

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Metallalkoxide tetravalenter Metalle (Ti, Zr, Hf, Ce) mit verschiedensten bivalenten Metallen (Zn, Cd, Ca, Mg) um eine neue Precursor-Bibliothek heterotrimetallischer und heteroleptischer Alkoxide aufzubauen. Neue Metallalkoxide und verwandte Derivate mit diversen Ligandenkombinationen (heteroleptische Verbindungen) und verschiedenen Metallen (heterometallische Verbindungen) wurden synthetisiert und mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

In Bezug auf heteroleptische Verbindungen wurden Ligandenmodifikationen zur Steuerung der Nuklearität und Reaktivität durchgeführt. Das Zusammenspiel der unterschiedlichen Liganden beeinflusst die Ligandeneliminierung bei der Aktivierung der chemischen Vorstufe und kann einen Einbau von Heteroatomen in das Precursor-Gerüst begünstigen. Die chemischen Modifikationen neuer und bekannter Verbindungen wurden durchgeführt um eine vorhersagbare (Zersetzungs-) Chemie zu erhalten und die Synthese reiner Metalloxide zu ermöglichen. Eine enorme Vielzahl von heterometallischen Verbindungen war durch die Kombination verschiedener molekularer Baueinheiten zugänglich. Hierfür wurde die Vielfältigkeit des Alkoxometallat^{IV}-Liganden $\{M_2(OR)_9\}$ als chelatisierende Funktion genutzt um den Zugang zu heterotrimetallischen Verbindungen zu ermöglichen. Aufgrund des fortbestehenden Interesses an heteropolymetallischen Alkoxiden war die Synthese neuer Alkoxometallate und die Untersuchung ihrer Reaktivität gegenüber Halogenido-heterobimetallischen Alkoxiden von großem Interesse um zu heterotrimetallischen Alkoxiden zu gelangen. In diesem Zusammenhang war die Isolation und strukturelle Charakterisierung des ersten heterobimetallischen Iodo-Cer^{IV}-Alkoxometallats $[ICd\{Ce_2(OPr^i)_9\}]_2$ sowie eines heterotrimetallischen Alkoxids $\{[Cd(OPr^i)_3]Sr\{Ce_2(OPr^i)_9\}\}_2$ möglich. Weiterhin wurden heterobimetallische Alkoxide mit Gruppe 12 und Gruppe 2-Elementen erfolgreich synthetisiert und in Lösung sowie im Festkörper charakterisiert. Zudem wurde das Iodo-heterobimetallische Derivat $[ICd\{Zr_2(OPr^i)_9\}]$ als Ausgangsverbindung heterobimetallischer Verbindungen mittels Cd-I-Bindungsbruch durch verschiedene Silbersalze verwendet. Aufbauend auf diesen Untersuchungen konnten neuartige heterobimetallische Silber-Zirkonium-Verbindungen erhalten werden.

Abstract

In this work new metal alkoxides of some tetravalent metals (Ti, Zr, Hf, Ce) with various bivalent metals (Zn, Cd, Ca, Mg) have been synthesized and thoroughly characterized to establish a new library of heterotrimetallic and heteroleptic precursors. A new series of metal alkoxides and allied derivatives were developed based on new ligand combinations (heteroleptic compounds) and different metals (heterometallic compounds) and were fully characterized by multinuclear NMR spectroscopy, elemental analysis, mass spectrometry and X-ray diffraction analysis.

In the case of heteroleptic compounds, the ligand modification was performed in order to tune their nuclearity and reactivity. The synergy between main and co-ligand was shown to influence the cascade of ligand elimination upon activation of the precursor to enable incorporations of heteroatoms in the precursor network. The chemical modification of new and known compounds was performed to obtain better precursors with predictable (decomposition) chemistry enabling synthesis of pure metal oxides.

An outstanding structural diversity was reflected in a variety of heterometallic complexes obtained by combining different molecular building blocks. The versatility of alkoxometallate^{IV} groups such as $\{M_2(OR)_9\}^-$ as chelating ligand resulted in a variety of heterotrimetallic alkoxides. Due to the continuing research on heteropolymetallic alkoxide systems, the synthesis of novel alkoxometallate units as well as the investigation of their reactivity toward halide heterobimetallic alkoxide for the study of heterotrimetallic alkoxides by their incorporation was of great interest for this work. This resulted in the isolation of the first structurally characterized cerium containing heterobimetallic iodo alkoxide $[ICd\{Ce_2(OPr^i)_9\}]_2$ as well as a heterotrimetallic alkoxide $[\{Cd(OPr^i)_3\}Sr\{Ce_2(OPr^i)_9\}]_2$. Moreover a number of heterobimetallic alkoxides based on group 2 and group 12 elements were characterized in solution and in the solid state. The iodo-heterobimetallic compound $[ICd\{Zr_2(OPr^i)_9\}]$ was used as starting material for heterobimetallic compounds by the scission of Cd-I-bond induced by different silver salts. These efforts led to the first examples of heterobimetallic alkoxides of silver.