, das ab 175 °C/ 10^{-3} Torr sublimiert^[47]. Die besondere Stärke der Si–O-Bindung und die im Gegensatz zu Carbokationen ungünstige Abspaltung von Silylkationen sind als Ursachen für diese Unterschiede namhaft zu machen. Aus Tabelle 1 erkennt man, daß Zersetzungsreaktionen von tritox-Komplexen nicht auf das Beispiel Neodym beschränkt sind^[25, 81, 83, 85].

Tabelle 1. tritox-Komplexe und ihre thermischen Abbauprodukte ($R = C\text{t}Bu_3$, $R' = CH\text{t}Bu_2$).

Metallalkoxid	Bedingungen	Produkt	Lit.
$\{[Li(OR)]_2\}$ [a]	$t_{1/2}$ (85 °C) = 80 min	$\{[Li(OR')]_4\}$	[25]
$\{[Ca(OR)_2]_2\}$ [a]	185 °C/ 10^{-3} Torr	$\{[Ca(OR')_2]_3\}$	[81]
$[Pb(OR)_2] \cdot ROH$	> 0 °C	Pb	[85]
$[Li(thf)_2][CrCl(OC\text{t}Bu_3)_2]$	<i>n</i> -Hexan/60 °C	$\{[Cr(OR')(OR)]_2\}$	[24 a]
$[Ce(OR)_3]$	150 °C	$\{[Ce(OR')_3]_2\}$	[25]
$[Nd(OR)_3]$	150 °C	$\{[Nd(OR')_3]_2\}$	[47]

[a] Aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperaturen von ca. 120 °C sind ähnliche Abbauprozesse auch für die nur in einer Fußnote erwähnten Na- und Mg-Derivate anzunehmen [83].

Power et al. fanden Isobuten als wesentliches Spaltprodukt der Zersetzung von $[Li(thf)_2][CrCl(OC\text{t}Bu_3)_2]$ ^[24a], Sen et al. fanden für die Li- und Ce-Komplexe das Gleiche^[25]. Zusätzlich wies man eine kleine Menge Di-*tert*-butylketon nach. Die Autoren gehen davon aus, daß die Ketonabspaltung infolge von γ -H-Wanderung wegen des relativ hohen kinetischen Isotopeneffekts $k_H/k_D = 1.5$ (Ce), 1.8 (Li) bestenfalls eine untergeordnete Rolle spielt. Auch die mögliche β -Alkyl-Wanderung wird für unwahrscheinlich gehalten, denn nach Zugabe von [12]Krone-4 zu $\{[Li(OC\text{t}Bu_3)]_2\}$ steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit um etwa das Hundertfache. Aufgrund der Vergrößerung des $Li \cdots$ Ligand-Abstands, bedingt durch die Komplexbildung mit Kronenether, sollte sich die Zersetzungsgeschwindigkeit infolge β -Alkyl-Wanderung aber erniedrigen. Die Autoren favorisieren deshalb eine homolytische Spaltung der OC–CMe₃-Bindung mit nachfolgender H-Abstraktion zu Isobuten und einem *ditox*-Fragment (Schema 2).



Schema 2. Abbaumechanismus von tritox-Metallkomplexen nach Sen et al. [25].

Dieser Abbaueweg ist experimentell insoweit belegt, als *tert*-Butyl-Radikale mit Benzophenon abgefangen wurden. Ob beim lichtempfindlichen Solvensaddukt $[Pb(OC\text{t}Bu_3)_2] \cdot HOC\text{t}Bu_3$ der Zerfallsweg wie bei anderen tritox-Derivaten verläuft, ist ungeklärt^[83]. Bei Bestrahlung von $[Pb\{N(SiMe_3)_2\}_2]$, $[Pb\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ und $[Pb(S-2,4,6-*t*Bu_3C_6H_2)_2]$ wurde jedenfalls nicht, wie bei den analogen Ge- und Sn-Verbindungen, die

[*] Wir verwenden den von Lappert et al. in die Komplexchemie eingeführten Begriff *homoleptisch* für Metallalkoxide, wenn nur eine Sorte eines Metalls und eines Alkoxoliganden vorliegt (P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* 1974, 7, 209–217).

[**] Wenn nicht anders angegeben stehen in den Klammern immer Sublimationstemperatur und Druck.

Bildung von Plumbylradikalen festgestellt. Im Fall des Bleithiolats wurde aber das Radikal 'S-2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂ nachgewiesen, dessen Auftreten auf eine Pb-Ligand- statt auf eine C-C-Bindungsspaltung hinweist^[86]. Bei tritox-Komplexen anderer, elektropositiver Metalle dominiert klar der C-C-Bindungsbruch^[25].

Die Instabilität der tritox-Komplexe wird von einigen Autoren mit einer relativ schwachen OC–CMe₃-Bindung als Folge intramolekularer Repulsion der *t*Bu-Gruppen erklärt; tatsächlich sind diese C-C-Bindungen ungewöhnlich lang (> 160 pm). Der Effekt kann am Beispiel [{Cr(ditox)(tritox)}₂] **7** studiert werden (Abb. 5), der einzigen strukturell charakterisierten Verbindung, in der diese beiden Liganden nebeneinander vorliegen^[24b].

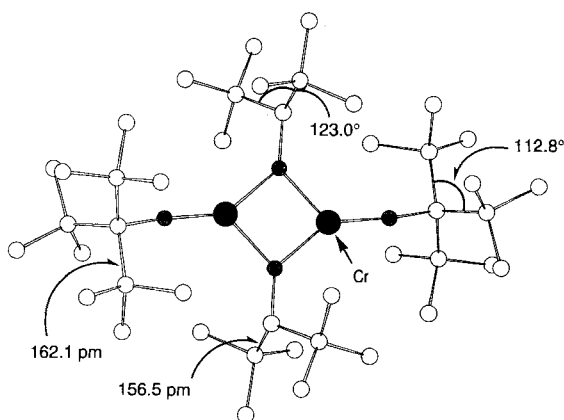


Abb. 5. Lange (und deshalb schwache?) C–CMe₃-Bindungen in sterisch überladenen Metallkomplexen am Beispiel des Cr^{III}-Komplexes **7** mit verbrückenden ditox- und terminalen tritox-Liganden. Die Angaben sind Durchschnittswerte [24a].

In unserer Gruppe nutzte Anwender diese Erkenntnis, indem er die sterische Spannung durch Austausch von nur einer *t*Bu- gegen eine *i*Pr-Gruppe minderte. Tatsächlich ist der Yttrium-Komplex [Y(OC*t*Bu*i*Pr)₃] **8b** (Abb. 6) des Liganden „proditox“ thermisch so stabil, daß er bei 160 °C/10^{–3} Torr *unzerlegt* sublimiert werden kann^[47]. Der tritox-Komplex **8a** (Abb. 6) ist instabil. Power et al. beobachteten bei der Darstellung von [{Co(OCCy₃)₂]₂] (Cy = Cyclohexyl) die Bildung von Methanol, was für einen durchgreifenden Abbau dieses speziellen Alkoxoliganden spricht^[89].

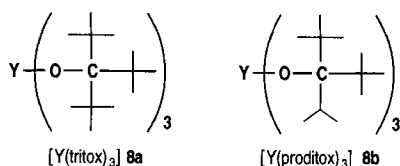


Abb. 6. Ein tritox- und ein proditox-Komplex zum Vergleich.

Fazit: a) Selbst die sterisch anspruchsvollsten herkömmlichen Alkoxoliganden können Komplexe von Metall-Ionen wie Ca²⁺ nicht monomer stabilisieren, geschweige denn das viel größere Ba²⁺ (Ionenradius 135 pm); b) Alkoxoliganden bilden in aller Regel schwerflüchtige Komplexe mit stark oxophilen Metallen;

c) silox-Komplexe sind nichtflüchtig, tritox-Komplexe zersetzen sich meist zu zweikernigen Abbauprodukten mit ditox-Liganden. Auf sterischen Anspruch allein kann also kein tragfähiges Konzept für flüchtige Alkoxide elektropositiver ein- bis dreiwertiger Metalle gründen.

5. Fluorierte Liganden

Einen Sonderfall bilden (per- oder hoch-)fluorierte Liganden. Der Ersatz von H-, CH₃- oder CR₃-Gruppen durch Fluoratome bewirkt durch die resultierende negative „Ladungshülle“ um die Moleküloberfläche intermolekulare Abstoßung, mithin erhöhte Flüchtigkeit. Dieser Effekt ist unter anderem aus der Chemie der β-Diketonato-Metallkomplexe wohlbekannt^[7, 90, 94]. Der Vergleich der Siedepunkte von HOC(CF₃)₃ (45 °C/760 Torr, Molekülmasse 236) und HOC(CMe₃)₃ (85 °C/1.5 Torr, Molekülmasse 200) spricht für sich. Der van-der-Waals-Radius von Fluor ist allerdings nur ca. 10% größer als der von Wasserstoff (135 vs 120 pm)^[67], weshalb die CF₃-Gruppe sterisch bedeutend weniger anspruchsvoll ist als die *t*Bu-Gruppe. So ist [La₃{OCMe(CF₃)₂}]₉^[91] ebenso wie [La₃(OCMe₃)₉] · 2HOCMe₃^[92] zwar trimer, aber die weitaus flüchtigere Verbindung: 130 °C/10^{–2} Torr vs. 240 °C/10^{–3} Torr. Ähnlich sind unter anderem Na- und Cu-Alkoxide mit fluorierten Liganden flüchtiger als die nichtfluorierten Analoga^[64, 93]. [Ti₄{OCH(CF₃)₂}]₄ ist sogar das einzige bisher bekannte verdampfbare Alkoxid des einwertigen Metalls (85 °C/10^{–2} Torr)^[64]. Die Beispiele [Ba{OC(CF₃)₃}]₂ (280 °C/<10^{–5} Torr) und [Ba{OCMe₃}]₂ (270 °C/<10^{–5} Torr) sowie [Bi{OCH(CH₃)₂}]₃ (90 °C/<10^{–4} Torr)^[101] und [Bi{OCH(CF₃)₂}]₃ (110 °C/<10^{–2} Torr)^[87] machen aber deutlich, daß die erwarteten Flüchtigkeitssteigerungen nicht immer eintreffen^[95].

Alkoxide mit fluorierten Liganden zeigen oft kurze M···F-Kontakte. Diese Wechselwirkungen sind für den bisweilen unerwünschten Fluorgehalt von Materialsichten verantwortlich, die aus fluorierten Alkoxiden mit CVD-Methoden hergestellt wurden. Aus [Na₄{OCH(CF₃)₂}]₄ ließen sich bei 285 °C reine Natriumfluorid-Schichten auf SiO₂ abscheiden^[64].

Fazit: Fluoralkoxometallkomplexe zeichnen sich in der Regel durch hohe Flüchtigkeit aus, jedoch ist der Fluoreinbau in thermisch und plasmachemisch hergestellte Abbauprodukte ein kaum vermeidbarer Nachteil. Das Konzept wird deshalb in der Materialforschung nicht mehr mit Nachdruck verfolgt.

6. Donorfunktionalisierte Alkoxoliganden

Für Sol-Gel-Prozesse ist die Verwendung von Polyetheralkoholen als Lösungsmittel und als Alkoxoliganden zu gängiger Technik geworden. Man geht davon aus, daß solche Liganden aufgrund des Chelateffekts weniger leicht durch Hydrolyse vom Metallzentrum losgelöst werden als einzähnige Alkoxoliganden. Die damit einhergehende verbesserte Löslichkeit des wachsenden Oxoclusters zögert seinen Gelpunkt^[*] hinaus. Bei Verwen-

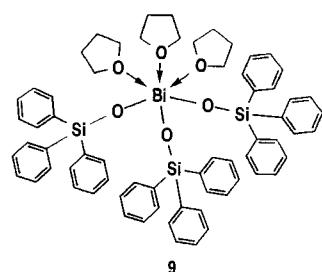
[*] Der Gelpunkt, ein Begriff aus der Makromolekularen Chemie, ist definiert als der Beginn der Unlöslichkeit bei der molekularen Vernetzung (z.B. Polymerisation, Polykondensation).

dung als Solvens treten wahrscheinlich Alkoholysereaktionen mit dem gleichen Resultat auf.

Aus diesen Erfahrungen heraus werden Alkoxide mit Donorgruppen – vorzugsweise Ether- und Aminofunktionen – für materialtechnische Anwendungen in Betracht gezogen, soweit man den molekülchemischen Ansatz verfolgt. Die ersten flüchtigen Metallalkoxide dieses Typs beschrieben Horowitz et al. im Jahre 1989. $[\text{Cu}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2)_2]$ ist eine bei 100 °C im Hochvakuum flüchtige blaugrüne Verbindung. Diese und das ebenfalls dargestellte $[\text{Cu}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONBu})_2]$ sind in Toluol gut löslich^[97].

Besonders in den Arbeitskreisen von Buhro (St. Louis/USA), Caulton (Bloomington/USA) und Hubert-Pfalzgraf (Nizza/Frankreich) wurden Komplexe der keramikrelevanten Metalle Ca, Ba, Pb, Bi, Cu, Zn, Cd, Y und Ce mit donorfunktionalisierten Alkoxoliganden hergestellt. Am häufigsten verwendet wurde 2-Methoxyethanol, der einfachste Ligand dieser Art. Nachdem die Molekülstrukturen der Ca-^[98], Ba-^[99], Pb-^[100], Bi-^[101], Cd-^[102] und Y-Derivate^[103, 112] bestimmt waren, fanden sich die Erwartungen weitestgehend enttäuscht: a) Homoleptische Metallkomplexe dieser Liganden sind nicht flüchtig, was in den meisten Fällen expressis verbis konstatiert wird. Nur für den Barium-Solvenskomplex $[\text{Ba}_6\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_{10}] \cdot 4\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ist eine (eher unwahrscheinliche^[68]) niedrige Sublimationstemperatur von 160 °C/10⁻¹ Torr angegeben^[99]. b) Die Strukturen im Festkörper sind durch unendliche Ketten (Pb, Bi, Cu), oligomere Ringe (Y) und Motive aus nicht-molekularen Strukturen (z.B. Cdl₂-Typ bei Ca, Cd) gekennzeichnet. Wegen der oft guten Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien sind diese speziellen Alkoxide als Anwendungsvarianten bei Sol-Gel-Verfahren interessant, insbesondere bei Ca, Ba, Bi und Y.

Zur Löslichkeit ist anzumerken, daß Derivate mit freien, d. h. nicht metallkoordinierten Etherfunktionen in aprotischen organischen Solventien unlöslich sein können (Pb- und Cu-Derivate). Die Strukturen der ebenfalls unlöslichen Be- und Zn-Derivate sind unbekannt. Im löslichen Bi-Derivat wurden dagegen Bi...O-Wechselwirkungen bei Abständen von 290–310 pm gefunden, die den Bi...THF-Bindungslängen von 295 pm in $[\text{Bi}(\text{OSiPh}_3)_3] \cdot 3\text{THF}$ 9 ähneln^[104].



Buhro et al. brachten die im Jahre 1990 noch herrschenden Vorstellungen über Alkoxoliganden auf den Punkt^[98]: „However, group 2 alkoxides with conventional, monodentate alkoxide ligands are generally nonvolatile and poorly soluble in nondonor solvents, probably as a result

of nonmolecular structures. Bidentate alkoxide ligands may reduce molecularities sufficiently to allow soluble derivatives to be obtained. A simple extension of this reasoning above suggests that appropriate tridentate alkoxide ligands may produce molecularities as low as $n = 2$, perhaps inducing volatility as well.“

Wie Rees et al. wenig später anhand der Komplexe $[\text{Ba}\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Me}\}_2]$ ($n = 2, 3$) zeigen konnten, wurden die Erwartungen – erhöhte Flüchtigkeit – auch hier nicht er-

füllt^[105]: Die Ergebnisse von kryoskopischen Molekülmassebestimmungen in Lösung sprachen zwar für das Vorliegen von Monomeren, dennoch war keine Flüchtigkeit feststellbar. Auch die Kupfer- und Zinkderivate $[\text{M}\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Me}\}_2]$ sind nicht flüchtig ($\text{M} = \text{Cu}^{[106]}$, $\text{Zn}^{[107]}$). Primäre Polyetheralkoxoliganden bilden durchwegs nichtflüchtige Metallkomplexe; einige Metallalkoxide mit den stärker basischen Aminoalkoxoliganden sind hingegen flüchtig (Tabelle 2). Die Elektronegativitäten nach Pauling^[67] liegen für Metalle, von denen flüchtige,

Tabelle 2. Metallalkoxide, deren Liganden durch Aminogruppen funktionalisiert sind.

Ligand/Metall	Struktur (Aggregationsgrad)	Sbl. [°C]/Ausb. [%] [a] (Löslichkeit)	Lit.
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$			
Be^{2+}	(8–11)	(wenig in Benzol)	[139]
Bi^{3+}	(1.5)	85/38	[101]
Cu^{2+}	(1)	80/85	[161]
Zn^{2+}	oligomer	170/53	[107]
Cd^{2+}	–	(wenig in <i>n</i> -Hexan)	[102]
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$			
Cu^{2+}	–	100/75	[97]
$\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2$			
Pb^{2+}	(1.3)	106/80	[100]
Bi^{3+}	(1.1)	90/54	[104]
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\mu_2\text{-OR})_2$	60/85	[161]
Zn^{2+}	(3)	170/80	[107]
Cd^{2+}	–	(wenig in <i>n</i> -Hexan)	[102]
$\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{NCH}_3$			
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-OR})$	110–112/85	[161]
Zn^{2+}	(2.4) $\text{Zn}(\mu_3\text{-OR})_2 \cdot 2\text{H}_2$	170/55	[107]

[a] Angegeben ist die für praktische Zwecke, z.B. CVD-Anwendungen, aussagekräftige Sublimationsausbeute bei 10⁻⁴ Torr und der angegebenen Temperatur.

aminofunktionalisierte Alkoxide bekannt sind, im oberen Bereich [1.65 (Zn), 1.87 (Pb), 2.00 (Cu), 2.02 (Bi)]. In erster Näherung steigt in derselben Reihenfolge auch die Flüchtigkeit. Flüchtige Alkoxide elektropositiver Metalle wie Barium sind mit solchen Liganden weder bekannt noch würde man sie erwarten.

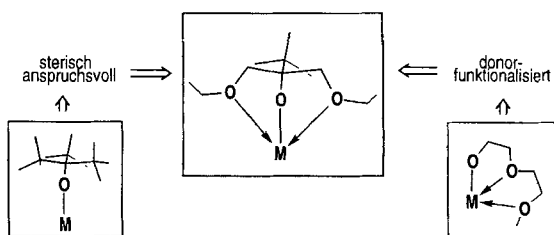
Außer beim Cu-Komplex sind im Falle primärer Alkoholat-Liganden die Sublimationsausbeuten kleiner als 60 %. Mit dem sekundären Alkoholat-Liganden $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NMe}_2$ entstehen oft flüchtigere, jedenfalls aber thermisch stabilere Metallkomplexe.

Für die Komplexe $[\text{M}(\text{OCtBu}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Nd}$) mit phosphinosubstituierten Alkoxoliganden wurden keine Flüchtigkeiten angegeben^[108]. Der Ligand $\text{HOCMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ wurde auch in der Pd^{II}-Chemie eingesetzt; während sich $[\text{Pd}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ bei 0 °C langsam unter Palladiumabscheidung zersetzt, ist $[\text{Pd}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ unter diesen Bedingungen stabil^[109]. Die Konstitutionsdetails des Chelatliganden scheinen also die Komplexeigenschaften wesentlich zu beeinflussen.

Fazit: Über Etherfunktionen verfügende Alkoxoliganden ergeben nichtflüchtige Alkoxide, während Aminogruppen im Alkoxoligand zumindest bei den weniger elektropositiven Metallen sublimierbare Komplexe ergeben. Jedoch läßt bei den O,N-Komplexen die thermische Stabilität zu wünschen übrig, was sich an den schlechten Sublimationsausbeuten zeigt.

6.1. Kombination von sterischem Anspruch und Donorfunktionalisierung

Die M-O-Bindungen in Metallalkoxiden haben wegen der meist großen Elektronegativitätsunterschiede zwischen Metall und Sauerstoff überwiegend ionischen Charakter. Hieraus resultieren vielfach salzartige Feststoffstrukturen. Um Flüchtigkeit zu erreichen, müssen die polaren Wechselwirkungen minimiert werden: Entweder man erhöht mittels großer organischer Gruppen den Abstand zwischen polaren M-O-Einheiten („Konzept der sterischen Abschirmung“), oder man reduziert die polarisierende Kraft des Metall-Ions durch Ladungsübertragung aus Donorliganden („Konzept der Donorfunktionalisierung“). Da keines der beiden Prinzipien zu optimaler Flüchtigkeit und thermischer Stabilität führt, wurde in unserer Forschungsgruppe seit den Arbeiten von Anwender^[110] ein Ansatz verfolgt, der die Kombination von sterischem Anspruch und Donorfunktionalität in ein- und demselben Liganden vorsieht (Schema 3). Der auf diese Weise dargestellte Cr^{III}-Komplex



Schema 3. Konzept der Kombination von räumlich und elektronisch abschirmenden Alkoxoliganden.

10 (Abb. 7) geht als bisher flüchtigste Verbindung dieses Metall-Ions bei 65 °C/1.5 Torr unzersetzt in die Gasphase über^[10b, 111]. Wie delikat es dennoch auf die exakte Ligandenkonstitution

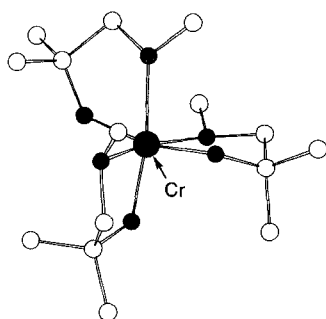
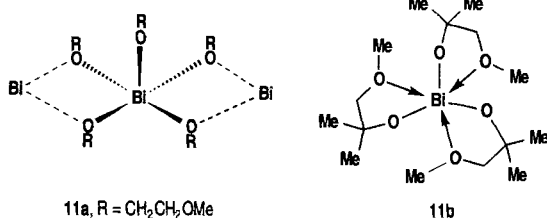


Abb. 7. Molekülstruktur des Cr^{III}-Komplexes $[\text{Cr}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$ **10** im Kristall [10b, 111].

ankommt, zeigt das Beispiel Bismut: Der nichtflüchtige Chelatkomplex **11a** hat im Festkörper eine polymere Struktur^[169], während sein β -Dimethylderivat **11b** monomer ist (60 °C/10⁻³ Torr)^[68].

Donorfunktionalisierte Alkoxyliganden kommen zur perfekten Umhüllung von großen Metall-Ionen mit einem relativ kleinen sterischen Aufwand aus, da sie über mindestens zwei

Koordinationsstellen verfügen: *Alkoholatfunktion* zum La-



dungsausgleich, *Donorfunktion* zur sterischen und elektronischen Absättigung. Die Synthese der entsprechenden Metallkomplexe gelingt leichter, und die nachteiligen Folgen sterischer Überfrachtung entfallen. Zusätzlich trägt der Chelateffekt zur Stabilität bei; die Komplexe sind sogar gegen Feuchtigkeit weniger empfindlich. Die auch in neuerer Zeit vorwiegend verwendeten kommerziellen Alkohole erfüllen diese Anforderungen nicht. Man kann deshalb noch nicht auf käufliche Liganden zurückgreifen, jedoch sind mittlerweile gut ausgearbeitete Synthesen verfügbar^[68, 110]. Die Konstitution der Liganden kann auf die koordinationschemischen Eigenschaften der betreffenden Metalle – Elektronegativität, Ladung, Ionenradius – abgestimmt werden.

6.2. Heteronucleare Alkoxide

Realistisch erscheint die Erweiterung dieses Ansatzes auf mehrkernige Metallalkoxide, die unterschiedliche Metalle aufweisen („heteronucleare Alkoxide“). Hier üben Alkoxid-Liganden zusätzlich zur Donor- noch eine Klammerfunktion zwischen Metallatomen aus. Auf Antrieb konnte das flüchtige Mg/Co-Alkoxid **12** erhalten werden, dessen Struktur in Abbildung 8 gezeigt ist. Nach demselben Konzept gelang die Darstellung heteronuclearer Alkoxide der Elementkombinationen La^{III}/Co^{II}, Li^I/Nb^V, Fe^{II}/Mg^{II}, K^I/Co^{II}, Na^I/Ce^{IV}, Li^I/Co^{II} und Fe^{II}/Zn^{II}^[113].

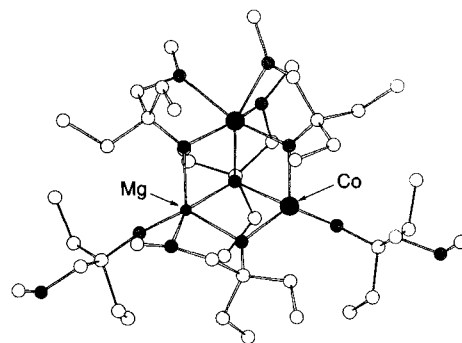


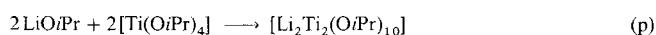
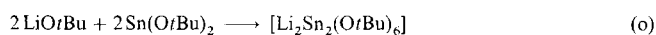
Abb. 8. Molekülstruktur von $[\text{MgCo}_2(\text{OCET}_2\text{CH}_2\text{OMe})_6]$ **12** im Kristall.

Die ersten systematischen Untersuchungen zur Synthese heteronuclearer Alkoxide wurden 1927 von Meerwein und Bersin durchgeführt^[116]. Die von ihnen als „Doppelalkoxide“ bezeichneten Verbindungen gehen auf die Arbeiten von Copaux und Cambi zurück, die um die Jahrhundertwende die ersten komplexen Boralkoholate synthetisiert hatten^[117]. Heute ist die technische Bedeutung der heteronuclearen Alkoxide unstrittig. Unter anderem werden sie zur Synthese von ferroelektrischen (KTaO_3) und dielektrischen Materialien (SrTiO_3) sowie „Hightech-Keramiken“ ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) eingesetzt.

Allerdings sind flüchtige molekulare Vorstufen selten. Zu den Beispielen gehören die von Mehrotra et al. beschriebenen heteronuclearen Übergangsmetallkomplexe $[\text{M}\{\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_4\}_2]$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ^[118]), $[\text{Zn}\{\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_4\}_2]$, $[\text{Zn}\{\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_4^-(\text{OR})_3\}_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}, i\text{Bu}, s\text{Bu}, \text{Amyl}$ ^[119]) und $[\text{M}(\text{O}i\text{Pr})_{5-x}\{\text{M}'(\text{O}i\text{Pr})_4\}_x]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}$; $x = 1$,

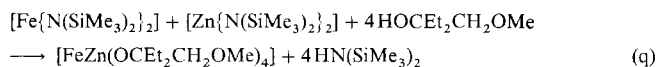
$2^{[121]}$, Erdalkalimetallkomplexe $[\text{Be}\{\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_4\}_2]^{[118]}$, $[\text{M}\{\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_4\}_2]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$), $[\text{M}\{\text{Al}(\text{O}n\text{Bu})_4\}_2]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$), $[\text{Mg}\{\text{Al}(\text{OEt})_4\}_2]^{[120]}$ und Lanthanoidkomplexe $[\text{Ln}\{\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_4\}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$)^[122, 123].

Die Stoffklasse zeichnet sich naturgemäß durch besondere Vielfalt an Verbindungen und Strukturen aus. An dieser Stelle sei lediglich auf den Aspekt der Donorfunktionalisierung eingegangen. Unter den Synthesemethoden für heterodinucleare Komplexe ist die at-Reaktion nach Gleichung (o) und (p) am wichtigsten. Einfluß auf die Bildung des Heterometallalkoxids haben die Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Metalle und der sterische Anspruch des Alkoxoliganden.



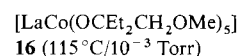
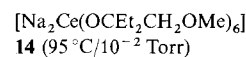
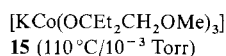
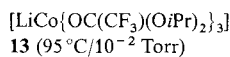
Syntheseziel ist in der Regel ein „monomeres“ heterodinucleares Alkoxid. Dieser Anspruch ist nicht leicht zu realisieren, da Elektronegativitätsdifferenz und stöchiometrischer Einsatz der Einzelkomponenten selten ausreichen, um dessen Bildung zu gewährleisten. So ergeben 1:1-Gemische von $[\text{Ba}(\text{OR})_2]$ und $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$ ($\text{R} = \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Bu}$) nicht das erwartete $[\text{BaTi}(\text{OR})_6]$, sondern $[\text{BaTi}_4(\text{OR})_{18}]$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$). In Lösung konnten zusätzlich die Solvensaddukte $[\text{BaTi}_2(\text{OEt})_{10}] \cdot 5\text{EtOH}$ und $[\text{Ba}_4\text{Ti}_2\text{O}(\text{OEt})_{14}] \cdot 8\text{EtOH}$ nachgewiesen werden^[124]. Keine dieser Verbindungen ist flüchtig, vielmehr setzen sie unter thermischer Belastung das flüchtige $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]$ frei. Ähnlichen Problemen begegnet man bei der Synthese von $[\text{Sr}_2\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_8] \cdot 5\text{HO}i\text{Pr}$ und $[\text{NaW}_2\text{H}(\text{OR})_8]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{CH}_2i\text{Bu}$)^[125].

Donorfunktionalisierte Alkoxoliganden hatten bei den flüchtigen Heterozweikernkomplexen bisher keine Bedeutung; sie dienten bestenfalls zur Löslichkeitserhöhung. Die Übertragung unseres Ligandenkonzepts auf solche Komplexe sollte die Flüchtigkeit und thermische Stabilität gewährleisten. Als Synthesemethoden kam die Alkoholyse äquimolarer Mengen von Metallamiden unter anschließender at-Komplexbildung nach Gleichung (q) in Betracht^[113].



Da Metallamide für praktisch alle Metalle bekannt sind, verspricht diese Methode einen breiten Zugang zu heteronuclearen Komplexen. Als erste Modellsysteme wurden die Elementkombinationen $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}$ und $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{II}}$ untersucht, um den Einfluß der Elektronegativitäten auf Bildung und thermische Stabilität von heterodinuclearen Alkoxiden auszuloten. Nach der Umsetzung von $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2] \cdot x\text{THF}$ mit $\text{HOCe}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{\text{II}}, x = 2; \text{Co}^{\text{II}}, x = 0$) konnten massenspektrometrisch nur die heteronuclearen Spezies identifiziert werden. Dagegen traten bei der Behandlung der Eisen- und Zinkamide $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2] \cdot x\text{THF}$ mit $\text{HOCe}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}, x = 1; \text{Zn}^{\text{II}}, x = 0$) neben der heteronuclearen Spezies auch Signale für die homodinuclearen Alkoxide auf. Da der Elektronegativitätsunterschied bei der Elementkombination Fe/Zn ($\Delta\chi = 0.18$) wesentlich kleiner ist als bei Mg/Co ($\Delta\chi = 0.57$), liegt die Vermutung nahe, daß große Elektronegativitätsdiffe-

renzen die Bildung des heteronuclearen Alkoxids begünstigen. Aus dieser Überlegung heraus konnten wir die Verbindungen **13–16** darstellen^[113].



Der K/Co-Komplex **15** ist dimer (Abb. 9) und zeigt große strukturelle Ähnlichkeit mit dem K/Zn-Derivat $[\{\text{KZn}(\text{OCMe}_3)_3\}_2]^{[127]}$. Versuche zur Darstellung von flüchtigen, heterodinuclearen Indium/Zinn- und Strontium/Calcium-Alkoxiden scheiterten, was wir auf die relativ geringen Unterschiede der Elektronegativitäten zurückführen ($\Delta\chi = 0.1$ bzw. < 0.1)^[67].

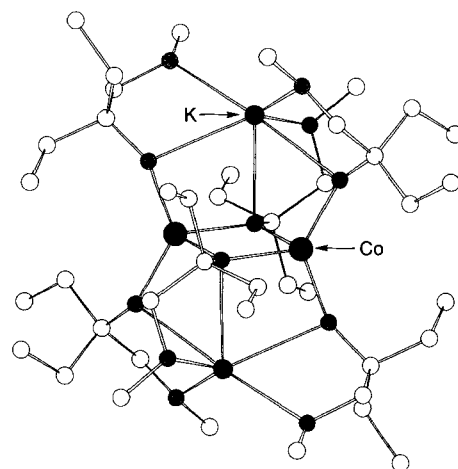


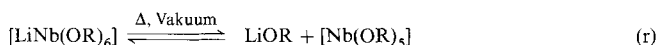
Abb. 9. Molekülstruktur von $[\text{K}_2\text{Co}_2(\text{OCe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_6]$ **15** im Kristall. Alle Alkoxoliganden wirken verbrückend.

Die Synthesemethode verlangt aber nicht zwangsläufig den Einsatz von „basischen“ und „sauren“ Alkoxiden: Bei der Reaktion von $[\text{Nb}(\text{OME})_5]$ mit $[\text{Ta}(\text{OME})_5]$ konnte das heteronucleare Alkoxid $[\text{NbTa}(\text{OME})_{10}]$ ($\Delta\chi (\text{Nb}/\text{Ta}) = 0.1$) nachgewiesen werden^[128]. Dennoch hat sich die „Elektronegativitätsregel“ als brauchbare Arbeitshypothese erwiesen.

6.3. Lithium/Niob-Alkoxide

Lithiumniobat (LiNbO_3) ist aufgrund seiner piezo- und pyroelektrischen sowie nichtlinear-optischen (NLO) Eigenschaften ein materialwissenschaftlich interessantes Heterometalloxid. Molekular definierte Vorstufen für den MOCVD- und den Sol-Gel-Prozeß waren deshalb schon immer ein bevorzugtes Syntheseziel. Den ersten Zugang zu Lithium/Niob-Alkoxiden fanden Mehrotra et al. 1968 in der at-Reaktion von Niobalkoxiden $[\text{Nb}(\text{OR})_5]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$) mit Lithiumalkoxiden LiOR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}$)^[115]. Bei der Produktaufarbeitung stellte sich aber heraus, daß diese Lithium/Niob-Alkoxide unter den Bedingungen der Vakuumsublimation gemäß Gleichung (r) in Umkehrung ihrer Bildungsweise zerfallen, was Bradley et al. für

[LiNb(O*t*Bu)₆] **17a** bestätigten^[11]. Diese „Entmischung“ ist strukturell bedingt: Nachgewiesen werden konnte dies bei [LiNb(OEt)₆] **17b**, das eine Kettenstruktur hat, in der Lithium vierfach und Niob sechsfach koordiniert ist^[129].



Die dimere Vorstufe [Li₂Nb₂O₂(OEt)₈] · 2HOEt **18**, ursprünglich als tetramerer Hydroxocluster [Li₂Nb₂(OH)₂(OEt)₁₀] formuliert^[142], ist ein strukturell charakterisiertes (Abb. 10)

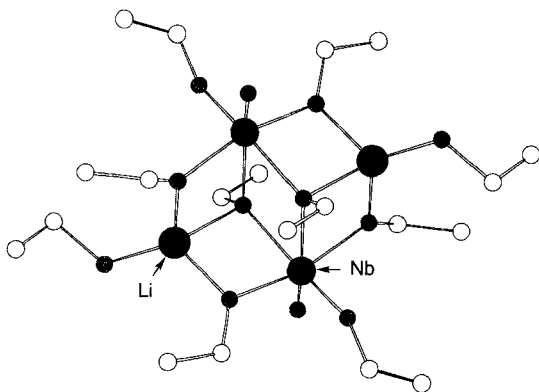
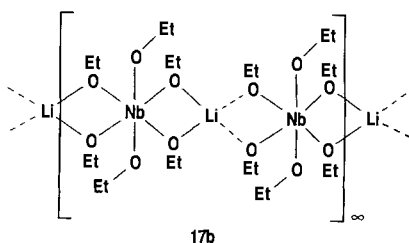
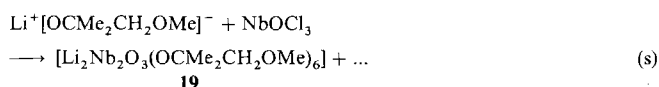


Abb. 10. Molekülstruktur des Li₂Nb₂-Ethoxids **18** im Kristall.

Zwischenprodukt auf dem Weg zu **17b**. Man ist deshalb bisher auf mehrkomponentige CVD-Vorstufen angewiesen, beispielsweise Lithium-β-diketonate/Niob(v)-ethoxid^[130]. Hieraus lassen sich aber nur amorphe LiNbO₃-Schichten erhalten, die



man erst durch Tempern bei 1000 °C zur Kristallisation bringt. [LiNb(OEt)₆] soll im „Spray-CVD-Prozess“ bei 400 °C monokristalline Schichten ergeben, wobei ein Verweis auf Gleichung (r) Zweifel begründet, daß unter diesen Experimentierbedingungen die molekulare Vorstufe intakt vorliegt^[131]. Deshalb setzt die Umsetzung nach Gleichung (s) auf das Konzept der



Donorfunktionalisierung. Das bei 90 °C/10⁻³ Torr unzersetzt flüchtige Produkt **19** (Abb. 11) ergibt bei 600 °C Lithiumniobat-Filme, die nach Temperung bei 700 °C im Sauerstoffplasma das korrekte Atomverhältnis Li:Nb:O = 1:1:3 aufweisen^[126] (Abb. 12). Das Alkoxid **19** „entmischt“ sich also beim Verdampfen nicht – wichtiges Kriterium jeder Precursor-Philo-

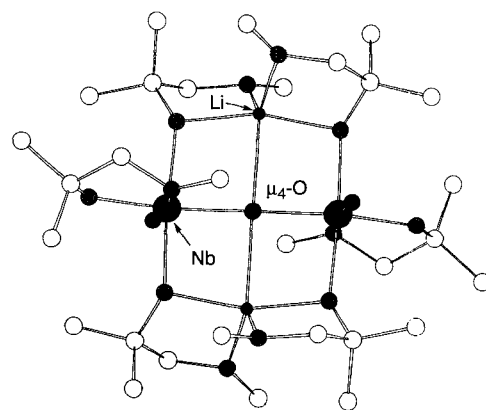


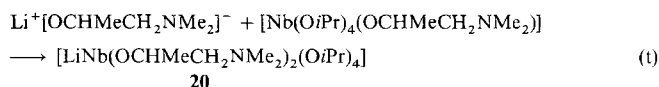
Abb. 11. Molekülstruktur der Li₂Nb₂-Alkoxo(oxo)-Clusterverbindung **19** im Kristall mit einem zentralen Oxidoliganden.



Abb. 12. Aus der molekularen Vorstufe **19** auf Stahl bei 350 °C abgeschiedenes und bei 650 °C im O₂-Plasma getempertes LiNbO₃; rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in 1000facher Vergrößerung (aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Materialien ist die Schicht abgeplatzt).

sophie, die mit dem Metallverhältnis in der molekularen Vorstufe die Zusammensetzung des CVD-Produkts vorbestimmen möchte^[114].

Als Substrate dienten Stahl, Glas, goldbedampftes Glas, Silicium und Lithiumtantalat LiTaO₃. Röntgenspektroskopischen Daten zufolge beträgt der Anteil an carbidischem Kohlenstoff < 5%^[126]. Die neuere Erfolgsstrategie zur Einführung von Donorfunktionalität zeigen exemplarisch die Umsetzungen gemäß Gleichungen (s) und (t). Das Heterometallalkoxid **20** sublimiert unzersetzt bei 110 °C/10⁻² Torr und ist nach Elektronenstoß-Ionisationsmassenspektrometrie monomer^[126].



7. Weitere Strategien

Die von M-O-Bindungen ausgehende Polarität in Metallalkoxiden ist durch (partiellen) Austausch von Alkoxid- gegen (beispielsweise) Alkylgruppen zu vermindern. So sublimiert [Be₃(O*t*Bu)₆]^[138] bei 110 °C/10⁻³ Torr, [Be₂*t*Bu₂(O*t*Bu)₂] schon bei 50 °C/10⁻² Torr^[149]. Wegen ihres heteroleptischen Charakters sind solche Verbindungen nicht Gegenstand dieses Aufsatzes, doch bedarf der Aspekt künftig stärkerer Beachtung im CVD-Kontext.

Ersetzt man in M-O(R)-M-Einheiten ein Metallzentrum durch ein anderes mit h"oherer Elektronegativität, so erniedrigt sich durch Minderung der Elektronendichte am Alkoxid-Sauerstoff die M-O-Bindungspolarität. Der pentanucleare Komplex [Sc₅O(OiPr)₁₃] **21** ist erst oberhalb von 210 °C/10⁻² Torr verdampfbar^[44], der tetranucleare Bimetallkomplex [Sc{Al(OiPr)₄}₃] **5a** (Abschnitt 3) schon bei 140 °C/0.5 Torr^[123].

8. Fl"uchtige Metallalkoxide

Da die meisten Metalle innerhalb einer Periode oder Gruppe Nachbarn haben, deren Alkoxide ähnliche Eigenschaften aufweisen, werden diese in der nachfolgenden Besprechung zusammengefa"st. Im Kontext fl"uchtiger Verbindungen ist die Beschränkung auf homoleptische Metallalkoxide vertretbar.

8.1. Alkoxide MOR einwertiger Metalle

Fl"uchtige Alkoxide der Alkali- und M"unzmetalle sowie des Thalliums sind nur in geringer Zahl bekannt, was in erster Linie am ung"unstigen Ladungs-Radius-Verhältnis liegt. Folglich ergeben sterisch anspruchsl"ose Liganden oligomere, nicht fl"uchtige Verbindungen.

8.1.1. Alkalimetallalkoxide

Hexameres [Li₆(OtBu)₆] sublimiert bei 110 °C/10⁻¹ Torr^[8]. Die tetrameren K-, Rb- und Cs-Derivate lassen sich bei 140–195 °C/10⁻² Torr verfl"uchtigen^[8, 132]. [Li₆(OCMe₂Ph)₆] ist wegen der Phenylgruppe (vgl. Abschnitt 4.1) weniger fl"uchtig (165 °C/10⁻³ Torr) als das *tert*-Butoxid-Derivat [Li₆(OtBu)₆]^[62]. Ebenfalls hexamer ist nach massenspektrometrischen Daten das O-donorfunktionalisierte [Li₆(OCMe₂CH₂OMe)₆], das bei 110 °C/10⁻³ Torr sublimiert^[113]. [Na₄{OCH(CF₃)₂}₄] sublimiert langsam bei 75 °C/10⁻² Torr^[64], [Na{OCtBu(CH₂OiPr)₂}] z"ugig bei 155 °C/10⁻³ Torr^[113]. F"ur die P-donorfunktionalisierten Komplexe [M₂{OCtBuCH₂PR₂}₂] (M = Li, Na; R = Me, Ph) wurden keine Angaben zur Fl"uchtigkeit gemacht^[113].

8.1.2. Thallium(I)- und Kupfer(I)-alkoxide

Das Heterocuban [Tl₄{OCH(CF₃)₂}₄] ist das einzige bekannte verdampfbar Alkoxid dieses Metalls (80 °C/10⁻² Torr)^[64], und vom einwertigen Kupfer kennt man lediglich [Cu₄(OtBu)₄] (100 °C/10⁻⁴ Torr)^[134]. Fluorierte Alkohole ergeben durch Partialalkoholyse fl"uchtigere Derivate, z.B. [Cu₄(OtBu)₂{OCR_{3-n}(CF₃)_n}₂] (R = H, n = 2: 90 °C/10⁻³ Torr; R = Me, n = 2: 70 °C/10⁻³ Torr; R = Me, n = 1: 95 °C/10⁻³ Torr)^[135]. Weitere fl"uchtige, homoleptische Metallalkoxide sind nicht bekannt, sieht man vom Addukt Me₃P · [Au(OSiMe₃)] ab, das ohne nähere Angaben als teilweise sublimierbar beschrieben wurde^[136].

8.2. Alkoxide M(OR)₂ zweiwertiger Metalle

Die schweren Erdalkali- und die zweiwertigen Seltenerdmetalle sind aufgrund der gro"en Ionenradien (Abb. 13) und des

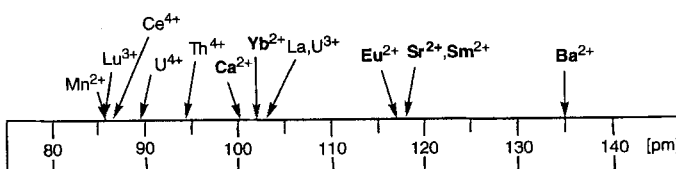


Abb. 13. Radien gro"er Metall-Ionen (KZ 6) nach Shannon; Daten aus Lit. [154].

elektropositiven Charakters gemeinsam zu besprechen. Ähnliche Eigenschaften verbinden das Magnesium (Ionenradius Mg²⁺: 72 pm) mit zweiwertigen "ubergangsmetallen der ersten Reihe (69–80 pm), und eine weitere Einheit bilden die „weichen“ zweiwertigen Hauptgruppenmetalle Ge, Sn und Pb. Eine gesonderte Betrachtung rechtfertigt unser Kenntnisstand nur f"ur Be (27 pm) und Cu^{II} (57 pm). Homoleptische Alkoxide von Pd^{II}, Pt^{II} und Hg^{II} sind bekannt, aber nicht fl"uchtig^[118, 137, 152].

8.2.1. Berylliumalkoxide

Die Alkoxide des Berylliums, Be(OR)₂, sind selbst mit sperrigen Substituenten wie R = CMe₃, CMe₂Me, CMeMe₂, *t*Bu und C₂H₄NMe₂ dimer oder trimer^[138, 139], was bei dem sehr kleinen Ionenradius an der extrem hohen Lewis-Acidität liegt. Einzig [Be(O-2,6-*t*Bu₂-C₆H₃)₂] ist monomer^[138]. Neben [Be₃Cl₂(OtBu)₄] und [Be₂Br₂(OtBu)₂] · 2 OEt₂^[139] wurde 1993 von Power et al. [Be(O-2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₂] · OEt₂ beschrieben^[140], einer der wenigen dreifach koordinierten und strukturell charakterisierten Berylliumkomplexe. Die Umsetzung des Berylliumamids [Be{N(SiMe₃)₂}₂] mit HOCMe₂CH₂OMe und HOCMe₂CH₂OMe lieferte bei 72 °C/10⁻² Torr bzw. 78 °C/10⁻³ Torr fl"uchtige Produkte, die im ¹H-NMR-Spektrum kein fluktuierendes Verhalten erkennen lassen. Sie sind ähnlich fl"uchtig wie [{Be(OCMe₂)₂}₂], was auf eine dimere Struktur schließen lässt. Damit geh"oren die Berylliumalkoxide zu den wenigen Beispielen, bei denen die zusätzliche Donorfunktionalität keine Steigerung der Fl"uchtigkeit nach sich zieht. Da die f"ur Beryllium typische Koordinationszahl 4 h"ochst selten "uberschritten wird, ist die Struktur des Molek"ils mit der von [Sn(OCMe₂-CH₂OMe)₂] vergleichbar (Abschnitt 8.2.3).

8.2.2. Calcium-, Strontium-, Barium- und Ytterbium(II)-alkoxide

Unmittelbar nach der Entdeckung der oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter nahm die Erforschung der Alkoxide der schweren Erdalkalimetalle einen starken Aufschwung; jedoch schien der notorische Mangel an Fl"uchtigkeit nicht behebbar. Verwendet wurden folgende Liganden: OMe, OEt^[141], OiPr^[8], OtBu^[144], OPh^[144b], OCPH₃, OSi_{*t*}Bu₃, OSiPh₃^[143], O(CH₂CH₂O)_{*n*}Me (n = 1, 2, 3)^[98, 99, 105], O(C₂H₄O)_{*n*}Bu^[145], OCH₂CH₂NMe₂^[146], OCH₂CHO(CH₂)₃ (= 2-Tetrahydrofurfuryl)^[95], OCH₂CH₂N(C₂H₄OH)₂^[147], O-2,6-*t*Bu₂-4-Me-C₆H₃^[148], O-2,4,6-(Me₂NCH₂)₃C₆H₂^[146], O-2,4,6-(F₃C)₃C₆H₂^[150] und OSiPh₂OSiPh₂O^[151]. Auf die Synthese neuer Alkohole verwendete man wenig M"uhe: Die als Ligandenvorstufen eingesetzten Alkohole stammen auch jetzt

noch weitgehend aus dem Chemikalienhandel und sind nicht dem betreffenden Metall „auf den Leib geschneidert“.

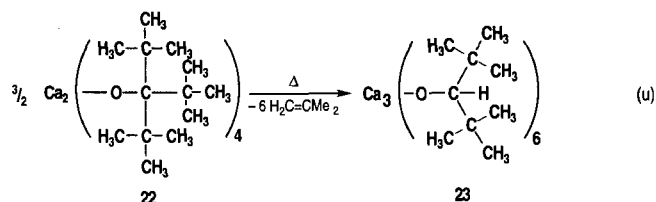
Die Schwierigkeiten, flüchtige Ca-, Sr- und Ba-Alkoxide zu erhalten, stellen sich wie folgt dar: a) Die enorme Größe dieser Metall-Ionen (100–135 ppm, Abb. 13) erschwert angesichts der relativ niedrigen Ladung den Aufbau einer perfekten Ligandenhülle (nur ein Alkoholatligand kann pro Ladungseinheit gebunden werden!). Abbauprozesse durch intermolekulare Wechselwirkungen sind oft die Folge. Die geringen Ladungs-Radien-Verhältnisse erfordern donorfunktionalisierte Liganden. b) Die Polarisierbarkeit der Metall-Ionen ist gering. Dieses Eigenschaftsprofil besitzen außer Ca, Sr und Ba in dieser extremen Ausprägung nur noch die zweiwertigen Seltenerdmetalle Sm, Eu und Yb. Deshalb hat man flüchtige Alkoxide dieser Metalle nur in Ausnahmefällen erhalten:

1) Mit Standardliganden wie *OtBu* konnten Purdy et al. Bariumalkoxide gewinnen, die unter drastischen Bedingungen (270 °C / < 10⁻⁵ Torr) flüchtig sind^[95].

2) Die homoleptischen Aryloxokomplexe [M₂(O-2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)₄] von Calcium, Strontium und Barium sublimieren bei 250 °C / 10⁻⁴ Torr unter teilweiser Zersetzung^[75]. Die monomeren THF-Addukte sind thermisch labiler: So zersetzt sich [Ca(O-2,6-*t*Bu-4-MeC₆H₂)₂] · 2 THF schon bei 90 °C, vermutlich unter Spaltung des Solvens THF^[155].

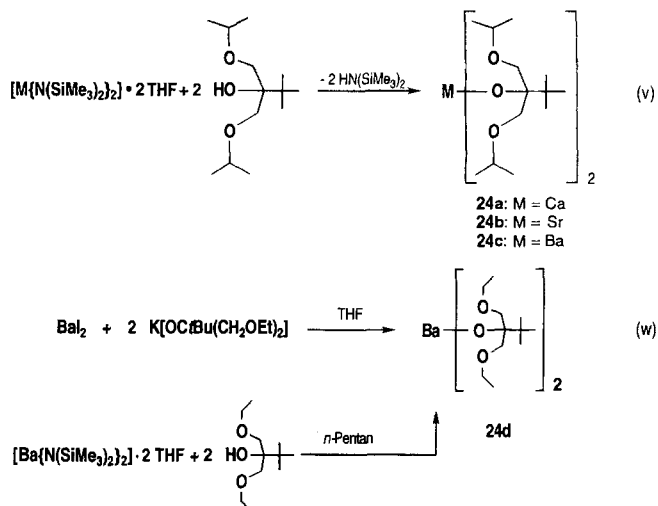
3) Der Siloxokomplex [Ba₃(OSiPh₃)₆] · THF sublimiert bei 225 °C / 10⁻² Torr unter THF-Abspaltung^[143a]. Ohne Angaben von Daten wurden die formelanalogen Ca- und Sr-Komplexe ebenfalls als sublimierbar beschrieben. Nach thermogravimetrischen Daten ist dagegen das Ammoniak-Addukt [Ca₂(OSiPh₃)₄] · 4 NH₃ nicht flüchtig und gibt beim Erwärmen nur NH₃ ab^[156].

4) Dimeres [{Ca(OC*t*Bu₃)₂}]₂ **22** zersetzt sich wie *tritox*-Derivate anderer Metalle unter glatter Isobuten-Abspaltung; dabei entsteht nach Gleichung (u) trimeres [Ca₃(OCH*t*Bu₂)₆] **23**,



welches ab 185 °C / 10⁻³ Torr in geringer Ausbeute sublimiert. Zwar wurde kürzlich das formelanaloge Yb^{II}-Derivat [{Yb(OC*t*Bu₃)₂}]₂ beschrieben, doch ist über dessen thermische Eigenschaften nichts bekannt.

Die flüchtigen Alkoxide [M₂{OC(CH₂O*i*Pr)₂*t*Bu}₄] (M = Ca, **24a**; Sr, **24b**; Ba, **24c**) konnten nach Gleichung (v) in unserem Laboratorium aus den THF-Addukten der Amide [M{N(SiMe₃)₂}]₂ erhalten und strukturell charakterisiert werden (Abb. 14). Sie sublimieren im Vakuum (10⁻² Torr) unzersetzt bei 150 °C (Ca), 170 °C (Sr) und 185 °C (Ba)^[68]. Das Bariumderivat [Ba₂{OC(CH₂OEt)₂*t*Bu}₄] **24d** [Gl. (w)] sublimiert bei 150 °C / 10⁻² Torr. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um die ersten unzersetzt flüchtigen Alkoxide dieser Erdalkalimetalle.



Dreifachverbrückung, wie sie in Abbildung 14 dargestellt ist, ist für die schweren Erdalkalimetallalkoxide keinesfalls unüblich. So konnte dieses Strukturmerkmal bislang für die Komplexe [Ca₂(OSiPh₃)₄] · 4 NH₃^[156], [Ba₂(OSi*t*Bu₃)₄] · THF^[79] und [Ba₃(OSiPh₃)₆] · THF^[143a] festgestellt werden. Außer bei den Erdalkalimetallalkoxiden konnte diese Koordination nur noch für [Y₂{(*cyclo*-C₃H₉Si)₇O₁₁}₂] · OPPh₃ beobachtet werden^[82].

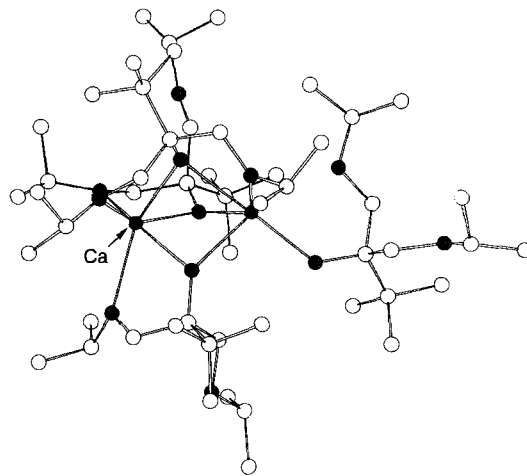


Abb. 14. Molekülstruktur des ersten unzersetzt sublimierbaren Calciumalkoxids [Ca₂{OC(CH₂O*i*Pr)₂*t*Bu}₄] **24a** im Kristall [68, 81].

Die zweiwertigen Lanthanoid-Ionen (Yb, Sm, Eu) weisen das gleiche Eigenschaftsprofil (Ionenradius, Elektronegativität) wie die Erdalkalimetall-Ionen auf. Aus diesem Grund sind bislang keine flüchtigen Alkoxidkomplexe dieser Elemente bekannt. Am Beispiel des kleinsten und „schwersten“ Lanthanoid-Ions Yb²⁺ konnten wir bei der Umsetzung von [Yb{N(SiMe₃)₂}]₂ · DME mit HOC(CH₂O*i*Pr)₂*t*Bu den ersten flüchtigen Alkoxidkomplex erhalten: [Yb{OC(CH₂O*i*Pr)₂*t*Bu}₂}]₂ (115 °C / 10⁻³ Torr). Wie aus Abbildung 13 ersichtlich, sind die Ionenradien von Yb²⁺ und Ca²⁺ ähnlich groß. Die etwas größere Flüchtigkeit des Ytterbiumalkoxids kann aus dessen geringerer Lewis-Acidität resultieren.

8.2.3. Germanium-, Zinn- und Bleialkoxide

Germanium(II), Zinn(II) und Blei(II) bilden koordinationschemisch üblicherweise eine Gruppe^[8]. Dies gilt nicht für die Alkoxide: $[M(OCtBu_3)_2]$ ($M = Ge, Sn$) und $[M_2(OrBu)_4]$ ($M = Ge, Sn$) sind *dimer*^[54], während die Komplexe $[Pb(OCtBu_3)_2] \cdot HOCtBu_3$ ^[85] und $[Pb_3(OrBu)_6]$ **25** bekannt sind^[55, 96, 100] (Abb. 15).

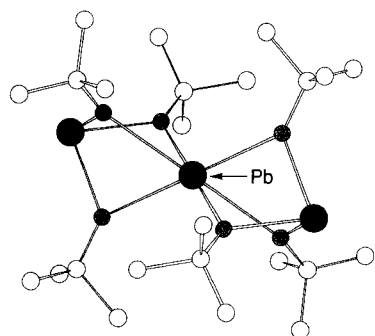


Abb. 15. Molekülstruktur des trimeren Blei(II)-alkoxids **25** der Formel $Pb(OrBu)_3$ im Kristall.

Die O-funktionalisierten Derivate $\{[M(OCMe_2CH_2OMe)_2]_2\}$ ($M = Sn, Pb$) sind quantitativ flüchtig^[113]. Das Zinnalkoxid **26a** (Abb. 16 oben) sublimiert vollständig und unzersetzt bei $70^\circ C/1.5$ Torr. Das einzige weitere flüchtige Zinnalkoxid ist $\{[Sn(OrBu)_2]_2\}$ **26b**

(Abb. 16 unten), wofür Veith et al. Sublimationsbedingungen von $60^\circ C/10^{-3}$ Torr^[160] und Lappert et al. $100^\circ C/10^{-1}$ Torr^[157]

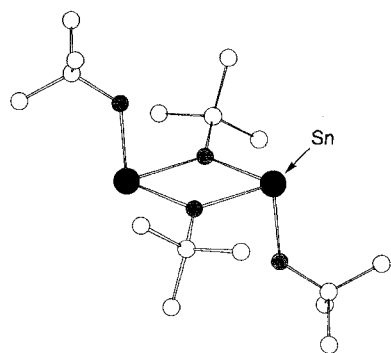
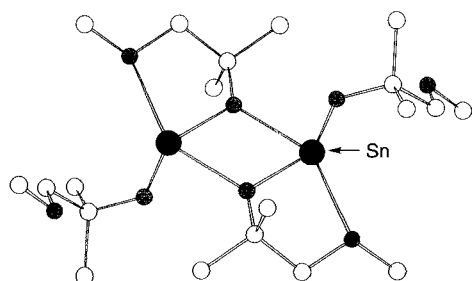


Abb. 16. Molekülstrukturen der Zinn(II)-alkoxide $[Sn_2(OCMe_2CH_2OMe)_4]$ **26a** (oben) und $[Sn_2(OrBu)_4]$ **26b** (unten).

angaben. Die beiden in sich konsistenten Werte entsprechen etwa $140^\circ C/1.5$ Torr, woran sich wieder die flüchtigkeitsfördernde Wirkung von Chelatalkoholaten zeigt. Das zu **26a** analoge Bleialkoxid sublimiert bei $80^\circ C/10^{-2}$ Torr, ist also weniger flüchtig. Obwohl für die Gasphase eine dimere Formel belegt ist, deutet die im Vergleich zu der des Sn-Derivats geringere Flüchtigkeit des Bleialkoxids auf eine höhere Nuclearität im Festkörper hin. Tatsächlich neigen Bleialkoxide stärker zur Aggrega-

tion. So ist frisch dargestelltes $Pb(OiPr)_2$ trimer, altert aber rasch und liegt dann polymer vor. Die gleiche Koordination wurde für $[Pb(OCMe_2CH_2OMe)_2]_\infty$ **27** gefunden^[100] (Abb. 17). Um deshalb die Flüchtigkeit zu erhöhen, wurde der chirale Alkohol $HOCMe_2CHMeOMe$ verwendet. Der Einsatz des Racemats sollte den Schmelzpunkt des resultierenden Metallkomplexes senken und die Flüchtigkeit erhöhen. Die sterische Interligand-Wechselwirkung sollte außerdem die Annäherung des Liganden an das Metall sowie die Koordination der Donorfunktion begünstigen.

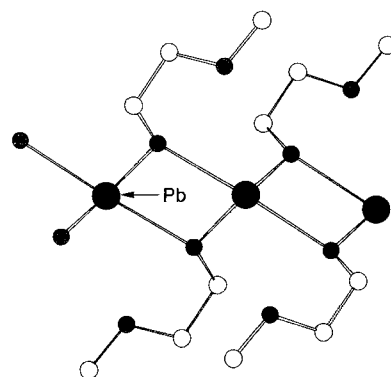


Abb. 17. Struktur des Blei(II)-alkoxids $[Pb(OCMe_2CH_2OMe)_2]_\infty$ **27** im Kristall.

Die Sublimationsbedingungen von $95-115^\circ C/10^{-2}$ Torr sprechen gegen diese Überlegungen und dafür, daß die beiden Alkoxide $Pb(OCMe_2CHMeOMe)_2$ und $Pb(OCMe_2CH_2OMe)_2$ isostrukturell sind. Versuche zur Darstellung des analogen Germanium(II)-alkoxids lieferten überraschend die Oxo-Clusterverbindung $[Ge_6O_4(OCMe_2CH_2OMe)_4]$ **28** (Abb. 18)^[68]. Man

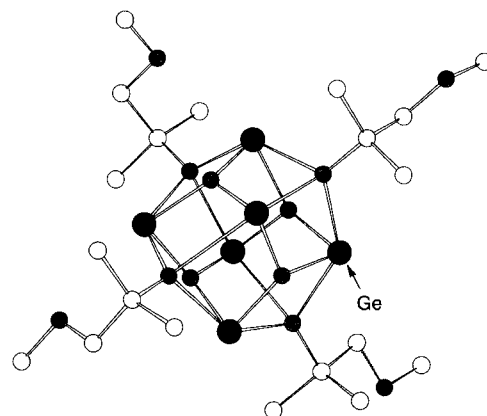


Abb. 18. Struktur des hexameren Alkoxido(oxo)germanium-Clusters $[Ge_6O_4(OCMe_2CH_2OMe)_4]$ **28** im Kristall.

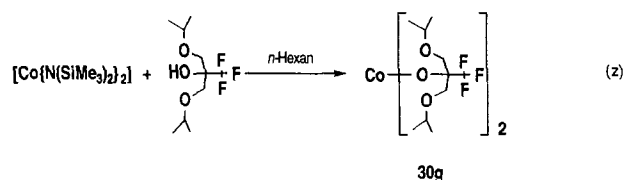
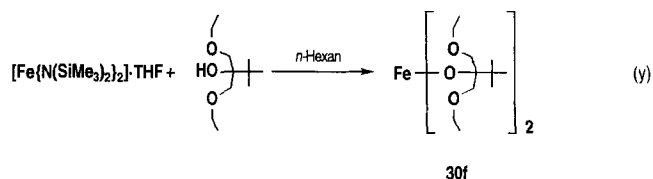
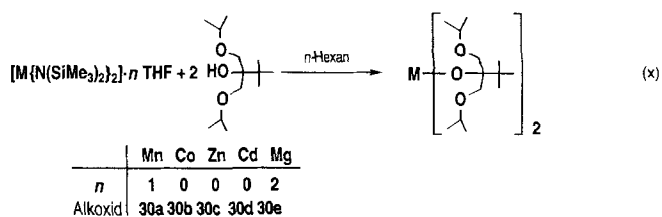
muß davon ausgehen, daß es sich hierbei um ein partielles Hydrolyseprodukt handelt; bei dem Strukturanalogen $[Sn_6O_4(OMe)_4]$ ^[158] wird dies von den Autoren ausdrücklich betont. Des weiteren konnte dieser Strukturtyp bei $[Pb_6O_4(OiPr)_4]$ ^[159] gefunden werden, wobei hier die Herkunft der Oxoliganden unbekannt ist.

8.2.4. Kupfer(II)-alkoxide

Wie bei den Erdalkalimetallen ist die Entwicklung der Kupfer(II)-alkoxide von der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter beeinflusst. Bis 1989 war das einzige bekannte flüchtige Kupferalkoxid das schon erwähnte $[\text{Cu}_4(\text{OtBu})_4]$ ^[134]. Horowitz et al. und später Buhro et al. konnten dann durch den Einsatz aminofunktionalisierter Liganden monomere, flüchtige Kupfer(II)-alkoxide erhalten^[97, 161]. Die Verwendung O-funktionalisierter Liganden schied aus, da Ether-Sauerstoffatome nicht an das Metall koordinieren^[162]. Deshalb war $[\text{Cu}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]$ wie die einfachen homoleptischen Alkoxide des Typs $[\text{Cu}(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$) unlöslich^[163]; vermutlich hat die Verbindung eine polymere Kettenstruktur, wie sie für $[\text{Pb}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_2]_\infty$ **27** belegt ist (Abb. 17). Das durch Alkoholyse von $[\text{Cu}(\text{OMe})_2]$ mit $\text{HOCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ dargestellte $[\text{Cu}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2]$ konnte bei $85^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr in 40 % Ausbeute sublimiert werden. Es ist damit ähnlich flüchtig, aber weit weniger thermisch stabil als das monomere $[\text{Cu}(\text{OCMeHCH}_2\text{NMe}_2)_2]$. Die von Buhro et al. und Horowitz et al. gemachten Beobachtungen bezüglich der O-funktionalisierten Liganden konnten so bestätigt werden.

8.2.5. Magnesium-, Mangan(II)-, Eisen(II)-, Cobalt(II)-, Zink(II)- und Cadmiumalkoxide

Die Synthese flüchtiger zweiwertiger Übergangsmetallalkoxide gestaltet sich nicht weniger aufwendig als die Darstellung flüchtiger Erdalkalimetall- oder Lanthanoidalkoxide. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich mit den Lanthanoiden (Abschnitt 8.3.2). So sind die Komplexe mit einfachen Liganden wie OMe und OtBu polymer und nicht flüchtig^[8], während die Lanthanoidalkoxide schon mit Isopropoxidoliganden flüchtige Komplexe bilden^[28]. ditox-Komplexe der Lanthanoide sind durchweg dimer^[47], wohingegen die entsprechende Manganverbindung trimer ist^[24b]. Die 2,6-*t*Bu₂-substituierten Phenoxidolanthanoidkomplexe sind monomer^[49, 50], die entsprechenden Analoga von Mangan, Eisen^[201] und Zink^[165] dimer. Deshalb erfordert die Synthese flüchtiger Alkoxide der oben erwähnten Metall-Ionen den Einsatz bischelatisierender Liganden, wie sie schon bei den Erdalkalimetallen erforderlich waren [Gl. (x)]^[199]. Entscheidend für die Flüchtigkeit ist neben der Elektronegativität der Ionenradius (Tabelle 3). Der Austausch



Das Cadmiumalkoxid **30d** wurde strukturell charakterisiert (Abb. 19)^[81].

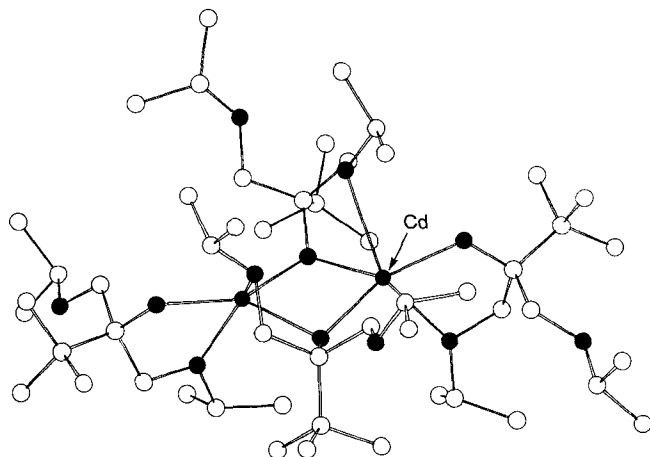


Abb. 19. Molekülstruktur des (dimeren) flüchtigen Cadmiumalkoxids $[\text{Cd}\{\text{OC}(\text{CH}_2\text{OiPr})_2\text{OtBu}\}_2]_2$ **30** im Kristall.

Die einfachen Zink(II)-alkoxide $[\text{Zn}(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, n\text{Octyl}$) sind unlöslich und nicht flüchtig^[8, 164]. Die ersten leichtlöslichen, homoleptischen Zink(II)-aryloxide $[\text{Zn}(\text{OAr})_2]$ ($\text{Ar} = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) wurden 1986 beschrieben^[165]. Mit sterisch anspruchsvolleren Resten ($\text{R} = \text{CEt}_3, \text{CEt}_2\text{Me}$) gelang die Synthese sublimierbarer Alkoxokomplexe des Zinks^[100, 166]. Während die Komplexe $[\text{Zn}(\text{OR})_2]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$) nicht flüchtig und selbst in Donorsolventien wie THF schwerlöslich sind, sind die Komplexe $[\text{Zn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ und $[\text{Zn}(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2]$ mit aminosubstituierten Liganden bei $170^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr teilweise sublimierbar. Die größere Flüchtigkeit der Kupfer(II)-Komplexe resultiert aus deren monomerer Struktur (in Lösung und im Festkörper). Der chelatisierende Alkohol $\text{HOC}t\text{Bu}(\text{OCH}_2i\text{Pr})_2$ gestattet eine wesentliche Verbesserung der Flüchtigkeit bei gleichzeitiger Stabilitätsverbesserung.

Tabelle 3. Sublimationstemperaturen T [a] der Alkoxide **30a–30d** sowie Ionenradien r der M^{2+} -Ionen [b] und Elektronegativitäten EN der Metalle M.

Verb.	M	T [°C]	r [pm]	EN
30d	Cd	95	78	1.69
30a	Mn	90	66	1.55
30c	Zn	80	60	1.65
30b	Co	72	58	1.88
30e	Mg	80 [c]	57	1.31

[a] Bei 10^{-2} Torr. [b] Effektiver Ionenradius nach Shannon. [c] Bei 10^{-3} Torr $\approx 90^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

der *tert*-Butyl-Gruppe in **30b** gegen die sterisch wenig anspruchsvolle CF_3 -Gruppe führt zu dem dimeren Cobaltalkoxid $[\text{Co}\{\text{OC}(\text{CH}_2\text{OiPr})_2\text{CF}_3\}_2]_2$ **30g** ($115^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) [Gl. (z)].

Der O,N,N-Komplex $[\text{Zn}(\text{OCHCHNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ **29** ist eine Besonderheit. Die analytischen Daten und die Kristallstruktur des Sublimats (Abb. 20) zeigen, daß während der Sublimation Wasserstoffabspaltung erfolgt, die von Mazdizyanski et al. auch bei $[\text{Y}(\text{O}i\text{Pr})_3]$ festgestellt wurde^[167].

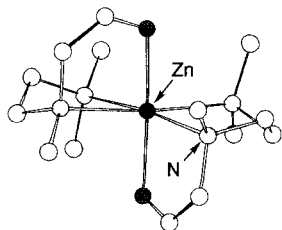


Abb. 20. Molekülstruktur des Zinkalkoxids **29** (mit dem N-funktionalisierten Alkoxoliganden $\text{OCHCHNMeCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$) im Kristall.

8.3. Alkoxide $\text{M}(\text{OR})_3$ dreiwertiger Metalle

Alkoxide der Übergangsmetalle, der Seltenerdmetalle und der Metalle der dritten Hauptgruppe des Periodensystems bilden eigene Stoffklassen, für die jedoch nur wenige strukturell wohldefinierte Beispiele bekannt sind.

8.3.1. Bismut-, Vanadium- und Chromalkoxide

Bismutoxide sind Bestandteil keramischer Hochtemperatur-Supraleiter. Anders als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sind bismuthaltige Systeme wie $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ duktil und gießfähig. Alkoxide des Typs $[\text{Bi}(\text{OR})_3]$ ($\text{R} = \text{Me, Et, } i\text{Pr}$)^[168, 169] sind seit 1966 bekannt und wurden 1988 erstmals im Sol-Gel- und MOCVD-Prozeß angewandt^[170, 188]. Das von Evans et al. und Hubert-Pfalzgraf et al. dargestellte $[\text{Bi}(\text{O}t\text{Bu})_3]$ ^[175] ist nach einer Elektronenbeugungsanalyse in der Gasphase monomer^[171a]; die Kristallstruktur konnte bislang nicht gelöst werden^[171b]. Das Merkmal aller homoleptischen Bismutalkoxide ist ihre geringe thermische Stabilität; sie zersetzen sich teilweise schon bei der Sublimation^[169]. Dieses Problem konnte mit der Darstellung von $[\text{Bi}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$ **11b** (siehe Abschnitt 6.1) beseitigt werden^[68]. Die Verbindung läßt sich unzersetzt bei $60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimieren und ist damit wesentlich flüchtiger und thermisch stabiler als die N-donorfunktionalisierten Komplexe $[\text{Bi}(\text{OR})_3]$ ($\text{R} = \text{CHMeCH}_2\text{NMe}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$)^[169]. Die Komplexe $[\text{Cr}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$ **10** ($65^\circ\text{C}/1.5$ Torr) – siehe Abbildung 7 in Abschnitt 6.1 – und $[\text{V}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$ **11** ($55^\circ\text{C}/1.5$ Torr) sind ebenfalls wesentlich flüchtiger und thermisch stabiler als einfache Alkoxide der Zusammensetzung $\text{M}(\text{OR})_3$. Die außergewöhnlich niedrigen Sublimationspunkte beider Verbindungen sind bemerkenswert. Die Vanadiumverbindung ist bisher das flüchtigste Metallalkoxid überhaupt. Ähnliche Flüchtigkeiten weisen nur die Methoxide und Ethoxide einiger Nicht- und Halbmetalle auf. **10** ist das erste monomere, homoleptische Chrom(III)-alkoxid mit bekannter Molekülstruktur.

8.3.2. Seltenerdmetallalkoxide

Das Spektrum der einfachen Lanthanoidalkoxide $\text{Ln}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me, Et, } i\text{Pr}$) reicht von oligomeren bis clusterartigen Strukturen^[8, 173]. Die Auswahl der Liganden zur Synthese

flüchtiger Lanthanoidalkoholate ist weniger problematisch als bei den Erdalkalimetallen, und zwar aus folgenden Gründen: a) Selbst das größte (dreiwertige) Lanthanoid-Ion weist nur einen unwesentlich größeren Ionenradius als Calcium auf (La^{3+} 103 pm, Ca^{2+} 100 pm). b) Die Seltenerdmetalle sind etwas elektronegativer als die Erdalkalimetalle [$\text{EN}(\text{Ln}) \approx 1.1$, $\text{EN}(\text{Ca,Sr,Ba}) = 0.8-1.0$]. c) Zur Absättigung der Ligandensphäre stehen drei statt nur zwei Valenzen zur Verfügung. Deshalb ermöglichen schon sterisch anspruchsvolle CH-Alkohole die Synthese flüchtiger Alkoxide (Tabelle 4).

Tabelle 4. Flüchtige Seltenerdmetallalkoxide.

Ligand	Alkoxid	M	$T [^\circ\text{C}]$ [a]	Lit.
Alkoxoliganden				
OCHMe_2	$[\text{M}(\text{O}i\text{Pr})_3]$	Sc, Y, Yb	> 215 [b]	[44–46]
OCMe_3	$[\text{M}_3(\text{OR})_3] \cdot 2\text{HOR}$	Y	235 [b]	[92]
		La	240	
OCMe_2Et	$[\text{Y}_3(\text{OR})_6] \cdot 2\text{HOR}$	Y	150	[92]
OCMe_2iPr	$[\text{M}_2(\text{OR})_6]$	Y	170	[92]
		La	135	
$\text{OCMeEt}i\text{Pr}$	$[\text{M}_2(\text{OR})_6]$	Y	170	[92]
		La	150	
OCEt_3	$[\text{Y}_2(\text{OR})_6]$	Y	225 [b]	[92]
$\text{OCH}t\text{Bu}_2$	$[\text{M}_2(\text{OR})_6]$	Nd	170	[47]
		Dy	240	
		Tm	220	
$\text{OC}i\text{Pr}_3$	$[\text{M}_2(\text{OR})_6]$	Nd	220	[174]
		Tb	200	
$\text{OC}i\text{Pr}_2t\text{Bu}$	$[\text{Nd}_2(\text{OR})_6]$	Nd	160	[174]
$\text{OC}i\text{Pr}t\text{Bu}_2$	$[\text{Y}(\text{OR})_3]$	Y	160	[47b]
Aryloxoliganden				
O-2,6- $t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$	$[\text{Y}(\text{OAr})_3]$	Y	250–255	[49]
O-2,6- $t\text{Bu}_2$ -4-Me C_6H_2	$[\text{M}(\text{OAr})_3]$	Sc, Y, La, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Yb	250–260	[49]
O-2,6- $t\text{Bu}_2$ -4-RC $_6\text{H}_2$ ($\text{R} = \text{H, Me, } t\text{Bu}$)	$[\text{Ce}(\text{OAr})_3]$	Ce	180–190 [c]	[50]
donorfunktionalisierte Liganden				
$\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$[\text{Sc}_2(\text{OR})_6]$	Sc	140 [b]	
	$[\text{Lu}_4\text{O}(\text{OH})(\text{OR})_{11}]$	Lu	220	[110, 177]
$\text{OCEt}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	$[\text{Sc}(\text{OR})_3]$	Sc	60	
	$[\text{Y}_2(\text{OR})_6]$	Y	160	
$\text{OCH}t\text{BuCH}_2\text{OEt}$	$[\text{Nd}(\text{OR})_3]$	Nd	175	[110, 177]
$\text{OCH}t\text{BuCH}_2\text{NEt}_2$	$[\text{Nd}(\text{OR})_3]$	Nd	150	[110, 177]
$\text{OC}t\text{BuCH}_2\text{OEt}$	$[\text{Nd}(\text{OR})_3]$	Nd	125	[110, 177]
$\text{OC}i\text{Pr}_2\text{CH}_2\text{OEt}$	$[\text{M}(\text{OR})_3]$	Y	95	[110, 177]
		Nd	115	
$\text{OC}i\text{Pr}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe}$	$[\text{Nd}(\text{OR})_3]$	Nd	138	[178]
$\text{OC}t\text{Bu}(\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr})_2$	$[\text{Nd}(\text{OR})_3]$	Nd	142	[178]
	$[\text{Yb}_2(\text{OR})_4]$	Yb	115	

[a] Sublimationstemperatur bei 10^{-3} Torr. [b] 10^{-2} Torr. [c] 10^{-4} Torr.

Fluorierte Alkoxoliganden steigern die Flüchtigkeit der Lanthanoidkomplexe teils beträchtlich. Wegen des erwähnten Fluorideinbaus in pyrolytisch erzeugte Schichten erscheint dieser Ligandentypus für die Erzeugung rein oxidischer Materialien allerdings nicht mehr attraktiv^[91, 179]. Einfache Chelatliganden ($\text{OC}_2\text{H}_4\text{OR}$; $\text{R} = \text{Me, } i\text{Pr}^{[180]}$, $n\text{Bu}^{[181]}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_n\text{Bu}$; $\text{OC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{NMeC}_2\text{H}_4\text{NMe}_2^{[181-183]}$) bieten ebenfalls keine Vorteile. Liganden dieser Art ergeben nicht flüchtige, oligomere Verbindungen, z.B. das cyclische Decamer $[\{\text{Y}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OMe})_3\}_{10}]^{[103]}$.

Flüchtige, thermisch stabile Lanthanoidalkoxide sind erst durch die Verwendung maßgeschneiderter, donorfunktional-

sierter, sterisch anspruchsvoller Alkohole darstellbar. Entsprechend sublimiert $[\text{Nd}(\text{OC}i\text{Pr}_2\text{CH}_2\text{OEt})_3]$ bereits bei 115°C im Vakuum (ca. 10^{-3} Torr). Der Austausch von Neodym (Nd^{3+} , Ionenradius 98 pm) gegen das kleinere, leichtere Yttrium (Y^{3+} , 90 pm) bewirkt eine weitere Senkung der Sublimationstemperatur ($95^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr). Unter Berücksichtigung der Strukturkenntnisse von $[\text{M}(\text{OC}i\text{Bu}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]$ ($\text{M} = \text{Nd}$, **31a**; Y , **31b**) dürften beide Alkoxide im Festkörper und in der Gasphase monomer vorliegen (Abb. 21). Die niedrigste bislang für ein Lanthanoidalkoxid gemessene Sublimationstemperatur hat $[\{\text{Lu}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3\}_2]$ ($90^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) (Abb. 22) **32**^[184].

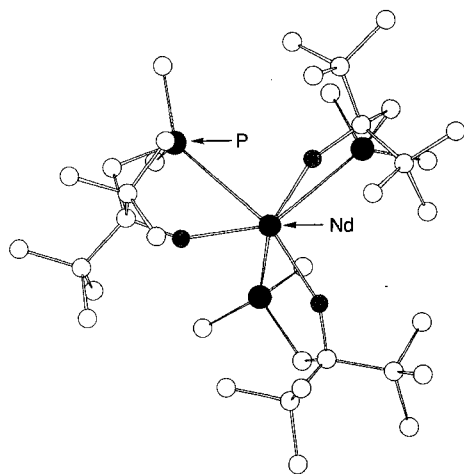


Abb. 21. Molekülstruktur des P-funktionalisierten Neodymalkoxids $[\text{Nd}(\text{OC}i\text{Bu}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3]$ **31a** im Kristall.

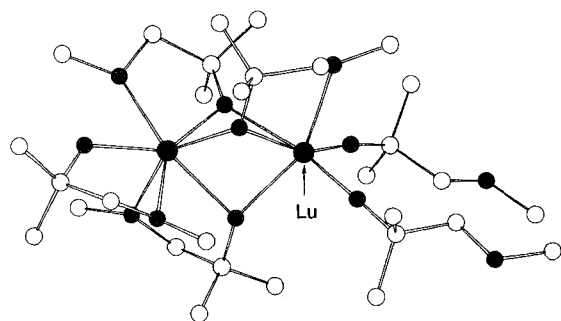


Abb. 22. Molekülstruktur des (dimeren) flüchtigen Lutetiumalkoxids $[\{\text{Lu}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3\}_2]$ **32** im Kristall.

8.3.3. Aluminium-, Gallium-, Indium- und Thallium(III)-alkoxide

Homoleptische Alkoxide des Indiums sind im Gegensatz zu Aluminium-^[185], Gallium-^[186] und Thalliumalkoxiden^[187] erst seit 1976 bekannt^[43]. Neben einigen Heterometallverbindungen des Typs $[\text{In}\{\text{M}(\text{O}i\text{Pr})_4\}]$ ($\text{M} = \text{Al}$, Ga)^[189] und Dialkylindiumalkoxiden der Formel $\text{R}_2\text{InOR}'$ ($\text{R} = \text{Me}$, $i\text{Bu}$; $\text{R}' = \text{Me}$ ^[190], Et ^[191], $i\text{Bu}$ ^[192], $\text{CMe}(\text{CF}_3)_2$ ^[193]) beschränkt sich die Alkoxidchemie des Indiums auf einfache, käufliche Alkohole. Sie nimmt außerdem in der dritten Gruppe des Periodensystems eine Sonderstellung ein: So sind Indiummethoxide und -ethoxide in gebräuchlichen Solventien unlöslich, und es existieren keine flüchtigen Indiumalkoxide. Die aufgrund des größeren Ionenradius (In^{3+} , 80 pm; Ga^{3+} , 62 pm; Al^{3+} ,

54 pm) bestehende Neigung zur Bildung von Clusterverbindungen kann am besten bei den Isopropoxiden gezeigt werden: Bradley et al. isolierten die pentamere Oxocluster-Verbindung $[\text{In}_5(\text{O}i\text{Pr})_5(\mu_2\text{-O}i\text{Pr})_4(\mu_3\text{-O}i\text{Pr})_4(\mu_5\text{-O})]$ (vgl. Abb. 1 b)^[172], wohingegen die entsprechende Al- und Ga-Derivate trimer bzw. dimer sind^[189, 195]. Sterisch anspruchsvolle, donorfunktionalisierte Alkohole sollten die Nuclearität der Indiumalkoxide senken und so die Synthese flüchtiger Indiumalkoxide gestatten. Tatsächlich gelangten wir am Beispiel der Komplexe $[\text{In}(\text{OCR}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$ ($\text{R} = \text{Me}$: **33a**, $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; $\text{R} = \text{Et}$: **33b**, $125^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) zu den ersten flüchtigen Indiumalkoxiden^[113]; sie liegen nach massenspektrometrischen Befunden in der Gasphase dimer vor.

8.4. Alkoxide vier- und höherwertiger Metalle

Mit zunehmender Oxidationszahl wird die Gewinnung flüchtiger Alkoxide einfacher (Erhöhung der Koordinationszahl). Wie in Abschnitt 4.1 exemplarisch gezeigt wurde, ergeben sich selbst mit sterisch vergleichsweise anspruchslosen Alkoxoliganden unzersetzt verdampfbare Metallkomplexe. Dieses Thema erscheint abgerundet, und so darf auf die einschlägige Literatur verwiesen werden^[1, 2, 4, 8, 196].

9. Fazit und Perspektiven

Was haben wir gelernt? Immer größer und größere Liganden an Metallzentren zu bringen, ist nicht die Patentlösung zum Erreichen mononuclearer Metallkomplexe von ausreichender Flüchtigkeit. Sterische Überfrachtung bedeutet nämlich auch Fragilität der Ligandensphäre im Sinne unspezifischer Bindungsbrüche. Zielsicherer ist das „Konzept der Donorfunktionalisierung“. Es begnügt sich mit einem mäßigen Raumanpruch der Liganden und setzt dafür auf die elektronische σ -Donor-Absättigung der Metallzentren durch geeignet positionierte, elektronenreiche Substituenten (Heteroatome) im Liganden. Für die im Kontext der Erzeugung oxidischer Materialien wichtigen Metallalkoxide kommt dieses Konzept in Gestalt von Ether- und Dialkylaminogruppen in β -Positionen der verwendeten Alkoxoliganden zum Tragen. Was die durch Donorfunktionalisierung erreichbare Flüchtigkeit betrifft, so sind die monomeren, im Vakuum rückstandslos sublimierbaren Chrom- und Vanadiumalkoxide $[\text{M}(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}$, V) überzeugende Beispiele, ebenso das Bariumalkoxid $[\text{Ba}_2\{\text{OC}(\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr})_2t\text{Bu}\}_4]$.

Das Konzept der Kombination von Donorfunktionalisierung und sterischem Anspruch bewährt sich nicht nur in der Alkoxidchemie: Auch monomere Lanthanoidkomplexe mit aminofunktionalisierten Siloxoliganden sind mittlerweile zugänglich^[194]. Dem „Problemfall Barium“ in der β -Diketonato-Reihe konnte man mit monomeren, flüchtigen β -Ketoiminaten begegnen, die etherfunktionalisiert sind^[197]. P-funktionalisierte Silylamidliganden bereichern die Koordinationschemie von Übergangsmetallamiden^[198]. Aktuelle Arbeiten aus dem Bereich der Cyclopentadienylchemie, zu denen unser Laboratorium Beiträge geliefert hat^[110], bestätigen diesen Trend. Ein Durchbruch des Konzepts auch in der Alkyl-^[200] und Hydroboranatkomplexchemie ist abzusehen.

Nachdem die Gewinnung flüchtiger Metallalkoxide nunmehr flächendeckend realisierbar erscheint, besteht die Aufgabe jetzt darin, gezielt „Sollbruchstellen“ zum Zwecke des geordneten thermischen (seltener photolytischen) Abbaus dieser Verbindungen einzubringen; plasmachemische Methoden erscheinen für Molekülverbindungen nach bisherigen Erfahrungen zu wenig selektiv bezüglich definierter Abbauewege. Auch müssen die materialtechnisch in Betracht kommenden Abbaumethoden auf die chemische Konstitution der molekular definierten Vorstufen abgestimmt werden. Kinetikstudien zum chemischen Abbau sollten beispielhaft den Zerfalls- und Umbaumechanismus von Metallalkoxiden erfassen. Hier liegt ein offenes und wahrscheinlich sehr fruchtbare Feld der Kooperation zwischen der Synthesechemie und den Materialwissenschaften.

Dieser Aufsatz basiert in den inhaltlichen Ansätzen auf der richtungsweisenden Dissertation von Dr. Reiner Anwender (Technische Universität München, 1992), dem wir für seine stimulierenden Diskussionen und weiterführenden Experimentalergebnisse auf dem Gebiet der Seltenerdchemie in besonderer Weise zu Dank und Respekt verpflichtet sind. Unser Dank gilt auch den Doktoranden Florian Munck und Thomas Priemeier sowie Dr. Wolfgang Scherer für synthese- und strukturelle Beiträge zum „Konzept der Donorfunktionalisierung“ sowie Wolfgang Wächter für die Gasphasenabscheidungen und die REM-Aufnahmen. Der Korrespondenzautor dankt den zahlreichen Förderern seiner Forschungsarbeiten, namentlich dem Freistaat Bayern für Sachmittel aus dem Bayerischen Langfristprogramm „Neue Werkstoffe“, dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel und für ein Doktorandenstipendium (N. W. H.) sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, das uns im Verbundprojekt „MOCVD für Hartstoffschichten“ gefördert hat. Wir danken ferner der Forschungsgruppe von Dr. Roland Fischer für Diskussionsbeiträge zum Thema der materialtechnisch anwendbaren Organometallchemie. Der Hoechst AG (Zentralforschung II), Frankfurt am Main, danken wir für die Unterstützung im Gemeinschaftsprojekt „Molekulare Supraleiter-Alkoxidvorstufen“.

Eingegangen am 2. Juni 1995 [A 118]

- [1] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317–1322.
- [2] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, 6, 627–643.
- [3] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, 64, 189–193; Nobel-Aufsatz: J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 757–770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 735–748.
- [4] K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 969–995.
- [5] a) J. Vossen, *Thin Film Processes*, Academic Press, New York, **1978**; b) *Microelectronics Processing: Chemical and Engineering Aspects* (Hrsg.: G. Haas, Jensen) (*Adv. Chem. Ser.*), Am. Chem. Soc., Washington, **1989**; c) *The Chemistry of Metal CVD* (Hrsg.: T. Kodas, M. Hampden-Smith), VCH, Weinheim, **1994**.
- [6] D. C. Bradley, *Polyhedron* **1994**, 13, 1111–1121.
- [7] a) A. P. Purdy, A. D. Berry, R. T. Holm, M. Fatemi, D. K. Gaskill, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2799–2803; b) J. Zhao, K. H. Dahmen, H. O. Marcy, L. M. Tonge, T. J. Marks, B. M. Wessels, C. R. Kannewurf, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 53, 1750–1752.
- [8] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, New York, **1978**.
- [9] a) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1205–1241; b) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1994**, 13, 1181–1195; c) W. G. Van der Sluis, A. P. Sattelberger, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1027–1040; d) R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogiani, *ibid.* **1994**, 94, 1643–1660; e) *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 215–225; f) R. C. Mehrotra, A. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 127–136.
- [10] a) R. C. Mehrotra, A. Singh, *Chemtracts Inorg. Chem.* **1994**, 6, 27–30; b) W. A. Herrmann, N. W. Huber, R. Anwender, T. Priemeier, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1127–1130.
- [11] S. C. Goel, M. Y. Chiang, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271–273.
- [12] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1987**, 11, 663–675.
- [13] W. A. Herrmann, R. Anwender, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 1789–1797.
- [14] a) W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priemeier, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2025–2028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1944–1946; b) W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 169–181; c) *ibid.* **1995**, 486, 291–295.
- [15] W. A. Herrmann, R. Anwender, F. C. Munck, *Inorg. Chem.* **1995**, im Druck.
- [16] R. C. Mehrotra, A. Singh, U. M. Tripathi, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1287–1303.
- [17] a) B. E. Bursten, M. Casarin, D. E. Ellis, I. Fragala, T. Marks, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1257–1261; b) E. A. Cuellar, S. S. Miller, T. J. Marks, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4580–4589; c) S. S. Miller, D. D. DeFord, T. J. Marks, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1036–1037; d) A. Haaland, K. Rypdal, H. V. Volden, E. Jacob, J. Wudda, *Acta Chem. Scand.* **1989**, 43, 911–913.
- [18] R. C. Mehrotra, R. Jain, A. K. Rai, *Wuji Huaxue* **1987**, 3, 96.
- [19] R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1962–1965.
- [20] G. B. Deacon, T. Feng, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 741–756.
- [21] a) G. B. Deacon, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, P. MacKinnon, R. H. Newham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 935–937; b) G. B. Deacon, T. Feng, P. MacKinnon, R. H. Newham, S. Nickel, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 387–399.
- [22] a) B. A. Vaartstra, W. E. Streib, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8593–8595; b) N. Y. Turova, V. G. Kessler, S. I. Kucheiko, *Polyhedron* **1991**, 10, 2617–2628.
- [23] a) L. Syper, *Rocz. Chem.* **1973**, 47, 433–439; b) P. D. Bartlett, E. B. Lefferts, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2804–2805.
- [24] a) B. D. Murray, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 169–173; b) J. Hvoslef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1438–1439; c) B. D. Murray, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7011–7015; d) M. M. Olmstead, P. P. Power, G. Sigl, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1027–1033; e) T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 424–435; f) *ibid.* **1985**, 107, 701–703; g) T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. Van Dyne, *Organometallics* **1984**, 3, 977–983.
- [25] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3280–3282.
- [26] a) A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. G. Riess, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1196–1199; b) D. C. Bradley, B. N. Chakravarti, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4439–4442; c) I. M. Thomas, *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 1386–1388; d) D. C. Bradley, C. E. Holloway, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 219–223.
- [27] J. Brian, D. R. Wheeler, D. L. Clark, J. C. Huffman, A. P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3184–3186.
- [28] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, New York, **1980**.
- [29] D. C. Bradley, A. K. Chatterjee, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, 4, 279–282.
- [30] A. G. Maddock, A. Pires de Matos, *Radiochim. Acta* **1972**, 18, 71–73.
- [31] D. C. Bradley, B. N. Chakravarti, W. Wardlaw, A. Whitley, A. K. Chatterjee, *J. Chem. Soc.* **1958**, 99–101.
- [32] E. P. Turevskaya, N. Y. Turova, A. V. Korovlev, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *Polyhedron* **1995**, 14, 1531–1542.
- [33] M. J. Hampden-Smith, T. A. Wark, A. Rheingold, J. C. Huffman, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 121–129.
- [34] D. C. Bradley, C. E. Holloway, *Proc. Paint Res. Inst.* **1965**, 37, 487.
- [35] D. C. Bradley, M. A. Saad, W. J. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3488–3490.
- [36] R. G. Jones, G. Karmas, G. A. Martin, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4258–4260.
- [37] M. D. Healy, M. R. Mason, P. W. Gravelle, S. B. Bott, A. K. Baron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 441–454.
- [38] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1130–1132.
- [39] R. H. Clayton, M. H. Chisholm, E. R. Davidson, V. F. DiStasi, P. Du, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1020–1024.
- [40] J. G. Oliver, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 845–848.
- [41] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* **1991**, 10, 1049–1059.
- [42] A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Acta Chem. Scand.* **1993**, 47, 1043–1045.
- [43] S. Chatterjee, S. R. Bindal, R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.* **1976**, 867–869.
- [44] D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Polyhedron* **1990**, 9, 719–726.
- [45] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 263–267.
- [46] G. Helgesson, S. Jagner, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1991**, 10, 1559–1564.
- [47] a) W. A. Herrmann, R. Anwender, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1971–1979; b) W. A. Herrmann, R. Anwender, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1553–1539.
- [48] M. D. Healy, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 939–941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 921–922.

- [49] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1499–1501.
- [50] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 183–184.
- [51] K. J. Covert, D. R. Neithammer, M. C. Zonneville, R. E. LaPointe, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2494–2508.
- [52] R. A. Andersen, N. A. Bell, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 577–582.
- [53] B. Cetinkaya, I. Gümrükcü, M. F. Lappert, L. J. Atwood, D. R. Rogers, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2088–2089.
- [54] a) T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 939–941; b) M. J. Geary, R. H. Cayton, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1369–1373.
- [55] R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Massiani, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *165*, 1–2.
- [56] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 801.
- [57] R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **1985**, *4*, 1810–1818.
- [58] Die gezeigte Darstellung ist insofern überzeichnet als der silaz-Ligand im Gegensatz zu den anderen ein relativ isotropes räumliches Verhalten zeigt. Die Abstufung bleibt aber auch dann erhalten.
- [59] H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2303–2309.
- [60] P. J. Wheatly, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4270–4274.
- [61] a) H. Huml, *Czech. J. Phys.* **1965**, *15*, 699; b) V. Halaska, L. Lochmann, D. Lim, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 3245–3253.
- [62] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 805–810.
- [63] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3388–3396.
- [64] J. A. Samuels, E. B. Lobkovsky, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Huffman, J. W. Zwanziger, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5093–5104.
- [65] L. F. Dahl, G. L. Davies, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 357–363.
- [66] G. Beck, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1312–1314.
- [67] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [68] N. W. Huber, Dissertation, Technische Universität München, **1994**.
- [69] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3142–3146.
- [70] H. Chen, M. M. Olmstead, S. C. Shoner, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 451–457.
- [71] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, M. W. Extine, M. E. Stager, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1794–1801.
- [72] M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1419–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1383–1384.
- [73] a) H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1130–1132; b) G. B. Deacon, T. Feng, S. Nickel, M. I. Ogden, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 671–683.
- [74] H. B. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelman, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3829–3830.
- [75] S. R. Drake, D. J. Otway, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1995–2007.
- [76] a) R. Toreki, R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7558–7560; b) R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, *ibid.* **1986**, *108*, 6382–6384; c) C. C. Cummins, G. D. Van Duyne, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, *10*, 164–170.
- [77] a) D. R. Neithamer, L. Parkanyi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421–4423; b) D. F. Eppley, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 616–617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 584–585.
- [78] M. Weidenbruch, C. Pierrard, H. Pesel, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1468–1471.
- [79] S. R. Drake, W. E. Streib, K. Folting, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3205–3210.
- [80] a) M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steichen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 9–21.
- [81] W. A. Herrmann, N. W. Huber, T. Priermeier, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 102–104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 105–107.
- [82] W. A. Herrmann, R. Anwander, V. Dufaud, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1338–1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1285–1286.
- [83] G. Beck, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1312–1314.
- [84] V. J. Shiner, Jr., D. Whittaker, V. P. Fernandez, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2318–2322.
- [85] R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Massiani, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1657–1662.
- [86] J. D. Cotton, C. S. Cundy, D. H. Harris, A. Hudson, M. F. Lappert, P. W. Lednor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 651–652.
- [87] C. M. Jones, M. D. Burkart, R. E. Bachmann, D. L. Serra, S.-J. Hwu, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5136–5144.
- [88] S. R. Bindal, V. K. Mathew, R. C. Mehrotra, *J. Inorg. Phys. Theor.* **1969**, 863–867.
- [89] G. A. Sigel, R. A. Bartlett, D. Decker, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1773–1780.
- [90] R. Gardiner, D. W. Brown, P. S. Kirlin, A. Rheingold, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 45–50.
- [91] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Husthouse, M. Motevalli, R. Wu, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1–6.
- [92] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Husthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1049–1059.
- [93] P. M. Jeffries, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4503–4509.
- [94] a) W. S. Rees, K. A. Dippel, M. W. Carris, C. R. Caballero, D. A. Moreno, W. Hesse, *Better Ceramics Through Chemistry, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, im Druck; b) K. Timmer, C. I. Spee, A. Mackor, H. Meinema, EP 405 634 A2, **1991**.
- [95] A. P. Purdy, C. F. George, J. H. Callahan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2812–2819.
- [96] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3–16.
- [97] H. S. Horowitz, S. J. McLane, A. W. Sleight, J. D. Druliner, P. L. Gai, M. J. VanKavelaar, J. L. Wagner, B. D. Biggs, S. J. Poon, *Science* **1989**, *243*, 66–69.
- [98] S. C. Goel, M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1844–1845.
- [99] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1498–1499.
- [100] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4640–4646.
- [101] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 358–360.
- [102] S. Boulmaaz, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1331–1336.
- [103] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, R. Astier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1846–1848.
- [104] M.-C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1991**, *10*, 437–445.
- [105] W. S. Rees, Jr., D. A. Moreno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1759–1760.
- [106] S. C. Goel, K. S. Kramer, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3619–3620.
- [107] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4646–4652.
- [108] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1557–1558.
- [109] A. W. G. Platt, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1193–1196.
- [110] R. A. Anwander, Dissertation, Technische Universität München, **1992**.
- [111] Siehe Lit. [68], S. 128.
- [112] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2883–2885.
- [113] W. A. Herrmann, O. Runte, *J. Organomet. Chem.* **1995**, im Druck.
- [114] R. A. Fischer, J. Behm, T. Priermeier, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 776–778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 746–748.
- [115] R. C. Mehrotra, M. M. Agrawal, P. N. Kapoor, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2673–2675.
- [116] H. Meerwein, T. Bersin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *475*, 113–150.
- [117] a) G. Copaux, *Compt. Rend.* **1898**, *127*, 721; b) C. Cambi, *ibid.* **1924**, 1412–1417.
- [118] M. M. Aggarwal, R. C. Mehrotra, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1983**, *13*, 571–583.
- [119] M. M. Aggarwal, C. K. Sharma, R. C. Mehrotra, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1988**, *18*, 9–19.
- [120] S. Govil, R. C. Mehrotra, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1975**, *5*, 267–277.
- [121] S. Govil, P. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *15*, 43–46.
- [122] R. C. Mehrotra, M. M. Aggarwal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 469–470.
- [123] R. C. Mehrotra, M. M. Aggarwal, A. Mehrotra, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1973**, *3*, 181–191.
- [124] M. I. Yanovskaya, E. P. Turvskaya, V. G. Kessler, I. E. Obvintseva, N. Y. Turova, *Integr. Ferroelectr.* **1992**, *1*, 343.
- [125] a) W. K. Kirby, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 881; b) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 222–230.
- [126] W. A. Herrmann, O. Runte, W. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **1995**, im Druck.
- [127] A. P. Purdy, C. F. George, *Polyhedron* **1994**, *13*, 709–713.
- [128] L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. G. Riess, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2854–2856.
- [129] D. J. Eichhorst, D. A. Payne, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1458–1459.
- [130] B. J. Curtis, H. R. Brunner, *Mat. Res. Bull.* **1975**, *10*, 515.
- [131] a) A. Wernberg, H. J. Gysling, *J. Cryst. Growth* **1994**, *140*, 57–64; b) A. A. Wernberg, H. J. Gysling, A. J. Filo, T. N. Blanton, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 946–948.
- [132] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, H. F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3777–3786.
- [133] L. M. Engelhardt, J. M. Harrowfield, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, B. H. Newton, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. J. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 846–847.

- [134] P. M. Jeffries, G. S. Girolami, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 8–10.
- [135] M. E. Gross, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2422–2426.
- [136] H. Schmidbaur, J. Adikofer, A. Shiotani, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3389–3396.
- [137] R. T. Boere, C. D. Montgomery, N. C. Payne, C. J. Willis, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3680–3684.
- [138] R. A. Andersen, G. E. Coates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2153–2155.
- [139] a) N. A. Bell, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 542–544; b) N. A. Bell, G. E. Coates, H. M. M. Shearer, J. Twiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 840–841.
- [140] K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3724–3728.
- [141] a) H. D. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 207–215; b) *ibid.* **1968**, *356*, 132–139; c) H. Staeglich, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, 901–905; d) N. Y. Turova, B. A. Popovkin, A. V. Novoselova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1966**, *167*, 604; e) N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 21–23.
- [142] A. I. Yanovsky, E. P. Turevskaya, N. Y. Turova, *Soviet J. Coord. Chem.* **1985**, *11*, 63–68.
- [143] a) K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, W. E. Streib, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1492–1493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1483–1485; b) K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, J. C. Huffman, W. E. Streib, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1970–1976; c) S. R. Drake, W. E. Streib, K. Folting, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *ibid.* **1992**, *31*, 3205–3210; d) K. F. Tesh, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, C. J. Huffman, *ibid.* **1992**, *31*, 5572–5579.
- [144] a) H. Bock, T. Hauck, C. Nähter, N. Rösch, M. Stauffer, O. D. Häberlein, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1439–1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1355–1357; b) K. G. Caulton, M. M. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1349–1351.
- [145] W. G. Fahrenholtz, D. M. Millar, D. A. Payne, *Research Update 1988 (Ceramic Superconductors II)*, Am. Ceramic Soc., Westerville, USA, **1988**, S. 141.
- [146] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1500–1503.
- [147] J. C. Daran, L. Toupet, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2045–2050.
- [148] K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 879–881.
- [149] G. E. Coates, A. H. Fishwick, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 477–483.
- [150] H. Woesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2303–2309.
- [151] J. A. Darr, S. R. Drake, D. J. Williams, A. M. Z. Slawin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 866–868.
- [152] C. D. Montgomery, N. C. Payne, C. J. Willis, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 519–528.
- [153] G. Beck, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. McKinnon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1312–1314.
- [154] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [155] M. J. McCormick, K. B. Moon, S. R. Jones, T. P. Hanusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 778–779.
- [156] J. A. Darr, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5704–5708.
- [157] R. W. Chorley, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, P. P. Power, M. M. Olmstead, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 203–209.
- [158] P. G. Harrison, B. J. Haylett, T. J. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 112–113.
- [159] A. I. Yanovskii, N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, Y. T. Struchkov, *Koord. Khim. (Engl. Transl.)* **1982**, *8*, 153.
- [160] M. Veith, F. Töllner, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 219–226.
- [161] S. C. Goel, K. S. Kramer, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Polyhedron* **1990**, *9*, 611–613.
- [162] S. C. Goel, K. S. Kramer, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3619–3620.
- [163] a) J. V. Singh, B. P. Baranwal, R. C. Mehrotra, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *477*, 235–240; b) C. H. Brubaker, M. Wicholas, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *59*, 62.
- [164] R. C. Mehrotra, M. Arora, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *370*, 300–309.
- [165] R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1803–1805.
- [166] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4640–4646.
- [167] K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 342–346.
- [168] R. C. Mehrotra, A. K. Rai, *Indian J. Chem.* **1966**, *4*, 537–540.
- [169] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 358–360.
- [170] T. Kobabayashi, K. Nomura, F. Uchikawa, T. Masumi, Y. Uehara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, 1880.
- [171] a) A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 1043–1045; b) M. C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 301–302.
- [172] D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1258–1259.
- [173] L. M. Brown, K. S. Mazdiyasni, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2783–2786.
- [174] F. Munk, Diplomarbeit, Technische Universität München, **1993**.
- [175] a) W. J. Evans, J. H. Hain, J. W. Ziller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1628–1629; b) M. C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, *ibid.* **1990**, 301–302.
- [176] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 263–267.
- [177] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Denk, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2399–2405.
- [178] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. Munck, N. Huber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [179] a) D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, R. Wu, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2955–2960; b) D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *ibid.* **1994**, *13*, 7–14; c) *ibid.* **1993**, *12*, 1907–1918; d) D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, R. Wu, *ibid.* **1992**, *11*, 375–379.
- [180] C. Sirio, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran, J. Vaissermann, *Polyhedron* **1992**, *11*, 177–184.
- [181] P. J. Hampson, T. J. Leedham, *Chemtronics* **1991**, *5*, 115–116.
- [182] P. S. Gradeff, M. Mauermann, F. G. Schreiber, *J. Less-Common Met.* **1989**, *11*, 177–184.
- [183] L. G. Hubert-Pfalzgraf, N. E. Khokh, J. C. Daran, *Polyhedron* **1992**, *11*, 59–63.
- [184] R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, T. Priermeier, *Inorg. Chem.* **1995**, im Druck.
- [185] J. H. Gladstone, A. Tribe, *J. Chem. Soc.* **1876**, *29*, 158–162.
- [186] R. C. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *74*, 2266–2271.
- [187] A. Lamy, *Ann. Chim. Phys.* **1864**, *3*, 373.
- [188] H. Yamani, H. Kurzawa, T. Hirai, *Chem. Lett.* **1988**, 1515–1516.
- [189] A. Mehrotra, R. C. Mehrotra, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2170–2174.
- [190] G. E. Coates, R. A. Whitcombe, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3351–3354.
- [191] D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Organometallics* **1988**, *7*, 1112–1115.
- [192] H. Schmidbaur, W. Findeiss, E. Gast, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 152.
- [193] H. C. Clark, A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 61–71.
- [194] a) P. Shao, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3452–3458; b) *ibid.* **1994**, *33*, 6334–6339.
- [195] a) N. Y. Turova, V. Kazunov, A. I. Yanovskii, N. G. Boskii, N. G. Struchkov, T. Yu, B. L. Tamopolskii, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 5; b) K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1639–1646.
- [196] D. C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 259–322.
- [197] a) D. L. Schulz, B. J. Hinds, C. L. Stern, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 249–250; b) D. L. Schulz, B. J. Hinds, D. A. Neumayer, C. L. Stern, T. J. Marks, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1605–1617.
- [198] M. P. Fryzuk, X. Gao, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3106–3117.
- [199] W. A. Herrmann, N. W. Huber, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 821–824.
- [200] D. Steinborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 392–412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 401–421.
- [201] R. A. Bartlett, J. J. Elison, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2888–2894.