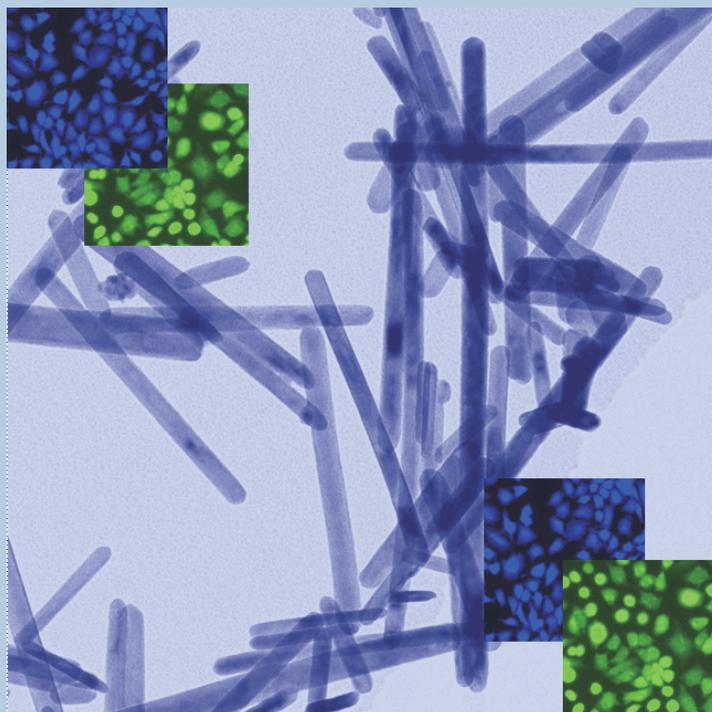


**Darstellung lanthanoidhaltiger  
Oxid- und Hydroxidphasen:  
Neue Konzepte zur Kontrolle von  
Morphologie und funktionellen Eigenschaften**



**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Ingenieurwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

**Eva Hemmer**

Saarbrücken

2008

**Darstellung lanthanoidhaltiger  
Oxid- und Hydroxidphasen:  
Neue Konzepte zur Kontrolle von  
Morphologie und funktionellen Eigenschaften**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Ingenieurwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Eva Hemmer

Saarbrücken

2008

Tag des Kolloquiums: 19. Dezember 2008

Dekan: Prof. Dr. U. Müller

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. C.-M. Lehr

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Mathur  
Prof. Dr. F. Mücklich  
Dr. A. Velichko

Diese Dissertation wurde am Leibniz-Institut für Neue Materialien, Saarbrücken und an den Instituten für Anorganische Chemie der Universität Würzburg sowie Universität zu Köln im Zeitraum zwischen September 2004 und September 2008 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur durchgeführt.

*meinen Eltern*

## **Zusammenfassung**

*Aufgrund der potentiellen Anwendungen in optischen Bauteilen, als Biomarker oder Kontrastmittel wächst das Interesse an Ln-haltigen nanokristallinen Materialien stetig. Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit neuen Konzepten zur morphologie- und phasenkontrollierten Synthese von Ln-Oxiden und Hydroxiden. Dazu wurden Ln-Alkoxide mit unterschiedlichen Liganden und Metallkombinationen synthetisiert und ihre Eignung als Vorstufen für die Materialsynthese mittels Solvothermal-, Sol-Gel- und CVD-Prozess untersucht. Insbesondere der Einfluss der Precursorchemie auf die hydrolyse- und kondensationsbestimmenden Schritte der Materialbildung wurde eingehend analysiert, wobei die strukturellen Unterschiede im Molekülaufbau unterschiedliche Tendenzen bezüglich Morphologie und Nebenphasenbildung bewirken. Die Kontrolle der Prozessparameter ermöglicht abhängig von der Precursorchemie die Synthese von  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnOOH}$ ,  $\text{LnCl}(\text{OH})_2$  und  $\text{LnOCl}$ . Die Steuerung der Keimbildungsprozesse durch Zusatz von Additiven erlaubt verschiedene Morphologien von Stäbchen bis hin zu Partikeln. Neben monometallischen anorganischen Phasen wurden lumineszierende Komposite dargestellt, in denen optisch aktive  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen in einer inaktiven Matrix eingebettet sind. In Hinblick auf eine Anwendung in der Nanomedizin wurden  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostrukturen bezüglich ihrer Zelltoxizität analysiert und Versuche zur Oberflächenfunktionalisierung der Nanomaterialien sowie zur Darstellung von Kern-Schale-Strukturen unternommen.*

## **Abstract**

*Given the application potential of lanthanide-based materials in optoelectronic devices, biomarkers and contrast agents there is currently enormous interest in the controlled synthesis of nanocrystalline phases. In this work, lanthanide alkoxides with different ligands and metal combinations were synthesized and their molecular structures were determined. The suitability of the obtained compounds as precursors for material synthesis by solvothermal, sol-gel and CVD process was investigated to illustrate influence of precursor chemistry on hydrolysis and condensation reactions. Depending on precursor chemistry and process parameters, the solvothermal treatment resulted in nanocrystalline  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnOOH}$ ,  $\text{LnCl}(\text{OH})_2$  and  $\text{LnOCl}$ . Variation of additives allowed a precise control over the morphology of  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  phases ranging from nanorods to nanoparticles. Besides monometallic inorganic phases, luminescent nanocomposites containing optically active  $\text{Tb}^{3+}$ -ions in an optically silent matrix were prepared. To demonstrate their potential applications in nanomedicine, cell toxicity of  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  structures was investigated and first effort toward the surface functionalization of nanostructures was undertaken to fabricate core-shell-structures.*

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur für die Themenstellung sowie die gute Betreuung und seine stete Diskussionsbereitschaft bedanken. Besonders möchte ich ihm auch für die Möglichkeit der Präsentation der erzielten Ergebnisse auf internationalen Tagungen und von Forschungsaufenthalten in Oslo, Norwegen, sowie Tokio, Japan, danken.

Mein Dank gilt all denen, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere

Dr. Hao Shen (INM) für die Durchführung der TEM- sowie REM-Aufnahmen und EDX-Messungen,

Dr. Volker Huch (UdS) und Dr. Krzysztof Radacki (Universität Würzburg) für die Einkristallstrukturbestimmung, Sabine Timmroth (Universität Würzburg) für CHN-Analysen, Christian Cavelius (INM) für die Hilfe bei der Durchführung der TG-DTA-Messungen, Thomas Rügamer (INM) für die Durchführung von REM-Aufnahmen sowie Dr. Wei Jiandong (INM) für die XPS-Messungen,

Dr. Sven Barth, Dr. Ingrid Grobelsek und Dr. Rudolf Karos (INM) für die Durchführung der XRD-Messungen sowie Arne Rüdinger für die Möglichkeit, am Fraunhofer Institut für Silikatforschung selbst zahlreiche XRD-Messungen durchführen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. C. Wickleder und Dr. Matthias Adlung (Universität Siegen) für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Photolumineszenz,

Dr. Hagen Thielecke und Yvonne Kohl (Fraunhofer IBMT) für die Kooperation bezüglich der Zelltoxizität,

Herrn Prof. Dr. Carsten Schmuck und Peter Wich (Universität Würzburg) für die gemeinsamen Versuche zur Oberflächenfunktionalisierung

sowie Herrn Prof. Dr. K. Soga für die Ermöglichung des Forschungsaufenthaltes an der Tokyo University of Science. Allen Mitarbeitern des Sogalabo möchte ich für den herzlichen Empfang und die vielen gemeinsamen Unternehmungen danken.

Meinen Freunden und Kollegen Dr. Claus Daniel, Dr. Diane Drescher-Petersen, Dr. Christian Holzapfel, Dr. Christian Petersen und Dorothea Loytved aus der Saarbrücker Zeit danke ich ganz herzlich für die gemeinsamen Diskussionen, Pausen sowie die fachliche und insbesondere moralische Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Michael Oberhausen für unzählige aufbauende und ermunternde Gespräche.

Bei Thomas Fischer, Silke Kremer und Theresa Noisser bedanke ich mich für das Korrekturlesen der vorliegenden Dissertation.

Allen Mitgliedern der CVD Abteilung des INM, insbesondere Gabriele Koster und meinen Büro- und Laborkollegen Christian Cavelius und Jessica Altmayer, sowie den Mitarbeitern des Institutes danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima. Dem wissenschaftlichen Geschäftsführer Herrn Prof. Dr. Michael Veith danke ich für die Bereitstellung der Infrastruktur.

Den Mitgliedern der Arbeitskreise und der Institute für Anorganische Chemie der Universitäten Würzburg und Köln danke ich für das gute Arbeitsklima und die vielen diskussionsreichen Mittagspausen.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums und der Dissertation bedanken.

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.2</b>	<b>ZIELSETZUNG</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN UND STAND DER FORSCHUNG</b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER LANTHANOIDELEMENTE</b>	<b>6</b>
2.1.1	Elektronenkonfiguration	6
2.1.2	Lanthanoid-Kontraktion	6
2.1.3	Oxidationsstufen der Lanthanoide	7
<b>2.2</b>	<b>MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN</b>	<b>8</b>
<b>2.3</b>	<b>OPTISCHE EIGENSCHAFTEN: PHOTOLUMINESZENZ</b>	<b>9</b>
<b>2.4</b>	<b>PRECURSOREN</b>	<b>15</b>
2.4.1	Das Precursor-Konzept	15
2.4.2	Alkoxide	16
2.4.2.1	Struktur und Eigenschaften	16
2.4.2.2	Synthesewege	17
2.4.2.3	Hydrolyseverhalten	20
<b>2.5</b>	<b>DARSTELLUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR NANOSTRUKTURIERTE MATERIALIEN</b>	<b>21</b>
2.5.1	Flüssigphasenmethoden	21
2.5.1.1	Top-Down- und Bottom-Up-Ansatz	21
2.5.1.2	Fällungsreaktionen	22
2.5.1.3	Sol-Gel-Prozess	23
2.5.1.4	Mikroemulsionsverfahren	23
2.5.1.5	Hydrothermal- und Solvothermalverfahren	25
2.5.2	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	29
<b>2.6</b>	<b>DARSTELLUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR LANTHANOID-HYDROXIDE UND -OXIDE</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER PRECURSOREN</b>	<b>33</b>
3.1.1	Monometallische homoleptische Alkoxide	33
3.1.1.1	Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{Ln}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$ , Ln = Pr ( <b>1</b> ), Tb ( <b>2</b> )	33
3.1.1.2	Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{Ln}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$ , Ln = Pr ( <b>3</b> ), Tb ( <b>4</b> ), Er ( <b>5</b> )	36

3.1.2	Monometallische heteroleptische Alkoxide	40
3.1.2.1	Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$ ( <b>6</b> ) und $[\text{PrCl}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_2(\text{THF})]_2$ ( <b>7</b> )	40
3.1.3	Synthesewege zu europiumhaltigen Alkoxid-Vorstufen	44
3.1.4	Heterometallische homoleptische Alkoxide	48
3.1.4.1	Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$ ( <b>10</b> ) und $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$ ( <b>11</b> )	49
3.1.4.2	Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}]$ ( <b>12</b> ) und Umsetzung von ( <b>2</b> ) mit $\text{LiO}^i\text{Bu}$ im Verhältnis 1:3	53
3.1.5	Thermogravimetrische Untersuchungen der Praseodym-Precursoren	57
3.1.6	Optische Eigenschaften der terbiumhaltigen Verbindung ( <b>2</b> )	60
3.1.7	Oleate der Lanthanoide Gd, Pr, Tb und Dy	61
3.1.7.1	Synthese der Lanthanoidoleate	61
3.1.7.2	Thermogravimetrische Untersuchung der Lanthanoidoleate	61
<b>3.2</b>	<b>MATERIALSYNTHESE – METHODEN</b>	<b>64</b>
3.2.1	Partikelsynthese	64
3.2.2	Schichtabscheidung mittels MOCVD	66
<b>3.3</b>	<b>SOLVOTHERMALBEHANDLUNG DER PRASEODYMALKOXIDE</b>	<b>67</b>
3.3.1	Röntgenographische Untersuchungen	67
3.3.2	Transmissionselektronenmikroskopische Charakterisierung der Pulver	87
3.3.3	Kalziniierung der praseodymhaltigen Pulver: Phasenentwicklung und -stabilität an Luft	99
<b>3.4</b>	<b>DARSTELLUNG TERBIUM-, ERBIUM- UND EUROPIUM-HALTIGER NANOMATERIALIEN</b>	<b>101</b>
3.4.1	Einsatz von $[\text{Tb}_3(\text{O}^i\text{Bu})_9(\text{HO}^i\text{Bu})_2]$ ( <b>2</b> ) und $[\text{Tb}(\text{tritox})_3(\text{THF})]$ ( <b>4</b> ) im Solvothermalprozess	101
3.4.2	Darstellung von Terbiumoxid via Sol-Gel- und Methanol-Route	103
3.4.3	Das System $\text{Er}(\text{OH})_3$ - $\text{ErOOH}$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$	106
3.4.4	Einsatz von $[\text{Eu}(\text{tritox})_3(\text{LiCl})(\text{THF})_3]$ ( <b>8</b> )	111
<b>3.5</b>	<b>EINSATZ DER LANTHANOIDOLEATE IM SOLVOTHERMALPROZESS</b>	<b>112</b>
3.5.1	Kristallinität und Phase der erhaltenen lanthanoidhaltigen Strukturen	112
3.5.2	Morphologie der Lanthanoidhydroxide	114
3.5.3	Untersuchungen zur Phasenentwicklung und -stabilität	115
3.5.4	UV-VIS-Spektroskopie: Absorptionsspektren	118
<b>3.6</b>	<b>GEMISCHTMETALLISCHE OXIDISCHE PULVER UND DÜNNE SCHICHTEN</b>	<b>120</b>
3.6.1	Herstellung und Charakterisierung Terbium-Aluminium-haltiger Nanostrukturen	120
3.6.1.1	Solvothermalbehandlung von ( <b>10</b> ) und ( <b>11</b> )	120
3.6.1.2	Einsatz von Verbindung ( <b>10</b> ) und ( <b>11</b> ) im Sol-Gel-Prozess	121
3.6.1.3	Abscheidung von Terbiumaluminatschichten	122

<b>3.7</b>	<b>OPTISCHE EIGENSCHAFTEN: PHOTOLUMINESZENZ</b>	<b>126</b>
3.7.1	Photolumineszenz von Tb <sup>3+</sup> -haltigen Pulvern und Schichten	126
<b>4</b>	<b>LANTHANOIDHALTIGE NANOSTRUKTUREN FÜR DIE ANWENDUNG IN DER NANOMEDIZIN</b>	<b>132</b>
<b>4.1</b>	<b>EINLEITUNG UND STAND DER FORSCHUNG</b>	<b>132</b>
<b>4.2</b>	<b>ZYTOTOXIZITÄT VON Gd(OH)<sub>3</sub>-NANOSTRUKTUREN</b>	<b>135</b>
4.2.1	Versuchsdurchführung	135
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion der Zytotoxizitätstests	138
<b>4.3</b>	<b>VERSUCH ZUR FUNKTIONALISIERUNG VON Gd(OH)<sub>3</sub>-NANOSTÄBCHEN</b>	<b>142</b>
<b>4.4</b>	<b>GADOLINIUM-EISEN-HALTIGE CORE-SHELL-STRUKTUREN</b>	<b>146</b>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>149</b>
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>153</b>
<b>6.1</b>	<b>ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN UND METHODEN</b>	<b>153</b>
<b>6.2</b>	<b>MOLEKÜLSYNTHESE</b>	<b>157</b>
6.2.1	Synthese der Edukte	157
6.2.2	Synthese homometallischer Alkoxide	158
6.2.3	Synthese heterometallischer Alkoxide	161
6.2.4	Synthese von Ln(oleat) <sub>3</sub> mit Ln = Dy, Gd, Pr, Tb	163
<b>6.3</b>	<b>PARTIKELSYNTHESE</b>	<b>164</b>
6.3.1	Herstellung von Nanostrukturen via Solvothermal-synthese	164
6.3.2	Herstellung von Terbiumoxid via Methanol-Route	166
6.3.3	Herstellung von Praseodym- und Terbiumoxid sowie Terbiumaluminat via Sol-Gel-Verfahren	166
<b>6.4</b>	<b>SCHICHTABSCHIEDUNG MITTELS MOCVD: Tb-O-Al-SCHICHTEN</b>	<b>167</b>
<b>6.5</b>	<b>ABSCHIEDUNG EISENHALTIGER SCHICHTEN AUF Gd(OH)<sub>3</sub>-NANOSTÄBCHEN</b>	<b>168</b>
6.5.1	Beschichtung in Lösung	168
6.5.2	Beschichtung aus der Gasphase	168
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>169</b>
	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>181</b>
	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>186</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG</b>	<b>187</b>
	<b>LEBENS LAUF</b>	<b>270</b>

**ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN**

Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
a, b, c	Gitterkonstanten
a. u.	arbitrary unit / arbiträre Einheit
Abb.	Abbildung
Abs.	Absorption
-silylamid	-{N(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }, HMDS
aq.	wässrig
bar	Bar
Bd.winkel	Bindungswinkel
Bind.länge	Bindungslänge
Bsp.	Beispiel
bzw.	beziehungsweise
c	Präfix "Zenti" ( $10^{-2}$ )
ca.	circa
CHN-Analyse	Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Analyse
cps	counts per second / Zählungen pro Sekunde
CVD	Chemical Vapor Deposition / Chemische Gasphasenabscheidung
d	Dicke
DNA	Deoxyribonucleic acid / Desoxyribonukleinsäure
DTA	Differentielle Thermoanalyse
E	Energie
e	excited state / angeregter Zustand
EDX	Energiedisperse Röntgenstrahlung
Em.	Emission
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
f(x)	Funktion von Parameter x
FIB	Focused-Ion-Beam / Fokussierter Ionenstrahl
fl.	flüssig
g	Gramm
g	ground state / Grundzustand
Gl.	Gleichung

h	Stunde
HF	Hochfrequenz
HR	High Resolution / Hochauflösung
IR	Infrarot
J	Joule
k	Präfix "Kilo" ( $10^3$ )
K	Kelvin
Kap.	Kapitel
kub.	kubisch
L	Ligand
l	Länge
l	Liter
l/d	Längenverhältnis
Ln	Lanthanoid
Lsm.	Lösemittel
M	molar
M	Metall
m	Meter
m	Präfix "Milli" ( $10^{-3}$ )
Me	Methyl
min	Minute
MO	metal-organic / metallorganisch
mol	Mol
Moläq.	Moläquivalent
MRI	Magnetic Resonance Imaging / Magnetresonanztomographie
n	Präfix "Nano" ( $10^{-9}$ )
NMR	Magnetische Kernresonanz
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl oder <i>n</i> -Butoxy
Pr <sup>i</sup>	<i>iso</i> -Propyl oder <i>iso</i> -Propoxy
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl oder <i>tert</i> -Butoxy
p	Druck
ppm	parts per million = $10^{-6}$
PVD	Physical Vapor Deposition / Physikalische Gasphasenabscheidung
R	Konfigurationskoordinate

R	Rest
RE	Seltenerde
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
S	Siemens
s.	siehe
SF	serumfrei
SH	serumhaltig
T	Temperatur
t	Zeit
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
T <sub>Prec.</sub>	Precursortemperatur
Tritox-H	tri- <i>tert</i> -Butyl-Metoxo
T <sub>S</sub>	Siedepunkt
T <sub>Subs.</sub>	Substrattemperatur
UV	Ultraviolett
v	Schwingungszustand
vgl.	vergleiche
VIS	Sichtbar
W	Watt
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
z. B.	zum Beispiel
$\alpha, \beta, \gamma$	Winkel
$\Delta$	Differenz
$\Delta T$	Kalzinierungstemperatur
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{em}$	Emissionswellenlänge
$\lambda_{ex}$	Anregungswellenlänge

---

$\mu$	Präfix "Mikro" ( $10^{-6}$ )
$\mu_B$	Bohr'sches Magneton
$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment
$\nu$	Frequenz
%	Konzentration
°	Grad
°C	Grad Celsius

## VERBINDUNGEN

$[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$	<b>1</b>
$[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$	<b>2</b>
$[\text{Pr}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$	<b>3</b>
$[\text{Tb}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$	<b>4</b>
$[\text{Er}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$	<b>5</b>
$[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$	<b>6</b>
$[\text{PrCl}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_2(\text{THF})]_2$	<b>7</b>
$[\text{Eu}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{LiCl})(\text{THF})_3]$	<b>8</b>
$[\text{EuCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$	<b>9</b>
$[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$	<b>10</b>
$[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$	<b>11</b>
$[\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}]$	<b>12</b>

*„Unendlich groß ist die Rolle des unendlich kleinen in der Natur.“*

Louis Pasteur

# 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

## 1.1 EINLEITUNG

Lumineszierende Materialien sind heute aufgrund der Vielzahl ihrer Anwendungen aus dem alltäglichen Leben nicht mehr weg zu denken. Hauptsächlich finden sie in Bildschirmen und Leuchtstofflampen, aber auch in Röntgendetektoren Einsatz, wobei intensive Forschung in den letzten Jahrzehnten zu einer stetigen Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften wie spektrale Energieverteilung oder Quantenausbeute geführt hat <sup>[1-3]</sup>. Die Einführung von Seltenerdleuchtstoffen hat in diesem Zusammenhang einen wichtigen Beitrag geleistet. 1971 entwickelten Opstelten und Koedam das Drei-Banden-Konzept <sup>[4]</sup>, welches die Grundlage zu den heute gebräuchlichen Fluoreszenzlampen schuf <sup>[5]</sup>. Die Kombination der rot, blau und grün emittierenden Phosphore  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  sowie  $(\text{La,Ce})\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$  und  $(\text{Ce,Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$  ermöglicht die Erzeugung von weißem Licht mit sehr guten Quantenausbeuten und Absorptionseigenschaften <sup>[6]</sup>. Die heute in der Beleuchtungstechnik eingesetzten Leuchtstoffe gelten als technisch ausgereift und es scheint aufgrund physikalischer Grenzen keine weitere Erhöhung der Quantenausbeute möglich <sup>[7]</sup>.

Dennoch gibt es weiterhin große Forschungsanstrengungen zur Entwicklung neuer lanthanoidhaltiger Leuchtstoffe, wobei insbesondere die Verbesserung der Lebensdauer sowie der spektralen Stabilität neben einer Anpassung an die voranschreitende Miniaturisierung optoelektronischer Bauteile und nicht zuletzt die Suche nach kostengünstigen Alternativen im Vordergrund stehen. Zudem haben sich in den letzten Jahren neue Anwendungsgebiete für anorganische lanthanoidhaltige Leuchtstoffe entwickelt.

Gegenwärtig findet ihr Potential als Marker in der Biomedizin große Beachtung <sup>[8-13]</sup>. Lumineszierende anorganische Lanthanoidverbindungen zeichnen sich durch ihre Helligkeit und Photostabilität aus, wohingegen organische Farbstoffe aufgrund von Photobleaching nur begrenzt einsetzbar sind <sup>[14]</sup>. Halbleiternanopartikel (Quantum-Dots) gelten ebenfalls als interessante Alternative zu klassischen Biomarkern <sup>[15,16]</sup>, allerdings ist ihre Toxizität und die damit verbundene Notwendigkeit einer Ummantelung, beispielsweise in Form von CdSe/ZnS Core-Shell-Strukturen <sup>[17]</sup>, von entscheidendem Nachteil <sup>[18]</sup>. Oberflächenfunktionalisierungen können zur Optimierung der Biokompatibilität beitragen oder die Überwindung biologischer Barrieren erst ermöglichen <sup>[19,20]</sup>. Da Lanthanoide neben hervorragenden optischen Eigenschaften auch über interessante magnetische Eigenschaften verfügen, bietet die Kombination sich ergänzender Materialien die Möglichkeit multifunktionaler Werkstoffe <sup>[21]</sup>.

Auf diesem Wege könnten neue diagnostische Verfahren oder die Verknüpfung bekannter Methoden sowie der gezielte Medikamententransport im menschlichen Körper Einzug in die moderne Medizin halten. Neben oxidischen Materialien scheinen in diesem Kontext insbesondere Hydroxide geeignete Kandidaten zu sein, da sie bedingt durch freie OH-Gruppen auf der Oberfläche einen hydrophilen Charakter haben. Außerdem eignen sich die Hydroxylgruppen zur Anbindung von Polymeren oder Biomolekülen über einfache chemische Kupplungsreaktionen, so dass diese Nanostrukturen auch für biologische Anwendungen an Bedeutung gewinnen.

Die Nanotechnologie hat sich in den vergangenen Jahren stetig weiterentwickelt und gilt als eine der großen Schlüsseltechnologien. Dies mag zum einen darauf zurückzuführen sein, dass sie eine immer weiter reichende technische Miniaturisierung ermöglicht, zum anderen aber auch darauf, dass nanoskalige Materialien sowohl in Form dünner Schichten als auch als Pulver im Vergleich zu Bulkmaterial neue chemische und physikalische Eigenschaften besitzen oder eine häufig signifikante Verstärkung schon bekannter Effekte aufweisen, die zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten finden.

Dabei spielt nicht nur die Größenordnung der Materialien eine entscheidende Rolle, sondern auch ihre Morphologie und Oberflächenstruktur. Der Einsatz unterschiedlichster Verfahren, zu denen die Chemische und Physikalische Gasphasenabscheidung (CVD, PVD), das Sol-Gel-Verfahren oder Hydro- und Solvothermalprozesse gehören, ermöglicht die Darstellung von Nanopartikeln (0-dimensional), anisotropen Strukturen wie Nanostäbchen und Nanodrähten (1-dimensional) sowie dünnen Schichten (2-dimensional). Unabhängig von der Dimensionalität wird dabei Homogenität bezüglich Größe, Form und chemischer Zusammensetzung gefordert. Anorganische Nanostrukturen spielen eine entscheidend Rolle bei der Entwicklung von neuen Materialien und Bauteilen <sup>[22, 23]</sup>. Insbesondere Metalloxide spielen eine dominierende Rolle im Bereich der Funktionswerkstoffe; die konventionellen Synthesewege in der Materialentwicklung eignen sich jedoch kaum zur Darstellung von Metalloxiden mit definierter Form, Größe und Kristallinität. Daher müssen neue Strategien für das kontrollierte Design anorganischer Nanostrukturen entwickelt werden.

Die chemische Synthese von Nanomaterialien repräsentiert das Bottom-Up-Prinzip, wobei stoffliche Vorstufen in molekularer oder oligomerer Form die elementaren Bestandteile des zu bildenden Materials bereitstellen. Auf molekularer Ebene werden zum Materialaufbau Bausteine wie Atome, Moleküle oder Ionen genutzt, so dass auch von molekularem Design

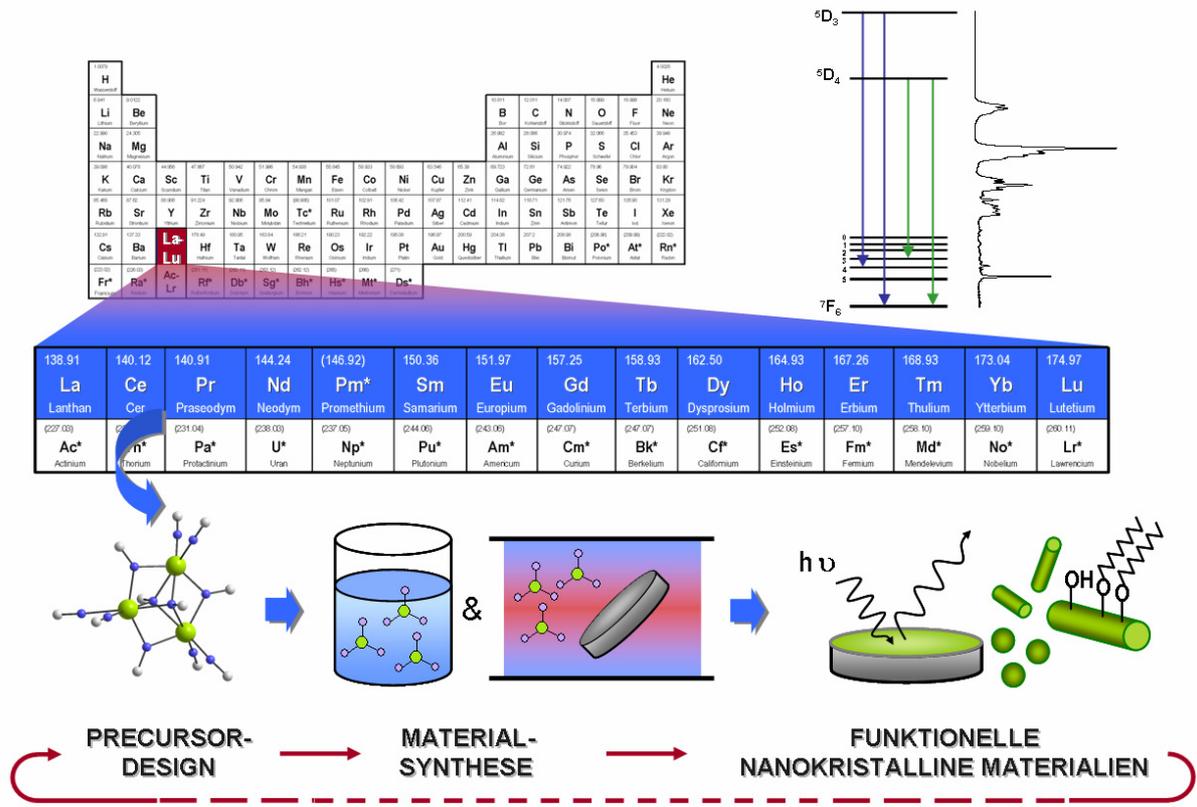
gesprochen werden kann. Die in der Gruppe von Prof. Dr. S. Mathur verfolgte molekülbasiert Materialsynthese basiert auf dem Einsatz von Vorstufen, deren elementare Zusammensetzung derjenigen der angestrebten Festkörperphase entspricht. Man spricht von unimolekularen oder *Single-Source-Precursoren*, welche die Darstellung von auf klassischen Synthesewegen unzugänglichen Phasen ermöglichen <sup>[24]</sup>. Für die Herstellung von Metalloxiden hat sich die Verbindungsklasse der Alkoxide als besonders geeignet erwiesen <sup>[25 - 28]</sup>. Die auf molekularer Ebene vorgegebene Metall-Sauerstoff- Bindung in chemisch maßgeschneiderten Precursoren ermöglicht die Erzeugung homogener Phasen, die Erniedrigung der Reaktionstemperatur sowie die Kontrolle der Phasenstrukturen. In Hinblick auf optische Materialien ist der Einbau der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen in das Wirtsgitter und ihre Verteilung innerhalb der Nanokristalle von großer Bedeutung. Ein weiterer maßgebender Aspekt für die Effizienz optischer Materialien ist die Vermeidung der Ablagerung von Dotierungionen nur auf der Oberfläche der Nanostrukturen, vielmehr muss eine homogene Einbettung der  $\text{Ln}^{3+}$ -Zentren innerhalb der Nanopartikel gewährleistet sein. Dadurch können lumineszenzmindernde Quenching-Prozesse aufgrund zu hoher  $\text{Ln}^{3+}$ -Konzentration reduziert und die optischen Eigenschaften des gewünschten Materials deutlich verbessert werden. Aktuelle Forschungsergebnisse haben bereits gezeigt, dass der Einsatz von Alkoxiden in Flüssigphasenmethoden zur Darstellung lanthanoiddotierter Oxide ( $\text{Ln}:\text{LaPO}_4$ ,  $\text{Ln}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}:\text{YAG}$ ,  $\text{Ln}:\text{YVO}_4$ ) sehr gut geeignet ist <sup>[29]</sup>, wohingegen Syntheserouten in wässrigem Milieu zwar recht einfach durchzuführen sind, eine Kontrolle von Dispersität und Morphologie jedoch schwierig ist.

Die Grenzen herkömmlicher nasschemischer Verfahren zeigen den Bedarf an neuen Synthesewegen hin zu effizienten lanthanoidhaltigen Nanomaterialien, wobei die stetig wachsende Nachfrage an geeigneten Vorstufenmolekülen zurzeit jedoch nicht gedeckt werden kann. Aus der nur sehr unzureichenden kommerziellen Verfügbarkeit resultiert daher die Notwendigkeit der Entwicklung neuer Precursoren für den Einsatz in der Materialsynthese.

## 1.2 ZIELSETZUNG

Zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung neuartiger lanthanoidhaltiger molekularer Verbindungen und deren Anwendung in der Synthese oxidischer Nanostrukturen.

- (I) In einem ersten Schritt stand die Synthese und Anwendung neuer **lanthanoidhaltiger Metallalkoxide** und deren Derivate, beispielsweise Lanthanoidoleate, zur Darstellung nanoskopischer, optisch aktiver Lanthanoidoxide und -hydroxide im Vordergrund.
- (II) Die Entwicklung neuer mono- und gemischtmetallischer Alkoxide umfasst die Steuerung der **Precursorchemie** durch Variation des sterischen Profils der Liganden oder die Einführung einer heteroleptischen Ligandensphäre. Die Polarität der M-O-Bindung wird durch die Art des Liganden beeinflusst, so dass unterschiedliche Bindungsverhältnisse im Molekül ausschlaggebend für die Zersetzungsprozesse bei der Materialbildung sind. In diesem Kontext sollten die Wechselwirkungen zwischen Precursorchemie und Phasenstruktur des gebildeten Materials beleuchtet werden. Mit dem Ziel, die Einbettung aktiver  $\text{Ln}^{3+}$ -Zentren in eine optisch inaktive Matrix schon auf molekularer Ebene zu induzieren, sollten des Weiteren gemischtmetallische Alkoxide mit unterschiedlichen Terbium-Metall-Verhältnissen ( $M = \text{Al}, \text{Li}$ ) synthetisiert werden.
- (III) Ein wichtiger Aspekt war der Einsatz der erhaltenen molekularen Precursoren in der **Materialsynthese**. Hierbei lag das Hauptinteresse auf der Untersuchung ihres Zersetzungsverhaltens in Flüssig- (Solvothermal, Sol-Gel-Verfahren) und Gasphasenprozessen (CVD) mit dem Ziel der Darstellung nanoskaliger Lanthanoidhydroxide und -oxide. Die erhaltenen Nanopulver und dünnen Schichten sollten mit Hilfe röntgendiffraktometrischer sowie elektronenmikroskopischer Methoden (XRD, TEM, REM) bezüglich ihrer Zusammensetzung, Kristallinität, Phase und Morphologie charakterisiert werden.
- (IV) Schließlich stellte die Untersuchung der optischen Eigenschaften (**Photolumineszenz**) einiger ausgewählter Materialsysteme neben ersten Studien zur **Funktionalisierung** der Oberflächen sowie zu einer potentiellen **Zelltoxizität** einen weiteren Schwerpunkt in Hinblick auf die Anwendung von Lanthanoidhydroxiden in der Biomedizin dar.



Schema 1-1 Konzept der molekülbasierten Synthese von Funktionswerkstoffen.

## 2 GRUNDLAGEN UND STAND DER FORSCHUNG

### 2.1 ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER LANTHANOIDELEMENTE

#### 2.1.1 Elektronenkonfiguration

In der Reihe der Lanthanoide wird die 4f-Schale kontinuierlich mit Elektronen besetzt, wobei für Lanthan noch kein Elektron in der 4f-Schale liegt ( $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ ) und sie für Gadolinium und Lutetium jeweils halb beziehungsweise vollständig gefüllt ist ( $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ ), woraus sich eine erhöhte Stabilität ergibt. Bei der Bildung der trivalenten Ionen der Lanthanoide,  $\text{Ln}^{3+}$  werden Elektronen zunächst aus dem 6s- sowie 5d-Orbital entfernt, so dass sie die allgemeine Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^n$  besitzen.

Die starke Abschirmung der 4f-Elektronen durch die gefüllten 6s- und 5p-Orbitale führt dazu, dass der elektronische Grundzustand der Lanthanoide kaum von Liganden beeinflusst wird. Daraus resultiert zum einen ein sehr schwacher Beitrag zur Lanthanoid-Ligand-Bindungen, zum anderen ist die Kristallfeldaufspaltung für Lanthanoide im Vergleich zu Übergangsmetallen sehr gering. Der geringe Einfluss des Kristallfeldes äußert sich beispielsweise in schmalen f-f-Absorptionsbanden. Insbesondere für die Anwendung in magnetischen und optischen Materialien spielt dies eine entscheidende Rolle, da somit die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der lanthanoidhaltigen Werkstoffe von der Umgebung der Ln-Zentren nahezu unbeeinflusst sind.<sup>[30]</sup>

#### 2.1.2 Lanthanoid-Kontraktion

Aufgrund der Richtungseigenschaften der 4f-Orbitale sind die Elektronen der niedrigeren s- und p-Orbitale vor dem Einfluss einer steigenden Kernladung nicht abgeschirmt. Folglich kommt es bei einer erhöhten effektiven Kernladungszahl zur Kontraktion der Orbitale. Direkte Konsequenz dieser Lanthanoid-Kontraktion ist der abnehmende Atom- sowie Ionenradius in der Reihe der Lanthanoide von Lanthan zu Lutetium bzw.  $\text{La}^{3+}$  zu  $\text{Lu}^{3+}$ . Ein geringer Anteil der Lanthanoid-Kontraktion ist auf relativistische Effekte zurückzuführen. Die Abnahme des Radius innerhalb der Periode stellt jedoch keine Ausnahme dar. Allerdings lassen sich mit Hilfe der Lanthanoid-Kontraktion die Ähnlichkeiten bezüglich Atomradius und chemischem Verhalten der homologen 4d- und 5d-Übergangsmetalle erklären. Während 4d-Übergangsmetalle gegenüber 3d-Elementen erwartungsgemäß einen größeren Radius

besitzen, ist der Radius der 5d-Elemente annähernd gleich dem ihrer 4d-Homologen, da der Zuwachs des Radius durch die Lanthanoid-Kontraktion gewissermaßen ausgeglichen wird. Als direkte Konsequenz sind sich beispielsweise Palladium und Platin in ihrem chemischen Verhalten ähnlicher als Palladium und Nickel, Hafnium zeigt sehr ähnliche Eigenschaften wie Zirconium, Niob wie Tantal und Molybdän wie Wolfram. <sup>[30, 31]</sup>

### 2.1.3 Oxidationsstufen der Lanthanoide

Die häufigste Oxidationsstufe ist +3, allerdings kommen einige Lanthanoide auch in der Oxidationsstufe +2 oder +4 vor. Wie aus Tabelle 2-1 ersichtlich treten diese in bestimmter Periodizität auf. Die Stabilität von  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Tb}^{4+}$  sowie  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Yb}^{2+}$  ist durch die stabilen Konfigurationen  $4f^0$ ,  $4f^7$  und  $4f^{14}$  begründet. Mit Hilfe der Ionisierungsenergien lässt sich die Stabilität und Periodizität auch der übrigen  $\text{Ln}^{2+}$  und  $\text{Ln}^{4+}$  erklären. Dioxide ( $\text{LnO}_2$ ) des Cer, Terbium oder Praseodym sind Beispiele für die relativ seltenen, festen, vierwertigen Lanthanoidverbindungen. Hierbei zeichnen sich Praseodym und Terbium durch die Bildung weiterer, nichtstöchiometrischer Lanthanoid-Sauerstoff-Phasen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ln}_x\text{O}_{2x-1}$  aus, in denen sowohl  $\text{Ln}^{3+}$ - als auch  $\text{Ln}^{4+}$ -Ionen nebeneinander vorliegen (vgl. 3.3.3, 3.4.2, 3.5.3). <sup>[31]</sup>

**Tab. 2-1** Oxidationsstufen der Lanthanoide.

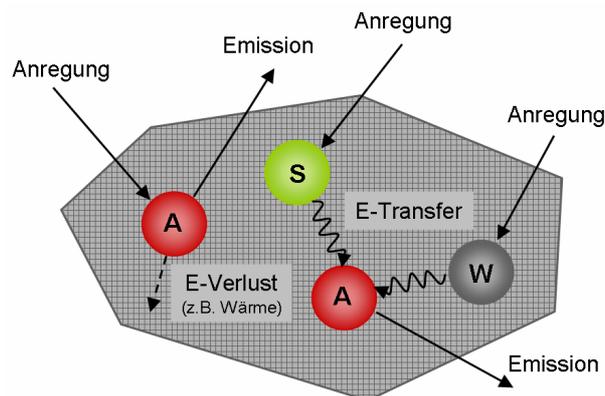
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
					+2	+2						+2	+2	
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+4	+4	+4					+4	+4					

## 2.2 MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN

Mit Ausnahme von  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  besitzen alle trivalenten Lanthanoidionen ungepaarte Elektronen und somit paramagnetische Eigenschaften. Aufgrund der starken Kopplung zwischen Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin liegen die energetisch angehobenen Zustände der  $\text{Ln}^{3+}$  so weit von ihrem energetischen Grundzustand entfernt, dass ein thermischer Übergang nicht möglich ist. Folglich sind die magnetischen Eigenschaften der Lanthanoide gänzlich durch ihren elektronischen Grundzustand bestimmt, und das magnetische Moment  $\mu_B$  ist unabhängig von der Art ihrer Umgebung. Aufgrund des hohen magnetischen Momentes kommen vor allem Gadoliniumverbindungen (Gd-DTPA,  $\mu_{\text{eff}}(\text{Gd}^{3+}) = 7,94 \mu_B$ ) in der medizinischen Diagnostik, beispielsweise als Kontrastmittel in der Kernspintomographie, zum Einsatz. Noch höhere magnetische Momente werden für Dysprosium ( $\mu_{\text{eff}}(\text{Dy}^{3+}) = 10,63 \mu_B$ ) und Holmium ( $\mu_{\text{eff}}(\text{Ho}^{3+}) = 10,60 \mu_B$ ) bestimmt. Als Konsequenz der Spin-Bahn-Kopplung stimmen die berechneten magnetischen Momente in der Regel sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Einzig  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  zeigen hier ein abweichendes Verhalten, wobei die berechneten Werte kleiner sind als die tatsächlich gemessenen. Diese Abweichung ist in beiden Fällen auf den relativ niedrig liegenden ersten angeregten paramagnetischen Zustand zurückzuführen, der bei Raumtemperatur teilweise besetzt ist (vgl. Dieke-Diagramm, Abb. 2-2). Da für  $\text{Eu}^{3+}$  die  ${}^7\text{F}_1$ - und  ${}^7\text{F}_2$ -Niveaus thermisch erreichbar sind, werden für das magnetische Moment Werte im Bereich von  $3,5 \mu_B$  gemessen, wohingegen bei alleiniger Betrachtung des Grundzustandes  ${}^7\text{F}_0$  Diamagnetismus vorliegen sollte. In Analogie dazu führt die thermische Anregung der  $\text{Sm}^{3+}$  in das  ${}^6\text{H}_{7/2}$ -Niveau zu einem magnetischen Moment von  $1,6 \mu_B$ , während eine Berechnung auf Basis des Grundzustandes  ${}^6\text{H}_{5/2}$  nur  $0,845 \mu_B$  ergibt. <sup>[30, 31]</sup>

### 2.3 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN: PHOTOLUMINESZENZ

Allgemein bezeichnet man einen Festkörper als **lumineszierend** oder als **Leuchtstoff** (engl.: *phosphor*), wenn er Energie absorbieren und anschließend in Form elektromagnetischer Wellen wieder emittieren kann <sup>[32]</sup>. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung liegt für die meisten Lanthanoidverbindungen im sichtbaren Bereich ( $\lambda = 420 - 700 \text{ nm}$ ), kann jedoch auch im ultravioletten ( $\lambda < 300 \text{ nm}$ ) oder infraroten ( $\lambda > 1000 \text{ nm}$ ) Bereich auftreten. Im einfachsten Fall besteht ein Leuchtstoff aus lumineszierenden Zentren, auch Aktivatoren genannt, die in ein inaktives Wirtsgitter eingebracht sind, beispielsweise  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Falls die anregende Strahlung nicht direkt von dem Aktivator absorbiert werden kann, können zur Effizienzsteigerung Sensibilisatoren eingesetzt werden, welche zunächst die Energie absorbieren und diese an den Aktivator übertragen. Den stark vereinfachten und schematischen Aufbau eines Leuchtstoffes zeigt Abbildung 2-1.



**Abb. 2-1** Schematische Darstellung möglicher Absorptions- und Emissionsprozesse in einem Leuchtstoff ( $A = \text{Aktivator}$ ,  $S = \text{Sensibilisator}$ ,  $W = \text{Wirtsgitter}$ ).

Lumineszenz kann durch unterschiedliche Energiearten hervorgerufen werden. Von **Photolumineszenz** spricht man, wenn eine Anregung durch elektromagnetische Strahlung – meist im UV-Bereich – eine Emission von Licht im Sichtbaren bewirkt. Weitere Beispiele sind Elektrolumineszenz, die durch Anlegen einer elektrischen Spannung hervorgerufen wird, sowie Tribolumineszenz, welche auf die Einwirkung mechanischer Energie zurückzuführen ist. Da die Photolumineszenz für lanthanoidhaltige Verbindungen und deren Anwendung eine entscheidend Rolle spielt, sollen die grundlegenden Mechanismen (i) Absorption bzw. Anregung, (ii) Emission (strahlend) und (iii) strahlungsloser Rückfall in den Grundzustand im Folgenden erläutert werden.

### (i) Absorption bzw. Anregung

Voraussetzung für die Emission von Strahlung ist die vorangehende Absorption von Anregungsenergie durch den Festkörper und eine damit verbundene Anhebung der Elektronen aus dem energetischen Grundzustand in einen angeregten Zustand.

Wie schon erwähnt besitzen Lanthanoidionen eine unvollständig gefüllte 4f-Schale, wobei die f-Orbitale im Innern des Ions liegen und somit von ihrer Umgebung durch die gefüllten 5s<sup>2</sup>- und 5p<sup>6</sup>-Orbitale abgeschirmt sind. Aus diesem Grund ist der Einfluss des Wirtsgitters auf die optischen Übergänge innerhalb der 4f<sup>n</sup>-Konfiguration sehr klein. Die wichtigsten Energieniveaus der Ln<sup>3+</sup>-Ionen sind im so genannten Dieke-Diagramm (Abb. 2-2) zusammengefasst, wobei die Linienbreite jeweils die Kristallfeldaufspaltung wiedergibt [33]. Aufgrund der Auswahlregeln (Paritäten) sind 4f → 4f-Übergänge durch optische Absorption verboten. Zu den erlaubten Übergängen der Seltenerdionen gehören Charge-Transfer-Übergänge (4f<sup>n</sup> → 4f<sup>n+1</sup>L<sup>-1</sup>, L = Ligand) sowie 4f<sup>n</sup> → 4f<sup>n-1</sup>5d-Übergänge. Erstere werden insbesondere für tetravalente Lanthanoidionen (Ce<sup>4+</sup>, Pr<sup>4+</sup>, Tb<sup>4+</sup>) beobachtet, divalente Spezies (Sm<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Yb<sup>2+</sup>) zeigen 4f → 5d-Übergänge. Für Ln<sup>3+</sup>-Ionen, welche eine Tendenz zur Tetravalenz aufweisen (Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>), beobachtet man Charge-Transfer-Absorptions-Banden im UV-Bereich, während Ln<sup>3+</sup> mit einer Tendenz zur Divalenz (Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) entsprechende 4f → 5d-Übergänge im Ultravioletten zeigen.

### (ii) Emission

Die Rückkehr der angeregten Elektronen in den Grundzustand kann über unterschiedliche Prozesse erfolgen. Hier soll die Rekombination durch Emission von Strahlung für den einfachsten Fall beschrieben werden, dass Absorption und Emission im selben optischen Zentrum stattfinden, wie es für niedrige Ln<sup>3+</sup>-Konzentrationen in inaktiven Wirtsgittern beobachtet wird. Nach dem Übergang in den angeregten Zustand durch Absorption eines entsprechenden Energiebetrages kommt es durch Schwingungen und Stöße mit der Umgebung zur Energieabgabe bis der Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes erreicht ist (Abb. 2-3). Dieser Prozess der Relaxation erfolgt meist strahlungslos oder unter Emission von Strahlung sehr geringer Intensität. Die Rückkehr in den Grundzustand erfolgt im Anschluss spontan und findet unter Emission von Strahlung statt, welche als Photolumineszenz detektierbar wird. Hierbei gelten für erlaubte bzw. verbotene Übergänge die gleichen Regeln wie für Absorptionsprozesse mit dem Unterschied, dass Absorption nur durch Energiezufuhr erzwungen werden kann, Emission jedoch spontan auftritt (allerdings ist auch erzwungene Emission möglich; sie wird in Lasern angewandt).

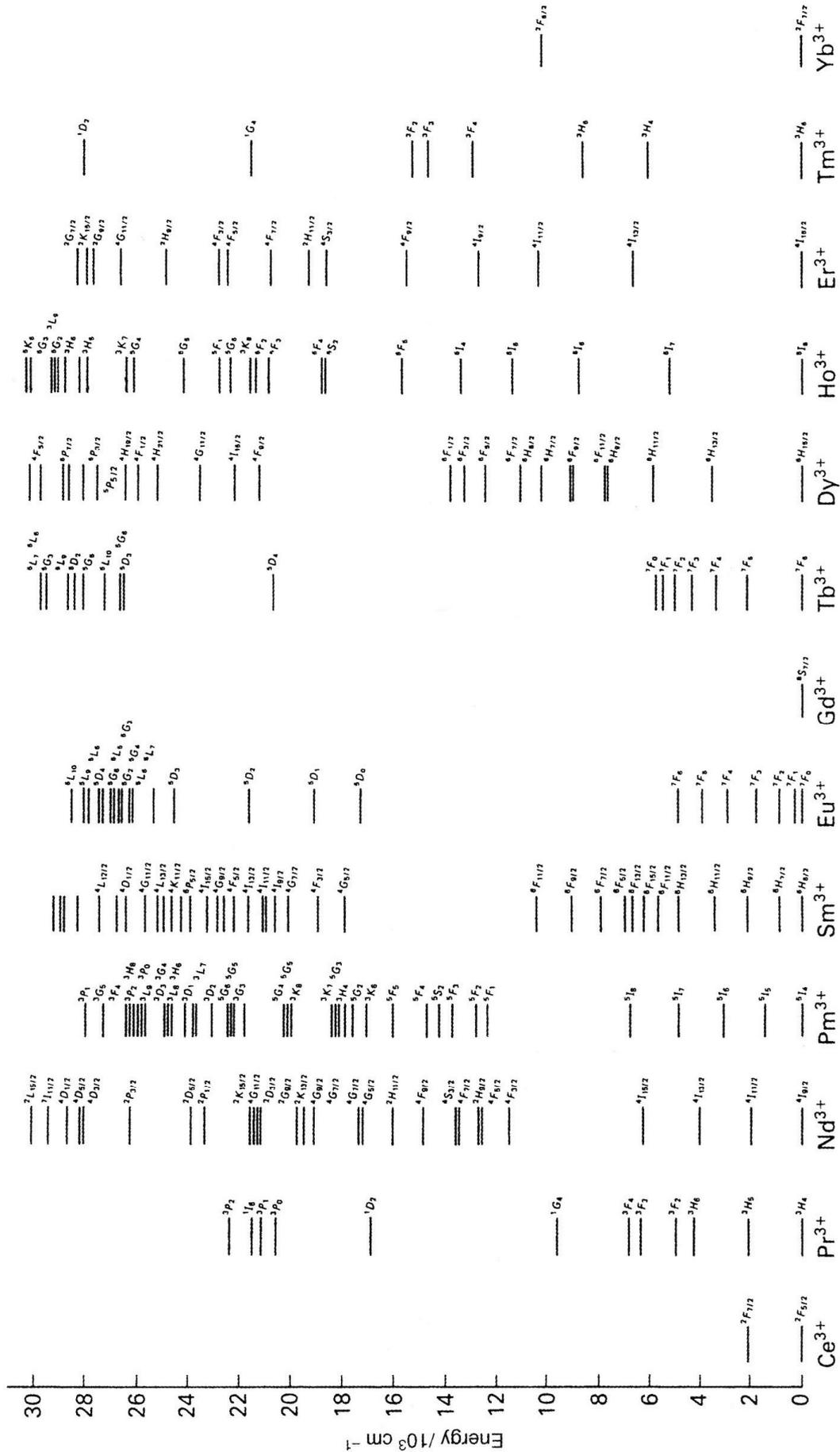


Abb. 2-2 Dieke-Diagramm. [30]

Schließlich erfolgt die Rückkehr auf das niedrigste Energieniveau des Grundzustandes erneut durch strahlungslose Relaxation. Aufgrund der Relaxationsprozesse tritt Emission in Bezug auf Absorption zu niedrigeren Energien (bzw. höheren Wellenlängen) hin verschoben auf. Die Energiedifferenz zwischen niedrigstem Anregungsband und Emissionsband bezeichnet man als Rotverschiebung oder als Stokes Shift.

Für die Anwendung optischer Materialien spielen jedoch nicht nur Wellenlänge und Intensität der emittierten Strahlung eine wichtige Rolle, sondern auch die Zeit, in der die  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen im angeregten Zustand verharren. Generell gilt, dass die Lebensdauer erlaubter Emissionsübergänge kurz ist ( $10^{-7} - 10^{-8}$  s), verbotene Übergänge dagegen eine deutlich längere Lebensdauer im Bereich einiger  $10^{-3}$  s besitzen. Für  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen liegen die Energiekurven des Grund- und des angeregten Zustandes aufgrund der Richtungseigenschaften der 4f-Orbitale nahezu parallel übereinander ( $\Delta R = 0$ , Abb. 2-3), weshalb scharfe Linien im Emissionsspektrum beobachtet werden. Da die f-f-Übergänge des Weiteren Paritäten-verboten sind, zeigen die angeregten Zustände für  $\text{Ln}^{3+}$  eine lange Lebensdauer.

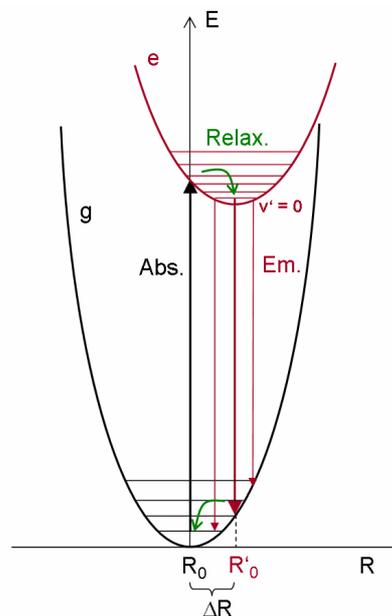
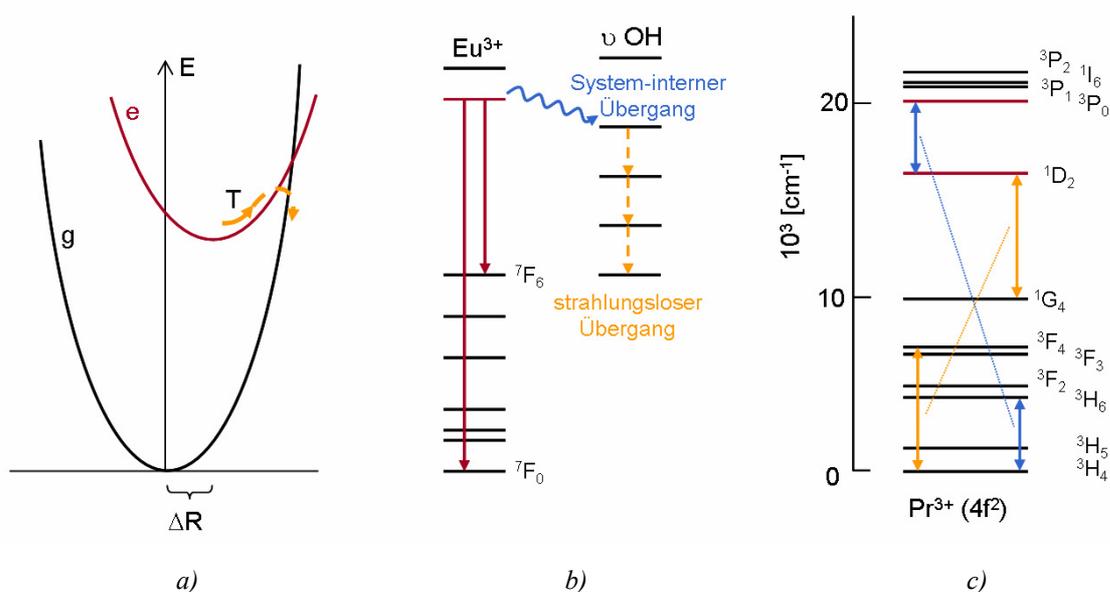


Abb. 2-3 Schematische Darstellung der Elektronenübergänge bei Photolumineszenz. <sup>[32]</sup>

### (iii) Strahlungslose Übergänge – Quenching-Prozesse

Neben der erwünschten Rückkehr in den Grundzustand durch Emission von Strahlung sind auch strahlungslose Prozesse möglich. In diesem Fall wird die Lumineszenz teilweise oder gänzlich ausgelöscht, und man spricht von **Quenching**. Folgende Prozesse sind die häufigsten Ursachen:

- Schneiden sich die Kurven für Grund- und angeregten Zustand ( $\Delta R \neq 0$ ), so ist bei ausreichend hoher Temperatur ein strahlungsloser Übergang aus dem angeregten in den Grundzustand (wie in Abb. 2-4 a verdeutlicht) möglich.
- Des Weiteren können Moleküle oder funktionelle Gruppen in der Umgebung der Lanthanoidionen zu Schwingungen angeregt werden, so dass die Absorptionsenergie strahlungslos durch Hochfrequenzschwingungen abgebaut wird (Abb. 2-4 b). Insbesondere Hydroxygruppen sind bekannte Quencher, da die dritte Harmonische des OH-Oszillators der Energie des für Lanthanoide typischen  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$  Übergangs entspricht.
- Bei der Dotierung von Wirtsgittern mit optisch aktiven Zentren besteht die Gefahr des Konzentrationsquenchings. Hierbei erfolgt ein Energietransfer von Lumineszenzzentrum zu Lumineszenzzentrum bis an einem Quencher die Energie strahlungslos, beispielsweise in Wärme, umgewandelt wird. Bei sehr geringen Dotierungsgraden (nur wenige Atom %) ist die Distanz zwischen den Lumineszenzzentren so groß, dass eine Energiemigration und damit ein Quenching verhindert werden kann.
- Schließlich kann die Anregungsenergie durch Kreuzrelaxation abgesenkt werden, wobei innerhalb des Systems die Anhebung weiterer Elektronen aus dem Grundzustand auf nur leicht erhöhte Energieniveaus auf Kosten höher liegender Emissionsniveaus erfolgt (Abb. 2-4 c).



**Abb. 2-4** Schematische Darstellung von Quenching-Prozessen: a) thermisches Quenching, b) Energieverlust durch hochfrequente Schwingungen (Bsp.  $Eu^{3+}$ ), c) Kreuzrelaxation (Bsp.  $Pr^{3+}$ ). [30, 32]

Insbesondere die Vermeidung von Konzentrationsquenching sowie von Quenching durch Hochfrequenzschwingungen ist Voraussetzung für effiziente Leuchtstoffe. Die Entwicklung neuer Synthesewege zur Darstellung reiner Lanthanoidverbindungen und deren homogener Verteilung in geeigneten Wirtsgittern ist daher Gegenstand aktueller Forschung auf dem Gebiet der optischen Materialien und stellt einen wichtigen Teilaspekt dieser Arbeit dar.

## 2.4 PRECURSOREN

### 2.4.1 Das Precursor-Konzept

Unter **Single-Source-Precursoren** versteht man Verbindungen, die zur Materialbildung notwendige Strukturelemente entweder teilweise oder vollständig passend zu einer Festkörperphase enthalten. Das Precursordesign auf molekularer Ebene erlaubt dabei die Anpassung an prozessbedingte Anforderungen und die kontrollierte Umwandlung der Vorstufe zum Endprodukt. <sup>[34]</sup>

Inwiefern sich eine Verbindung als Precursor in der Materialsynthese eignet, äußert sich in ihren physikalischen und strukturellen Eigenschaften, so dass die folgenden Kriterien aufgestellt werden können <sup>[35, 36]</sup>:

- Die Verbindung muss ausreichend thermisch stabil und in hoher Reinheit durch Umkristallisation, Sublimation oder Destillation in hohen Ausbeuten darstellbar sein.
- Für den Einsatz als Vorstufen in Flüssigphasenmethoden sollte die Verbindung eine möglichst gute Löslichkeit in verschiedenen Lösemitteln aufweisen.
- Für den Einsatz in Gasphasenprozessen (CVD) ist eine ausreichende Flüchtigkeit erforderlich, so dass ein angemessener Massenfluss gewährleistet ist.
- Für die erforderliche thermische Zersetzung der Moleküle muss eine relativ niedrige Zersetzungstemperatur vorliegen.
- Die Zersetzung muss möglichst vollständig ablaufen, um die Einlagerung von Fremdatomen (z. B. Kohlenstoff) zu vermeiden.
- Schließlich sollte sich die Verbindung durch eine gute Handhabbarkeit und Lagerfähigkeit sowie eine möglichst geringe Toxizität auszeichnen.

Insbesondere **Alkoxide** erfüllen diese Anforderungen und gehören damit zu einer Verbindungsklasse, die sich sehr gut für den Einsatz in Flüssig- und Gasphasenmethoden zur Darstellung reiner, oxidischer Nanomaterialien eignet.

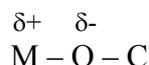
## 2.4.2 Alkoxide

### 2.4.2.1 Struktur und Eigenschaften <sup>[37]</sup>

Alkoxide der allgemeinen Form  $[M(OR)_x]_n$  ( $M$  = Metall der Valenz  $x$ ,  $R$  = Alkylrest,  $n$  = Nuklearität) können entweder als Derivate eines Alkohols  $ROH$ , in dem das Wasserstoffatom der  $OH$ -Gruppe durch ein Metallatom  $M$  ersetzt ist, angesehen werden oder als Derivate eines Metallhydroxides  $M(OR)_x$ .

Generell zeichnen sich Alkoxide durch ihre gute Löslichkeit und / oder Flüchtigkeit aus, weshalb sie über klassische Reinigungsmethoden wie Sublimation oder Rekristallisation in reiner Form zugänglich sind und sich somit als Precursoren für die Darstellung hochreiner Metalloxidkeramiken eignen. Neben einfachen Alkoholresten können auch sterisch anspruchsvollere einzähnige (z. B.  $O^tBu$ ,  $OCH^tBu_2$ ,  $OC^tBu_3$ ) sowie mehrzähnige (z. B.  $OCR'(CH_2OPr^i)_2$  mit  $R' = ^tBu$  oder  $CF_3$ ,  $OCR''_2CH_2X$  mit  $R'' = Me$  oder  $Et$ ,  $X = OMe$ ,  $OEt$ ,  $NMe_2$ ) Liganden, fluorierte tertiäre Alkoxygruppen (z. B.  $OCMe(CF_3)_2$ ,  $OCMe_2(CF_3)$ ) oder Liganden mit intramolekular koordinierenden Substituten (z. B.  $OC^tBu_2CH_2PMe_2$ ,  $OCH_2CH_2X$  mit  $X = OMe$ ,  $OEt$ ,  $O^nBu$ ,  $NR_2$ ,  $PR_2$ ) eingeführt werden <sup>[38-41]</sup>. Dabei erlaubt die Wahl der Alkoxygruppen die Beeinflussung von Flüchtigkeit und Löslichkeit des jeweiligen Alkoxids.

Aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffatoms ( $EN(O) = 3,5$ ) besitzt die  $M-OR$ -Bindung einen teilweise ionischen Charakter, welche mit 80 % bei Lanthanoidalkoxiden ( $EN(Ln) = 1,3 - 1,0$ ) besonders stark ausgeprägt ist. Folglich liegt für Metallalkoxide eine charakteristische Bindung des Typs



vor.

Die allgemein beobachtete gute Löslichkeit und Flüchtigkeit dieser Verbindungsklasse ist auf den kovalenten Bindungsanteil zurückzuführen. Die Abschwächung der Polarität der  $M-O$ -Bindung kann mit Hilfe des induktiven Effektes der Alkylgruppe, welchen diese auf das Sauerstoffatom ausübt, erklärt werden. Insbesondere Lanthanoidalkoxide neigen jedoch stark zu molekularer Verknüpfung mehrerer  $Ln^{3+}$ -Zentren über  $\mu_2$ - sowie  $\mu_3$ -Oxo-Brücken (Abb. 2-5), was in einer vergleichsweise niedrigen Löslichkeit und eingeschränkten Flüchtigkeit der Verbindungen resultiert.

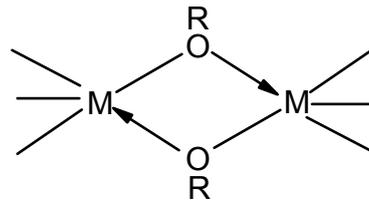


Abb. 2-5 Oligomerisation durch Ausbildung von ( $\mu_2$ -) Oxo-Brücken.

Je nach Art der Liganden und der Metallatome unterteilt man die Alkoxide in vier verschiedene Gruppen (Abb. 2-6):

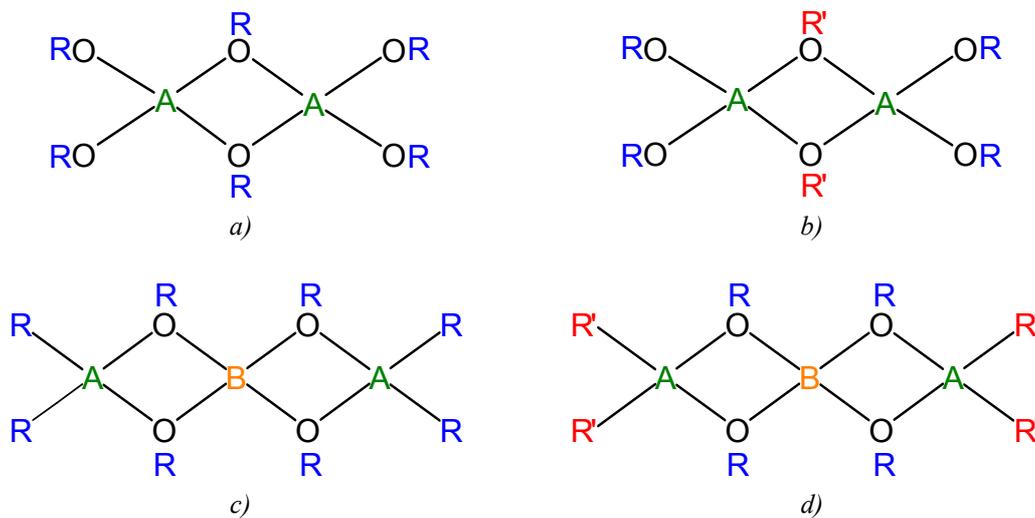


Abb. 2-6 a) homonukleares, homoleptisches Alkoxid; b) homonukleares, heteroleptisches Alkoxid, c) heteronukleares, homoleptisches Alkoxid, d) heteronukleares, heteroleptisches Alkoxid ( $R$  = Alkoxygruppe,  $A, B$  = Metalle).

Zum einen erfolgt eine Einteilung nach der Art der Liganden. Liegt nur eine Sorte von Liganden vor, so spricht man von homoleptischen Alkoxiden. Sind dagegen verschiedene Liganden an die Metallatome gebunden, so spricht man von heteroleptischen Alkoxiden.

Zum anderen wird eine Einteilung über die Art der zentralen Metallatome vorgenommen. Bei homonuklearen Alkoxiden liegt nur ein Metall vor. Dagegen weisen heteronukleare Alkoxide unterschiedliche Metalle auf.

### 2.4.2.2 Synthesewege

Alkoxide sind generell sehr hydrolyseempfindlich, weshalb alle Syntheseschritte unter geeigneten Schutzmaßnahmen erfolgen müssen. Sind diese gewährleistet, so sind Alkoxide jedoch im Allgemeinen leicht zugänglich und eine Vielzahl von Synthesewegen steht zur

Verfügung, von denen hier nur diejenigen erwähnt seien, welche für die Darstellung von Lanthanoidalkoxiden eine Rolle spielen.

### Umsetzung von Metallen mit Alkohol

Für die Darstellung der *iso*-Propoxide des Scandium, Yttrium und Lanthan wurde die Reaktion der Metalle mit Alkohol zum ersten Mal von Mazdiyasani et al. [42] vorgestellt, wobei Quecksilberchlorid als Katalysator eingesetzt wurde (Gl. 2.1).

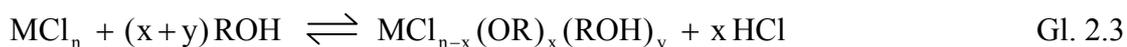


HgCl<sub>2</sub> geht dabei eine Reaktion mit dem Metall zu Amalgam ein, welches wiederum mit dem Alkohol zu dem gewünschten Lanthanoid-tri-*iso*-Propoxid reagiert. Später konnte auf analogem Weg Neodym- sowie Yttriumalkoxide erhalten werden [43, 44]. Des Weiteren können durch Reaktion von Metallspänen mit Alkohol Oxo-*iso*-Propoxide der allgemeinen Form Ln<sub>5</sub>O(OPr<sup>i</sup>)<sub>13</sub> (Ln = Sc, Y, Nd, Yb [45-47]) erhalten werden, wobei nach Bradley et al. [45] die Bildung der Verbindung über eine Zersetzung des Alkoxides unter Freiwerden eines Ethers abläuft (Gl. 2.2).



### Direkte Reaktion von Metallhalogeniden mit Alkohol

Die Halogenide der Erdalkalimetalle, Lanthanoide, Actinoide sowie der späten 3d-Metalle bilden mit Alkohol kristalline molekulare Addukte, wie beispielsweise LnCl<sub>3</sub> · 3 HOPr<sup>i</sup> [48, 49]. Eine Alkohololyse der Addukte liefert die entsprechenden homoleptischen Alkoxide. Bei elektropositiven Elementen (Lanthanoide) wird jedoch kein vollständiger Austausch der Chloratome durch Alkoxygruppen beobachtet, sondern die Bildung von Chloro-Alkoxy-Derivaten. Nur durch Zugabe von Laugen kann eine vollständige Verdrängung des Chlors erzwungen und homoleptische Alkoxide erhalten werden (Gl. 2.3).

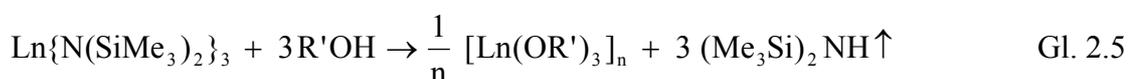


### Reaktion von Metaldialkylamiden M(NR<sub>2</sub>)<sub>x</sub> (R = Me, Et, SiMe<sub>3</sub>) mit Alkohol

Durch Umsetzung von Metaldialkylamiden mit Alkohol entsteht unter Freisetzung von Dialkylaminen als Nebenprodukt das gewünschte Metallalkoxid (Gl. 2.4).



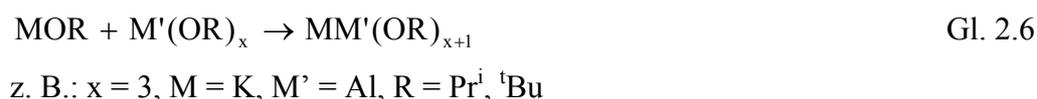
Vorteile dieser Herangehensweise sind zum einen das verminderte Risiko von Chlorverunreinigungen, da im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Methoden keine chlorhaltigen Verbindungen an der Synthese beteiligt sind, zum anderen sind die entstehenden Nebenprodukte so leicht flüchtig, dass sie relativ einfach im Vakuum entfernt werden können. Erstmals nutzte Jones et al. diese Methode zur Darstellung von  $U(OR)_4$  ( $R = \text{Me, Et}$ )<sup>[50]</sup>. Zahlreiche Beispiele für die Synthese von Lanthanoidalkoxiden mit sterisch anspruchsvollen Liganden durch Amid-Alkoxid-Austausch ausgehend von Bis(trimethylsilyl)-amid sind heute in der Literatur bekannt, und auch in dieser Arbeit wurde der Syntheseweg gemäß Gl. 2.5 verfolgt.



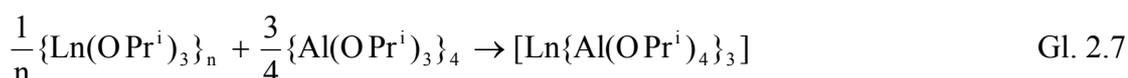
#### Darstellung heterometallischer Alkoxide

Zur Darstellung heterometallischer Alkoxide werden meist Lewis-Säure-Base-Reaktionen<sup>[51]</sup> und Salzeliminierungsreaktionen verwendet.

Bei Lewis-Säure-Base-Reaktionen reagiert ein Alkoxid eines Alkalimetalls (= starke Base) mit dem Alkoxid eines weniger basischen Metalls (= Säure) gemäß Gl. 2.6 zu dem gewünschten bimetalischen Alkoxid.

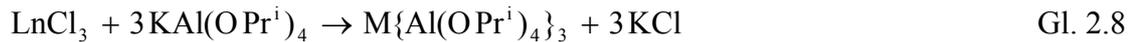


Aber auch zwischen schwach sauren und basischen Alkoxiden läuft die Reaktion ab, so dass durch Umsetzung von Lanthanoidalkoxiden mit Aluminium-*iso*-Propoxid Lanthanoid-Aluminium-*iso*-Propoxide dargestellt werden kann (Gl. 2.7).



Bei Salzeliminierungsreaktionen reagiert  $\text{LnCl}_3$  beispielsweise mit Kalium-Aluminium-*iso*-Propoxid unter Bildung von schwerlöslichen Metallchloriden als Nebenprodukt (Gl. 2.8)

[52, 53]

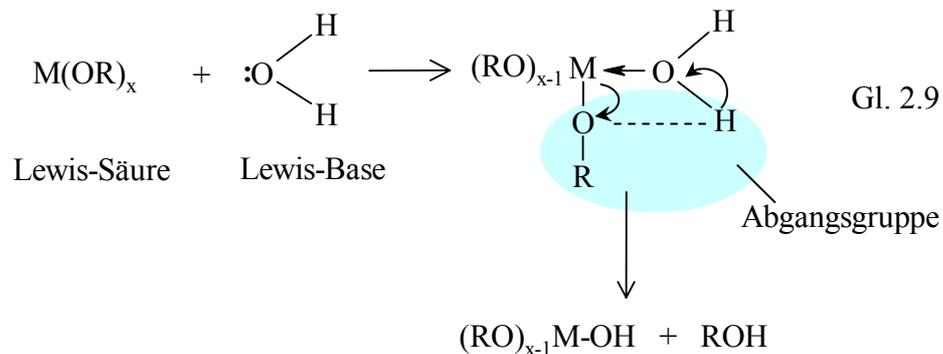


Die Möglichkeit dieser Syntheseroute wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt.

### 2.4.2.3 Hydrolyseverhalten

Aufgrund der eingangs erwähnten Polarisierung der M-O-Bindung kann am Metallzentrum relativ leicht ein nukleophiler Angriff erfolgen. Zusätzlich ist das Sauerstoffatom zugänglich für einen elektrophilen Angriff. Die Kombination der beiden Faktoren begründet die allgemein auftretende hohe Reaktivität der metallorganischen Verbindungen. Alkoxide sind daher sehr hydrolyseempfindlich, und schon solch geringe Mengen an Wasser wie die Luftfeuchtigkeit sind für den Ablauf von Hydrolysereaktionen ausreichend. Aus diesem Grund müssen sie unter Schutzgas oder im Vakuum gehandhabt werden.

Andererseits bietet die kontrollierte Hydrolyse der Alkoxide die Basis für deren Einsatz im Sol-Gel-Prozess. Die Hydrolyse wird dabei in einem ersten Schritt durch einen einfachen nukleophilen Angriff, wie in Gleichung 2.9 schematisch dargestellt, ausgelöst. Im weiteren Verlauf der Hydrolyse werden die Alkoxygruppen (-OR) sukzessive durch Hydroxygruppen (OH) ersetzt, so dass schließlich das Metallhydroxid  $\text{M(OH)}_x$  erhalten wird (Gl. 2.10).



Da das Metall normalerweise durch die Alkoxidgruppe stark an den Sauerstoff gebunden ist, ist der Sauerstoffgehalt zudem im Metallalkoxid ausreichend hoch, um dem Bestreben des Metalls, Oxide zu bilden, nachzukommen.

Schließlich können die organischen Liganden in Form flüchtiger, nicht reaktiver Reaktionsprodukte leicht abspalten, wodurch ein Einsatz als Precursor im CVD-Verfahren ermöglicht wird <sup>[54]</sup>.

## 2.5 DARSTELLUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR NANOSTRUKTURIERTE MATERIALIEN

### 2.5.1 Flüssigphasenmethoden

#### 2.5.1.1 Top-Down- und Bottom-Up-Ansatz

Zur Darstellung nanoskaliger Partikel unterscheidet man prinzipiell zwei verschiedene Herangehensweisen: den „Top-Down“-Ansatz sowie das „Bottom-Up“-Verfahren (Abb. 2-7).

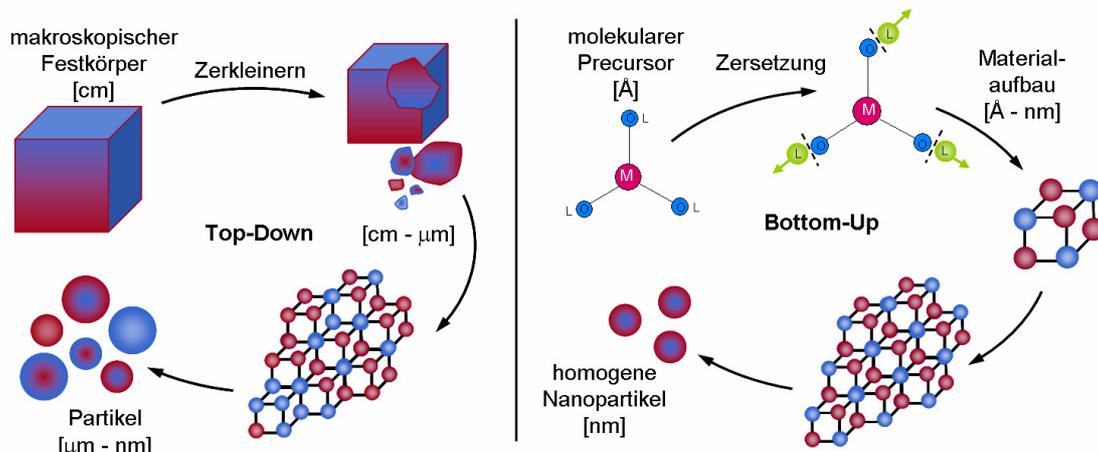


Abb. 2-7 Schematische Darstellung des Top-Down- sowie des Bottom-Up-Verfahrens.

Der „**Top-Down**“-Ansatz nutzt physikalische Methoden, wie zum Beispiel Mahlen in Kugelmøhlen, zur mechanischen Zerkleinerung makroskaliger Festkörper bis die gewünschte Partikelgröße im Nanometermaßstab erreicht ist. Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, relativ große Mengen an Nanopartikeln herzustellen, allerdings ist es äußerst schwierig, Partikel definierter Zusammensetzung, Form, Größe sowie eine enge Größenverteilung zu erhalten. An nanoskalige Pulver für den Einsatz in Funktionswerkstoffen wird jedoch eine Reihe von Anforderungen gestellt, insbesondere Partikelgrößen unter  $1\ \mu\text{m}$ , eine enge Größenverteilung, eine geringe Tendenz zur Ausbildung makroskopischer Agglomerate, eine homogene und kontrollierbare elementare Zusammensetzung, hohe Reinheit sowie eine kontrollierte Mikrostruktur <sup>[55]</sup>. Der „**Bottom-Up**“-Ansatz eröffnet die Möglichkeit der Darstellung von möglichst *idealen* Partikeln, welche die oben genannten Eigenschaften besitzen. Ausgehend von geeigneten Vorstufenmolekülen wird hierbei das Material in kolloidchemischen Verfahren aus der Lösung aufgebaut, wobei die chemische Zusammensetzung und Struktur der Vorstufe die Zusammensetzung des gewünschten

Materials schon auf molekularer Ebene bestimmt. Zudem erlaubt eine Variation der Prozessparameter (z. B. Temperatur, Lösemittel, pH-Wert) neben der Herstellung monodisperser Nanopartikel auch eine Kontrolle über die Form, so dass sphärische oder kubische Partikel, Nanostäbchen und Nanodrähte zugänglich sind. Ein weiterer Vorteil von Flüssigphasenmethoden ist die niedrige Prozess-temperatur und der damit verbundene niedrige Energieaufwand sowie der geringe apparative Aufwand, so dass es sich um relativ kostengünstige Verfahren handelt. Je nach Wahl der Prozessparameter und Synthesebedingungen unterscheidet man verschiedene Verfahren der molekülbasierten Synthese von Nanostrukturen aus der Lösung. Erfolgt die Partikelherstellung in einem geschlossenen System unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, so spricht man je nach Art des Lösemittels von Hydrothermal- oder Solvothermalverfahren. Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Solvothermalverfahren soll neben weiteren häufig eingesetzten Methoden im Folgenden erläutert werden.

### 2.5.1.2 Fällungsreaktionen

Die Fällungsmethode beruht darauf, dass ausgehend von einem geeigneten Precursor schwerlösliche Verbindungen aus übersättigten Lösungen gewonnen werden. Die Fällung kann zum einen durch einfache Austauschreaktionen, Photoreduktion, Oxidation oder Hydrolyse initiiert werden, zum anderen kann sie durch eine Änderung der Prozessbedingungen (Temperatur, Konzentration), welche sich auf die Löslichkeit auswirken, ausgelöst werden<sup>[56]</sup>. Frühe Untersuchungen zur Herstellung monodisperser Kolloide und die Einführung des *Konzeptes der schlagartigen Keimbildung* sind auf La Mer et al. (1950) zurückzuführen<sup>[57]</sup>. Werden zu Beginn des Prozesses schlagartig viele Keime gebildet, die anschließend kontinuierlich wachsen, ohne dass zeitgleich weitere Keime entstehen, so beobachtet man eine sehr enge Größenverteilung, und die Größe der Nanopartikel kann durch die Kontrolle der Wachstumsphase eingestellt werden. Die schlagartige Keimbildung kann dabei durch Injektion eines Überschusses an Precursor in eine heiße Tensidlösung (ca. 300 °C) erreicht werden (Abb. 2-8 a), wie sie erstmal von Bawendi et al. zur Synthese von nanokristallinen Cadmiumchalkogeniden eingesetzt wurde<sup>[58]</sup>. Neben der Heißinjektionsmethode ist auch eine Fällung bei niedrigeren Reaktionstemperaturen möglich, wobei die entstandenen Partikel zur Kristallisation im Anschluss häufig einem Temperprozess unterzogen werden müssen. So können beispielsweise nanokristalline CeO<sub>2</sub>-Partikel durch Reaktion von Cernitrat mit Ammoniumcarbonat in wässriger Lösung bei 70 °C und anschließendem Tempern bei 300 °C erhalten werden<sup>[59]</sup>. Hochvalente, elektropositive

Metalle (z. B.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) neigen in wässriger Lösung zu einer vorzeitigen Fällung von Metallhydroxiden oder -oxiden, weshalb Fällungen ausgehend von entsprechenden Metallalkoxiden in nichtwässriger Lösung stattfinden müssen<sup>[60]</sup>.

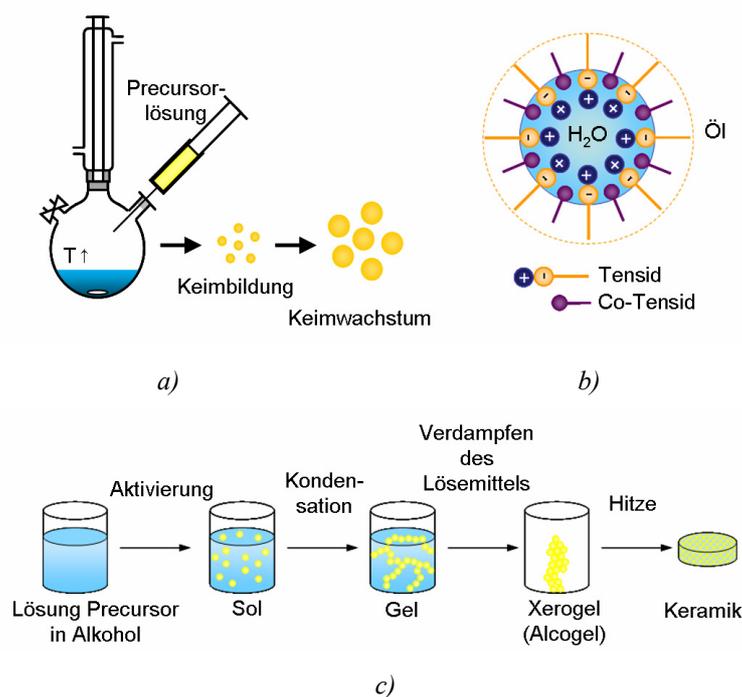
### 2.5.1.3 Sol-Gel-Prozess

Schon Mitte des 18. Jahrhunderts entdeckten Ebelmen und Graham, dass die Hydrolyse von Tetraethylortosilikat (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) in saurem Milieu zur Bildung von glasartigem  $\text{SiO}_2$  führt und begründeten damit den Sol-Gel-Prozess<sup>[61 - 63]</sup>. Heute wird das Sol-Gel-Verfahren häufig zur Herstellung keramischer Werkstoffe genutzt, da es eine Vielzahl an Vorteilen mit sich bringt, zu denen eine hohe Reinheit und Homogenität der Produkte sowie eine vergleichsweise niedrige Prozesstemperatur gehören. Zudem ist es möglich, durch Variation des pH-Wertes Morphologie und Größe der Partikel zu steuern. Schließlich können relativ leicht direkt aus dem Sol oder Gel Schichten oder Fasern über Formgebungsverfahren wie Dip-Coating, Spin-Coating oder Sprühtrocknung produziert werden<sup>[64 - 66]</sup>. Unter einem Sol versteht man generell eine stabile Dispersion kolloidaler Teilchen in einer Flüssigkeit, wobei es sich bei Kolloiden um Festkörper mit einem Durchmesser von 1 bis 100 nm handelt. Ein Gel bezeichnet ein dreidimensionales Netzwerk mit Poren im Submikrometerbereich und Kettenlängen von mindestens  $1\ \mu\text{m}$ <sup>[66]</sup>. Werden Alkoxide als Edukte eingesetzt, so werden diese in einem ersten Schritt in einem geeigneten Lösemittel gelöst. Anschließend muss der Prozess aktiviert werden. Dies geschieht im einfachsten Fall durch Zugabe einer bestimmten Menge an Wasser. Folglich läuft eine, je nach zugegebener Wassermenge teilweise oder komplette, Hydrolysereaktion ab. In einem zweiten Schritt erfolgt dann ein Kondensationsprozess, welcher schließlich zu einem dreidimensionalen Netzwerk führt<sup>[66]</sup>. Die einzelnen Schritte des Sol-Gel-Verfahrens bis hin zur fertigen Keramik sind in Abbildung 2-8 c schematisch dargestellt.

### 2.5.1.4 Mikroemulsionsverfahren

Hoar und Schulman führten 1943 den Begriff der *Mikroemulsion* ein, womit sie eine scheinbar klare Lösung aus Wasser, Öl, einem Tensid sowie einem Alkohol- oder Amin-basierten Co-Tensid bezeichneten<sup>[67]</sup>. Als Öl werden langkettige Kohlenwasserstoffe eingesetzt, langkettige organische Moleküle mit einem hydrophilen Kopf wie zum Beispiel Cetyltrimethylammoniumbromid dienen als Tensid. Aufgrund ihres amphiphilen Charakters sind Tenside sowohl mit der wässrigen als auch mit der Ölphase mischbar, so dass es zur Ausbildung einer Tensid-stabilisierten Mikroemulsion von Wasser in Öl, so genannten

inversen Mizellen, kommt (Abb. 2-8 b) <sup>[66]</sup>. Das Co-Tensid dient dabei als elektronegativer Abstandhalter, der die Abstoßung der positiv geladenen Tensidenden minimiert. Für die Materialsynthese sind Mikroemulsionen von großem Interesse, da die inversen Mizellen als Mikro- und Nanoreaktoren zur Synthese von Partikeln dienen können. Vorteil des Mikroemulsionsverfahrens ist vor allem die uniforme Größe und Form der erhaltenen Partikel, zudem ist es für eine Vielzahl von Materialien einsetzbar. Metalle sowie Metalllegierungen lassen sich durch Reduktion von Metallsalzen darstellen. Die Synthese von Metalloxiden verläuft ähnlich zu den oben beschriebenen Fällungsreaktionen. Ist das Metallkation in wässriger Lösung nicht stabil, können geeignete Precursoren eingesetzt und ähnlich dem Sol-Gel-Verfahren hydrolysiert werden. So eignet sich Titan-*iso*-Propoxid mit AOT (Natrium-1,2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethansulfonat) als Tensid zur Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln <sup>[68]</sup>. Auch lanthanoidhaltige Oxidkeramiken sind mittels Mikroemulsionsverfahren zugänglich wie beispielsweise Cu<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Cu<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>O<sub>5</sub> <sup>[69]</sup>.



**Abb. 2-8** Schematische Darstellung von Flüssigphasenmethoden: a) Heißinjektionsverfahren <sup>[70]</sup>, b) inverse Mizelle nach Schulman <sup>[56]</sup>, c) Sol-Gel-Verfahren <sup>[71]</sup>.

### 2.5.1.5 Hydrothermal- und Solvothermalverfahren

Unter dem **Solvothermalverfahren** versteht man allgemein die Synthese anorganischer Materialien in Lösung bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck, wobei das Reaktionsgemisch in einem geschlossenen Gefäß, dem so genannten Autoklaven, erhitzt wird (Abb. 2-9). Die Prozesstemperatur liegt dabei oberhalb des Siedepunktes des Lösemittels, so dass eine Reaktion entweder unter superkritischen Bedingungen oder in einem Temperatur-Druck-Bereich nahe dem superkritischen Zustand stattfindet.

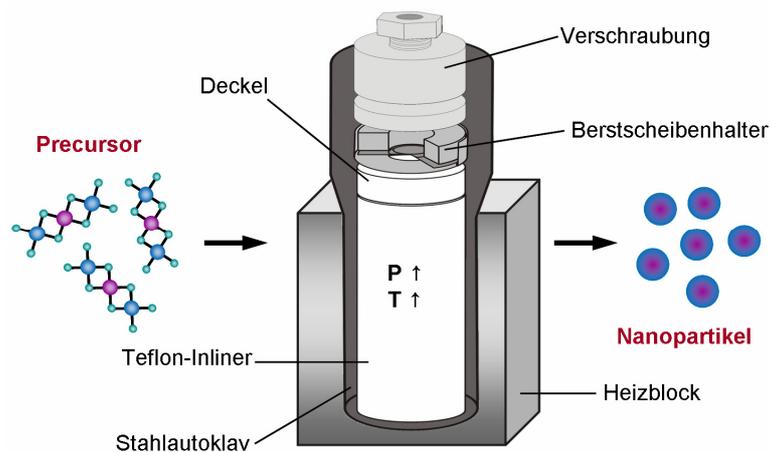


Abb. 2-9 Schematische Darstellung des Solvothermalverfahrens.

Im Spezialfall der **Hydrothermalsynthese** ist Wasser das Lösemittel, im **Solvothermalverfahren** finden Parafine (z. B. Hexan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol) oder Alkohole wie beispielsweise *iso*-Propanol Verwendung. Bei Reaktionen in Ethylenglykol oder 1,4-Butandiol spricht man von einer **Glykothermalsynthese**. Des Weiteren sind Ether (z. B. THF), stickstoffhaltige Medien (z. B. Amine, Acetonitril) oder dipolare aprotische Lösemittel wie DMSO oder DMF für das Solvothermalverfahren geeignet [72].

Selbst wenn die Reaktion nicht unter überkritischen Bedingungen stattfindet, wirkt sich bei der Solvothermalsynthese die erhöhte Löslichkeit und Reaktivität von Metallkomplexen durch Temperatur- und Druckerhöhung vorteilhaft auf die Materialbildung aus, so dass kristalline Feststoffe ohne nachträgliches Tempern, wie im Falle von Fällungs- und Sol-Gel-Methoden erforderlich, und bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als in klassischen Festkörperreaktionen erhalten werden. Schon eine geringfügige Erhöhung der Prozesstemperatur führt dazu, dass kinetisch gesteuerte Prozesse schneller ablaufen, und die Kristallisation durch kurze Diffusionswege begünstigt wird. Somit sind auch thermodynamisch metastabile Verbindungen zugänglich. Weitere Vorteile des

Solvothermalverfahren sind das temperaturbedingte Ausbleiben von Sintereffekten, die hohe Reinheit der Produkte sowie deren homogene chemische Zusammensetzung und die über die Wahl der Prozessparameter einstellbare Morphologie. [56, 73 - 75]

**Metalloxide** können über verschiedene Mechanismen unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert werden, die in Abb. 2-10 zusammengefasst sind und im Folgenden beschrieben werden sollen [55, 72].

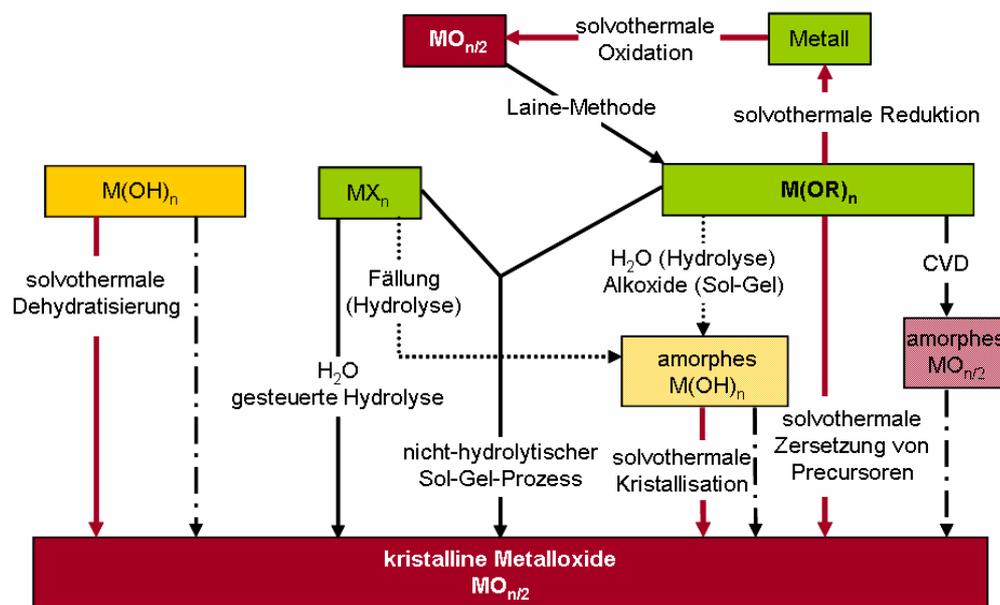


Abb. 2-10 Solvothermalmethoden zur Darstellung von Metalloxiden. [72]

( — Solvothermalverfahren, - · - Kalzinierung, — verwandte Methoden, ····· andere Methoden)

### Solvothermale Zersetzung von Precursoren

Molekulare Vorstufen, insbesondere Alkoxide, aber auch  $\beta$ -Diketonate und Carboxylate, können unter solvothermalen Bedingungen zu Hydroxiden und Oxiden zersetzt werden.

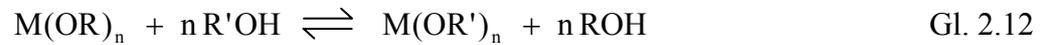
In inerten organischen Lösemitteln findet dabei eine Spaltung der C-O-Bindung unter Bildung eines Carbokations und eines Metalloxoanions statt, wobei die Stabilität des Kations die Reaktivität des Alkoxids bestimmt (Gl. 2.11). Des Weiteren beeinflusst die Elektronegativität des Metallkations die thermische Zersetzung des Alkoxids.



Ein Vorteil der Hydrothermalsynthese ist die Bildung nahezu defektfreier Partikel mit sehr geringer Oberflächenrauigkeit, da durch Lösungs- und Abscheidungsprozesse Oberflächendefekte ausgeglichen werden können. Bedingt durch die geringe Löslichkeit von

Metalloxiden in organischen Lösemitteln treten dahingegen unter solvothermalen Bedingungen Kristalldefekte unterschiedlicher Art auf.

Findet die Zersetzung in einem Alkohol statt, so müssen Ligandaustauschreaktionen berücksichtigt werden (Gl. 2.12):



Aufgrund der Solvatisierung der Carbokationen findet dann die Zersetzung der Alkoxide schon bei niedrigeren Temperaturen statt. Sekundäre Alkohole wie *iso*-Propanol werden zudem bei höheren Temperaturen dehydriert, so dass Wasser gebildet wird, welches die Hydrolyse des Alkoxids auslöst und eine hydrothermale Kristallisation fördert.

### Solvothermale Dehydratisierung

Eine weitere Möglichkeit der Oxidardarstellung besteht in der thermischen Dehydratisierung von Metallhydroxiden. Gemäß Gleichung 2.13 besteht zwischen einem Metallhydroxid und dem entsprechenden Metalloxid ein chemisches Gleichgewicht, wobei unter hydrothermalen Bedingungen hohe Temperaturen aufgebracht werden müssen, um die Bildung der Oxidphase zu erzwingen.



Unter solvothermalen Bedingungen findet die Oxidbildung bei niedrigeren Temperaturen statt, allerdings sind auch hier die Bildung des Metalloxids unter Freisetzung von Wasser und die Reaktion zu Metallhydroxid Konkurrenzreaktionen. Anhand des Lösemittels können die ablaufenden Prozesse gesteuert werden, wie das Beispiel der Dehydratisierung von Aluminiumhydroxid deutlich zeigt. Die solvothermale Behandlung von  $Al(OH)_3$  (Gibbsit) in Ethanol führt zu der Bildung von Bohemit ( $AlOOH$ ). Aufgrund der unregelmäßigen Orientierung der Kristalle, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um einen Lösungs-Rekristallisations-Mechanismus handelt. Wird allerdings Methanol als Lösemittel eingesetzt, so erhält man  $AlO(OCH_3)$ . Längerkettige Alkohole führen zur Abnahme der Bohemitbildung zu Gunsten von  $\chi$ -Aluminiumoxid mit einer zur Ausgangsverbindung analogen Morphologie, wie häufig bei der thermischen Dehydratisierung von Hydroxiden beobachtet (*Pseudomorphismus*).  $\alpha$ -Aluminiumoxid kann mittels Glykothermalverfahren über Alkyl-Glykol-Derivate als Zwischenstufe synthetisiert werden. Einen wichtigen Einfluss auf die Bildung der kristallinen Phasen hat bei der thermalen Dehydratisierung die Partikelgröße des

Eduktes. Bei einer ausreichenden Porengröße beobachtet man intrapartikuläre Hydrothermalreaktionen, wobei das durch Dehydratisierung gebildete Wasser nicht mehr aus den Poren diffundieren kann, so dass sich hydrothermale Bedingungen im Innern des Partikels einstellen.

### Solvothermale Kristallisation

Amorphe Zwischenprodukte aus Sol-Gel- oder Fällungsmethoden können schließlich durch solvothermale Behandlung in kristalline Partikel überführt werden. Da sich die Partikel des Zwischenproduktes nicht gänzlich in dem Lösemittel lösen, sondern als solche kristallisieren, ist bei der Synthese der Gele und Fällungsprodukte insbesondere auf eine sehr gute Homogenität zu achten, um gleichförmige Kristallite zu erhalten. Als vorteilhaft erweist sich die solvothermale Kristallisation zur Darstellung schwer zugänglicher gemischtmetallischer Oxide. So gelang Kominami et al. die Synthese von kristallinem  $\text{LaFeO}_3$  unter glykothermalen Bedingungen aus dem amorphen Zwischenprodukt der Solvothermalbehandlung von  $\text{La}(\text{OPr}^i)_3$  und  $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , wohingegen die direkte Glykothermalbehandlung der Precursoren zu einem Gemisch aus  $\text{La}(\text{OH})_3$  und Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , führte<sup>[76]</sup>.

### 2.5.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Allgemein versteht man unter der **CVD** (**C**hemical **V**apor **D**eposition) ein Verfahren zur Abscheidung von Filmen aus der Gasphase, wobei eine thermisch induzierte Reaktion von Vorstufenverbindungen auf einer erhitzten Oberfläche erforderlich ist. Im Spezialfall der **MOCVD** (**M**etal **O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition) werden als Ausgangssubstanzen metallorganische Verbindungen eingesetzt. [77]

#### Aufbau der CVD-Anlage und Ablauf des Beschichtungsprozesses

Zur Abscheidung dünner Schichten wurde eine CVD-Anlage, deren Aufbau in Abbildung 2-11 a schematisch dargestellt ist, eingesetzt.

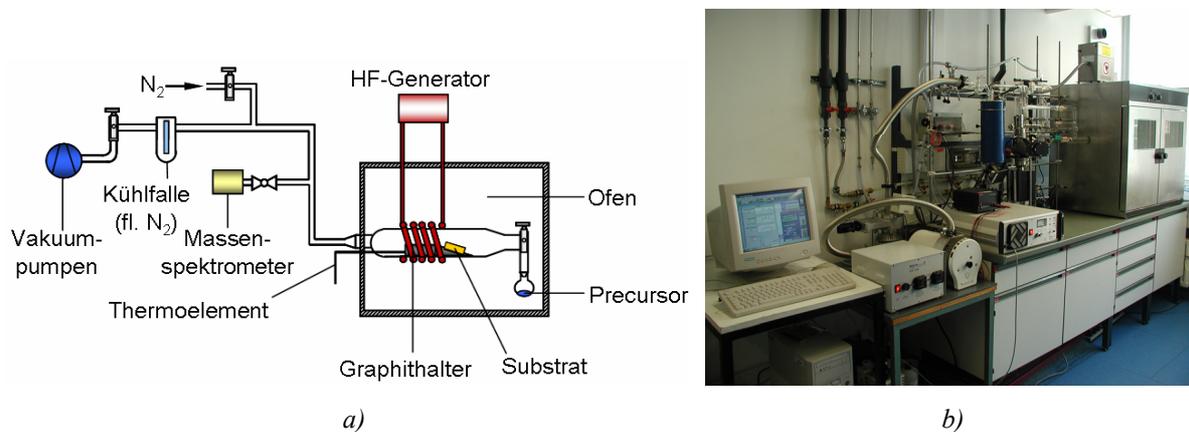
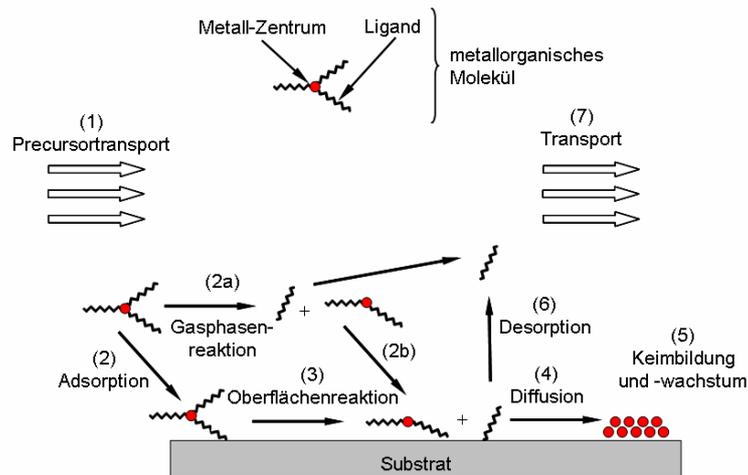


Abb. 2-11 Schematische Darstellung des Aufbaus (a) und Fotografie (b) einer CVD-Anlage.

Zur Beschichtung wird das Substrat gereinigt, auf einen Graphithalter gelegt und in eine Quarzröhre, den eigentlichen Reaktorraum, eingebracht, welcher während des CVD-Prozesses frei von Luft ist und unter reduziertem Druck steht. Die Erhitzung des Substrats erfolgt induktiv mit Hilfe einer Hochfrequenzspule. Die Substrattemperatur wird mit einem Thermoelement kontrolliert, das in Kontakt zum Graphithalter wenige Millimeter unterhalb des Substrates steht. Der Innenraum des Reaktors wird durch eine separat steuerbare Heizung gerade so stark erwärmt, dass der eingesetzte Precursor den nötigen Dampfdruck erreicht. Während des gesamten CVD-Prozesses herrscht ein dynamisches Vakuum, um die bei der Precursorersetzung entstandenen Gase sofort aus dem Reaktionsraum abzuleiten. Dadurch gelingt es, das Risiko einer Verunreinigung der entstandenen Schichten durch organische Gase oder elementaren Kohlenstoff zu minimieren.

Der Abscheidungsprozess lässt sich durch eine Vielzahl von Parametern steuern. So erlaubt die Einstellung von Substrattemperatur, Precursorfluss und Arbeitsdruck die Kontrolle von

Schichtdicke, Kristallinität, Phasenbildung sowie Morphologie. Auch wenn für jedes Precursor- und Schichtsystem eine Prozessoptimierung erfolgen muss, laufen die einzelnen Prozessschritte dennoch nach dem gleichen Prinzip ab (Abb. 2-12). Zur genaueren Beschreibung der einzelnen Schritte sowie der verschiedenen Mechanismen der Schichtbildung sei hier auf die Arbeiten von M. J. Hampden-Smith et al. und J. T. Spencer verwiesen [77, 78].



**Abb. 2-12** Schematische Darstellung der Prozess-Schritte im CVD-Verfahren.

## 2.6 DARSTELLUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR LANTHANOID-HYDROXIDE UND -OXIDE

Im vorangegangenen Kapitel wurden gängige Verfahren zur Synthese von Nanopartikeln vorgestellt. Im folgenden Abschnitt soll auf den Stand der Forschung speziell in Bezug auf die Darstellung von lanthanoidhaltigen Hydroxid- und Oxidpartikeln sowie -schichten eingegangen werden.

Veith et al. sowie Mathur et al. konnten zeigen, dass sich der Einsatz von heterometallischen Lanthanoidalkoxiden im Sol-Gel-Prozess und der MOCVD zur Darstellung von nanokristallinen Pulvern und Schichten der Zusammensetzung  $\text{LnAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  eignet. Eine eingehende Betrachtung dieser Arbeiten erfolgt an späterer Stelle.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Peshev et al. und berichten die Sol-Gel-basierte Synthese von Lanthanaluminat,  $\text{LaAlO}_3$ , durch kontrollierte Hydrolyse eines stöchiometrischen Gemischs aus Lanthan-*iso*-Propoxid und Aluminium-*iso*-Propoxid [79]. Die Kombination zweier Single-Source-Precursoren ( $[\text{Ln}\{\text{Al}(\text{OPr}^i)_4\}_3]$  mit  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) im Sol-Gel-Prozess erlaubte Narula et al. die Darstellung von Lanthan-Cer-Aluminaten [80]. In einem nichtwässrigen Sol-Gel-Ansatz konnten Lanthanhydroxide als Partikel oder Stäbchen unterschiedlicher Längenverhältnisse in Abhängigkeit der Konzentration an zugesetztem  $\text{KMnO}_4$  und je nach Verhältnis von Benzylalkohol zu 2-Butanon aus  $\text{La}(\text{OPr}^i)_3$  erhalten werden [81]. Allerdings wurden neben  $\text{La}(\text{OH})_3$  weitere kristalline Nebenprodukte wie Manganoxide und  $\text{LaCO}_3\text{OH}$  gefunden. Auch die Dotierung einer oxidischen Matrix mit Seltenerdionen ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) ist über den Sol-Gel-Ansatz zugänglich, erfolgt jedoch meist ausgehend von Lanthanoidchloriden oder Nitraten [82, 83].

Neben dem Sol-Gel-Verfahren können Fällungsreaktionen zur Darstellung von Lanthanoidoxiden eingesetzt werden, wobei auch hier nur selten der Einsatz von Alkoxiden berichtet wird. Wakefield et al. beschreiben die Fällung von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [84] sowie  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  Partikeln [85] mit einem Durchmesser von weniger als 50 nm aus einer Lösung von Lanthanoidchlorid-Hexahydrat in Methanol durch Zugabe von Natriumhydroxid. Dabei verhindert der Einsatz von wasserfreien Lösemitteln die Bildung von Hydroxiden, wohingegen die Oxidbildung aufgrund der dehydrierenden Eigenschaften des Alkohols begünstigt wird. Durch den Zusatz von TOPO (Trioctylphosphinoxid) kann Agglomeration vermieden und die Partikelgröße kontrolliert werden. Zudem blockiert TOPO freie Bindungen auf der Partikeloberfläche, die andernfalls zu einem Lumineszenzverlust führen könnten und kann somit zur Verbesserung der optischen Eigenschaften beitragen.

Ähnliche Vorteile bringt die von der Gruppe um Bazzi eingesetzte Polyol-Methode mit sich [86-88]. Die Zersetzung von Lanthanoidnitraten oder Chloriden erfolgt hierbei in hochsiedenden Polyalkoholen wie z. B. Diethylenglykol und liefert reine oder  $\text{Ln}^{3+}$ -dotierte Seltenerdoxide in Form von kolloidalen Partikeln mit einem Durchmesser von 2 bis 5 nm.

Hydrothermale und solvothermale Prozesse eröffnen ein weites Feld an Darstellungsmöglichkeiten unterschiedlicher Lanthanoidphasen und Morphologien. Als Precursoren für Hydroxide und Oxide finden Sulfate [89], Chloride [90], Acetate [91] und Nitrate [92, 93] der Lanthanoide Einsatz, aber auch die solvothermale Oxidation der Metalle wird berichtet [94]. Über einen Lösungs-Rekristallisations-Ansatz können ferner  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ -Partikel in  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen [65], Nanotubes [96, 97] und fullerenartige Strukturen [98] überführt werden. Durch anschließendes Tempern wird eine oxidische Phase gebildet, die Eindimensionalität bleibt hierbei bestehen.

Der Einsatz flüchtiger lanthanoidhaltiger Komponenten in der Chemischen Gasphasenabscheidung ermöglicht die Abscheidung dünner Lanthanoidoxidschichten. Die Seltenerdoxide  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Nd}$ ) sind gute Isolatoren und besitzen aufgrund ihrer breiten Bandlücken hohe dielektrische Konstanten. Ihre Stabilität auf Silizium-Wafern macht sie damit zu interessanten Alternativen zu  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{HfO}_2$  als *high- $\kappa$*  Material [99, 100].  $\beta$ -Diketonate sind seit Beginn des 20. Jahrhunderts als Precursoren für die Abscheidung von  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ -Schichten im Einsatz [101-103]. Jones et al. setzten Trissilylamide der Lanthanoide ein und berichten die Bildung von Silikaten als Nebenphase [104]. Dahingegen gelang ihnen bei Einsatz von  $[\text{Ln}(\text{mmp})_3]$ -Komplexen die Abscheidung reiner Oxidschichten [105].

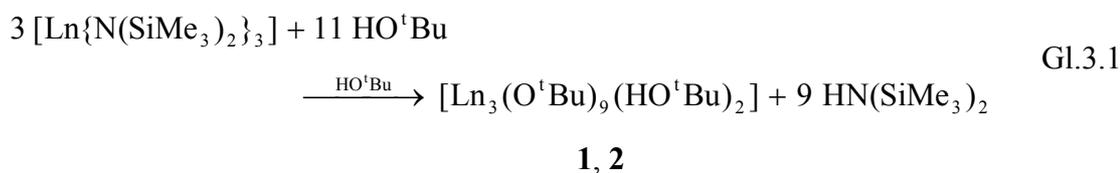
### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER PRECURSOREN

##### 3.1.1 Monometallische homoleptische Alkoxide

###### 3.1.1.1 Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{Ln}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$ , Ln = Pr (**1**), Tb (**2**)

Die Synthese der Lanthanoid-*tert*-Butoxide  $[\text{Ln}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (Ln = Pr, Tb) erfolgte wie in der Literatur für die analogen *tert*-Butoxide des Yttrium, Lanthan, Neodym, Dysprosium und Gadolinium <sup>[106-110]</sup> beschrieben durch Alkohololyse des wohldefinierten Lanthanoid-Trissilylamids,  $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  <sup>[111]</sup>, in einem Überschuss von *tert*-Butanol bei Raumtemperatur gemäß Gleichung 3.1.



Ln = Pr (**1**), Tb (**2**)

Nach Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck können die Verbindungen **1** und **2** als analytisch rein durch Umkristallisation aus einer konzentrierten Lösung in Toluol bei 4 °C erhalten werden. **1** besitzt als reiner Feststoff die für  $\text{Pr}^{3+}$ -Verbindungen übliche blassgrüne Färbung, während im Falle des Terbiumkomplexes **2** farblose Kristalle erhalten werden. Wie alle Verbindungen dieser Klasse handelt es sich bei **1** und **2** um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen. Die Zusammensetzung des Lanthanoidkomplexes des Praseodyms wird durch eine CHN-Elementaranalyse bestätigt. Im Gegensatz zu den eingesetzten Trissilylamiden sind die Lanthanoid-*tert*-Butoxide **1** und **2** bei  $10^{-3}$  mbar nicht sublimierbar.

Bereits 1968 berichteten Misra et al. die Synthese des *tert*-Butoxid-Derivat der Formel  $\text{Pr}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  durch Alkohololyse der analogen *iso*-Propoxid-Verbindung <sup>[112]</sup>, allerdings wurde keine Molekülstruktur beschrieben. Hubert-Pfalzgraf et al. synthetisierten Praseodym-*tert*-Butoxid über die Silylamid-Route, eine entsprechende Kristallstruktur wird jedoch nicht angegeben <sup>[113]</sup>.

Eine Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle zeigt für die Verbindungen **1** und **2** einen isotypischen Molekülaufbau, welcher mit bereits in der Literatur beschriebenen analogen Verbindungen des Yttriums und des Lanthans vergleichbar ist <sup>[106, 107]</sup>.

Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel für die Verbindungen **1** und **2** sind in den Tabellen 3-1 und 3-2 zusammengefasst. In Anhang 1 und 2 sind die genauen Kristalldaten, nähere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse gegeben.

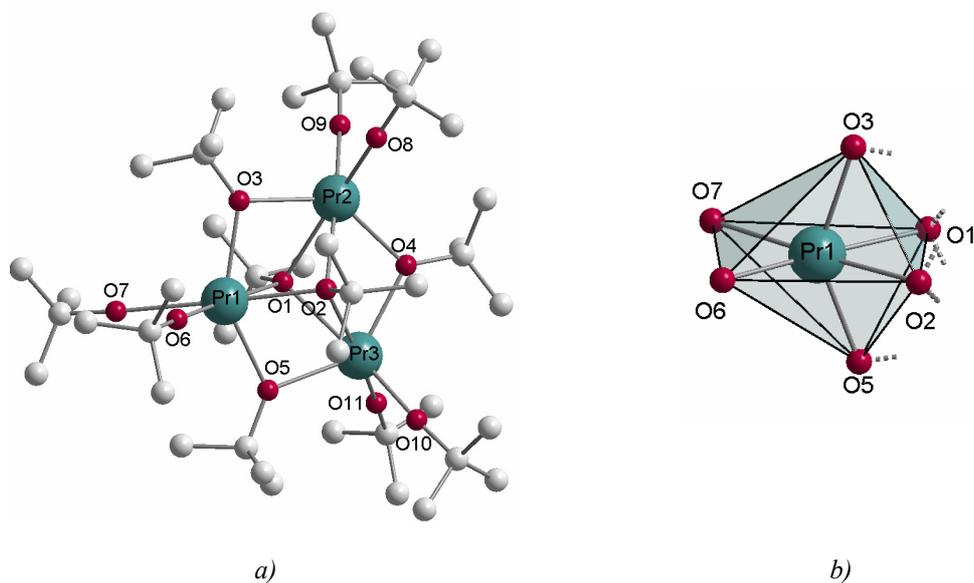
**Tab. 3-1** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **1** (Standardabweichung in Klammern).

Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]	Pr1-O1	2,4890(18)	Pr2-O1	2,5855(18)	Pr3-O1	2,5734(18)
	Pr1-O2	2,4721(17)	Pr2-O2	2,5787(17)	Pr3-O2	2,5962(17)
	Pr1-O3	2,3942(19)	Pr2-O3	2,4702(19)	Pr3-O4	2,4314(19)
	Pr1-O5	2,4137(18)	Pr2-O4	2,4340(19)	Pr3-O5	2,4417(18)
	Pr1-O6	2,1912(18)	Pr2-O8	2,191(2)	Pr3-O10	2,257(2)
	Pr1-O7	2,6639(19)	Pr2-O9	2,387(3)	Pr3-O11	2,317(3)
Bd.winkel [ $^\circ$ ]	O1-Pr1-O2	66,71(6)	O1-Pr2-O2	63,76(5)	O1-Pr3-O2	63,69(5)
	O3-Pr1-O5	143,11(6)	O3-Pr2-O4	138,11(6)	O4-Pr3-O5	138,05(6)
	O6-Pr1-O7	72,18(7)	O8-Pr2-O9	86,20(11)	O10-Pr3-O11	86,32(13)
	Pr1-O3-Pr2	98,97(6)	Pr2-O4-Pr3	102,04(6)	Pr3-O5-Pr1	99,63(7)

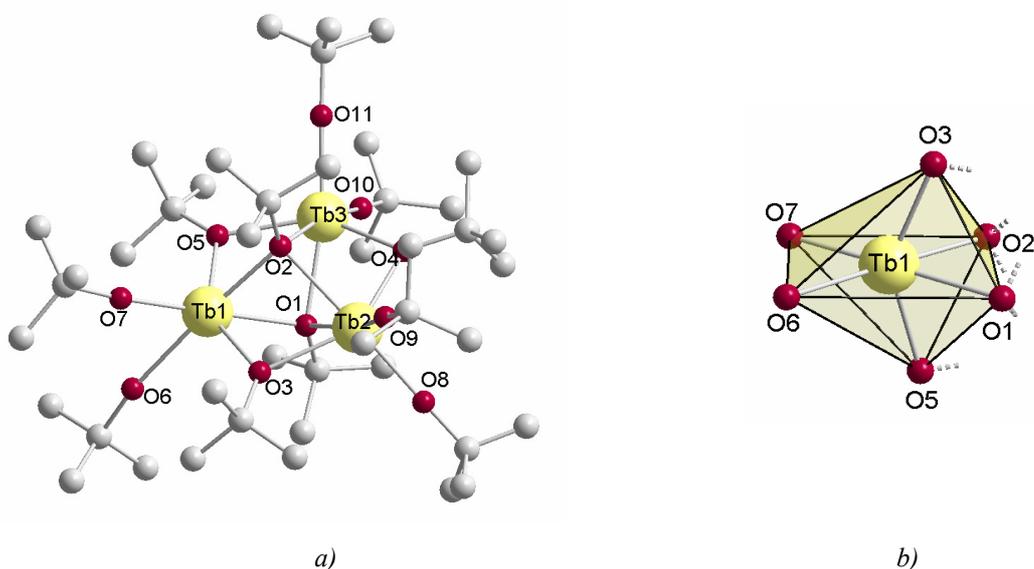
**Tab. 3-2** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **2** (Standardabweichung in Klammern).

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]	Tb1-O1	2,403(3)	Tb2-O1	2,487(4)	Tb3-O1	2,443(3)
	Tb1-O2	2,343(3)	Tb2-O2	2,498(4)	Tb3-O2	2,484(4)
	Tb1-O3	2,285(4)	Tb2-O3	2,380(4)	Tb3-O4	2,315(4)
	Tb1-O5	2,320(4)	Tb2-O4	2,337(4)	Tb3-O5	2,357(4)
	Tb1-O6	2,609(4)	Tb2-O8	2,194(4)	Tb3-O10	2,189(5)
	Tb1-O7	2,114(4)	Tb2-O9	2,174(5)	Tb3-O11	2,241(5)
Bd.winkel [ $^\circ$ ]	O1- Tb1-O2	68,11(12)	O1- Tb2-O2	64,46(11)	O1- Tb3-O2	65,30(11)
	O3- Tb1-O5	144,35(13)	O3- Tb2-O4	138,31(14)	O4- Tb3-O5	139,78(13)
	O6- Tb1-O7	72,29(14)	O8- Tb2-O9	89,1(2)	O10- Tb3-O11	84,2(2)
	Tb1-O3-Tb2	98,35(14)	Tb2-O4-Tb3	101,11(13)	Tb3-O5-Tb1	97,84(14)

Sowohl **1** als auch **2** kristallisieren in der trinuklearen Struktureinheiten " $\text{Ln}_3(\mu_3\text{-OR})_2(\mu_2\text{OR})_3$ " in der monoklinen Raumgruppe  $P2(1)/c$  (Abb. 3-1, 3-2). Dabei bilden die drei Lanthanoidatome jeweils die Eckpunkte eines Dreiecks, welche entlang der Dreiecksseiten über Alkoxidliganden  $\mu_2$ -verbrückt sind.



**Abb. 3-1** a) Molekülstruktur von  $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^i\text{Bu})_2]$  (**1**). b) Koordinationspolyeder der Praseodymzentren. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.



**Abb. 3-2** a) Molekülstruktur von  $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^i\text{Bu})_2]$  (**2**). b) Koordinationspolyeder der Terbiumzentren. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.

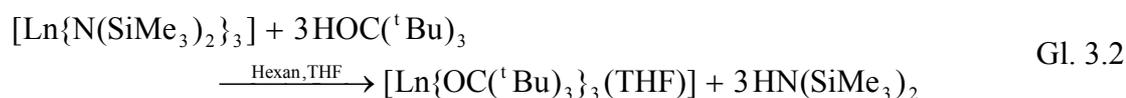
Die Berechnung der Bindungslängen zwischen den Lanthanoidatomen und den  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatomen liefert Werte im Bereich von minimal 2,3942(19) Å für Pr1-O3 bis maximal 2,4702(19) Å für Pr2-O3 sowie von minimal 2,285(4) Å für Tb1-O3 bis

maximal 2,380(4) Å für Tb2-O3. Zusätzlich sind zwei dreifach verbrückende ( $\mu_3$ ) Alkoxygruppen oberhalb sowie unterhalb der durch die drei Lanthanoidatome aufgespannten Ebene angeordnet. Damit ergibt sich für das  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) die für Lanthanoidverbindungen dieses Typs bevorzugte sechsfache Koordination (Abb. 3-1 b, 3-2 b) <sup>[108, 109]</sup>, wobei ein Lanthanoidatom (Ln1) durch zwei Alkoxidgruppen, die beiden anderen (Ln2, Ln3) jedoch durch je einen Alkoxidliganden, sowie ein *tert*-Butanol-Molekül koordiniert werden. Die so auftretende strukturelle Inhomogenität spiegelt sich in den entsprechenden Bindungswinkeln wieder; während in Verbindung **1** für Pr2 und Pr3 sehr ähnliche Winkel von 86,20(11)° (O8-Pr2-O9) und 86,32(13)° (O10-Pr3-O11) vorliegen, unterscheidet sich der analoge Bindungswinkel des Pr1 davon mit 72,18(7)° (O6-Pr1-O7) deutlich. Auch in **2** sind die Bindungsverhältnisse von Tb2 und Tb3 mit Bindungswinkeln von 89,1(2)° (O8-Tb2-O9) und 84,2(2)° (O10-Tb3-O11) sehr ähnlich, während sich der entsprechende Bindungswinkel des Tb1 davon mit 72,29(14)° (O6-Tb1-O7) eindeutig abhebt. Hieraus wird das Vorhandensein eines H-Atoms eindeutig ersichtlich.

### 3.1.1.2 Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{Ln}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_3(\text{THF})]$ ,

**Ln = Pr (3), Tb (4), Er (5)**

Um den Einfluss der Ligandenwahl auf die Molekülgeometrie zu untersuchen, sollte im Folgenden der im Vergleich zum *tert*-Butyl-Liganden räumlich anspruchsvollere Tritox-Ligand (tritox = tri-*tert*-Butyl-Methoxy,  $\text{OC}(\text{tBu})_3$  <sup>[114, 115]</sup>) an die  $\text{Ln}^{3+}$ -Zentren gebunden werden. Die Umsetzung der Trissilylamide des Praseodyms, Terbiums sowie Erbiums  $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  mit drei Moläquivalenten  $\text{HOC}(\text{tBu})_3$  nach Gleichung 3.2 in einem Hexan/THF-Gemisch führt unter Eliminierung von Hexamethyldisilazan zu den gewünschten Praseodym- (**3**), Terbium- (**4**) sowie Erbium- (**5**) tri-*tert*-Butyl-Methoxiden der allgemeinen Form  $[\text{Ln}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_3(\text{THF})]$ . Durch Einengen der Lösung können bei 4 °C die Verbindungen **3**, **4** und **5** in Form von blassgrünen, farblosen sowie blassrosa Kristallen erhalten werden. Eine CHN-Analyse von **3** bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung, welche bei einem Druck von  $10^{-3}$  mbar nicht sublimierbar ist.



**3 - 5**

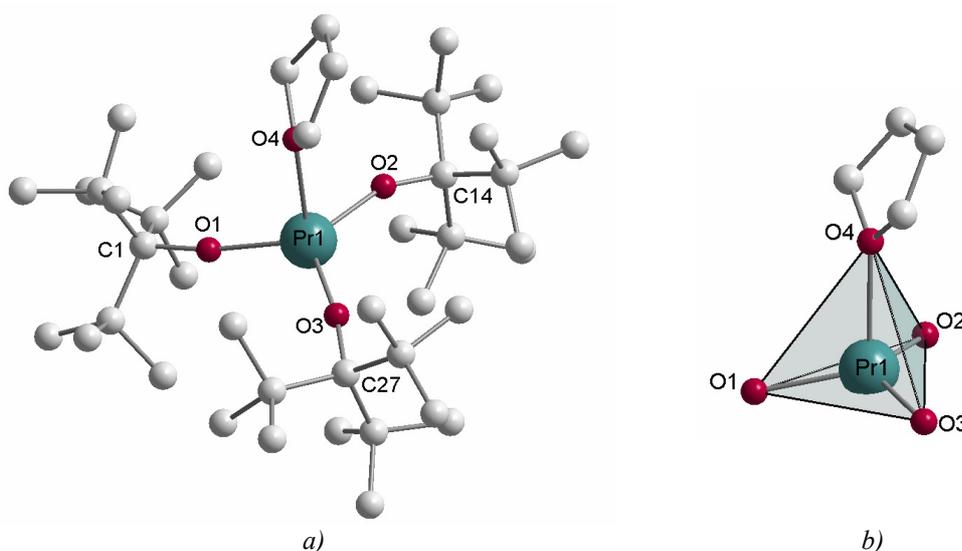
**Ln = Pr (3), Tb (4), Er (5)**

Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel für die Verbindungen **3** bis **5** sind in den Tabellen 3-3 zusammengefasst. In Anhang 3 bis 5 sind die genauen Kristalldaten, nähere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse gegeben.

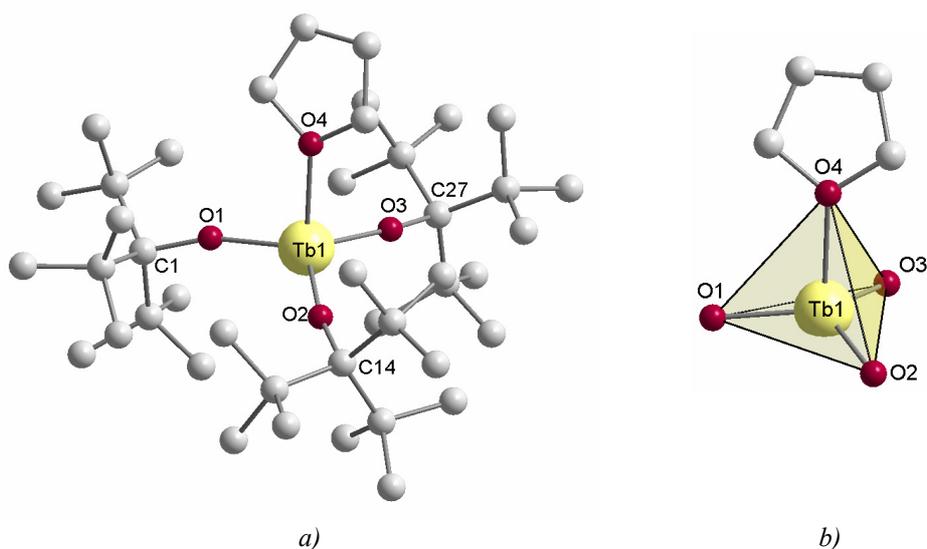
Verbindung **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, wohingegen **4** und **5** in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n kristallisieren.

**Tab. 3-3** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **3** bis **5** (Standardabweichung in Klammern).

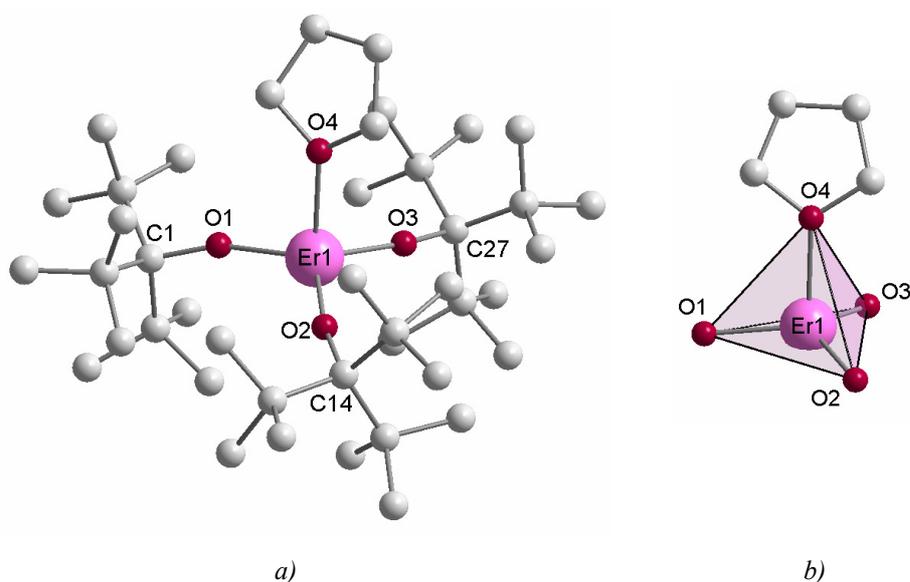
	Praseodym (3)		Terbium (4)		Erbium (5)	
Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]	Pr1-O1	2,196(6)	Tb1-O1	2,111(4)	Er1-O1	2,084(7)
	Pr1-O2	2,172(6)	Tb1-O2	2,121(4)	Er1-O2	2,074(8)
	Pr1-O3	2,186(6)	Tb1-O3	2,107(4)	Er1-O3	2,072(7)
	Pr1-O4	2,524(7)	Tb1-O4	2,401(5)	Er1-O4	2,335(7)
	O1-C1	1,414(10)	O1-C1	1,428(7)	O1-C1	1,413(12)
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	O1-Pr1-O2	114,6(22)	O1- Tb1-O2	119,33(18)	O1- Er1-O2	120,3(3)
	O2-Pr1-O3	122,5(2)	O2- Tb1-O3	116,50(18)	O2- Er1-O3	115,3(3)
	O3-Pr1-O1	117,9(2)	O3- Tb1-O1	116,98(19)	O3- Er1-O1	117,2(3)
	O4-Pr1-O1	103,5(2)	O4- Tb1-O1	98,96(18)	O4- Er1-O1	98,6(3)
	O4-Pr1-O2	89,3(2)	O4- Tb1-O2	102,06(18)	O4- Er1-O2	101,5(3)
	O4-Pr1-O3	99,9(2)	O4- Tb1-O3	95,85(19)	O4- Er1-O3	96,6(3)



**Abb. 3-3** a) Molekülstruktur von  $[\text{Pr}\{\text{OC}(\text{t-Bu})_3\}_3(\text{THF})]$  (3). b) Koordinationstetraeder um das zentrale Praseodymatom. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.



**Abb. 3-4** a) Molekülstruktur von  $[Tb\{OC(tBu)_3\}_3(THF)]$  (4). b) Koordinationstetraeder um das zentrale Terbiumatom. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.

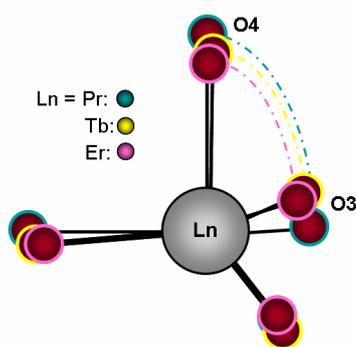


**Abb. 3-5** a) Molekülstruktur von  $[Er\{OC(tBu)_3\}_3(THF)]$  (5). b) Koordinationstetraeder um das zentrale Erbiumatom. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.

Aufgrund der großen Raumauffüllung des Tritox-Liganden sind die Lanthanoidatome in den monomeren Struktureinheiten **3** bis **5** nur pseudotetraedrisch koordiniert, wobei ein THF-Molekül als neutraler Ligand an das Metallzentrum gebunden ist (Abb. 3-3 bis 3-5). In allen drei Strukturen wird eine erhöhte Bindungslänge zwischen dem Lanthanoidzentralatom und dem THF-Liganden (Pr1-O4: 2,524(7) Å, Tb1-O4: 2,401(5) Å, Er1-O4: 2,335(7) Å) im Vergleich zu den Lanthanoid-Tritox-Bindungen (gemittelte Bindungslängen **3**: 2,185 Å, **4**: 2,113 Å, **5**: 2,077 Å) beobachtet, welche die Beeinflussung der Bindungsverhältnisse durch sterische Ansprüche der Liganden sowie die Art der Bindung aufweist. Auch bei der

Betrachtung der Tetraederwinkel zeigt sich der Einfluss des Liganden auf die herrschenden Bindungsverhältnisse. Vergleicht man in **3** die Tetraederwinkel der über das zentrale Praseodymatom verknüpften Alkoxidliganden untereinander, so erhält man aufgrund der starken Repulsion zwischen den sterisch anspruchsvollen Tritox-Liganden eine deutliche Aufweitung der Bindungswinkel auf 117,9 bis 122,5°. Eine analoge Aufweitung der Bindungswinkel wird in **4** (116,50 bis 119,33°) sowie **5** (115,3 bis 120,3°) beobachtet. In Übereinstimmung dazu findet man für die ermittelten Winkel zwischen den Sauerstoffatomen des koordinativ gebundenen THF-Moleküls und der Alkoxidliganden deutlich niedrigere Werte als für einen Tetraederwinkel erwartet (gemittelte Bindungswinkel **3**: 97,58°, **4**: 98,96°, **5**: 98,90°), so dass sich eine trigonal-pyramidale Verzerrung ergibt.

Betrachtet man die Ln-O-Bindungslängen in **3** bis **5**, so zeigen die ermittelten Werte eine Tendenz hin zu kürzeren Bindungsabständen in den Molekülstrukturen mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms. Schema 3-1 verdeutlicht die Abnahme der Ln-O-Bindungslänge durch Überlagerung der sehr stark vereinfachten Moleküle **3** bis **5**. Ein Vergleich der Lanthanoid-Sauerstoff-Bindungslängen der mononuklearen Verbindungen **3** und **4** (gemittelte Bindungslänge **3**: 2,270 Å, **4**: 2,185 Å) mit denen der trinuklearen Verbindung **1** und **2** (gemittelte Bindungslänge **1**: 2,441 Å, **2**: 2,343 Å), zeigt für **1** und **2** durch die Aufweitung der Koordinationssphäre auf 6 sowie aufgrund der verbrückenden Sauerstoffatome deutlich größere Bindungsabstände.



*Schema 3-1 Darstellung zur Verkürzung der Lanthanoid-Sauerstoff-Bindung mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms.*

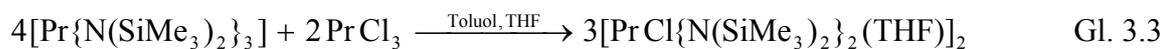
Analog gebaute Tritox-Derivate der Lanthanoide Neodym und Cer wurden bisher von Edelmann et al. <sup>[116]</sup> beziehungsweise Stecher et al. <sup>[117]</sup> synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Herrmann et al. konnten IR-spektroskopisch das solvensfreie Tritox-Derivat des Holmiums, Ho(tritox)<sub>3</sub>, nachweisen, wohingegen die Synthese des homoleptischen Dysprosium-Tritox nicht gelang <sup>[118]</sup>.

### 3.1.2 Monometallische heteroleptische Alkoxide

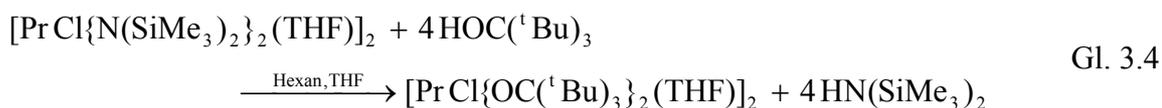
#### 3.1.2.1 Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$ (**6**) und $[\text{PrCl}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_2(\text{THF})]_2$ (**7**)

Ein partieller Austausch der Amidliganden im Edukt  $[\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  erlaubt des Weiteren die Darstellung heteroleptischer Verbindungen. So erhält man durch Umsetzung von  $[\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  mit wasserfreiem  $\text{PrCl}_3$  im Verhältnis 2:1 in Hexan bei Raumtemperatur die heteroleptische Verbindung  $[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$  (**6**), welche bei 4 °C in Form blassgrüner Nadeln kristallisiert (Gl. 3.3). Durch die Umsetzung von 2 Moläquivalent  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit 1 Moläquivalent  $\text{LnCl}_3$  in THF gelang Bradley et al. die Darstellung der analogen Bis(trimethylsilyl)amidochloride der Lanthanoide Europium, Gadolinium und Ytterbium <sup>[119]</sup>. Für die Gadolinium- und Ytterbium-Derivate konnten Kristallstrukturen bestimmt werden, wohingegen für die analoge Europiumverbindung in Lösung eine Disproportionierung in  $[\text{Eu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  und  $\text{EuCl}_3$  berichtet wird. Bradley et al. prognostizierten, dass in den entsprechenden Derivaten der Lanthanoide Lanthan bis Neodym aufgrund der großen Atomradien eine sterische Absättigung der Ln-Zentren nicht möglich sei, und schlussfolgerten daraus die wahrscheinliche Instabilität der Verbindungen in Lösung. Dem zum Trotz konnte im Rahmen dieser Arbeit das Praseodym-Derivat in guter Ausbeute erhalten und dessen Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt werden.

Mittels Austausch der Amidoliganden durch den Tritox-Liganden konnte die dinukleare Verbindung  $[\text{PrCl}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_2(\text{THF})]_2$  (**7**) erhalten werden (Gl. 3.4). Wie schon bei den zuvor beschriebenen homoleptischen Verbindungen **1** bis **5** müssen auch **6** und **7** unter Schutzgas gehandhabt werden, um eine unerwünschte Hydrolyse zu vermeiden.



**6**



**7**

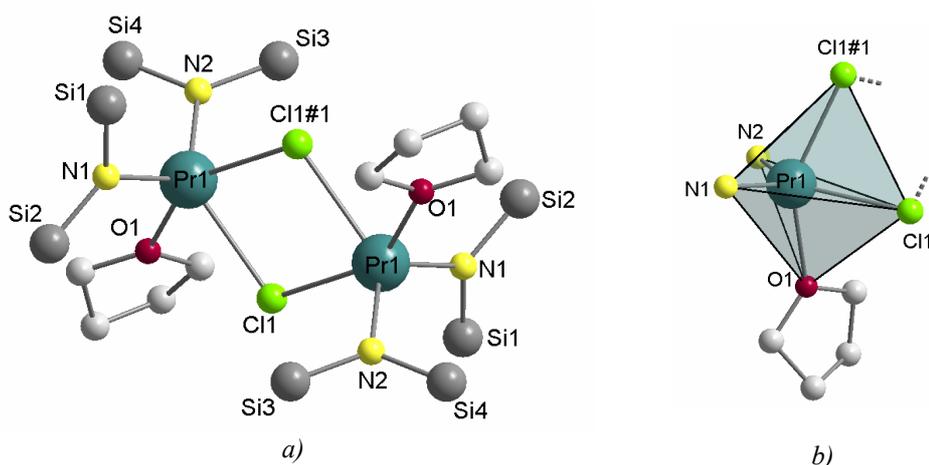
Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel für die Verbindungen **6** und **7** sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. In Anhang 6 und 7 sind die genauen Kristalldaten, nähere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse gegeben.

**Tab. 3-4** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **6** und **7** (Standardabweichung in Klammern).

	Pr-Cl-Amid ( <b>6</b> )		Pr-Cl-tritox ( <b>7</b> )	
Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]	Pr1-Cl1	2,8284(3)	Pr1-Cl1	2,909(3)
	Pr1-Cl1#1	2,8269(3)	Pr1-Cl2	2,853(5)
	Pr1-N1	2,2996(10)	Pr1-O1	2,099(7)
	Pr1-N2	2,3130(10)	Pr1-O2	2,114(6)
	Pr1-O1	2,5433(9)	Pr1-O3	2,586(8)
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	O1-Pr1-Cl1#1	147,78(2)	O3-Pr1-Cl2	142,18(17)
	N1-Pr1-Cl1	111,02(3)	O1-Pr1-Cl1	139,04(18)
	Cl1-Pr1-N2	128,04(3)	Cl1-Pr1-O2	109,9(2)
	N1-Pr1-N2	120,89(4)	O2-Pr1-O1	111,0(3)
	N1-Pr1-O1	111,30(3)	O1-Pr1-O3	93,5(3)
	N1-Pr1-Cl1#1	93,57(3)	O1-Pr1-Cl2	94,7(2)
	N2-Pr1-O1	85,21(3)	O2-Pr1-O3	102,3(3)
	N2-Pr1-Cl1#1	99,67(3)	O2-Pr1-Cl2	108,9(2)
	Cl1-Pr1-O1	77,99(2)	Cl1-Pr1-O3	76,29(18)
	Cl1-Pr1-Cl1#1	74,002(9)	Cl1-Pr1-Cl2	73,46(10)

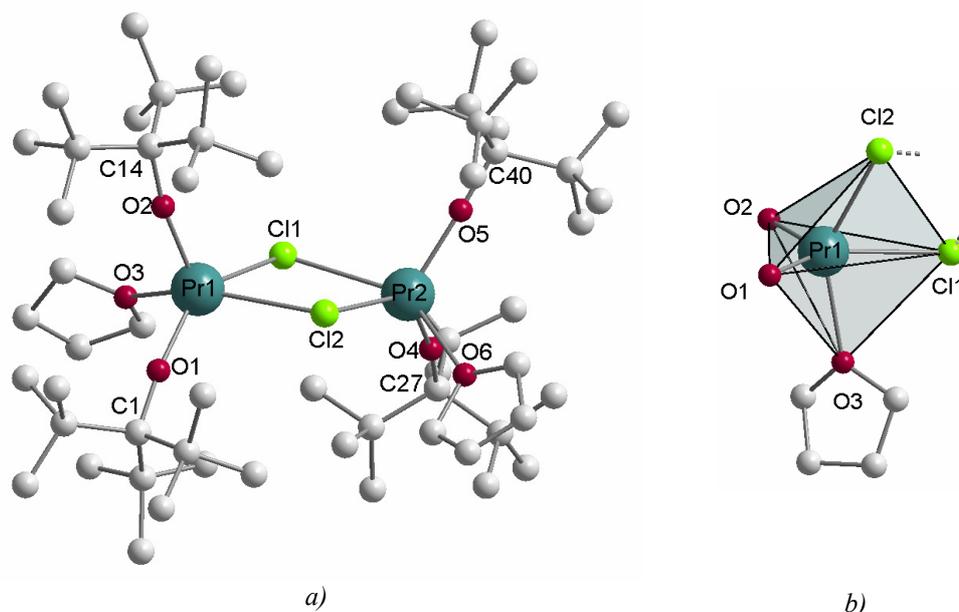
Die Kristallstrukturanalyse ergab für **6** und **7** einen isotypischen Molekülaufbau, welcher mit den von Bradley et al. dargestellten Gadolinium- und Ytterbiumverbindungen in Form zentrosymmetrischer Dimere übereinstimmt (Abb. 3-6 und 3-7 a). Neben jeweils zwei terminalen Amido- beziehungsweise Tritox-Liganden trägt die zusätzliche Koordination von je einem THF-Molekül an die beiden Koordinationszentren zum Ausgleich des starken Elektronenmangels der Praseodymzentren bei. Zwei „Pr{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(THF)“- bzw. „Pr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(THF)“-Einheiten sind über die Chloroliganden miteinander verknüpft. Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2(1)/n. Werden die vier Amidoliganden in **6** durch Tritox-Gruppen ersetzt, so führt der erhöhte sterische Anspruch allerdings zu einer erschwerten Packung der Struktureinheiten und damit zu einer Verminderung der Kristallsymmetrie, so dass **7** in der triklinen Raumgruppe P-1 kristallisiert. Die gemittelte Pr-Cl-Bindungslänge in **6** beträgt 2,8267  $\text{\AA}$  und ist damit deutlich länger als die Pr-N-Bindungen (Pr1-N1: 2,2996(10)  $\text{\AA}$ , Pr1-N2: 2,3130(10)  $\text{\AA}$ ), woraus sich eine relativ schwache Wechselwirkung zwischen den Praseodymzentren und Chloroliganden ableiten lässt. Die Pr-Cl-Bindungslängen in **7** liegen mit 2,909(3)  $\text{\AA}$  sowie 2,853(5)  $\text{\AA}$  in der gleichen Größenordnung wie in **6**, ebenso die Abstände der koordinierten THF-Moleküle zum

Praseodymatom (2,5433(9) Å in **6**, 2,586(8) Å in **7**), so dass hier kein Einfluss der Liganden auf die Bindungsverhältnisse festgestellt werden kann. Dahingegen sind die Pr-O-Bindungslängen in **7** (Pr1-O1: 2,099(7) Å, Pr1-O2: 2,114(6) Å) im Vergleich zu den Pr-N-Bindungslängen in **6** (Pr1-N1: 2,2996(10) Å, Pr1-N2: 2,3130(10) Å) deutlich verkürzt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Sauerstoffliganden als härtere Lewis-Basen eine stärkere Bindung zum Koordinationszentrum eingehen können, während die Bindung zwischen Stickstoff und dem Metallkation schwächer ist als diejenige zwischen Sauerstoff und dem Metallkation. Die für Lanthanoide häufig und insbesondere in den Verbindungen **1** und **2** beobachtete oktaedrische Struktur mit einer Koordinationszahl von 6 kann, wie auch schon in den Verbindungen **3** bis **5**, aufgrund der sterisch anspruchsvollen Liganden in beiden isotypen Verbindungen nicht erreicht werden. Die Koordination des zusätzlichen THF-Moleküls an die Pr<sup>3+</sup>-Zentren in beiden Verbindungen führt vielmehr zu einer fünffach-Koordination der Pr<sup>3+</sup>-Metallzentren, wobei die Pr<sup>3+</sup>-Zentren innerhalb der dimeren Struktur jeweils das Zentrum einer verzerrt trigonalen Bipyramide bilden. Wie in Abbildung 3-6 b verdeutlicht, wird in **6** die äquatoriale Ebene um das zentrale Praseodymatom durch die beiden Bis(trimethylsilylamido)-Liganden (N1, N2) sowie einen Chloroliganden (Cl1) aufgespannt (N(1)-Pr(1)-Cl(1): 111,02(3)°, N(1)-Pr(1)-N(2): 120,89(4)°, N(2)-Pr(1)-Cl(1): 128,04(3)°). Der Chloroligand (Cl1#1) und das koordinierte THF-Molekül (O1) sind verzerrt ober- und unterhalb der Ebene angeordnet (O(1)-Pr(1)-Cl(1)#1: 147,78(2)°).



**Abb. 3-6** a) Molekülstruktur von  $[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$  (**6**). Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und Methylgruppen vernachlässigt. b) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von (**6**): verzerrte, trigonale Bipyramide.

Eine analoge Verzerrung des Koordinationspolyeders lässt sich für Verbindung **7** beobachten. In diesem Fall sind zwei Tritox-Liganden (O1, O2) zusammen mit einem Chloroliganden (Cl1) in einer äquatorialen Ebene um das Praseodymatom angeordnet (O1-Pr1-O2:  $111,0(3)^\circ$ , O1-Pr1-Cl1:  $139,04(18)^\circ$ , O2-Pr1-Cl1:  $109,9(2)^\circ$ ). Das koordinierte THF-Molekül (O3) sowie ein weiterer Chloroligand (Cl2) befinden sich unter- bzw. überhalb dieser Ebene (O3-Pr1-Cl2:  $142,18(17)^\circ$ ) (Abb. 3-7.b).

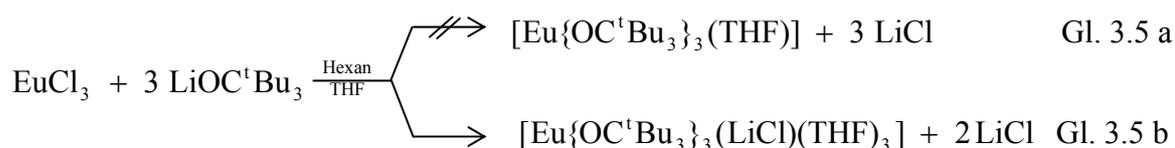


**Abb. 3-7** a) Molekülstruktur von  $[\text{PrCl}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_2(\text{THF})]_2$  (**7**). Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt. b) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von (**7**): verzerrte, trigonale Bipyramide.

Ein Vergleich der Bindungslängen in Verbindung **6** mit denen der analogen Gadolinium- und Ytterbiumverbindungen zeigt, dass Abstände im Kristall von Yb über Gd nach Pr leicht zunehmen<sup>[119]</sup>. Verbindung **7** weist zu der analogen Neodymverbindung, die von Edelmann et al. durch Umsetzung des  $[\text{NdCl}_3(\text{THF})_2]$ -Addukts mit  $\text{LiOC}(\text{tBu})_3$  im stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 synthetisiert wurde<sup>[116]</sup>, vergleichbare Bindungslängen und -winkel auf.

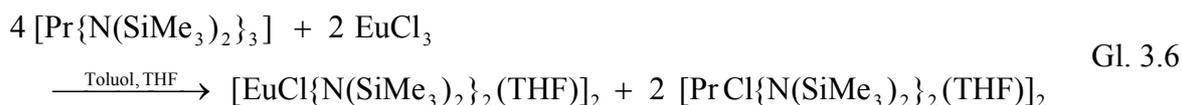
### 3.1.3 Synthesewege zu europiumhaltigen Alkoxid-Vorstufen

Im Allgemeinen eignen sich Trissilylamide sehr gut als Edukte für die Darstellung von Alkohol-Derivaten. Silylamidliganden sind weniger harte Basen als Alkoxidliganden ( $pK_a(\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2) = 25,8$ ;  $pK_a(\text{HO}^t\text{Bu}) = 18,0$ ), was zu einer Abnahme der Bindungsenthalpie der Lanthanoid-Stickstoff-Bindung im Vergleich zu der Lanthanoid-Sauerstoff-Bindung führt, weshalb der Amidligand eine bessere Abgangsgruppe darstellt. Während die Trissilylamide der Lanthanoide Praseodym, Terbium und Erbium gute bis sehr gute Ausbeuten lieferten, so dass eine weitere Umsetzung zu Alkohol-Derivaten leicht über die Silylamid-Route erfolgen konnte, wurde  $[\text{Eu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  nur in sehr geringer Menge erhalten (Ausbeute  $< 10\%$ ). Daher wurde der Versuch unternommen, Tritox-Derivate des Europiums auf alternativen Synthesewegen darzustellen. In Anlehnung an die von Edelman et al. beschriebene Synthese des Neodym-Chloro-Tritox-Komplexes <sup>[116]</sup> wurde in einem ersten Ansatz in THF aktiviertes Europiumchlorid mit drei Moläquivalent Lithium-Tritox in Hexan gemäß Gleichung 3.5 umgesetzt. Durch Salzeliminierung sollte somit das Tritox-Derivat  $[\text{Eu}\{\text{OC}^t\text{Bu}_3\}_3(\text{THF})]$  in Analogie zu **3**, **4** und **5** zugänglich sein (Gl. 3.5 a). Nach 3-stündigem Rühren bei 40 °C wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt. Zur Reinigung des Produktes von LiCl wurde der erhaltene Feststoff erneut mit Hexan versetzt. Nach der Trennung des ausgefallenen LiCl konnte Verbindung **8** aus einem Hexan-THF-Gemisch bei Raumtemperatur in Form von gelben Kristallen isoliert werden.



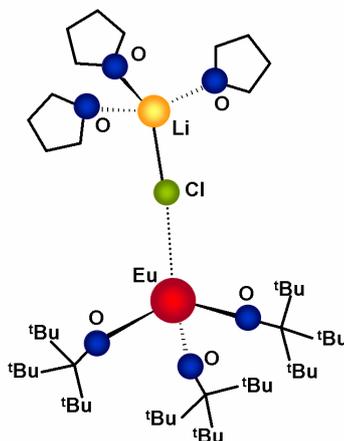
**8**

In einem zweiten Ansatz wurden in Analogie zur Synthese von **6** zwei Moläquivalent Praseodymtrissilylamid mit einem Moläquivalent  $\text{EuCl}_3$  in Toluol umgesetzt, um eine Substitution der  $\text{Pr}^{3+}$ -Zentren durch  $\text{Eu}^{3+}$ -Atome zu erreichen (Gl. 3.6). Nach 15-stündigem Rühren bei 50 °C wurde überschüssiges Lösemittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in einem Toluol-THF-Gemisch gelöst. Durch Umkristallisation bei -18 °C wurden Kristalle in zwei Morphologien erhalten: dunkel rote plättchenartige Kristalle sowie nur schwach gefärbte Nadeln.



9

Von Verbindung **8** wurden zwar Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten, allerdings lassen starke Fehlorderungen im Kristall keine exakte Angabe über die Molekülstruktur zu. Ausgehend von den erhaltenen Daten soll daher nur ein Vorschlag zu möglichen Bindungsverhältnissen in Verbindung **8** gemacht werden. Abbildung 3-8 zeigt, dass es sich wie im Fall der zuvor beschriebenen Strukturen von **3** bis **5** auch bei Verbindung **8** aufgrund der sterisch anspruchsvollen Tritox-Liganden vermutlich um ein Monomer handelt.



*Abb. 3-8 Vorschlag zu den Bindungsverhältnissen in **8** basierend auf den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse.*

Drei Tritox-Liganden sind dabei an das zentrale Europiumatom gebunden. Auch hier wird durch einen zusätzlichen Liganden eine vierfach-Koordination des  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentrums erreicht. Während in **3** bis **5** die pseudotetraedrische Umgebung des zentralen Europiumatoms durch die Koordination eines THF-Moleküls bedingt ist, weisen die diffraktometrischen Untersuchungen darauf hin, dass in Verbindung **8** neben den drei Tritox-Liganden ein Lithiumatom über eine Chlorbrücke an das  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentrum koordiniert ist. Zusätzlich koordinieren drei THF-Moleküle an das Lithiumatom. Basierend auf den Ergebnissen dieser ersten Einkristallröntgenstrukturanalyse hat vermutlich eine vollständige Salzeliminierung stattgefunden, im Laufe der Kristallisation assoziiert jedoch ein  $\text{LiCl}$ -Molekül und trägt zur Stabilisierung des Europiumkomplexes bei (Gl. 3.5 b). Die Bildung von Lanthanoid-At-Komplexen wurde bereits von Evans et al. für die Umsetzung von wasserfreiem

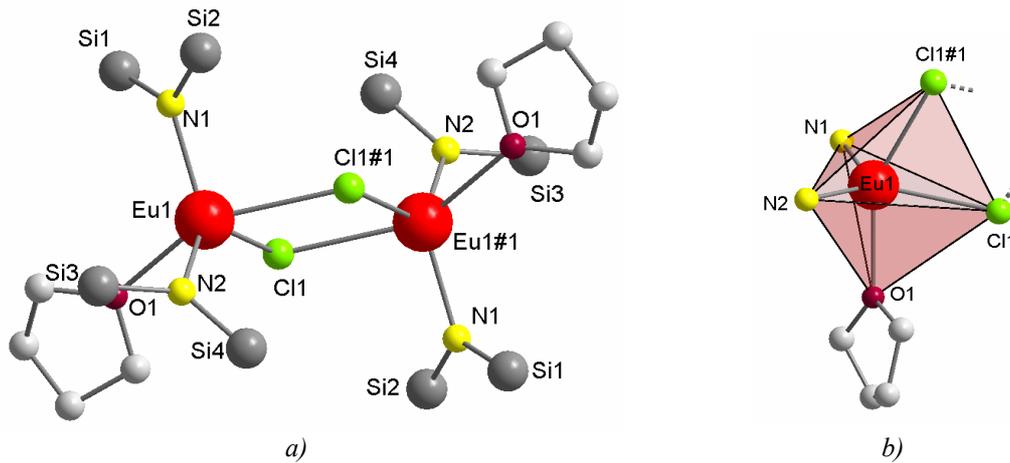
Neodymchlorid mit Lithiumdimethylamid zu  $[\text{Nd}(\text{NMe}_2)_3(\text{LiCl})_3]$  berichtet <sup>[120]</sup>. Um genauere Aussagen über die Molekülstruktur von **8** sowie mögliche Bildungsmechanismen treffen zu können, sind weitere Umsetzungen und Analysen der Produkte notwendig.

Wie bereits erwähnt resultierte die Umsetzung von Europiumchlorid mit Praseodymtrissilylamid gemäß Gleichung 3.6 in einem Gemisch aus zwei verschiedenen Kristallmorphologien, wobei eine partielle Ligandenübertragung abläuft. Die plättchenförmigen Kristalle konnten mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden (**9**). Obwohl die eindeutige Unterscheidung zwischen Europium und Praseodym im Rahmen der Röntgendiffraktometrie nicht möglich ist, spricht die intensive Rotfärbung der Kristalle für eine europiumhaltige Verbindung, da diese für  $\text{Eu}^{3+}$ -Verbindungen sehr charakteristisch ist. Bei der zweiten Morphologie handelt es sich vermutlich um das analoge Praseodymchloro-amid, dessen Molekülstruktur bereits beschrieben wurde (**6**). Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass Verbindung **6** in Form hell grüner Nadeln isoliert werden konnte, deren Bildung auch hier beobachtet wurde. Eine Bestätigung mittels Röntgenstrukturanalyse der Nadeln war aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle jedoch nicht möglich.

**Tab. 3-5** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **9**  
(Standardabweichung in Klammern).

Eu-Cl-Amid ( <b>9</b> )		
Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]	Eu1-Cl1	2,8266(7)
	Eu1-Cl1#1	2,8251(7)
	Eu1-N1	2,301(3)
	Eu1-N2	2,314(3)
	Eu1-O1	2,542(2)
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	O1- Eu1-Cl1#1	147,86(5)
	N1- Eu1-N2	120,79(9)
	N2- Eu1-Cl1	128,06(7)
	Cl1- Eu1-N1	111,11(7)
	N1- Eu1-O1	111,36(8)
	N1- Eu1-Cl1#1	93,48(7)
	N2- Eu1-O1	85,20(9)
	N2- Eu1-Cl1#1	99,70(7)
	Cl1- Eu1-O1	78,03(5)
	Cl1- Eu1-Cl1#1	74,01(2)

Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel für Verbindung **9** sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst. In Anhang 8 sind die genauen Kristalldaten, nähere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse gegeben. Verbindung **9** kristallisiert im monoklinen System als Dimer und ist isostrukturell zu der entsprechenden praseodymhaltigen Verbindung (**6**) (Abb. 3-9). Die Berechnung der Bindungslängen und -winkel liefert Werte, die mit denen von **6** übereinstimmen.



**Abb. 3-9** a) Molekülstruktur von  $[EuCl\{N(SiMe_3)_2\}_2(THF)]_2$  (**9**). b) Koordinationsoktaeder der Europiumzentren. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und Methylgruppen vernachlässigt.

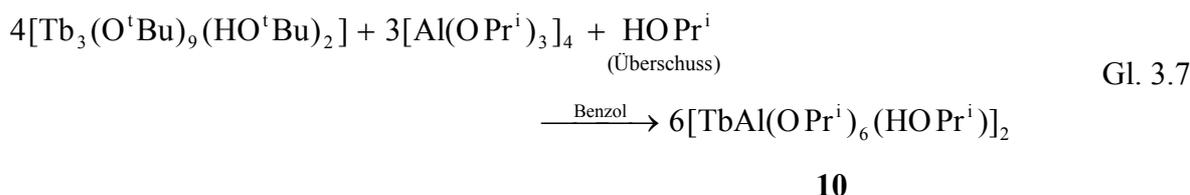
### 3.1.4 Heterometallische homoleptische Alkoxide

Die Kontrolle der Phasenhomogenität sowie der chemischen Zusammensetzung stellt im Fall von gemischtmetallischen Oxiden eine besondere Herausforderung dar. In diesem Kontext eignen sich heterometallische Alkoxide mit schon im Molekül vorgegebener Elementzusammensetzung sowie Bindungszuständen, die mit denen des angestrebten Materials übereinstimmen. Frühere Arbeiten in der Gruppe von Prof. Dr. S. Mathur haben gezeigt, dass der Einsatz molekularer Precursoren die Darstellung phasenreiner, gemischtmetallischer Oxide der Zusammensetzungen  $AB_2O_4$  <sup>[121, 122]</sup>,  $ABO_3$  <sup>[123]</sup> und  $A_3B_5O_{12}$  <sup>[106, 124, 125]</sup> ermöglicht.

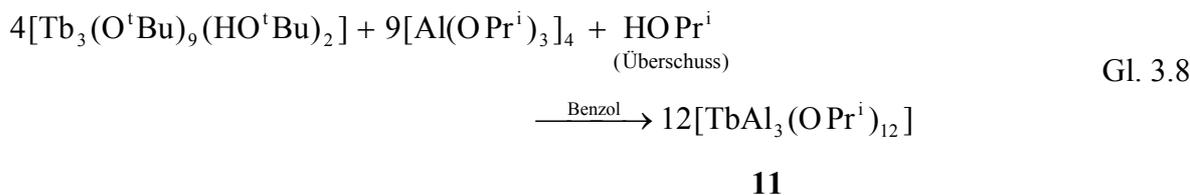
In der Literatur werden vor allem zwei Synthesewege zur Darstellung von heterometallischen Alkoxiden des Typs  $[LnM(OPr^i)_6(HOPr^i)]_2$  und  $[LnM_3(OPr^i)_{12}(HOPr^i)]$  genannt. Ursprünglich von Mehrotra et al. für die Lanthanoide Lanthan und Praseodym <sup>[126]</sup> beschrieben, gelangen Westin et al. sowie Manning et al. die Synthese entsprechender Erbium-, Europium- <sup>[127, 128]</sup> und Lanthanverbindungen <sup>[129]</sup> über Salzeliminierungsreaktionen zwischen  $LnCl_3$  und  $KAl(OPr^i)_4$ . Ein zweiter Ansatz, der auch in dieser Arbeit verfolgt wird, beruht auf Ligandenaustauschreaktionen zwischen Lanthanoid-*tert*-Butoxiden und Metall-*tert*-Butoxiden oder -*iso*-Propoxiden und führte bereits zu zahlreichen heterometallischen Alkoxiden mit  $Ln = Y, Pr, Nd, Gd, Er$  und  $Yb$  sowie  $M = Fe$  oder  $Al$  <sup>[106, 124, 125, 130, 131]</sup>. Neben der Kombination des trivalenten Aluminiums mit einem weiteren Metall zu heterometallischen Alkoxiden werden auch Synthesewege zu Verbindungen aus Alkalimetallen mit einem weiteren Metall (z. B.:  $Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$ ) in der Literatur beschrieben <sup>[132, 133]</sup>. Vergleichsweise selten werden jedoch Verbindungen zwischen Alkalimetallen und Lanthanoiden genannt <sup>[134, 135]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Darstellung von Terbium-Lithium-Alkoxometallaten über Ligandenaustauschreaktionen.

### 3.1.4.1 Synthese und Molekülstrukturen von $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$ (**10**) und $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$ (**11**)

Terbium-Aluminium-*iso*-Propoxid (**10**) mit einem Terbium-Aluminium-Verhältnis von 1:1 konnte in einer äquimolaren Reaktion zwischen Terbium-*tert*-Butoxid (**2**) und Aluminium-*iso*-Propoxid in *iso*-Propanol und Benzol als Lösemittel nach 18-stündigem Rühren bei 82 °C dargestellt werden (Gl. 3.7). Die Verbindung wurde in Form farbloser Kristalle durch Umkristallisation bei Raumtemperatur isoliert.



Wird Aluminium-*iso*-Propoxid in dreifachem molarem Verhältnis zu Terbium-*tert*-Butoxid (**2**) gegeben wird, so erhält man bei -18 °C  $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$  (**11**) in Form farbloser Kristalle (Gl. 3.8).



Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel für die Verbindungen **10** und **11** sind in den Tabellen 3-6 und 3-7 zusammengefasst. In Anhang 9 und 10 sind die genauen Kristalldaten, nähere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse gegeben.

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der isolierten Kristalle zeigt, dass **10** in der triklinen Raumgruppe P-1 kristallisiert. Die Molekülstruktur besteht aus einem zentrosymmetrischen Dimer, dessen Inversionszentrum in der Mitte des Zentralen „Tb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>“-Rings liegt (Abb. 3-10), so dass die beiden Einheiten der Molekülstruktur über zwei  $\mu_2$ -verbrückende Sauerstoff-Atome miteinander verbunden sind (Tb1-O1: 2,2768(14) Å, Tb1-O1#1: 2,2868(14) Å).

**Tab. 3-6** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **10** (Standardabweichung in Klammern).

Tb:Al = 1:1 ( <b>10</b> )						
Bind.länge [ $\text{\AA}$ ]	Tb1-O1	2,2768(14)	Tb1-O4	2,3861(13)	Al1-O4	1,7707(15)
	Tb1-O1#1	2,2801(16)	Tb1-O5	2,3955(15)	Al1-O5	1,7856(14)
	Tb1-O2	2,0681(15)			Al1-O6	1,7422(17)
	Tb1-O3	2,4478(18)			Al1-O7	1,7005(16)
Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	O1#1-Tb1-O3	160,85(5)	O4-Tb1-O3	76,28(5)	O4-Al1-O5	89,95(7)
	O5-Tb1-O1	157,31(5)	O5-Tb1-O1#1	108,53(6)	O5-Al1-O7	118,67(8)
	O2-Tb1-O4	156,53(6)	O5-Tb1-O3	79,55(6)	O7-Al1-O4	119,90(8)
	O1-Tb1-O1#1	73,01(6)	O1-Tb1-O2	105,95(7)	O6-Al1-O4	107,30(8)
	O1-Tb1-O3	92,83(6)	O4-Tb1-O5	63,43(5)	O6-Al1-O5	107,32(8)
	O2-Tb1-O1#1	105,70(7)	O1-Tb1-O4	94,07(5)	O6-Al1-O7	111,37(8)
	O2-Tb1-O3	90,36(7)	O2-Tb1-O5	95,51(6)		
	O4-Tb1-O1#1	91,60(6)				

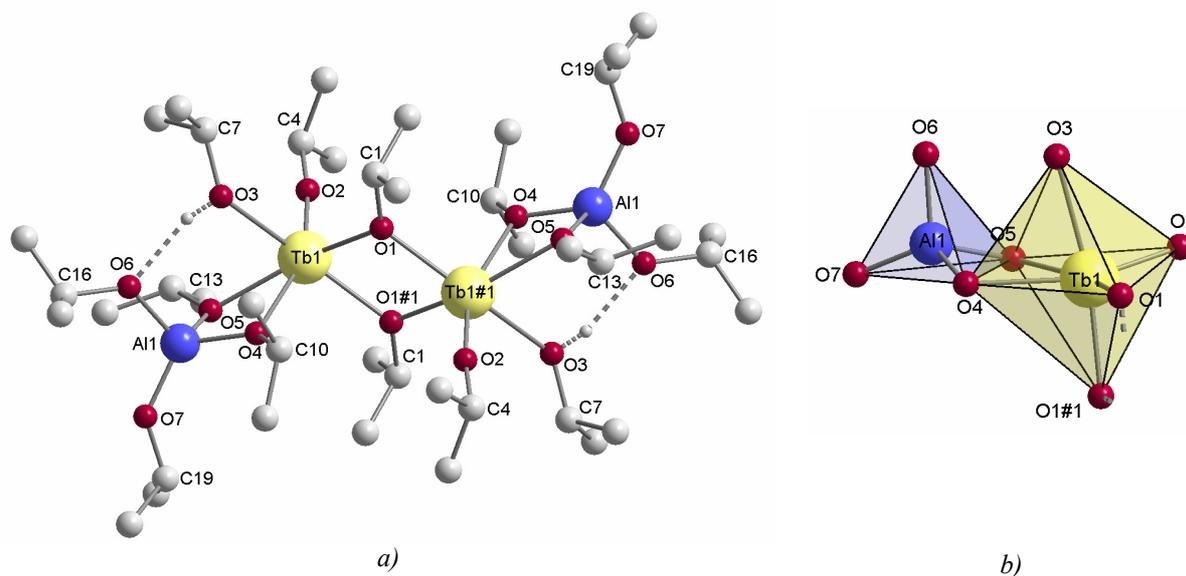
**Tab.3-7** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **11** (Standardabweichung in Klammern).

Tb:Al = 1:3 ( <b>11</b> )						
Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]	Tb1-O1	2,292(5)	Al1-O1	1,809(5)	Al2-O7	1,704(7)
	Tb1-O2	2,292(4)	Al1-O2	1,802(5)	Al2-O8	1,695(7)
	Tb1-O5	2,285(4)	Al1-O3	1,684(6)	Al3-O9	1,791(5)
	Tb1-O6	2,302(4)	Al1-O4	1,696(6)	Al3-O10	1,787(5)
	Tb1-O9	2,281(4)	Al2-O5	1,815(5)	Al3-O11	1,701(6)
	Tb1-O10	2,290(4)	Al2-O6	1,796(5)	Al3-O12	1,685(6)
Bd. winkel [ $^\circ$ ]	O1-Tb1-O2	66,17(15)	O1-Al1-O2	87,7(2)	O7-Al2-O8	118,3(4)
	O5-Tb1-O6	66,06(16)	O3-Al1-O4	118,8(3)	O9-Al3-O10	88,4(2)
	O9-Tb1-O10	66,17(14)	O5-Al2-O6	87,6(2)	O11-Al3-O12	118,6(3)

Wie in Abbildung 3-10 b hervorgehoben, liegen die beiden  $\text{Tb}^{3+}$  jeweils im Zentrum einer verzerrt tetragonalen Bipyramide, wobei die  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatome O1, O4 und O5 sowie ein *iso*-Propyl-Ligand (O2) die äquatoriale Ebene um das zentrale Terbium-Kation aufspannen (O1-Tb1-O2:  $105,95(7)^\circ$ , O2-Tb1-O5:  $95,51(6)^\circ$ , O4-Tb1-O5:  $63,43(5)^\circ$ , O1-Tb1-O4:  $94,07(5)^\circ$ ). Das  $\mu_2$ -verbrückende Sauerstoffatom O1#1 und das koordinierte *iso*-Propanol-Molekül (O3) sind verzerrt ober- sowie unterhalb der Äquatorebene angeordnet (O1#1-Tb1-O3:  $160,85(5)^\circ$ ). Die Aluminiumatome sind in der dimeren Einheit jeweils vierfach koordiniert, wobei neben der Bindung an das benachbarte Terbiumatom über die  $\mu_2$ -

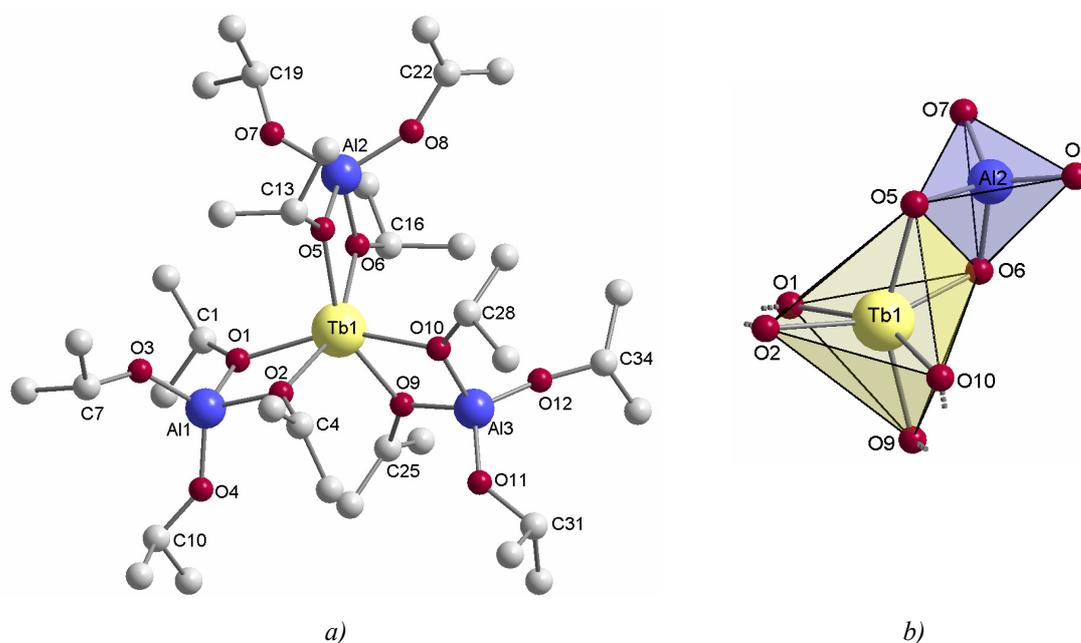
verbrückenden Sauerstoffatome O4 und O5 zwei weitere endständige *iso*-Propyl-Liganden (O6, O7) zur Absättigung der Koordinationssphäre beitragen. Ein Vergleich der Bindungsabstände zwischen den Metall- und Sauerstoffatomen zeigt, dass die Bindungslängen zwischen dem Aluminiumatom und seinen benachbarten Sauerstoffatomen gegenüber der Terbium-Sauerstoff-Bindung deutlich verkürzt sind (Al1-O4: 1,7707(15) Å, Al1-O5: 1,7856(14) Å, im Vergleich: Tb1-O4: 2,3861(13) Å, Tb1-O5: 2,3955(15) Å), woraus sich eine stärkere Wechselwirkung zwischen Ligand und Al<sup>3+</sup> als zwischen Ligand und Tb<sup>3+</sup> ableiten lässt. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass der Van-der-Waals-Radius des Aluminiums dem des Sauerstoffs ähnlicher ist, als der Van-der-Waals-Radius des Terbiums. Daher kommt es zu einer besseren Überlappung zwischen den Orbitalen der Aluminiumatome und denen der Sauerstoffatome, woraus eine stärkere Bindung resultiert. Die vierfache Koordination des Aluminiumatoms führt zu einer verzerrt tetraedrischen Anordnung der Bindungspartner im Molekül, so dass die Al<sup>3+</sup> im Zentrum je eines verzerrten Tetraeders liegen, dessen Ecken durch die beiden  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatome (O4, O5) sowie die terminalen *iso*-Propyl-Liganden (O6, O7) gebildet werden (Abb. 3-10 b).

Die in Verbindung **10** beobachteten Bindungslängen und Bindungswinkel liegen unter Berücksichtigung der Standardabweichung in der gleichen Größenordnung wie die der literaturbekannten analogen Neodym-Aluminium-Verbindung [NdAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>]<sup>[136]</sup>.



**Abb. 3-10** a) Molekülstruktur von [TbAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] (**10**). Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt. b) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von (**10**): Tetraeder und verzerrte tetragonale Bipyramide.

Ein von Verbindung **11** mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchter Einkristall zeigt, dass die Verbindung in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2(1)2(1)2(1)$  kristallisiert (Abb. 3-11). Im Gegensatz zu der 1:1-Verbindung handelt es sich bei der 1:3-Verbindung um ein Monomer, wobei ein zentrales  $Tb^{3+}$ -Ion im Zentrum eines verzerrten, trigonalen Antiprismas mit annähernder  $C_3$ -Symmetrie angeordnet ist und von drei  $\{Al(OPr^i)_4\}$ -Einheiten umgeben wird.



**Abb. 3-11** a) Molekülstruktur von  $[TbAl_3(OPr^i)_{12}]$  (**11**). b) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **11**: Koordinationspolyeder. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.

Die drei Aluminiumatome sind analog zu Verbindung **10** vierfach koordiniert, so dass die  $Al^{3+}$  jeweils im Zentrum eines durch zwei  $\mu_2$ -verbrückende sowie zwei terminale *iso*-Propyl-Liganden aufgespannten Tetraeders liegen. Dieser Strukturaufbau, welcher auch als „Misubishi“-Stern bezeichnet wird, entspricht dem ursprünglich von Mehrotra vorgeschlagenen Strukturmodell für Verbindungen des Typs  $[Ln\{Al(OPr^i)_4\}_3]$  <sup>[126]</sup>. Ein Vergleich der Bindungslängen zwischen Metallkationen und  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatomen zeigt auch im Fall der monomeren Struktur **11** verkürzte Bindungsabstände für die Al-O- Bindung gegenüber der Tb-O-Bindung. So treten zwischen den  $Al^{3+}$  und den  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatomen Bindungslängen im Bereich von minimal 1,787(5) Å (Al3-O10) bis maximal 1,815(5) Å (Al2-O5), wohingegen Bindungslängen zwischen dem zentralen  $Tb^{3+}$  und den  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatomen von minimal 2,281(4) Å (Tb1-O9) bis maximal 2,302(4) Å (Tb1-O6) gemessen werden. Eine Betrachtung der Bindungswinkel zeigt, dass die jeweils analogen Winkel in den drei  $\{Al(OPr^i)_4\}$ -Einheiten

unter Berücksichtigung der Standardabweichung nahezu identische Werte aufweisen. So bilden die  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatome (z. B. O1, O2) mit dem zentralen Terbium-Atom (Tb1) einen Winkel von ca.  $66^\circ$ , mit den Aluminiumatomen (z. B. Al1) einen Winkel von ca.  $88^\circ$ , und jeweils zwei terminale *iso*-Propyl-Liganden (z.B. O3, O4) sind unter einem Winkel von ca.  $118^\circ$  über ein Aluminiumatom (z. B. Al1) miteinander verknüpft.

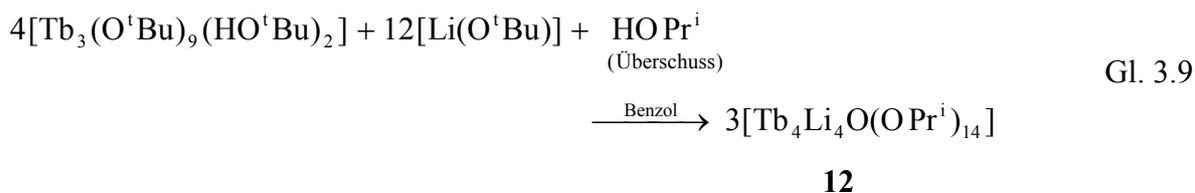
Während die analogen Lanthan-, Praseodym- sowie Neodymverbindungen als Alkoholaddukte der Form  $[\text{LnAl}_3(\text{OPri})_{12}(\text{HOPr}^i)]$  kristallisieren und die alkoholfreien Komplexe nur durch mehrstündige Behandlung im Vakuum erhalten werden können <sup>[125, 129]</sup>, zeigen die hier aus Toluol kristallisierten Strukturen keine koordinierten *iso*-Propanol-Liganden auf. Das Fehlen der zusätzlichen Alkoholliganden wurde auch im Fall der Erbium- sowie Europium-Aluminium-*iso*-Propoxide beobachtet <sup>[127, 128]</sup>. Betrachtet man die Bindungslängen zwischen den zentralen Lanthanoidatomen und den  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatomen für die isostrukturellen Praseodym-, Neodym-, Europium- und Erbiumverbindungen, so nehmen diese von Praseodym zu Erbium ab, wobei sich der Terbiumkomplex in die Reihe eingliedert. Die Aluminium-Sauerstoff-Bindungslängen variieren dagegen kaum.

Vor allem in Hinblick auf den Einsatz der Alkoxide als Precursoren in der Materialsynthese weist die 1:3-Verbindung gegenüber der 1:1-Verbindung den Vorteil stabiler Tb-O-Al-Bindungen auch in der Gasphase auf. Die erhöhte Stabilität ist auf die starke Bindung zwischen den drei  $\{\text{Al}(\text{OPr}^i)_4\}$ -Einheiten und dem  $\text{Tb}^{3+}$ -Zentrum zurückzuführen, welche sich in der geringen Bindungslängen ausdrückt. Aufgrund der Gasphasenstabilität eignet sich die Verbindung als Single-Source-Precursor in der chemischen Gasphasenabscheidung (s. Kapitel 3.6.1.3).

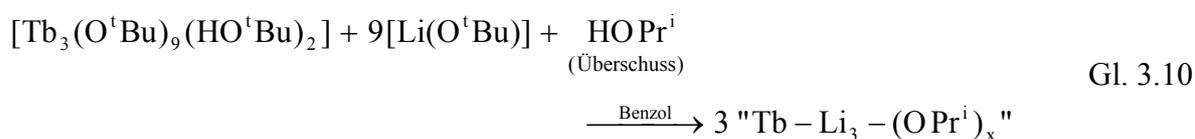
#### 3.1.4.2 Synthese und Molekülstruktur von $[\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}]$ (**12**) und

##### Umsetzung von (**2**) mit $\text{LiO}^t\text{Bu}$ im Verhältnis 1:3

Die Reaktion von Terbium-*tert*-Butoxid (**2**) mit Lithium-*tert*-Butoxid in äquimolarem Verhältnis (Tb:Li = 1:1) unter Zugabe von *iso*-Propanol im Überschuss fand in Benzol bei  $72^\circ\text{C}$  unter Rühren (18 h) statt. (Gl. 3.9). Nach weiterem 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Produkt erneut in Toluol gelöst. Verbindung **12** wurde in Form farbloser Kristalle durch Umkristallisation bei  $-18^\circ\text{C}$  erhalten.



Die analoge Terbium-Lithium-Verbindung mit einem Terbium-Lithium-Verhältnis von 1:3 sollte unter entsprechenden Bedingungen erhalten werden, wenn Lithium-*tert*-Butoxid in dreifachem molarem Überschuss zu Terbium-*tert*-Butoxid (**2**) gegeben wird (Gl. 3.10). Bei -18 °C konnten zwar farblose Kristalle erhalten werden, deren Qualität war für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse jedoch nicht ausreichend.



Ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel von Verbindung **12** sind in Tabelle 3-8 und 3-9 zusammengefasst. In Anhang 11 sind die genauen Kristalldaten, nähere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse gegeben. Die starke Fehlordnung der *iso*-Propyl-Liganden im Kristall führt dazu, dass die Lage der Sauerstoffatome auf zwei Positionen fehlgeordnet ist. Zur Diskussion der Bindungslängen und -winkel wurde jeweils ein Sauerstoffatom ausgewählt. Aufgrund der starken Fehlordnung der Liganden wird zudem auf eine Betrachtung der C-H-Bindungen verzichtet.

**Tab. 3-8** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **12** (Standardabweichung in Klammern).

Tb:Li = 1:1 ( <b>12</b> )						
Bind.länge [ $\text{\AA}$ ]	Tb1-O	2,369(2)	Tb1-O1	2,093(3)	Li1-O8	1,782(14)
	Tb2-O	2,365(2)	Tb1-O8	2,430(13)	Li1-O13	1,99(2)
	Tb3-O	2,374(2)	Tb1-O9	2,42(2)	Li1-O16	1,86(3)
	Tb4-O	2,362(2)	Tb1-O11	2,253(2)		
			Tb1-O12	2,306(3)		

Tab. 3-9 Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **12** (Standardabweichung in Klammern).

Tb:Li = 1:1 ( <b>12</b> )				
Bindungswinkel [°]	O-Tb1-O1	171,37(10)	Tb1-O11-Tb3	106,44(9)
	O1-Tb1-O8	99,8(2)	Tb1-O8-Tb2	88,7(3)
	O-Tb1-O12	86,75(8)	Tb1-O9-Tb2	87,1(5)
	O8-Tb1-O9	83,2(6)	Tb1-O1*-Tb2	91,37(8)
	O11-Tb1-O12	91,81(10)	Tb1-O1*-Tb3	99,13(9)
	O8-Li1-O16	96,7(9)	Tb1-O12-Li2	109,6(2)
	O16-Li1-O13	101,6(11)	Li2-O21-Tb3	112,7(4)
	O13-Li1-O8	138,7(8)	Tb3-O13-Li1	108,4(7)
			Li1-O8-Tb1	112,8(5)

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass Verbindung **12** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert (Abb. 3-12). Erwartungsgemäß liegt ein Terbium-Lithium-Verhältnis von 1:1 vor, wobei vier Terbiumatome eine zentrale Ebene aufspannen (Tb(1) bis Tb(4)). Die Terbiumatome Tb(2) und Tb(4) sowie Tb(1) und Tb(3) sind über Alkoxygruppen  $\mu_2$ -verbrückt (O(18), O(11)). Tb(1) und Tb(2) sowie Tb(3) und Tb(4) sind dagegen jeweils über zwei  $\mu_3$ -verbrückende *iso*-Propyl-Liganden verknüpft (O(8) und O(9), O(19) und O(21)). Zusätzlich sind die vier Terbiumatome über ein zentrales Sauerstoffatom (O), welches keinen *iso*-Propyl-Rest trägt, gebunden.

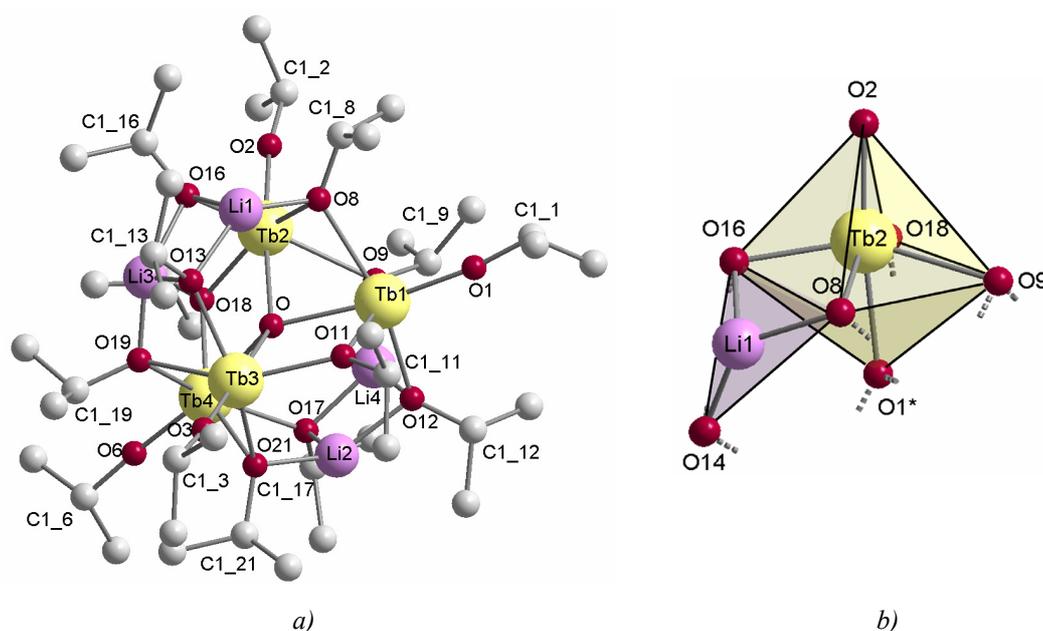


Abb. 3-12 a) Molekülstruktur von  $[Tb_4Li_4O(OPr)_{14}]$  (**12**). b) Koordinationspolyeder. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.

Es handelt sich demnach um einen Oxo-Liganden, welcher durch die ungewollte Hydrolyse eines der Alkoxidliganden zustande kommt. Ober- und unterhalb der durch die Terbiumatome aufgespannten Ebene sind zwei „Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>“-Ringe angeordnet (Li(1)-O(16)-Li(3)-O(13) und Li(2)-O(17)-Li(4)-O(12)). Beide Ringe werden durch zwei Lithiumatome gebildet, die über zwei  $\mu_3$ -verbrückende Alkoxygruppen miteinander verbunden sind. Die Verknüpfung der „Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>“-Ringe mit der zentralen Ebene erfolgt zum einen durch Bindung der  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatome mit je einem Terbiumatom, zum anderen gehen die Lithiumatome eine Bindung mit den  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatomen der zentralen Ebene ein. Für die Lithiumatome ergibt sich somit eine dreifache Koordination, wobei die Lithiumzentren leicht oberhalb der durch die sie umgebenden Sauerstoffatome aufgespannten Dreiecksfläche liegen. Durch einen weiteren *iso*-Propyl-Liganden je Terbiumatom wird eine Absättigung der Tb<sup>3+</sup> und somit eine bevorzugte Koordinationszahl von 6 erreicht.

Die Berechnung der Bindungslängen zwischen den Terbiumatomen und den  $\mu_2$ -verbrückenden Alkoxidliganden ergeben Werte von minimal 2,253(2) Å bis maximal 2,261(2) Å für Tb1-O11 und Tb4-O18. Zwischen den Terbiumatomen und den  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatomen O8, O9, O19 und O21 wird eine mittlere Bindungslänge von 2,435 Å bestimmt. Die Abstände zu den  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatomen der „Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>“-Ringe sind dagegen mit einem gemittelten Wert von 2,277 Å leicht verkürzt. Die Bindungslängen zwischen den Terbiumatomen und dem zentralen  $\mu_4$ -verbrückenden Sauerstoffatom liegen zwischen 2,362(3) Å (Tb4-O) und 2,374(2) Å (Tb3-O). Für die Lithium-Sauerstoff-Abstände werden innerhalb der Li-O-Ebene leicht erhöhte Werte berechnet (gemittelter Wert: 2,219 Å) im Vergleich zu den Bindungslängen zwischen den Lithiumatomen und den  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatomen der Tb-O-Ebene (gemittelter Wert: 1,786 Å). Die sechsfach-Koordination der Terbiumatome führt zur Ausbildung einer verzerrt tetragonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung, wobei die Tb<sup>3+</sup>-Zentren jeweils das Zentrum der Bipyramiden bilden. Wie in Abbildung 3-12 b verdeutlicht, werden durch die *iso*-Propyl-Liganden die äquatorialen Ebenen um die zentralen Terbiumatome aufgespannt (O8-Tb1-O9: 83,2(6)°, O11-Tb1-O12: 91,81(10)°, O8-Tb1-O11: 100,7(3)°, O9-Tb1-O12: 73,5(6)°, vergleichbare Werte für Tb2 bis Tb4). Der terminale Ligand und das zentrale Sauerstoffatom sind verzerrt ober- und unterhalb dieser Ebene angeordnet (O1-Tb1-O: 171,37(10)°, analoge Werte für Tb2 bis Tb4).

### 3.1.5 Thermogravimetrische Untersuchungen der Praseodym-Precursoren

TG-DTA-Untersuchungen der praseodymhaltigen Vorstufen liefern die in Abbildung 3-13 dargestellten Kurven, wobei die Unterschiede in den jeweiligen Kurven den Einfluss der Ligandenwahl auf den Zersetzungsmechanismus verdeutlichen.

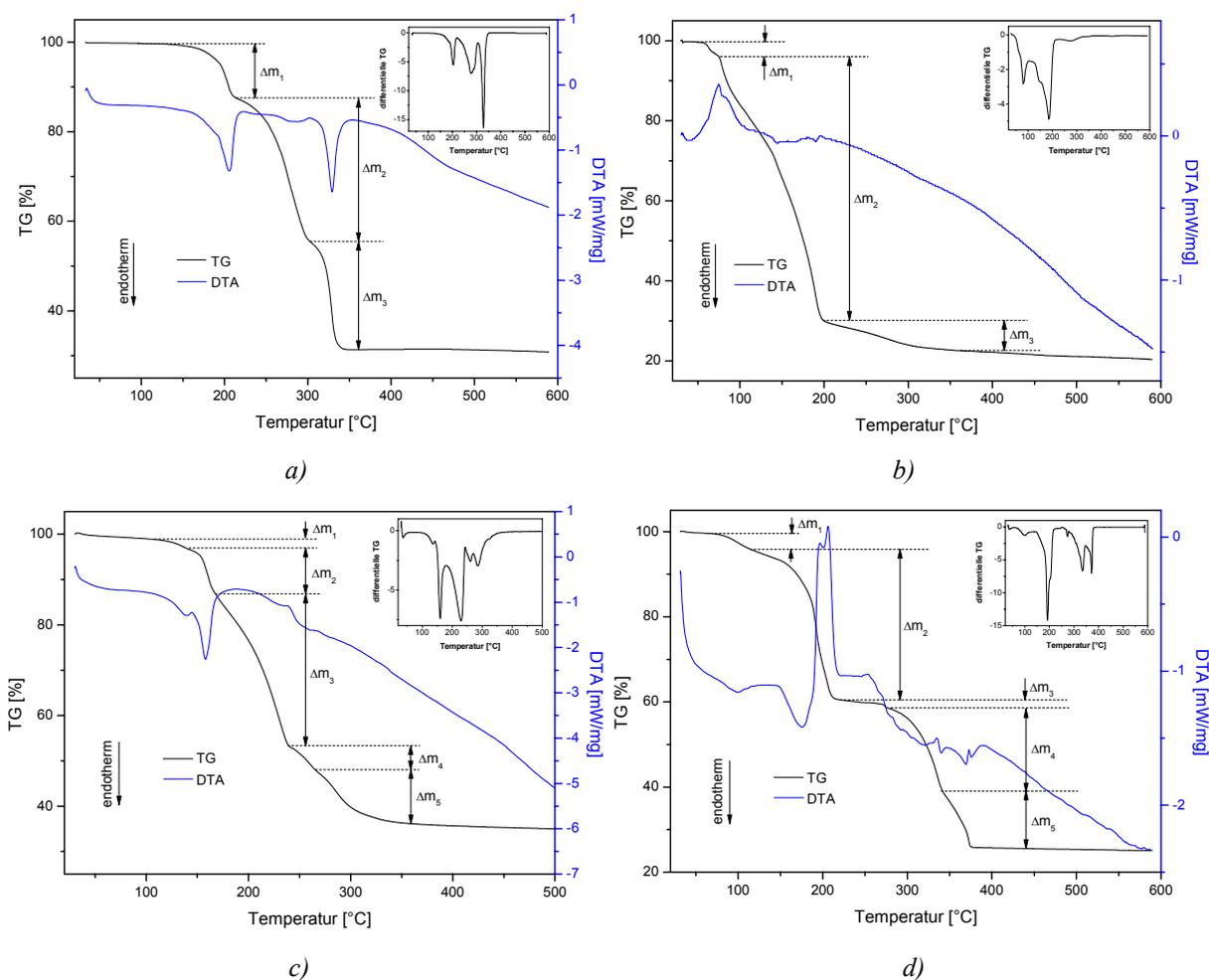


Abb. 3-13. TG-DTA-Kurven von a) 1, b) 3, c) 6 und d) 7.

Der Verlauf der TG-Kurve für die **Praseodym-*tert*-Butoxid-Verbindung (1)** zeigt einen Gewichtsverlust von 69 %, der in drei Stufen abläuft. In Analogie dazu erhält man durch Ableiten der TG-Kurve drei Peaks bei 204, 277 sowie 328 °C. Die DTA-Kurve weist in den entsprechenden Temperaturbereichen endotherme Peaks auf. Der erste endotherme Peak wird bei 206 °C beobachtet und entspricht im Verlauf der TG-Kurve einem Massenverlust von 12 %. Dieser Gewichtsverlust kommt durch die Abspaltung der beiden koordinierten *tert*-Butanol-Moleküle zustande. Der zweite, nur sehr schwache, endotherme Peak tritt bei 288 °C auf, geht mit dem größten Massenverlust von 32 % in einem Temperaturbereich von 255 bis

305 °C einher und ist auf den Verlust weiterer organischer Komponenten zurückzuführen. Die genaue Identifikation der Komponenten könnte massenspektroskopisch bestimmt werden. Aufgrund der zur Verfügung stehenden apparativen Ausstattung war dies im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht möglich. Schließlich wird bei 329 °C ein scharfer Peak detektiert, der einem Gewichtsverlust von 24 % entspricht. Bei einer Temperatur von 340 °C ist der Zersetzungsprozess beendet und die Restmasse von 31 % erreicht. Dies entspricht formal der Bildung der Praseodymcarbonatphase  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (Restmasse  $\sim 381$  g/mol,  $M(\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3) = 373,8$  g/mol). Auf die Carbonatbildung wird in Kapitel 3.3.1 näher eingegangen. An dieser Stelle sei vorab erwähnt, dass schon geringe  $\text{CO}_2$ -Mengen für den Einbau von Kohlenstoff in den Festkörper ausreichend sind. Diese können zum einen durch den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft bereitgestellt werden, zum anderen als Zersetzungsprodukt der Alkoxide entstehen. Da die thermogravimetrische Untersuchung unter Schutzgas stattgefunden hat, muss Verbindung **1** selbst als  $\text{CO}_2$ -Quelle angesehen werden.

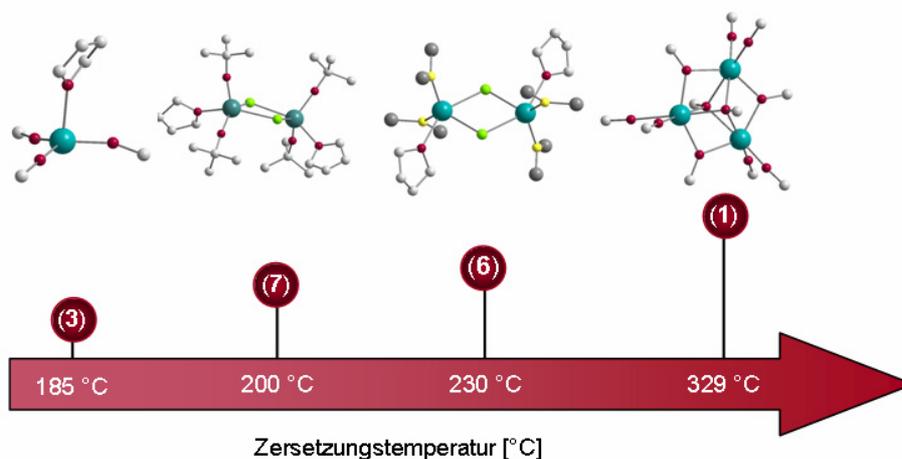
Für die **Praseodym-tritox-Verbindung (3)** zeigt der Verlauf der TG-Kurve ebenfalls einen dreistufigen Massenverlust, allerdings sind die Stufen im Vergleich zu **1** zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Diese Tatsache impliziert, dass bei Einsatz der beiden Verbindungen in der Materialsynthese unterschiedliche Zersetzungseigenschaften zu erwarten sind. Dies konnte im Rahmen der solvothermalen Behandlung der Precursoren bestätigt werden und wird in Kapitel 3.3 ausführlich diskutiert. Der erste Massenverlust von 3,4 % geht mit einem exothermen Peak im Verlauf der DTA-Kurve einher und kann auf das Entfernen leicht flüchtiger Komponenten zurückgeführt werden. Auch eine Abspaltung des koordinierten THF-Moleküls ist möglich (berechneter Massenverlust: 8,9 %). Der prozentual größte Massenverlust findet im Temperaturbereich von 97 bis 198 °C statt und beträgt ca. 66 %. Es handelt sich hierbei vermutlich um die Abspaltung weiterer organischer Komponenten. Die DTA-Kurve weist in diesem Temperaturbereich eine leicht exotherme Schulter auf, welche von beginnenden Kristallisationsprozessen herrühren kann. Die dritte und letzte Stufe des Massenverlustes beginnt bei einer Temperatur von 200 °C. Bei 600 °C ist die Zersetzung schließlich vollständig abgeschlossen und es liegt eine Restmasse von 20 % vor. Dies entspricht formal der Bildung von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (Restmasse  $\sim 162$  g/mol,  $M(\text{PrO}_{1,5}) = 164,9$  g/mol).

Wie zu erwarten werden für die heteroleptischen Verbindungen **6** und **7** mehr Stufen im Verlauf der TG-Kurven beobachtet als für die zuvor beschriebenen Precursoren **1** und **3**. Gemäß der für die **Praseodym-chloro-Amid-Verbindung (6)** aufgenommenen TG-Kurve erhält man einen Gewichtsverlust über ein Temperaturintervall von Raumtemperatur bis

500 °C von 41 %. Betrachtet man die Ableitung der Kurve, so sind fünf Maxima unterschiedlicher Intensität zu erkennen, es liegt demnach ein fünfstufiger Zersetzungsprozess vor. Der Verlauf der DTA-Kurve weist nur bei 158 °C einen scharfen endothermen Peak hoher Intensität auf. Dieser Peak wird parallel zu einem Massenverlust von 14 % beobachtet, welcher der Abspaltung der koordinierten THF-Moleküle entspricht. Der größte Gewichtsverlust erfolgt in einem Temperaturbereich von 210 bis 245 °C, durch die Abspaltung der Amidliganden. In diesem Temperaturbereich wird eine schwach ausgeprägte exotherme Schulter in der DTA-Kurve beobachtet, welche auf Kristallisationsprozesse zurückzuführen sein könnte. Bei einer Temperatur von 500 °C beträgt die Restmasse 35 %. Da Verbindung **6** chlorhaltig ist, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der entstandenen Phase um PrOCl handelt (Restmasse ~ 200 g/mol,  $M(\text{PrOCl}) = 192,4 \text{ g/mol}$ ).

Auch für die **Praseodym-chloro-tritox-Verbindung (7)** zeigen TG-DTA-Messungen einen fünfstufigen Gewichtsverlust. Ein Vergleich der DTA-Kurven für **6** und **7** zeigt vor allem zwei Unterschiede. Zum einen tritt der erste endotherme Peak für Verbindung **7** bei einer Temperatur unter 100 °C auf, die Einführung des Tritox-Liganden induziert also einen zu niedrigerer Temperatur hin verschobenen Zersetzungsbeginn. Zum anderen ist der deutlich ausgeprägte exotherme Peak bei 206 °C im Fall von **7** auffällig, der auf Umordnungs- oder Kristallisationsprozess zurückgeführt werden kann. Die Zersetzung ist bei einer Temperatur von 375 °C abgeschlossen, und es wird eine Restmasse von 25 % bestimmt, die jedoch keiner Phase eindeutig zugeordnet werden kann. Formal wird für  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  die beste Übereinstimmung erhalten (Restmasse ~ 146 g/mol,  $M(\text{PrO}_{1,5}) = 164,9 \text{ g/mol}$ ).

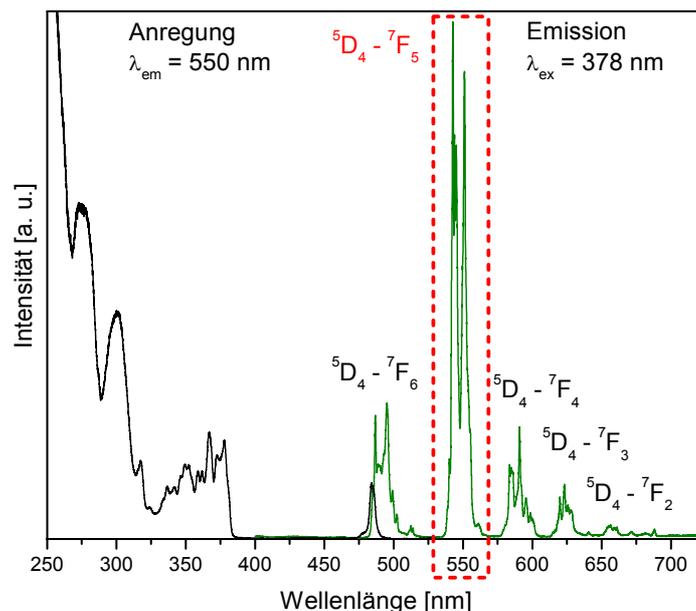
Schema 3-2 fasst die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen in Abhängigkeit der Precursorchemie zusammen.



*Schema 3-2 Variation der Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit der Precursorkonfiguration.*

### 3.1.6 Optische Eigenschaften der terbiumhaltigen Verbindung (2)

In Abbildung 3-14 sind das Anregungs- sowie das Emissionsspektrum des homometallischen Precursors  $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (2) dargestellt. Zur Aufnahme der Spektren wurde die Verbindung unter Schutzgas in eine Quarzampulle eingeschmolzen, in die Messkammer gebracht und auf eine Temperatur von 10 K gekühlt.



**Abb. 3-14** Photolumineszenzspektrum von Verbindung 2 (aufgenommen bei  $T = 10$  K).

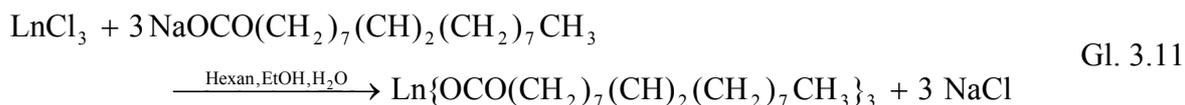
Das für  $\text{Tb}^{3+}$  charakteristische Emissionsspektrum besitzt bei einer Wellenlänge von 543 nm das Hauptmaximum, welches dem Übergang  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  zugeordnet werden kann. Die Probe emittiert demnach im grünen Spektralbereich. Vier weitere Peaks werden bei 495 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ), 591 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ), 623 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ) und 656 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) beobachtet.

Ausführlicher wird auf die Lumineszenz von  $\text{Tb}^{3+}$  in Kapitel 3.7 eingegangen, in welchem die optischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Terbiumaluminatate beschrieben werden.

### 3.1.7 Oleate der Lanthanoide Gd, Pr, Tb und Dy

#### 3.1.7.1 Synthese der Lanthanoidoleate

Oleate der Lanthanoide Gadolinium, Praseodym, Terbium und Dysprosium <sup>[137]</sup> können an Luft durch Umsetzung der Hexaquametalchloride mit 3 Moläquivalent Natriumoleat gemäß Gl. 3.11 dargestellt werden.



Ln = Gd, Pr, Tb, Dy

Die Umsetzung zu den gewünschten Metalloleaten und Natriumchlorid als Nebenprodukt läuft in einem Gemisch aus Hexan, Ethanol und Wasser bei einer Temperatur von 70 °C ab. Nach Reinigung des Produktes durch mehrfaches Waschen mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch erhält man die Lanthanoidoleate als wachsartige Feststoffe. Die gute Übereinstimmung der gemessenen prozentualen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff sowie die charakteristischen IR-Banden für Metall-Carboxylat-Schwingungen im Bereich von 1650 bis 1510 cm<sup>-1</sup> lassen auf die Bildung der gewünschten Oleate schließen.

#### 3.1.7.2 Thermogravimetrische Untersuchung der Lanthanoidoleate

Werden die Lanthanoidoleate einer TG-DTA-Messung unterworfen, so erhält man die in Abbildung 3-15 dargestellten Profile. Wie zu erwarten, sind sich die Kurven in ihrem Verlauf sehr ähnlich.

Der Verlauf der TG-Kurve für **Gd(oleat)<sub>3</sub>** lässt auf einen Massenverlust von 84 % schließen, wobei dieser in drei Stufen erfolgt. Dementsprechend erhält man durch Differenzieren der TG-Kurve drei Peaks bei 95, 269 und 403 °C. Analog dazu zeigt der Verlauf der DTA-Kurve endotherme und exotherme Peaks. Die beiden ersten endothermen Peaks treten in einem Temperaturbereich von 70 – 100 °C auf und sind auf den Verlust leicht flüchtiger Komponenten wie Lösemittelrückstände aus der Synthese zurückzuführen. Bei höheren Temperaturen (392 °C) tritt ein weiterer endothermer Peak auf. In diesem Bereich wird zudem mit 69 % der deutlichste Massenverlust detektiert, so dass es sich hierbei vermutlich um die Abspaltung und Zersetzung der Oleatgruppen handelt. Einhergehend mit einem sehr schwach ausgeprägten endothermen Peak endet der Massenverlust bei einer Temperatur von 471 °C, und die Restmasse von 16 % wird damit erreicht. Im Verlauf der DTA-Kurve tritt

schließlich bei 756 °C eine Schulter auf. Ab dieser Temperatur bleibt die Masse konstant. Auch wenn kein ausgeprägter exothermer Peak detektiert wird, könnte bei dieser Temperatur Kristallisationsprozess stattfinden [83]. Als Kristallisationsprodukt käme somit  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Restmasse  $\sim 160$  g/mol,  $M(\text{GdO}_{1.5}) = 165,2$  g/mol), die an Luft stabile Hochtemperaturphase (vgl. Phasenevolution Kap. 3.5.3), in Frage.

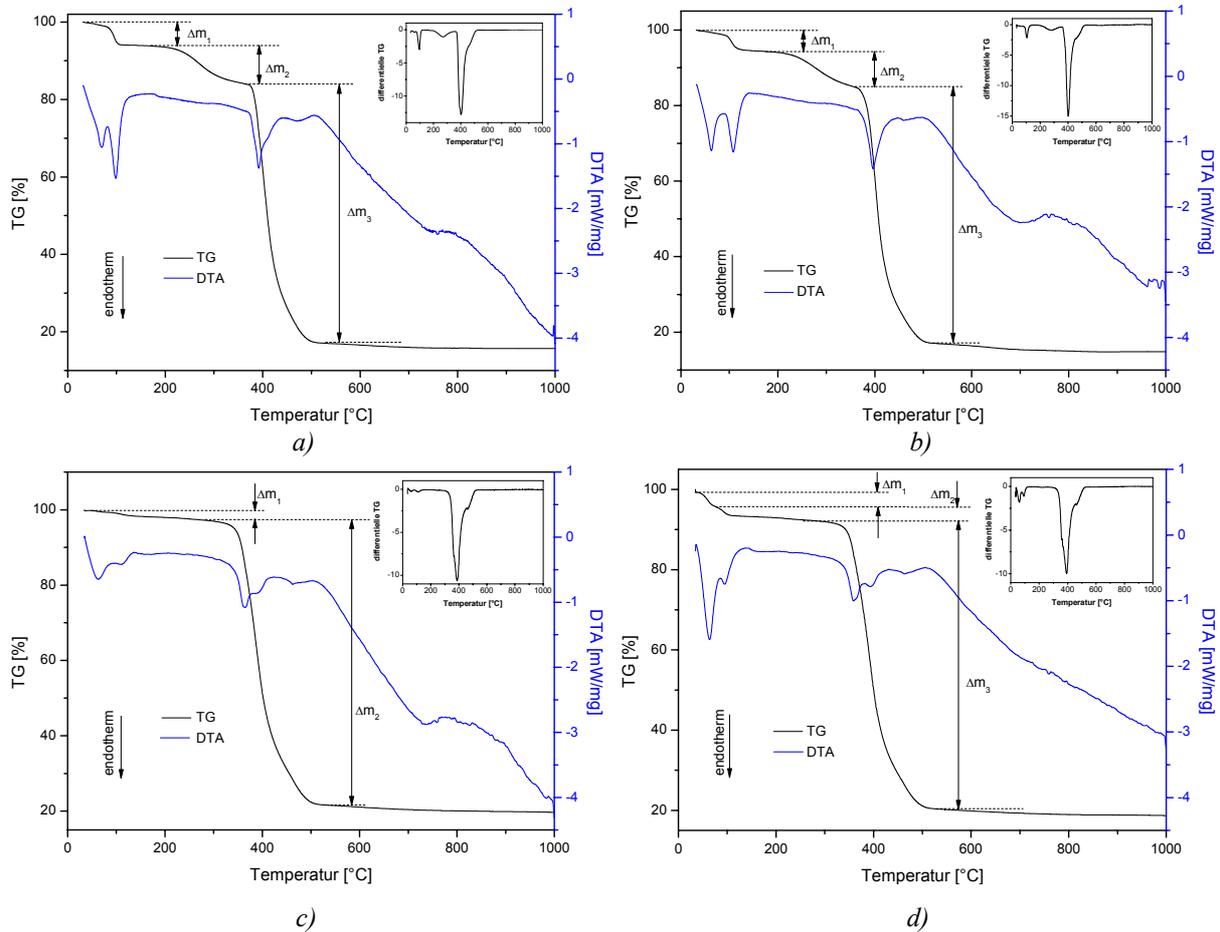


Abb. 3-15 TG-DTA-Kurve von a)  $\text{Gd}(\text{oleat})_3$ , b)  $\text{Pr}(\text{oleat})_3$ , c)  $\text{Tb}(\text{oleat})_3$ , d)  $\text{Dy}(\text{oleat})_3$ .

Für  $\text{Pr}(\text{oleat})_3$  laufen analoge Prozesse ab. Im Vergleich zum zuvor beschriebenen Fall ist im Bereich von 748 °C jedoch deutlich eine exotherme Bande zu erkennen. Oberhalb dieser Temperatur tritt kein weiterer Gewichtsverlust auf. Aufgrund einer Restmasse von 15 % kann auf kristallines  $\text{PrO}_{1.83}$  (d. h. der an Luft stabilen Hochtemperaturphase, vgl. Kap. 3.3.3, Restmasse  $\sim 148$  g/mol,  $M(\text{PrO}_{1.83}) = 170,2$  g/mol) als Endprodukt geschlossen werden. Bei  $\text{PrO}_{1.83}$  handelt es sich um eine nichtstöchiometrische Oxidphase, in der Praseodym sowohl in der Oxidationsstufe +3 als auch +4 vorliegt. Die Braunfärbung der Probe nach abgeschlossener TG-DTA-Messung spricht in Anbetracht der Tatsache, dass  $\text{Pr}^{4+}$ -Verbindungen im Gegensatz zu den hellgrünen  $\text{Pr}^{3+}$ -Verbindungen schwarz sind, für das Vorliegen von  $\text{PrO}_{1.83}$ .

Für **Tb(oleat)<sub>3</sub>** werden ebenfalls ähnliche Kurven erhalten. Allerdings sind hier die beiden endothermen Peaks bei 63 und 110 °C deutlich schwächer ausgeprägt. Zurückzuführen ist dies möglicherweise auf einen geringeren Rückstand an flüchtigen Komponenten. Der Hauptmassenverlust von 78 % tritt zwischen 355 und 670 °C auf. Wie schon bei Pr(oleat)<sub>3</sub> zeigt die DTA-Kurve im Bereich von 776 °C einen exothermen Peak. Analog dazu ist der Gewichtsverlust abgeschlossen und die Restmasse von 19,5 % erreicht. Rechnerisch lässt dies die Schlussfolgerung zu, dass nun die Tb(IV)-Verbindung TbO<sub>2</sub> in kristalliner Form vorliegt (Restmasse ~ 196 g/mol, M(TbO<sub>2</sub>) = 190,9 g/mol). In Analogie zu den Praseodymoxiden bildet auch Terbium Hochtemperaturphasen aus, in denen sowohl die Oxidationsstufe +3 als auch +4 auftritt.

Der Verlauf der Kurven für **Dy(oleat)<sub>3</sub>** entspricht dem der zuvor beschriebenen Fälle. Einzig im Fehlen einer exothermen Bande oder Schulter im Bereich von 750 °C unterscheidet sich der DTA-Verlauf. Die Zersetzung der Verbindung findet auch hier in einem Bereich von 356 bis 670 °C statt, und geht mit einem Massenverlust von 75 % einher. Die Restmasse von 19 % lässt die Schlussfolgerung zu, dass schließlich Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d. h. der an Luft stabilen Hochtemperaturphase, Restmasse ~ 191 g/mol, M(DyO<sub>1.5</sub>) = 185,5 g/mol) vorliegt, das trotz des Fehlens eines für Kristallisationsprozesse charakteristischen Peaks als kristallin angenommen werden kann. Untersuchungen zur Phasenentwicklung (vgl. Kap. 3.5.3) bestätigen dies.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Synthese und Charakterisierung neuartiger, lanthanoidhaltiger Verbindungen beschrieben, wobei insbesondere die verschiedenen Möglichkeiten zur chemischen Variation derselben aufgezeigt wurden. Ein Schwerpunkt war dabei der Einfluss der Ligandenwahl (sterischer Anspruch, Basizität) auf die Molekülkonfiguration; einen zweiten Aspekt stellte die Kombination unterschiedlicher Metallzentren in einem Molekül (Single-Source-Precursoren) dar.

Nach ersten Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens einiger ausgewählter Verbindungen mit Hilfe der Thermogravimetrie sollen die erhaltenen Lanthanoidalkoxide und -oleate auf ihre Eignung als Vorstufen in der Materialsynthese zur Darstellung oxidischer Nanostrukturen getestet werden. Im Folgenden wird der Einsatz der Precursoren in der Partikelherstellung und Dünnschichtabscheidung beschrieben und die Eigenschaften der erhaltenen Materialien (Zusammensetzung, Kristallinität, Phase und Morphologie) in Abhängigkeit von Precursorchemie und Prozessparametern eingehend beleuchtet.

## 3.2 MATERIALSYNTHESE – METHODEN

### 3.2.1 Partikelsynthese

Bei dem **Solvothermalverfahren** werden Kristallinität, Phase und Morphologie der Partikel durch eine Reihe von Prozessparametern, zu denen Temperatur, Behandlungsdauer, Dampfdruck des Lösemittels, Art der Additive und Füllgrad der Autoklaven gehören, beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen der Einfluss der Precursorchemie auf die Phasenbildung untersucht, zum anderen die Prozessparameter systematisch variiert.

Als Lösemittel wurde aus der Gruppe der Alkohole *iso*-Propanol gewählt ( $T_S = 82\text{ °C}$ , Dampfdruck: 43 mbar bei  $20\text{ °C}$ ), als Vertreter der Kohlenwasserstoffe Hexan ( $T_S = 69\text{ °C}$ , Dampfdruck: 162 mbar bei  $20\text{ °C}$ ) sowie der Aromat Chlorbenzol ( $132\text{ °C}$ , Dampfdruck: 11,7 mbar bei  $20\text{ °C}$ ).

Die Precursorlösungen wurden in einem Temperaturbereich von 100 bis  $400\text{ °C}$  behandelt, wobei die Behandlungsdauer zwischen 1 und 72 h variierte.

Der Druck in den Autoklaven kann mit Hilfe der Zustandsgleichungen realer Gase und Flüssigkeiten von Peng-Robinson et al. <sup>[138 - 140]</sup> abgeschätzt werden (Gl. 3.12). Insbesondere für unpolare Kohlenwasserstoffe liefern die Gleichungen gute Näherungswerte.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad \text{Gl. 3.12}$$

$$\text{mit: } a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha$$

$$b = 0,07780 \frac{R T_c}{P_c}$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$$

( $R$  = Gaskonstante,  $\omega$  = azentrischer Faktor,  $T_c$  = kritische Temperatur,  $P_c$  = kritischer Druck)

Für eine Zersetzung in 25 bis 30 ml Hexan ( $T_c = 507,4 \text{ K}$ ,  $P_c = 30,12 \text{ bar}$ ,  $\omega = 0,31$ ) bei einer Temperatur von  $250 \text{ °C}$  ergeben sich daraus Prozessdrücke von ca. 75 bis 150 bar.

Als Additive dienten neben deionisiertem Wasser sowohl Säuren als auch Basen. Bei der Zugabe der wässrigen Kalilauge wurden zwei Konzentrationen gewählt. Bei der im Folgenden als „KOH aq.“ bezeichneten Lösung handelt es sich um 1 ml wässrige Kaliumhydroxidlösung mit einer Konzentration von  $1,87 \text{ mol/l}$ . Die Lösung „KOH aq. : HOPr<sup>i</sup>“ setzt sich aus 1 ml KOH aq. verdünnt in 20 ml *iso*-Propanol zusammen. Bei Zugabe von 20 ml KOH aq. : HOPr<sup>i</sup> wurde das Reaktionsgemisch zur solvothermalen Behandlung auf zwei Autoklaven aufgeteilt. Die Volumina und Konzentrationen der Zusätze sind in Tabelle 3-10 zusammengefasst. Die Alkoxidprecursoren wurden unter Stickstoffatmosphäre gelöst und durch Zugabe der in Tab. 3-10 angegebenen Menge eines Additivs aktiviert; die Herstellung und Aktivierung der Oleatlösungen erfolgte an Luft. Soweit nicht anders angegeben wurden die aktivierten Lösungen an Luft in die Teflon-Behälter gefüllt.

Ziel der Variation der Prozessparameter war die Herstellung möglichst phasenreiner, nanoskaliger Materialien sowie die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Precursordesign, Prozessparametern und Materialbildung. Einen ausführlichen Überblick über die im Solvothermalverfahren eingesetzten Vorstufen und die jeweiligen Prozessparameter gibt Tabelle 6-2 im Experimentellen Teil (Kap. 6.3.1).

**Tab. 3-10** Übersicht über die eingesetzten Additive.

Zusatz	Abkürzung	Konzentration	Mengenangabe
wässrige Kaliumhydroxidlg.	KOH aq.	$1,87 \text{ mol l}^{-1}$	1 ml
wässrige Kaliumhydroxidlg. verdünnt in <i>iso</i> -Propanol	KOH aq. : HOPr <sup>i</sup>	$0,09 \text{ mol l}^{-1}$	20 ml
wässrige Lithiumhydroxidlg.	LiOH aq.	$1,87 \text{ mol l}^{-1}$	1 ml
wässrige Ammoniumhydroxidlg.	NH <sub>4</sub> OH aq.	$9,989 \text{ mol l}^{-1}$	1 ml
verdünnte Salzsäure	HCl aq.	$1,37 \text{ mol l}^{-1}$	1 ml
Oxalsäure	Oxalsäure	$0,81 \text{ mol l}^{-1}$	0,5 ml
Wasser	H <sub>2</sub> O		1 Moläq. <sup>1)</sup> 3 Moläq. <sup>1)</sup> 5 Moläq. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Moläquivalent bezogen auf die Menge an eingesetztem Precursor

Zu Vergleichszwecken wurden einige der synthetisierten Precursoren im Sol-Gel-Prozess eingesetzt oder über die Methanol-Route zersetzt, um amorphe Rohpulver für weitere Untersuchungen bezüglich der Phasenevolution bei Kalzinierung zu erhalten.

Die **Methanol-Route** basiert auf der Fällung nanokristalliner Partikel aus der Lösung wie sie ursprünglich für die Darstellung nanoskaliger Halbleiterpartikel (Quantum-Dots, z. B. ZnS:Mn<sup>[141]</sup>) eingeführt und von Wakefield et al. zur Synthese von Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikeln eingesetzt wurde<sup>[84, 85]</sup>. Ähnlich den Arbeiten von Hosono et al.<sup>[142]</sup> wurde Vorstufe **2** ([Tb<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(HO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]) ohne weiter Zusätze von Wasser, Basen oder oberflächenreaktiven Verbindungen in Methanol gelöst und anschließend 3 h refluxiert. Der erhaltene Niederschlag wurde wie für das Solvothermalverfahren beschrieben aufbereitet.

Neben Terbiumoxid wurden Terbiumaluminat über das **Sol-Gel-Verfahren** ausgehend von den Verbindungen **2**, **10** ([TbAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>]) und **11** ([TbAl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>]) dargestellt. Als Lösemittel wurde *iso*-Propanol bzw. Toluol gewählt. Die Aktivierung der Pulver fand durch Zusatz von Wasser statt. Die erhaltenen Xerogele wurden abschließend in mehreren Schritten getempert. Eine genaue Angabe der Prozessparameter ist in Tabelle 6-3 im Experimentellen Teil (Kap. 6.3.3), gegeben.

### 3.2.2 Schichtabscheidung mittels MOCVD

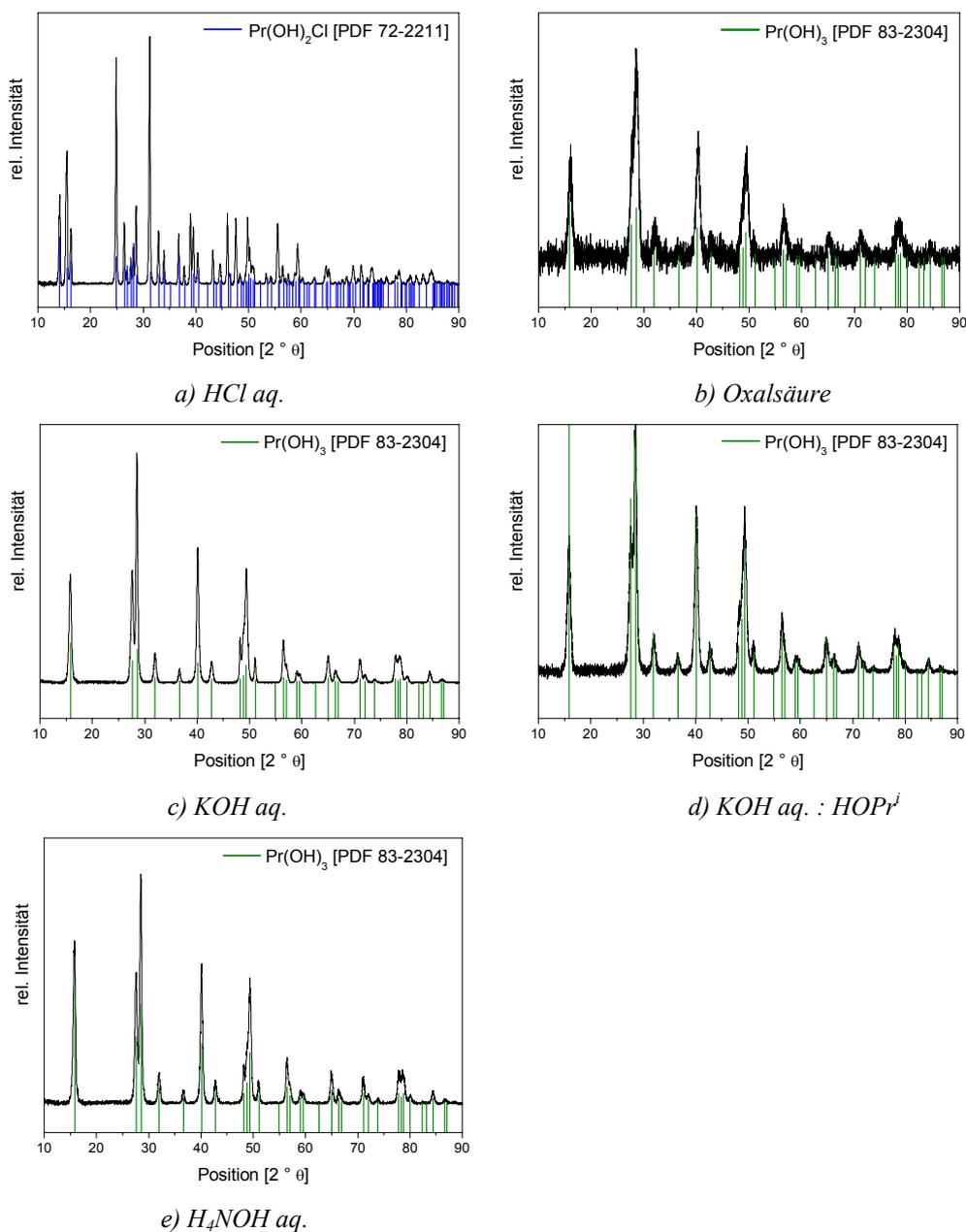
Bei der Chemischen Gasphasenabscheidung sind die Substrattemperatur, die Precursor-temperatur und die Abscheidedauer für Kristallinität, Homogenität und Dicke der Schicht ausschlaggebend. Zur Abscheidung von Terbiumaluminatschichten wurden Substrattemperaturen von 800 sowie 1000 °C gewählt. Ein konstanter Precursorfluss wurde durch Heizen des Precursorreservoirs auf mindestens 120 °C gewährleistet. Um den Einfluss des Substratmaterials auf Morphologie und Phasenbildung zu untersuchen, wurden Silizium-Wafer, einkristalline Quarz- sowie MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Substrate beschichtet. Für die genauen Prozessparameter sei an dieser Stelle auf die Angaben im Experimentellen Teil (Kap. 6.4.1, Tab. 6-4) verwiesen.

### 3.3 SOLVOTHERMALBEHANDLUNG DER PRASEODYMALKOXIDE

#### 3.3.1 Röntgenographische Untersuchungen

##### Einsatz von $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$ (**1**)

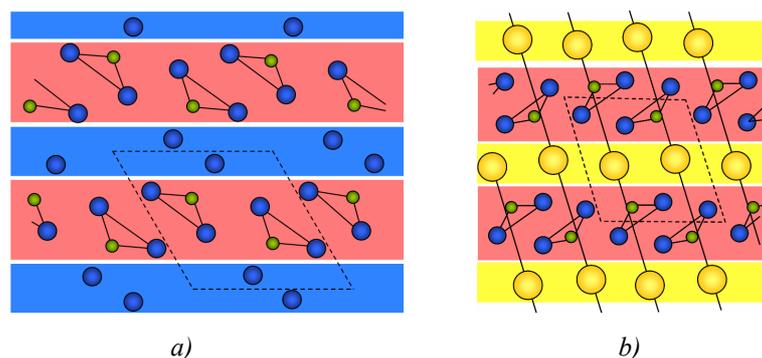
Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen, dass sowohl Phase als auch Kristallisationsgrad der Pulver aus 24-stündiger Solvothermalbehandlung von **1** in *iso*-Propanol bei 200 °C durch die Art des Additivs stark beeinflusst werden (Abb. 3-16).



**Abb. 3-16** Röntgendiffraktogramme von Pulvern aus **1** in Abhängigkeit des Zusatzes (Lsm.: *iso*-Propanol,  $T = 200$  °C,  $t = 24$  h).

Während verdünnte Salzsäure zur Bildung von kristallinem  $\text{Pr}(\text{OH})_2\text{Cl}$  führt, wird sowohl für Oxalsäure als auch im Fall der basischen Zusätze Praseodymhydroxid erhalten, wobei die Kristallisation von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  in basischem Milieu gefördert wird.

Die hier dargestellten  $\text{Pr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ -Pulver gehören der allgemeinen Verbindungsklasse  $\text{MX}_{3-x}\text{Y}_x$  an, wobei X für  $\text{OH}^-$  und Y beispielsweise für  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{NO}_3^-$  stehen kann. In der Literatur wird die Synthese mehrerer kristalliner Verbindungen dieses Typs via Hydrothermalverfahren ausgehend von Lanthanoidoxiden und Salzen (z. B. Ammoniumfluorid, Ammoniumchlorid) oder Säuren (z. B. Flusssäure, Salzsäure) als Anionenquelle beschrieben, wobei jedoch Prozesstemperaturen im Bereich von 450 bis 550 °C und eine Behandlungsdauer von mehreren Tagen notwendig sind [143 - 145]. Laut Haschke ist die Bildung des Hydroxychlorids auf die Substitution von  $\text{OH}^-$  durch  $\text{Cl}^-$  zurückzuführen [146]. Dieser Mechanismus wird durch den Gitteraufbau von  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  sowie  $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$  ermöglicht. Die Struktur der Lanthanoidhydroxide entspricht der des hexagonalen  $\text{UCl}_3$ - bzw.  $\text{Y}(\text{OH})_3$ -Typs, der allgemein durch alternierend angeordnete kationische  $[\text{M}(\text{OH})_2]_n^{n+}$ - und anionische  $[\text{OH}]_n^{n-}$ -Schichten beschrieben werden kann (Abb. 3-17 a). Die Struktur von  $\text{M}(\text{OH})_2\text{Cl}$  ist aus im Wechsel angeordneten  $[\text{M}(\text{OH})_2]_n^{n+}$ - und  $[\text{Cl}]_n^{n-}$ -Schichten aufgebaut (Abb. 3-17 b), so dass die Bildung von  $\text{Pr}(\text{OH})_2\text{Cl}$  durch die vollständige Substitution der  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Anionenschicht durch Chloridionen zu erklären ist.

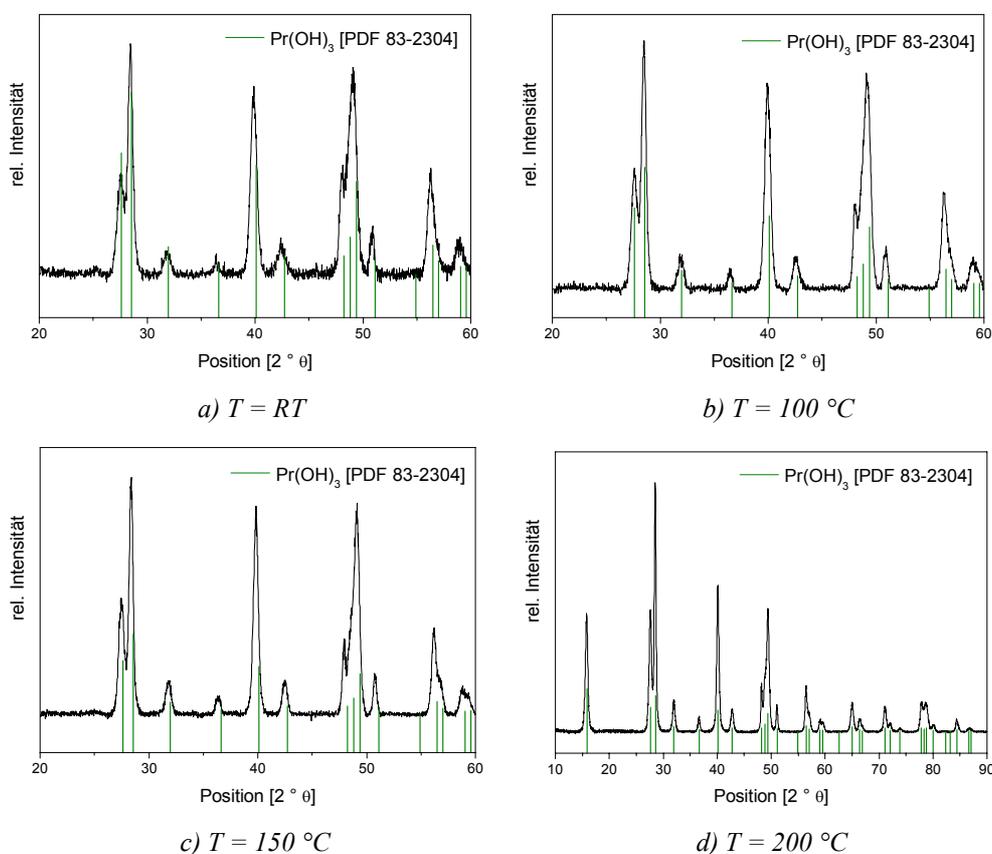


**Abb. 3-17** Projektion des a) hexagonalen  $\text{MX}_3$ -Gitters des  $\text{Y}(\text{OH})_3$ -Typs in der (001)-Ebene und b) monoklinen  $\text{MX}_2\text{Y}$ -Gitters des  $\text{Y}(\text{OH})_2\text{Cl}$ -Typs in der (010)-Ebene [146].

(●:  $\text{M}^{3+}$ , ●: X, ●: Cl)

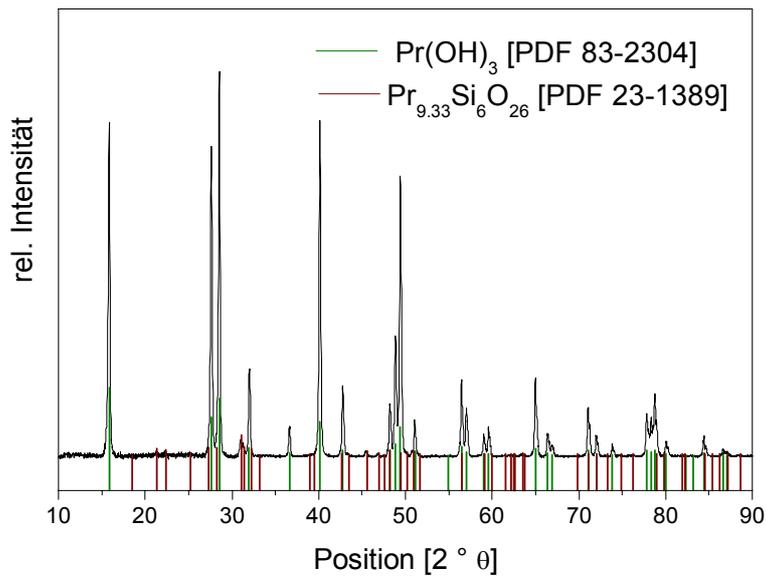
Um den Einbau von zusätzlichen Elementen wie Chlor zu verhindern und eine hohe Kristallinität der Pulver zu erreichen, wurde im Folgenden  $\text{KOH aq.}$  als Additiv eingesetzt, und, mit dem Ziel der Darstellung kristalliner Praseodymoxide, die Prozesstemperatur variiert sowie der Einfluss des Lösemittels auf Phase und Kristallinität analysiert.

Schon bei niedrigeren Temperaturen (100 bis 150 °C) führt die Solvothermalbehandlung von **1** in *iso*-Propanol zu kristallinem  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ , wobei der Kristallisationsgrad mit sinkender Temperatur deutlich abnimmt. XRD-Messungen an Pulvern, die nur durch Teilhydrolyse der Precursorlösung mit  $\text{KOH aq.}$ , gefolgt von kurzem Rühren an Luft bei Raumtemperatur und anschließendem Entfernen des Lösemittels erhalten wurden, ergeben ebenfalls die für das Hydroxid charakteristischen Peaks. Folglich bilden sich schon bei der Hydrolysereaktion erste Praseodymhydroxid-Keime, deren Kristallinität durch die Temperaturbehandlung im Autoklaven kontinuierlich gesteigert werden kann (Abb. 3-18 a - d).



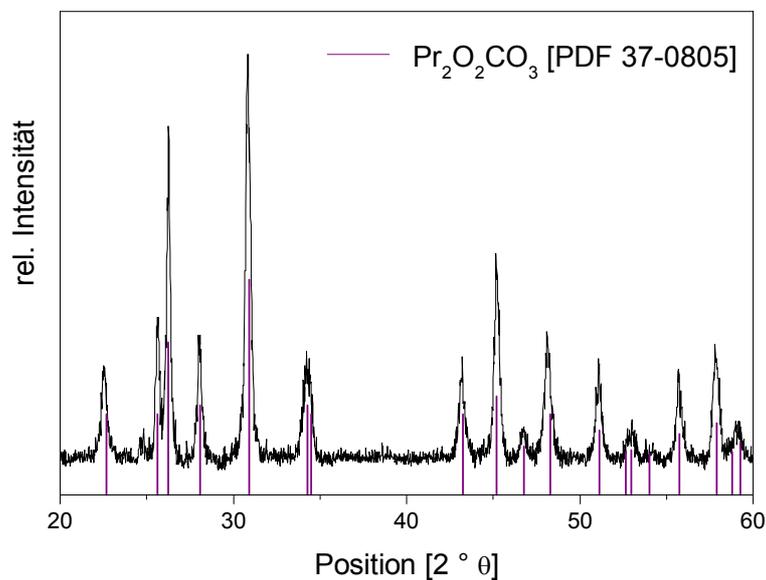
**Abb. 3-18** Röntgendiffraktogramme von Pulvern aus **1** in Abhängigkeit der Prozesstemperatur (Lsm.: *iso*-Propanol,  $t = 24\text{ h}$ , Zusatz:  $\text{KOH aq.}$ ).

Während die Zersetzung von **1** bis zu einer Temperatur von 200 °C reines  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  liefert, werden im Röntgendiffraktogramm von Pulvern aus der Solvothermalbehandlung bei 250 °C neben kristallinem  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  zusätzlich schwache Peaks beobachtet. Diese können jedoch nicht wie anfangs vermutet Praseodymoxid ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ), sondern der Praseodymsilikatphase  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  zugeordnet werden (Abb. 3-19).



**Abb. 3-19** Röntgendiffraktogramm von Pulver aus **1**: Silikatbildung bei  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$  (Lsm.: iso-Propanol,  $t = 24\text{ h}$ , Zusatz: KOH aq.).

Der Einsatz eines Stahl-Autoklaven ohne Tefloneinsatz erlaubt die Zersetzung von **1** bei einer Prozesstemperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach dreistündiger Behandlungsdauer erhält man als einzige Phase kristallines  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (Abb. 3-20). Auf die Bildungsmechanismen von Lanthanoid-Oxid-Carbonaten wird an späterer Stelle (s. S. 80) eingegangen.

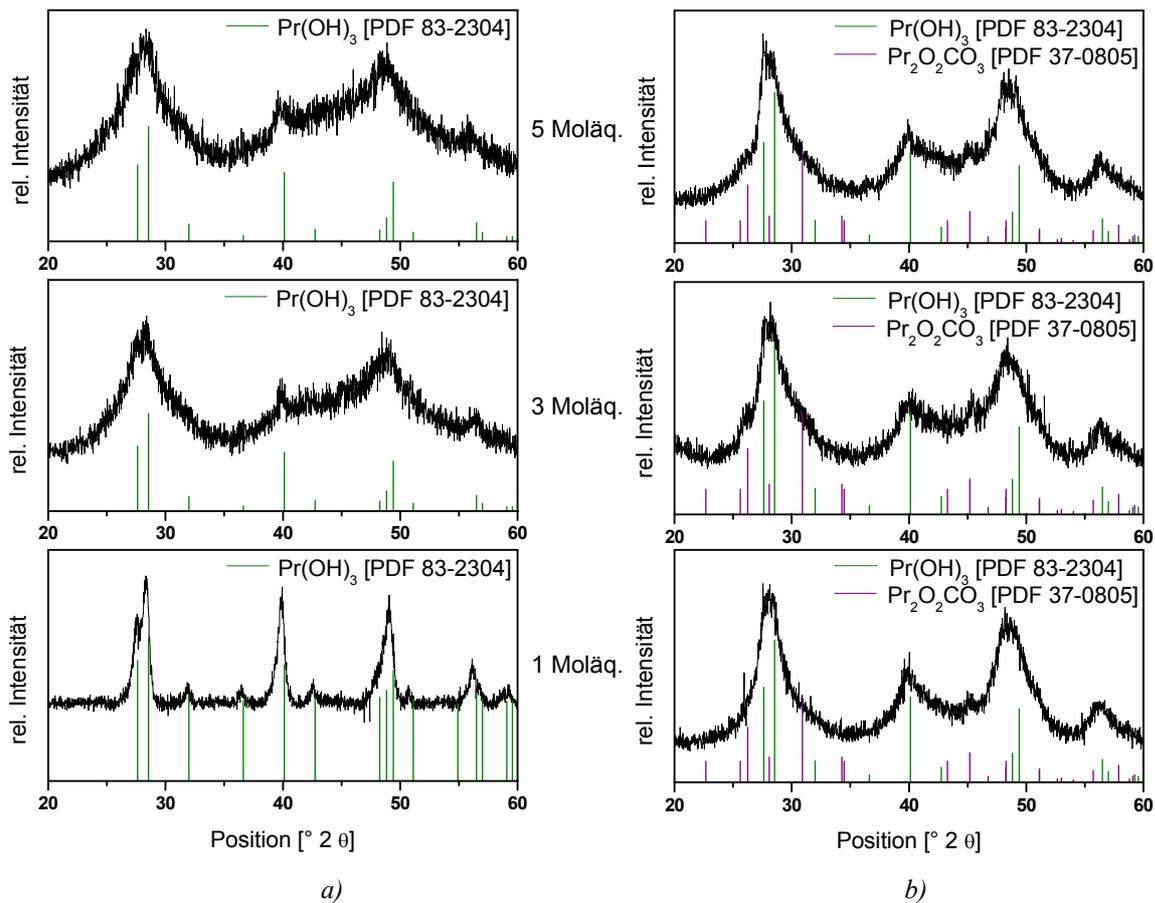


**Abb. 3-20** Röntgendiffraktogramm von Pulver aus **1**: Carbonatbildung bei  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  (Lsm.: iso-Propanol,  $t = 3\text{ h}$ , Zusatz: KOH aq.).

Das Auftreten der siliziumhaltigen Verbindung erscheint zunächst unbegründet, da weder die molekulare Vorstufe **1** Silizium enthält, noch Silizium in Form eines Additivs zu der Reaktionsmischung hinzu gegeben wurde. XPS-Messungen bestätigen jedoch eine geringe Siliziumkonzentration.

An dieser Stelle soll zunächst aufgezeigt werden, unter welchen Prozessbedingungen es zur Bildung der Nebenphase kommt; mögliche Siliziumquellen werden an späterer Stelle diskutiert (s. S. 86 und Anhang 12). Unabhängig von der Behandlungsdauer wird neben  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  als Hauptphase Praseodymsilikat als Nebenphase für Pulver, die zwischen 1 und 48 Stunden bei 250 °C autoklaviert wurden, mittels XRD bestimmt. Dabei fällt auf, dass der Anteil an Praseodymsilikat nicht gleichmäßig mit der Behandlungsdauer steigt, sondern bei 24 h ein Maximum erreicht. Findet die Zersetzung von **1** in Hexan statt, so beobachtet man ebenfalls ein Phasengemisch, wohingegen in Chlorbenzol  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  die alleinige kristalline Phase ist. Die beobachtete Phasenentwicklung mit steigender Prozess Temperatur, die zeitliche Unabhängigkeit der Phasenbildung sowie der Einfluss des Lösemittels lassen den Schluss zu, dass zur Kristallisation von  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  zum einen eine ausreichend hohe Temperatur gegeben sein muss, zum anderen muss durch den Dampfdruck des Lösemittels bei entsprechender Temperatur ein hinreichend hoher Druck im Autoklaven aufgebaut werden können. Da Chlorbenzol einen wesentlich höheren Siedepunkt und niedrigeren Dampfdruck aufweist als *iso*-Propanol oder Hexan, reicht eine Temperatur von 250 °C nicht für die Bildung von kristallinem Praseodymsilikat aus. Zudem muss berücksichtigt werden, dass es sich bei der Kristallisation um einen dynamischen Prozess handelt, sich gebildete Kristalle demnach wieder lösen und umlagern können. Folglich können auch unterschiedliche Löslichkeiten in Abhängigkeit der Lösemittelwahl bei dem Auftreten bzw. Ausbleiben der Nebenphase eine Rolle spielen.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass  $\text{OH}^-$ -Ionen die Bildung von kristallinem Praseodymhydroxid fördern, soll die Zersetzung von **1** bei Zusatz von Wasser als Additiv, das keine Fremdionen in das Reaktionsgemisch einbringt, untersucht werden. Zwecks genauer Analyse von Phasenbildung und Kristallisation wurden jeweils 1, 3 sowie 5 Moläquivalente Wasser, verdünnt in dem jeweiligen Lösemittel, zu der Precursorlösung gegeben. In Abbildung 3-21 sind die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie zusammengefasst.



**Abb. 3-21** Phasenentwicklung in Pulvern aus der Zersetzung von **1** in a) Hexan sowie b) *iso*-Propanol unter Zusatz von Wasser ( $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).

Die Kristallinität der Pulver wird demnach durch zwei Faktoren beeinflusst, nämlich der Menge an zugesetztem Wasser und der Art des Lösemittels. Wasser ist mit Hexan aufgrund der Polaritätsunterschiede nicht mischbar, wohingegen im Fall von *iso*-Propanol die Hydrolyse durch die OH-Gruppen des Alkohols gefördert werden sollte. Wie bereits bei der allgemeinen Betrachtung von Hydro- und Solvothermalprozessen beschrieben, werden sekundäre Alkohole, zu denen *iso*-Propanol gehört, bei höheren Temperaturen dehydratisiert, so dass Wasser gebildet wird (Gl. 3.13), welches zusätzlich die Hydrolyse des Alkoxids auslöst<sup>[147–149]</sup>. Folglich ist eine verstärkte hydrothermale Kristallisation zu erwarten ist.

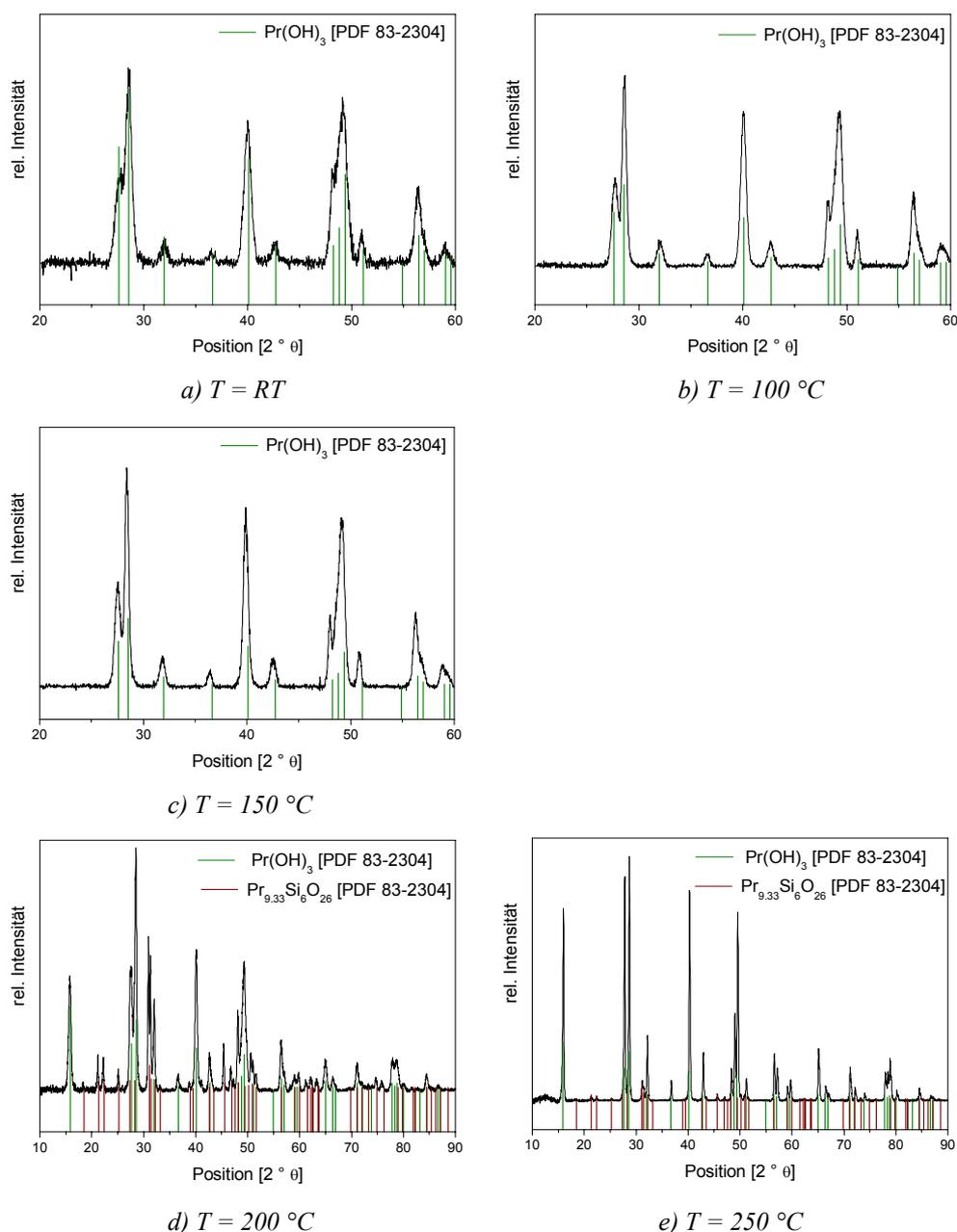


Findet die Zersetzung in Hexan unter Zugabe von 1 Moläquivalent Wasser statt, so erhält man kristallines  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ . Wird der Wassergehalt erhöht, beobachtet man einen deutlichen Rückgang der Kristallinität. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass es bei höherem Wasseranteil zur spontanen Fällung amorpher Teilchen kommt, die im Anschluss nur schlecht

kristallisieren, wohingegen bei niedrigem Wasseranteil die Keimbildung langsamer abläuft, und die Keime im Laufe der weiteren Behandlung zu  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ -Strukturen auskristallisieren können. Die Zersetzung in Alkohol führt dagegen unabhängig von der Wassermenge zu teilkristallinem  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ . Ein Peak im Bereich von  $45^\circ$  deutet auf die zusätzliche Bildung von  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  hin.

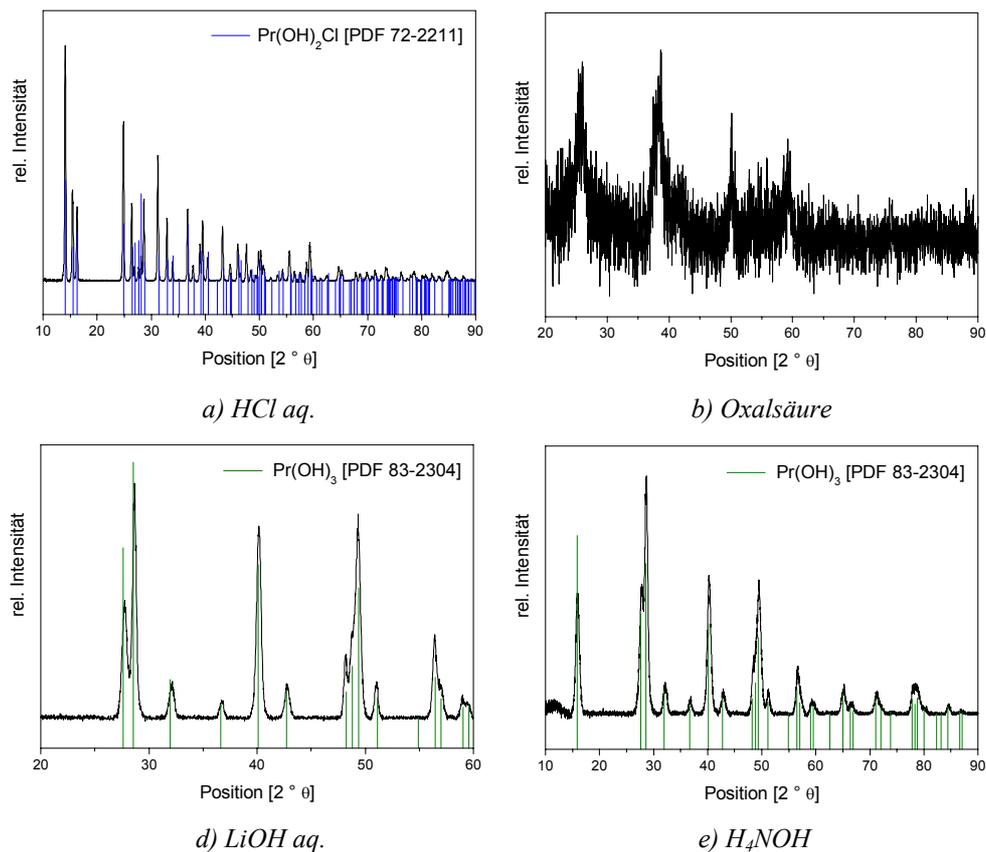
**Einsatz von [Pr(tritox)<sub>3</sub>(THF)] (3)**

In Analogie zu Praseodym-*tert*-Butoxid wird für Verbindung **3** durch die Solvothermalbehandlung in *iso*-Propanol mit dem Additiv KOH aq. Pr(OH)<sub>3</sub> als Hauptphase gebildet, wobei auch hier die Kristallinität der Pulver durch höhere Prozesstemperaturen gesteigert werden kann (Abb. 3-22). Im Gegensatz zu **1** tritt die Praseodymsilikatnebenphase bei Zusatz von wässriger Kaliumhydroxidlösung nun jedoch schon ab einer Zersetzungstemperatur von 200 °C auf.



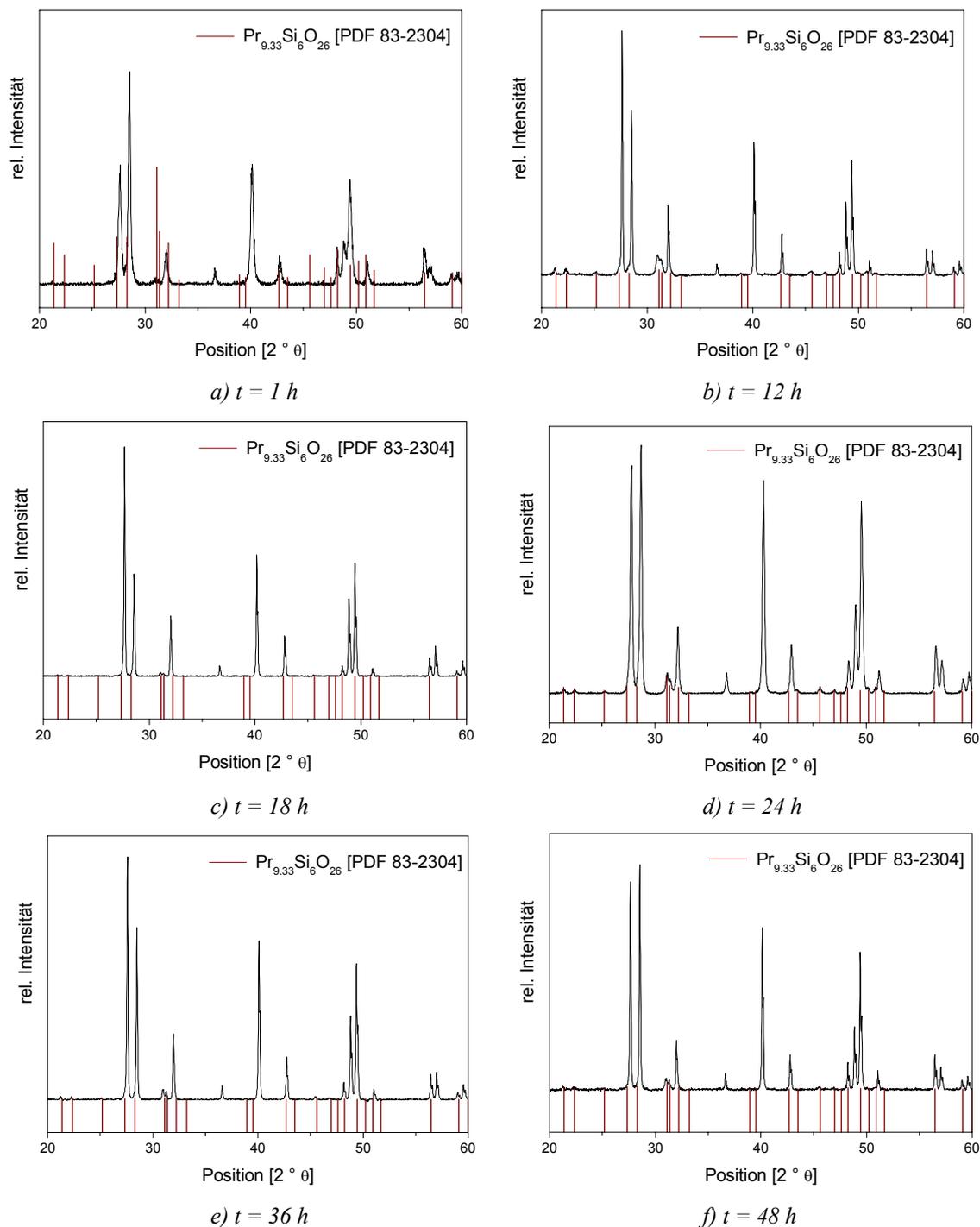
**Abb. 3-22** Röntgendiffraktogramme von Pulvern aus **3** in Abhängigkeit der Prozesstemperatur (Lsm.: *iso*-Propanol, *t* = 24 h, Zusatz: KOH aq.).

Der Einfluss der Additive auf die Phasenbildung stimmt mit den für **1** gemachten Beobachtungen überein (Abb. 3-23): wässrige Ammoniumhydroxidlösung bzw. verdünnte Salzsäure als Additive führen wie zuvor beschrieben zu kristallinem  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ; bei Zugabe von Oxalsäure ist die erhaltene Probe weitestgehend amorph. Interessanterweise wird für den Zusatz von wässriger Lithiumhydroxidlösung keine Verunreinigung durch kristallines  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  detektiert.



**Abb. 3-23** Röntgendiffraktogramme von Pulvern aus **3** in Abhängigkeit des Zusatzes (Lsm.: iso-Propanol,  $T = 200\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).

Bezüglich der Bildung der Silikatnebenphase muss erwähnt werden, dass bei konstanter Temperatur ( $250\text{ °C}$ ) keine Abhängigkeit von der Behandlungsdauer festgestellt werden kann (Abb. 3-24).

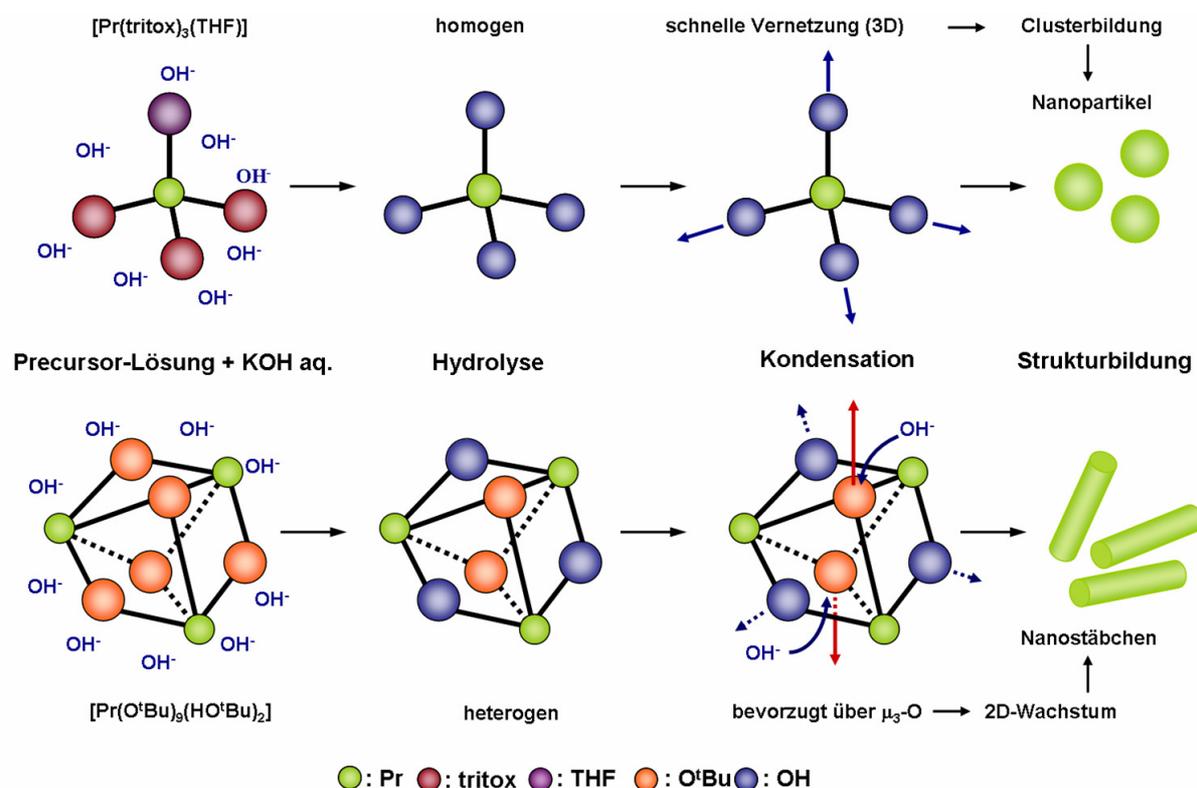


**Abb. 3-24** Zeitabhängigkeit der Bildung von  $\text{Pr}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  als Nebenphase in Pulvern hergestellt aus 3 (Lsm.: iso-Propanol,  $T = 250^\circ\text{C}$ , Zusatz:  $\text{KOH aq.}$ ).

Schon nach einstündiger solvothermaler Behandlung treten im Untergrund der Röntgendiffraktogramme charakteristische Röntgenpeaks und breite Banden auf. Eine längere Behandlungsdauer führt analog zu 1 nicht zu der erwarteten Steigerung des Silikatanteils. Unter Berücksichtigung der Probenpräparation (die Probe wurde nicht nach der XRD-Analyse im Autoklaven weiterbehandelt; statt dessen wurde jeweils eine frische Menge von

Verbindung **3** für die jeweilige Zeitspanne autoklaviert) spricht diese Beobachtung für die Vermutung, dass die Silikatbildung auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Dass für **1** bei einer Prozesstemperatur von 200 °C reines  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  erhalten wird, im Falle von **3** jedoch ein Phasengemisch aus  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , verdeutlicht den Einfluss der Ligandensphäre auf die Hydrolyseeigenschaften der jeweiligen Verbindung. Bei **1** handelt es sich um einen trinuklearen Komplex, wobei die Praseodymzentren über Sauerstoffatome  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -verbrückt sind und zusätzlich je zwei terminale Alkoxidliganden koordiniert sind. Chemisch gesehen werden die terminalen Alkoxidliganden bei der Hydrolyse für einen elektrophilen Angriff der Protonen bevorzugt, wobei es zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Alkoxid-Anion und dem polarisierten Wassermolekül kommt. Daraus resultiert die Absättigung der Sauerstoffatome in äquatorialer Lage durch Hydroxygruppen, während die  $\mu_3$ -verbrückenden Sauerstoffatome für weitere Hydrolyseprozesse zur Verfügung stehen (Schema 3-3).

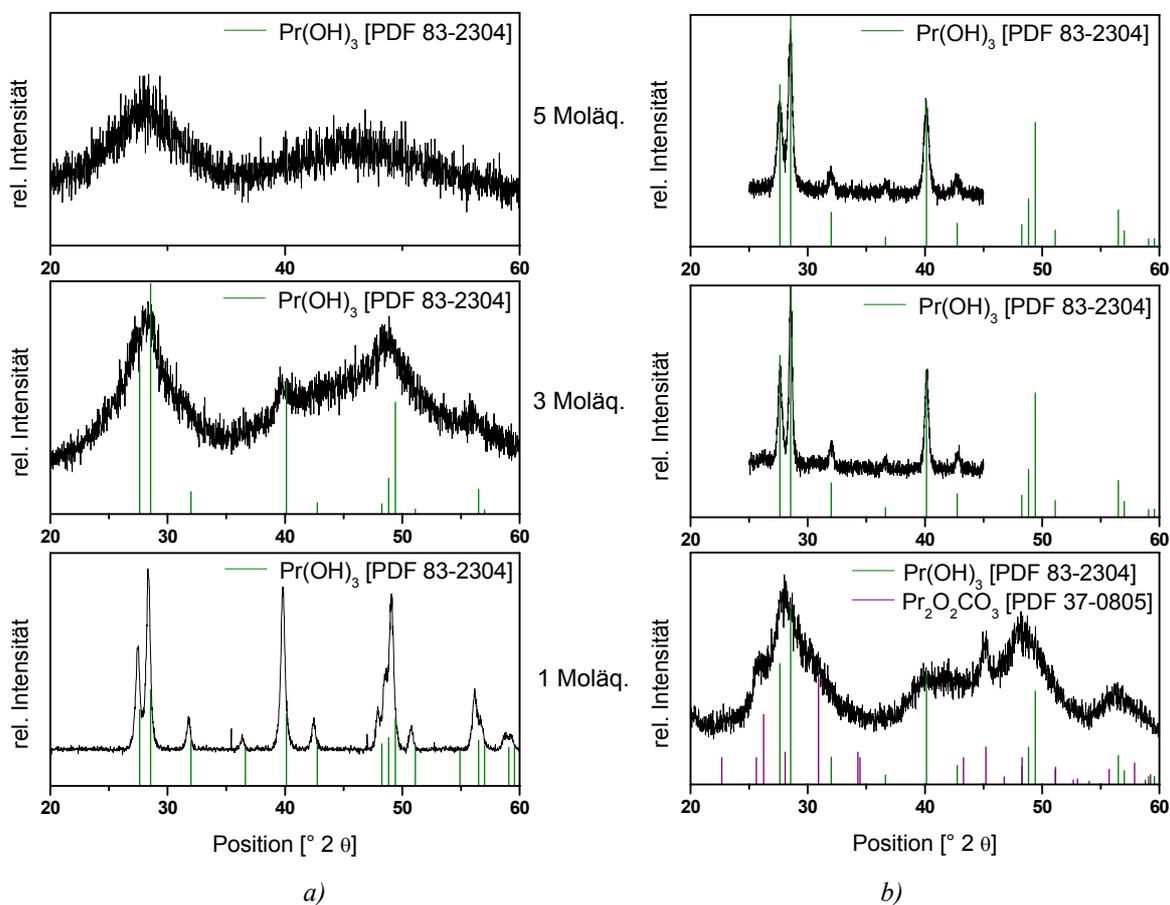


*Schema 3-3 Schematische Darstellung möglicher Hydrolyse- und Kondensationsprozesse in Abhängigkeit des Precursoraufbaus.*

Dahingegen kann für die mononukleare Verbindung **3** die Hydrolyse gleichmäßig an allen Tritox-Liganden stattfinden, so dass gegenüber Kondensation hoch reaktive Spezies entstehen, die sich in ihrem Bestreben nach Absättigung zu höher koordinierten Clustern zusammenlagern. Die für die Phasenbildung grundlegenden Kondensationsprozesse können für **3** demnach schneller ablaufen als für **1**, wodurch auch die Kristallisation von Praseodymsilikat erleichtert wird und folglich schon bei niedrigeren Temperaturen stattfindet.

Die röntgenographische Untersuchung von Proben aus der Zersetzung von **3** unter Zugabe von Wasser hebt den Einfluss der Precursorchemie auf Hydrolyse- und Kondensationsprozesse während der Solothermal Synthese hervor:

Wie die Diffraktogramme in Abbildung 3-25 a verdeutlichen, führt Verbindung **3** in Analogie zu **1** bei einem Wassergehalt von 1 Moläquivalent zu  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ . Die Zugabe von 3 sowie 5 Moläquivalenten Wasser führt zu teilkristallinen bzw. amorphen Pulvern. Der Vergleich mit Abbildung 3-21 a zeigt, dass im Fall der Tritox-Liganden eine höhere Kristallinität der Hydroxidphase erreicht wird als für den *tert*-Butoxid-Precursor.



**Abb. 3-25** Phasenentwicklung in Pulvern aus der Zersetzung von **3** in a) Hexan sowie b) *iso*-Propanol unter Zusatz von Wasser ( $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).

Dies bestätigt, dass Hydrolyse- und Kondensationsprozesse leichter ablaufen können. Zudem wird für **3** bei höherem Wassergehalt die Bildung kristalliner Phasen deutlich stärker gehemmt. Wird die Zersetzung in *iso*-Propanol durchgeführt, so unterscheiden sich die erhaltenen Pulver insbesondere bei Zugabe von 3 und 5 Moläquivalenten Wasser. Während **1** in der Bildung teilkristalliner Materialien resultiert (Abb. 3-21 b), führt **3** zu kristallinem  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ . Folglich scheint die erwartete Förderung der Kristallisation durch Dehydratisierung des sekundären Alkohols bestätigt. Im Fall von 1 Moläquivalent Wasser ist schließlich der mit dem charakteristischen Pattern für  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  übereinstimmende Peak im Bereich von  $45^\circ$  sehr deutlich ausgeprägt; ein Effekt, der ebenfalls auf die schneller ablaufenden Kondensations- und damit erleichterten Kristallisationsprozesse zurückzuführen ist.

Unter welchen Bedingungen kristalline Lanthanoidcarbonatphasen gebildet werden, wird im Folgenden unter Zuhilfenahme des Gleichgewichtssystems  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  erläutert.

### Einordnung von $\text{Pr}(\text{OH})\text{CO}_3$ und $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ in das Gleichgewichtssystem

#### $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$

Generell sind schon geringe Mengen an  $\text{CO}_2$  ausreichend für die Bildung von Carbonaten. Da die Befüllung der Autoklaven an Luft durchgeführt wird, kann das Vorhandensein einer ausreichenden  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Autoklaven angenommen werden. Für das System  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  zeigt das Phasendiagramm (Abb. 3-26) bei Temperaturen unterhalb  $500\text{ }^\circ\text{C}$  über einen weiten  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsbereich Neodymhydroxycarbonat als stabile Phase <sup>[150]</sup>. Zwar muss berücksichtigt werden, dass die Gleichgewichte der stabilen Lanthanoidcarbonatphasen unter hydrothermalen Bedingungen von den leichteren zu den schwereren Lanthanoiden deutliche Unterschiede aufweisen <sup>[150]</sup>, aufgrund der benachbarten Stellung von Neodym und Praseodym im Periodensystem sollte die Entstehung von  $\text{Pr}(\text{OH})\text{CO}_3$  jedoch unter annähernd analogen Bedingungen erfolgen.

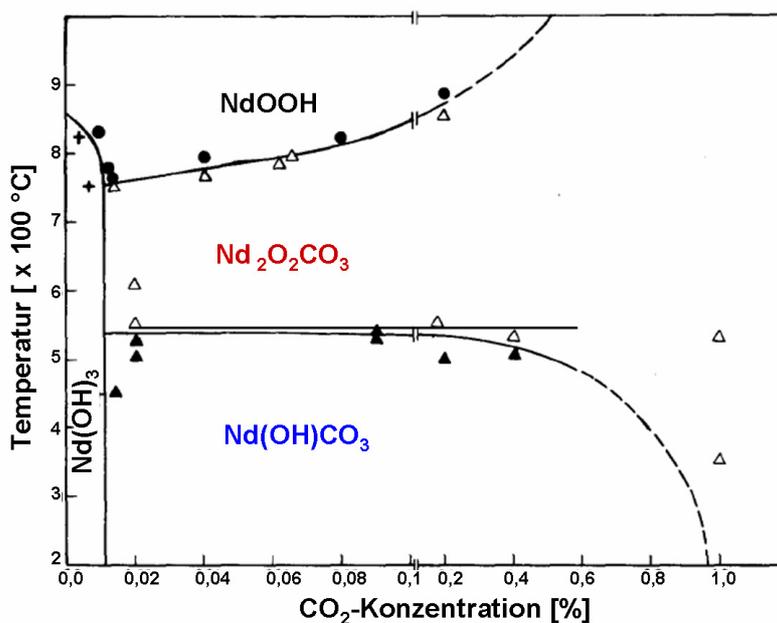
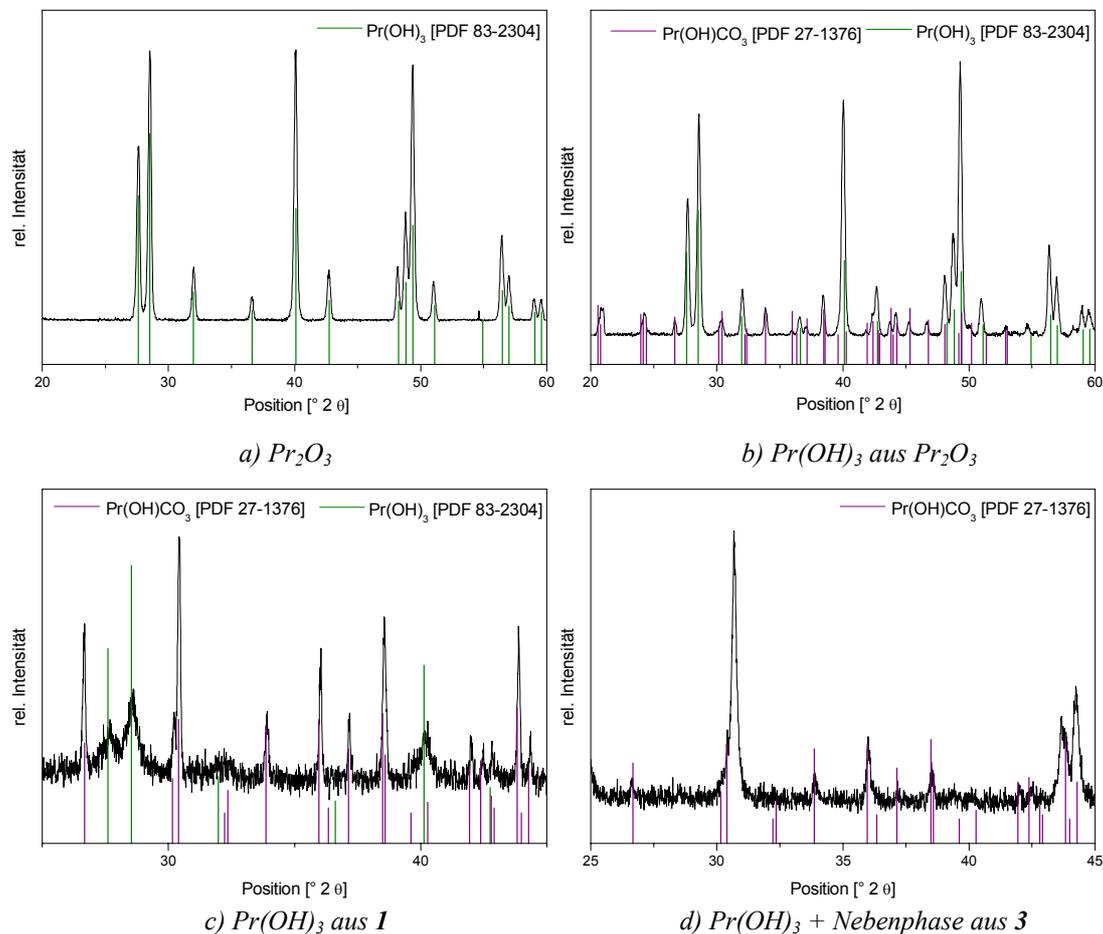


Abb. 3-26 Temperatur-Konzentrations-Diagramm für das System  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  <sup>[150]</sup>.

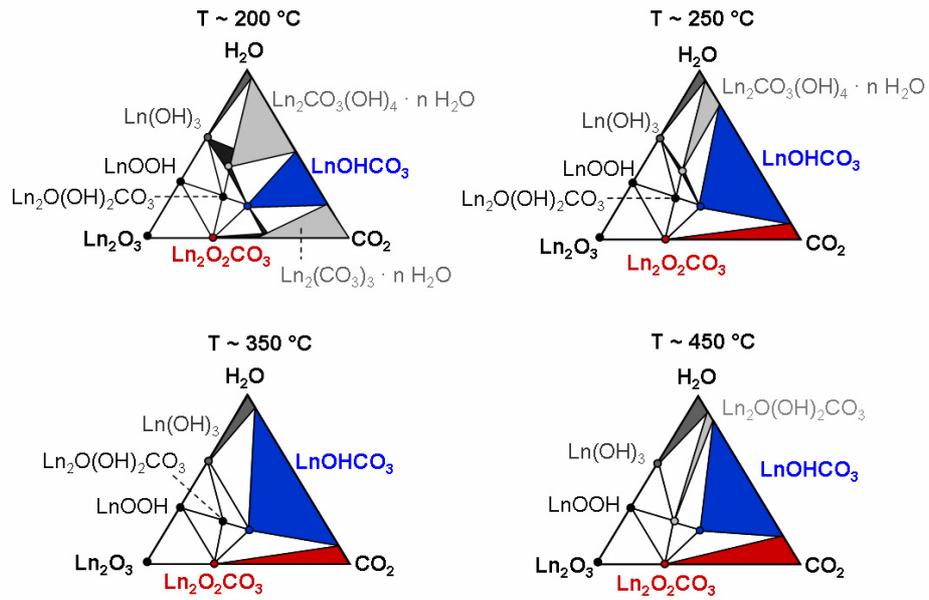
Referenzversuche zur Stabilität der synthetisierten Pulver in Wasser zeigen, dass sowohl  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  ausgehend von **1** als auch das Phasengemisch aus  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ausgehend von **3** zumindest teilweise in kristallines Praseodymhydroxycarbonat umgewandelt werden (Abb. 3-27 c und d). IR-Spektren der Pulver zeigen charakteristische Banden im Bereich von  $1420\text{ cm}^{-1}$  und  $1401\text{ cm}^{-1}$  (**1**) sowie  $1438\text{ cm}^{-1}$  und  $1508\text{ cm}^{-1}$  (**3**), die mit Literaturwerten für Carbonate übereinstimmen <sup>[151]</sup>.

Unter solvothermalen Bedingungen wird  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (Pulver, Reinheit: 99,9 %, Hersteller: Sigma-Aldrich) zu kristallinem  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  umgewandelt, dessen hydrothermale Behandlung erneut in einem Phasengemisch aus  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}(\text{OH})(\text{CO}_3)$  resultiert (Abb. 3-27 a und b).



**Abb. 3-27** Phasenstabilität von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  unter solvothermalen sowie von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  unter hydrothermalen Bedingungen ( $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).

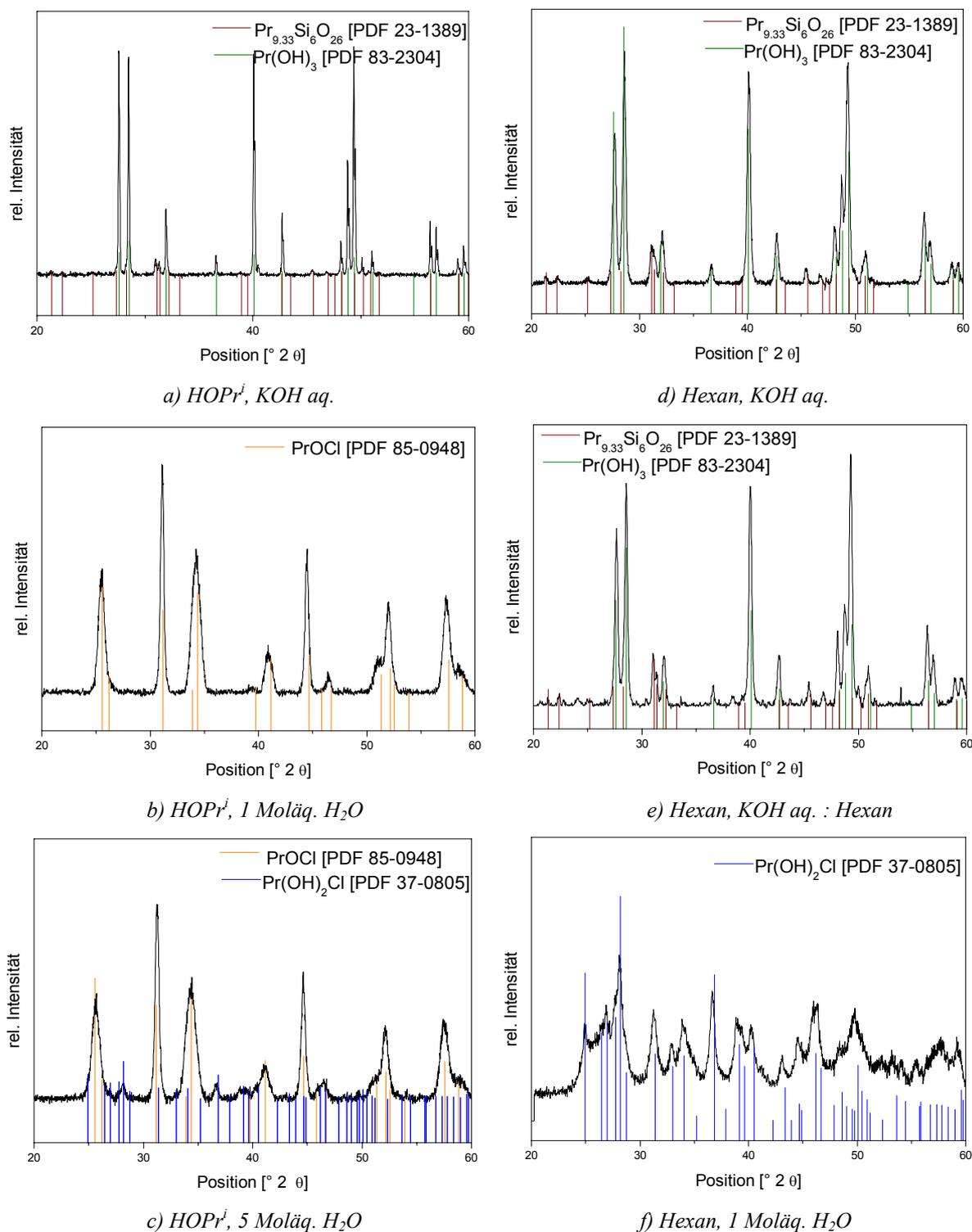
Auch Haschke et al. beschreibt für die Hydrothermalbehandlung von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  neben der Bildung von Praseodymhydroxid als weitere Phasen Praseodymmonohydroxycarbonat bis zu einer Temperatur von  $800\text{ °C}$  [152]. Der Phasenübergang von  $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3$  zu  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  findet nach [150] schon bei ca.  $550\text{ °C}$  statt und kann durch Erhöhung des Arbeitsdrucks weiter erniedrigt werden. Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Yttrium-Glykolat durch Veith et al. weisen auf die Bildung von  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  bei  $300\text{ °C}$  hin [106]. Die von Chai et al. veröffentlichten Phasendiagramme (Abb. 3-28) zeigen mit steigender Temperatur eine Ausweitung des Stabilitätsbereiches der Oxo-Carbonat-Phase [153]. In Analogie dazu führt der erhöhte Dampfdruck von *iso*-Propanol gegenüber Wasser schon bei  $400\text{ °C}$  zu der Bildung von  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  bei Zersetzung von **1** (Abb. 3-20).



**Abb. 3-28** Semi-quantitative Phasendiagramme für das System  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur<sup>[153]</sup>.

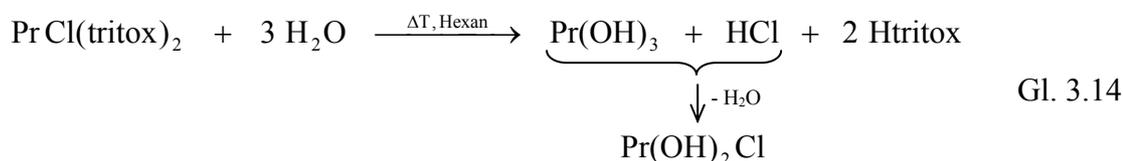
**Einsatz von  $[\text{PrCl}(\text{tritox})_2(\text{THF})_2]$  (7)**

Pulver, die mit Hilfe des heteroleptischen Precursors Praseodym-chloro-tritox (7) in verschiedenen Lösemitteln und unter Variation des Additivs synthetisiert wurden, zeigen die in Abbildung 3-29 dargestellten Diffraktogramme.



**Abb. 3-29** Röntgenpulverdiffraktogramme von Pulvern aus 7 in Abhängigkeit des Lösemittels sowie der Additive ( $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).

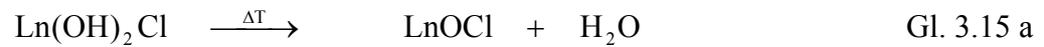
Für basische Additive zeigen die Diffraktogramme unabhängig von der Wahl des Lösemittels, der Konzentration der Base sowie der Behandlungsdauer ein Phasengemisch aus  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  als Haupt- sowie  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  als Nebenphase (Abb. 3-29 a, d, e). Es konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Chloridionen in Form von Salzsäure im Fall von Vorstufe **1** die Bildung von Praseodymhydroxychlorid induziert. Daher ist die Vermutung naheliegend, dass der Einsatz der chlorhaltigen Verbindung **7** ebenfalls zu chlorhaltigen Pulvern führt. Allerdings kann mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie keine kristalline chlorhaltige Phase bestimmt werden. Wird allerdings Wasser als Additiv gewählt, so entsteht gemäß Gl. 3.14 bei der Solvothermalbehandlung von **7** in Hexan unabhängig von der zugesetzten Wassermenge kristallines  $\text{Pr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , die Einlagerung von Chloridionen findet folglich statt (Abb. 3.29.f, für 3 bzw. 5 Moläquivalent  $\text{H}_2\text{O}$  werden analoge Diffraktogramme erhalten).



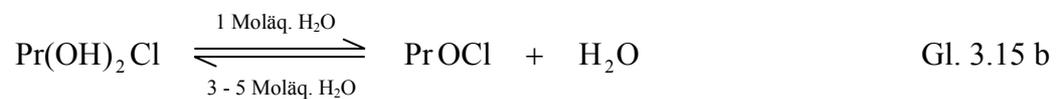
Unter der Annahme, dass die dimere Struktur von **7** unter solvothermalen Bedingungen nicht beständig ist, und es neben der Abspaltung der organischen Liganden auch zu einer Eliminierung der Chloroliganden kommt, könnte es im basischen Milieu zu einer Reaktion zwischen den Kaliumkationen aus der wässrigen Kalilauge und den Chloranionen aus der Ligandensphäre von **7** kommen. Dagegen spricht jedoch, dass die Konzentration an  $\text{K}^+$  viel geringer ist als die Konzentration an  $\text{Cl}^-$  (1 ml Lösung von 1,05 g KOH in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  auf 200 mg von **7** entspricht 1,9 mmol KOH gegenüber 165,3 mmol von **7**). Vielmehr muss beachtet werden, dass es sich auch hier um einen dynamischen Kristallisationsprozess handelt, gebildete Kristallite also wieder angelöst und umgewandelt werden können.

Wie schon bei **1** und **3**, so spielt auch im Fall der Zersetzung des heteroleptischen Precursors nach Anhydrolyse mit Wasser in Hinblick auf die Phasenbildung die Wahl des Lösemittels eine wichtige Rolle. Wie in Abbildung 3-29 b ersichtlich (analoge Peaklagen werden für 3 Moläquivalent Wasser erhalten), erlaubt die Zersetzung in Alkohol die Darstellung von reinem  $\text{PrOCl}$ . Ab 5 Moläquivalente Wasser liegt ein Phasengemisch aus  $\text{PrOCl}$  und  $\text{Pr}(\text{OH})_2\text{Cl}$  vor (Abb. 3-29 c). Sowohl Haschke et al. als auch Carter et al. beschreiben die Bildung von  $\text{LnOCl}$  als Zersetzungsprodukt bei Erhitzen der Lanthanoidhydroxychloride

(Ln = La, Nd) in Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 350 bis 390 °C unter Abspaltung von Wasser als Nebenprodukt (Gl. 3.15 a) <sup>[143, 145]</sup>.

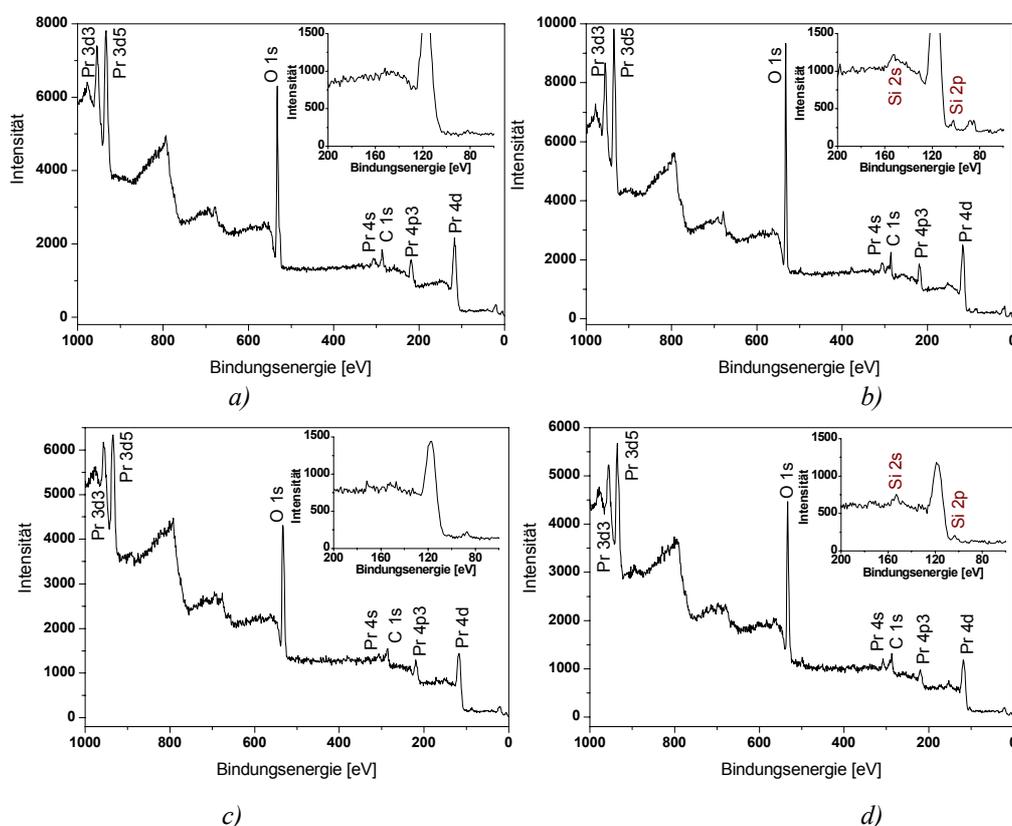


*Iso*-Propanol fördert die Hydrolyse und die anschließenden Kondensationsprozesse, so dass eine Oxo-Phase gebildet werden kann, wohingegen Wasser ab einem kritischen Gehalt diesem Prozess mit der Bildung von Hydroxiden entgegenwirkt. Diese Beobachtung entspricht dem für die solvothermale Dehydratisierung bekannten Gleichgewicht (Gl. 2.13, Kap. 2.5.1.5). Gleichung 3.15 a kann daher für die Bildung der analogen Praseodymverbindungen folgendermaßen spezifiziert werden (Gl. 3.15 b):



### Diskussion potentieller Siliziumquellen und Ursachen für die Bildung von $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurden sowohl unbehandelte als auch nachträglich getemperte Pulver auf ihren Siliziumgehalt hin analysiert. Erwartungsgemäß wurden Siliziumanteile in den Proben bestätigt, für die schon röntgenographisch  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  als Nebenphase bestimmt wurde (Abb. 3-30). Auch wenn die Intensitäten der Peaks bei ca. 102 – 103 eV und 152 – 153 eV sehr gering sind, so sind sie dennoch eindeutig den Zuständen Si(2p) sowie Si(2s) zuzuordnen. Ein Vergleich mit Literaturdaten erhärtet die Vermutung, dass es sich bei der Nebenphase um ein Praseodymsilikat handelt<sup>[154, 155]</sup>.



**Abb. 3-30** XPS-Spektren von unbehandelten Pulvern aus **1** (a) sowie **3** (b) und nachträglich getemperten ( $\Delta T = 1000\text{ °C}$ ,  $t = 15\text{ min}$ ) Pulvern aus **1** (c) bzw. **3** (d) (Lsm.: iso-Propanol,  $T = 200\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).

Zur Bestimmung möglicher Siliziumquellen wurden silizium- und praseodymhaltige Precursoren solvothermal zersetzt und röntgenographisch untersucht. Genaue Angaben hierzu finden sich in Anhang 12. Die Zersetzung von **1** unter Zugabe von HMDS als Siliziumquelle resultierte in teilkristallinen Pulvern, die durch nachträgliches Tempern in  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  umgewandelt werden konnten. XPS-Analysen bestätigten die Bildung der Siliziumphase und erhärten den Verdacht, dass diese auf siliziumhaltige Verunreinigungen zurückzuführen ist.

### 3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopische Charakterisierung der Pulver

#### Einfluss der Liganden (Vergleich von 1 mit 3)

TEM-Aufnahmen von Pulvern ausgehend von **1** sowie **3** (Abb. 3-31) zeigen Agglomerate elongierter Strukturen. Länge und Durchmesser liegen im Nanometerbereich und ergeben ein Längenverhältnis (Längenverhältnis = Länge  $l$  / Durchmesser  $d$ ) von 5 bis 7,5, so dass von *Nanostäbchen* oder *Nanorods* gesprochen werden kann. Vergleichbare Strukturen wurden bereits von Chen et al. für  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  aus der Mikrowellenbehandlung von  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen<sup>[95]</sup> erhalten. Li et al. beobachteten die Bildung  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ -Nanowires mittels Hydrothermalbehandlung von  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ <sup>[156]</sup>.

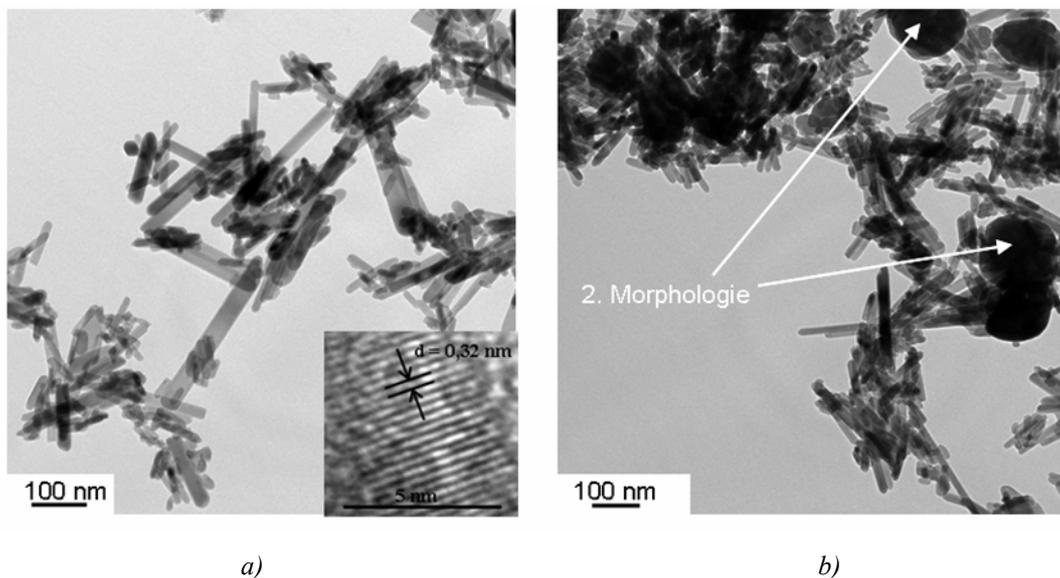


Abb. 3-31 TEM-Aufnahmen der aus a) **1** sowie b) **3** mittels Solvothermalsynthese (200 °C, 24 h) erhaltenen Nanostrukturen.

In der Literatur werden zahlreiche Beispiele für das Wachstum eindimensionaler Strukturen aus der Gasphase nach dem VLS-Konzept (*Vapor-Liquid-Solid Concept*) beschrieben<sup>[157 - 159]</sup>. Neben dem Einsatz von Katalysatoren zur Initiierung des eindimensionalen Wachstums<sup>[160]</sup>, dienen Kohlenstoffnanoröhrchen<sup>[161]</sup>, inverse Mizellen<sup>[162]</sup>, selbstorganisierende Reagenzien<sup>[163, 164]</sup> oder nanoporöse Membranen als Template<sup>[165, 166]</sup>. Sowohl im Rahmen dieser als auch in den Arbeiten von Chen und Li wurden jedoch weder Katalysatoren noch Template als Vorgabe für ein richtungsorientiertes Wachstum eingesetzt. Vielmehr ist das im Fall der Lanthanoidhydroxide beobachtete anisotrope Wachstum auf die hexagonale Kristallstruktur der  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  sowie ihr chemisches Potential in Lösung zurückzuführen<sup>[156, 167]</sup>. Ein hohes

chemisches Potential fördert das eindimensionale Wachstum und kann über den pH-Wert eingestellt werden.

Bei Einsatz von **1** variieren sowohl die Länge ( $50 \text{ nm} < l < 300 \text{ nm}$ ) als auch der Durchmesser ( $10 \text{ nm} < d < 40 \text{ nm}$ ) der Nanostäbchen sehr stark. Dahingegen führt die Verwendung von **3** zu einer engeren Größenverteilung. Insbesondere der Durchmesser der Strukturen ändert sich kaum, sondern beträgt unabhängig von ihrer Länge ca. 20 nm. Im hochauflösenden TEM sind für Pulver aus Precursor **1** deutlich die Netzebenen zu erkennen, woraus eine sehr gute Kristallinität abgeleitet werden kann. Die gemessenen Netzebenenabstände von ca. 3,2 Å stimmen mit den Abständen der (101)-Ebenen des  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ -Gitters in sehr guter Näherung überein (PDF [83-2304],  $a = b = 6,456 \text{ Å}$ ,  $c = 3,769 \text{ Å}$ ).

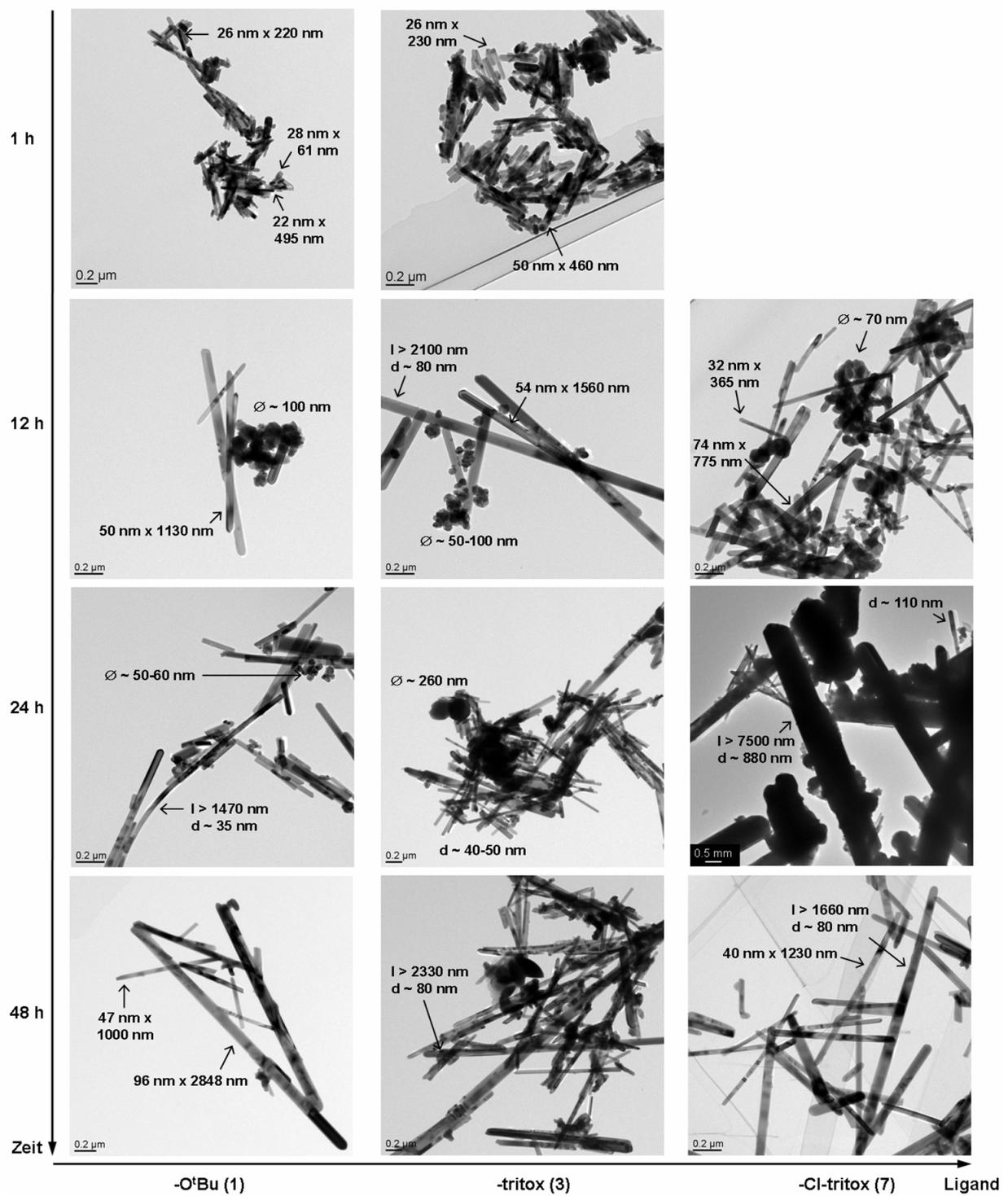
Im Fall von **3** wird des Weiteren eine zweite Morphologie beobachtet. Neben den Nanostäbchen treten zusätzlich Nanopartikel von ca. 170 nm Durchmesser auf. Wie schon in Kapitel 3.3.1 beschrieben, beeinflusst die Wahl des Liganden die phasenbestimmenden Prozesse im Laufe der Solvothermalsynthese. Folglich wurden für eine Zersetzungstemperatur von 200 °C im Fall von **1**  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  als kristalline Phase bestimmt, während **3** zu einem Phasengemisch aus  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  führt. Die Zuordnung der Phasen zu einer spezifischen Morphologie ist nicht eindeutig möglich, da beide Verbindungen im hexagonalen Gitter kristallisieren und somit die Voraussetzung für ein gerichtetes Wachstum mit sich bringen. Die EDX-Analyse von partikelreichen Pulvern, die ausgehend von **3** erhalten wurden, ergibt einen Siliziumgehalt von 5,35 Atom %. Laut EDX-Analyse liegt neben Praseodym, Silizium und Sauerstoff zusätzlich Kalium in einer Konzentration von 1,58 Atom % vor, das auf nicht vollständig entferntes KOH, welches in Form des Additivs KOH aq. zugesetzt wurde, zurückgeführt werden kann.

Das hier beobachtete Auftreten einer zweiten Morphologie im Fall von **3** bestätigt nun den Ablauf unterschiedlicher Hydrolyse- und Kondensationsprozesse in Abhängigkeit von Nuklearität und Koordinationssphäre der Precursoren. Läuft der Hydrolyseprozess und die Keimbildung schneller ab, so resultiert dies in der Bildung koordinativ ungesättigter Spezies mit der Folge, dass in dem Bestreben der großen Praseodymatome zu höherer Koordination vernetzende Kondensationsprozesse ablaufen. Demzufolge treten im Fall von **3** neben anisotropen Strukturen zusätzlich isotrope Nanopartikel auf, die bei einer langsamer ablaufenden Hydrolyse im Fall von **1** nicht beobachtet werden (Schema 3-3). Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten Peng et al. im Rahmen von Untersuchungen zu Keimbildungs- und

Wachstumsprozessen von CdSe-Nanokristallen<sup>[168, 169]</sup>. Sie konnten zeigen, dass ein weniger reaktiver Cadmiumprecursor zu langsamer ablaufenden Keimbildungsprozessen führt, wodurch zu Beginn der Materialsynthese eine geringe Konzentration an Keimen, jedoch eine hohe Konzentration an Monomer vorliegt. Das daraus resultierende Verhältnis zwischen Keimbildung und Wachstum stellt sich als besonders förderlich für die Bildung von eindimensionalen Strukturen heraus. Unter kinetischen Gesichtspunkten erfolgen Keimbildung und Partikelwachstum durch die lokale Bildung von Atomarrangements, die ab einer kritischen Größe wachstumsfähig sind. Bei der Kristallisation einer Phase handelt es sich um einen dynamischen Prozess, wobei Phasenumwandlungen und Rekristallisation durch Keimbildung und Wachstum gesteuert werden. In diesem Stadium spielt neben der Precursorkonzentration die Morphologie der ursprünglichen Keime eine wichtige Rolle: Isotropes Wachstum wird dann bevorzugt, wenn der Keim eine raue Oberfläche bzw. Phasengrenze aufweist, wohingegen anisotropes Wachstum stattfinden kann, falls überwiegend glatte Oberflächen und Phasengrenzen, und damit verbunden weniger geeignete Stellen zur Anlagerung von Atomen, Ionen oder Molekülen, vorliegen.

### **Einfluss der Behandlungsdauer (1, 3, 7)**

Inwiefern sich die Behandlungsdauer bei sonst konstanten Prozessbedingungen auf die Morphologie der Pulver auswirkt, wurde anhand der Zersetzung von **1**, **3** bzw. **7** in *iso*-Propanol unter Zusatz von wässriger Kaliumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 250 °C untersucht. Abbildung 3-32 zeigt die TEM-Aufnahmen der nach 1, 12, 24 sowie 48 h erhaltenen Pulvern. Ein Vergleich der Längen und Dicken der erhaltenen Nanostäbchen zeigt unabhängig von der Wahl des Precursors eine Tendenz, der zufolge die Strukturen mit zunehmender Behandlungsdauer verstärktes Längenwachstum erfahren. Während sowohl im Fall von **1** als auch von **3** nach einstündiger Behandlung Nanostäbchen mit einem Durchmesser von ca. 30 nm und einer Länge im Bereich einiger Hundert Nanometer auftreten, beobachtet man für alle Precursoren bei längerer Behandlungsdauer Strukturen mit Längen im Mikrometermaßstab. Diese Beobachtung entspricht den oben beschriebenen kinetisch gesteuerten Keimbildungs- und -wachstumsprozessen: in einem ersten Schritt findet eine Keimbildung statt; in einem zweiten wachsen die ursprünglich gebildeten Strukturen anschließend bei anhaltender Behandlung über fortschreitende Kondensationsprozesse weiter.

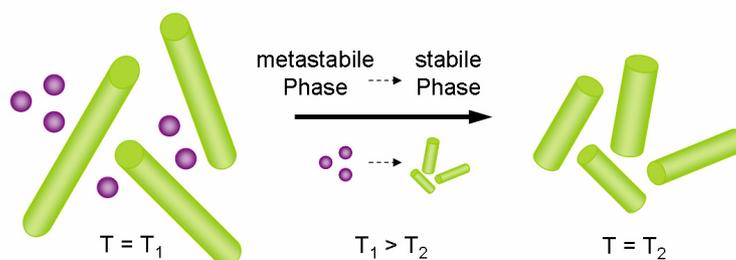


**Abb. 3-32** Einfluss der Behandlungsdauer und Precursorwahl auf die Morphologie (Lsm.: iso-Propanol, Zusatz: KOH aq.,  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Des Weiteren zeigen die TEM-Aufnahmen, insbesondere nach 24- und 48-stündiger Behandlung, neben sehr langen Strukturen ( $l > 1,5 \mu\text{m}$ ,  $d \sim 100 \text{ nm}$ ) Nanostäbchen von wesentlich geringerer Länge (ca. 250 nm) sowie reduziertem Durchmesser (ca. 40 nm). Diese inhomogene Größenverteilung ist besonders stark bei Einsatz der Precursoren **3** und **7** ausgeprägt und lässt sich auf die für Tritox-Liganden im Vergleich zu *tert*-Butoxy-Gruppen schneller ablaufenden Hydrolyse- sowie Kondensationsprozesse zurückführen.

Ein Vergleich der Strukturen nach 24-stündiger Behandlung bei 250 °C mit den zuvor beschriebenen Strukturen aus der Behandlung bei 200 °C zeigt, dass eine höhere Zersetzungstemperatur einerseits das Längenwachstum stark fördert (200 °C:  $50 \text{ nm} < l < 300 \text{ nm}$ , 250 °C:  $l > 1 \mu\text{m}$ ), während der Durchmesser der Nanorods annähernd konstant bleibt (200 °C:  $10 \text{ nm} < d < 40 \text{ nm}$ , 250 °C:  $30 \text{ nm} < d < 60 \text{ nm}$ ). Andererseits erlaubt eine niedrigere Zersetzungstemperatur die Herstellung von Nanostäbchen mit einer homogenen Größenverteilung. Demnach begünstigt eine höhere Zersetzungstemperatur das anisotrope Wachstum der Strukturen auf Kosten einer homogenen Größenverteilung.

Da es sich bei der Keimbildung um einen dynamischen Prozess handelt, kann das Auftreten homogener Nanostäbchen zum einen und eines Gemischs aus Stäbchen und Partikeln zum anderen auch mit Hilfe der empirischen Ostwald'schen Stufenregel interpretiert werden, die besagt, dass der Aufbau einer kristallinen Phase über metastabile Zustände erfolgt, wobei unter geeigneten Bedingungen einige dieser metastabilen Phasen eingefroren werden können [170-172]. Der Übergang von einem Zustand in den anderen hängt dabei von der Keimbildungsarbeit ab, so dass es durchaus zur Bildung eines metastabilen Zwischenzustandes kommen kann, der eine größere freie Energie besitzt als die stabile Phase [173]. Die beobachteten Partikel können folglich nach der Ostwald'schen Stufenregel als metastabile Phase betrachtet werden, die bevorzugt bei höherer Zersetzungstemperatur gebildet wird (Schema 3-4).



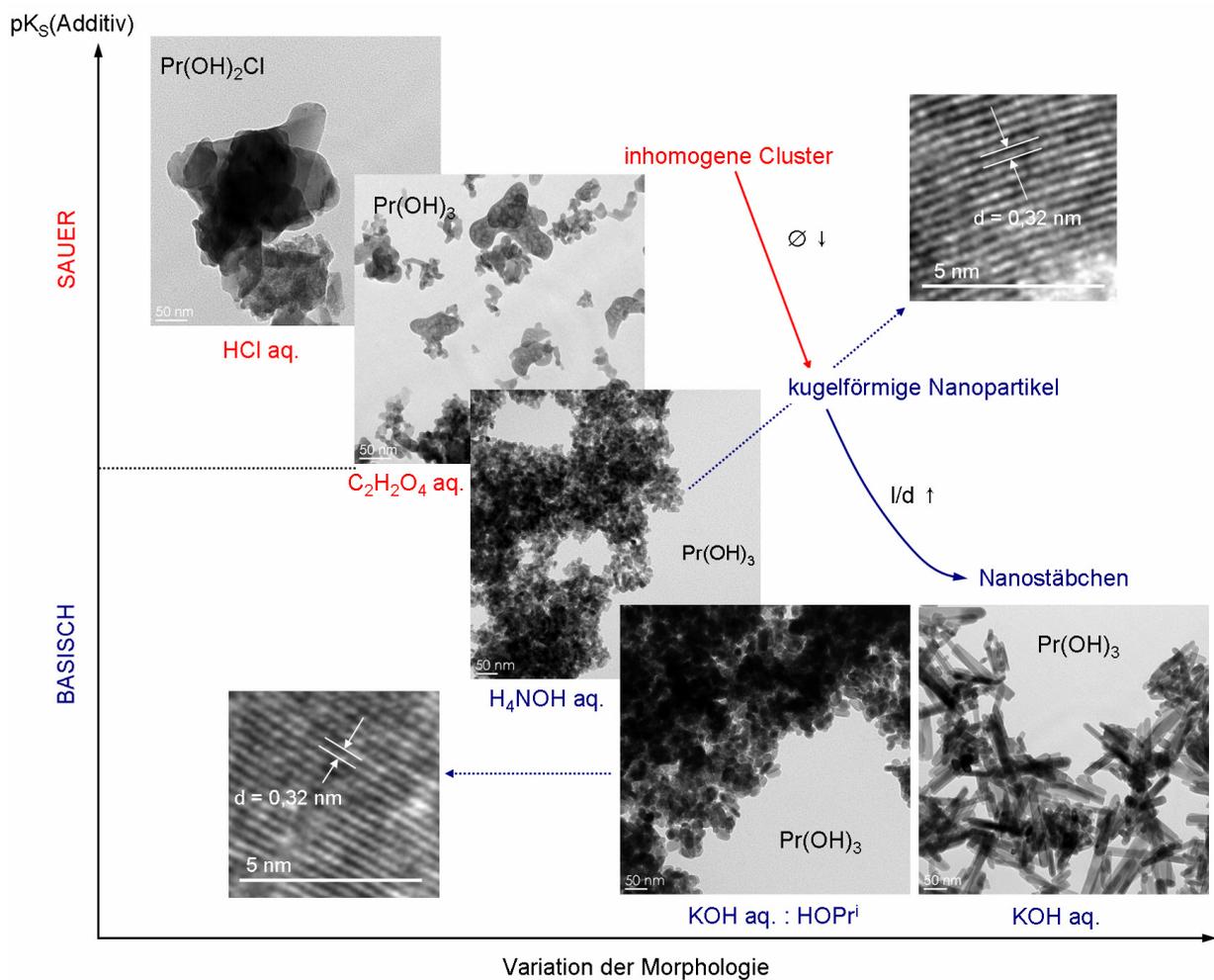
**Schema 3-4** Bildung von Partikeln als metastabile Zwischenphase nach der Ostwald'schen Stufenregel.

Bezug nehmend auf <sup>[168]</sup> findet unter der Annahme, dass das Wachstum der Nanostäbchen diffusionsgesteuert ist, der Transport von Monomer zu den Enden der Nanostäbchen, von denen das gerichtete Wachstum ausgeht, bei höherer Temperatur leichter statt, so dass längere Strukturen entstehen können. Gleichzeitig muss jedoch berücksichtigt werden, dass eine richtungsorientierte Diffusion mit zunehmender Strukturgröße erschwert abläuft. Peng et al. schlussfolgern daraus, dass zum Erhalt des homogenen Wachstums eine weitere Temperaturerhöhung notwendig ist. Bleibt diese aus, so können die längeren Diffusionswege nicht mehr überbrückt werden und es kommt zur Bildung von Inhomogenitäten, wie in Abbildung 3-32 zu sehen.

Schließlich beobachtet man im Transmissionselektronenmikroskop auch für **1** ab einer Behandlungsdauer von 12 h ( $T = 250\text{ °C}$ ) neben stäbchenförmigen Strukturen als zweite Morphologie Agglomerate von Partikeln, wie schon im Fall von **3** bei einer Temperatur von  $200\text{ °C}$  (Abb. 3-31). Für den Durchmesser der Partikel werden Werte zwischen 50 und 260 nm bestimmt. Ihr Anteil schwankt sowohl in Abhängigkeit von der Precursorwahl als auch von der Behandlungsdauer. Auch wenn weder die TEM-Aufnahmen noch die Röntgendiffraktogramme der Pulver eine absolute Aussage über den quantitativen Anteil an Nebenphase ( $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ) in der Gesamtprobe erlauben, so stimmen die hier gemachten Beobachtungen dennoch qualitativ sehr gut mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie überein.

### Einfluss des Additivs: Säuren und Basen (1)

Röntgenographische Untersuchungen von Pulvern aus **1** nach 24-stündiger Behandlung bei 200 °C haben gezeigt, dass durch die Wahl des Zusatzes Phase und Kristallinität beeinflusst werden kann. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich in Analogie dazu auch die Morphologie der Pulver in Abhängigkeit der Zusätze steuern lässt. Wie in Abbildung 3-33 zu sehen, findet tendenziell mit dem Übergang von saurem in basisches Milieu eine Abnahme der Partikelgröße statt.



**Abb. 3-33** Einfluss der Additivwahl auf die Partikelmorphologie (Precursor: **1**, Lsm.: iso-Propanol,  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ).

Der Zusatz von verdünnter Salzsäure führt, wie XRD-Untersuchungen gezeigt haben, zu kristallinem  $\text{Pr(OH)}_2\text{Cl}$ . Im TEM beobachtet man die Bildung von Clustern mit einem Durchmesser von ca. 280 nm. Kleinere Agglomerate von inhomogener Größe ( $\varnothing \sim 14 - 120 \text{ nm}$ ), die teilweise untereinander vernetzt sind, bilden die Mikrostruktur im Fall von Oxalsäure als Additiv. Röntgenpulverdiffraktogramme weisen zudem darauf hin, dass das

erhaltene Praseodymhydroxid nur schwach kristallin ist. In Analogie dazu sind auch bei Hochauflösung im TEM keine Netzebenenabstände zu erkennen. Eine Zersetzung von **1** in basischem Milieu resultiert in der Bildung einzelner elongierter Partikel, die eine starke Neigung zur Zusammenlagerung in Agglomeraten aufweisen. Die Partikelgröße erreicht für die Zugabe von wässrigem Ammoniumhydroxid mit Werten von unter 30 nm ein Minimum. In *iso*-Propanol verdünnte wässrige Kalilauge als Additiv führt zu vergleichbaren Nanostrukturen, deren Durchmesser jedoch gegenüber  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ -Partikeln, die unter Zugabe von  $\text{H}_4\text{NOH aq.}$  hergestellt wurden, leicht erhöht ist. In beiden Fällen sind unter Hochauflösung im TEM die Netzebenenabstände zu erkennen. Die Übereinstimmung mit Literaturwerten bekräftigt die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, wonach es sich bei der gebildeten Phase um kristallines  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  handelt. Die Behandlungsdauer hat in diesem Fall nur einen geringen Einfluss auf die Partikelgröße. Selbst nach einer 72-stündigen Behandlung von **1** unter Zugabe von  $\text{KOH aq.} : \text{HOPr}^{\text{i}}$  werden ca. 60 nm lange Stäbchen mit einem Längenverhältnis im Bereich von 1,5 bis 3,5 erhalten. Die Zugabe von unverdünnter  $\text{KOH aq.}$  begünstigt schließlich das anisotrope Wachstum, so dass das Längenverhältnis deutlich zunimmt und die Bildung von Nanostäbchen beobachtet wird.

Die eingangs geäußerte Vermutung, dass die Morphologie durch den pH-Wert und die Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen eingestellt werden kann, findet sich hiermit bestätigt. Li et al. beschreiben für  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  die Bildung langer Nanowires bei einem optimalen pH-Wert von 9, in leicht saurem Milieu die Bildung von Plättchen und im stark basischen sowie bei erhöhter  $\text{KOH}$ -Konzentration die Abnahme des Längenverhältnisses. Dies lässt sich durch ein komplexes Wechselwirken zwischen chemischem Potential und Ionenbewegung erklären<sup>[156]</sup>. Einerseits impliziert ein hoher pH-Wert eine erhöhte  $\text{OH}^-$ -Konzentration und ein höheres chemisches Potential in Lösung, welches sich wiederum, wie von Peng et al. gezeigt<sup>[168, 169]</sup>, als günstig für das Wachstum von eindimensionalen Nanostrukturen erweist. Andererseits bewirkt eine hohe Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen die Absenkung der  $\text{Ln}^{3+}$ -Konzentration in Lösung, wodurch die Ionenbewegung pro Volumeneinheit abnimmt. Mit der Abnahme der Ionenbewegung ist jedoch die Wechselwirkung zwischen flüssiger und fester Phase nicht mehr gewährleistet und folglich die Anlagerung von Atomen, Ionen oder Molekülen an den durch das Kristallgitter vorgegebenen, bevorzugten Plätzen erschwert<sup>[174]</sup>, woraus wiederum ein geringeres Längenverhältnis resultiert. Eindimensionales Wachstum und Partikelbildung stehen also in Konkurrenz zueinander. In Analogie dazu führt der Zusatz von  $\text{KOH aq.}$  bei der solvothermalen Zersetzung von **1** zu Nanostäbchen, während wässrige

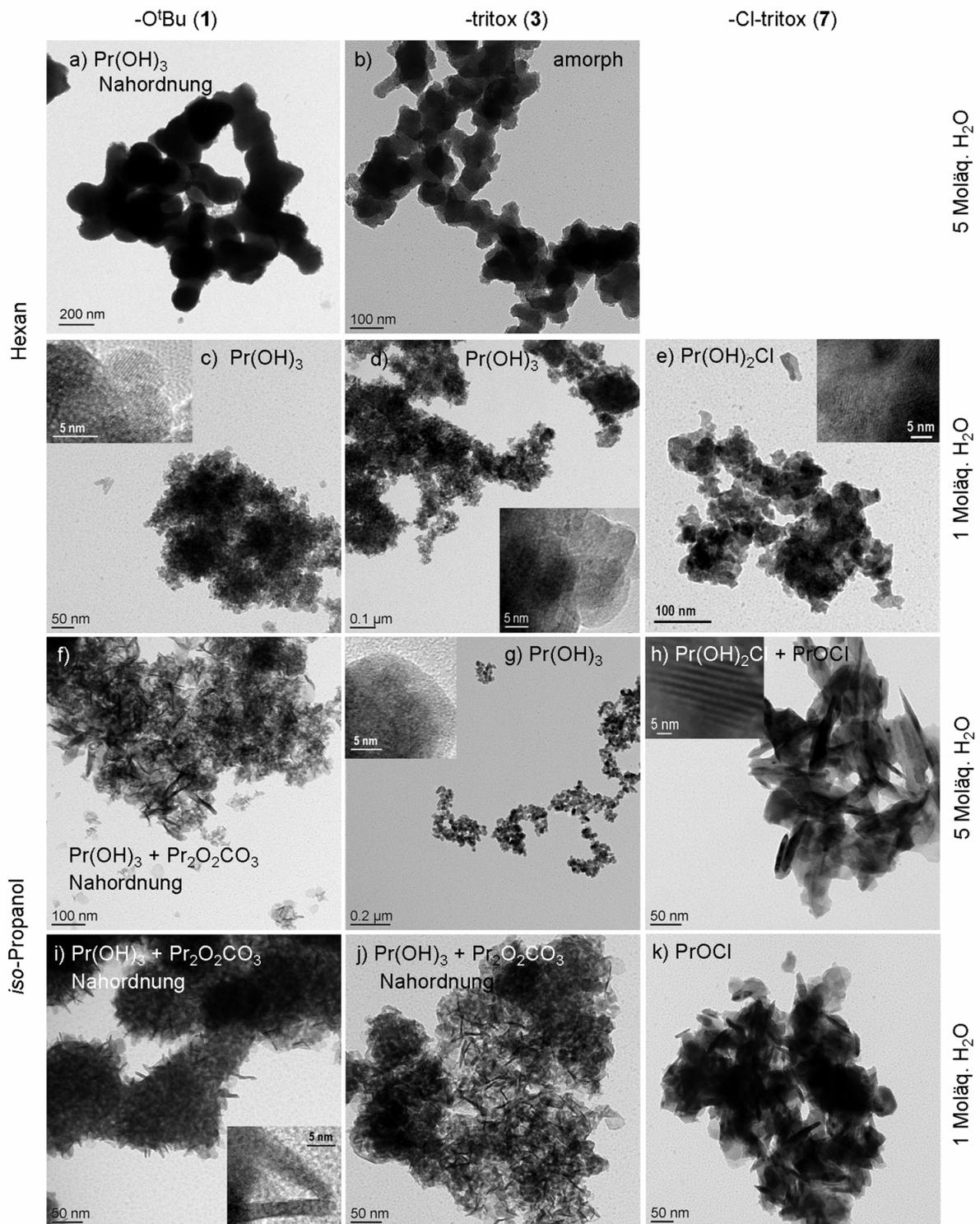
Ammoniumhydroxidlösung als Additiv zur Partikelbildung führt. In diesem konkreten Fall überwiegt der Einfluss des höheren pH-Wertes auf das chemische Potential, so dass eindimensionales Wachstum favorisiert wird. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von 20 ml KOH aq. :  $\text{HOPr}^{\text{i}}$  bei konstant bleibender Precursormenge zu einer Absenkung der  $[\text{Pr}^{3+}]$ -Konzentration in der Lösung, wodurch weniger Ionenbewegung pro Volumeneinheit stattfindet. Folglich steht weniger Monomer zur diffusionsgesteuerten Stäbchenbildung zur Verfügung und die Partikelbildung überwiegt.

**Zusatz von Wasser: Einfluss des Hydrolysegrades (1, 3, 7)**

Um zu überprüfen, in welchem Zusammenhang Hydrolysegrad, Phase und Morphologie stehen, wurden Pulver, die unter Zugabe von Wasser in *iso*-Propanol beziehungsweise Hexan aus **1**, **3** sowie **7** erhalten wurden, im TEM untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-34 zusammengefasst. Besonders deutlich ist zu erkennen, dass die unterschiedlichen praseodymhaltigen Phasen, die mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt wurden, in jeweils charakteristischen Morphologien kristallisieren.

Die Zersetzung von **1** und **3** in Hexan bei Zugabe von 5 Moläquivalenten Wasser resultiert gemäß Pulverdiffraktometrie in weitestgehend amorphem Material. Dem entsprechend sind im TEM kettenartige Agglomerate aus Clustern mit einem Durchmesser von ca. 200 und 300 nm zu erkennen, die keine weiteren charakteristischen Strukturmerkmale besitzen (Abb. 3-34 a und b). Im Gegensatz dazu werden bei 1 Moläquivalent Wasser nanoskalige Pr(OH)<sub>3</sub>-Partikel von homogener Größenverteilung beobachtet, die zu größeren Agglomeraten zusammengelagert sind (Abb. 3-34 c und d). Mit Hilfe von Precursor **1** können 5 bis 10 nm kleine Partikel erhalten werden, deren Netzebenen unter Hochauflösung deutlich zu erkennen sind. Durch Variation des Precursors kann die Partikelgröße erhöht werden: der Einsatz von **3** unter sonst identischen Bedingungen liefert Partikel, deren Durchmesser in einem Bereich von 15 bis 20 nm liegt. Zu einer ähnlichen Morphologie führt der Einsatz von **3** in *iso*-Propanol bei Zugabe von 5 Moläquivalenten Wasser (Abb. 3-34 g). Der Durchmesser dieser Pr(OH)<sub>3</sub>-Nanopartikel nimmt im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Strukturen zu (ca. 30 nm). Diese Beobachtung ist konform zu den bereits beschriebenen Effekten des pH-Wertes beziehungsweise der OH<sup>-</sup>-Konzentration auf die Morphologie der Nanostrukturen. Der über eine Zersetzung in basischem Milieu zugängliche Größenbereich lässt sich durch den Zusatz von Wasser zu kleineren Dimensionen hin ausweiten. Durch unterschiedliche Kombinationen aus Precursorchemie und Parameterwahl ist folglich eine variable Größeneinstellung von Praseodymhydroxidstrukturen im Nanometerbereich möglich.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Pulver, die aus den Verbindungen **1** und **3** in *iso*-Propanol erhalten wurden, ließen vermuten, dass es sich um ein Phasengemisch aus teilkristallinem Pr(OH)<sub>3</sub> und Pr<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> handelt. Die Betrachtung der entsprechenden transmissionselektronischen Aufnahmen (Abb. 3-34 f, i und j) zeigt eine für die Hydroxide atypische Morphologie und bestärken obige Vermutung.

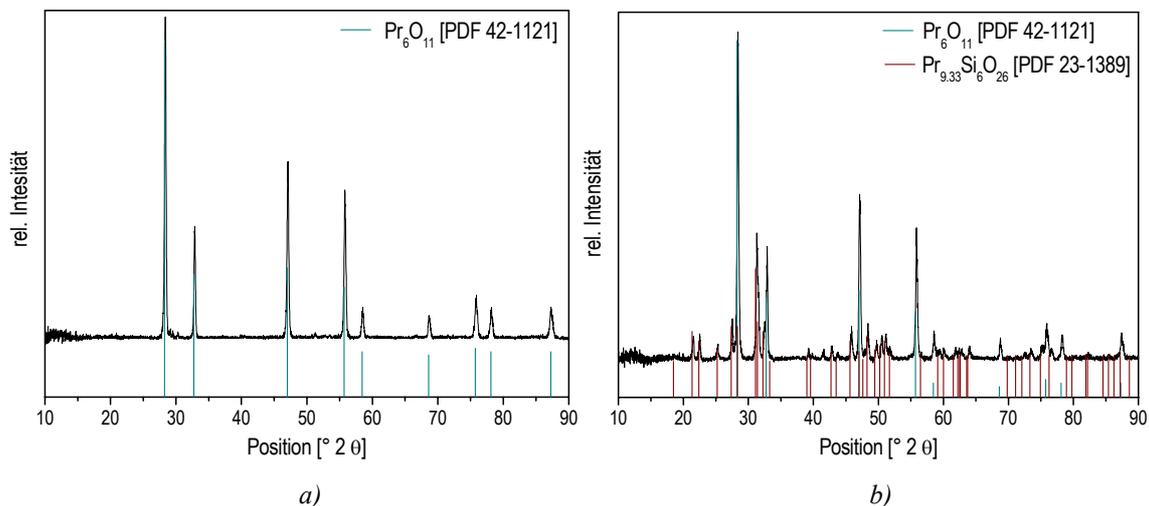


**Abb. 3-34** Morphologieänderung in Abhängigkeit von Precursorwahl, Lösemittel und Hydrolysegrad ( $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).

Die genaue Betrachtung der Abbildungen Abb. 3-34 f, i und j zeigt, dass es sich nicht um Nanostäbchen oder Nanodrähte handelt, sondern um Flake-artige Strukturen von ca. 50 bis 100 nm Kantenlänge. Chai et al. beschreiben in <sup>[153]</sup> die Kristallisation von  $Y_2O_2CO_3$  in Plättchen, wobei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nicht nur eine Aufsicht auf die Plättchen, sondern auch Plättchen in Seitenansicht zeigen. Analoge Strukturen berichten Han et al. für  $LaOHCO_3$  und  $CeOHCO_3$ , die auf Glassubstraten aus den entsprechenden Lanthanoidchloriden in einem Thioureat unterstützten Hydrothermalprozess erhalten werden konnten <sup>[175]</sup>. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einsatz von Verbindung 7 in einer dritten Verbindungsklasse resultiert, nämlich den chlorhaltigen Phasen Praseodymhydroxy- sowie -oxochloride. Beide Phasen kristallisieren in einer plättchenartigen Morphologie und neigen stark zur Ausbildung von Agglomerationen (Abb. 3-34 e, h, k). Vergleichbare Strukturen wurden von Inoue et al. für  $RE(OH)_2Cl$ -Partikel, die über eine solvothermale Behandlung von Seltenerdchlorid-Hexahydraten erhaltenen wurden, beschrieben <sup>[90, 176]</sup>.

### 3.3.3 Kalzinierung der praseodymhaltigen Pulver: Phasenentwicklung und -stabilität an Luft

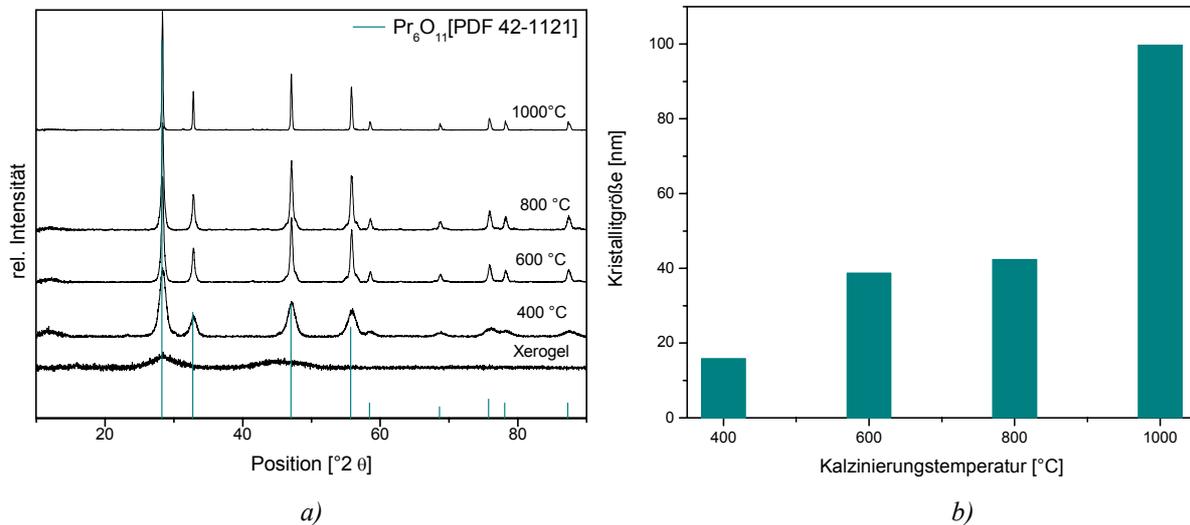
Durch nachträgliches Tempern der aus **1** und **3** mittels Solvothermalverfahren erhaltenen Rohpulver an Luft bei 900 °C kann Praseodymhydroxid in die nichtstöchiometrische Oxidphase der Zusammensetzung  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  umgewandelt werden (Abb. 3-35). Bekanntlich existiert zwischen  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (Oxidationsstufe: +3) und  $\text{PrO}_2$  (Oxidationsstufe: +4) eine Vielzahl nichtstöchiometrischer Praseodymoxidphasen, zu denen auch die Reihe der Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$  mit  $n = 4, 7, 9, 10, 11, 12$  sowie  $\infty$  gehört. Die hier bestimmte Phase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  entspricht folglich  $n = 12$ . Ausführlich wurde die Bildung der einzelnen Oxidphasen von L. Eyring et al. mittels isobarer Thermogravimetrie untersucht und diese in einem Phasendiagramm zusammengefasst <sup>[177]</sup>. Bhattacharya et al. bestimmten mit Hilfe der Methode der TPR (*Temperature-programmed Reduction*) sowie Leitfähigkeitsmessungen die Stabilitätsbereiche einzelner Oxidphasen. Demzufolge besitzt  $\text{PrO}_{1.83}$  einen wesentlich weiteren Stabilitätsbereich als beispielsweise  $\text{PrO}_{1.80}$  oder  $\text{PrO}_{1.78}$  <sup>[178]</sup>. Röntgenographische Untersuchungen an getemperten Pulvern aus **3** zeigen, dass die für das Rohpulver bestimmte Nebenphase  $\text{Pr}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  auch nach der Temperaturbehandlung weiterhin vorliegt (Abb. 3-35 b).



**Abb. 3-35** Pulverdiffraktogramme der an Luft bei 900 °C während 2 h getemperten Pulver ausgehend von a) **1** sowie b) **3**.

Zum Vergleich wurde **1** im Sol-Gel-Verfahren eingesetzt und das erhaltene Rohpulver schrittweise an Luft getempert. Ab einer Temperatur von 400 °C liegt kristallines  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  vor, wobei die Halbwertsbreite der Peaks im Pulverdiffraktogramm mit zunehmender

Kalzinierungstemperatur abnimmt. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung <sup>[179]</sup> kann die Kristallitgröße der Pulver nach den einzelnen Kalzinierungsschritten abgeschätzt werden. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme liefert Kristallitgrößen im Bereich zwischen 16 nm nach 400 °C und 100 nm nach einer Temperaturbehandlung von 1000 °C (Abb. 3-36).



**Abb. 3-36** a) Pulverdiffraktogramme des Rohpulvers sowie der kalzinierten Pulver, hergestellt via Sol-Gel-Verfahren unter Einsatz von **1**, b) Kristallitgröße als Funktion der Kalzinierungstemperatur.

Die Bildung von Praseodymoxid mit einer Oxidationsstufe von +3 (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ist nur in reduzierender Atmosphäre möglich, weshalb dessen Darstellung durch nachträgliches Tempern von Pr(OH)<sub>3</sub> an Luft nicht möglich ist. Referenzmessungen von kommerziell erhältlichen Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern, die einem Kalzinierungsprozess bei 400 °C unterworfen wurden, weisen dementsprechend in Übereinstimmung mit obigen Ergebnissen als kristalline Oxidphase Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> auf.

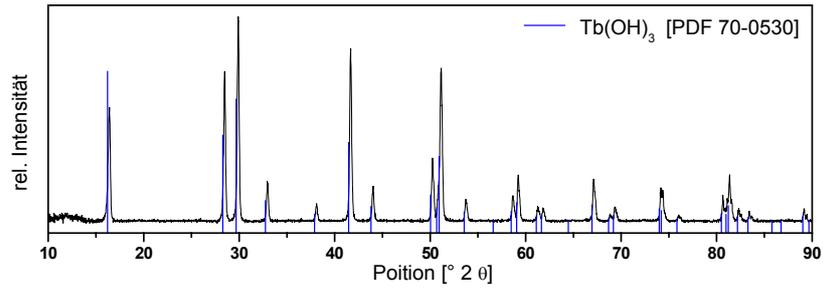
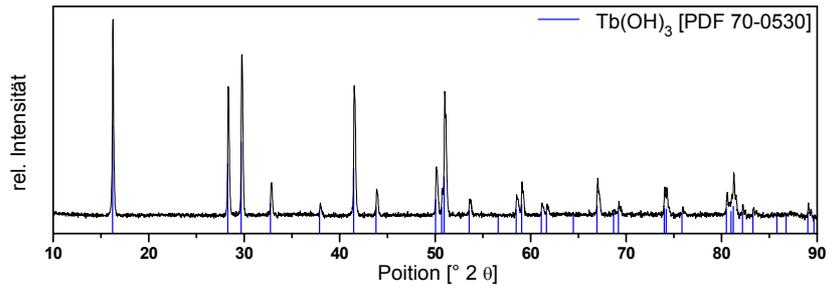
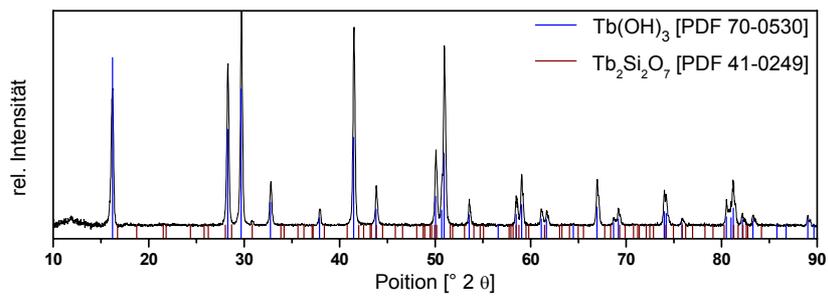
### 3.4 DARSTELLUNG TERBIUM-, ERBIUM- UND EUROPIUM- HALTIGER NANOMATERIALIEN

Nach eingehender Beschreibung des Zersetzungsverhaltens praseodymhaltiger Alkoxide sowie der Phasenbildung und Morphologie von Praseodymhydroxid und -oxid sowie Chloro- und Carbonatphasen stellt sich die Frage, inwiefern die für Praseodym gemachten Beobachtungen auf die schwereren Lanthanoide übertragbar sind. Im Folgenden sollen die bezüglich Kristallinität, Phase und Morphologie aufgetretenen Gemeinsamkeiten und Unterschiede bei Einsatz von terbium- sowie erbiumhaltigen Precursoren im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Praseodymverbindungen aufgezeigt werden. Außerdem wird auf die Möglichkeit der Europiumhydroxiddarstellung ausgehend von **8** eingegangen.

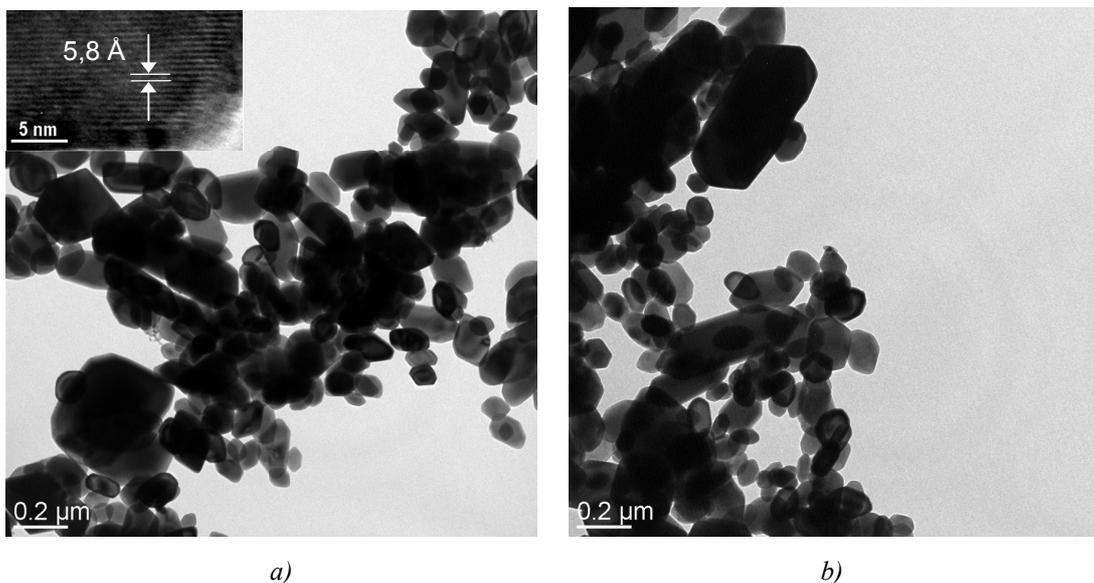
#### 3.4.1 Einsatz von $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$ (**2**) und $[\text{Tb}(\text{tritox})_3(\text{THF})]$ (**4**) im Solvothermalprozess

In Analogie zu der Zersetzung der praseodymhaltigen Alkoxide führt der Einsatz der beiden homoleptischen Verbindungen Terbium-*tert*-Butoxid (**2**) sowie Terbium-tritox (**4**) zu kristallinem Terbiumhydroxid, wobei im Falle von Precursor **4** in Analogie zu der beobachteten Praseodymsilikatphase  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  auch hier ein Terbiomsilikat der elementaren Zusammensetzung  $\text{Tb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  in geringen Mengen als Nebenphase vorliegt (Abb. 3-37 c). Allerdings kann ausgehend von **2** sowohl bei erhöhter Prozesstemperatur, als auch bei längerer Prozessdauer phasenreines  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  synthetisiert werden (Abb. 3-37 a und b), wohingegen unter vergleichbaren Prozessbedingungen bei Einsatz von **1** die phasenreine Praseodymhydroxiddarstellung nicht möglich war.

Abbildung 3-38 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der erhaltenen  $\text{Tb}(\text{OH})_3$ -Pulver und verdeutlicht, dass beide Precursoren, **2** und **4**, zu Partikeln vergleichbarer Morphologie führen. Länge und Durchmesser der elongierten Partikel liegen in einem Bereich von 70 nm bis 250 nm, aber auch größere Partikel mit einer Länge von bis zu 600 nm und einer Dicke von ca. 300 nm sind vereinzelt vorhanden. Die Netzebenenabstände sind im Transmissionselektronenmikroskop deutlich zu erkennen (Abb. 3-38 a) und sprechen für eine hohe Kristallinität der gebildeten  $\text{Tb}(\text{OH})_3$ -Partikel. Charakteristisch ist zudem das Auftreten scharfer Kanten und Ecken, so dass von facettierten Strukturen gesprochen werden kann.

a)  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{ h}$ b)  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ c)  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 48\text{ h}$ 

**Abb. 3-37** Röntgendiffraktogramme von Pulvern hergestellt mittels Solvothermalverfahren aus 2 (a, b) und 4 (c) (Lsm.: iso-Propanol, Zusatz: KOH).



a)

b)

**Abb. 3-38** TEM-Bilder von  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  aus (a) 2 sowie (b) aus 4 ( $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).

Auffällig ist, dass das Längenwachstum der Kristallite wesentlich weniger stark ausgeprägt ist als im Falle von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ , obwohl Terbium- und Praseodymhydroxid beide im hexagonalen Gitter mit vergleichbaren Gitterparametern (Tab. 3-11, vgl. auch Oleatzersetzung, Kap. 3.5.2, Abb. 3-46) kristallisieren.

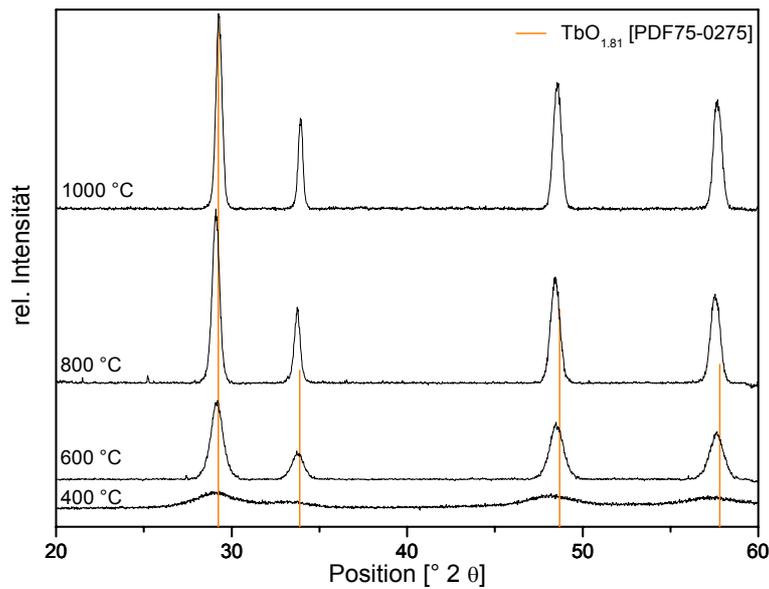
**Tab. 3-11** Parameter der hexagonalen Praseodym- sowie Terbiumhydroxidgitter ([PDF 83-2304], [PDF 70-0530]).

$\text{Ln}(\text{OH})_3$	a = b	c	$\alpha = \beta$	$\gamma$
$\text{Pr}(\text{OH})_3$	6,4560 Å	3,7690 Å	90 °	120 °
$\text{Tb}(\text{OH})_3$	6,3080 Å	3,6000 Å	90 °	120 °

Dies bestätigt Berichte, denen zufolge die Morphologie von  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  nicht nur durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden kann, sondern auch elementspezifisch ist. Die Hydroxide der leichten Lanthanoide Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium und Erbium bilden bevorzugt Nanowires mit großem Längenverhältnis. Dahingegen tendiert neben den schweren Lanthanoidhydroxiden  $\text{Dy}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Tb}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ho}(\text{OH})_3$  und  $\text{Tm}(\text{OH})_3$  auch  $\text{YbOOH}$  unter gleichen Bedingungen zur Ausbildung von geringeren Längenverhältnissen, und das Auftreten von Inhomogenitäten wird vermehrt beobachtet. Grundlegend hierfür ist der mit steigendem Ionenradius von Lanthan zu Lutetium auftretenden Wechsel im Kristallsystem von hexagonal ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ) zu monoklin ( $\text{Lu}(\text{OH})_3$ )<sup>[167]</sup>.

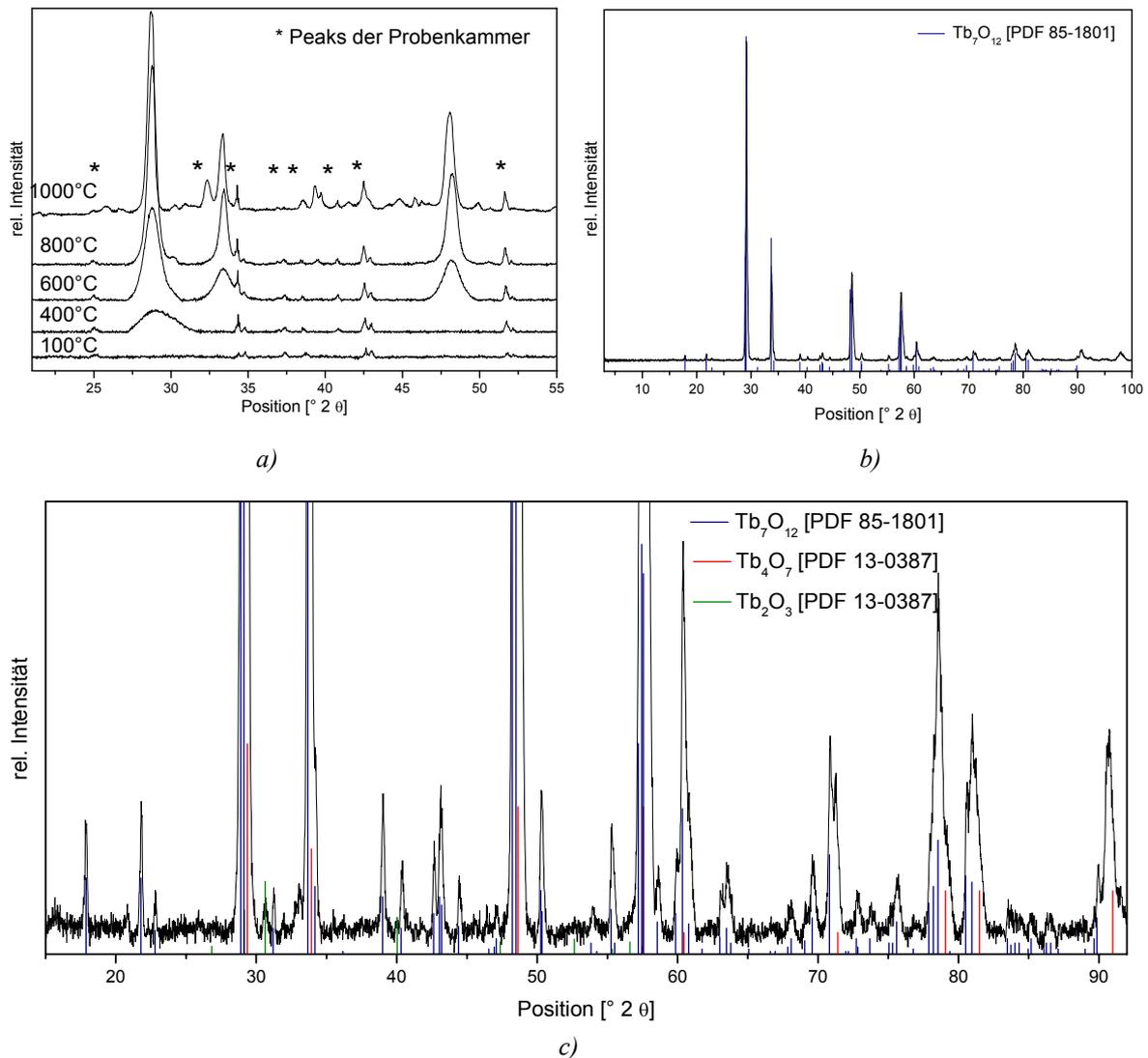
### 3.4.2 Darstellung von Terbiumoxid via Sol-Gel- und Methanol-Route

Pulverdiffraktogramme von kalzinierten Pulvern, die durch Zersetzung von Terbium-*tert*-Butoxid im **Sol-Gel-Prozess** erhalten wurden, zeigen ab einer Temperatur von 600 °C charakteristische Peaks für kristallines Terbiumoxid der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{TbO}_{1,81}$  (Abb. 3-39). Im Gegensatz zu Praseodymoxidpulvern, die unter gleichen Versuchsbedingungen aus **1** hergestellt wurden, scheint im Falle von Terbium eine höhere Wärmezufuhr zur Kristallisation der Oxidphase notwendig, wie der Vergleich der Peak-Intensität für die bei 400 °C kalzinierten Pulver zeigt (vgl. Kap. 3.3.3, Abb. 3-36).



*Abb. 3-39* Röntgenpulverdiffraktogramme von Pulvern auf Basis von **2** (Sol-Gel-Prozess) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

Um die Bildung möglicher Terbiumoxide und das Auftreten von Nebenphasen genauer zu analysieren, wurden Rohpulver mittels der **Methanol-Route** ausgehend von **2** synthetisiert und anschließend temperaturabhängig Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Probe wird dabei in-situ im Diffraktometer schrittweise in 50 °C-Intervallen bis zu einer maximalen Temperatur von 1000 °C erhitzt und nach jedem Kalzinierungsschritt ein Röntgendiffraktogramm gemessen. In Abbildung 3-40 a ist eine Auswahl an charakteristischen Diffraktogrammen zusammengefasst. Nach dem ersten Kalzinierungsschritt bei 100 °C ist die Probe noch amorph. Bei einer Temperatur von 400 °C kann eine erste Nahordnung und damit beginnende Kristallisation festgestellt werden. Ab einer Temperatur von 600 °C liegt schließlich kristallines Material vor, und das Diffraktogramm wird von drei Peaks dominiert, deren Lagen bei ca. 29°, 33° und 48° dem Pattern der Terbiumoxidphase Tb<sub>7</sub>O<sub>12</sub> entsprechen, und deren Intensität mit steigender Temperatur zunimmt.

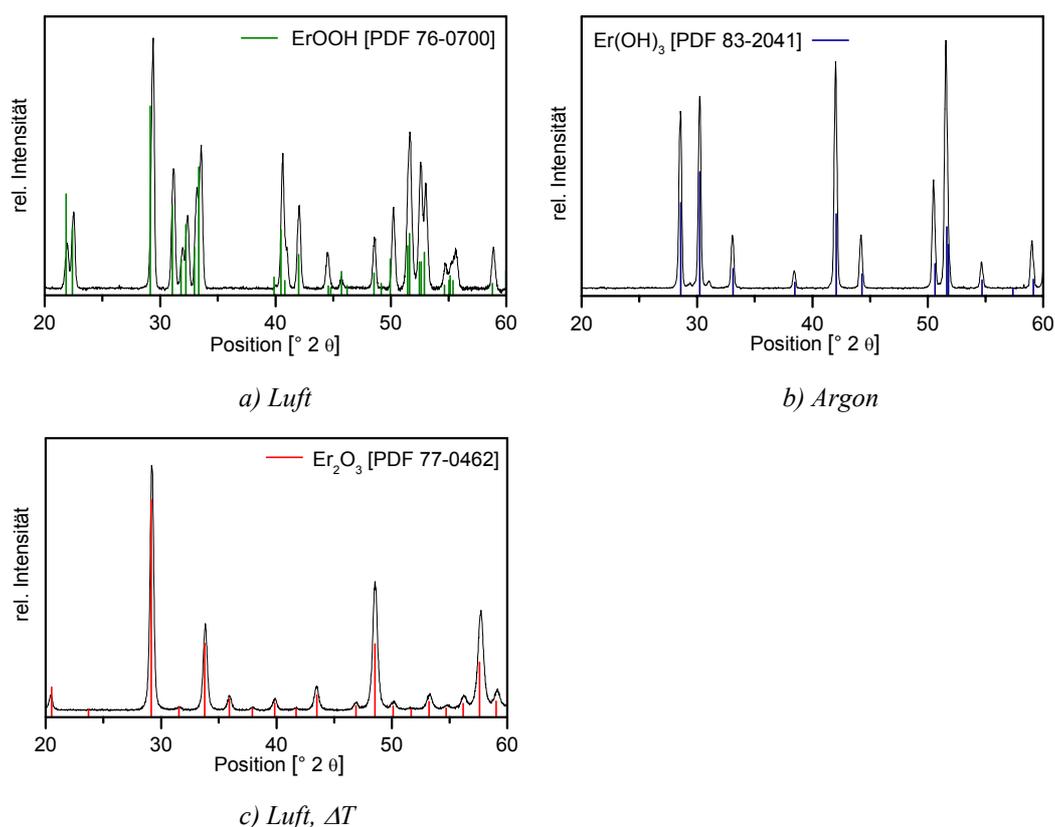


**Abb. 3-40** Pulverdiffraktogramme von Pulvern, die ausgehend von **2** über die Methanol-Route dargestellt wurden: a) temperaturabhängiges XRD, b) XRD von bei 1000 °C getempertem Pulver und c) vergrößerte Darstellung des Untergrundes ( $\Delta T = 1000$  °C).

Neben der Übersichtsdarstellung ist in Abbildung 3-40 b das Pulverdiffraktogramm des bei 1000 °C getemperten Pulvers dargestellt. Die Messung erfolgte über einen größeren 2 $\theta$ -Bereich mit längerer Messzeit und reduzierter Schrittweite, so dass störende Planetenpeaks von der Messkammer vermieden und mehr Details erhalten werden. Die gemessenen Reflexe stimmen sehr gut mit den charakteristischen Peaks von Tb<sub>7</sub>O<sub>12</sub> überein. Die vergrößerte Darstellung des Untergrundes in Abbildung 3-40 c zeigt jedoch, dass in geringem Maße Nebenphasen vorhanden sind, die als Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ( $2\theta = 71,4^\circ, 79,5^\circ, 81,8^\circ, 91,4^\circ$ ) und Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 30,6^\circ$ ) identifiziert werden können.

### 3.4.3 Das System $\text{Er}(\text{OH})_3\text{-ErOOH-Er}_2\text{O}_3$

Während die Zersetzung der *tert*-Butoxide des Praseodyms sowie des Terbiums hauptsächlich zu den entsprechenden Seltenerdhydroxiden führt, resultiert die unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführte Behandlung der analogen Erbiumverbindung  $[\text{Er}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  in *iso*-Propanol bei einer Temperatur von 250 °C unabhängig von der Wahl der zugesetzten Base in phasenreinem Erbiumoxidhydroxid (Abb. 3-41 a).



**Abb. 3-41** Pulverdiffraktogramme von Pulvern aus der Zersetzung von  $\text{Er}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2$  in Abhängigkeit der Gasatmosphäre im Restvolumen (Lsm.: *iso*-Propanol,  $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ , Zusatz: KOH aq.) sowie von getemperten Pulvern ( $T = 800\text{ °C}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ).

Die innerhalb der Gruppe der Lanthanoide auftretenden unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen schlagen sich demnach auch in der bevorzugt gebildeten Phase nieder. Die Tendenz zur Lanthanoxidhydroxidbildung nimmt mit steigender Ordnungszahl zu und folgt damit der Lanthanoid-Kontraktion. Einen entsprechenden Effekt berichten Gedanken et al. für Lanthanoidorthophosphate,  $\text{LnPO}_4$  [180]. Sie berichten neben Unterschieden in der Phasenentwicklung für Erbium im Vergleich mit leichteren Lanthanoiden auch die Bildung von inhomogenen Partikeln ( $\text{Ln} = \text{Er}$ ) im Gegensatz zu Nanostäbchen ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ,

Eu, Gd und Tb). In Analogie dazu konnten für die ErOOH-Pulver keine Nanorods erhalten werden, sondern agglomerierte inhomogene Partikel. Dieser Effekt beruht auf der Tatsache, dass ErOOH im monoklinen System kristallisiert, weshalb im Gegensatz zu hexagonalen Strukturen keine intrinsisch bevorzugte Wachstumsrichtung gegeben ist.

Das von Viswanathiah et al. veröffentlichte Phasendiagramm gibt einen Überblick über die Temperaturbereiche der jeweils stabilen Ln-Phasen ( $\text{Ln}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{LnOOH}$ ,  $\text{LnOOH} \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit der Ordnungszahl der Lanthanoide <sup>[181]</sup>.

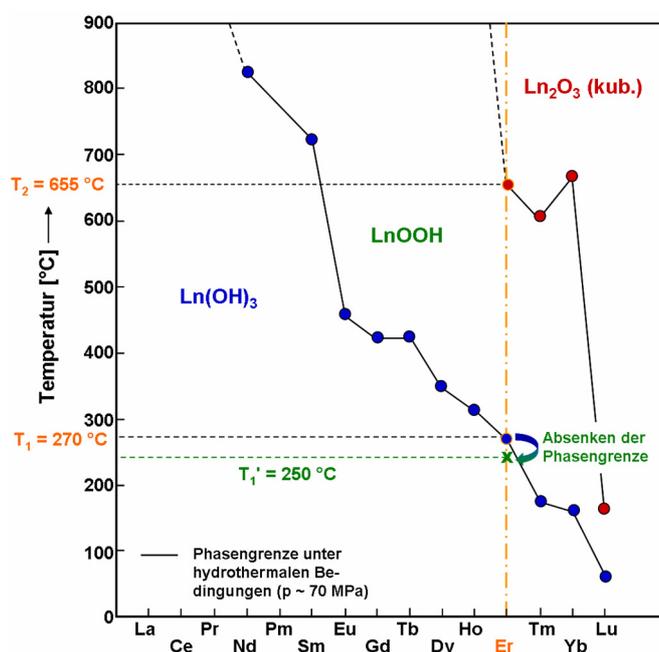
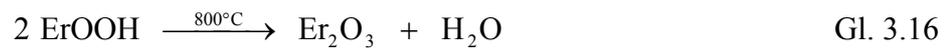


Abb. 3-42 Phasengrenzen im System  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  nach <sup>[181]</sup>.

Zwar beruhen die Daten auf der *hydrothermalen* Behandlung der entsprechenden Oxide, dennoch soll in Ermangelung ähnlicher Literaturdaten für *Solvothermal*prozesse ein Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen für die Zersetzung von Erbium-*tert*-Butoxid in *iso*-Propanol erfolgen. Wie in Abbildung 3-42 verdeutlicht, ermöglicht der Einsatz von Alkoxiden im *Solvothermal*prozess die Ausweitung des Stabilitätsbereiches von  $\text{Er}(\text{OOH})$  in geringem Maße durch die Absenkung der Umwandlungstemperatur für das Gleichgewicht  $\text{Er}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{ErOOH}$  von 270 °C auf 250 °C. Im Vergleich dazu berichten Samata et al. die elektrochemische Abscheidung von kristallinem Lanthanoxidhydroxid aus  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  bei 320 °C <sup>[182]</sup>. Literaturwerte für die mittels TG-DTA bestimmten Gleichgewichtstemperaturen für den Phasenübergang  $\text{Ln}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{LnOOH}$  liegen mit Werten

im Bereich von 265 bis 335 °C (Ln = Y, La, Nd, Sm, Ga) in einem vergleichbaren Temperaturintervall <sup>[183, 184]</sup>.

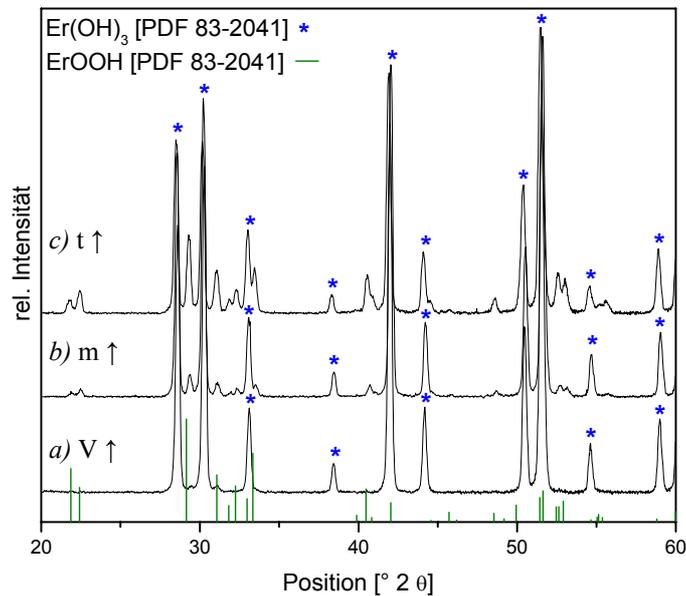
Wird das erhaltene ErOOH bei einer Temperatur von 800 °C an Luft kalziniert, so findet eine Dehydrierung gemäß Gl. 3.16 zu Erbiumoxid statt (XRD: Abb. 3-41 c), wie es unter Berücksichtigung des Stabilitätsbereiches von Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Phasendiagramm zu erwarten ist und auch kürzlich von Kozinski et al. berichtet wurde <sup>[185]</sup>.



Erbium liegt in seinen Verbindungen ausschließlich in der Oxidationsstufe +3 vor, so dass eine thermische Umwandlung der Hydroxyphase in die stabile Oxid-Phase der elementaren Zusammensetzung Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an Luft möglich ist. Hingegen ist im Fall von Praseodym sowie Terbium auch die Oxidationsstufe +4 möglich, weshalb entsprechende Kalzinierungsschritte zu nichtstöchiometrischen Oxiden führen.

Es wurde zunächst angenommen, dass während der solvothermalen Zersetzung das Phasengleichgewicht zugunsten der Oxidphase verschoben werden kann, indem der Wassergehalt des Restvolumens im Autoklaven über dem Reaktionsmedium reduziert wird. Dazu wurde der Teflon-Inliner des Autoklaven unter Argonfluss mit der aktivierten Precursorlösung befüllt, so dass eine Beeinflussung des Reaktionsgeschehens durch Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen werden kann. Die übrigen Prozessparameter wurden belassen. Entgegen der Erwartung zeigen röntgenographische Untersuchungen jedoch, dass es sich bei den erhaltenen Pulvern nicht um eine Oxidphase, sondern um kristallines Er(OH)<sub>3</sub> handelt (Abb. 3-43 b). Womöglich ist dies darauf zurückzuführen, dass die inerte Atmosphäre den Sauerstoffgehalt im Reaktionsgefäß zu stark herabsetzt und daher die Bildung von ErOOH oder gar Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugunsten des Hydroxids ausbleibt. Zahlreiche Anwendungen von homo- und heterometallischen Alkoxiden zur Darstellung nanoskaliger Pulver und dünner Schichten haben allerdings gezeigt, dass der Einsatz von Alkoxiden einen zur Oxidbildung ausreichend hohen Sauerstoffgehalt gewährleistet <sup>[122, 186 - 188]</sup>. Eine Herabsetzung desselben könnte durch vorzeitige Hydrolyse des Precursors durch die Aktivierung mit KOH aq. bedingt sein. In ersten Versuchen ist es gelungen, weiter phasenbestimmende Faktoren ausfindig zu machen. Dazu wurde, wie für den obigen Fall beschrieben, Erbium-*tert*-Butoxid in *iso*-Propanol mit KOH aq. aktiviert, unter Argon-Fluss in die Teflon-Inliner gegeben und bei

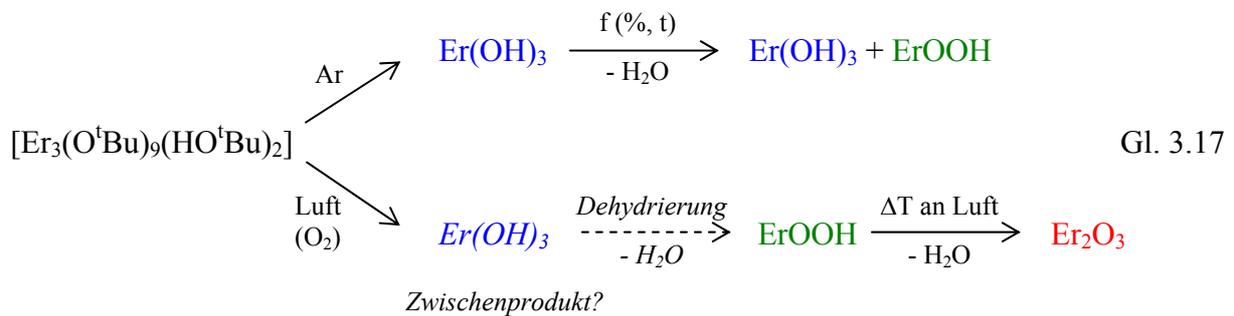
einer Temperatur von 250 °C zersetzt. Allerdings wurden nun sukzessive Precursorkonzentration, Behandlungsdauer und Füllgrad der Teflon-Inliner erhöht.



*Abb. 3-43 Einfluss von Füllgrad, Konzentration und Prozessdauer auf die Bildung von Erbiumoxidhydroxid (Argon-Atmosphäre).*

Wie das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 3-43 a, welches ausschließlich für Er(OH)<sub>3</sub> charakteristische Peaks aufweist, zeigt, kann das Phasengleichgewicht durch einen höheren Füllgrad und eine damit verbundene Erhöhung des Prozessdrucks von ca. 110 bar auf ca. 150 bar nicht auf die Seite von Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschoben werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch Aufbringen noch höherer Prozessdrücke die Verschiebung des Gleichgewichtes erfolgt. Aus apparativen Gründen konnte dies jedoch nicht näher untersucht werden. Wird die im Solvens gelöste Precursormenge erhöht, so treten im Pulverdiffraktogramm der erhaltenen Pulver neben Peaks für Er(OH)<sub>3</sub> weitere Peaks geringer Intensität auf. Insbesondere die Peaks bei 29°, 31° sowie 41° können eindeutig der Oxidhydroxidphase ErOOH zugeordnet werden (Abb. 3-43 b). Die Konzentration der Precursorlösung scheint demnach mit ausschlaggebend für die Phasenentwicklung zu sein. Einen ähnlichen Effekt bringt eine längere Behandlungsdauer mit sich. Im Pulverdiffraktogramm ist neben den charakteristischen Peaks für Er(OH)<sub>3</sub> das Pattern für ErOOH deutlich zu erkennen (Abb. 3-43 c). Im Vergleich zu Pulvern, die bei erhöhter Precursorkonzentration erhalten wurden, nimmt die Intensität der ErOOH-Peaks zu, woraus zum einen auf eine erhöhte Kristallinität, zum anderen auf einen höheren ErOOH-Anteil im Phasengemisch geschlossen werden kann.

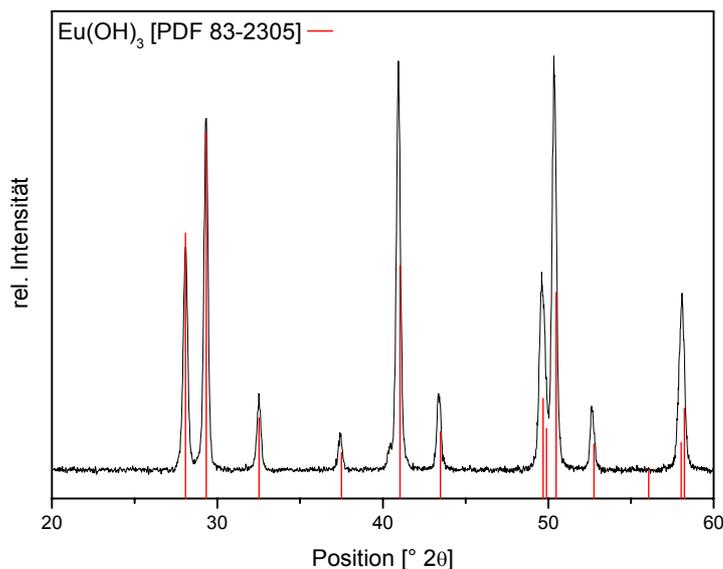
Gleichung 3.17 fasst die beobachteten Schritte der Phasenbildung ausgehend von Erbium-*tert*-Butoxid unter unterschiedlichen Prozessbedingungen zusammen.



Sowohl durch die Reaktionsatmosphäre als auch durch Precursorkonzentration und Prozessdauer kann demnach das Phasengleichgewicht gesteuert werden. Da es sich hierbei jedoch nur um erste und noch recht unvollständige Parametervariationen handelt, sind zur Klärung der Gleichgewichtsbedingungen, insbesondere in Hinblick auf die Synthese von phasenreinem ErOOH und Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, weitere Versuche notwendig. Auch der Einsatz modifizierter Precursoren, beispielsweise des Tritox-Derivates **5**, könnte zur Klärung der Mechanismen beitragen.

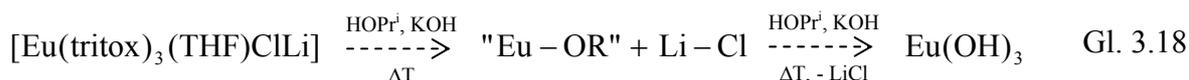
### 3.4.4 Einsatz von $[\text{Eu}(\text{tritox})_3(\text{LiCl})(\text{THF})_3]$ (**8**)

Abbildung 3-44 zeigt das Pulverdiffraktogramm von Pulvern aus der molekularen Vorstufe **8** nach 24-stündiger Behandlung in basischer *iso*-Propanol-Lösung bei 250 °C. Die Bildung von Europiumhydroxid,  $\text{Eu}(\text{OH})_3$ , entspricht Literaturberichten, wonach für leichtere Lanthanoide bevorzugt die Hydroxidphase gebildet wird.



**Abb. 3-44** Röntgenpulverdiffraktogramm von Pulvern aus **8** ( $T = 250$  °C,  $t = 24$  h, Lsm.: *iso*-Propanol, Zusatz: KOH aq.).

Dabei ist auffällig, dass trotz des Einsatzes einer lithium- sowie chlorhaltigen Verbindung als Vorstufe weder Lithium noch Chlor in der kristallinen Phase enthalten sind. Womöglich kommt es während der solvothermalen Behandlung zur Bildung von Lithiumchlorid, so dass Lithium- und Chlorionen nicht mehr für die Phasenbildung mit Europiumionen zur Verfügung stehen (Gl. 3.18). Da LiCl in Ethanol und Methanol sehr gut löslich ist, kann es leicht durch mehrfaches Waschen der Pulver im Anschluss an den Solvothermalprozess entfernt werden.



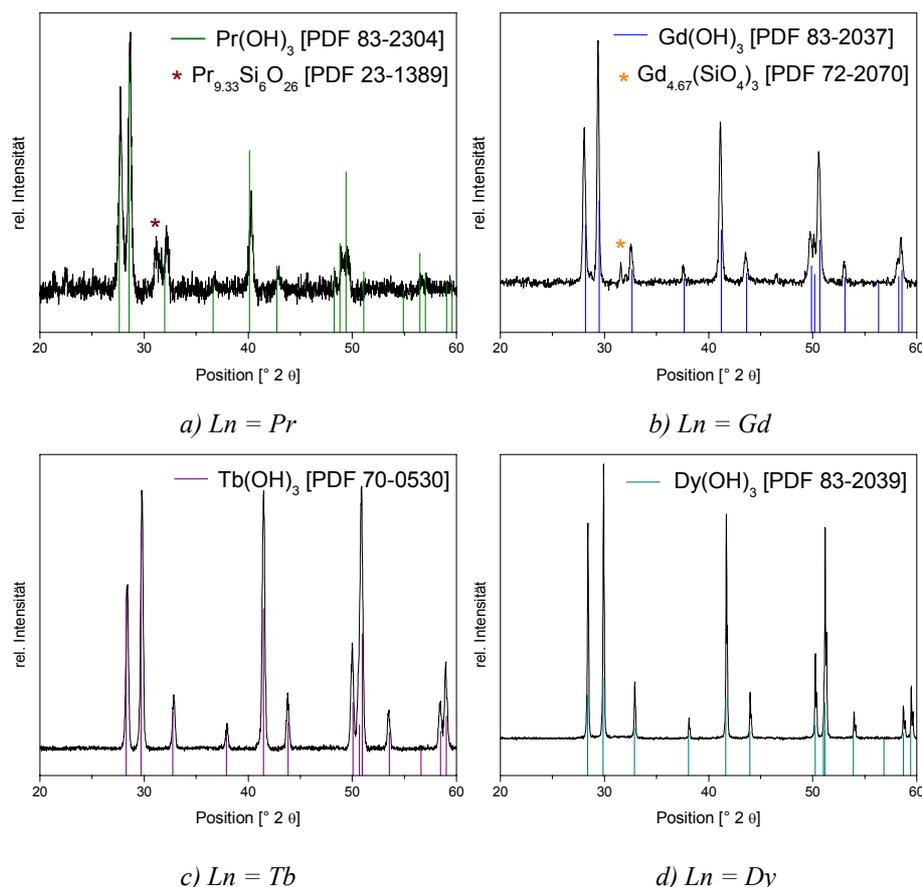
### 3.5 EINSATZ DER LANTHANOIDOLEATE IM SOLVOTHERMALPROZESS

Auf der Suche nach einer Synthesemöglichkeit für monodisperse Nanokristalle in großem Maßstab entwickelten Hyeon et al. ein Verfahren, welches auf der in-situ ablaufenden Reaktion zwischen einem Metallsalz und Natriumoleat zu den entsprechenden Metalloleaten, gefolgt von einer Zersetzung in hochsiedendem Lösemittel beruht. Hyeon et al. ist es auf diesem Wege gelungen, Metalle, Metalloxide sowie Metallsulfide, insbesondere des Eisens, mit einer Partikelgröße von 5 bis 22 nm Durchmesser in monodisperser Größenverteilung darzustellen. <sup>[137]</sup> Ähnliche Resultate werden von Bronstein berichtet <sup>[189]</sup>. Einen analogen Ansatz verfolgten Makajan et al. und beschreiben die Darstellung von Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanokristallen von ca. 5 nm Durchmesser durch thermische Zersetzung der Lanthanoidoleate des Gadoliniums, Terbiiums und Europiums <sup>[190]</sup>.

Basierend auf diesen vielversprechenden Untersuchungen stellt sich die Frage, inwiefern sich Lanthanoidoleate zur Darstellung von Nanostrukturen via Solvothermalsynthese eignen. Zu ihrer Beantwortung wurden die Oleate des Gadoliniums, Dysprosiums, Terbiiums sowie des Praseodyms in Hexan gelöst, die Lösung mit einer wässrigen KOH-Lösung aktiviert und die Reaktionsmischung anschließend während 24 h bei einer Prozesstemperatur von 250 °C im Autoklaven behandelt. Die erhaltenen Pulver wurden nach mehrfachem Waschen mit Ethanol röntgenographisch bezüglich ihrer Phase und Kristallinität untersucht sowie die Morphologie mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt. Um eine Aussage über das Zersetzungsverhalten und die Phasenstabilität der erhaltenen Verbindungen treffen zu können, wurden thermogravimetrische Untersuchungen mittels TG-DTA durchgeführt und die Rohpulver in mehreren Kalzinierungsschritten getempert, gefolgt von XRD-Analysen.

#### 3.5.1 Kristallinität und Phase der erhaltenen lanthanoidhaltigen Strukturen

Die Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Pulver sind in Abbildung 3-45 dargestellt. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Oxiden aus der thermischen Zersetzung von Oleatprecursoren in hochsiedenden Lösemitteln handelt es sich hier bei den Zersetzungsprodukten in Analogie zu der Solvothermalbehandlung von Lanthanoidalkoxiden um kristalline Lanthanoidhydroxide.



**Abb. 3-45** Pulverdiffraktogramme von Pulvern aus der solvothermalen Zersetzung von  $Ln(\text{oleat})_3$  ( $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ , *Lsm.*: Hexan, Zusatz: KOH aq).

Die großen Intensitäten und scharfen Peaks im Falle von Terbium (c) sowie Dysprosium (d) lassen auf eine hohe Kristallinität der erhaltenen Pulver schließen. Für beide Proben zeigen die XRD-Pattern ausschließlich die für  $Tb(\text{OH})_3$  und  $Dy(\text{OH})_3$  charakteristischen Peaks. Dahingegen weist sowohl das Pulverdiffraktogramm für die praseodym- (a) als auch für die gadoliniumhaltige (b) Probe Peaks geringer Intensitäten auf, welche nicht mit den charakteristischen Signalen der Hydroxide übereinstimmen. Insbesondere der Peak im Bereich von  $31^\circ$  kann in beiden Fällen einer Silikatphase zugeordnet werden. Die Bildung von  $Pr_{9,33}Si_6O_{26}$  wurde schon für die Zersetzung der Alkoxide **1**, **3** und **7** beschrieben. In Analogie dazu wird hier die Bildung von Gadoliniumsilikat der elementaren Zusammensetzung  $Gd_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  beobachtet. Da für die Darstellung der Oleatprecursoren keine siliziumhaltigen Edukte und Zwischenstufen eingesetzt wurden, bestärkt das Auftreten der Silikatphase die schon zuvor angestellte Vermutung, dass das eingesetzte Schliiffett oder Verunreinigungen der als Edukt eingesetzten Chloride als wahrscheinliche Siliziumquelle angesehen werden müssen.

### 3.5.2 Morphologie der Lanthanoidhydroxide

Erwartungsgemäß besitzen alle Hydroxide eine stäbchenförmige Morphologie (Abb. 3-46), wobei in Abhängigkeit des Lanthanoidions die Tendenz zum eindimensionalen Wachstum unterschiedliche stark ausgeprägt ist.

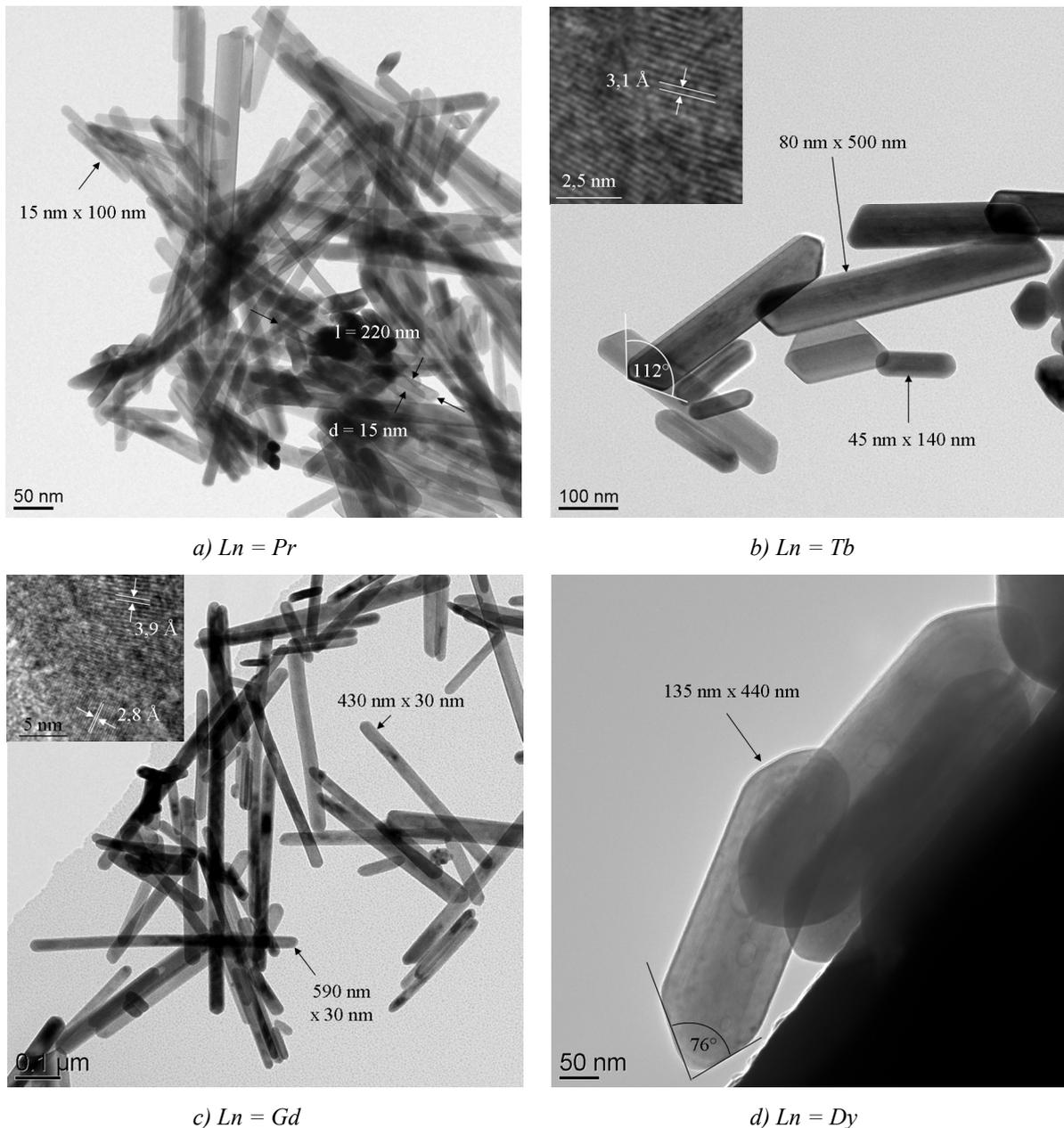


Abb. 3-46 Morphologie der mittels Solvothermalsynthese aus  $\text{Ln}(\text{oleat})_3$  erhaltenen  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ -Strukturen.

Die Hydroxide der leichteren Lanthanoide Praseodym und Gadolinium (a, c) zeichnen sich durch eine sehr homogene Dicke von  $15 \text{ nm}$  sowie  $30 \text{ nm}$  aus, die unabhängig von der Länge der Strukturen, welche für  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  im Bereich von  $100$  bis  $200 \text{ nm}$ , für  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  zwischen

400 und 500 nm liegt, konstant bleibt. Terbium- sowie Dysprosiumhydroxid (b, d) neigen dagegen zur Ausbildung von vergleichsweise dicken Nanostäbchen (Tb:  $d \leq 80$  nm, Dy:  $d > 100$  nm), so dass für das Längenverhältnis minimale Werte von 3 bestimmt werden. Beide Strukturen weisen zudem eine deutlich ausgeprägte facettierte Morphologie auf.

Tabelle 3-12 fasst die beobachteten Längenverhältnisse zusammen. Ein Vergleich der Werte macht deutlich, dass Gadoliniumhydroxid die stärkste Tendenz zu eindimensionalem Wachstum aufweist ( $14 < l/d < 20$ ), für Dysprosiumhydroxid dagegen die Tendenz zum Dickenwachstum deutlich hervortritt ( $l/d = 3$ ). Dieser Befund ist literaturkonform und stimmt mit den Ergebnissen der solvothermalen Zersetzung der Praseodym- sowie Terbiumalkoxide überein.

**Tab. 3-12** Größenordnung der mittels Solvothermalsynthese aus  $\text{Ln}(\text{oleat})_3$  erhaltenen  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ -Nanostrukturen.

	$\text{Dy}(\text{OH})_3$	$\text{Tb}(\text{OH})_3$	$\text{Pr}(\text{OH})_3$	$\text{Gd}(\text{OH})_3$
Länge l	440 nm	140 - 500 nm	100 - 200 nm	400 - 500 nm
Dicke d	135 nm	45 - 80 nm	15 nm	30 nm
Längenverhältnis	3	3 - 6	7 - 15	14 - 20

### 3.5.3 Untersuchungen zur Phasenentwicklung und -stabilität

Zweistündiges Kalzinieren an Luft führt mit Ausnahme von  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  ab einer Temperatur von 400 °C zu kristallinen Oxiden (Abb. 3-47). Die Kalzinierung der Hydroxide des Praseodym sowie des Terbium führt erwartungsgemäß zu  $\text{Pr}_{12}\text{O}_{22}$  beziehungsweise  $\text{TbO}_{1.81}$  (Abb. 3-47 a und c). In Übereinstimmung mit den für die Zersetzung der analogen Alkoxide beschriebenen Ergebnissen sind Praseodym und Terbium in der Oxidationsstufe +3 an Luft nicht stabil. Stattdessen werden die nicht stöchiometrischen Oxide gebildet, in denen die Elemente sowohl in der Oxidationsstufe +3 als auch +4 vorliegen. Das Pulverdiffraktogramm des bei 400 °C kalziniertem  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  weist Peaks auf, die weder  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  noch einer Gadoliniumoxid-Phase eindeutig zugeordnet werden können (Abb. 3-47 b). Vermutlich liegt ein Gemisch aus dem Hydroxid und verschiedenen Oxiden vor. Ab einer Temperatur von 600 °C wird kristallines  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  erhalten, das auch bei 800 °C keine weitere Umwandlung durchläuft.  $\text{Dy}(\text{OH})_3$  kann durch Kalzinieren bei 400 °C in kristallines  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  überführt werden. Auch bei höheren Temperaturen werden keine weiteren Nebenphasen beobachtet (Abb. 3-47 d).

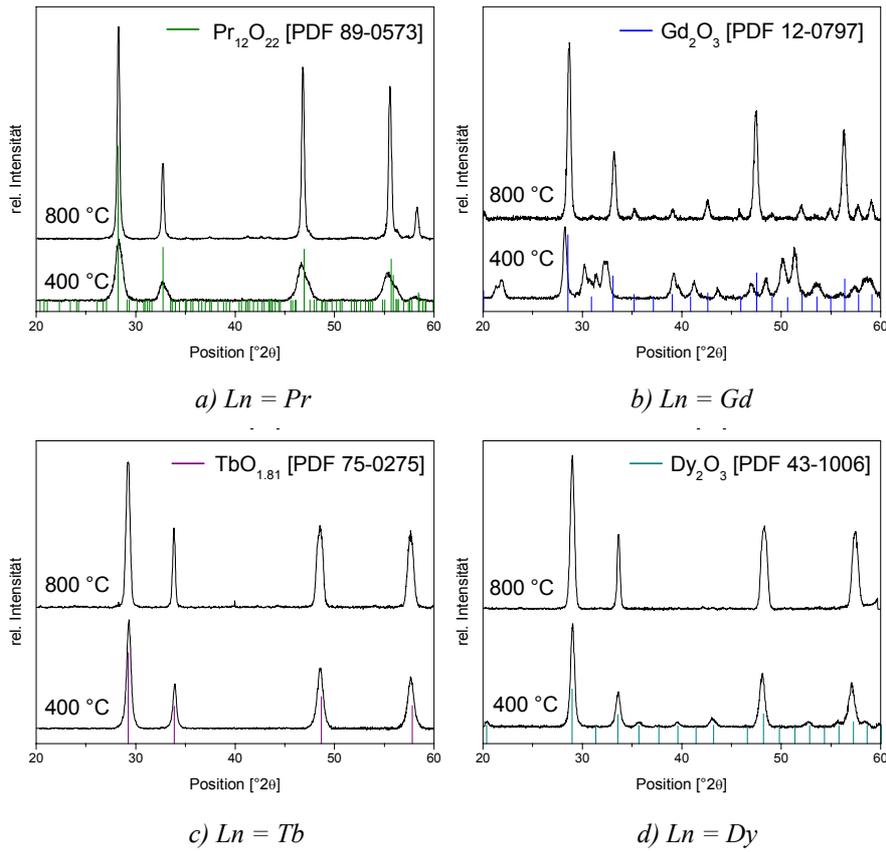


Abb. 3-47 Pulverdiffraktogramme der getemperten  $Ln(OH)_3$ -Pulver.

Thermogravimetrische Untersuchungen der  $Pr(OH)_3$ - sowie  $Gd(OH)_3$ -Pulver unter Schutzgas sollen Aufschluss darüber geben, über welche Zwischenstufen die erhaltenen Oxide gebildet werden. Zudem gibt dies die Möglichkeit eines Vergleichs der Phasenevolution für  $Ln(OH)_3$  mit den Zersetzungsprozessen der Vorstufen,  $Ln(oleat)_3$  (Kap. 3.1.7.2).

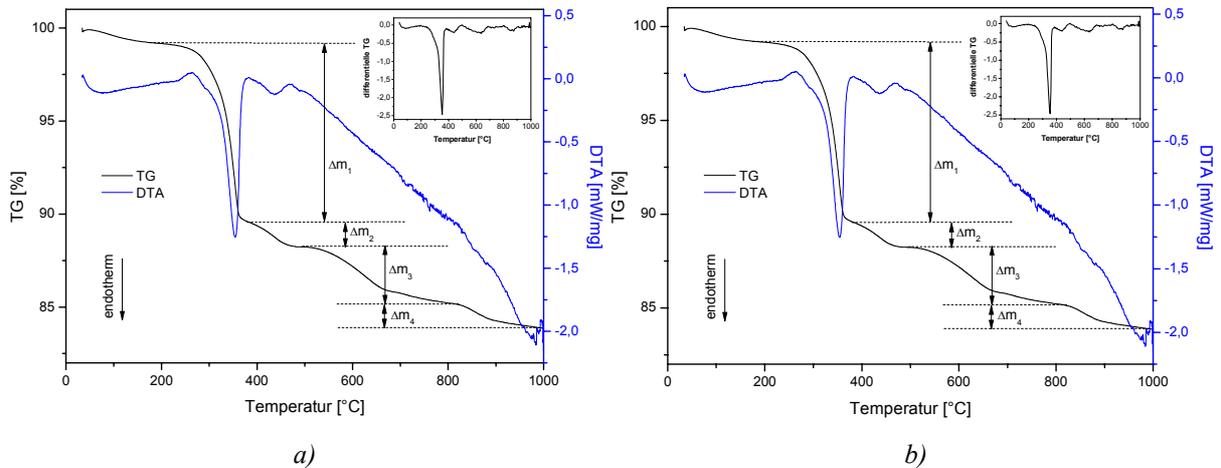


Abb. 3-48 TG-DTA-Kurven von a)  $Pr(OH)_3$  und b)  $Gd(OH)_3$ .

Der Verlauf der TG-Kurve für **Pr(OH)<sub>3</sub>** lässt auf einen mehrstufigen Massenverlust schließen, wobei insbesondere die erste Stufe sehr deutlich ausgeprägt ist und mit 10 % den größten Beitrag zum Gesamtmassenverlust von 16 % leistet (Abb. 3-48 a). Die Ableitung der TG-Kurve zeigt in Analogie dazu einem Peak bei 355 °C. In dem entsprechenden Temperaturbereich weist die DTA-Kurve einen endothermen Peak auf. Die weiteren Stufen der TG-Kurve sind wesentlich weniger stark ausgeprägt, und nur für die zweite Stufe wird im entsprechenden Temperaturbereich ein endothermer Peak im Verlauf der DTA-Kurve beobachtet. Bei einer Temperatur von 480 °C liegt ein Massenverlust von 11,6 % vor, welcher der Umwandlung von Pr(OH)<sub>3</sub> in Pr<sub>12</sub>O<sub>22</sub> entspricht. Dies stimmt in guter Näherung mit den Ergebnissen der Kalzinierung und dem für in diesem Temperaturbereich für Pr(oleat)<sub>3</sub> beobachteten Massenverlust, der in der endgültigen Bildung von PrO<sub>1.83</sub> resultiert, überein. Der Massenverlust bis 800 °C kann einer Phasentransformation zu Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet werden. Bei einer Temperatur von 1000 °C liegt schließlich eine Restmasse von 84 % vor, die auf ein Gemisch aus verschiedenen Oxidphasen, beispielsweise Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PrO<sub>2</sub>, schließen lässt.

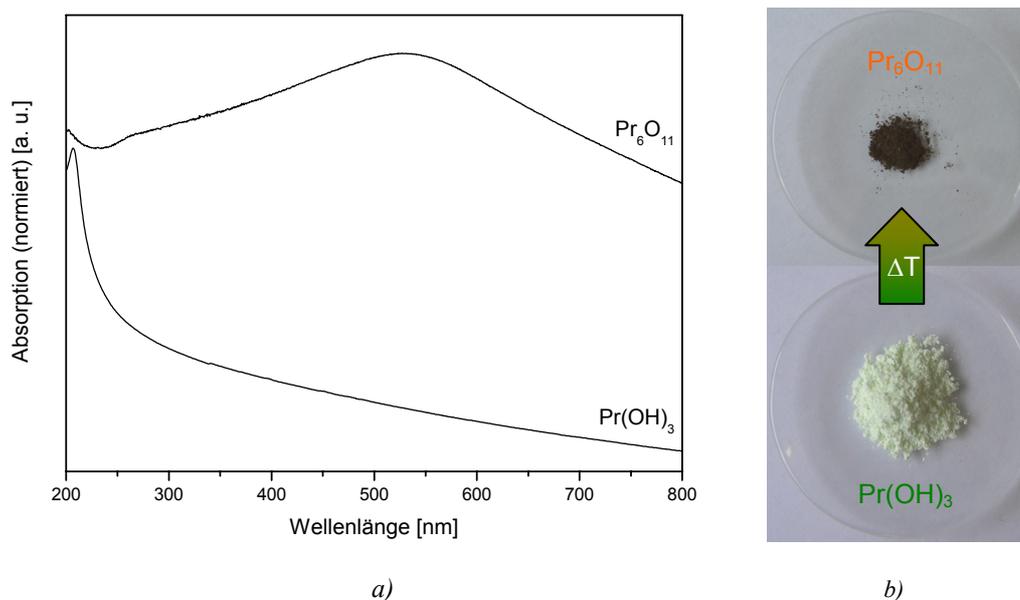
Der Verlauf der TG-Kurve für **Gd(OH)<sub>3</sub>** weist nur zwei Stufen auf, die mit zwei endothermen Peaks im Verlauf der DTA-Kurve einhergehen (Abb. 3-48 b). Die Ableitung der TG-Kurve zeigt in Analogie dazu zwei Maxima bei 329 sowie 430 °C auf. Die TG-DTA-Analyse von Gd(oleat)<sub>3</sub> hat gezeigt, dass bei ca. 390 °C eine Abspaltung und Zersetzung der Oleatliganden stattfindet, gefolgt von der Kristallisation von Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei ca. 750 °C. Für Gd(OH)<sub>3</sub> werden schon bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 230 bis 480 °C Massenverluste von 8 % und 4 % gemessen, die den Gadoliniumoxiden GdO<sub>2</sub> sowie Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet werden können. In Übereinstimmung mit der für kalziniertes Gd(OH)<sub>3</sub> bestimmten Phasenentwicklung lässt die Restmasse von 86 % die Schlussfolgerung zu, dass Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als stabile Phase vorliegt.

### 3.5.4 UV-VIS-Spektroskopie: Absorptionsspektren

Die Messungen der optischen Absorption in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm wurden bei Raumtemperatur an Suspensionen der Pulver in Acetonitril durchgeführt.

Seltenerdionen zeigen im UV-Bereich optische Absorption aufgrund von elektronischen Übergängen zwischen den 4f und 5d Zuständen. Absorptionsbanden im Bereich von 200 bis 300 nm werden beispielsweise für  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  berichtet, die auf  $4f_8 \rightarrow 4f_75d$  Übergänge des trivalenten  $\text{Tb}^{3+}$  zurückzuführen sind <sup>[191]</sup>. Im Gegensatz dazu liegen charakteristische Peaks des tetravalenten  $\text{Tb}^{4+}$  in einem Bereich von 400 bis 600 nm <sup>[192]</sup>.

Das für  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  erhaltene Spektrum zeigt eine maximale Absorption bei einer Wellenlänge von 207,5 nm (Abb. 3-49 a). Es muss allerdings beachtet werden, dass diese am Rande der gegebenen Messmöglichkeiten liegt, so dass eine zweifelsfreie Interpretation schwierig ist.



**Abb. 3-49** a) UV-VIS-Absorptionsspektren von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . b) Farbe von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (fotographische Aufnahme).

Tempern von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  an Luft führt zu dem gemischtvalenten Praseodymoxid  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , in dem neben der Oxidationsstufe +3 auch die Oxidationsstufe +4 vorliegt.  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ist im Gegensatz zu dem blassgrünen  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  dunkelbraun gefärbt (Abb. 3-49 b), weshalb ein abweichendes Absorptionsspektrum zu erwarten ist. Abbildung 3-49 a zeigt, dass es tatsächlich zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums kommt, wobei eine breite Bande über den annähernd gesamten Wellenlängenbereich mit einem Maximum bei 526,5 nm dominiert.

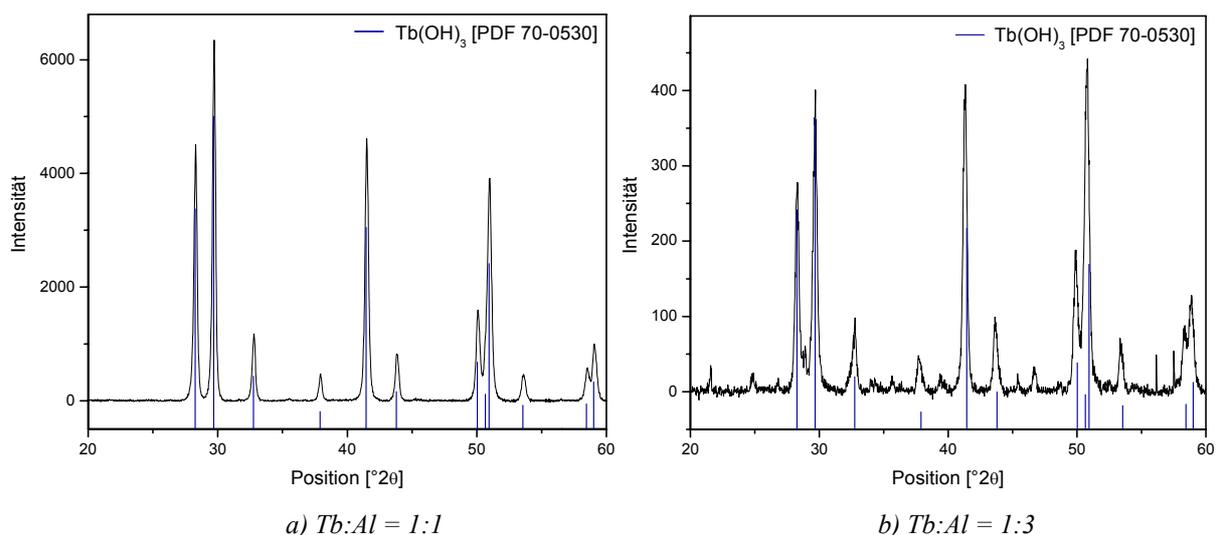
R. Harani et al. veröffentlichten Absorptionsspektren von Praseodymophosphat-Glas (12,5 mol%  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 87,5 mol%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), die scharfe Peaks im Bereich von 445 bis 590 nm zeigen und welche den Übergängen  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_J$  ( $J = 2, 1, 0$ ) und  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$  von  $\text{Pr}^{3+}$  zugeordnet wurden<sup>[193]</sup>. Da es sich bei  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  um ein gemischtvalentes Oxid handelt, ist auch Absorption über Charge-Transfer-Prozesse möglich, weshalb es zu der starken Färbung der Verbindung kommt<sup>[194, 195]</sup>.

### 3.6 GEMISCHTMETALLISCHE OXIDISCHE PULVER UND DÜNNE SCHICHTEN

#### 3.6.1 Herstellung und Charakterisierung Terbium-Aluminium-haltiger Nanostrukturen

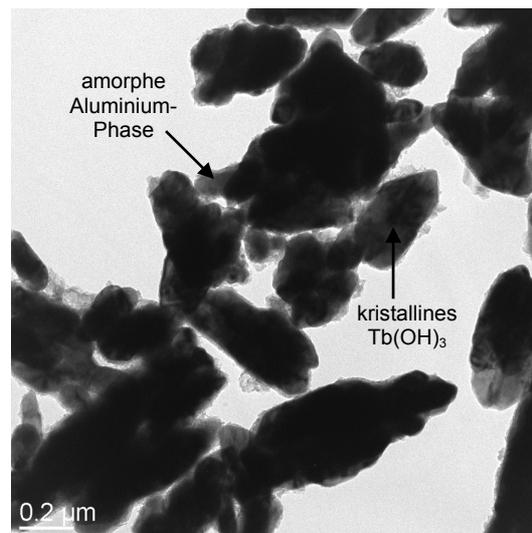
##### 3.6.1.1 Solvothermalbehandlung von (10) und (11)

Mit dem Ziel gemischtmetallische Oxide für die Anwendung in optischen Materialien zu synthetisieren, wurden die heterometallischen Precursoren  $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$  (**10**) und  $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$  (**11**) im Solvothermalverfahren eingesetzt. Dazu wurden die Precursoren in *iso*-Propanol gelöst, wässrige Kalilauge zur Aktivierung hinzu gegeben und die Reaktionsmischung während 24 h bei 250 °C im Autoklaven behandelt. Aus Vorstufe **10** konnte ein weißes Pulver in ausreichender Ausbeute erhalten werden, wohingegen nach Zersetzung von Verbindung **11** ein polymerartiger Feststoff in nur geringen Mengen isoliert wurde. Abbildung 3-50 zeigt die erhaltenen Pulverdiffraktogramme, welche in beiden Fällen die charakteristischen Peaks für kristallines Terbiumhydroxid,  $\text{Tb}(\text{OH})_3$ , aufweisen. Während das XRD-Pattern für Pulver, die ausgehend von **10** erhalten wurden, auf reines Terbiumhydroxid hoher Kristallinität und eine starke Phasentrennung (z. B. kristallines  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  + amorphes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oder  $\text{AlOOH}$ ) schließen lässt, weist das Diffraktogramm des polymerartigen Feststoffes aus **11** auf einen geringeren Kristallinitätsgrad sowie auf eine weitere Phase hin, die jedoch nicht eindeutig bestimmt werden konnte.



**Abb. 3-50** Pulverdiffraktogramme von Pulvern aus a) **10** sowie b) **11** (Solvothermalbehandlung:  $T = 250$  °C,  $t = 24$  h, Lsm.: *iso*-Propanol, Zusatz: KOH aq.).

Abbildung 3-51 zeigt eine TEM-Aufnahme von Pulvern aus Verbindung **10** und verdeutlicht, dass diese tatsächlich aus einem Phasengemisch bestehen. Zum einen liegen die schon in Kapitel 3.4.1 beschriebenen kristallinen  $\text{Tb}(\text{OH})_3$ -Strukturen von facettierter Morphologie vor, zum anderen werden diese von einer zweiten unregelmäßigen Phase umgeben, wobei es sich vermutlich um eine amorphe aluminiumhaltige Phase handelt. Folglich resultiert die Zersetzung von **10** in einem Nanokomposit aus kristallinen  $\text{Tb}^{3+}$ -Strukturen in einer amorphen  $\text{Al}^{3+}$ -Matrix.

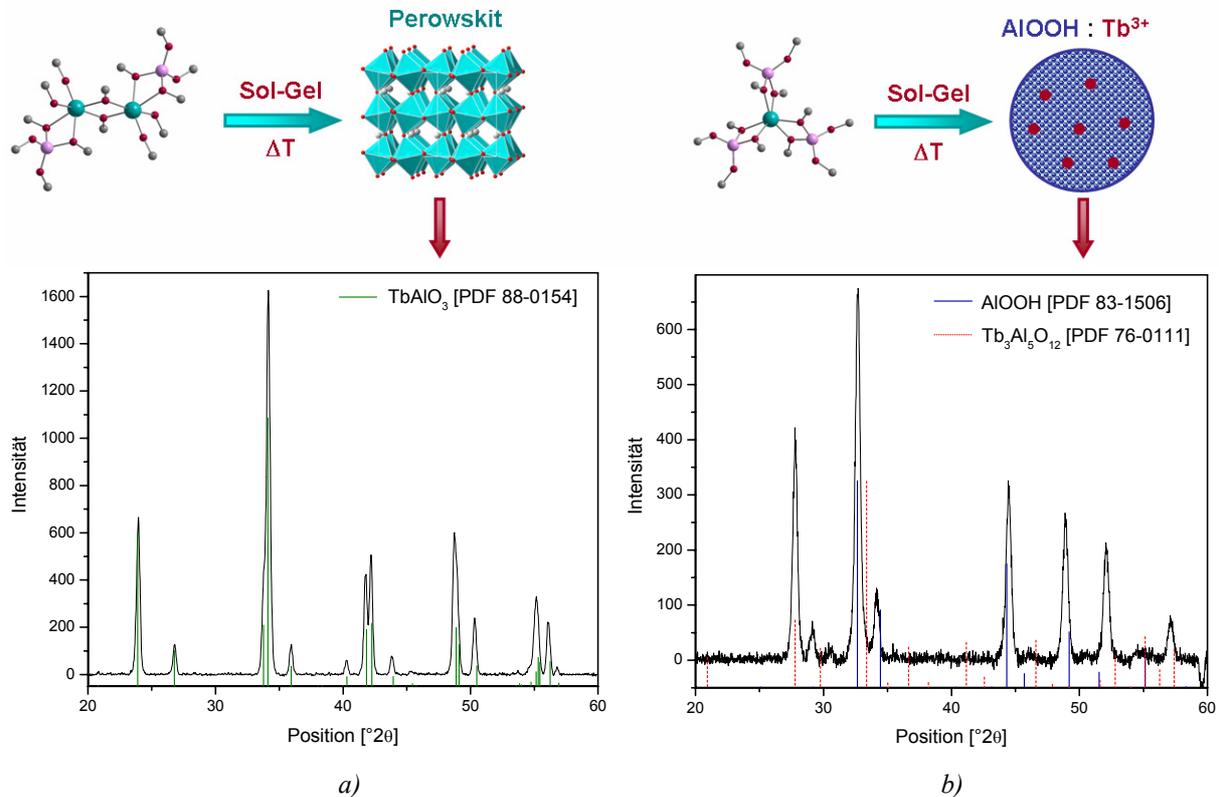


*Abb. 3-51 TEM-Aufnahme von Pulvern aus **10** hergestellt mittels Solvothermalbehandlung ( $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ , *Lsm.*: iso-Propanol, Zusatz: KOH aq.).*

### 3.6.1.2 Einsatz von Verbindung (10) und (11) im Sol-Gel-Prozess

Während der Einsatz der heterometallischen Precursoren **10** und **11** im Solvothermalverfahren zu kristallinem Terbiumhydroxid in einer amorphen aluminiumhaltigen Matrix führte, erlaubt die Zersetzung der Precursoren im Sol-Gel-Verfahren, gefolgt von anschließendem Tempern an Luft, die Darstellung von Terbiumaluminaten. Pulver, die ausgehend von **10** hergestellt wurden, kristallisieren als Terbium-Aluminium-Perowskit,  $\text{TbAlO}_3$  (Abb. 3-52 a). Das Röntgenpulverdiffraktogramm (Abb. 3-52 b) der aus Verbindung **11** erhaltenen Pulver zeigt ein Phasengemisch. Eindeutig lässt sich dabei das charakteristische Pattern von Aluminiumhydroxyoxid,  $\text{AlOOH}$ , erkennen. Für die weiteren Peaks führt der Vergleich mit Terbium-Aluminium-Granat,  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (ICSD-Referenzkarte: [PDF 76-0111]), zu der besten Übereinstimmung. In diesem Fall sind die  $\text{Tb}^{3+}$ -Zentren demnach in einer kristallinen aluminiumhaltigen Matrix eingebettet. In Abhängigkeit der stöchiometrischen

Zusammensetzung der molekularen Vorstufen kann folglich die phasenselektive Materialbildung erreicht werden. Ähnliche Beobachtungen wurden von Mathur et al. für die analogen Nd-O-Al-Systeme publiziert [136, 196].



**Abb. 3-52** Pulverdiffraktogramme der bei 1000 °C kalzinierten Pulvern aus a) **10** und b) **11** hergestellt via Sol-Gel-Verfahren.

### 3.6.1.3 Abscheidung von Terbiumaluminatschichten

Verbindung **11** eignet sich aufgrund ihrer ausreichenden Flüchtigkeit und Stabilität in der Gasphase zur Abscheidung dünner Schichten mittels Chemischer Gasphasenabscheidung. Unabhängig von Substrattemperatur, Substratwahl und Precursorfluss wurden amorphe Schichten abgeschieden. Mittels EDX-Analysen der Schichten wurde sowohl Aluminium als auch Terbium nachgewiesen. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Tb-Al-O-Filme auf Silizium- und Quarz-Substraten zeigen eine sehr homogene Oberflächenmorphologie. Die Schichtstruktur setzt sich aus gleichmäßig verteilten sphärischen Strukturen zusammen, deren Durchmesser auf dem Silizium-Substrat ca. 30 nm beträgt. Wird Quarz als Substratmaterial gewählt, so weist die abgeschiedene Schicht eine noch feinere Strukturierung auf.

Im Fall der Partikelsynthese wurde die phasenselektive Materialdarstellung durch Variation der Precursorzusammensetzung beschrieben. Einen ähnlichen Effekte beobachtet man auch für die Schichtsysteme: mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchung von nachträglich im Vakuum bei 1350 °C getemperten Schichten ( $t = 6$  h) konnte gezeigt werden, dass die thermisch induzierte Kristallisation des ursprünglich in amorpher Modifikation abgeschiedenen Schichtmaterials durch die Substratwahl gesteuert wird. So erhält man bei einer Abscheidung auf Quarz-Substraten ( $\text{SiO}_2$ ) ein Phasengemisch aus Terbium-Aluminium-Perowskit,  $\text{TbAlO}_3$ , und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Auf einkristallinen Magnesium-Aluminium-Spinell-Substraten ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) führt die anschließende Temperaturbehandlung neben der Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Kristallisation der Granat-Phase  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Abb. 3-53).

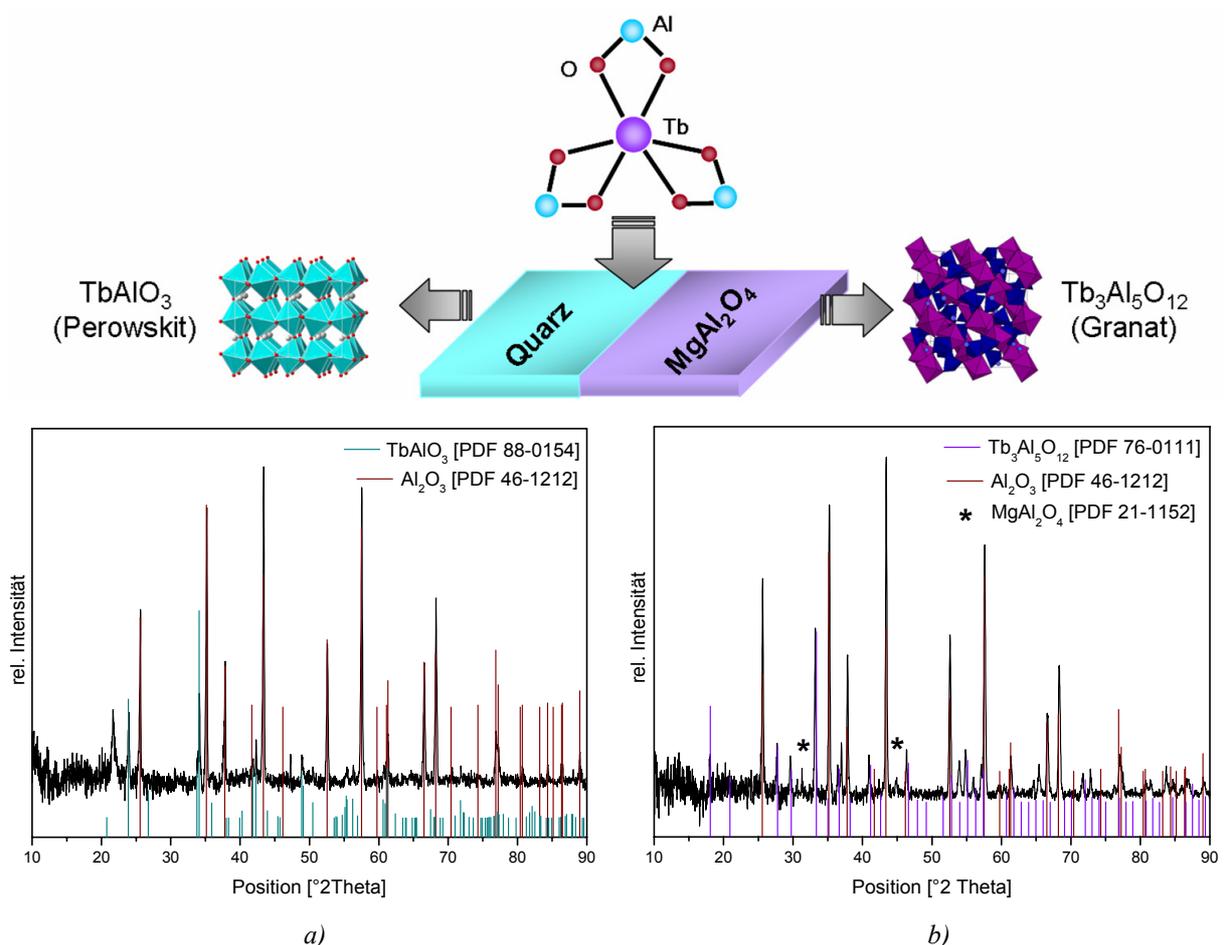


Abb. 3-53 Einfluss der Substratwahl auf die Phasenbildung: a) Perowskitphase, b) Granatphase.

Die phasenselektive Kristallisation steht mit den unterschiedlichen Gitterparametern der jeweiligen Substrat- und Schichtmaterialien in engem Zusammenhang. Tabelle 3-13 gibt einen Überblick über die Gitterparameter der entsprechenden Verbindungen.

**Tab. 3-13** Gitterparameter der Substrat- und Schichtmaterialien (PDF [88-0154], [46-1045], [76-0111], [21-1152]).

Verbindung	Kristallsystem	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
TbAlO <sub>3</sub>	orthorhombisch	5,2296 Å	5,3058 Å	7,4154 Å	90°	90°	90°
SiO <sub>2</sub>	hexagonal	4,9134 Å	4,9134 Å	5,4052 Å	90°	90°	120°
Tb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	kubisch	12,000 Å	12,000 Å	12,000 Å	90°	90°	90°
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	kubisch	8,0831 Å	8,0831 Å	8,0831 Å	90°	90°	90°

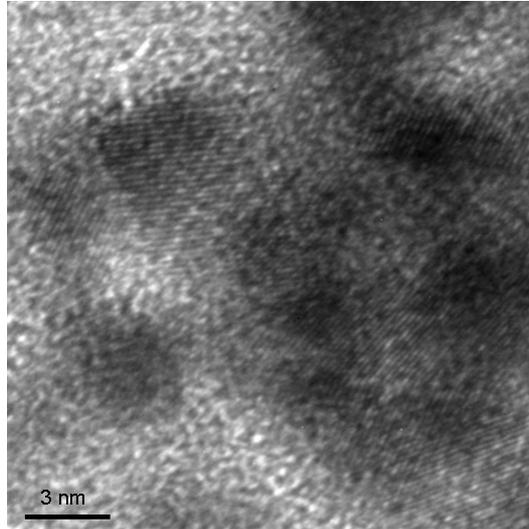
Die Abscheidung vergleichbarer amorpher LaAlO<sub>3</sub>-Schichten ausgehend von [LaAl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] via Liquid-Injection-MOCVD wird von Jones et al. berichtet, wobei jedoch keine Kristallisationsversuche unternommen wurden <sup>[129]</sup>. Auch frühere Untersuchungen von Veith et al. haben gezeigt, dass der Einsatz von [LnAl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] der Lanthanoide Neodym und Praseodym im CVD-Prozess zur Abscheidung amorpher Lanthanoidaluminate führt. Die Schichten wurden auf metallischen (Kupfer, Stahl) sowie nichtmetallischen (Silizium, Quarz) Substraten abgeschieden und durch anschließendes Tempern in kristallines LnAlO<sub>3</sub> (Ln = Nd, Pr) umgewandelt. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Befund wurde hierbei jedoch kein Einfluss des Substratmaterials auf die Phasenbildung beobachtet. Basierend auf massenspektroskopischen Untersuchungen während der Abscheidung wird der in Gl. 3.19 formulierte Zersetzungsprozess der molekularen Vorstufe im Laufe der Schichtbildung vorgeschlagen <sup>[125]</sup>.



mit  $x/y \neq 1$ ,  $x \gg y$ ,  $z$ ,  $m$ ; und  $x + y + z = 12$

Zur Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung von Precursor und Schichtmaterial muss neben der kristallinen LnAlO<sub>3</sub>-Phase zusätzlich amorphes Aluminiumoxid vorliegen. Die unerwartet hohe Kristallisationstemperatur von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1350 °C) kann auf die unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der beiden Phasen zurückgeführt werden, wie in <sup>[125]</sup> ausführlich diskutiert. Diese Beobachtungen bestärken die vorangehend geäußerte Vermutung, dass es sich bei der unregelmäßig um die Tb(OH)<sub>3</sub>-Kristalle angeordneten Morphologie in Abbildung 3-51 um amorphes Aluminiumoxid handelt.

Abbildung 3-54 zeigt den Querschnitt der TbAlO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht (Substrat: Quarz) im hochauflösenden TEM. Die Präparation der TEM-Folie erfolgte mit Hilfe der FIB-Technik [197].



*Abb. 3-54 HR-TEM-Aufnahme der getemperten Tb-Al-O-Schicht auf Quarz.*

Deutlich sind nanokristalline Bereiche, die TbAlO<sub>3</sub> zugeordnet werden könnten, in einer amorphen Matrix zu erkennen, bei der es sich wahrscheinlich um die aluminiumreiche Phase handelt. Es muss jedoch beachtet werden, dass gemäß Röntgendiffraktometrie Aluminiumoxid in der betreffenden Schicht als kristalline Phase vorliegt. Daher muss die Phasenzuordnung der einzelnen Bereiche kritisch betrachtet werden.

Die Beschreibung der **optischen Eigenschaften** der erhaltenen Tb-O-Al-Pulver und Schichten findet sich im folgenden Kapitel. Dabei soll besonders auf die Auswirkungen der chemischen Zusammensetzung, Kristallinität und Phase auf Intensität sowie Auflösung der für die Terbium-Aluminium-haltigen Materialien aufgenommenen Photolumineszenzspektren eingegangen werden.

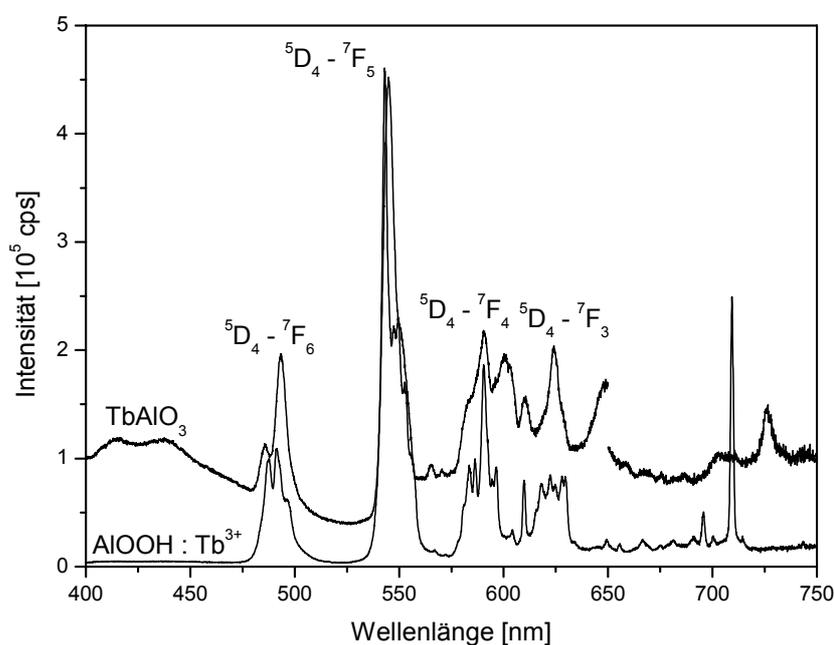
#### **Anmerkung:**

Zur Darstellung optischer Materialien mit Pr<sup>3+</sup>-Zentren in einer optisch inaktiven aluminiumhaltigen Matrix wurde des Weiteren Vorstufe **1** zusammen mit Aluminium-*tert*-Butoxid, [Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, in unterschiedlichem molarem Verhältnis im Solvothermalverfahren eingesetzt. Wider Erwarten konnte für die erhaltenen Pulver keine Lumineszenz detektiert werden. Daher sei an dieser Stelle auf Anhang 13 verwiesen, in dem die Materialsynthese sowie die optische Charakterisierung diskutiert werden.

### 3.7 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN: PHOTOLUMINESZENZ

#### 3.7.1 Photolumineszenz von Tb<sup>3+</sup>-haltigen Pulvern und Schichten

In den Abbildungen 3-55 bis 3-57 sind die Photolumineszenzspektren der erhaltenen Terbium-Aluminium-haltigen Pulver sowie der Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht bei Anregung im ultravioletten Wellenlängenbereich gezeigt. Unabhängig von Syntheseweg, Zusammensetzung und Morphologie zeigen alle Spektren die charakteristischen Emissionsbanden aufgrund von 4f → 4f Übergängen in Tb<sup>3+</sup>-Ionen [198, 199], allerdings sind die Peakintensitäten von der Verteilung der Lanthanoidionen im Wirtsgitter abhängig. Der Peak höchster Intensität liegt im grünen Spektralbereich bei einer Wellenlänge von 543 nm und kann dem <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> Übergang zugeordnet werden. Drei weitere Emissionsbanden werden im Bereich von 488, 586 und 621 nm beobachtet, die den Übergängen <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> sowie <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> entsprechen (vgl. Energiediagramm von Tb<sup>3+</sup> in Schema 3-5).



**Abb. 3-55** Emissionsspektren von TbAlO<sub>3</sub> (**10**,  $\lambda_{\text{ex}} = 354 \text{ nm}$ , RT) sowie AlOOH:Tb<sup>3+</sup> (**11**,  $\lambda_{\text{ex}} = 277 \text{ nm}$ , RT) Pulvern (Sol-Gel-Ansatz).

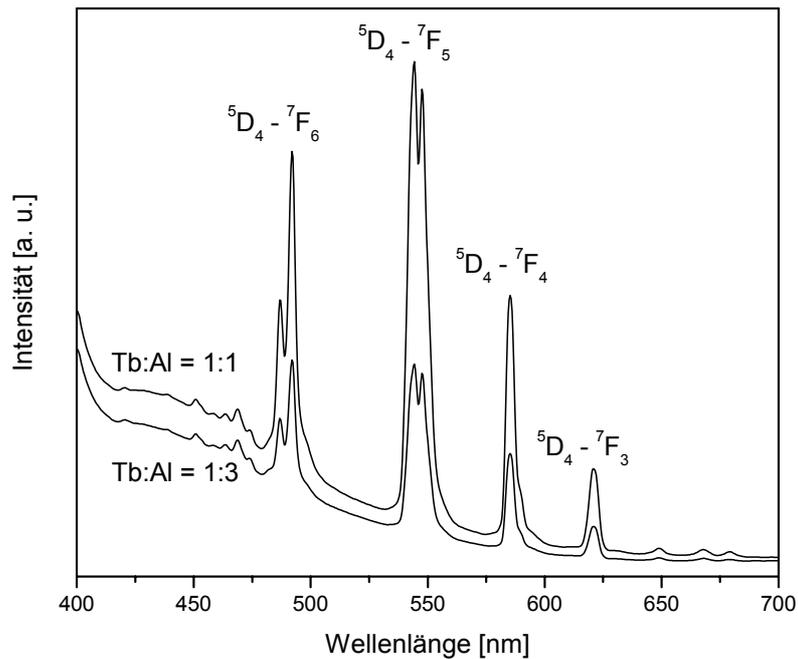


Abb. 3-56 Emissionsspektren von Pulvern aus der Solvothermalbehandlung von **10** und **11** ( $\lambda_{\text{ex}} = 378 \text{ nm}$ , RT).

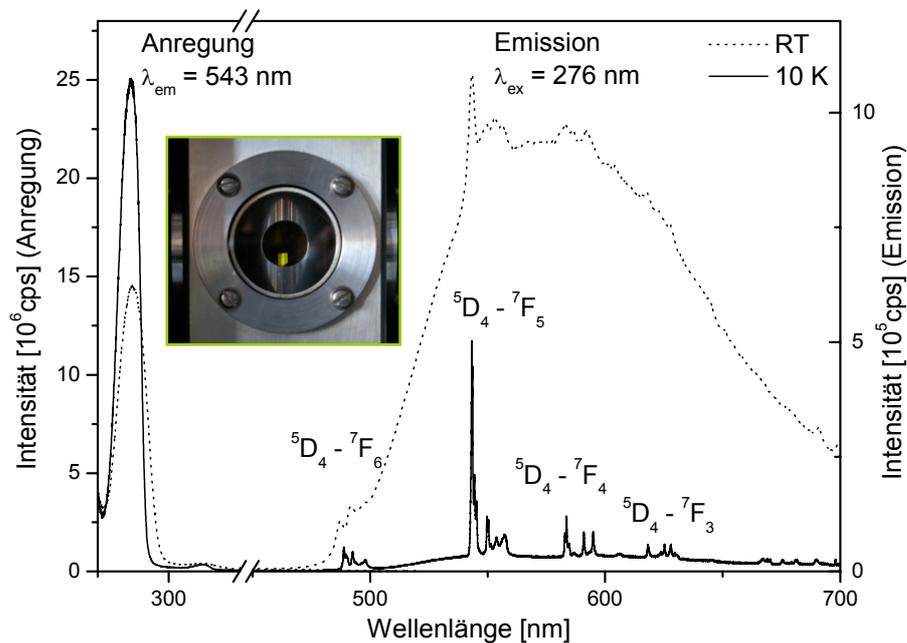
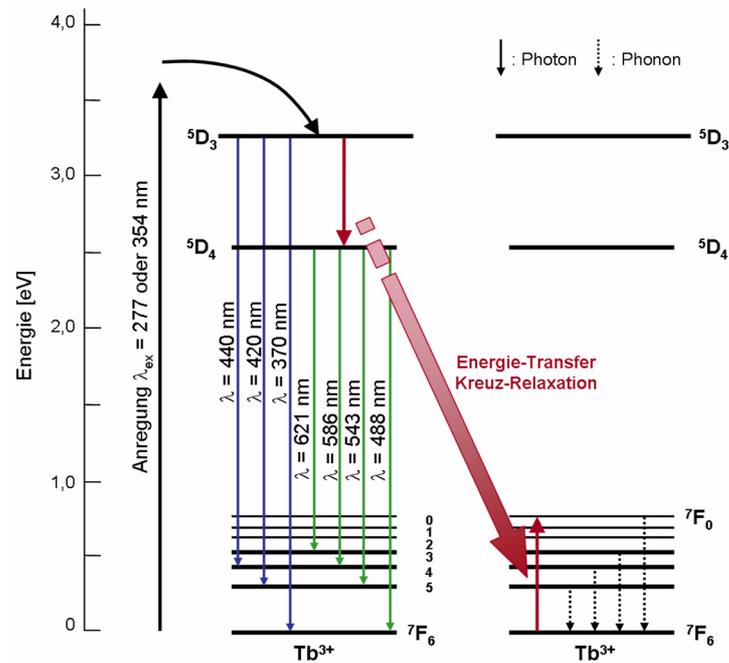


Abb. 3-57 Temperaturabhängige Photolumineszenz einer  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ( $\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm}$ ). Inset: grün lumineszierende Schicht ( $T = 10 \text{ K}$ ).

Werden  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen mit ultravioletterem Licht angeregt, so können auch elektronische Übergänge aus dem  $^5\text{D}_3$ -Niveau zurück in den Grundzustand erfolgen. Das dabei emittierte Licht liegt im blauen Spektralbereich ( $\lambda \sim 350 - 475 \text{ nm}$ ). Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wird jedoch ausschließlich Emission im Grünen beobachtet. Dies ist

charakteristisch für Materialien mit hohen Konzentrationen an  $Tb^{3+}$ , da bei genügend kurzer Distanz zwischen den  $Tb^{3+}$ -Zentren Kreuzrelaxationsprozesse ablaufen können. Dabei findet eine Absenkung des Energieniveaus der angeregten  $Tb^{3+}$ -Ionen aus dem  $^5D_3$ - in den  $^5D_4$ -Zustand statt. Die freiwerdende Energie bewirkt die Anregung von  $Tb^{3+}$ -Ionen aus dem Grundzustand ( $^7F_6$ ) in den  $^7F_0$ -Zustand, aus welchem der Rückfall schließlich strahlungslos erfolgt (Schema 3-5) [200 - 202].



Schema 3-5 Energiediagramm von  $Tb^{3+}$  (nach [85, 202]).

Im Folgenden soll auf Besonderheiten der einzelnen Spektren eingegangen werden, wobei jedoch allgemein beachtet werden muss, dass ein Vergleich der Intensitäten aufgrund unterschiedlicher Messparameter wie Spaltbreite, Anregungswellenlänge und Probenposition, nicht möglich ist, sondern nur die Form der Spektren berücksichtigt werden kann.

### Einfluss der elementaren Zusammensetzung des Precursors

Ausreichend hohe Intensitäten im Fall der Pulver, die ausgehend von Verbindung **11** im Sol-Gel-Prozess erhalten wurden, erlauben die Detektion von Photolumineszenz bei geringerer Spaltbreite als im Fall von  $TbAlO_3$  aus Vorstufe **10**, woraus das in Abbildung 3-55 gezeigte höher aufgelöste Spektrum resultiert (**10**:  $\lambda_{ex} = 354$  nm, Spalt(Anregung) = 3, Spalt(Emission) = 3, **11**:  $\lambda_{ex} = 277$  nm, Spalt(Anregung) = 2, Spalt(Emission) = 1). Wie bereits erwähnt tritt für  $Tb^{3+}$  ein Konzentrationsquenching hauptsächlich in Bezug auf die

blaue Emission auf, wohingegen hohe Konzentrationen auf die Emission im grünen Spektralbereich keinen großen Einfluss nehmen. Wahrscheinlicher ist der Einfluss der  $Tb^{3+}$ -Umgebung auf die Auflösung der Photolumineszenzspektren. In Abhängigkeit des Wirtsgitters variiert das Kristallfeld, woraus unterschiedliche Aufspaltungen der J-Niveaus resultieren. Zudem können in Gittern ohne Inversionszentrum, also mit niedrigerer Symmetrie, die Paritätsverbote aufgehoben werden, so dass höhere Intensitäten und bessere Auflösungen erreicht werden<sup>[32]</sup>. Die höhere Auflösung im Fall der Probe aus **11** lässt daher vermuten, dass die  $Tb^{3+}$ -Zentren in weniger symmetrischer Umgebung vorliegen als in der Probe aus **10**.  $TbAlO_3$  und  $AlOOH$  kristallisieren beide im orthorhombischen System,  $Tb_3Al_5O_{12}$  besitzt ein kubisches Gitter hoher Symmetrie. Allerdings könnte eine niedrigere Symmetrie im Fall von **11** dadurch zustande kommen, dass im Gegensatz zu dem phasenreinen  $TbAlO_3$  ein Phasengemisch aus  $AlOOH$  und einer terbiumhaltigen Phase (XRD:  $Tb_3Al_5O_{12}$ ) vorliegt.

### **Einfluss der Syntheseroute**

Während der Einsatz von Verbindung **11** mit einem Tb:Al-Verhältnis von 1:3 im Sol-Gel-Prozess zu Pulvern besserer Lumineszenz geführt hat, zeigen die Spektren der analogen Proben aus dem Solvothermalverfahren einen gegenteiligen Effekt (Abb. 3-56). Da die solvothermale Zersetzung von **11** in einem polymerartigen Feststoff resultiert, liegt die Vermutung nahe, dass in dem Produkt unbestimmte organische Komponenten enthalten sind, die für ein Quenchen der Lumineszenz verantwortlich sind.

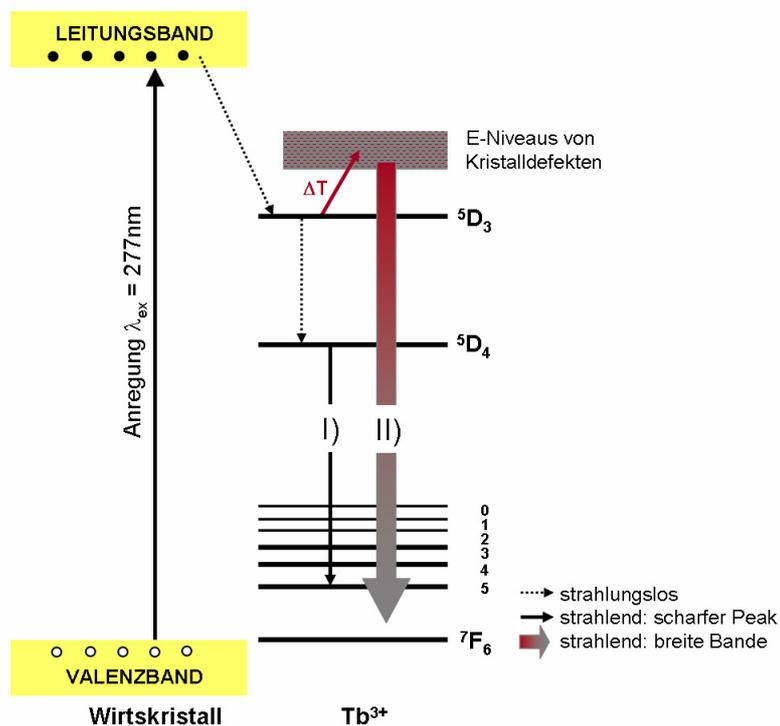
### **Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz**

Die in Abbildung 3-57 dargestellten Photolumineszenzspektren der  $Tb_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$ -Schicht zeigen eine starke Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Messtemperatur. Bei Raumtemperatur sind zwar die charakteristischen Peaks für  $Tb^{3+}$  erkennbar, allerdings sind sie von einer breiten Bande in einem Bereich von 500 bis 700 nm überlagert. Wird die Probe gekühlt, so nimmt die Intensität der Bande ab, bis bei einer Temperatur von 10 K das reine Emissionsspektrum von  $Tb^{3+}$  erhalten wird.

Das Auftreten breiter Banden ist charakteristisch für Defekte im Wirtsgitter lumineszierender oder Halbleitermaterialien. Philipose et al. untersuchten die Lumineszenz von ZnSe-Nanowires und beobachteten eine breite Bande im Bereich von 500 bis 680 nm. Diese wird einer DD-Emission („*deep defect related emission*“) zugeordnet, für die eine hohe Konzentration an Punktdefekten im Material verantwortlich ist<sup>[203]</sup>. Einen ähnlichen Effekt

beschreiben Fernández et al. aufgrund von Sauerstofffehlstellen auf der Oberfläche deformierter  $\text{TiO}_2$ -Einkristalle <sup>[204]</sup>. Jia et al. berichten die Überlagerung der Photolumineszenz von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in einer  $\text{TiO}_2$ -Matrix, die der Rekombination selbstlokalisierter Excitonen (*Self-Trapped Excitonen*, STE) in  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern zugeordnet wird (*excitonische Lumineszenz*) <sup>[205]</sup>. Unter einem *Exciton* versteht man ein Elektron-Loch-Paar, das entsteht, wenn durch Absorption eines Photons in einem Halbleiter oder Isolator ein Elektron ins Leitungsband angehoben wird, während ein positiv geladenes Loch im Valenzband zurückbleibt <sup>[206]</sup>.

Die betrachtete Probe wurde im Laufe des Herstellungsprozesses einer Temperaturbehandlung unterzogen, weshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit Gitterfehler im Schichtmaterial auftreten. Die energiereiche Anregungswellenlänge von 277 nm ermöglicht außerdem eine Anregung der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen bis ins Leitungsband. Konsequenterweise sind die folgenden Prozesse zur Rückkehr der angeregten Spezies in den Grundzustand möglich (Schema 3-6):



**Schema 3-6** Mögliche Elektronenübergänge in Abhängigkeit der Temperatur unter Berücksichtigung von Kristalldefekten.

- I) Aus dem Leitungsband erfolgt ein strahlungsloser Rückfall in den angeregten  $^5D_4$ -Zustand, von welchem anschließend ein strahlender Übergang in den Grundzustand  $^7F_J$  ( $J = 0 - 6$ ) stattfindet. Dies entspricht dem oben beschriebenen  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  Übergang, der in den für  $Tb^{3+}$  charakteristischen scharfen Peaks im grünen Spektralbereich resultiert.
- II) Bei ausreichend hoher thermischer Energie (im Fall der hier beschriebenen Schicht genügt Raumtemperatur) ist der Übergang aus dem Leitungsband in die Defektniveaus möglich. Der Rückfall in den Grundzustand erfolgt strahlend und wird als breite Bande detektiert. Durch Kühlen der Probe ist ein Übergang aus dem angeregten  $^5D_4$ -Zustand auf das Energieniveau der Gitterdefekte energetisch nicht mehr möglich, so dass die Population im Defektniveau und damit die Intensität der Bande abnimmt.

## 4 LANTHANOIDHALTIGE NANOSTRUKTUREN FÜR DIE ANWENDUNG IN DER NANOMEDIZIN

### 4.1 EINLEITUNG UND STAND DER FORSCHUNG

Der Begriff der „Nanomedizin“ wurde in den 1990er Jahre geprägt und umschreibt im Allgemeinen den Einsatz nanoskaliger oder nanostrukturierter Materialien in der Medizin, wobei die intrinsischen Eigenschaften der Nanomaterialien, beispielsweise ihre Fähigkeit biologische Barrieren (Blut-Hirn-Schranke) zu durchdringen, gezielt ausgenutzt werden. Seit den ersten Veröffentlichungen auf diesem Gebiet ist die Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen und Patenten stetig gestiegen<sup>[207]</sup>, und der heutige Stand der Forschung lässt einen stärker werdenden Einfluss der Nanotechnologie auf weite Bereiche der Medizin in den kommenden Jahren erwarten<sup>[208]</sup>. Den weitaus größten Anteil (gemessen an Publikationen und Patenten) nimmt der gezielte Transport von Wirkstoffen im Körper ein. Neue Verfahren für die biomedizinische Diagnostik sowie die Entwicklung neuer bildgebender Methoden bilden zusammen den zweitgrößten Sektor<sup>[207]</sup>. In diesem Kontext sind vor allem Materialien mit herausragenden magnetischen oder optischen Eigenschaften in Hinblick auf Anwendungen als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (engl. *Magnetic Resonance Imaging*, MRI) sowie als Biosensoren und -marker von wachsendem Interesse. Die Kombination von MRI und optischen Methoden durch den Einsatz maßgeschneiderter Materialien, die gleichzeitig magnetische und optische Funktionalitäten aufweisen, gilt als besonders viel versprechend und eröffnet neue Möglichkeiten, molekulare und zelluläre Prozesse, Gewebeeigenschaften wie Dichte und Permeabilität von Blutgefäßen oder Veränderungen von Gewebe zu diagnostizieren. Einen guten Überblick über mögliche Anwendungen von Nanopartikeln in der Diagnostik geben Tan et al. und Mulder et al. in<sup>[209]</sup> sowie<sup>[210]</sup>. An erster Stelle nennen beide Übersichtsartikel Quantum-Dots (nanokristalline Halbleitermaterialien, z. B. CdSe) als Lumineszenzmarker sowie funktionalisierte Eisenoxid-Nanopartikel für die Anwendung als Kontrastmittel in der MRI. Quantum-Dots zeigen gegenüber organischen Fluoreszenzmarkern den Vorteil einer sehr guten Photostabilität<sup>[15, 16]</sup>. Von Nachteil ist jedoch ihre Toxizität, die Notwendigkeit aufwendiger Verfahren zur Steigerung ihrer Löslichkeit in Wasser<sup>[211]</sup> und ein charakteristisches Hin- und Herschalten zwischen Hell- und Dunkelzuständen, auch Blinken genannt<sup>[212, 213]</sup>. Anorganische lanthanoidhaltige Nanopartikel bilden in diesem Zusammenhang eine viel versprechende Alternative zu herkömmlichen organischen Leuchtstoffen und Quantum-Dots.

Auf dem Weg hin zu multifunktionellen Materialien für die Anwendung in der Biomedizin muss eine Reihe von Entwicklungsschritten durchlaufen werden <sup>[214]</sup>:

- Die Entwicklung neuer Synthesewege zur Darstellung von Nanomaterialien, insbesondere in Hinblick auf die Vermeidung von Inhomogenitäten, die Reinigung von nicht umgesetzten Edukten, Nebenprodukten oder Katalysatoren sowie hohe Ausbeuten und Qualitätskontrolle.
- Die Entwicklung komplexer Strukturen bis hin zu „Nano-Maschinen“.
- Die Untersuchung der Biokompatibilität und Toxizität sowie der Stabilität der Nanostrukturen in physiologischen Medien.
- Die Aufklärung der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Zellen und Nanostrukturen, insbesondere wenn diese aufgrund ihrer Dimension die Zellmembran durchdringen können.

Neben der Suche nach neuen Materialien mit geeigneten optischen und magnetischen Eigenschaften stehen demnach mögliche Auswirkungen der Nanostrukturen auf den menschlichen Körper im Vordergrund. Zahlreiche Studien haben sich in jüngster Zeit mit der Toxikologie von Nanostrukturen beschäftigt <sup>[215, 216]</sup>. Allgemein lässt sich daraus erkennen, dass

- Nanopartikel prinzipiell über Lunge, Haut und Verdauungstrakt aufgenommen werden können und mit Zellen in Wechselwirkung treten. Die Aufnahme über Lunge und Darm wurde mehrfach nachgewiesen, eine Aufnahme über die Haut gilt als weniger gesichert.
- Nanopartikel von der Aufnahmestelle in weitere Körperbereiche gelangen können.
- ultrafeine Partikel mit einer Größe von weniger als 0,1  $\mu\text{m}$  auch Zellmembranen durchwandern, so dass sie direkt mit intrazellulären Proteinen, Organellen und der DNA in Wechselwirkung treten können, woraus sich eine erhöhte Toxizität ergeben könnte <sup>[217]</sup>.
- die Bioaktivität und Biokinetik, und damit verbunden die potentielle toxische Wirkung, von zahlenreichen Parametern abhängt, zu denen Größe, Form, Kristallinität, Oberflächeneigenschaften (Fläche, Porosität, Ladung, Oberflächenmodifikationen, mechanische und chemische Stabilität von Beschichtungen), Neigung zur Bildung von Agglomeraten, Verweildauer im Körper und nicht zuletzt die Dosis gehören.

- ein großer Bedarf an umfassenden Studien über Beeinflussung von Mensch und Umwelt durch Nanomaterialien besteht (Forderung nach Risikoanalyse und Risikomanagement) <sup>[218, 219]</sup>.

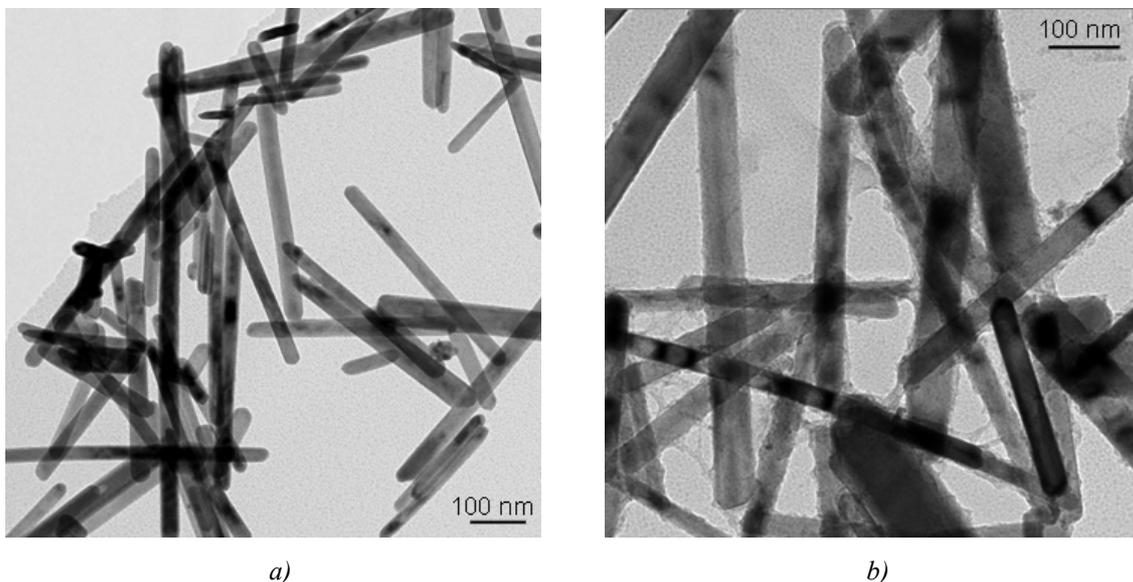
Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage, inwiefern die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten lanthanoidhaltigen Nanostrukturen für den Einsatz in biomedizinischen Anwendungen geeignet sein könnten.

In Kapitel 3.5 wurde gezeigt, dass Gadoliniumhydroxid-Nanostäbchen über die Oleat-Route leicht zugänglich sind und auch im Gramm-Maßstab erhalten werden können.  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen wurden daher aus der Gruppe der erhaltenen Materialien für erste Untersuchungen bezüglich zelltoxischer Wirkung, Kombinationsmöglichkeiten mit weiteren Materialien (Beschichtung, Core-Shell-Strukturen) und potentieller Anbindung funktioneller Gruppen ausgewählt. Die durchgeführten Versuche und erhaltenen Resultate werden im folgenden Abschnitt beschrieben und diskutiert.

## 4.2 ZYTOTOXIZITÄT VON $Gd(OH)_3$ -NANOSTRUKTUREN

### 4.2.1 Versuchsdurchführung

Die Zelltests zur Untersuchung der zytotoxischen Wirkung von Gadoliniumhydroxid-Nanostäbchen wurden am Fraunhofer Institut für Biomedizinische Technik, St. Ingbert, in der Arbeitsgruppe von Dr. Hagen Thielecke durchgeführt. Die zu untersuchenden Nanostäbchen wurden ausgehend von  $Gd(oleat)_3$  im Solvothermalverfahren wie in Kapitel 3.5 beschrieben dargestellt. Davon wurden Suspensionen mit unterschiedlicher  $Gd(OH)_3$ -Konzentration, nämlich  $c_1 = 50 \mu\text{g/ml}$  und  $c_2 = 250 \mu\text{g/ml}$ , in serumfreiem sowie serumhaltigem <sup>i)</sup> Zellkulturmedium hergestellt. Um sicher zu gehen, dass die Nanostäbchen keine durch die Kulturmedien bedingten strukturellen Veränderungen erfahren, wurde vor der Prüfung der Zytotoxizität zunächst die Stabilität der Strukturen in den Kulturmedien untersucht. Dazu wurde pro Konzentration und Medium jeweils eine Probe ca. 24 h nach Herstellung der Suspension transmissionselektronenmikroskopisch analysiert. Es konnten dabei keine strukturellen Veränderungen festgestellt werden (Abb. 4-1).



**Abb. 4-1** TEM-Aufnahme von  $Gd(OH)_3$ -Nanostäbchen vor (a) und nach (b) der Zugabe von Kulturmedium.

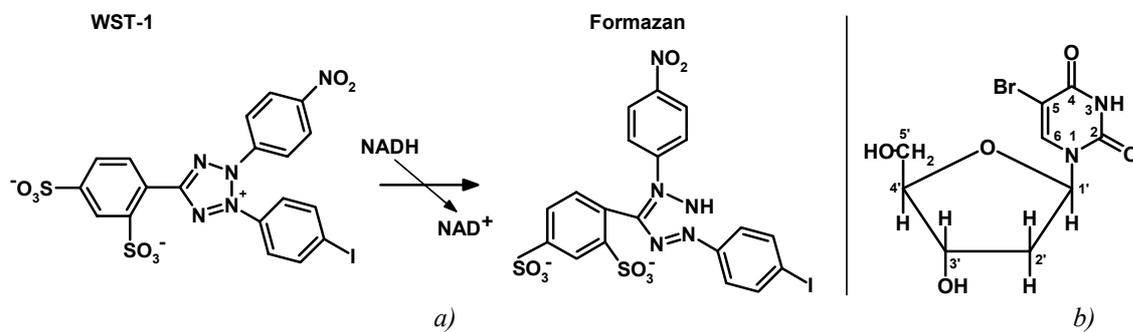
Für die Zytotoxizitätstests wurden zwei Zelltypen eingesetzt: Zellen der Linie A549, wobei es sich um humane Lungenkrebszellen handelt, sowie Caco2-Zellen, die in differenziertem

<sup>i)</sup> Bei dem Serum handelt es sich um fötales Kälberserum (FCS – Fetal Calf Serum), das eine Vielzahl an Proteinen und Wachstumsfaktoren enthält. Sie sind für die Kultivierung von Zellen und zur Aufrechterhaltung des Zellstoffwechsels notwendig.

Zustand die morphologischen und biochemischen Eigenschaften von humanen Dünndarmzellen besitzen. Die Inkubationszeit betrug jeweils 4 und 24 h, um eventuelle auftretende zeitliche Effekte zu überprüfen. Mit dem Ziel eine möglichst quantitative Aussage über die Biokompatibilität der zu untersuchenden Strukturen zu erhalten, wurden drei verschiedene Tests (*engl.: Assays*) angewandt, deren grundlegende Wirkungsweise im Folgenden kurz beschrieben ist.

#### WST-1 Assay (water soluble tetrazolium)

In diesem Assay wird die Zellproliferation (Zellvermehrung) und die Viabilität (Gesamtaktivität) einer Zellpopulation untersucht, um Aussagen über die zytotoxische Wirkung inkubierter Substanzen, hier der  $Gd(OH)_3$ -Nanostrukturen, zu treffen. Das Prinzip dieses Tests beruht auf der Abhängigkeit der Umsetzung von WST-1 zu Formazan durch NADH (reduzierte Form von NAD, Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid), das von gesunden Zellen während der Glykolyse gebildet wird (Schema 4-1 a) <sup>[220]</sup>. Die Menge an gebildetem Formazan wird mit Hilfe eines Scanning Multi-Well Spectrophotometers (ELISA Reader <sup>[221]</sup>) quantifiziert und ist direkt proportional zu der Anzahl metabolisch aktiver Zellen.



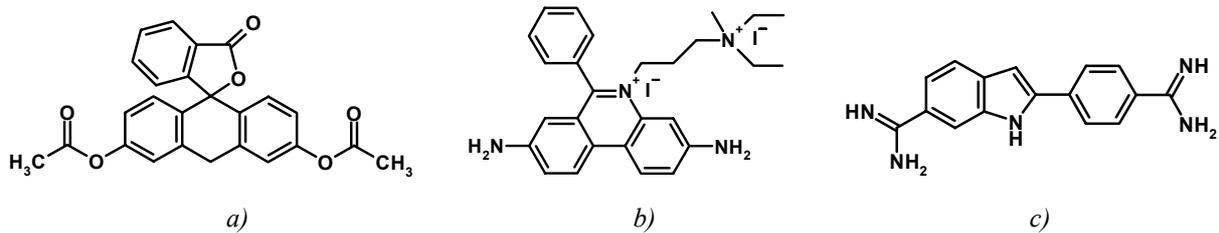
**Schema 4-1** a) Formazan-Bildung im Laufe des WST-1-Assays. b) Strukturformel von 5-Bromo-2'-deoxyuridine (BrdU).

#### BrdU Assay (5-Bromo-2'-deoxyuridine)

Colorimetrisch wird in diesem Assay die DNA-Synthese analysiert, um eine Aussage über mögliche inhibitorische Effekte der  $Gd(OH)_3$ -Nanostrukturen auf die Zellproliferation zu treffen. BrdU (Schema 4-1 b) wird als chemisches Analogon zu natürlichen Bestandteilen der DNA von vitalen Zellen bei der Zellvermehrung in die DNA eingebaut und kann mittels Antikörper im ELISA Reader nachgewiesen werden. Dabei wird die DNA-Synthese der Zellen als direkter Ausdruck der proliferativen Aktivität erfasst. <sup>[222]</sup>

### Lebend-Tot-Färbung

Um eine selektive Färbung von vitalen und toten Zellen zu erreichen, wurden verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt. Fluoresceindiacetat (FD, Abb. 4-2 a) kann die Zellmembran vitaler Zellen durchdringen (grüne Färbung), wohingegen Propidiumiodid (PI, Abb. 4-2 b) nur die Zellmembran toter Zellen durchdringen kann (rote Färbung), so dass eine Lebend-Tot-Diskriminierung möglich ist <sup>[223, 224]</sup>. 4',6-Diamidino-2-phenylindol (DAPI, Abb. 4-2 c) ist ein Fluoreszenzfarbstoff, der ebenfalls die DNA markiert, aber sowohl in lebende als auch in tote Zellen eindringen kann (blaue Färbung) <sup>[225]</sup>.

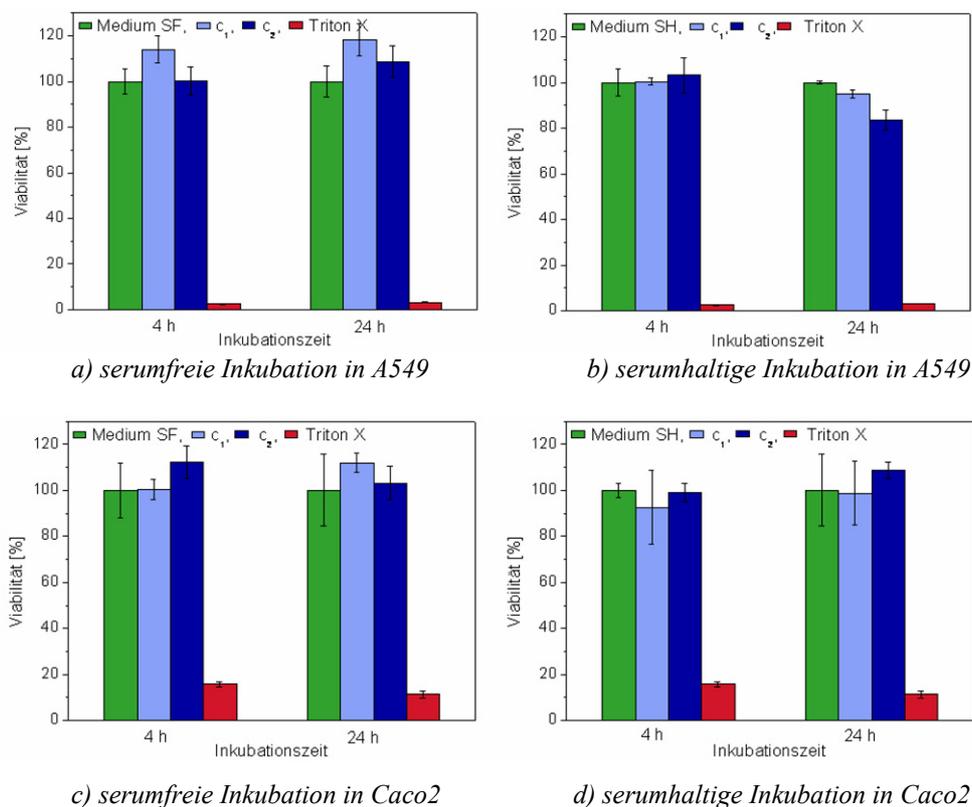


**Abb. 4-2** Strukturen der eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe: a) Fluoresceindiacetat (FD), b) Propidiumiodid (PI) und c) 4',6-Diamidino-2-phenylindol (DAPI).

### 4.2.2 Ergebnisse und Diskussion der Zytotoxizitätstests

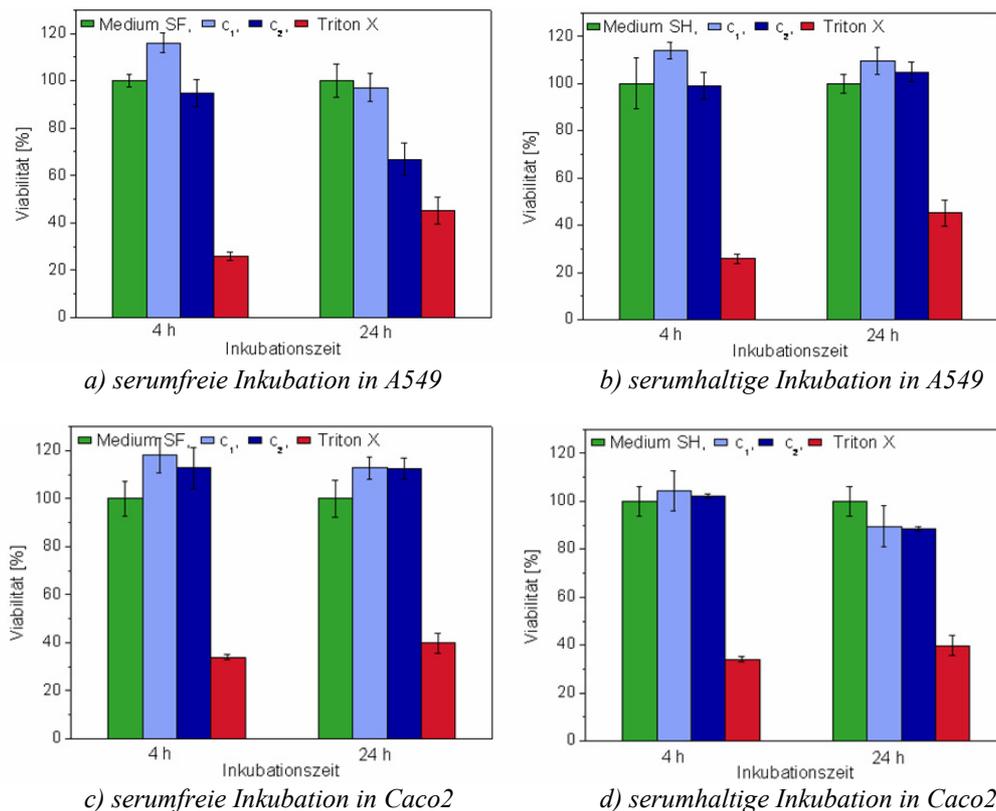
Allgemein können die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen dahingehend zusammengefasst werden, dass unter den genannten Rahmenbedingungen keine zytotoxischen Effekte detektiert wurden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Assays gezeigt und auf Details eingegangen.

In den Abbildungen 4-3 und 4-4 sind die quantitativen Auswertungen des WST-1- und des BrdU-Assays zusammengefasst. Die Diagramme zeigen die Viabilität, das heißt die Aktivität, der Zellpopulation (blau dargestellt) in Abhängigkeit von Inkubationszeit und  $Gd(OH)_3$ -Konzentration für beide Zelltypen in serumfreiem sowie serumhaltigem Kulturmedium. Die Viabilität der Zellen bei Kontakt mit der Probe bezieht sich auf die Viabilität einer Zellpopulation in Kulturmedium ohne  $Gd(OH)_3$ , die zu Referenzzwecken auf 100 % festgesetzt wurde (grün dargestellt). Als Positivkontrolle erfolgte eine Inkubation in dem toxischen Triton X (rot dargestellt).



**Abb. 4-3** Quantitative Auswertung des WST-1-Assays. Als Negativkontrolle wurde reines Kulturmedium eingesetzt (grün dargestellt), als Positivkontrolle Triton X (rot dargestellt).

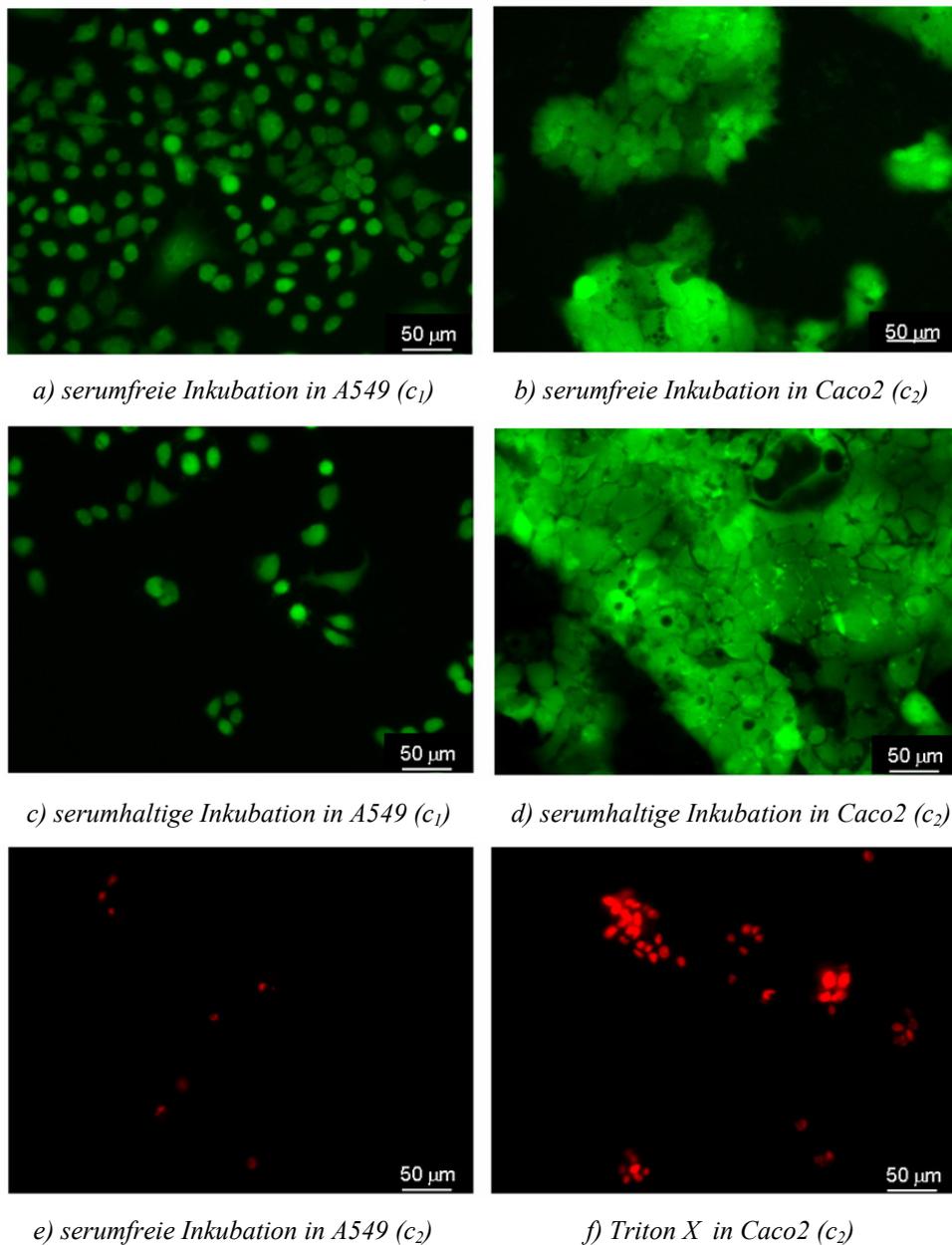
Die Auswertung des WST-1-Assays weist auf keinen Einfluss der Inkubationszeit auf die Viabilität der Zellen hin. Vielmehr zeigen beide Zellkulturen unabhängig von der  $Gd(OH)_3$ -Konzentration sowohl in serumfreiem als auch in serumhaltigem Kulturmedium sehr gute Viabilitäten, die mit denen der Zellen ohne  $Gd(OH)_3$ -Kontakt vergleichbar sind. Die geringste Viabilität wird mit einem Wert von 83 % im Fall der serumhaltigen Inkubation in A549 für die höhere Probenkonzentration bestimmt (Abb. 4-3 b), aber auch daraus lässt sich kein zytotoxischer Effekt ableiten.



**Abb.4-4** *Quantitative Auswertung des BrdU-Assays. Als Negativkontrolle wurde reines Kulturmedium eingesetzt (grün dargestellt), als Positivkontrolle Triton X (rot dargestellt).*

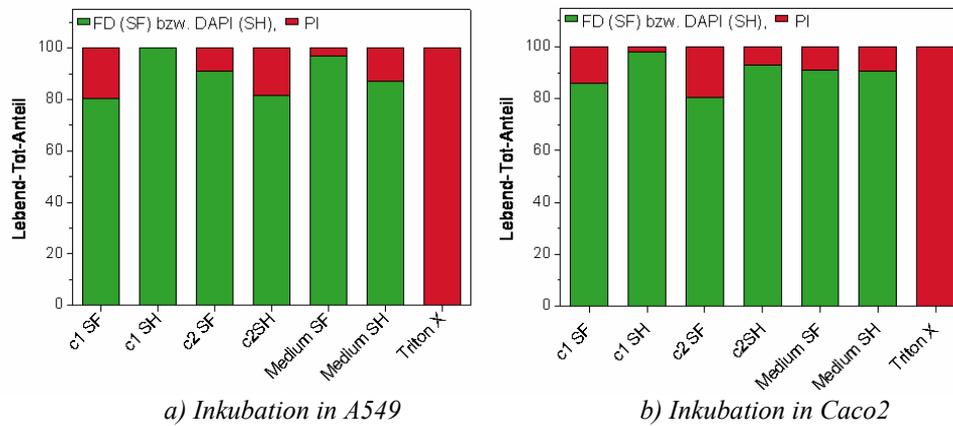
Vergleichbar gute Werte von 89 %iger oder höherer Viabilität werden mittels BrdU-Assay erzielt (Abb. 4-4). Einzig im Fall der serumfreien Inkubation in A549 beobachtet man einen Abfall der Viabilität auf 67 % bei höherer  $Gd(OH)_3$ -Konzentration (Abb. 4-4 a). Dieser inhibitorische Effekt der Nanostrukturen auf die DNA-Synthese wird allerdings durch die beiden anderen Zelltests nicht bestätigt. Abbildung 4-5 zeigt eine Auswahl an fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen von Zellen, deren Zellkerne mit den Fluoreszenzfarbstoffen FD und PI im Rahmen der Lebend-Tot-Diskriminierung gefärbt wurde. Bei den grün gefärbten Zellkernen handelt es sich dabei um vitale Zellen, die Rotfärbung ist charakteristisch für tote Zellen. Unabhängig von Zelltyp und Kulturmedium ist

eine große vitale Zellpopulation zu erkennen. Deutlich sieht man auch die unterschiedlichen Morphologien der beiden Zelltypen. Während die Zellen der Linie A549 in einem lockeren Verband vorliegen (a, c), treten die Caco2-Zellen in der für sie typischen flächendeckenden Morphologie auf (b, d). Die zytotoxische Wirkung im Fall der serumfreien Inkubation in A549, auf die das BrdU-Assay schließen ließ, kann hier ausgeschlossen werden, da nur sehr wenige tote Zellen (rot markiert) beobachtet werden (e). Zum Vergleich sind tote Zellen nach einer Inkubation ohne  $Gd(OH)_3$  mit Triton X gezeigt (f).



**Abb. 4-5** Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von A549 und Caco2 Zellen nach 24-stündiger Inkubation mit  $Gd(OH)_3$ -Nanostäbchen. (Grün: mittels FD gefärbter Zellkern, Rot: mittels PI gefärbter Zellkern).

Die qualitative Auswertung der fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen durch Auszählen der vitalen sowie der toten Zellen liefert die in Abbildung 4-6 dargestellten Diagramme, welche das Resultat der beiden vorangegangenen Tests bezüglich Zellaktivität und DNA-Synthese bestätigen.



**Abb. 4-6** Quantitative Auswertung der Lebend(grün)-Tot(rot)-Diskriminierung. Als Negativkontrolle wurde reines Kulturmedium eingesetzt (Medium SF, Medium SH), als Positivkontrolle Triton X.

Folglich konnte bei keinem der durchgeführten Zytotoxizitätstests eine inhibitorische Wirkung der eingesetzten Gadoliniumhydroxid-Nanostäbchen festgestellt werden. Auch in Bezug auf die Konzentration der Probenlösung, den Zelltyp und die Inkubationszeit lassen sich keine eindeutigen Tendenzen bezüglich inhibitorischer Effekte erkennen. Wie bereits erwähnt, ist es ultrafeinen (< 100 nm) Nanopartikeln möglich, die Membran von Zellen zu durchdringen und direkt mit intrazellulären Bestandteilen in Wechselwirkung zu treten. Für die zuvor beschriebenen Nanostäbchen kann man dies jedoch aufgrund ihrer Dimension, insbesondere wegen ihrer Länge im Bereich mehrerer 100 nm, vermutlich ausschließen. Es ist daher naheliegend zu fragen, inwiefern der Einsatz von  $Gd(OH)_3$ -Nanopartikeln von ca. 10 nm Durchmesser<sup>ii)</sup> zytotoxische Effekte hervorruft. Zum Zeitpunkt des Abschlusses dieser Arbeit wurden bereits erste Versuche hierzu durchgeführt, eine vollständige zelltoxische Analyse steht jedoch noch aus. Obwohl aufgrund der reduzierten Größe der Partikel eine deutlichere Wechselwirkung mit den Zellen und das Auftreten von Nanotoxizität zu erwarten wäre, zeigte die vorläufige Auswertung des WST-1-Assays keine inhibitorischen Effekte. Weitere Versuche müssen jedoch noch durchgeführt werden, um diese erste Beobachtung zu überprüfen.

<sup>ii)</sup> Synthese basierend auf der Solvothermalbehandlung von  $[Gd_3(O^tBu)_9(HO^tBu)_2]$  gemäß <sup>[110]</sup>.

### 4.3 VERSUCH ZUR FUNKTIONALISIERUNG VON Gd(OH)<sub>3</sub>-NANOSTÄBCHEN

Die Funktionsweise biologischer Barrieren, wie die Blut-Hirn-Schranke und Schleimhäute des Magen-Darmtraktes oder der Lunge, spielt eine bedeutende Rolle für das Verständnis von Evolutionsprozessen, biologischen Systemen sowie der Prävention, Diagnose und Behandlung von Krankheiten. Die Entwicklung neuer Methoden, die eine verbesserte und selektive Durchlässigkeit dieser Barrieren ermöglichen, gilt als Schlüssel zum erfolgreichen Einsatz neuer Medikamente oder Nanomaterialien mit hoher Bioverfügbarkeit <sup>[226]</sup>. Unter anderem gelten Aminosäuren als viel versprechende Transporter <sup>[227, 228]</sup>. Xu et al. fassen in <sup>[229]</sup> aktuelle Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der anorganischen Nanopartikel für den Einsatz als Trägermaterialien, Funktionalisierungsmöglichkeiten und Biokompatibilität zusammen. Organische Moleküle, die zur Funktionalisierung anorganischer Nanostrukturen geeignet sind, vereinen in der Regel zwei Funktionen: zum einen die Anbindung an die Nanostruktur über eine Ankergruppe (z. B. Methoxysilan, Thiole), zum anderen eine funktionelle Gruppe (z. B. Amine, Imine), über welche die Bindung mit Biomolekülen erfolgen kann. Zudem kommt es in physiologischen Medien zur Protonierung der funktionellen Gruppe und damit zu einer positiven Ladung der Nanostrukturen, wodurch eine Bindung an die DNA ermöglicht wird. Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über bereits bekannte Systeme <sup>[nach 229]</sup>.

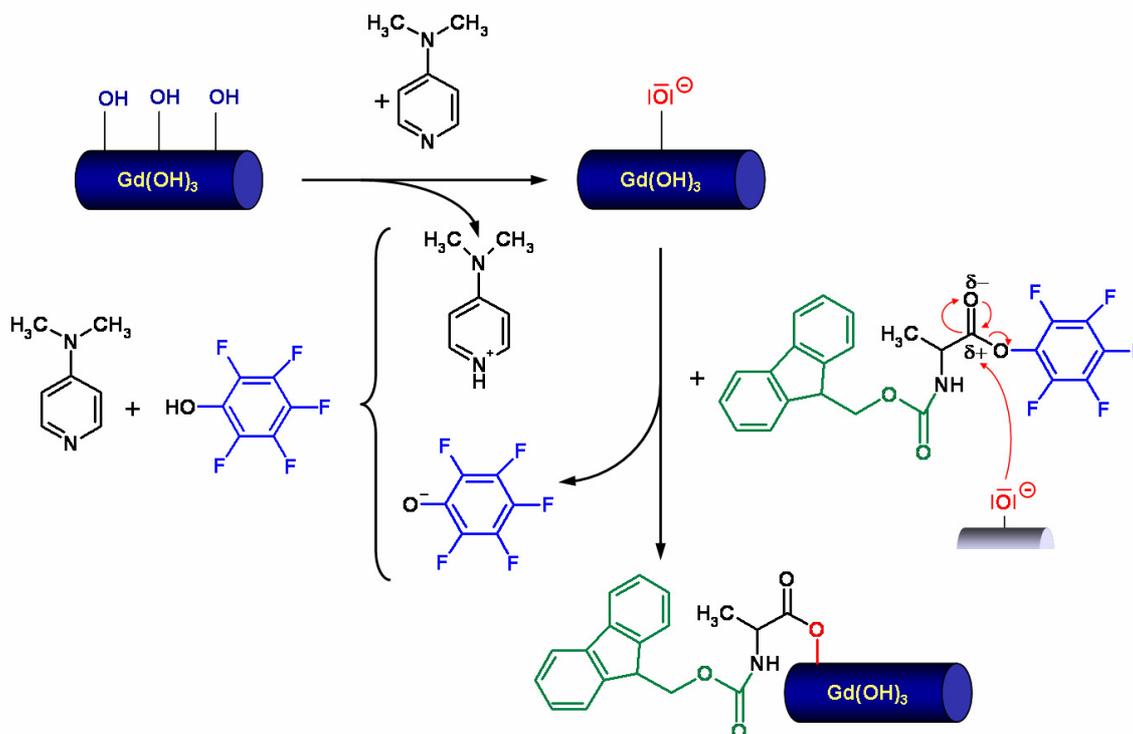
*Tab. 4-1 Bekannte funktionalisierte, anorganische Nanostrukturen.*

Material	funktionelle Gruppe der Nanostruktur	Ankergruppe der organischen Komponente
Au-Partikel / -Stäbchen	Au	HS-R
Carbon-Nanotubes	C-COOH	NH <sub>2</sub> -R
Fullerene	C-COOH	NH <sub>2</sub> -R
Layered Double Hydroxides	M-OH	ˆOOC-R
SiO <sub>2</sub>	Si-OH	RO-Si-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe-OH	RO-Si-

Yuan et al. konnten zeigen, dass Lanthanoidhydroxid-Nanowires aufgrund ihres hydrophilen Charakters leicht durch Anbindung funktioneller Gruppen an der Oberfläche modifiziert werden können. Demnach eignen sich die Hydroxygruppen zur Ankoppelung von Amino-methoxysilanen über das terminale Siliziumatom, wobei das endständige Stickstoffatom für

eine weitere Funktionalisierung, beispielsweise zur Darstellung von  $\text{La}(\text{OH})_3$ -Polystyrol-Hybridmaterialien, zur Verfügung steht <sup>[230]</sup>.

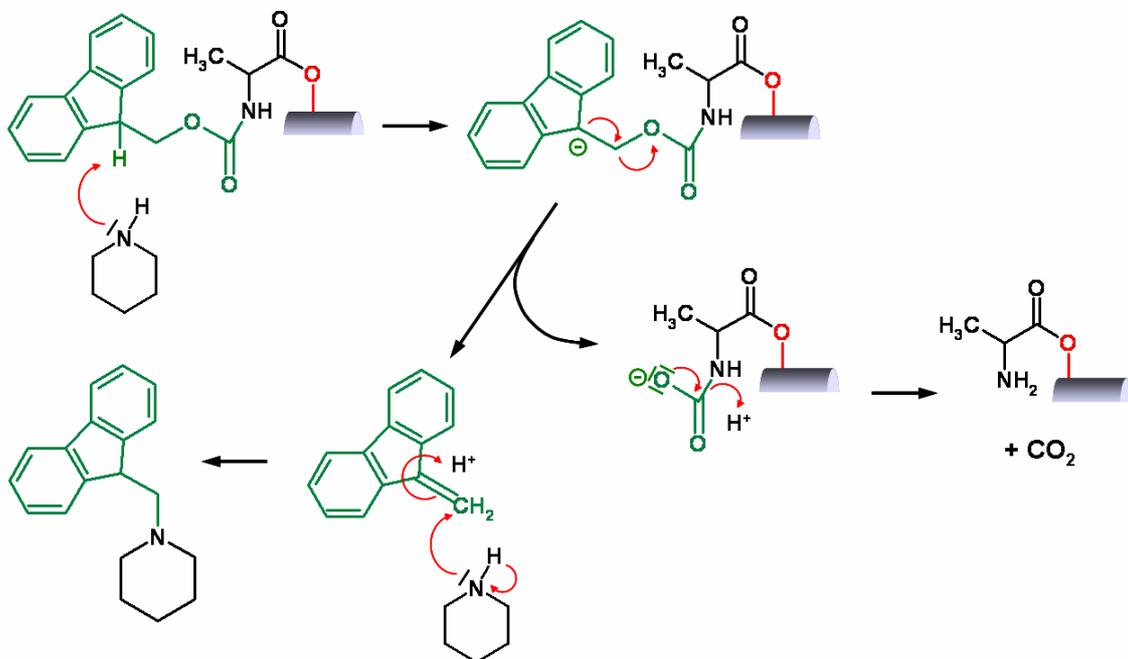
In Hinblick auf eine potentielle Anwendung der erhaltenen Lanthanoidhydroxid-Nanostrukturen in der Biomedizin soll nun überprüft werden, ob die Anbindung von Aminosäuren über die Hydroxygruppen der Hydroxid-Nanostrukturen möglich ist. In einem ersten Schritt wurden daher Funktionalisierungsversuche in Zusammenarbeit mit Dipl.-Chem. P. Wich aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. Schmuck am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Zur Anbindung funktioneller Amingruppen wurde Fmoc-L-Alanin-Pentafluorophenyl-Ester (Fmoc-Ala-OPfp) gewählt. Bei der Verbindung handelt es sich um die Aminosäure L-Alanin mit N-terminal gebundener Fmoc-Schutzgruppe (9H-fluoren-9-ylmethoxycarbonyl) <sup>[231]</sup> und über die Carboxylgruppe gebundenem Pentafluorophenylring <sup>[232]</sup>. Die Schutzgruppe dient dabei der Vermeidung unerwünschter Peptidbildung. Pentafluorophenyl gilt aufgrund des elektronegativen Fluors als sehr gute Abgangsgruppe, so dass eine direkte Aktivierung der Esterfunktion stattfindet und der nukleophile Angriff durch die O<sup>-</sup>-Ionen auf der Oberfläche der Nanostäbchen an das Carbonyl-Kohlenstoffatom erleichtert wird (Schema 4-2). Zur Deprotonierung der OH-Gruppen des Gadoliniumhydroxids wurden die Basen N-Methylmorpholin (NMM) und, in katalytischer Menge, 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) eingesetzt.



Schema 4-2 Mechanismus der Anbindung von Fmoc-Ala-OPfp an  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ .

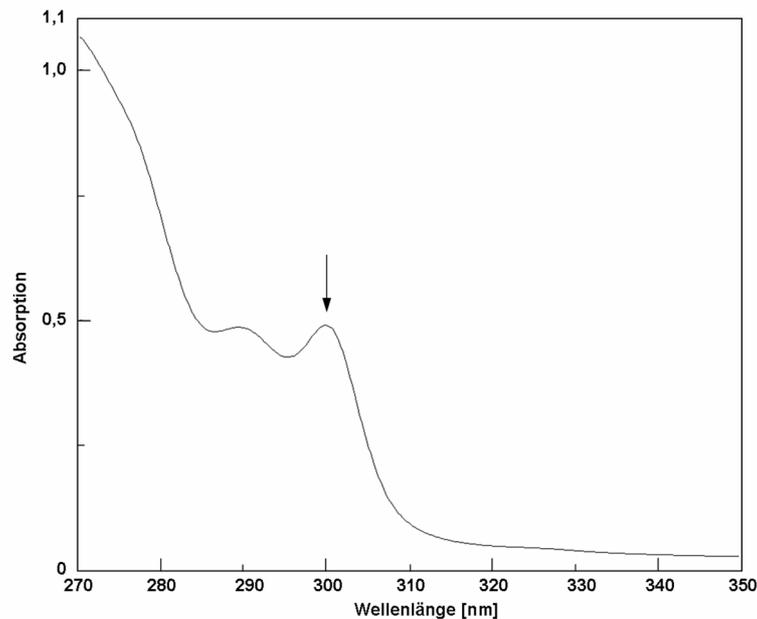
Die Reaktion von Gadoliniumhydroxid mit Fmoc-Ala-OPfp (in leichtem Überschuss) erfolgte in einem Gemisch aus Dichlormethan und Dimethylformamid bei Raumtemperatur. Nach mehrtägigem Rühren wurden die Nanostäbchen durch Zentrifugieren getrennt und zur Reinigung von nicht umgesetztem Fmoc-Ala-OPfp mehrfach mit Dimethylformamid gewaschen. Mittels Untersuchung der Pulver im TEM nach Trocknung an Luft konnte eine strukturelle Beeinflussung der Stäbchen durch den Funktionalisierungsprozess ausgeschlossen werden.

Der Nachweis der Anbindung wurde auf indirektem Weg erbracht. Fmoc kann durch Piperidin (20 % in DMF) abgespalten werden und das entstehende Addukt analysiert werden (Schema 4-3) <sup>[233]</sup>.



*Schema 4-3 Abspaltung der Schutzgruppe durch Bildung eines Fmoc-Piperidin-Adduktes.*

Sollte eine Funktionalisierung tatsächlich stattgefunden haben, so ist die Bildung des Fmoc-Piperidin-Adduktes zu erwarten, wenn die behandelten  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Pulver in einem Piperidin-DMF-Gemisch gerührt werden. Ein Nachweis von Fmoc in der Lösung, die nach Abzentrifugieren der  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Pulver erhalten wird, kann UV-spektroskopisch erfolgen. Tatsächlich zeigt das in Abbildung 4-7 dargestellte UV-Spektrum bei 300 nm eine für das Fmoc-Piperidin-Addukt charakteristische Bande. Über die Intensität der Bande und einen Vergleich mit einem Standard kann die Molmenge an Fmoc in der Lösung bestimmt werden. Daraus lässt sich eine Umsetzung zu 1,2 % berechnen, wenn von einer 100 %igen Anbindung des eingesetzten Fmoc-Ala-OPfp ausgegangen wird.



*Abb. 4-7 UV-Spektrum zum Nachweis des Fmoc-Piperidin-Adduktes.*

Das scheint zunächst sehr wenig, allerdings muss beachtet werden, dass

- $\text{Gd}(\text{OH})_3$  nicht als Molekül eingesetzt wurde, sondern als anorganischer Feststoff vorliegt,
- eine Anbindung nur an der Oberfläche der Nanostrukturen stattfinden kann,
- demnach die pro Mol  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  berechnete Menge an OH-Gruppen größer ist als die tatsächlich zu Verfügung stehenden Anzahl an freien OH-Gruppen.

Zwei Fehlerquellen müssen in Betracht gezogen werden, die das Auftreten des Peaks für den Fall, dass keine Funktionalisierung stattgefunden haben sollte, erklären und die zum jetzigen Zeitpunkt nicht gänzlich ausgeschlossen werden können:

- Von Beginn an ungebundene Aminosäuren mit Fmoc-Schutzgruppen könnten durch das Waschen nicht vollständig entfernt worden sein.
- Die Aminosäuren könnten grundsätzlich allein durch adhäsive Wechselwirkung an den Nanostrukturen haften ohne eine tatsächliche Bindung einzugehen.

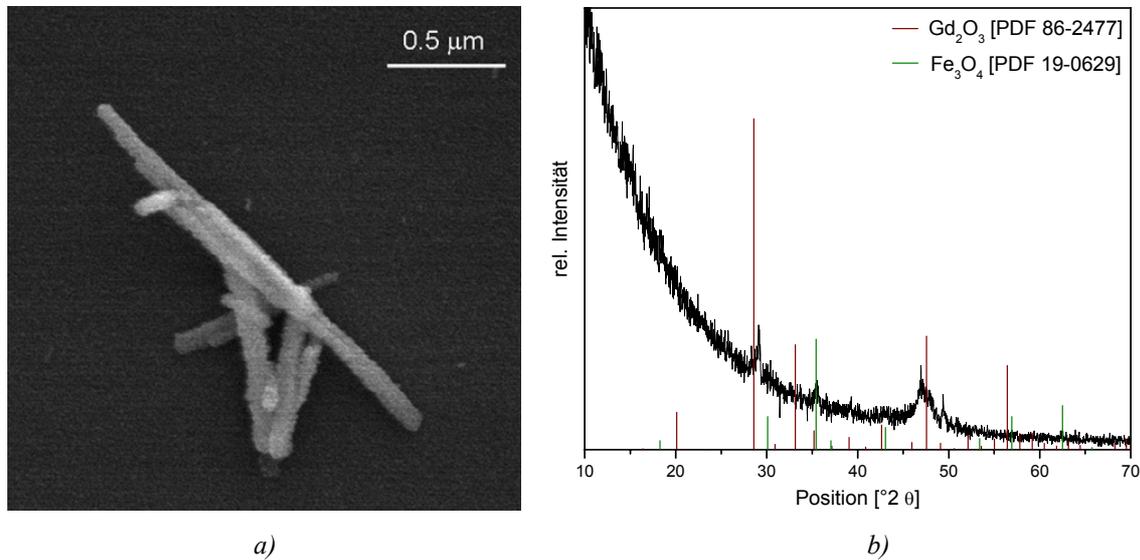
#### 4.4 GADOLINIUM-EISEN-HALTIGE CORE-SHELL-STRUKTUREN

Neben der Anbindung funktioneller Gruppen an die Oberfläche von Lanthanoidhydroxid-Nanostrukturen werden im Folgenden Möglichkeiten zur Kombination von  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen mit oxidischen Phasen untersucht. Besonders interessant scheint dabei die Kombination von optischen mit magnetischen Materialien, um Strukturen mit opto-magnetischen Eigenschaften, beispielsweise zur Anwendung in der Diagnostik, zu erhalten. Gadolinium zeigt zwar wegen seiner Elektronenverteilung keine Lumineszenz, dennoch wurden  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen für erste Beschichtungsversuche als Modell-System gewählt, da diese wie bereits erwähnt in ausreichenden Mengen über die Oleat-Route erhalten werden konnten. Zudem weist Gadolinium selbst interessante magnetische Eigenschaften auf. Die Übertragung der Ergebnisse auf die Hydroxide der übrigen Lanthanoide scheint zudem aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften der Lanthanoide untereinander durchaus berechtigt. Als Vertreter der magnetischen Materialien wurde Eisenoxid als Modellverbindung gewählt.

Zur Darstellung von Core-Shell-Strukturen, bestehend aus einem  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Kern und einer eisenhaltigen Hülle, wurden zwei Ansätze untersucht: Zum einen erfolgte die Beschichtung der  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen im CVD-Prozess aus der Gasphase, zum anderen in Lösung. Für den ersten Weg wurden die Nanostäbchen über eine Suspension auf einen Silizium-Wafer aufgebracht und anschließend mittels Chemischer Gasphasenabscheidung die eisenhaltige Schicht unter Einsatz von  $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$  als Precursor<sup>[234]</sup> aufgebracht. Als Alternative dazu wurden  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen in einer Lösung aus Eisen(II)trissilylamid,  $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ , in Toluol refluxiert. Der Niederschlag wurde anschließend mittels Zentrifugieren isoliert und mehrfach in Methanol und Ethanol gewaschen.

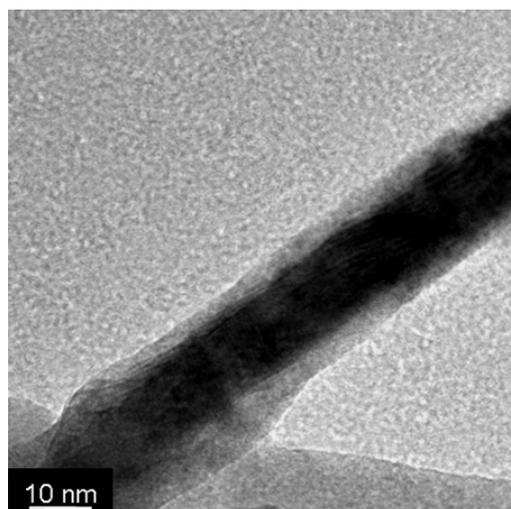
Im Rasterelektronenmikroskop ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl auf dem Silizium-Substrat als auch auf den vorgelegten Nanostrukturen eine Schicht abgeschieden hat (Abb. 4-8 a). Die ortsaufgelöste Analyse der elementaren Zusammensetzung mittels EDX bestätigt die Bildung einer eisenhaltigen Phase. Abbildung 4-8 b zeigt das Röntgendiffraktogramm der beschichteten Nanostäbchen, wobei die sehr schwache Kristallinität auf die geringe Menge an Probenmaterial zurückzuführen ist. Dennoch ist eindeutig zu erkennen, dass das ursprünglich eingesetzte Gadoliniumhydroxid durch die Temperaturbehandlung im Laufe des Beschichtungsprozesses eine Umwandlung zu Gadoliniumoxid,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , erfahren hat. Obwohl

$\text{Gd}_2\text{O}_3$  im kubischen System kristallisiert, bleibt bei der Phasentransformation die stäbchenartige Struktur erhalten.



**Abb. 4-8** a) REM-Aufnahme und b) Röntgendiffraktogramm von mittels CVD-Verfahren beschichteten Nanostäbchen.

Die Zuordnung der Peaks zu einer Eisenoxidphase ist aufgrund der geringen Intensitäten nicht eindeutig möglich. Das Auftreten eines Reflexes bei einer  $2\theta$ -Position von  $35,3^\circ$  spricht jedoch für die Abscheidung von Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Abb. 4-9** TEM-Aufnahme eines  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchens nach Refluxion in einer  $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ -Lösung ( $\text{Gd}:\text{Fe} = 1:1,5$ ).

Abbildung 4-9 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme eines  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchens nach der Behandlung in einer Eisen(II)-trissilylamid-Lösung. Die Helligkeitsunterschiede lassen eindeutig auf eine Core-Shell-Struktur schließen. Die Bildung einer kristallinen

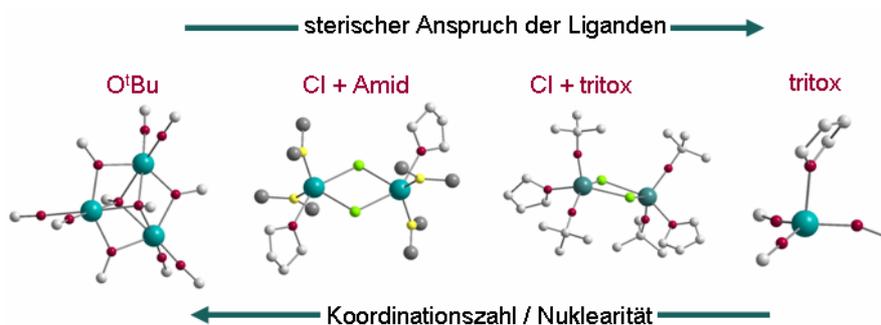
eisenhaltigen Schale um den  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Kern konnte röntgenographische nicht bestätigt werden. Die Energiedisperse Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt jedoch unabhängig von dem Gd:Fe-Verhältnis einen Eisenanteil von ca. 2 Atom %, woraus auf die Abscheidung geringer Mengen einer eisenhaltigen Verbindung geschlossen werden kann.

Nach ersten viel versprechenden Untersuchungen zur Nanotoxizität und Oberflächenfunktionalisierung von  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostrukturen werden die Arbeiten auf diesem Gebiet weiter intensiviert. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. K. Soga (Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Japan) wurden bereits  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierte  $\text{ZrO}_2$ -Partikel synthetisiert und bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften (Photolumineszenz, Phononen Side Band Spektroskopie, IR) charakterisiert. Neben der Synthese lumineszierender, anorganischer Nanopartikel ist in Zukunft die Anbindung funktioneller Gruppen an die Partikeloberflächen geplant, um einerseits die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden, andererseits die Zugänglichkeit der Nanopartikel für biologische Systeme zu gewährleisten und somit neue lanthanoidbasierte Nanostrukturen für die Anwendung in der Nanomedizin zu entwickeln.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung lanthanoidhaltiger Nanostrukturen mittels molekülbasierter Synthese. Dieser Ansatz beruht auf der Entwicklung maßgeschneiderter molekularer Vorstufen, die sowohl in Flüssig- als auch Gasphasenmethoden zersetzt werden können und eine kontrollierte Synthese fester Phasen ermöglichen.

In einem ersten Schritt wurden dazu **neuartige Alkoxide der Lanthanoide** Praseodym, Terbium, Erbium und Europium (ausgehend von ihren Trissilylamiden) synthetisiert. Die Einführung verschiedener organischer Liganden mit unterschiedlichen sterischen Profilen erlaubte eine gezielte Modulation der molekularen Konfiguration sowie der Nuklearität der neuen Lanthanoidverbindungen. Die *tert*-Butoxide der Lanthanoide weisen im Allgemeinen trinukleare Struktureinheiten des Typs  $[\text{Ln}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  auf, wohingegen die Einführung des sperrigen Tritox-Liganden zu einer mononuklearen Struktureinheit führt ( $[\text{Ln}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$ , Ln = Pr, Tb, Er). Die Kombination von Amid-, Chloro-, und Tritox-Gruppen in der Ligandensphäre der  $\text{Ln}^{3+}$ -Zentren ermöglichte die Darstellung heteroleptischer Verbindungen und resultierte in dinuklearen Precursoren des Typs  $[\text{LnClR}_2(\text{THF})]_2$  (R =  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{OC}(^t\text{Bu})_3$ ).



**Schema 5-1** Variation des Molekülaufbaus in Abhängigkeit von der Ligandenwahl.

Anspruchsvoller gestaltete sich die Synthese analoger europiumhaltiger Vorstufen. Da Europiumtrissilylamid nur in geringen Ausbeuten erhalten werden konnte und die Umsetzung zum Alkohol-Derivat über die Silylamid-Route nicht gelang, wurden Tritox-Derivate des Europiums über alternative Synthesewege dargestellt. Durch Umsetzung von Europiumchlorid mit  $\text{Li}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}$  konnte zum einen der At-Komplex  $[\text{Eu}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{LiCl})(\text{THF})_3]$  erhalten werden, in welchem an das  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentrum ein  $\text{LiCl}$ -Molekül assoziiert. Über eine Ligandenübertragung zwischen  $\text{EuCl}_3$  und  $[\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  gelang zum anderen die Darstellung der heteroleptische Verbindung  $[\text{EuCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$ . Heterometallische, lanthanoidbasierte Alkoxide konnten mit

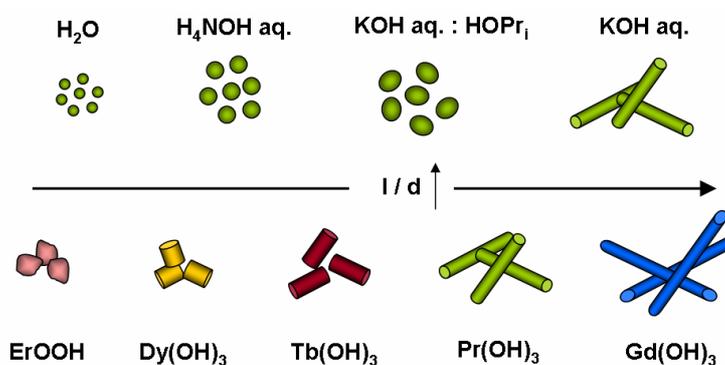
anderen Metallen in variablem Verhältnis synthetisiert werden und so das molekulare Baukastenprinzip aufgezeigt werden. Die Kombination von Terbium mit Aluminium (Tb:Al = 1:1, 1:3) oder Lithium (Tb:Li = 1:1) lieferte  $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$  und  $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$  sowie den Oxo-Cluster  $[\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}]$ .

In einem zweiten Schritt wurden die synthetisierten Precursoren bezüglich ihre Eignung als molekulare Vorstufe für die **Materialsynthese** untersucht. Das Augenmerk lag dabei vor allem auf dem Einfluss der Nuklearität der Precursoren (Monomer, Dimer, Trimer) und der Basizität der verschiedenen Liganden (Alkoholate, Amide) auf das Zeretzungsverhalten sowie die Kontrolle von Phase und Morphologie der erhaltenen Materialien. Für die Partikelsynthese bringt das Solvothermalverfahren gegenüber dem Sol-Gel-Prozess den Vorteil mit sich, dass aufgrund des erhöhten Prozessdrucks schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (max. 250 °C) kristalline Phasen erhalten werden. Der Einsatz verschiedener Precursoren und die Variation der Prozessparameter erlaubten die Darstellung von nanokristallinem  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnOOH}$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{LnOCl}$  und  $\text{LnOHCO}_3$  (Tab. 5-1).

**Tab. 5-1** Übersicht über die dargestellten Phasen in Abhängigkeit des Verfahrens, der Prozessparameter und des Lanthanoidions.

	Methode	Einflussfaktoren	Ln =	Pr	Tb	Eu	Gd	Dy	Er	
monometallisch	Solvothermalverfahren	Precursor → Additiv T, t, p → ΔT	$\text{Ln}(\text{OH})_3$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
			Ln-Silikat	✓	✓		✓			
			LnOOH							✓
			$\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$	✓						
			LnOCl	✓						
			$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	✓						
			$\Delta T \downarrow$		$\Delta T \downarrow$					
	Sol-Gel-Prozess Methanol-Route	→		$\text{Ln}_n\text{O}_{2n-2}$			$\text{Ln}_2\text{O}_3$			
			Pr:Al			Tb:Al				
heterometallisch	Solvothermalverfahren	→	$\text{Ln}(\text{OH})_3$ / Al-Matrix							
	Sol-Gel-Prozess	$\xrightarrow[\Delta T]{\text{Ln:M}}$ $\xrightarrow{\text{Substratwahl}}$	$\text{PrAlO}_3 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$	$\Delta T \downarrow$		$\text{TbAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}^{3+}:\text{AlOOH}$			
	CVD	→		$\text{TbAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3$				
	Photolumineszenz		-	✓						

Unerwarteter Weise beobachtete man, vor allem im Fall von Praseodym, die Bildung einer siliziumhaltigen Nebenphase, deren Ursprung auf synthesebedingte Verunreinigung der Precursoren zurückzuführen ist. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der Lanthanoidhydroxide zeigten ein bevorzugt eindimensionales Wachstum. Da die Materialsynthese weder katalytisch unterstützt wurde, noch unter Zusatz eines Templates erfolgte, wurde die Bildung der Nanostäbchen durch das hexagonale Gitter von  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  begründet. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Precursorchemie einen maßgeblichen Einfluss auf die hydrolyse- und kondensationsbestimmenden Schritte der Materialbildung hat, so dass in Abhängigkeit des Molekülaufbaus neben den charakteristischen Stäbchen als zweite - metastabile - Morphologie Nanopartikel gebildet werden. Neben der Precursorchemie erlaubte die Art und Konzentration des Additivs sowie die Wahl des Lösemittels eine Kontrolle über die Morphologie von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$ -Nanostrukturen. Die Zersetzung von  $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  in Hexan resultierte bei Zusatz von 1 Moläquivalent Wasser in nanokristallinen Partikeln von 5 – 10 nm Durchmesser. Fand die Zersetzung stattdessen in *iso*-Propanol statt, so konnte der Partikeldurchmesser durch Zusatz von  $\text{H}_4\text{NOH}$  aq. auf 30 nm erhöht werden. Die Zugabe von verdünnter wässriger Kalilauge führte zu leicht elongierten Partikeln vergleichbarer Dimension, während unverdünnte  $\text{KOH}$  aq. das eindimensionale Wachstum stützt und Nanostäbchen von 10 – 40 nm Dicke und 50 – 300 nm Länge erhalten wurden. Neben der Zersetzung von Alkoxiden wurden ergänzend Lanthanoidoleate ( $\text{Ln}(\text{oleat})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) synthetisiert und diese einer Solvothermalbehandlung unterzogen. Die unterschiedlich stark ausgeprägte Neigung der Hydroxide der leichteren und schweren Lanthanoide zur Bildung des hexagonalen Kristallgitters spiegelte sich in den Morphologien der erhaltenen Strukturen wieder. So wurden minimale Längenverhältnisse von 3 bis 6 für  $\text{Dy}(\text{OH})_3$  und  $\text{Tb}(\text{OH})_3$ , maximale Werte von 15 bis 20 für  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  bestimmt (Schema 5-2).



**Schema 5-2** Morphologie von  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  und  $\text{LnOOH}$  in Abhängigkeit des Additivs und des Lanthanoidions.

Der Einsatz der heterometallischen Precursoren  $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$  und  $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$  erlaubte die Darstellung von Nanokompositen, in denen die optisch aktiven  $\text{Tb}^{3+}$ -Zentren in einer inaktiven Aluminium-Matrix verankert sind. Untersuchungen zur **Lumineszenz** zeigten, dass für der Einsatz der molekularen Vorstufe mit einem Tb:Al-Verhältnis von 1:3 im Sol-Gel-Prozess höher aufgelöste Spektren erhalten werden, als bei geringerem Aluminium-Gehalt. Besonders interessant ist in Hinblick auf optische Anwendungen die Abscheidung lumineszierender Schichten. Die Zersetzung der unter vermindertem Druck flüchtigen Komponente  $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$  im CVD-Prozess resultierte in der phasenselektiven Abscheidung von  $\text{TbAlO}_3$  und  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  in Abhängigkeit von der Substratwahl. Untersuchungen einer  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Schicht zeigten einen starken Einfluss der Messtemperatur auf die Photolumineszenz. Die Überlagerung der charakteristischen Emissionspeaks von  $\text{Tb}^{3+}$  im grünen Spektralbereich durch eine breite Bande bei Raumtemperatur konnte auf thermisch induzierte Gitterdefekte zurückgeführt werden. Die Optimierung der Prozessparameter zur Vermeidung dieser Defekte stellt einen Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten dar. Weiterer Forschungsbedarf besteht für die Entwicklung von Pr-O-Al-Nanokompositen. Während terbiumhaltige Single-Source-Precursoren die Darstellung lumineszierender Pulver und Schichten erlauben, führte die Solvothermalbehandlung eines Reaktionsgemischs aus  $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  und  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ , gefolgt von anschließendem Tempern an Luft, zu einem Phasengemisch aus  $\text{PrAlO}_3$  und  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , für das keine Photolumineszenz detektiert werden konnte (Tab. 5-1).

Erste Untersuchungen der  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostrukturen bezüglich **Zytotoxizität** lieferten viel versprechende Ergebnisse für Anwendungen in der Nanomedizin. Unabhängig von Probenkonzentration, Zelltyp und Untersuchungsmethode wiesen  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen ( $d = 30 \text{ nm}$ ,  $l < 500 \text{ nm}$ ) keine Nanotoxizität auf. Obwohl ein wesentlicher Einfluss der Dimension der Partikel auf die Wechselwirkung des Materials mit der Zelle zu erwarten ist, konnten erste Tests mit  $10 \text{ nm}$  kleinen  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Partikeln keine Beeinträchtigung der Viabilität bestätigen. Ausführliche Untersuchungen hierzu werden in Zukunft durchgeführt. Schließlich deuten bisherige Versuche auf ein Potential der Lanthanoidhydroxide bezüglich Anbindung funktioneller Gruppen an freie Oberflächen-OH-Gruppen, woraus sich weitere Forschungsaktivitäten für die Anwendung als Biomarker oder Transporter ergeben.

vom **MOLEKÜL...**



... zum **MATERIAL**

## 6 EXPERIMENTELLER TEIL

### 6.1 ALLGEMEINE ARBEITSTECHNIKEN UND METHODEN

#### Inertgastechnik

Aufgrund der Empfindlichkeit der eingesetzten Edukte und dargestellten Produkte gegenüber Luft und Wasser wurden alle Synthesen in einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur durchgeführt (Abb. 6-1). Auch die Trocknung von Verbindungen erfolgte an der Vakuumanlage unter vermindertem Druck ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Als Schutzgas wurde getrockneter Stickstoff der Reinheit 5.0 benutzt. Die eingesetzten Lösemittel wurden im Vorfeld durch Refluxieren mit Natriumdraht und anschließender Destillation getrocknet und unter Schutzgas über Natriumdraht oder Molekularsieb aufbewahrt.



Abb. 6-1 Modifizierte Stock'sche Vakuumapparatur.

#### Chemikalien

Tab. 6-1 Verwendete Chemikalien.

Chemikalienname	chemische Formel	Firma	Reinheit	Gefahren
Aluminium	Al	Fluka	Späne, 99,99 %	/
Ammoniumhydroxid	H <sub>4</sub> NOH	Acros	zur Analyse	C, N
<i>tert</i> -Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Fluka	p.a., ≥ 99,7 %	F, Xn
<i>n</i> -Butyllithium	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Li	Acros Organics	Lösung in Hexan, 2,5 M	F, C, N
<i>t</i> -Butyllithium	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> Li	Acros Organics	Lösung in Pentan, 1,7 M	F+, C, N
Chlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	Acros	99+ %	Xn, N
Diethylcarbonat	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> CO	Sigma-Aldrich	puriss, ≥ 99,5 %	Xi

Dysprosiumchlorid Hexahydrat	$\text{DyCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9 %	Xi
Erbiumchlorid	$\text{ErCl}_3$	Sigma-Aldrich	Pulver, wasserfrei, 99,9 %	Xi
Erbiumchlorid Hexahydrat	$\text{ErCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9 %	Xi
Europiumchlorid	$\text{EuCl}_3$	Sigma-Aldrich	Pulver, wasserfrei, 99,9 %	Xi
Europiumchlorid Hexahydrat	$\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9 %	Xi
Gadoliniumchlorid Hexahydrat	$\text{GdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99,9 %	Xi
Hexamethyldisilazan	$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$	Fluka	$\geq 98,0 \%$	F, C
Kaliumhydroxid	KOH	Carl Roth GmbH	Schuppen, $\geq 85 \%$	C
Lithiumhydroxid	LiOH	Sigma-Aldrich	Pulver, $\geq 98 \%$	C
Magnesiumsulfat	$\text{MgSO}_4$	Sigma-Aldrich	wasserfrei, $\geq 97 \%$	/
Natrium	Na	Merck	Stangen in Paraffinöl, zur Synthese	F, C
Natriumoleat	$\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$	Riedel de Haën	purum	/
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Sigma-Aldrich	purum, wasserfrei, $\geq 97 \%$	Xn
Praseodymchlorid	$\text{PrCl}_3$	Sigma-Aldrich	Pulver, wasserfrei, 99,99 %	Xi
Praseodymchlorid Hydrat	$\text{PrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9 %	Xi
Quecksilberchlorid	$\text{HgCl}_2$	Fluka	puriss. p.a., $\geq 99,5 \%$	Xn, N
Salzsäure	HCl	Hochschullieferung der Firma Bayer	chem. rein, 37/38 %	C
Terbiumchlorid	$\text{TbCl}_3$	Sigma-Aldrich	Pulver, wasserfrei, 99,9 %	Xi
Terbiumchlorid Hexahydrat	$\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9 %	Xi

## Charakterisierungsmethoden

### CHN-Analyse

Die CHN-Analyse erfolgte mit Hilfe eines Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysen Systeme (Hanau).

### NMR- und IR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - Spektren wurden mit Hilfe eines NMR-Spektrometers AC 200 der Firma Bruker aufgenommen. Die genannten chemischen Verschiebungen sind  $\delta$ -Werte, die in ppm angegeben werden. IR-Absorptionsbanden wurden mit Hilfe eines Spektrometers des Typs Vektor 22 der Firma Bruker bestimmt.

### Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse der von den Verbindungen **1** bis **7** sowie von **10** und **11** erhaltenen Einkristallen wurde mittels eines Vierkreisdiffraktometers des Typs AED 2 der

Firma Simens durchgeführt. Zur Bearbeitung der erhaltenen Daten wurde die Software SHELXS-86 bzw. SHELXS-93 genutzt.

Die Strukturdaten der von den Verbindungen **8**, **9** und **12** erhaltenen Einkristalle wurden mit Hilfe eines Bruker X8Apex Diffraktometers mit einem CCD-Flächendetektor unter Benutzung von mit Mehrfachspiegeln monochromatisierter  $\text{MoK}_{\alpha}$ -Strahlung bestimmt. Die Strukturen wurden anschließend mit Hilfe direkter Methoden gelöst, mit dem Shelx Software Package <sup>[235]</sup> verfeinert und mittels Fourier-Techniken erweitert. Die Bestimmung aller Nicht-Wasserstoffatome erfolgte anisotropisch. Den Wasserstoffatomen wurden Idealpositionen zugeordnet, und sie wurden in die Strukturdatenrechnung aufgenommen.

Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit Hilfe des Programms Diamond erstellt.

### **TG-DTA-Messungen**

Zur Untersuchung physikalischer und chemischer Eigenschaften wie der Änderung der Masse der synthetisierten Precursoren und Hydroxide in Abhängigkeit der Temperatur oder der Verlauf der Reaktionsenthalpie, also von Phänomenen wie Zersetzung, Phasenübergängen oder Kristallisation, wurden TG-DTA-Messungen mit Hilfe eines TGA 1500 der Firma Bähr in 60 sccm Stickstoff durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min.

### **Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)**

Die Bestimmung des Siliziumgehaltes der Pulver erfolgte mit Hilfe eines Röntgenphotospektrometers des Typs Surface Science Instrument M-Probe bei Raumtemperatur ( $U = 10 \text{ keV}$ ,  $I = 15 \text{ mA}$ ).

### **REM- und EDX-Analysen**

Die Analysen wurden an einem REM vom Typ JSM-6400F der Firma JEOL mit integrierter EDX-Einheit bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt. Um ein Aufladen der Proben zu vermeiden, wurden diese mit Gold bedampft.

### **TEM-Analysen**

Zur Aufnahme der TEM-Bilder wurde ein JEOL 200 CX Transmissionselektronenmikroskop der Firma Philips eingesetzt.

### **Röntgendiffraktometrie**

- Schicht-Charakterisierung: Die Röntgendiffraktogramme wurden mit Hilfe eines Siemens D-5000 bei Raumtemperatur aufgenommen. Es wurde monochromatische  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet und unter einem Einstrahlwinkel von  $0,5^{\circ}$  bis  $1^{\circ}$  zwischen Probe und Strahlungsquelle gemessen.

- Pulver-Charakterisierung: Die Pulverdiffraktogramme wurden mit Hilfe eines Siemens D-5000 (40 kV, 25 mA, Schrittweite:  $0,02^{\circ}$ , Sekundärmonochromator), eines PW 1710 der

Firma Philips (45 kV, 30 mA; Schrittweite: 0,02°) und eines D800 Advance von Bruker HXS (40 kV, 40 mA, Schrittweite: 0,02°, Detektor: Lynx Eye) bei Raumtemperatur unter Verwendung von CuK<sub>α1</sub>-Strahlung aufgenommen. Die temperaturabhängige XRD-Analyse erfolgte unter Einsatz eines Diffraktometers des Typs X'Pert MPD in einer Hochtemperaturkammer der Firma MRI.

Die Auswertung der XRD-Daten erfolgte mit Hilfe des Programms X'Pert HighScore von Philips Analytical B.V. (Almelo, Niederlande).

Die Kristallitgröße wurde über die Halbwertsbreite der Peaks mit Hilfe der Scherrer-Formel (Gl. 6.1) abgeschätzt<sup>[179]</sup>.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{HB \cdot \cos \theta} \quad \text{Gl. 6.1}$$

mit: D = Teilchengröße

K = 0,9 (Gerätekonstante)

λ = 0,154 nm

HB = Halbwertsbreite im Bogenmaß

θ = Lage des Reflexes

### UV-VIS-Absorptionsspektroskopie

UV-Absorptionsbanden wurden mit einem Jasco V-570 UV/Vis/NIR Spektrophotometer bestimmt. Alle Spektren wurden von in Acetonitril (spectroscopic grade) suspendierten Proben in 1 cm Quarz-Küvetten von Hellma aufgenommen.

### Photolumineszenz

Emissionsspektren der mittels Solvothermalverfahren aus **10** und **11** erhaltenen Pulver wurden in der Gruppe von Prof. K. Soga, Tokyo University of Science, Department of Materials Science and Technology, Chiba, Japan unter Verwendung eines RF-5000 Spectrofluorophotometers der Firma Shimadzu-Seisakusho bei Raumtemperatur aufgenommen. Alle weiteren Proben wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. C. Wickleder am Institut für Anorganische Chemie der Universität Siegen analysiert. Dazu wurde ein Spektrometer des Typs Fluorolog 3-22 der Firma Jobin Yvon mit einer 450 W Xenon Hochdrucklampe und einem Photomultiplier R928P für den UV/VIS-Bereich eingesetzt. Zur Detektion von Emission im IR-Bereich standen zwei Detektoren zur Verfügung: ein Ge-Detektor von Judson J16D und ein InGaAs-Detektor J23D desselben Herstellers.

## 6.2 MOLEKÜLSYNTHESE

### 6.2.1 Synthese der Edukte

#### Synthese von $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (Ln = Pr, Tb, Er, Eu) <sup>[111]</sup>

Praseodymtrissilylamid kann in einstufiger Synthese mittels Salzeliminierung durch Reaktion von 3 Moläquivalenten  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  (11,1 g, 66,6 mmol, gereinigt durch Sublimation im Vakuum bei 80 °C,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) mit wasserfreiem  $\text{PrCl}_3$  (5,5 g, 22,2 mmol, getrocknet unter dynamischem Vakuum für mindestens 1 h, aktiviert in THF bei 60 °C während mindestens 1 h) in Toluol mit guter Ausbeute erhalten werden (91,5 %). Nicht umgesetztes  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  kann durch Sublimation im Vakuum bei 80 °C entfernt werden; das Produkt lässt sich durch Sublimation bei 130 °C im Vakuum reinigen. Die Darstellung der Trissilylamide des Terbiiums (Ausbeute: 80 %), Erbiums (Ausbeute: 76 %) und Europiums (Ausbeute: 4 %) erfolgt in analoger Vorgehensweise.



Elementaranalyse in % (Ln = Pr) (erhalten / berechnet): C: 34,5 / 34,8; H: 8,8 / 8,8;  
N: 6,1 / 6,8

#### Synthese von $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$

Zur Synthese von  $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$  werden Aluminiumspäne (15 g, 73,4 mmol) mit *iso*-Propanol (300 ml) im Überschuss versetzt. Zum Start der Reaktion wird eine Spatelspitze  $\text{HgCl}_2$  als Katalysator hinzu gegeben <sup>[236]</sup>. Nach zweitägigem Rühren bei einer Temperatur von 80 °C ist die Reaktion abgeschlossen und das Produkt kann vom überschüssigen Lösemittel getrennt werden. Zur Reinigung wird die erhaltene Verbindung bei einer Ölbadtemperatur von 160 °C unter dynamischem Vakuum destilliert (Ausbeute: ca. 65 %).



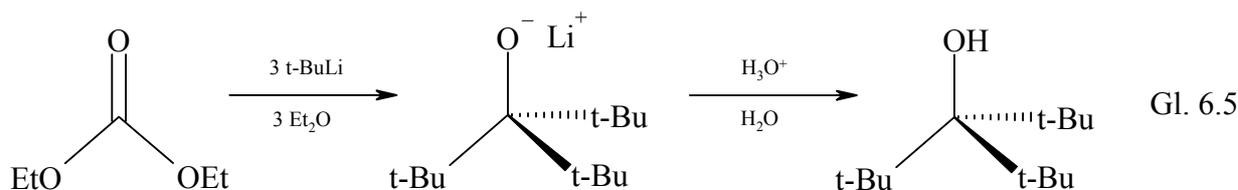
#### Synthese von $\text{Li}(\text{O}^t\text{Bu})$

Die Darstellung von Lithium-*tert*-Butoxid erfolgt durch Umsetzung von  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  (3,1 g, 18,5 mmol, gereinigt durch Sublimation) mit einem Überschuss an *tert*-Butanol (10 ml). Nach 18-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Verbindung bei 120 °C sublimiert (Ausbeute: 81,2 %).



### Synthese von $\text{HOC}^t(\text{Bu})_3$

Der Tritox-Ligand wird nach Literaturmethoden hergestellt <sup>[114, 115]</sup>. Zu einer Vorlage aus *tert*-Butyllithium (90 ml, 1,7 M in Pentan) in 100 ml Diethylether werden unter Kühlung (Aceton-Trockeneis-Gemisch) 6,18 ml Diethylcarbonat in 50 ml Diethylether langsam (2 h) zugegeben. Bei Raumtemperatur wird im Anschluss so lange gerührt, bis die Reaktion vollständig abgeschlossen ist. Zur Hydrolyse des restlichen *tert*-Butyllithiums wird unter Kühlung ein Gemisch aus 50 ml Wasser und 10 ml Essigsäure gegeben. Die Aufbereitung der Verbindung erfolgt durch Ausschütteln mit Diethylether unter Zugabe von Natriumhydrogencarbonat. Das Produkt wird aus der organischen Phase nach Trocknung mit  $\text{MgSO}_4$  sowie Entfernen des Lösemittels als wachsartiger Feststoff erhalten, der bei 80 °C unter Vakuum sublimiert werden kann.



Elementanalyse in % (erhalten / berechnet): C: 77,25 / 77,93; H: 13,98 / 14,09

$^1\text{H}$  NMR: 1,22 ppm (s, 27 H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR: 84,53 ppm (s, 1 C,  $-\text{C}-\text{OH}$ )

44,43 ppm (s, 3 C,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

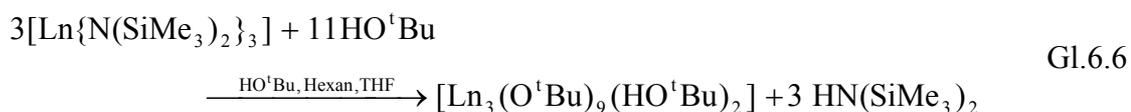
32,00 ppm (s, 9 C,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

## 6.2.2 Synthese homometallischer Alkoxide

### Synthese von $[\text{Ln}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}$ (1), $\text{Tb}$ (2))

Durch Zugabe eines 2,5-fachen Überschusses an  $\text{HO}^t\text{Bu}$  (20ml) zu einer Lösung von 6,684 mmol (4,158 g)  $[\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  in Hexan (25 ml) und THF (5 ml) erhält man unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff und anschließendem 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur die gewünschte Verbindung. Nach Abdestillation des Lösemittels unter reduziertem Druck kann das Produkt durch Umkristallisation in 15 ml Toluol bei 4 °C in

Form von blassgrünen Kristallen analytisch rein isoliert werden. Die Synthese von Terbium-*tert*-Butanolat erfolgt in analoger Weise.



Summenformel (1):  $\text{Pr}_3\text{C}_{44}\text{H}_{101}\text{O}_{11}$

Molmasse (1): 1228,98 g/mol

Elementaranalyse in % (1) (gefunden / berechnet): C: 42,2 / 43,0; H: 8,2 / 8,3;

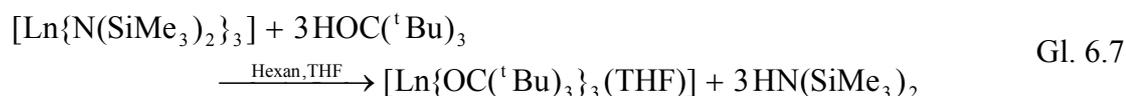
N: 0,07 / 0,00

Summenformel (2):  $\text{Tb}_3\text{C}_{44}\text{H}_{101}\text{O}_{11}$

Molmasse (2): 1283,01 g/mol

### Synthese von $[\text{Ln}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$ (Ln = Pr (3), Tb (4), Er (5))

Zur Darstellung der Tritox-Derivate des Praseodym, Terbium sowie Erbium wird eine Lösung von  $\text{HOC}(^t\text{Bu})_3$  (2,625 g, 13,1 mmol) in 20 ml Hexan unter Rühren zu einer Lösung von  $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  (2,717 g, 4,4 mmol) in 50 ml Hexan innerhalb von 1 h langsam hinzugegeben <sup>[116]</sup>. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird die Lösung zur Vervollständigung des Ligandenaustausches für weitere 15 h gerührt. Nach Abdestillation des Lösemittels im Vakuum kann das Produkt durch Umkristallisation in einer Mischung aus 5 ml Hexan und 2 ml THF bei 4 °C in Form von blassgrünen Kristallen erhalten werden. Auf analoge Weise können Terbium- sowie Erbium-Tritox in Form von farblosen bzw. rosa Kristallen erhalten werden.



Summenformel (3):  $\text{PrC}_{43}\text{H}_{89}\text{O}_4$

Molmasse (3): 811,05 g/mol

Elementaranalyse in % (3) (gefunden / berechnet): C: 63,3 / 63,7; H: 11,2 / 11,1;

N: 0,03 / 0,00

Summenformel (4):  $\text{TbC}_{43}\text{H}_{89}\text{O}_4$

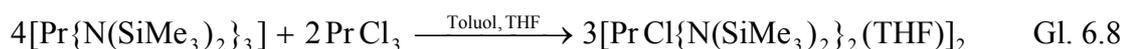
Molmasse (4): 829,06 g/mol

Summenformel (5):  $\text{ErC}_{43}\text{H}_{89}\text{O}_4$

Molmasse (5): 837,40 g/mol

**Synthese von [PrCl{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(THF)]<sub>2</sub> (6):**

25 ml einer Lösung von [Pr{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] (1,279 g, 2,1 mmol) werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu einer Suspension von wasserfreiem PrCl<sub>3</sub> (0,254 g, 1,03 mmol), welches mit 5 ml THF durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluss aktiviert wurde, langsam hinzuge tropft. Nach anschließendem 18-stündigem Rühren bei Raumtemperatur und vorsichtigem Einengen des Lösemittels kann das Produkt als blassgrüne Kristalle erhalten werden.



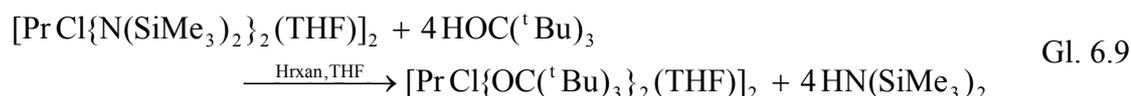
Summenformel: PrC<sub>16</sub>H<sub>44</sub>ClN<sub>2</sub>OSi<sub>4</sub>

Molmasse: 569,25 g/mol

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 32,8 / 29,0; H: 7,7 / 7,3; N: 4,7 / 5,6

**Synthese von [PrCl{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(THF)]<sub>2</sub> (7):**

Die Verbindung kann durch Zutropfen einer Lösung von 2,1 mmol (0,412 g) HOC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> in 25 ml Hexan zu einer [PrCl{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]-Lösung (0,512 g, 1,03 mmol in 25 ml Hexan) erhalten werden. Nach 14-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel vorsichtig eingengt. Nach Zugabe von 2 ml THF kann die Verbindung durch Umkristallisation bei 4 °C in Form von blassgrünen Kristallen isoliert werden.



Summenformel: PrC<sub>30</sub>H<sub>62</sub>ClO<sub>3</sub>

Molmasse: 647,17 g/mol

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet): C: 54,6 / 55,7; H: 9,6 / 9,68;

N: 0,04 / 0,00

**Synthese von [Eu{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(LiCl)(THF)<sub>3</sub>] (8):**

Die Synthese des Europium-Tritox-Derivates erfolgt in Anlehnung an <sup>[116]</sup> durch Umsetzung von EuCl<sub>3</sub> (0,252 g, 0,98 mmol, getrocknet unter dynamischem Vakuum für mindestens 1 h, aktiviert in THF bei 60 °C während mindestens 1 h) mit einer Lösung von 2,93 mmol (0,604 g) LiOC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub><sup>iii)</sup> in 25 ml Hexan. Nach 3-stündigem Rühren bei 40 °C wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff erneut in Hexan gelöst. Das in

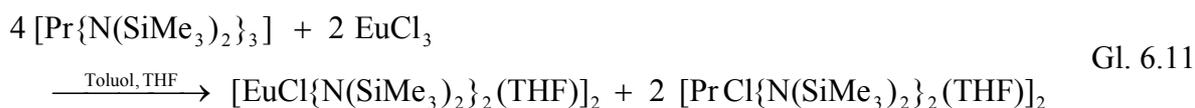
<sup>iii)</sup> Synthetisiert von T. Noisser. <sup>[237]</sup>

Hexan lösliche Produkt kann von unlöslichem LiCl durch Abdekantieren getrennt und nach Einengen der Lösung durch Umkristallisation bei Raumtemperatur in Form gelber Kristalle erhalten werden.



### Synthese von $[\text{EuCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$ (9):

Zu einer Suspension von 0,78 mmol (201 mg)  $\text{EuCl}_3$  (getrocknet unter dynamischem Vakuum für mindestens 1 h, aktiviert in THF bei 60 °C während mindestens 1 h) werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff 1,56 mmol (968 mg) Praseodymtrissilylamid in 25 ml Toluol gegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei 50 °C wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der orangerote Feststoff erneut in einem Gemisch aus 1 ml THF und 5 ml Toluol gelöst. Bei -18 °C wird das Produkt in Form roter, plättchenförmiger Kristalle erhalten, während als Nebenprodukt blassgrüne Nadeln entstehen.



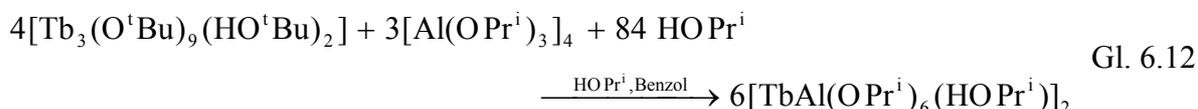
Summenformel:  $\text{EuC}_{16}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{OSi}_4$

Molmasse: 580,30 g/mol

## 6.2.3 Synthese heterometallischer Alkoxide

### Synthese von $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$ (10):

Zur Darstellung der heterometallischen Terbium-Aluminium-Verbindung mit einem Tb:Al-Verhältnis von 1:1 wird zu einem Gemisch aus 7,8 mmol (10,03 g) Terbium-*tert*-Butoxid und 6,2 mmol (4,79 g) Aluminium-*iso*-Propoxid in jeweils 25 ml Benzol *iso*-Propoanol im Überschuss (20 ml) geben und das Reaktionsgemisch während 18 h bei 82 °C gerührt. Nach Abdestillation des Lösemittels und erneutem Lösen in 60 ml Hexan kann die Verbindung durch Umkristallisation bei Raumtemperatur in Form von farblosen Kristallen isoliert werden.

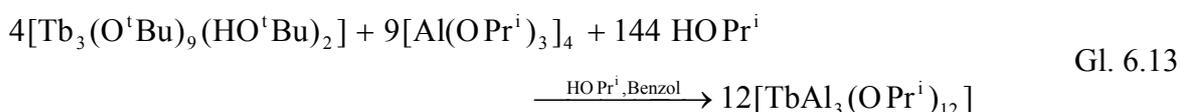


Summenformel:  $\text{TbAlC}_{21}\text{H}_{50}\text{O}_7$

Molmasse: 600,51 g/mol

### Synthese von $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$ (11):

Gemäß Gleichung 6.13 kann die Verbindung mit einem Tb:Al-Verhältnis von 1:3 durch Reaktion von 7,7 mmol (9,85 g)  $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  mit 92,0 mmol (14,12 g)  $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3]_4$  in je 25 ml Benzol in einem Überschuss an *iso*-Propanol (25 ml) synthetisiert werden. Nach Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck erhält man das Produkt durch Umkristallisation bei -18 °C in Form von farblosen Kristallen.

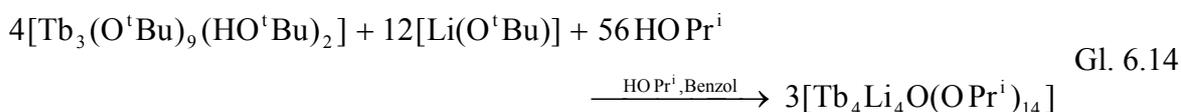


Summenformel:  $\text{TbAl}_3\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{O}_{12}$

Molmasse: 948,89 g/mol

### Synthese von $[\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}]$ (12):

Zu einer Lösung von 0,14 mmol (185 mg) Terbium-*tert*-Butoxid in 10 ml Benzol wird eine Lösung von 0,43 mmol (35 mg) Lithium-*tert*-Butoxid in 10 ml Benzol sowie *iso*-Propanol im Überschuss (5 ml) gegeben. Nach 15-stündigem Rühren bei 72 °C wird das Reaktionsgemisch zur Vervollständigung der Reaktion weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Verbindung wird nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum durch Umkristallisation in Toluol in Form farbloser Kristalle erhalten.

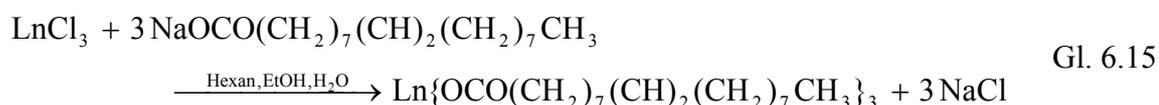


Summenformel:  $\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{C}_{42}\text{H}_{98}\text{O}_{15}$

Molmasse: 1506,64 g/mol

### 6.2.4 Synthese von Ln(oleat)<sub>3</sub> mit Ln = Dy, Gd, Pr, Tb

Im Gegensatz zu den im Voraus beschriebenen luft- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen kann die Synthese und Aufbereitung der Lanthanoidoleate an Luft erfolgen. In einem einstufigen Syntheseschritt werden die Verbindungen mittels Salzeliminierung aus den jeweiligen Hexaqualanthanoidchloriden (10 mmol) und Natriumoleat (30 mmol) in einem Lösemittelgemisch aus 20 ml Ethanol, 35 ml Hexan sowie 15 ml Wasser dargestellt <sup>[137]</sup>. Nach 4-stündigem Rühren bei 70 °C und anschließendem 14-stündigen Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt durch mehrfaches Waschen der organischen Phase mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) und Abdestillation des Lösemittels unter reduziertem Druck als wachsartiger Feststoff erhalten.



Ausbeuten: Pr(oleat)<sub>3</sub>: 96 %

Tb(oleat)<sub>3</sub>: 85 %

Gd(oleat)<sub>3</sub>: 90 %

Dy(oleat)<sub>3</sub>: 30 %

Elementaranalyse in % (gefunden / berechnet):

Pr(oleat)<sub>3</sub>: C: 64,55 / 65,83; H: 10,29 / 10,13

Tb(oleat)<sub>3</sub>: C: 61,32 / 64,65; H: 9,53 / 9,95

Gd(oleat)<sub>3</sub>: C: 62,76 / 64,75; H: 10,12 / 9,96

Dy(oleat)<sub>3</sub>: C: 56,63 / 64,42; H: 9,44 / 9,91

## 6.3 PARTIKELSYNTHESE

### 6.3.1 Herstellung von Nanostrukturen via Solvothermalsynthese

Zur Herstellung der Partikel via Solvothermalsynthese werden ca. 200 mg des jeweiligen Precursors in 20 – 25 ml Solvens gelöst und unter Rühren verschiedene neutrale, basische sowie saure Zusätze zur Anhydrolyse der Verbindung zugegeben. Die aktivierten Lösungen werden, wenn nicht anders angegeben, an Luft in Teflon-Einsätze überführt und in Stahl-Autoklaven ( $T < 300\text{ °C}$ : Druckaufschlussbehälter DAB-2, Firma Berghof Products + Instruments GmbH,  $T = 400\text{ °C}$ : Stahl-Autoklav ohne Teflon-Einsatz der Firma Hg Ernst Haage Apparatebau GmbH & co KG, D-45476-Mühlheim an der Ruhr) verschlossen. Die Dauer der Solvothermalbehandlung variiert zwischen 1 h und maximal 72 h und erfolgt bei Temperaturen von  $100\text{ °C}$  bis  $400\text{ °C}$ . Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die erhaltenen Pulver mehrfach mit Methanol und Ethanol gewaschen, durch Zentrifugieren vom Lösemittel getrennt, an Luft getrocknet und vor der weiteren Charakterisierung gemörsert.

Tab. 6-2 Gewählte Prozessparameter im Solvothermalverfahren.

<b>[Pr<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(HO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] (1)</b>				
Lösemittel	Additive		Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge		RT	1 h
Hexan	wässrige Amoniumhydroxid-Lsg.		100 °C	12 h
Chlorobenzol	Wasser		150 °C	24 h
	verdünnte Salzsäure		200 °C	36 h
	Oxalsäure		250 °C	48 h
			400 °C	72 h
<b>[Pr<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(HO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] (1) + [Al(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (Pr:Al = 1:3)</b>				
Lösemittel	Additive		Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge		200 °C	24 h
			250 °C	

Fortsetzung von **Tab. 6-2.**

<b>[Pr(tritox)<sub>3</sub>(THF)] (3)</b>			
Lösemittel	Additive	Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge	RT	1 h
Hexan	wässrige Lithiumhydroxid-Lsg.	100 °C	12 h
Chlorobenzol	wässrige Amoniumhydroxid-Lsg.	150 °C	24 h
	Wasser	200 °C	36 h
	verdünnte Salzsäure	250 °C	48 h
	Oxalsäure	400 °C	

<b>[PrCl(tritox)<sub>2</sub>(THF)]<sub>2</sub> (7)</b>			
Lösemittel	Additive	Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge	250 °C	12 h
Hexan	Wasser		24 h
			36 h
			48 h

<b>[Tb<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(HO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] (2)</b>			
Lösemittel	Additive	Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge	200 °C	24 h
		250 °C	48 h

<b>[Tb(tritox)<sub>3</sub>(THF)] (4)</b>			
Lösemittel	Additive	Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge	200 °C	24 h
		250 °C	48 h

<b>[TbAl(OPr<sup>t</sup>)<sub>6</sub>(HOPr<sup>t</sup>)<sub>2</sub>] (10) und [TbAl<sub>3</sub>(OPr<sup>t</sup>)<sub>12</sub>] (11)</b>			
Lösemittel	Additive	Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge	250 °C	24 h

<b>[Er<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(HO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]</b>			
Lösemittel	Additive	Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge	250 °C	24 h
			48 h

Fortsetzung von *Tab. 6-2*.

<b>[Eu(tritox)<sub>3</sub>ClLi(THF)<sub>3</sub>] (8)</b>			
Lösemittel	Additive	Temperatur	Behandlungsdauer
<i>iso</i> -Propanol	wässrige Kalilauge	250 °C	24 h

<b>Ln(oleat)<sub>3</sub> mit Ln = Pr, Tb, Gd, Dy</b>			
Lösemittel	Additive	Temperatur	Behandlungsdauer
Hexan	wässrige Kalilauge	250 °C	24 h

### 6.3.2 Herstellung von Terbiumoxid via Methanol-Route

Angelehnt an das in der Literatur beschriebene Kolloidalverfahren <sup>[84, 85, 142]</sup> werden ca. 200 mg von Verbindung **2** ( $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$ ) in 20 ml Hexan gelöst und anschließend während 3 h refluxiert, wobei es zur Ausfällung von Partikeln kommt. Die Partikel werden mehrfach mit Ethanol gewaschen, durch Zentrifugieren vom Lösemittel getrennt, an Luft getrocknet und gemörsert. Das amorphe Produkt wird durch Tempern an Luft in kristallines Terbiumoxid überführt.

### 6.3.3 Herstellung von Praseodym- und Terbiumoxid sowie Terbiumaluminat via Sol-Gel-Verfahren

Zur Darstellung von Solen aus den lanthanoidhaltigen Precursoren **1** ( $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$ ), **2** ( $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$ ), **10** ( $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$ ) und **11** ( $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}(\text{HOPr}^i)]$ ) werden diese in einem organischen Lösemittel gelöst und mit Hilfe von Wasser aktiviert. Im Fall von **10** wird ein Lösemittelgemisch aus absolutem Toluol und *iso*-Propanol eingesetzt, während **1** in reinem *iso*-Propanol und die Vorstufen **2** sowie **11** in reinem Toluol gelöst werden. Zur Aktivierung der vorgelegten Verbindungen werden *n* Moläquivalent Wasser, verdünnt in *iso*-Propanol, langsam zugetropft. Im Anschluss werden die so entstandenen Sole an Luft bei Raumtemperatur gerührt. Nach mehreren Tagen ist das Lösemittel verdunstet und man erhält ein weißes Gel. Zum vollständigen Entfernen des Lösemittels werden die Gele unter dynamischem Vakuum ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar) während 6 h bei einer Temperatur von 160 °C behandelt und schließlich einer Temperreihe von 400 bis 1000 °C unterzogen. Tabelle 6-3 fasst die jeweiligen Prozessparameter zusammen.

**Tab.6-3** Gewählte Prozessparameter im Sol-Gel-Prozess.

Precursor	m(Prec.)	n(Prec.)	Lösemittel	Moläq. H <sub>2</sub> O	V(H <sub>2</sub> O)	T(Aktiv.)
<b>1</b>	555 mg	0,44 mmol	10 ml HOPr <sup>i</sup>	11	0,1 ml in 10 ml HOPr <sup>i</sup>	RT
<b>2</b>	2,855 g	2,20 mmol	50 ml Toluol	11	0,44 ml in 40 ml HOPr <sup>i</sup>	RT
<b>10</b>	2,055 g	1,71 mmol	100 ml HOPr <sup>i</sup> 50 ml Toluol	12	0,37 ml in 20 ml HOPr <sup>i</sup>	80 °C
<b>11</b>	2,390 g	2,39 mmol	100 ml Toluol	13	0,56 ml in 20 ml HOPr <sup>i</sup>	RT

#### 6.4 SCHICHTABSCHEIDUNG MITTELS MOCVD: Tb-O-Al-SCHICHTEN

Die Abscheidung amorpher Terbiumaluminatschichten erfolgt unter Einsatz des Precursors **11** ([TbAl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>]). Precursortemperaturen von 120 bis 125 °C gewähren einen ausreichenden Precursorfluss; die Silizium-, Quarz- bzw. Spinell-Substrate werden auf 800 °C bzw. 1000 °C erhitzt. Die Abscheidedauer variiert zwischen 60 und 90 min. Teilweise folgt eine einstündige Temperaturbehandlung bei 1000 °C ohne weiteren Precursorfluss. Während der Abscheidung herrscht im Quarzreaktor ein Druck von 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>-6</sup> mbar. Kristalline Schichten werden durch nachträgliches Tempern bei 1350 °C während 6 h (Heizrate: 4 K/min) im Vakuum ( $p = 1 \cdot 10^{-4}$  mbar) erhalten.

**Tab. 6-4** Prozessparameter zur Zersetzung von **11** im CVD-Prozess.

Substrat	Substrattemperatur	Precursortemperatur	Abscheidedauer
Si-Wafer	800 °C	120 °C	60 min
SiO <sub>2</sub> -Einkristall	800 °C	120 °C	60 min
	1000 °C	125 °C	90 min
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Einkristall	1000 °C	125 °C	90 min

## 6.5 ABSCHIEDUNG EISENHALTIGER SCHICHTEN AUF Gd(OH)<sub>3</sub>- NANOSTÄBCHEN

Die Beschichtung von Gadoliniumhydroxid-Nanostäbchen mit einer eisenhaltigen Schale erfolgt auf zwei Wegen:

### 6.5.1 Beschichtung in Lösung

10,0 mg bzw. 62,0 mg Eisen(II)trissilylamid, Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub><sup>iv)</sup>, werden in je 5 ml Toluol gelöst und jeweils zu einer Suspensionen von 23,0 mg Gd(OH)<sub>3</sub> (hergestellt aus Gd(oleat)<sub>3</sub> via Solvothermalsynthese) in 20 ml Toluol gegeben, so dass zum einen ein n(Gd(OH)<sub>3</sub>) : n(Fe{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>) Verhältnis von 1:0,25, zum anderen von 1:1,5 vorliegt. Die Gemische werden jeweils während 4 h refluxiert und der Niederschlag im Anschluss mehrfach mit Methanol und Ethanol gereinigt. Die durch Zentrifugieren erhaltenen blassroten Pulver werden schließlich an Luft getrocknet und gemörsert.

### 6.5.2 Beschichtung aus der Gasphase

Gadoliniumhydroxid-Nanostäbchen werden aus einer Suspension von Gd(OH)<sub>3</sub> (hergestellt aus Gd(oleat)<sub>3</sub> via Solvothermalsynthese) in Hexan auf einen Silizium-Wafer gebracht und anschließend im CVD-Prozess beschichtet. Als Precursor wird Eisen-*tert*-Butoxid, [Fe(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>v)</sup>, eingesetzt, der bei einer Precursortemperatur von 80 °C in die Gasphase übergeht und sich auf dem heißen Substrat (T<sub>S</sub> = 550 °C) zersetzt <sup>[240]</sup>. Die Beschichtungsdauer beträgt 20 min.

---

<sup>iv)</sup> Synthetisiert von T. Fischer. <sup>[238]</sup>

<sup>v)</sup> Synthetisiert von V. Colquhoun. <sup>[110]</sup>

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. R. Ronda, T. Jüstel and H. Nikol, *J. Alloys Compd.*, 275-277, 669-676, **1998**.
- [2] T. Welker, *J. Lumin.*, 48 & 49, 49-56, **1991**.
- [3] P. Maestro and D. Huguenin, *J. Alloys Compd.*, 225, 520-528, **1995**.
- [4] M. Koedam and J. J. Opstelten, *J. Light. Res. Technol.*, 3, 205, **1971**.
- [5] J. M. P. J. Verstegen, D. Radielovic and L. E. Vrenken, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1627-1631, **1974**.
- [6] S. Ekambaram, K. C. Patil and M. Maaza, *J. Alloys Compd.*, 393, 81-92, **2005**.
- [7] G. Blasse, *J. Alloys Compd.*, 225, 529-533, **1995**.
- [8] C. Louis, R. Bazzi, C. A. Marquette, J.-L. Bridot, S. Roux, G. Ledoux, B. Mercier, L. Blum, P. Perriat and O. Tillement, *Chem. Mater.*, 17, 1673-1682, **2005**.
- [9] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng and Y. Li, *Inorg. Chem.*, 45, 6661-6665, **2006**.
- [10] A. Doat, F. Pellé, N. Gardant and A. Lebugle, *J. Solid State Chem.*, 177, 1179-1187, **2004**.
- [11] E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, D. Giaume, K. Lahlil, A. Mercuri, D. Casanova, A. Huignard, J.-L. Martin, T. Gacoin, J.-P. Boilot and A. Alexandrou, *Nano Lett.*, 4, 2079-2083, **2004**.
- [12] T. Konishi, M. Yamada, K. Soga, D. Matsuura and Y. Nagasaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 19, 145-149, **2006**.
- [13] K. Byrappa, M. K. Devaraju, J. R. Paramesh, B. Basavalingu and K. Soga, *J. Mater. Sci.*, 43, 2229-2233, **2008**.
- [14] N. C. Shaner, M. Z. Lin, M. R. McKeown, P. A. Steinbach, K. L. Hazelwood, M. W. Davidson and R. Y. Tsien, *Nature Methods*, 5, 545-551, **2008**.
- [15] M. Bruchez, Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos, *Science*, 281, 2013-2016, **1998**.
- [16] W. C. W. Chan and S. Nie, *Science*, 281, 2016-2018, **1998**.
- [17] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem.*, 101, 9463-9475, **1997**.
- [18] N. Lewinski, V. Colvin and R. Drezek, *SMALL*, 4, 26-49, **2008**.
- [19] L. A. Bauer, N. S. Birenbaum and G. J. Meyer, *J. Mater. Chem.*, 14, 517-526, **2004**.
- [20] H. Pedersen and L. Ojamäe, *Nano Lett.*, 6, 2004-2008, **2006**.
- [21] J. R. Mc Carthy, K. A. Kelly, E. Y. Sun and R. Weissleder, *Nanomedicine*, 2, 153-167, **2007**.

- [22] S. Mathur and S. Barh, *Z. Phys. Chem.*, 222, 307–317, **2008**.
- [23] F. Hernandez-Ramirez, J. D. Prades, A. Tarancon, S. Barth, O. Casals, R. Jiménez–Diaz, E. Pellicer, J. Rodriguez, M. A. Juli, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, S. Mathur, A. Helwig, J. Spannake and G. Mueller, *Nanotechnology*, 18, 495501 (5pp), **2007**.
- [24] S. Mathur and H. Shen, in “*Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*”, Ed. by H. S. Nalwa, American Scientific Publisher, 4, 131-191, **2004**.
- [25] S. Mathur, H. Shen and M. Veith, *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, 20-21, 118-126, **2004**.
- [26] S. Mathur, H. Shen, E. Hemmer and T. Ruegamer, *Mat. Res. Soc.*, 848, FF1. 10.1-6, **2005**.
- [27] S. Mathur, T. Ruegamer, N. Donia, H. Shen, *J. Nanosci. Nantechnol.*, 8, 2597-2603, **2008**.
- [28] S. Mathur, S. Barth and H. Shen, *Chem. Vap. Deposition*, 11, 11-16, **2005**.
- [29] S. Mathur, H. Shen, M. Veith, R. Rapalaviciute and T. Agne, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2027-2033, **2006**.
- [30] S. Cotton, “*Lanthanide and Actinide Chemistry*”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2006**.
- [31] E. Riedel, “*Anorganische Chemie*”, 6. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [32] G. Blasse and B. C. Grabmaier, “*Luminescent Materials*”, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1994**.
- [33] G. H. Dieke, “*Spectra and Energy Level of Rare Earth Ions in Crystals*”, Wiley Interscience, New York, **1968**.
- [34] R. A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit*, 29. Jahrg., 141-152, **1995**.
- [35] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.*, 11 [10], 663-675, **1987**.
- [36] M. Lazell, P. O’Brien, D. J. Otway and J.-H. Park, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4479-4486, **2000**.
- [37] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell and A. Singh, “*Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*”, Academic Press, London, **2001**.
- [38] R. C. Mehrotra and A. Singh, *Prog. Inorg. Chem.*, 46, 239-454, **1997**.
- [39] W. A. Herrmann, N. W. Huber and O. Runte, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 2187-2206, **1995**.
- [40] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, 967-997, **1998**.
- [41] C. J. Willis, *Coord. Chem. Rev.*, 88, 133-202, **1988**.
- [42] K. S. Mazdiyasi, C. T. Lynch and J. S. Smith, *Inorg. Chem.*, 5, 342-346, **1966**.

- [43] O. Poncelet and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron*, 8, 2183-2188, **1989**.
- [44] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. C. Daran and R. Astier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1846-1848, **1989**.
- [45] D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hannobd, M. B. Hursthouse and M. A. Mazid, *Polyhedron*, 9, 719-726, **1990**.
- [46] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting and K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, 28, 263-267, **1989**.
- [47] G. Helgesson, S. Jagner, O. Poncelet and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron*, 10, 1559-1564, **1991**.
- [48] S. N. Misra, T. N. Misra and R. C. Mehrotra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 105-113, **1965**.
- [49] J. M. Batwara, U. D. Tripathi and R. C. Mehrotra, *J. Chem. Soc. A*, 991-992, **1967**.
- [50] R. G. Jones, G. Karmas, G. A. Martin Jr and H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 4285-4286, **1956**.
- [51] M. Veith, S. Mathur and C. Mathur, *Polyhedron*, 17, 1005-1034, **1998**.
- [52] R. C. Mehrotra, M. M. Agrawal and A. Mehrotra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 3, 407-414, **1973**.
- [53] R. C. Mehrotra, J. M. Batwara and P. N. Kapoor, *Coord. Chem. Rev.*, 31, 67-91, **1980**
- [54] D.C. Bradley, *Chem.Rev.*, 89, 1317-1322, **1989**.
- [55] S. Somiya, *Hydrothermal Preparation of Fine Powders*, in S. Somiya (Ed.), *Adv. Ceram. 3<sup>rd</sup> Meet.*, 1988, Elsevier, London, Chapter 11, 207-243, **1990**.
- [56] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104, 3839-3946, **2004**.
- [57] V. K. La Mer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4847-4854, **1950**.
- [58] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706-8715, **1993**.
- [59] J.-G. Li, T. Ikegami, Y. Wang and T. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2376-2378, **2002**.
- [60] S. O'Brien, L. Bruns and C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12085-12086, **2001**.
- [61] M. Ebelmen, *Ann. Chimie Phys.*, 16, 129-166, **1846**.
- [62] M. Ebelmen, *C. R. Acad. Sci.*, 25, 854, **1847**.
- [63] T. Graham, *J. Chem. Soc.*, 17, 318-327, **1864**.
- [64] C.W. Turner, *Ceram.Bull.*, 70, 1487-1490, **1991**.
- [65] J. Livage, F. Babonneau, M. Chatry and L. Coury, *Ceram. Int.*, 23, 13-18, **1997**.
- [66] L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.*, 90, 33-72, **1990**.
- [67] T. P. Hoar, J. H. Schulman, *Nature*, 152, 102-103, **1943**.

- [68] P. D. Moran, J. R. Bartlett, G. A. Bowmaker, J. L. Woolfrey and R. P. Cooney, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 15, 251-262, **1999**.
- [69] F. Porta, C. Bifulco, P. Fermo, C. L. Bianchi, M. Fadoni and L. Prati, *Colloids Surf., A*, 160, 281-290, **1999**.
- [70] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang and T. Hyeon, *Angew. Chem.*, 119, 4717-4745, **2007**.
- [71] C. J. Brinker, G.W. Scherer, “*Sol-gel science – the physics and chemistry of sol-gel processing*”, Boston, Academic Press, **1990**.
- [72] M. Inoue, *Solvothermal Synthesis*, in B. Lee and S. Komarneni (Ed.), *Chemical Processing of Ceramics*, 2<sup>nd</sup> Ed., CRC Press, Boca Raton, Chapter 2, 21-62, **2005**.
- [73] S. Komarneni, *Current Science*, 85, 1730-1734, **2003**.
- [74] S.-H. Yu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 109, S65-S75, **2001**.
- [75] G. Demazeau, *J. Mater. Chem.*, 9, 15-18, **1999**.
- [76] H. Kominami, H. Inoue, S. Konishi and Y. Kera, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2148-2150, **2002**.
- [77] M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition*, 1, 8-23, **1995**.
- [78] J. T. Spencer, *Chemical Vapor Deposition of Metal-Containing Thin-Film Materials from Organometallic Compounds*, in K. D. Karlin (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 41, John Wiley & Sons, Inc., 145-237, **1994**.
- [79] P. Peshev and V. Slavova, *Mater. Res. Bull.*, 29, 255-261, **1994**.
- [80] C. K. Narula, W. H. Weber, J. Y. Ying and L. F. Allard, *J. Mater. Chem.*, 7, 1821-1929, **1997**.
- [81] I. Djerdj, G. Garnweitner, D. S. Su and M. Niederberger, *J. Solid State Chem.*, 180, 2154-2165, **2007**.
- [82] T. Ishizaka, R. Nozaki and Y. Kurokawa, *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 613-617, **2002**.
- [83] A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Garapon, C. Dujardin, E. Bernstein, C. Pedrini and J. Mugnier, *Opt. Mater.*, 19, 161-168, **2002**.
- [84] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson and J. L. Hutchison, *J. Colloid Interface Sci.*, 215, 179-182, **1999**.
- [85] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson, J. L. Hutchison, *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 503-508, **1999**.
- [86] R. Bazzi, M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein and P. Perriat, *J. Lumin.*, 102-103, 445-450, **2003**.

- [87] R. Bazzi, M. A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat and O. Tillement, *J. Colloid Interface Sci.*, 273, 191-197, **2004**.
- [88] M. A. Flores-González, C. Louis, R. Bazzi, G. Ledoux, K. Lebbou, S. Roux, S. Roux and O. Tillement, *Appl. Phys. A*, 81, 1385-1391, **2005**.
- [89] M. Hirano and M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, 10, 473-477, **2000**.
- [90] S. Hosokawa, S. Iwamoto and M. Inoue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 1215-1221, **2007**.
- [91] L. Kepinski, M. Zawadzki and W. Mista, *Solid State Sci.*, 6, 1327-1336, **2004**.
- [92] B. Hou, Y. Xu, D. Wu and Y. Sun, *J. Mater. Sci.*, 42, 1397-1400, **2007**.
- [93] S. Yin, S. Akita, M. Shinozaki, R. Li and T. Sato, *J. Mater. Sci.*, 43, 2234-2239, **2008**.
- [94] T. Kobayashi, S. Hosokawa, S. Iwamoto and M. Inoue, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1205-1211, **2006**.
- [95] L. Ma, W.-X. Chen, J. Zhao and Y.-F. Zheng, *J. Cryst. Growth*, 303, 590-596, **2007**.
- [96] Y.-P. Fang, A.-W. Xu, L.-P. You, R.-Q. Song, J. C. Yu, H.-X. Zhang, Q. Li and H.-Q. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 955-960, **2003**.
- [97] A.-W. Xu, Y.-P. Fang, L.-P. You and H.-Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1494-1495, **2003**.
- [98] X. Wang and Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 3497-3500, **2003**.
- [99] M. Leskelä, K. Kukli and M. Ritala, *J. Alloys Compd.*, 418, 27-34, **2006**.
- [100] H. D. B. Gottlob, M. C. Lemme, T. Mollenhauer, T. Wahlbrink, J. K. Efavi, H. Kurz, Y. Stefanov, K. Haberle, R. Komaragiri, T. Ruland, F. Zaunert and U. Schwalke, *J. Non-Cryst. Solids*, 351, 1885-1889, **2005**.
- [101] J. T. Lim, S. T. Hong, J. C. Lee and I.-M. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 17, **1996**.
- [102] G. Bonnet, M. Lachklar, J. C. Colson and J. P. Larpin, *Thin Solid Films*, 261, 31-36, **1995**.
- [103] M. P. Singh, C. S. Thakur, K. Shalini, N. Bhat and S. A. Shivashankar, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2889-2891, **2003**.
- [104] H. C. Aspinall, J. Gaskell, P. A. Williams, A. C. Jones, P. R. Chalker, P. A. Marshall, L. M. Smith and G. W. Critchlow, *Chem. Vap. Dep.*, 10, 83-89, **2004**.
- [105] A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, R. J. Potter, T. D. Manning, Y. F. Loo, R. O'Kane, J. M. Gaskell and L. M. Smith, *Chem. Vap. Dep.*, 12, 83-98, **2006**.
- [106] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer and V. Huch, *J. Mater. Chem.*, 9, 3069-3079, **1999**.

- [107] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse and M. Motevalli, *Polyhedron*, 10, 1049-1059, **1991**.
- [108] J. Gromada, A. Montreux, T. Chenal, J. W. Ziller, F. Leising and J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.*, 8, 3773-3788, **2002**.
- [109] T. J. Boyle, S. D. Bunge, P. G. Clem, J. Richardson, J. T. Dawley, L. A. M. Ottley, M. A. Rodriguez, B. A. Tuttle, G. R. Avilucea and R. G. Tissot, *Inorg. Chem.*, 44, 1588-1600, **2005**.
- [110] V. Colquhoun, Diplomarbeit „Solvothermalsynthese von Lanthanoidferraten aus chemischen Vorstufen“, Universität Würzburg, **2007**.
- [111] D. C. Bradley, J. S. Ghotra and F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1021-1023, **1973**.
- [112] S. N. Misra, T. N. Misra and R. C. Mehrotra, *Aust. J. Chem.*, 21, 797-800, **1968**.
- [113] L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Daniele, A. Bennaceur, J.-C. Daran and J. Vaissermann, *Polyhedron*, 16, 1223-1234, **1997**.
- [114] P. D. Bartlett, E. B. Lefferts, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2804-2805, **1955**.
- [115] P. T. Wolczanski, *Polyhedron*, 14, 3335-3362, **1995**.
- [116] M. Wedler, J. W. Gilji, U. Pieper, D. Stalke, M. Noltemeyer and F. T. Edelman, *Chem. Ber.*, 124, 1163-1165, **1991**.
- [117] H. A. Stecher, A. Sen and A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 28, 3282-3283, **1989**.
- [118] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine and W. Scherer, *Chem. Ber.*, 125, 1971-1979, **1992**.
- [119] H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, N. P. C. Walker and B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 623-626, **1989**.
- [120] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens and J. W. Ziller, *Angew. Chem.*, 106, 1725-1728, **1994**.
- [121] F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur and M. Veith, *J. Mater. Chem.*, 9, 1755-1763, **1999**.
- [122] S. Mathur, M. Veith, T. Ruegamer, E. Hemmer and H. Shen, *Chem. Mater.*, 16, 1304-1312, **2004**.
- [123] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1, 145-158, **2000**.
- [124] S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, A. Kjekshus, H. Fjellvåg and G. F. Goya, *Adv. Mater.*, 14, 1405-1409, **2002**.

- [125] M. Veith, S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, S. Hübner and M. H. Jilavi, *Chem. Mater.*, 13, 4041-4052, **2001**.
- [126] R. C. Mehrotra and M. M. Agrawal, *Chem. Commun.*, 469-470, **1968**.
- [127] M. Wijk, R. Norrestam, M. Nygren and G. Westin, *Inorg. Chem.*, 35, 1077-1079, **1996**.
- [128] G. Westin, M. Moustiakimov and M. Kritikos, *Inorg. Chem.*, 41, 3249-3258, **2002**.
- [129] T. D. Manning, Y. F. Loo, A. C. Jones, H. C. Aspinall, P. R. Chalker, J. F. Bickley, L. M. Smith and G. W. Critchlow, *J. Mater. Chem.*, 15, 3384-3387, **2005**.
- [130] S. Mathur, H. Shen, R. Rapalaviciute, A. Kareiva and N. Donia, *J. Mater. Chem.*, 14, 3259-3265, **2004**.
- [131] S. Mathur, M. Veith, R. Rapalaviciute, H. Shen, G. F. Goya, W. L. Martins Filho and T. S. Berquo, *Chem. Mater.*, 16, 1906-1913, **2004**.
- [132] P. N. Kapoor and R. C. Mehrotra, *Coord. Chem. Rev.*, 14, 1-27, **1974**.
- [133] K. G. Caulton and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.*, 90, 969-995, **1990**.
- [134] W. J. Evans, R. E. Golden and J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, 32, 3041-3051, **1993**.
- [135] W. Maudez, M. Meuwly and K. M. Fromm, *Chem. Eur. J.*, 13, 8302-8316, **2007**.
- [136] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, S. Hübner and M. H. Jilavi, *Chem. Mater.*, 14, 568-582, **2002**.
- [137] J. Park, K. J. An, Y. S. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang and T. Hyeon, *Nat. Mater.*, 3, 891-895, **2004**.
- [138] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 15, 59-64, **1976**.
- [139] M. Rajamathi and R. Seshadri, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6, 337-345, **2002**.
- [140] P. J. Barrie, *J. Chem. Educ.*, 82, 958-959, **2005**.
- [141] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong and A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 416-419, **1994**.
- [142] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimpur and H. Imai, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 29, 71-79, **2004**.
- [143] E. T. Lance and J. M. Haschke, *J. Solid State Chem.*, 17, 55-60, **1976**.
- [144] A. Marbeuf, G. Demazeau, S. Turrell, P. Hagenmuller, J. Derouet and P. Caro, *J. Solid State Chem.*, 3, 637-641, **1971**.
- [145] F. L. Carter and S. Levinson, *Inorg. Chem.*, 8, 2788-2791, **1969**.
- [146] J. M. Haschke, *J. Solid State Chem.*, 14, 238-246, **1975**.
- [147] A. J. Fanelli and J. V. Burlev, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C-174-C-175, **1986**.
- [148] Y. Takahashi, H. Suzuki and M. Nasu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81, 3117-3125, **1985**.

- [149] S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecerf, V. Huch, S. Hübner, R. Haberkorn, H. P. Beck and M. Jilavi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 1921-1928, **2001**.
- [150] J. A. K. Tareen and T. R. N. Kutty, *J. Cryst. Growth*, 50, 527-532, **1980**.
- [151] G. Herzberg, „*Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*“, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, N. Y., 178, **1945**.
- [152] J. M. Haschke and L. Eyring, *Inorg. Chem.*, 10, 2267-2274, **1971**.
- [153] B. H. T. Chai and S. Mroczkowski, *J. Cryst. Growth*, 44, 84-97, **1978**.
- [154] D. Schmeißer and H.-J. Müssig, *Solid-State Electron.*, 47, 1607-1611, **2003**.
- [155] J. A. Gupta, D. Landheer, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, M. J. Graham, K.-C. Yang, Z.-H. Lu and W. N. Lennard, *Appl. Surf. Sci.*, 173, 318-326, **2001**.
- [156] X. Wang and Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 4790-4793, **2002**.
- [157] A. M. Morales and C. M. Lieber, *Science*, 279, 208-211, **1998**.
- [158] S. Mathur, S. Barth, H. Shen, J.-C. Pyun and U. Werner, *Small*, 1, 713-717, **2005**.
- [159] S. Mathur and H. Shen, *Ceram. Trans.*, 172, 139-148, **2005**.
- [160] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. Christopher Doty and B. A. Korgel, *Science*, 287, 1471-1473, **2000**.
- [161] P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich and C. Colliex, *Nature*, 375, 564-567, **1995**.
- [162] M. Li, H. Schnablegger and S. Mann, *Nature*, 402, 393-395, **1999**.
- [163] M. Yada, M. Mihara, S. Mouri, M. Kuroki and T. Kijima, *Adv. Mater.*, 14, 309-313, **2002**.
- [164] M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele and J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1334-1344, **2004**.
- [165] Z. Yang, Y. Huang, B. Dong and H.-L. Li, *Solid State Chem.*, 178, 1157-1164, **2005**.
- [166] Z. Yang, Y. Huang, B. Dong and H.-L. Li, *Appl. Phys. A*, 81, 453-457, **2005**.
- [167] X. Wang and Y. Li, *Pure Appl. Chem.*, 78, 45-64, **2006**.
- [168] Z. A. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 3343-3353, **2002**.
- [169] Z. A. Peng and X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1389-1395, **2001**.
- [170] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 22, 289, **1897**.
- [171] H.-J. Bauer and W. Buckel, *Z. Physik*, 216, 507-522, **1968**.
- [172] P. Rein ten Wolde and D. Frenkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 2191-2196, **1999**.
- [173] W. Kleber and I. Mietz, *Kristall u. Technik*, 3, 509-512, **1968**.
- [174] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons and W. E. Buhro, *Science*, 270, 1791-1794, **1995**.

- [175] Z. Han, P. Xu, K. R. Ratinac and G.Q. Lu, *J. Cryst. Growth*, 273, 248-257, **2004**.
- [176] S. Hosokawa, S. Iwamoto and M. Inoue, *J. Alloys Compd.*, 408-412, 529-532, **2006**.
- [177] B. G. Hyde, D. J. M. Bevan and L. Eyring, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 259, 583-614, **1966**.
- [178] R. G. Biswas, M. Rajendran, G. S. Walker, E. Williams and A. K. Bhattacharya, *J. Mater. Sci.*, 33, 3001-3007, **1998**.
- [179] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, 2, 98-100, **1918**.
- [180] C. R. Patra, G. Alexandra, S. Patra, D. S. Jacob, A. Gedanken, A. Landau and Y. Gofer, *New. J. Chem.*, 29, 733-739, **2005**.
- [181] M. N. Viswanathiah, J. A. K. Tareen and T. R. N. Kutty, *Mat. Res. Bull.*, 15, 855-859, **1980**.
- [182] H. Samata, D. Kimura, Y. Saeki, Y. Nagata and T. C. Ozawa, *J. Cryst. Growth*, 304, 448-451, **2007**.
- [183] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Fushimi, *Solid State Ion.*, 17, 107-114, **1985**.
- [184] A. Neumann and D. Walter, *Thermochim. Acta*, 445, 200-204, **2006**.
- [185] H. Assaoudi, Z. Fang, J. E. Barralet, A. J. Wright, I.S. Butler and J. A. Kozinski, *Nanotechnology*, 18, 445606, **2007**.
- [186] S. Mathur, H. Shen, S. Barth and C. Cavelius, *SPIE Newsroom*, 10.1117/2.1200602.0080, **2006**.
- [187] S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson and P. Kuhn, *Thin Solid Films*, 502, 88-93, **2006**.
- [188] S. Mathur, E. Hemmer, S. Barth, J. Altmayer, N. Donia, N. Lecerf, I. Kumakiri and R. Bredesen, *Proc. 9th Int. Conf. on Inorganic Membranes*, Lillehammer - Norway, **2006**.
- [189] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein and B. Dragnea, *Chem. Mater.*, 19, 3624-3632, **2007**.
- [190] S. V. Mahajan and J. H. Dickerson, *Nanotechnology*, 18, 325605 (6 pp), **2007**.
- [191] Q. Tang, J. Shen, W. Zhou, W. Zhang, W. Yu and Y. Qian, *J. Mater. Chem.*, 13, 3103-3196, **2003**.
- [192] A. F. Andreeva and V. A. Ogorodnik, *Phys. Stat. Sol. B*, 117, K57-59, **1983**.
- [193] R. Harani, C. A. Hogarth, M. M. Ahmed and D. F. Morris, *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, 843-844, **1984**.
- [194] H. E. Hoefdraad, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1917-1921, **1975**.
- [195] N. Van Vugt, T. Wigmans and G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2601-2602, **1973**.

- [196] S. Mathur, M. Veith, H. Shen and S. Hüfner, *Mater. Sci. Forum*, Vols. 386-388, 341-346, **2002**.
- [197] T. Ishitani, H. Tsuboi, T. Yaguchi and H. Koike, *J. Electron. Microsc.*, 43, 322-326, **1994**.
- [198] D. C. Krupa and D. M. Mahoney, *J. Appl. Phys.*, 43, 2314-2320, **1972**.
- [199] P. Nachimuthu and R. Jagannata, *J. Non-Cryst. Solids*, 183, 208-211, **1995**.
- [200] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent and J. L. Glasper, *Solid State Commun.*, 20, 673-676, **1976**.
- [201] P. A. M. Berdowski, M. J. J. Lammers and G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.*, 113, 387-390, **1985**.
- [202] T. Hayakawa, N. Kamata and K. Yamada, *J. Lumin.*, 68, 179-186, **1996**.
- [203] U. Philipose, T. Xu, S. Yang, P. Sun, H. E. Ruda, Y. Q. Wang and K. L. Kavanagh, *J. Appl. Phys.*, 100, 084316, **2006**.
- [204] I. Fernández, A. Cremades and J. Piqueras, *Semicond. Sci. Technol.*, 20, 239-243, **2005**.
- [205] C. W. Jia, E. Q. Xie, J. G. Zhao, Z. W. Sun and A. H. Peng, *J. Appl. Phys.*, 100, 023529, **2006**.
- [206] M. Fox, “*Optical Properties of Solids*”, Oxford University Press, Oxford, New York, **2001**.
- [207] V. Wagner, A. Dullaart, A.-K. Bock and A. Zweck, *Nat. Biotechnol.*, 24, 1211-1217, **2006**.
- [208] D. B. Resnik and S. S. Tinkle, *Nanomedicine*, 2, 345-350, **2007**.
- [209] L. Wang, M. B. O’Donoghue and W. Tan, *Nanomedicine*, 1, 413-426, **2006**.
- [210] W. J. M. Mulder, A. W. Griffioen, G. J. Strijkers, D. P. Cormode, K. Nicolay and Z. A. Fayad, *Nanomedicine*, 2, 307-324, **2007**.
- [211] W. W. Yu, E. Chang, R. Drezek and V. L. Colvin, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 348, 781-786, **2006**.
- [212] R. J. Cook and H. J. Kimble, *Phys. Rev. Lett.*, 54, 10231026, **1985**.
- [213] P. A. Frantsuzov and R. A. Marcus, *Phys. Rev. B*, 72, 155321, **2005**.
- [214] T. Mustelin, *Nanomedicine*, 1 [4], 383-385, **2006**.
- [215] G. Oberdörster, E. Oberdörster and J. Oberdörster, *Environ. Health Persp.*, 113, 823-839, **2005**.
- [216] P. H. M. Hoet, I. Brüske-Hohlfeld and O. V. Salata, *J. Nanobiotechnol.*, 2, **2004**.

- [217] M. Geiser, B. Rothen-Rutishauser, N. Kapp, S. Schürch, W. Kreyling, H. Schulz, M. Semmler, V. Im Hof, J. Heyder and P. Gehr, *Environ. Health Persp.*, 113, 1555-1560, **2005**.
- [218] R. Clift, *Nanomedicine*, 2, 267-270, **2007**.
- [219] V. L. Colvin, *Nat. Biotechnol.*, 21, 1166-1170, **2003**.
- [220] M. Ishiyama, M. Shiga, K. Sasamoto, M. Mizoguchi and P.-G. He, *Chem. Pharm. Bull.*, 41 [6], 1118-1122, **1993**.
- [221] R. M. Lequin, *Clin. Chem.*, 51, 2415-2418, **2005**.
- [222] T. Porstmann, T. Ternynck and S. Avrameas, *J. Immunol. Methods*, 82, 169-179, **1985**.
- [223] F. Dankberg and M. D. Persidsky, *Cryobiology*, 13, 430-432, **1976**.
- [224] D.T. Sasaki, S. E. Dumas and E. G. Engleman, *Cytometry*, 8, 413-420, **1987**.
- [225] W. D. Wilson, F. A. Tanious, H. J. Barton, L. Strkowski and D. W. Boykin, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5008-5010, **1989**.
- [226] E. A. Goun, T. H. Pillow, L. R. Jones, J. B. Rothbard and P. A. Wender, *Chem. Bio. Chem.*, 7, 1497-1515, **2006**.
- [227] A. Tsuji and I. Tamai, *Pharm. Res.*, 13, 963-977, **1996**.
- [228] J. A. Schafer and D. W. Barfuss, *Am. J. Physiol.*, 238, F335-F346, **1980**.
- [229] Z. P. Xu, Q. H. Zeng, G. Q. Lu and A. B. Yu, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 1027-1040, **2006**.
- [230] M. Zhou, J. Yuan, W. Yuan, Y. Yin and X. Hong, *Nanotechnol.*, 18, 405704, **2007**.
- [231] L. A. Carpino and G. Y. Han, *J. Org. Chem.*, 37, 3404-3409, **1972**.
- [232] P. Watts, C. Wiles, S. J. Haswell and E. Pombo-Villar, *Tetrahedron*, 58, 5427-5439, **2002**.
- [233] J. Jones, "Synthese von Aminosäuren und Peptiden", Basistext Chemie, Vol. 6, VCH Weinheim, **1995**.
- [234] V. Sivakov, C. Petersen, C. Daniel, H. Shen, F. Mucklich, S. Mathur, *Appl. Surf. Sci.*, 247, 513-517, **2005**.
- [235] G. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A 64, 112-122, **2008**.
- [236] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press, London, **1978**.
- [237] Theresa Noisser, Diplomarbeit, „Molekulare Vorstufen für oxidische Bismuth-Eisen-Phasen“, Universität Würzburg, **2007**.
- [238] T. Fischer, Diplomarbeit, „Synthese und Charakterisierung neuartiger Eisenalkoxide und Materialien“, Universität Würzburg, **2008**.

- [239] R. A. Andersen, K. Faegri Jr., J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W.-P. Leung and K. Rypdalt, *Inorg. Chem.*, 27, 1782-1786, **1988**.
- [240] S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen and H.-B. Gao, *J. Phys. IV France*, 11, Pr3-487-494, **2001**.
- [241] J. Flesche, *J. Solid State Chem.*, 5, 266-275, **1972**.
- [242] M. Higuchi, H. Katase, K. Kodaira and S. Nakayama, *J. Cryst. Growth*, 218, 282-286, **2000**.
- [243] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa and K. Kodaira, *Solid State Ionics*, 174, 73-80, **2004**.
- [244] S. Tao and J. Irvine, *Mater. Res. Bull.*, 36, 1245-1258, **2001**.
- [245] S. Celerier, C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Calmet and P. Stevens, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2665-2668, **2005**.
- [246] E. Rodríguez-Reyna, A. F. Fuentes, M. Maczka, J. Hanuza, K. Boulahya and U. Amador, *J. Solid State Chem.*, 179, 522-531, **2006**.
- [247] G. Lupina, T. Schroeder, J. Dabrowski, Ch. Wenger, A. U. Mane, H.-J. Müssig, P. Hoffmann and D. Schmeisser, *J. Appl. Phys.*, 99, 114109-114109, **2006**.
- [248] R. lo Nigro, R. G. Toro, G. Malandrino, P. Fiorenza, V. Raineri and I. L. Fragalà, *Mater. Sci. Eng. B*, 118, 117-121, **2005**.
- [249] R. Kögler, A. Mücklich, F. Eichhorn, M. Posselt, H. Reuther and W. Skorupa, *J. Appl. Phys.*, 104314-104314-4, **2006**.
- [250] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono and Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.*, 5, 1801-1805, **1995**.
- [251] S. Nakayama, H. Aono and Y. Sadaoka, *Chem. Lett.*, 431-432, **1995**.
- [252] S. Nakayama and M. Sakamoto, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 1413-1418, **1998**.
- [253] Y. Masubuchi, M. Higuchi, H. Katase, T. Takeda, S. Kikkawa, K. Kodeira and S. Nakayama, *Solid State Ionics*, 166, 213-217, **2004**.
- [254] D. A. Pawlak, K. Kolodziejak, R. Diduszko, K. Rozniatowski, M. Kaczkan, M. Malinowski, J. Kisielewski and T. Lukasiewicz, *Chem. Mater.*, 19, 2195-2202, **2007**.

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abb. 2-1** Schematische Darstellung möglicher Absorptions- und Emissionsprozesse in einem Leuchtstoff (A = Aktivator, S = Sensibilisator, W = Wirtsgitter).
- Abb. 2-2** Dicke-Diagramm.
- Abb. 2-3** Schematische Darstellung der Elektronenübergänge bei Photolumineszenz.
- Abb. 2-4** Schematische Darstellung von Quenching-Prozessen: a) thermisches Quenching, b) Energieverlust durch hochfrequente Schwingungen (Bsp.  $\text{Eu}^{3+}$ ), c) Kreuzrelaxation (Bsp.  $\text{Pr}^{3+}$ ).
- Abb. 2-5** Oligomerisation durch Ausbildung von ( $\mu_2$ -) Oxo-Brücken.
- Abb. 2-6** a) homonukleares, homoleptisches Alkoxid; b) homonukleares, heteroleptisches Alkoxid, c) heteronukleares, homoleptisches Alkoxid, d) heteronukleares, heteroleptisches Alkoxid (R = Alkoxygruppe, A, B = Metalle).
- Abb. 2-7** Schematische Darstellung des Top-Down- sowie des Bottom-Up-Verfahrens.
- Abb. 2-8** Schematische Darstellung von Flüssigphasenmethoden: a) Heißinjektionsverfahren, b) inverse Mizelle nach Schulman, c) Sol-Gel-Verfahren.
- Abb. 2-9** Schematische Darstellung des Solvothermalverfahrens.
- Abb. 2-10** Solvothermalmethoden zur Darstellung von Metalloxiden.
- Abb. 2-11** Schematische Darstellung des Aufbaus (a) und Fotografie (b) einer CVD-Anlage.
- Abb. 2-12** Schematische Darstellung der Prozess-Schritte im CVD-Verfahren.
- Abb. 3-1** a) Molekülstruktur von  $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (1). b) Koordinationspolyeder der Praseodymzentren. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.
- Abb. 3-2** a) Molekülstruktur von  $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (2). b) Koordinationspolyeder der Terbiumzentren. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.
- Abb. 3-3** a) Molekülstruktur von  $[\text{Pr}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$  (3). b) Koordinationstetraeder um das zentrale Praseodymatom. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.
- Abb. 3-4** a) Molekülstruktur von  $[\text{Tb}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$  (4). b) Koordinationstetraeder um das zentrale Terbiumatom. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.
- Abb. 3-5** a) Molekülstruktur von  $[\text{Er}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_3(\text{THF})]$  (5). b) Koordinationstetraeder um das zentrale Erbiumatom. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.
- Abb. 3-6** a) Molekülstruktur von  $[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$  (6). Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und Methylgruppen vernachlässigt. b) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von (6): trigonal verzerrte Bipyramide.
- Abb. 3-7** a) Molekülstruktur von  $[\text{PrCl}\{\text{OC}(^t\text{Bu})_3\}_2(\text{THF})]_2$  (7). Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt. b) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von (7): trigonal verzerrte Bipyramide.
- Abb. 3-8** Vorschlag zu den Bindungsverhältnissen in **8** basierend auf den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse.

- Abb. 3-9** a) Molekülstruktur von  $[\text{EuCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$  (**9**). b) Koordinationsoktaeder. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome und Methylgruppen vernachlässigt.
- Abb. 3-10** a) Molekülstruktur von  $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$  (**10**). Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt. b) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von (**10**): Tetraeder und verzerrte tetragonale Bipyramide.
- Abb. 3-11** a) Molekülstruktur von  $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$  (**11**). b) Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **11**: Koordinationspolyeder. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.
- Abb. 3-12** a) Molekülstruktur von  $[\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}]$  (**12**). b) Koordinationspolyeder. Zum Zweck besserer Übersichtlichkeit wurden die H-Atome vernachlässigt.
- Abb. 3-13.** TG-DTA-Kurven von a) **1**, b) **3**, c) **6** und d) **7**.
- Abb. 3-14** Photolumineszenzspektrum von Verbindung **2** (aufgenommen bei  $T = 10$  K).
- Abb. 3-15** TG-DTA-Kurve von a)  $\text{Gd}(\text{oleat})_3$ , b)  $\text{Pr}(\text{oleat})_3$ , c)  $\text{Tb}(\text{oleat})_3$ , d)  $\text{Dy}(\text{oleat})_3$ .
- Abb. 3-16** Röntgendiffraktogramme von Pulvern aus **1** in Abhängigkeit des Zusatzes (Lsm.: *iso*-Propanol,  $T = 200$  °C,  $t = 24$  h).
- Abb. 3-17** Projektion des a) hexagonalen  $\text{MX}_3$ -Gitters des  $\text{Y}(\text{OH})_3$ -Typs in der (001)-Ebene und b) monoklinen  $\text{MX}_2\text{Y}$ -Gitters des  $\text{Y}(\text{OH})_2\text{Cl}$ -Typs in der (010)-Ebene.
- Abb. 3-18** Röntgendiffraktogramme von Pulvern aus **1** in Abhängigkeit der Prozesstemperatur (Lsm.: *iso*-Propanol,  $t = 24$  h, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-19** Röntgendiffraktogramm von Pulver aus **1**: Silikatbildung bei  $T = 250$  °C (Lsm.: *iso*-Propanol,  $t = 24$  h, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-20** Röntgendiffraktogramm von Pulver aus **1**: Carbonatbildung bei  $T = 400$  °C (Lsm.: *iso*-Propanol,  $t = 3$  h, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-21** Phasenentwicklung in Pulvern aus der Zersetzung von **1** in a) Hexan sowie b) *iso*-Propanol unter Zusatz von Wasser ( $T = 250$  °C,  $t = 24$  h).
- Abb. 3-22** Röntgendiffraktogramme von Pulvern aus **3** in Abhängigkeit der Prozesstemperatur (Lsm.: *iso*-Propanol,  $t = 24$  h, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-23** Röntgendiffraktogramme von Pulvern aus **3** in Abhängigkeit des Zusatzes (Lsm.: *iso*-Propanol,  $T = 200$  °C,  $t = 24$  h).
- Abb. 3-24** Zeitabhängigkeit der Bildung von  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  als Nebenphase in Pulvern hergestellt aus **3** (Lsm.: *iso*-Propanol,  $T = 250$  °C, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-25** Phasenentwicklung in Pulvern aus der Zersetzung von **3** in a) Hexan sowie b) *iso*-Propanol unter Zusatz von Wasser ( $T = 250$  °C,  $t = 24$  h).
- Abb. 3-26** Temperatur-Konzentrations-Diagramm für das System  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ .
- Abb. 3-27** Phasenstabilität von  $\text{P}_2\text{O}_3$  unter solvothermalen sowie von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  unter hydrothermalen Bedingungen ( $T = 250$  °C,  $t = 24$  h).
- Abb. 3-28** Semi-quantitative Phasendiagramme für das System  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur.

- Abb. 3-29** Röntgenpulverdiffraktogramme von Pulvern aus **7** in Abhängigkeit des Lösemittels sowie der Additive ( $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).
- Abb. 3-30** XPS-Spektren von unbehandelten Pulvern aus **1** (a) sowie **3** (b) und nachträglich getemperten ( $\Delta T = 1000\text{ °C}$ ,  $t = 15\text{ min}$ ) Pulvern aus **1** (c) bzw. **3** (d) (Lsm.: *iso*-Propanol,  $T = 200\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).
- Abb. 3-31** TEM-Aufnahmen der aus a) **1** sowie b) **3** mittels Solvothermalsynthese ( $200\text{ °C}$ ,  $24\text{ h}$ ) erhaltenen Nanostrukturen.
- Abb. 3-32** Einfluss der Behandlungsdauer und Precursorwahl auf die Morphologie (Lsm.: *iso*-Propanol, Zusatz: KOH aq.,  $T = 250\text{ °C}$ ).
- Abb. 3-33** Einfluss der Additivwahl auf die Partikelmorphologie (Precursor: **1**, Lsm.: *iso*-Propanol,  $T = 200\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).
- Abb. 3-34** Morphologieänderung in Abhängigkeit von Precursorwahl, Lösemittel und Hydrolysegrad ( $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ).
- Abb. 3-35** Pulverdiffraktogramme der an Luft bei  $900\text{ °C}$  während  $2\text{ h}$  getemperten Pulver ausgehend von a) **1** sowie b) **3**.
- Abb. 3-36** a) Pulverdiffraktogramme des Rohpulvers sowie der kalzinierten Pulver, hergestellt via Sol-Gel-Verfahren unter Einsatz von **1**, b) Kristallitgröße als Funktion der Kalzinierungstemperatur.
- Abb. 3-37** Röntgendiffraktogramme von Pulvern hergestellt mittels Solvothermalverfahren aus **2** (a, b) und **4** (c) (Lsm.: *iso*-Propanol, Zusatz: KOH).
- Abb. 3-38** TEM-Bilder von  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  aus (a) **2** sowie (b) aus **4** ( $T = 200\text{ °C}$ ,  $t = 48\text{ h}$ ).
- Abb. 3-39** Röntgenpulverdiffraktogramme von Pulvern auf Basis von **2** (Sol-Gel-Prozess) in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.
- Abb. 3-40** Pulverdiffraktogramme von Pulvern, die ausgehend von **2** über die Methanol-Route dargestellt wurden: a) temperaturabhängiges XRD, b) XRD von bei  $1000\text{ °C}$  getempertem Pulver und c) vergrößerte Darstellung des Untergrundes ( $\Delta T = 1000\text{ °C}$ ).
- Abb. 3-41** Pulverdiffraktogramme von Pulvern aus der Zersetzung von  $\text{Er}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2$  in Abhängigkeit der Gasatmosphäre im Restvolumen (Lsm.: *iso*-Propanol,  $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ , Zusatz: KOH aq.) sowie von getemperten Pulvern ( $T = 800\text{ °C}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ).
- Abb. 3-42** Phasengrenzen im System  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ .
- Abb. 3-43** Einfluss von Füllgrad, Konzentration und Prozessdauer auf die Bildung von Erbiumoxidhydroxid.
- Abb. 3-44** Röntgenpulverdiffraktogramm von Pulvern aus **8** ( $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ , Lsm.: *iso*-Propanol, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-45** Pulverdiffraktogramme von Pulvern aus der solvothermalen Zersetzung von  $\text{Ln}(\text{oleat})_3$  ( $T = 250\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ , Lsm.: Hexan, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-46** Morphologie der mittels Solvothermalsynthese aus  $\text{Ln}(\text{oleat})_3$  erhaltenen  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ -Strukturen.
- Abb. 3-47** Pulverdiffraktogramme der getemperten  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ -Pulver.
- Abb. 3-48** TG-DTA-Kurven von a)  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und b)  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ .

- Abb. 3-49** ) UV-VIS-Absorptionsspektren von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . b) Farbe von  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  und  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (fotographische Aufnahme).
- Abb. 3-50** Pulverdiffraktogramme von Pulvern aus a) **10** sowie b) **11** (Solvothermalbehandlung:  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ , Lsm.: *iso*-Propanol, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-51** TEM-Aufnahme von Pulvern aus **10** hergestellt mittels Solvothermalbehandlung ( $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ , Lsm.: *iso*-Propanol, Zusatz: KOH aq.).
- Abb. 3-52** Pulverdiffraktogramme von bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  kalzinierten Pulvern aus a) **10** und b) **11** hergestellt via Sol-Gel-Verfahren.
- Abb. 3-53** Einfluss der Substratwahl auf die Phasenbildung: a) Perowskitphase, b) Granatphase.
- Abb. 3-54** HR-TEM-Aufnahme der getemperten Tb-Al-O-Schicht auf Quarz.
- Abb. 3-55** Emissionsspektren von  $\text{TbAlO}_3$  (**10**,  $\lambda_{\text{ex}} = 354\text{ nm}$ , RT) sowie  $\text{AlOOH}:\text{Tb}^{3+}$  (**11**,  $\lambda_{\text{ex}} = 277\text{ nm}$ , RT) Pulvern (Sol-Gel-Ansatz).
- Abb. 3-56** Emissionsspektren von Pulvern aus der Solvothermalbehandlung von **10** und **11** ( $\lambda_{\text{ex}} = 378\text{ nm}$ , RT).
- Abb. 3-57** Temperaturabhängige Photolumineszenz einer  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ( $\lambda_{\text{ex}} = 276\text{ nm}$ ). Inset: grün lumineszierende Schicht ( $T = 10\text{ K}$ ).
- Abb. 4-1** TEM-Aufnahme von  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen vor (a) und nach (b) der Zugabe von Kulturmedium.
- Abb. 4-2** Strukturen der eingesetzten Fluoreszenzfarbstoffe: a) Fluoresceindiacetat (FD), b) Propodiumiodid (PI) und c) 4',6-Diamidino-2-phenylindol (DAPI).
- Abb. 4-3** Quantitative Auswertung des WST-1-Assays. Als Negativkontrolle wurde reines Kulturmedium eingesetzt (grün dargestellt), als Positivkontrolle Triton X (rot dargestellt).
- Abb. 4-4** Quantitative Auswertung des BrdU-Assays. Als Negativkontrolle wurde reines Kulturmedium eingesetzt (grün dargestellt), als Positivkontrolle Triton X (rot dargestellt).
- Abb. 4-5** Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von A549 und Caco2 Zellen nach 24-stündiger Inkubation mit  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchen. (Grün: mittels FD gefärbter Zellkern, Rot: mittels PI gefärbter Zellkern).
- Abb. 4-6** Quantitative Auswertung der Lebend(grün)-Tot(rot)-Diskriminierung. Als Negativkontrolle wurde reines Kulturmedium eingesetzt, als Positivkontrolle Triton X.
- Abb. 4-7** UV-Spektrum zum Nachweis des Fmoc-Piperidin-Adduktes.
- Abb. 4-8** a) REM-Aufnahme und b) Röntgendiffraktogramm von mittels CVD-Verfahren beschichteten Nanostäbchen.
- Abb. 4-9** TEM-Aufnahme eines  $\text{Gd}(\text{OH})_3$ -Nanostäbchens nach Refluxion in einer  $\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ -Lösung ( $\text{Gd}:\text{Fe} = 1:1,5$ ).
- Abb. 6-1** Modifizierte Stock'sche Vakuumapparatur.

- Schema 1-1** Konzept der molekülbasierten Synthese von Funktionswerkstoffen.
- Schema 3-1** Darstellung zur Verkürzung der Lanthanoid-Sauerstoff-Bindung mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms.
- Schema 3-2** Variation der Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit der Precursor-konfiguration.
- Schema 3-3** Schematische Darstellung möglicher Hydrolyse- und Kondensationsprozesse in Abhängigkeit des Precursoraufbaus.
- Schema 3-4** Bildung von Partikeln als metastabile Zwischenphase nach der Oswald'schen Stufenregel.
- Schema 3-5** Energiediagramm von  $Tb^{3+}$ .
- Schema 3-6** Mögliche Elektronenübergänge in Abhängigkeit der Temperatur unter Berücksichtigung von Kristalldefekten.
- Schema 4-1** a) Formazan-Bildung im Laufe des WST-1-Assays. b) Strukturformel von 5-Bromo-2'-deoxyuridine (BrdU).
- Schema 4-2** Mechanismus der Anbindung von Fmoc-Ala-OPfp an  $Gd(OH)_3$ .
- Schema 4-3** Abspaltung der Schutzgruppe durch Bildung eines Fmoc-Piperidin-Adduktes.
- Schema 5-1** Variation des Molekülaufbaus in Abhängigkeit von der Ligandenwahl.
- Schema 5-2** Morphologie von  $Ln(OH)_3$  und  $LnOOH$  in Abhängigkeit des Additivs und des Lanthanoidions.

## TABELLENVERZEICHNIS

- Tab. 2-1** Oxidationsstufen der Lanthanoide.
- Tab. 3-1** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **1** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-2** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **2** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-3** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **3 bis 5** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-4** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **6 und 7** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-5** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **9** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-6** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **10** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-7** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **11** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-8** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] in **12** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-9** Ausgewählte Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in **12** (Standardabweichung in Klammern).
- Tab. 3-10** Übersicht über die eingesetzten Additive.
- Tab. 3-11** Parameter der hexagonalen Praseodym- sowie Terbiumhydroxidgitter.
- Tab. 3-12** Größenordnung der mittels Solvothermalsynthese aus  $\text{Ln(oleat)}_3$  erhaltenen  $\text{Ln(OH)}_3$ -Nanostrukturen.
- Tab. 3-13** Gitterparameter der Substrat- und Schichtmaterialien.
- Tab. 4-1** Bekannte funktionalisierte, anorganische Nanostrukturen.
- Tab. 5-1** Übersicht über die erhaltenen lanthanoidhaltigen Phasen in Abhängigkeit des Verfahrens, der Prozessparameter und des Lanthanoidions.
- Tab. 6-1** Verwendete Chemikalien.
- Tab. 6-2** Gewählte Prozessparameter im Solvothermalverfahren.
- Tab. 6-3** Gewählte Prozessparameter im Sol-Gel-Prozess.
- Tab. 6-4** Prozessparameter zur Zersetzung von **11** im CVD-Prozess.

## 8 ANHANG

## Anhang 1

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (**1**).

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{101}\text{O}_{11}\text{Pr}_3$
Molmasse [g/mol]	1228,98
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2(1)/c$
Elementarzelle	$a = 19,869(4) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 10,882(2) \text{ \AA} \quad \beta = 100,016(8)^\circ$ $c = 27,854(6) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5931(2)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,376
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,470
F(000)	2520
Gemessener $\Theta$ -Bereich	1,48 bis 29,57°
Index-Bereiche	$-27 \leq h \leq 27$ $-15 \leq k \leq 15$ $-38 \leq l \leq 38$
Gemessene Reflexe	92253
Unabhängige Reflexe	16589 [R(int) = 0.0305]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	16589 / 0 / 556
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	1,050
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0298, wR2 = 0,0600
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0386, wR2 = 0,0659
Restelektronendichte (max. und min.)	3,503 und -2,547 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für  $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (**1**).

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pr(1)	1403(1)	7292(1)	1398(1)	16(1)
Pr(2)	2669(1)	8121(1)	2487(1)	22(1)
Pr(3)	3146(1)	8207(1)	1231(1)	23(1)
O(1)	2183(1)	9059(2)	1645(1)	15(1)
O(2)	2582(1)	6661(2)	1749(1)	13(1)
O(3)	1463(1)	7481(2)	2261(1)	18(1)
O(4)	3626(1)	8604(2)	2080(1)	19(1)
O(5)	2054(1)	7575(2)	751(1)	17(1)
O(6)	760(1)	5683(2)	1181(1)	20(1)
O(7)	149(1)	8091(2)	1041(1)	24(1)
O(8)	3013(1)	6936(2)	3118(1)	30(1)
O(9)	2715(1)	9762(2)	3060(1)	61(1)
O(10)	3862(1)	7081(2)	861(1)	38(1)
O(11)	3511(2)	9886(3)	833(1)	65(1)
C(1)	1932(1)	10314(2)	1594(1)	17(1)
C(2)	2529(2)	11202(2)	1766(1)	25(1)
C(3)	1636(2)	10560(3)	1050(1)	26(1)
C(4)	1369(2)	10480(3)	1912(1)	24(1)
C(5)	2819(1)	5395(2)	1812(1)	14(1)
C(6)	2691(1)	4744(2)	1312(1)	20(1)
C(7)	3592(1)	5399(2)	2023(1)	20(1)
C(8)	2421(1)	4741(2)	2172(1)	20(1)
C(9)	974(1)	7245(3)	2583(1)	19(1)
C(10)	1176(2)	7996(3)	3053(1)	32(1)
C(11)	970(2)	5870(3)	2704(1)	32(1)
C(12)	253(2)	7627(4)	2321(1)	35(1)
C(13)	4317(1)	8962(2)	2290(1)	19(1)
C(14)	4815(2)	8414(3)	1978(1)	34(1)
C(15)	4369(2)	10371(3)	2292(2)	40(1)
C(16)	4490(2)	8471(3)	2815(1)	31(1)
C(17)	1855(1)	7405(2)	228(1)	17(1)
C(18)	2260(2)	8314(3)	-39(1)	31(1)
C(19)	2009(2)	6076(3)	93(1)	26(1)

---

C(20)	1084(1)	7665(3)	88(1)	24(1)
C(21)	385(1)	4579(2)	1052(1)	18(1)
C(22)	587(2)	4033(3)	584(1)	26(1)
C(23)	-387(1)	4872(3)	968(1)	25(1)
C(24)	556(2)	3639(3)	1471(1)	27(1)
C(25)	-485(1)	8790(3)	874(1)	23(1)
C(26)	-709(2)	8560(3)	325(1)	36(1)
C(27)	-1035(2)	8351(3)	1165(1)	33(1)
C(28)	-319(2)	10146(3)	977(1)	28(1)
C(29)	3260(2)	6230(3)	3546(1)	30(1)
C(30)	2666(2)	5494(3)	3698(1)	36(1)
C(31)	3817(2)	5325(4)	3437(1)	38(1)
C(32)	3560(2)	7121(4)	3959(1)	40(1)
C(33)	2718(2)	10795(3)	3393(2)	48(1)
C(34)	2429(4)	10413(5)	3845(2)	93(2)
C(35)	2239(4)	11759(4)	3135(2)	82(2)
C(36)	3428(3)	11304(9)	3511(5)	206(7)
C(37)	4357(2)	6380(3)	649(1)	32(1)
C(38)	3996(2)	5761(4)	172(1)	48(1)
C(39)	4911(2)	7252(4)	541(2)	55(1)
C(40)	4659(2)	5386(3)	1012(1)	36(1)
C(41)	3735(2)	10920(3)	573(2)	50(1)
C(42)	3138(5)	11779(6)	442(4)	155(5)
C(43)	3913(5)	10490(6)	112(3)	135(4)
C(44)	4280(6)	11603(8)	885(3)	243(9)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [Pr<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(HO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] (**1**).

Pr(1)-O(6)	2,1912(18)	Pr(1)-O(5)	2,4137(18)
Pr(1)-O(2)	2,4721(17)	Pr(1)-O(1)	2,4890(18)
Pr(1)-O(7)	2,6639(19)	Pr(2)-O(1)	2,5855(18)
Pr(2)-O(2)	2,5787(17)	Pr(2)-O(8)	2,191(2)
Pr(2)-O(3)	2,4702(19)	Pr(2)-O(4)	2,4340(19)
Pr(2)-O(9)	2,387(3)	Pr(3)-O(1)	2,5734(18)
Pr(3)-O(2)	2,5962(17)	Pr(3)-O(4)	2,4314(19)
Pr(3)-O(5)	2,4417(18)	Pr(3)-O(10)	2,257(2)
Pr(3)-O(11)	2,317(3)	Pr(1)-O(3)	2,3942(19)
O(1)-C(1)	1,453(3)	O(2)-C(5)	1,457(3)
O(3)-C(9)	1,454(3)	O(4)-C(13)	1,449(3)
O(5)-C(17)	1,452(3)	O(6)-C(21)	1,426(3)
O(7)-C(25)	1,476(3)	O(8)-C(29)	1,433(4)
O(9)-C(33)	1,455(4)	O(10)-C(37)	1,450(4)
O(11)-C(41)	1,449(5)	C(1)-C(2)	1,539(4)
C(1)-C(3)	1,550(4)	C(1)-C(4)	1,555(4)
C(5)-C(6)	1,545(3)	C(5)-C(7)	1,546(3)
C(5)-C(8)	1,552(3)	C(9)-C(11)	1,535(4)
C(9)-C(10)	1,536(4)	C(9)-C(12)	1,548(4)
C(13)-C(15)	1,536(4)	C(13)-C(16)	1,538(4)
C(13)-C(14)	1,545(4)	C(17)-C(19)	1,539(4)
C(17)-C(20)	1,540(4)	C(17)-C(18)	1,545(4)
C(21)-C(23)	1,543(4)	C(21)-C(24)	1,544(4)
C(21)-C(22)	1,549(4)	C(25)-C(28)	1,528(4)
C(25)-C(26)	1,536(4)	C(25)-C(27)	1,545(4)
C(29)-C(32)	1,542(5)	C(29)-C(30)	1,545(5)
C(29)-C(31)	1,550(5)	C(33)-C(36)	1,497(6)
C(33)-C(35)	1,512(7)	C(33)-C(34)	1,530(8)
C(37)-C(39)	1,522(5)	C(37)-C(40)	1,530(5)
C(37)-C(38)	1,550(5)	C(41)-C(43)	1,468(7)
C(41)-C(44)	1,468(7)	C(41)-C(42)	1,504(9)
O(6)-Pr(1)-O(3)	105,68(7)	O(3)-Pr(1)-O(5)	143,11(6)
O(6)-Pr(1)-O(5)	104,94(7)	O(6)-Pr(1)-O(2)	110,75(6)
O(3)-Pr(1)-O(2)	75,45(6)	O(5)-Pr(1)-O(2)	74,80(6)
O(6)-Pr(1)-O(1)	177,31(6)	O(3)-Pr(1)-O(1)	74,75(6)
O(5)-Pr(1)-O(1)	73,74(6)	O(2)-Pr(1)-O(1)	66,71(6)

O(6)-Pr(1)-O(7)	72,18(7)	O(3)-Pr(1)-O(7)	103,06(6)
O(5)-Pr(1)-O(7)	105,52(6)	O(2)-Pr(1)-O(7)	176,93(6)
O(1)-Pr(1)-O(7)	110,38(6)	O(2)-Pr(2)-O(1)	63,76(5)
O(8)-Pr(2)-O(9)	86,20(11)	O(8)-Pr(2)-O(4)	109,91(7)
O(9)-Pr(2)-O(4)	101,98(8)	O(8)-Pr(2)-O(3)	101,05(7)
O(9)-Pr(2)-O(3)	107,70(8)	O(4)-Pr(2)-O(3)	138,11(6)
O(8)-Pr(2)-O(2)	104,17(8)	O(9)-Pr(2)-O(2)	169,51(10)
O(4)-Pr(2)-O(2)	73,27(6)	O(3)-Pr(2)-O(2)	72,26(6)
O(8)-Pr(2)-O(1)	167,14(7)	O(9)-Pr(2)-O(1)	106,01(10)
O(4)-Pr(2)-O(1)	72,05(6)	O(3)-Pr(2)-O(1)	71,78(6)
O(10)-Pr(3)-O(11)	86,32(13)	O(10)-Pr(3)-O(4)	111,64(7)
O(11)-Pr(3)-O(4)	102,86(8)	O(10)-Pr(3)-O(5)	99,65(8)
O(11)-Pr(3)-O(5)	106,46(8)	O(4)-Pr(3)-O(5)	138,05(6)
O(10)-Pr(3)-O(1)	167,65(8)	O(11)-Pr(3)-O(1)	104,46(11)
O(4)-Pr(3)-O(1)	72,30(6)	O(5)-Pr(3)-O(1)	71,79(6)
O(10)-Pr(3)-O(2)	105,62(8)	O(11)-Pr(3)-O(2)	168,06(11)
O(4)-Pr(3)-O(2)	73,00(6)	O(5)-Pr(3)-O(2)	72,12(6)
O(1)-Pr(3)-O(2)	63,69(5)	Pr(1)-O(1)-Pr(3)	94,22(6)
C(1)-O(1)-Pr(1)	120,89(14)	C(1)-O(1)-Pr(3)	124,31(14)
C(1)-O(1)-Pr(2)	121,84(14)	C(44)-C(41)-C(42)	107,4(7)
Pr(1)-O(1)-Pr(2)	93,56(6)	Pr(3)-O(1)-Pr(2)	94,30(6)
C(5)-O(2)-Pr(1)	125,08(13)	C(5)-O(2)-Pr(2)	120,73(13)
Pr(1)-O(2)-Pr(2)	94,13(6)	C(5)-O(2)-Pr(3)	121,19(13)
Pr(1)-O(2)-Pr(3)	94,06(6)	Pr(2)-O(2)-Pr(3)	93,92(5)
C(9)-O(3)-Pr(1)	133,04(15)	C(9)-O(3)-Pr(2)	127,92(15)
Pr(1)-O(3)-Pr(2)	98,97(6)	C(13)-O(4)-Pr(3)	128,67(16)
C(13)-O(4)-Pr(2)	129,19(16)	Pr(3)-O(4)-Pr(2)	102,04(6)
C(17)-O(5)-Pr(1)	130,18(14)	C(17)-O(5)-Pr(3)	130,19(14)
Pr(1)-O(5)-Pr(3)	99,63(7)	C(21)-O(6)-Pr(1)	175,67(17)
C(25)-O(7)-Pr(1)	167,90(17)	C(29)-O(8)-Pr(2)	176,2(2)
C(33)-O(9)-Pr(2)	177,2(3)	C(37)-O(10)-Pr(3)	176,3(2)
C(41)-O(11)-Pr(3)	178,6(2)	O(1)-C(1)-C(2)	109,1(2)
O(1)-C(1)-C(3)	108,9(2)	C(2)-C(1)-C(3)	109,7(2)
O(1)-C(1)-C(4)	108,8(2)	C(2)-C(1)-C(4)	110,0(2)
C(3)-C(1)-C(4)	110,4(2)	O(2)-C(5)-C(6)	109,01(19)
O(2)-C(5)-C(7)	108,82(19)	C(6)-C(5)-C(7)	109,8(2)
O(2)-C(5)-C(8)	108,73(19)	C(6)-C(5)-C(8)	110,5(2)
C(7)-C(5)-C(8)	109,9(2)	O(3)-C(9)-C(11)	109,7(2)
O(3)-C(9)-C(10)	109,2(2)	C(11)-C(9)-C(10)	110,0(3)

---

O(3)-C(9)-C(12)	108,9(2)	C(11)-C(9)-C(12)	109,0(3)
C(10)-C(9)-C(12)	110,0(2)	O(4)-C(13)-C(15)	109,2(2)
O(4)-C(13)-C(16)	109,3(2)	C(15)-C(13)-C(16)	109,9(3)
O(4)-C(13)-C(14)	108,8(2)	C(15)-C(13)-C(14)	109,7(3)
C(16)-C(13)-C(14)	110,0(3)	O(5)-C(17)-C(19)	109,5(2)
O(5)-C(17)-C(20)	108,4(2)	C(19)-C(17)-C(20)	110,0(2)
O(5)-C(17)-C(18)	109,1(2)	C(19)-C(17)-C(18)	110,0(2)
C(20)-C(17)-C(18)	109,8(2)	O(6)-C(21)-C(23)	109,0(2)
O(6)-C(21)-C(24)	109,4(2)	C(23)-C(21)-C(24)	109,5(2)
O(6)-C(21)-C(22)	109,5(2)	C(23)-C(21)-C(22)	110,4(2)
C(24)-C(21)-C(22)	109,0(2)	O(7)-C(25)-C(28)	107,1(2)
O(7)-C(25)-C(26)	108,3(2)	C(28)-C(25)-C(26)	111,1(3)
O(7)-C(25)-C(27)	108,5(2)	C(28)-C(25)-C(27)	110,5(2)
C(26)-C(25)-C(27)	111,3(3)	O(8)-C(29)-C(32)	108,4(3)
O(8)-C(29)-C(30)	109,8(3)	C(32)-C(29)-C(30)	109,6(3)
O(8)-C(29)-C(31)	109,2(2)	C(32)-C(29)-C(31)	110,5(3)
C(30)-C(29)-C(31)	109,3(3)	O(9)-C(33)-C(36)	109,0(4)
O(9)-C(33)-C(35)	107,5(4)	C(36)-C(33)-C(35)	109,8(6)
O(9)-C(33)-C(34)	110,7(4)	C(36)-C(33)-C(34)	113,1(7)
C(35)-C(33)-C(34)	106,5(4)	O(10)-C(37)-C(39)	108,5(3)
O(10)-C(37)-C(40)	108,6(3)	C(39)-C(37)-C(40)	110,9(3)
O(10)-C(37)-C(38)	109,4(3)	C(39)-C(37)-C(38)	110,2(3)
C(40)-C(37)-C(38)	109,2(3)	O(11)-C(41)-C(43)	109,4(4)
O(11)-C(41)-C(44)	110,8(4)	C(43)-C(41)-C(44)	114,5(7)
O(11)-C(41)-C(42)	107,9(4)	C(43)-C(41)-C(42)	106,6(6)

---

**Tabelle 4.** U<sub>ij</sub>-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{Pr}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (1).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pr(1)	17(1)	12(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
Pr(2)	16(1)	15(1)	35(1)	7(1)	3(1)	0(1)
Pr(3)	16(1)	19(1)	31(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
O(1)	17(1)	9(1)	20(1)	0(1)	3(1)	1(1)
O(2)	13(1)	9(1)	17(1)	1(1)	2(1)	1(1)
O(3)	18(1)	20(1)	18(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
O(4)	15(1)	19(1)	22(1)	-2(1)	0(1)	-4(1)
O(5)	16(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
O(6)	22(1)	15(1)	23(1)	-2(1)	3(1)	-7(1)
O(7)	20(1)	25(1)	27(1)	3(1)	5(1)	8(1)
O(8)	26(1)	46(1)	19(1)	8(1)	4(1)	5(1)
O(9)	39(1)	33(1)	121(3)	-43(2)	38(2)	-14(1)
O(10)	32(1)	49(2)	31(1)	-11(1)	1(1)	17(1)
O(11)	106(3)	34(1)	41(2)	13(1)	-26(2)	-38(2)
C(1)	21(1)	10(1)	21(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(2)	32(1)	13(1)	31(2)	-3(1)	7(1)	-5(1)
C(3)	34(2)	18(1)	25(1)	4(1)	2(1)	6(1)
C(4)	26(1)	17(1)	32(2)	2(1)	9(1)	8(1)
C(5)	16(1)	11(1)	16(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(6)	27(1)	15(1)	19(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(7)	18(1)	18(1)	24(1)	2(1)	1(1)	5(1)
C(8)	26(1)	14(1)	21(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
C(9)	16(1)	23(1)	18(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
C(10)	30(2)	41(2)	27(2)	-10(1)	12(1)	-3(1)
C(11)	39(2)	27(2)	34(2)	1(1)	19(1)	-8(1)
C(12)	21(1)	53(2)	31(2)	4(2)	7(1)	2(1)
C(13)	15(1)	16(1)	25(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
C(14)	21(1)	44(2)	40(2)	-8(2)	11(1)	-10(1)
C(15)	29(2)	24(2)	63(2)	-4(2)	-7(2)	-10(1)
C(16)	24(1)	39(2)	28(2)	-1(1)	-5(1)	-8(1)
C(17)	16(1)	19(1)	16(1)	2(1)	4(1)	-3(1)
C(18)	32(2)	41(2)	20(1)	5(1)	7(1)	-12(1)
C(19)	27(1)	30(2)	21(1)	-7(1)	2(1)	5(1)
C(20)	21(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)

---

C(21)	18(1)	14(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	-4(1)
C(22)	26(1)	27(1)	28(2)	-10(1)	6(1)	-7(1)
C(23)	20(1)	23(1)	32(2)	-3(1)	2(1)	-2(1)
C(24)	28(1)	20(1)	30(2)	5(1)	-2(1)	-8(1)
C(25)	21(1)	23(1)	27(1)	1(1)	6(1)	8(1)
C(26)	37(2)	41(2)	28(2)	-2(1)	0(1)	14(1)
C(27)	26(1)	32(2)	43(2)	4(1)	11(1)	6(1)
C(28)	25(1)	26(2)	33(2)	3(1)	3(1)	6(1)
C(29)	32(2)	39(2)	19(1)	3(1)	7(1)	4(1)
C(30)	39(2)	42(2)	27(2)	6(1)	10(1)	0(2)
C(31)	35(2)	50(2)	28(2)	8(2)	6(1)	13(2)
C(32)	51(2)	45(2)	21(2)	3(1)	-3(1)	-2(2)
C(33)	33(2)	30(2)	83(3)	-21(2)	18(2)	-5(1)
C(34)	147(6)	51(3)	83(4)	15(3)	24(4)	18(4)
C(35)	169(6)	35(2)	44(3)	-9(2)	28(3)	24(3)
C(36)	43(3)	201(9)	385(16)	-232(11)	67(6)	-49(4)
C(37)	32(2)	36(2)	28(2)	-2(1)	4(1)	9(1)
C(38)	45(2)	65(3)	33(2)	-13(2)	5(2)	18(2)
C(39)	58(3)	47(2)	67(3)	7(2)	30(2)	-1(2)
C(40)	30(2)	44(2)	36(2)	4(2)	12(1)	11(1)
C(41)	79(3)	25(2)	41(2)	2(2)	-9(2)	-14(2)
C(42)	209(9)	53(3)	256(11)	73(5)	191(9)	39(5)
C(43)	215(9)	71(4)	162(7)	-60(4)	154(7)	-83(5)
C(44)	310(13)	151(8)	185(9)	125(7)	-188(9)	-197(9)

---

## Anhang 2

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (2).

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{101}\text{O}_{11}\text{Tb}_3$
Molmasse [g/mol]	1228,98
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2(1)/c$
Elementarzelle	$a = 19,625(4) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 10,831(2) \text{ \AA} \quad \beta = 99,39(3)^\circ$ $c = 27,509(6) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5769(2)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,477
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	3,684
F(000)	2592
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2,02 bis 24,04°
Index-Bereiche	$-22 \leq h \leq 22$ $-12 \leq k \leq 12$ $-28 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	35761
Unabhängige Reflexe	8618 [R(int) = 0.0805]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Beschränkung / Parameter	8618 / 0 / 556
Güte des Fits für $F^2$	1,061
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0441, wR2 = 0,1133
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0496, wR2 = 0,1198
Restelektronendichte (max. und min.)	2,253 und -2,924 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für  $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (**2**).

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Tb(1)	3558(1)	7737(1)	3594(1)	27(1)
Tb(2)	2361(1)	6903(1)	2544(1)	39(1)
Tb(3)	1887(1)	6801(1)	3751(1)	40(1)
O(1)	2824(2)	5987(3)	3360(1)	28(1)
O(2)	2430(2)	8335(3)	3262(1)	25(1)
O(5)	2935(2)	7426(3)	4232(1)	31(1)
O(4)	1413(2)	6481(4)	2934(2)	34(1)
O(3)	3533(2)	7530(4)	2765(2)	34(1)
O(7)	4195(2)	9282(3)	3808(2)	33(1)
O(6)	4793(2)	6919(4)	3938(2)	41(1)
O(8)	2346(2)	5343(5)	2034(2)	58(1)
O(9)	2017(2)	8104(4)	1919(2)	52(1)
O(10)	1522(3)	5216(4)	4130(2)	61(1)
O(11)	1148(3)	7873(5)	4129(2)	62(1)
C(1)	3074(3)	4741(5)	3416(2)	36(1)
C(2)	3362(4)	4514(6)	3959(3)	49(2)
C(3)	3655(3)	4581(6)	3110(3)	48(2)
C(4)	2485(4)	3862(5)	3242(3)	49(2)
C(5)	2191(2)	9597(5)	3204(2)	29(1)
C(6)	2318(3)	10232(5)	3697(2)	41(1)
C(7)	2583(3)	10253(5)	2845(2)	37(1)
C(8)	1414(3)	9584(6)	2989(2)	40(1)
C(9)	4035(3)	7759(6)	2453(2)	39(1)
C(10)	4745(4)	7388(11)	2696(4)	87(3)
C(11)	4032(5)	9166(8)	2336(4)	81(3)
C(12)	3841(5)	7091(9)	1978(3)	74(3)
C(13)	717(3)	6104(6)	2717(3)	44(2)
C(14)	680(4)	4705(7)	2706(4)	79(3)
C(15)	212(3)	6620(8)	3030(3)	64(2)
C(16)	551(4)	6619(8)	2200(3)	62(2)
C(17)	3131(3)	7591(6)	4746(2)	39(1)
C(18)	2960(4)	8912(7)	4892(3)	57(2)
C(19)	2729(4)	6688(8)	5033(3)	64(2)

---

C(20)	3903(3)	7370(7)	4896(3)	51(2)
C(21)	5447(3)	6238(6)	4115(3)	44(2)
C(22)	5996(4)	6670(8)	3822(4)	70(2)
C(23)	5290(4)	4882(7)	4019(3)	62(2)
C(24)	5650(4)	6494(9)	4658(3)	75(3)
C(25)	4569(3)	10377(5)	3941(2)	35(1)
C(26)	5339(3)	10084(7)	4006(3)	59(2)
C(27)	4382(4)	10891(7)	4410(3)	64(2)
C(28)	4395(4)	11329(6)	3536(3)	58(2)
C(29)	2321(4)	4382(8)	1685(3)	66(2)
C(30)	2766(11)	3368(12)	1890(5)	185(10)
C(31)	2615(11)	4812(13)	1254(5)	180(9)
C(32)	1643(7)	3970(20)	1534(9)	310(20)
C(33)	1763(4)	8808(8)	1498(3)	55(2)
C(34)	1433(6)	7956(10)	1097(4)	95(3)
C(35)	2360(4)	9525(9)	1331(3)	77(3)
C(36)	1240(4)	9739(8)	1623(3)	68(2)
C(37)	1270(4)	4201(7)	4385(3)	65(2)
C(38)	1024(11)	4655(13)	4814(7)	209(11)
C(39)	1856(8)	3323(11)	4541(7)	157(8)
C(40)	754(10)	3525(16)	4040(7)	243(14)
C(41)	649(4)	8562(8)	4349(3)	62(2)
C(42)	8(7)	7768(13)	4340(7)	139(6)
C(43)	944(8)	8930(20)	4839(5)	250(14)
C(44)	422(6)	9650(10)	4035(5)	123(5)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [Tb<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(HO<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] (2).

Tb(1)-O(7)	2,114(4)	Tb(1)-O(3)	2,285(4)
Tb(1)-O(5)	2,320(4)	Tb(1)-O(2)	2,343(3)
Tb(1)-O(1)	2,403(3)	Tb(1)-O(6)	2,609(4)
Tb(2)-O(9)	2,174(5)	Tb(2)-O(8)	2,194(4)
Tb(2)-O(4)	2,337(4)	Tb(2)-O(1)	2,487(4)
Tb(2)-O(2)	2,498(4)	Tb(2)-O(3)	2,380(4)
Tb(3)-O(10)	2,189(5)	Tb(3)-O(11)	2,241(5)
Tb(3)-O(4)	2,315(4)	Tb(3)-O(5)	2,357(4)
Tb(3)-O(1)	2,443(3)	Tb(3)-O(2)	2,484(4)
O(1)-C(1)	1,436(6)	O(2)-C(5)	1,446(6)
O(5)-C(17)	1,415(8)	O(4)-C(13)	1,457(7)
O(3)-C(9)	1,430(7)	O(7)-C(25)	1,412(7)
O(6)-C(21)	1,491(7)	O(8)-C(29)	1,412(9)
O(9)-C(33)	1,408(8)	O(10)-C(37)	1,434(9)
O(11)-C(41)	1,441(9)	C(1)-C(4)	1,514(9)
C(1)-C(2)	1,530(9)	C(1)-C(3)	1,533(8)
C(5)-C(6)	1,504(8)	C(5)-C(7)	1,523(8)
C(5)-C(8)	1,544(7)	C(9)-C(12)	1,487(10)
C(9)-C(10)	1,500(11)	C(9)-C(11)	1,557(11)
C(13)-C(16)	1,513(10)	C(13)-C(14)	1,517(10)
C(13)-C(15)	1,520(10)	C(17)-C(20)	1,524(9)
C(17)-C(18)	1,537(10)	C(17)-C(19)	1,551(9)
C(21)-C(24)	1,509(11)	C(21)-C(23)	1,515(10)
C(21)-C(22)	1,520(10)	C(25)-C(27)	1,503(10)
C(25)-C(28)	1,516(9)	C(25)-C(26)	1,525(9)
C(29)-C(32)	1,402(15)	C(29)-C(30)	1,458(16)
C(29)-C(31)	1,476(16)	C(33)-C(34)	1,501(12)
C(33)-C(36)	1,518(11)	C(33)-C(35)	1,536(11)
C(37)-C(38)	1,433(16)	C(37)-C(40)	1,465(16)
C(37)-C(39)	1,502(16)	C(41)-C(43)	1,435(15)
C(41)-C(44)	1,486(13)	C(41)-C(42)	1,522(15)
O(7)-Tb(1)-O(3)	105,66(15)	O(7)-Tb(1)-O(5)	105,41(14)
O(3)-Tb(1)-O(5)	144,35(13)	O(7)-Tb(1)-O(2)	111,59(13)
O(3)-Tb(1)-O(2)	76,88(13)	O(5)-Tb(1)-O(2)	75,79(13)
O(7)-Tb(1)-O(1)	179,26(14)	O(3)-Tb(1)-O(1)	74,96(13)
O(5)-Tb(1)-O(1)	73,87(13)	O(2)-Tb(1)-O(1)	68,11(12)

O(7)-Tb(1)-O(6)	72,29(14)	O(3)-Tb(1)-O(6)	101,31(14)
O(5)-Tb(1)-O(6)	104,42(14)	O(2)-Tb(1)-O(6)	176,00(13)
O(1)-Tb(1)-O(6)	108,02(12)	C(44)-C(41)-C(42)	105,6(9)
O(9)-Tb(2)-O(8)	89,1(2)	O(9)-Tb(2)-O(4)	108,19(15)
O(8)-Tb(2)-O(4)	102,39(16)	O(9)-Tb(2)-O(3)	101,15(16)
O(8)-Tb(2)-O(3)	107,11(15)	O(4)-Tb(2)-O(3)	138,31(14)
O(9)-Tb(2)-O(1)	166,74(16)	O(8)-Tb(2)-O(1)	103,61(17)
O(4)-Tb(2)-O(1)	73,13(12)	O(3)-Tb(2)-O(1)	71,78(13)
O(9)-Tb(2)-O(2)	102,96(16)	O(8)-Tb(2)-O(2)	167,86(17)
O(4)-Tb(2)-O(2)	72,77(12)	O(3)-Tb(2)-O(2)	72,25(13)
O(1)-Tb(2)-O(2)	64,46(11)	O(1)-Tb(3)-O(2)	65,30(11)
O(10)-Tb(3)-O(11)	84,2(2)	O(10)-Tb(3)-O(4)	103,56(17)
O(11)-Tb(3)-O(4)	109,89(17)	O(10)-Tb(3)-O(5)	106,34(16)
O(11)-Tb(3)-O(5)	99,38(17)	O(4)-Tb(3)-O(5)	139,78(13)
O(10)-Tb(3)-O(1)	104,78(17)	O(11)-Tb(3)-O(1)	169,16(17)
O(4)-Tb(3)-O(1)	74,33(13)	O(5)-Tb(3)-O(1)	72,50(13)
O(10)-Tb(3)-O(2)	170,02(17)	O(11)-Tb(3)-O(2)	105,78(18)
O(4)-Tb(3)-O(2)	73,40(13)	O(5)-Tb(3)-O(2)	72,48(12)
C(1)-O(1)-Tb(1)	122,3(3)	C(1)-O(1)-Tb(3)	124,1(3)
Tb(1)-O(1)-Tb(3)	93,36(12)	C(1)-O(1)-Tb(2)	122,6(3)
Tb(1)-O(1)-Tb(2)	92,44(12)	Tb(3)-O(1)-Tb(2)	93,58(12)
C(5)-O(2)-Tb(1)	124,9(3)	C(5)-O(2)-Tb(3)	122,1(3)
Tb(1)-O(2)-Tb(3)	93,79(12)	C(5)-O(2)-Tb(2)	121,6(3)
Tb(1)-O(2)-Tb(2)	93,62(12)	Tb(3)-O(2)-Tb(2)	92,29(11)
C(17)-O(5)-Tb(1)	130,3(3)	C(17)-O(5)-Tb(3)	131,8(3)
Tb(1)-O(5)-Tb(3)	97,84(14)	C(13)-O(4)-Tb(3)	129,8(4)
C(13)-O(4)-Tb(2)	129,1(4)	Tb(3)-O(4)-Tb(2)	101,11(13)
C(9)-O(3)-Tb(1)	132,7(3)	C(25)-O(7)-Tb(1)	175,1(3)
Tb(1)-O(3)-Tb(2)	98,35(14)	C(25)-O(7)-Tb(1)	175,1(3)
C(21)-O(6)-Tb(1)	170,2(4)	C(29)-O(8)-Tb(2)	177,0(6)
C(33)-O(9)-Tb(2)	175,7(5)	C(37)-O(10)-Tb(3)	178,3(5)
C(41)-O(11)-Tb(3)	177,2(5)	O(1)-C(1)-C(4)	109,1(5)
O(1)-C(1)-C(2)	108,7(5)	C(4)-C(1)-C(2)	110,4(5)
O(1)-C(1)-C(3)	108,6(5)	C(4)-C(1)-C(3)	110,7(5)
C(2)-C(1)-C(3)	109,2(5)	O(2)-C(5)-C(6)	109,2(4)
O(2)-C(5)-C(7)	108,9(4)	C(6)-C(5)-C(7)	110,1(5)
O(2)-C(5)-C(8)	108,4(4)	C(6)-C(5)-C(8)	111,0(5)
C(7)-C(5)-C(8)	109,1(5)	O(3)-C(9)-C(12)	109,9(5)
O(3)-C(9)-C(10)	111,5(6)	C(12)-C(9)-C(10)	110,4(7)

---

O(3)-C(9)-C(11)	108,3(5)	C(12)-C(9)-C(11)	107,7(7)
C(10)-C(9)-C(11)	109,0(7)	O(4)-C(13)-C(16)	109,0(5)
O(4)-C(13)-C(14)	109,0(5)	C(16)-C(13)-C(14)	110,3(7)
O(4)-C(13)-C(15)	108,6(5)	C(16)-C(13)-C(15)	109,7(6)
C(14)-C(13)-C(15)	110,2(6)	O(5)-C(17)-C(20)	110,2(5)
O(5)-C(17)-C(18)	110,0(5)	C(20)-C(17)-C(18)	109,0(6)
O(5)-C(17)-C(19)	110,6(5)	C(20)-C(17)-C(19)	109,2(6)
C(18)-C(17)-C(19)	107,6(6)	O(6)-C(21)-C(24)	107,9(5)
O(6)-C(21)-C(23)	106,5(5)	C(24)-C(21)-C(23)	111,3(7)
O(6)-C(21)-C(22)	108,8(5)	C(24)-C(21)-C(22)	111,8(7)
C(23)-C(21)-C(22)	110,3(6)	O(7)-C(25)-C(27)	110,2(5)
O(7)-C(25)-C(28)	109,5(5)	C(27)-C(25)-C(28)	108,8(6)
O(7)-C(25)-C(26)	108,6(5)	C(27)-C(25)-C(26)	110,7(6)
C(28)-C(25)-C(26)	109,1(6)	C(32)-C(29)-O(8)	111,3(8)
C(32)-C(29)-C(30)	110,7(15)	O(8)-C(29)-C(30)	109,9(8)
C(32)-C(29)-C(31)	109,9(15)	O(8)-C(29)-C(31)	109,8(8)
C(30)-C(29)-C(31)	105,1(11)	O(9)-C(33)-C(34)	108,9(7)
O(9)-C(33)-C(36)	109,5(6)	C(34)-C(33)-C(36)	110,4(7)
O(9)-C(33)-C(35)	109,6(6)	C(36)-C(33)-C(35)	108,0(7)
C(34)-C(33)-C(35)	110,4(8)	C(38)-C(37)-O(10)	109,2(8)
C(38)-C(37)-C(40)	114,5(14)	O(10)-C(37)-C(40)	108,9(9)
C(38)-C(37)-C(39)	109,0(12)	O(10)-C(37)-C(39)	108,4(7)
C(40)-C(37)-C(39)	106,6(12)	C(43)-C(41)-O(11)	110,0(7)
C(43)-C(41)-C(44)	111,2(13)	O(11)-C(41)-C(44)	109,1(7)
C(43)-C(41)-C(42)	112,3(13)	O(11)-C(41)-C(42)	108,4(8)

---

**Tabelle 4.** U<sub>ij</sub>-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{Tb}_3(\text{O}^t\text{Bu})_9(\text{HO}^t\text{Bu})_2]$  (2).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tb(1)	21(1)	22(1)	39(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
Tb(2)	24(1)	29(1)	62(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
Tb(3)	24(1)	34(1)	60(1)	2(1)	-2(1)	-4(1)
O(1)	28(2)	18(2)	38(2)	0(2)	8(2)	1(2)
O(2)	18(2)	20(2)	36(2)	-1(1)	1(1)	2(1)
O(5)	28(2)	35(2)	31(2)	1(2)	6(2)	-5(2)
O(4)	21(2)	38(2)	41(3)	-3(2)	1(2)	-6(2)
O(3)	20(2)	34(2)	48(3)	0(2)	7(2)	-2(2)
O(7)	30(2)	24(2)	45(3)	0(2)	4(2)	-8(2)
O(6)	26(2)	38(2)	57(3)	3(2)	5(2)	11(2)
O(8)	53(3)	53(3)	72(4)	-29(2)	20(2)	-7(2)
O(9)	42(3)	66(3)	50(3)	18(2)	12(2)	14(2)
O(10)	72(3)	45(3)	64(3)	10(2)	5(2)	-25(2)
O(11)	47(3)	70(3)	69(4)	-15(3)	6(2)	28(2)
C(1)	36(3)	23(3)	50(4)	1(2)	11(3)	4(2)
C(2)	59(4)	35(3)	54(5)	7(3)	9(3)	14(3)
C(3)	45(4)	35(3)	66(5)	4(3)	18(3)	13(3)
C(4)	55(4)	19(3)	73(5)	-2(3)	11(3)	-2(3)
C(5)	24(3)	22(3)	40(3)	-1(2)	4(2)	5(2)
C(6)	47(4)	29(3)	48(4)	-4(3)	9(3)	2(3)
C(7)	43(3)	22(3)	47(4)	1(2)	8(3)	-3(2)
C(8)	32(3)	32(3)	53(4)	4(3)	5(3)	8(3)
C(9)	33(3)	45(4)	42(4)	-4(3)	16(3)	-6(3)
C(10)	41(4)	156(10)	70(7)	23(6)	25(4)	14(5)
C(11)	93(6)	63(5)	99(8)	5(5)	54(6)	-16(5)
C(12)	65(5)	106(7)	59(6)	-21(5)	33(4)	-9(5)
C(13)	25(3)	42(4)	62(5)	-4(3)	2(3)	-12(3)
C(14)	61(5)	41(4)	126(8)	-13(4)	-13(5)	-19(4)
C(15)	30(3)	77(5)	85(6)	-8(4)	8(3)	-15(4)
C(16)	36(4)	77(5)	65(5)	-5(4)	-12(3)	-13(4)
C(17)	41(3)	39(3)	38(4)	0(3)	8(3)	-1(3)
C(18)	59(4)	70(5)	43(5)	-16(3)	8(3)	14(4)
C(19)	63(5)	92(6)	37(5)	25(4)	7(3)	-24(4)
C(20)	39(4)	62(5)	51(5)	-5(3)	5(3)	3(3)

---

C(21)	28(3)	47(4)	55(4)	6(3)	3(3)	15(3)
C(22)	41(4)	70(5)	104(7)	9(5)	22(4)	16(4)
C(23)	48(4)	52(4)	81(6)	7(4)	2(4)	16(3)
C(24)	60(5)	96(7)	64(6)	-9(5)	-7(4)	25(5)
C(25)	32(3)	29(3)	44(4)	-2(2)	3(2)	-9(2)
C(26)	36(3)	48(4)	89(6)	-8(4)	-3(3)	-12(3)
C(27)	67(5)	56(5)	70(6)	-23(4)	15(4)	-21(4)
C(28)	55(4)	37(4)	77(6)	8(3)	-1(4)	-15(3)
C(29)	57(4)	64(5)	80(6)	-30(4)	20(4)	-5(4)
C(30)	380(30)	87(9)	79(10)	-23(7)	21(13)	94(13)
C(31)	350(30)	110(11)	106(12)	-49(9)	106(14)	-47(14)
C(32)	83(9)	390(30)	470(40)	-380(30)	77(15)	-66(14)
C(33)	51(4)	74(5)	40(4)	6(3)	7(3)	12(4)
C(34)	124(9)	89(7)	64(7)	-5(5)	-11(6)	3(6)
C(35)	71(5)	107(7)	58(6)	22(5)	22(4)	5(5)
C(36)	68(5)	80(6)	53(5)	16(4)	3(4)	21(4)
C(37)	71(5)	49(4)	76(6)	14(4)	17(4)	-11(4)
C(38)	350(30)	95(10)	250(20)	-3(11)	240(20)	-49(13)
C(39)	182(15)	89(9)	235(19)	86(10)	136(15)	31(9)
C(40)	240(20)	197(17)	240(20)	133(16)	-128(17)	-183(17)
C(41)	56(4)	80(6)	53(5)	-2(4)	16(3)	17(4)
C(42)	108(10)	129(11)	206(17)	4(10)	101(11)	6(8)
C(43)	155(13)	510(40)	74(10)	-95(15)	-20(8)	214(19)
C(44)	128(9)	73(7)	197(14)	34(8)	115(10)	44(7)

---

## Anhang 3

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{Pr}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_3(\text{THF})]$  (**3**).

Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{89}\text{O}_4\text{Pr}$
Molmasse [g/mol]	811,05
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Elementarzelle	$a = 12,184(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 68,61^\circ$ $b = 13,109(3) \text{ \AA}$ $\beta = 87,86(3)^\circ$ $c = 16,942(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 62,63^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2209,3(8)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,219
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,139
F(000)	876
Gemessener $\Theta$ -Bereich	1,94 bis 23,79°
Index-Bereiche	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	13622
Unabhängige Reflexe	6273 [R(int) = 0.0878]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	6273 / 0 / 460
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	1,237
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0675, wR2 = 0,1807
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0701, wR2 = 0,1830
Restelektronendichte (max. und min.)	3,025 und -1,499 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für [Pr{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (**3**).

Atomkoordinaten (  $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U<sub>ij</sub> Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pr	1124(1)	1418(1)	2305(1)	21(1)
O(1)	-717(5)	1708(6)	1884(4)	28(1)
O(2)	2639(6)	-474(6)	2641(4)	34(2)
O(3)	1178(6)	2680(6)	2843(4)	32(2)
O(4)	1919(7)	2095(6)	915(4)	39(2)
C(1)	-1831(8)	1872(9)	1503(6)	30(2)
C(2)	-1975(10)	2652(10)	470(7)	41(3)
C(3)	-1074(12)	1859(13)	9(8)	59(3)
C(4)	-3278(12)	3279(12)	-71(8)	61(3)
C(5)	-1588(14)	3682(13)	303(8)	65(4)
C(6)	-1648(11)	485(11)	1716(8)	49(3)
C(7)	-355(13)	-416(11)	1644(12)	82(5)
C(8)	-1744(17)	-180(14)	2667(9)	83(5)
C(9)	-2585(13)	403(13)	1143(9)	68(4)
C(10)	-2972(10)	2660(12)	1935(8)	51(3)
C(11)	-3296(14)	4061(13)	1571(10)	78(5)
C(12)	-4243(12)	2675(13)	1842(12)	84(5)
C(13)	-2599(15)	2223(17)	2906(9)	84(5)
C(14)	3629(8)	-1643(8)	3151(6)	27(2)
C(15)	3998(11)	-2530(10)	2601(7)	44(3)
C(16)	4802(12)	-3955(9)	3136(8)	55(3)
C(17)	4742(12)	-2211(12)	1867(8)	56(3)
C(18)	2841(11)	-2340(12)	2101(9)	61(4)
C(19)	4795(9)	-1391(9)	3316(7)	39(2)
C(20)	4914(12)	-428(12)	2522(10)	64(4)
C(21)	6111(10)	-2560(12)	3684(9)	60(4)
C(22)	4523(11)	-719(12)	3965(9)	59(4)
C(23)	3113(11)	-2156(9)	4023(7)	46(3)
C(24)	2216(14)	-2684(13)	3905(10)	71(4)
C(25)	2172(12)	-1066(11)	4264(8)	55(3)
C(26)	4093(14)	-3175(11)	4807(7)	66(4)
C(27)	970(9)	3522(8)	3250(6)	29(2)
C(28)	823(10)	2820(10)	4243(7)	37(2)

---

C(29)	65(12)	2119(11)	4305(8)	51(3)
C(30)	2111(12)	1745(11)	4808(7)	51(3)
C(31)	244(13)	3666(12)	4755(8)	59(4)
C(32)	2187(9)	3756(9)	3203(6)	32(2)
C(33)	3427(11)	2534(11)	3358(9)	54(3)
C(34)	2359(11)	4317(11)	3821(8)	48(3)
C(35)	2211(12)	4627(11)	2300(8)	53(3)
C(36)	-303(11)	4789(10)	2719(8)	52(3)
C(37)	-524(12)	5969(11)	2869(10)	61(4)
C(38)	-364(13)	5111(11)	1734(8)	68(4)
C(39)	-1505(12)	4639(13)	2910(11)	71(4)
C(40)	2235(11)	1460(11)	324(8)	47(3)
C(41)	3373(14)	1522(13)	9(10)	69(4)
C(42)	3368(13)	2611(15)	112(10)	70(4)
C(43)	2331(18)	3002(14)	626(10)	84(5)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [Pr{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (**3**).

Pr-O(2)	2,172(6)	Pr-O(1)	2,196(6)
Pr-O(3)	2,186(6)	O(1)-C(1)	1,414(10)
Pr-O(4)	2,524(7)	O(2)-C(14)	1,401(10)
O(3)-C(27)	1,429(10)	O(4)-C(43)	1,417(15)
O(4)-C(40)	1,460(12)	C(1)-C(6)	1,626(14)
C(1)-C(2)	1,640(15)	C(1)-C(10)	1,640(13)
C(2)-C(3)	1,541(15)	C(2)-C(4)	1,547(15)
C(2)-C(5)	1,557(16)	C(6)-C(7)	1,507(18)
C(6)-C(8)	1,558(18)	C(6)-C(9)	1,590(14)
C(10)-C(13)	1,540(17)	C(10)-C(12)	1,553(16)
C(10)-C(11)	1,560(19)	C(14)-C(23)	1,621(15)
C(14)-C(15)	1,642(13)	C(14)-C(19)	1,654(13)
C(15)-C(18)	1,543(16)	C(15)-C(16)	1,556(14)
C(15)-C(17)	1,559(17)	C(19)-C(20)	1,529(17)
C(19)-C(21)	1,558(14)	C(19)-C(22)	1,583(15)
C(23)-C(26)	1,526(16)	C(23)-C(25)	1,551(14)
C(23)-C(24)	1,589(17)	C(27)-C(36)	1,618(14)
C(27)-C(32)	1,639(13)	C(27)-C(28)	1,647(14)
C(28)-C(29)	1,553(14)	C(28)-C(31)	1,554(13)
C(28)-C(30)	1,569(15)	C(32)-C(35)	1,549(15)
C(32)-C(34)	1,550(12)	C(32)-C(33)	1,553(14)
C(36)-C(37)	1,558(14)	C(36)-C(38)	1,561(18)
C(36)-C(39)	1,571(18)	C(40)-C(41)	1,493(17)
C(41)-C(42)	1,497(18)	C(42)-C(43)	1,50(2)
O(2)-Pr-O(3)	122,5(2)	O(2)-Pr-O(1)	114,6(2)
O(3)-Pr-O(1)	117,9(2)	O(2)-Pr-O(4)	89,3(2)
O(3)-Pr-O(4)	99,9(2)	O(1)-Pr-O(4)	103,5(2)
C(1)-O(1)-Pr	171,5(6)	C(14)-O(2)-Pr	158,4(6)
C(27)-O(3)-Pr	167,9(6)	C(43)-O(4)-C(40)	106,9(9)
C(43)-O(4)-Pr	127,7(7)	C(40)-O(4)-Pr	124,7(6)
O(1)-C(1)-C(6)	106,8(7)	O(1)-C(1)-C(2)	106,2(8)
C(6)-C(1)-C(2)	112,0(8)	O(1)-C(1)-C(10)	106,6(7)
C(6)-C(1)-C(10)	112,4(9)	C(2)-C(1)-C(10)	112,2(8)
C(3)-C(2)-C(4)	104,2(9)	C(3)-C(2)-C(5)	102,3(10)
C(4)-C(2)-C(5)	107,4(10)	C(3)-C(2)-C(1)	113,7(9)
C(4)-C(2)-C(1)	117,0(9)	C(5)-C(2)-C(1)	110,9(8)

---

C(7)-C(6)-C(8)	101,8(12)	C(7)-C(6)-C(9)	105,5(11)
C(8)-C(6)-C(9)	106,3(10)	C(7)-C(6)-C(1)	113,1(9)
C(8)-C(6)-C(1)	112,6(10)	C(9)-C(6)-C(1)	116,2(9)
C(13)-C(10)-C(12)	104,9(12)	C(13)-C(10)-C(11)	103,5(11)
C(12)-C(10)-C(11)	105,2(11)	C(13)-C(10)-C(1)	112,3(10)
C(12)-C(10)-C(1)	118,7(10)	C(11)-C(10)-C(1)	110,9(10)
O(2)-C(14)-C(23)	106,0(7)	O(2)-C(14)-C(15)	107,4(7)
C(23)-C(14)-C(15)	112,8(8)	O(2)-C(14)-C(19)	106,0(7)
C(23)-C(14)-C(19)	113,2(8)	C(15)-C(14)-C(19)	111,0(8)
C(18)-C(15)-C(16)	107,1(10)	C(18)-C(15)-C(17)	101,8(10)
C(16)-C(15)-C(17)	105,3(10)	C(18)-C(15)-C(14)	112,8(9)
C(16)-C(15)-C(14)	115,3(8)	C(17)-C(15)-C(14)	113,3(9)
C(20)-C(19)-C(21)	108,4(10)	C(20)-C(19)-C(22)	100,8(10)
C(21)-C(19)-C(22)	105,8(8)	C(20)-C(19)-C(14)	113,0(8)
C(21)-C(19)-C(14)	116,7(8)	C(22)-C(19)-C(14)	110,8(8)
C(26)-C(23)-C(25)	109,5(10)	C(26)-C(23)-C(24)	105,7(10)
C(25)-C(23)-C(24)	99,0(10)	C(26)-C(23)-C(14)	116,8(10)
C(25)-C(23)-C(14)	111,0(8)	C(24)-C(23)-C(14)	113,2(10)
O(3)-C(27)-C(36)	106,3(7)	O(3)-C(27)-C(32)	107,6(7)
C(36)-C(27)-C(32)	112,2(8)	O(3)-C(27)-C(28)	105,6(7)
C(36)-C(27)-C(28)	112,4(8)	C(32)-C(27)-C(28)	112,3(7)
C(29)-C(28)-C(31)	107,6(9)	C(29)-C(28)-C(30)	102,3(9)
C(31)-C(28)-C(30)	104,6(9)	C(29)-C(28)-C(27)	112,9(8)
C(31)-C(28)-C(27)	115,7(9)	C(30)-C(28)-C(27)	112,4(8)
C(35)-C(32)-C(34)	105,0(8)	C(35)-C(32)-C(33)	101,9(9)
C(34)-C(32)-C(33)	107,2(8)	C(35)-C(32)-C(27)	113,4(8)
C(34)-C(32)-C(27)	116,6(8)	C(33)-C(32)-C(27)	111,6(8)
C(37)-C(36)-C(38)	107,8(10)	C(37)-C(36)-C(39)	106,6(10)
C(38)-C(36)-C(39)	102,6(10)	C(37)-C(36)-C(27)	115,6(9)
C(38)-C(36)-C(27)	111,1(9)	C(39)-C(36)-C(27)	112,3(10)
O(4)-C(40)-C(41)	104,7(9)	C(40)-C(41)-C(42)	107,2(10)
C(41)-C(42)-C(43)	103,8(10)	O(4)-C(43)-C(42)	109,1(11)

---

**Tabelle 4.** Uij-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{Pr}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_3(\text{THF})]$  (**3**).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pr	19(1)	18(1)	26(1)	-12(1)	-2(1)	-7(1)
O(1)	20(3)	33(3)	34(3)	-13(3)	-2(3)	-14(3)
O(2)	19(3)	20(3)	44(4)	-2(3)	1(3)	-2(3)
O(3)	44(4)	30(3)	33(4)	-21(3)	4(3)	-19(3)
O(4)	45(4)	35(4)	34(4)	-14(3)	7(3)	-17(4)
C(1)	22(5)	35(5)	39(5)	-23(4)	-1(4)	-12(4)
C(2)	37(6)	46(6)	43(6)	-21(5)	-2(5)	-18(5)
C(3)	64(8)	80(9)	53(7)	-41(7)	22(7)	-39(8)
C(4)	54(8)	59(8)	50(7)	-18(6)	-14(6)	-14(7)
C(5)	79(10)	72(9)	45(7)	-8(6)	5(7)	-47(8)
C(6)	49(7)	47(7)	63(8)	-19(6)	-3(6)	-33(6)
C(7)	54(9)	33(7)	145(15)	-44(9)	-10(9)	0(7)
C(8)	123(14)	83(11)	66(9)	-11(8)	1(9)	-82(11)
C(9)	79(10)	63(8)	83(10)	-34(7)	-9(8)	-44(8)
C(10)	40(6)	77(9)	53(7)	-46(7)	19(6)	-26(7)
C(11)	68(10)	70(9)	93(11)	-59(9)	1(8)	-10(8)
C(12)	40(8)	49(8)	147(16)	-24(9)	-17(9)	-17(7)
C(13)	100(12)	149(16)	59(9)	-59(10)	40(9)	-92(13)
C(14)	20(5)	19(4)	32(5)	-8(4)	-2(4)	-4(4)
C(15)	55(7)	33(6)	46(6)	-22(5)	3(6)	-17(6)
C(16)	58(8)	20(5)	67(8)	-19(5)	-1(6)	-1(6)
C(17)	56(8)	62(8)	52(7)	-38(7)	27(6)	-19(7)
C(18)	52(8)	63(8)	73(9)	-48(7)	5(7)	-15(7)
C(19)	26(5)	32(5)	52(6)	-16(5)	-3(5)	-9(5)
C(20)	41(7)	57(8)	93(11)	-22(7)	15(7)	-28(7)
C(21)	31(6)	61(8)	73(9)	-34(7)	-15(6)	-2(6)
C(22)	42(7)	52(7)	87(10)	-36(7)	-13(7)	-17(6)
C(23)	54(7)	23(5)	51(7)	-12(5)	23(6)	-13(5)
C(24)	94(11)	62(8)	102(11)	-54(8)	59(9)	-59(9)
C(25)	71(9)	52(7)	59(8)	-36(6)	36(7)	-33(7)
C(26)	103(11)	34(6)	35(6)	-9(5)	3(7)	-17(7)
C(27)	33(5)	26(5)	34(5)	-22(4)	0(4)	-11(4)
C(28)	50(6)	44(6)	45(6)	-34(5)	28(5)	-33(6)
C(29)	72(8)	53(7)	61(7)	-38(6)	28(7)	-45(7)

---

C(30)	67(8)	46(7)	45(7)	-16(5)	6(6)	-33(7)
C(31)	90(10)	71(8)	64(8)	-55(7)	41(8)	-55(8)
C(32)	39(6)	29(5)	37(5)	-19(4)	2(5)	-18(5)
C(33)	44(7)	46(7)	75(9)	-29(6)	6(6)	-18(6)
C(34)	50(7)	56(7)	60(7)	-32(6)	-1(6)	-35(6)
C(35)	59(8)	48(7)	55(7)	-19(6)	20(6)	-31(7)
C(36)	45(7)	27(5)	71(8)	-25(6)	-14(6)	-1(5)
C(37)	53(8)	40(7)	91(10)	-34(7)	8(7)	-17(6)
C(38)	71(9)	37(7)	66(9)	-6(6)	-35(7)	-10(7)
C(39)	43(8)	58(8)	117(13)	-48(9)	3(8)	-16(7)
C(40)	56(7)	46(6)	52(7)	-27(6)	23(6)	-31(6)
C(41)	72(9)	63(8)	73(9)	-36(7)	45(8)	-29(8)
C(42)	56(8)	98(11)	70(9)	-23(8)	5(7)	-55(9)
C(43)	162(17)	76(10)	67(9)	-48(8)	55(11)	-84(12)

---

## Anhang 4

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von [Tb{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (4).

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>89</sub> O <sub>4</sub> Tb
Molmasse [g/mol]	829,06
Temperatur [K]	203(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Elementarzelle	a = 12,964(3) Å    α = 90° b = 17,564(4) Å    β = 93,24(3)° c = 19,469(4) Å    γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4425,9(15)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,244
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,634
F(000)	1776
Gemessener Θ -Bereich	2,40 bis 28,06°
Index-Bereiche	-16 ≤ h ≤ 17 -22 ≤ k ≤ 21 -25 ≤ l ≤ 25
Gemessene Reflexe	40841
Unabhängige Reflexe	10301 [R(int) = 0.0785]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	10301 / 0 / 460
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	1,413
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0617, wR2 = 0,1557
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0682, wR2 = 0,1590
Restelektronendichte (max. und min.)	2,080 und -1,557 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für [Tb{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (4).

Atomkoordinaten (  $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U<sub>ij</sub> Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Tb(1)	3597(1)	3580(1)	2455(1)	17(1)
O(1)	2799(3)	3537(3)	3370(2)	24(1)
O(2)	2746(4)	3670(3)	1496(2)	25(1)
O(3)	5075(3)	4082(3)	2518(2)	28(1)
O(4)	4198(4)	2287(3)	2434(3)	31(1)
C(1)	2012(5)	3611(4)	3850(3)	26(1)
C(2)	2455(6)	3228(4)	4582(3)	30(2)
C(3)	1855(8)	3453(6)	5220(4)	48(2)
C(4)	2452(7)	2354(5)	4577(5)	46(2)
C(5)	3604(6)	3409(5)	4738(4)	42(2)
C(6)	1009(6)	3153(5)	3507(4)	37(2)
C(7)	1315(8)	2398(6)	3176(5)	54(3)
C(8)	135(7)	2971(7)	3999(5)	60(3)
C(9)	475(7)	3574(7)	2893(4)	54(3)
C(10)	1809(6)	4537(5)	3908(4)	36(2)
C(11)	1856(8)	4933(5)	3206(4)	47(2)
C(12)	2672(7)	4940(5)	4354(5)	47(2)
C(13)	767(8)	4762(6)	4217(5)	55(3)
C(14)	2341(5)	3784(4)	806(3)	23(1)
C(15)	2535(6)	4686(4)	641(4)	31(2)
C(16)	3679(7)	4867(6)	492(5)	48(2)
C(17)	1881(7)	5006(5)	9(4)	45(2)
C(18)	2336(8)	5189(5)	1267(4)	48(2)
C(19)	1111(5)	3556(5)	786(4)	32(2)
C(20)	569(6)	3428(6)	63(4)	45(2)
C(21)	446(6)	4184(6)	1125(4)	44(2)
C(22)	913(7)	2830(6)	1210(4)	46(2)
C(23)	2995(6)	3218(5)	322(4)	33(2)
C(24)	4182(6)	3231(6)	526(4)	42(2)
C(25)	2883(7)	3370(6)	-464(4)	47(2)
C(26)	2698(7)	2375(5)	419(5)	45(2)
C(27)	6050(5)	4456(4)	2706(4)	31(2)
C(28)	5792(6)	5359(5)	2676(4)	36(2)

---

C(29)	6585(7)	5864(6)	3082(6)	54(2)
C(30)	5708(8)	5671(6)	1934(5)	56(3)
C(31)	4703(7)	5552(5)	2934(5)	48(2)
C(32)	6867(6)	4178(5)	2166(4)	36(2)
C(33)	6373(7)	4145(7)	1412(4)	51(2)
C(34)	7867(6)	4664(6)	2148(5)	49(2)
C(35)	7252(7)	3349(6)	2277(5)	50(2)
C(36)	6366(6)	4153(5)	3497(4)	33(2)
C(37)	7495(7)	4290(6)	3749(5)	50(2)
C(38)	6138(7)	3290(5)	3588(5)	50(2)
C(39)	5676(7)	4505(6)	4030(4)	49(2)
C(40)	4804(7)	1936(5)	1921(4)	40(2)
C(41)	5499(8)	1367(6)	2295(6)	57(3)
C(42)	5122(9)	1294(6)	2996(6)	63(3)
C(43)	4133(8)	1735(5)	2987(5)	54(3)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [Tb{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (4).

Tb(1)-O(3)	2,107(4)	Tb(1)-O(1)	2,111(4)
Tb(1)-O(2)	2,121(4)	Tb(1)-O(4)	2,401(5)
O(1)-C(1)	1,428(7)	O(2)-C(14)	1,428(7)
O(3)-C(27)	1,452(8)	O(4)-C(40)	1,444(9)
O(4)-C(43)	1,455(10)	C(1)-C(6)	1,640(10)
C(1)-C(2)	1,649(10)	C(1)-C(10)	1,651(11)
C(2)-C(4)	1,535(12)	C(2)-C(5)	1,537(11)
C(2)-C(3)	1,554(10)	C(6)-C(7)	1,535(13)
C(6)-C(9)	1,536(11)	C(6)-C(8)	1,558(11)
C(10)-C(11)	1,539(11)	C(10)-C(12)	1,549(12)
C(10)-C(13)	1,561(11)	C(14)-C(15)	1,639(10)
C(14)-C(23)	1,639(9)	C(14)-C(19)	1,643(10)
C(15)-C(18)	1,539(11)	C(15)-C(17)	1,558(10)
C(15)-C(16)	1,559(11)	C(19)-C(22)	1,548(12)
C(19)-C(20)	1,553(10)	C(19)-C(21)	1,568(11)
C(23)-C(26)	1,544(12)	C(23)-C(25)	1,551(10)
C(23)-C(24)	1,567(11)	C(27)-C(32)	1,609(10)
C(27)-C(28)	1,621(11)	C(27)-C(36)	1,659(10)
C(28)-C(29)	1,542(12)	C(28)-C(30)	1,543(12)
C(28)-C(31)	1,561(11)	C(32)-C(35)	1,550(13)
C(32)-C(34)	1,554(11)	C(32)-C(33)	1,570(11)
C(36)-C(37)	1,536(11)	C(36)-C(39)	1,538(12)
C(36)-C(38)	1,557(12)	C(40)-C(41)	1,505(12)
C(41)-C(42)	1,481(14)	C(42)-C(43)	1,497(14)
O(3)-Tb(1)-O(1)	116,98(19)	O(3)-Tb(1)-O(2)	116,50(18)
O(1)-Tb(1)-O(2)	119,33(18)	O(3)-Tb(1)-O(4)	95,85(19)
O(1)-Tb(1)-O(4)	98,96(18)	O(2)-Tb(1)-O(4)	102,06(18)
C(1)-O(1)-Tb(1)	162,1(4)	C(14)-O(2)-Tb(1)	169,7(4)
C(27)-O(3)-Tb(1)	168,3(5)	C(40)-O(4)-C(43)	106,4(6)
C(40)-O(4)-Tb(1)	127,3(4)	C(43)-O(4)-Tb(1)	125,9(5)
O(1)-C(1)-C(6)	105,5(5)	O(1)-C(1)-C(2)	107,6(5)
C(6)-C(1)-C(2)	112,4(6)	O(1)-C(1)-C(10)	104,9(5)
C(6)-C(1)-C(10)	112,7(6)	C(2)-C(1)-C(10)	113,0(6)
C(4)-C(2)-C(5)	102,1(7)	C(4)-C(2)-C(3)	105,0(7)
C(5)-C(2)-C(3)	108,2(7)	C(4)-C(2)-C(1)	113,7(6)
C(5)-C(2)-C(1)	111,9(6)	C(3)-C(2)-C(1)	114,9(6)

---

C(7)-C(6)-C(9)	101,9(7)	C(7)-C(6)-C(8)	107,2(8)
C(9)-C(6)-C(8)	105,5(7)	C(7)-C(6)-C(1)	112,2(7)
C(9)-C(6)-C(1)	113,1(7)	C(8)-C(6)-C(1)	115,9(7)
C(11)-C(10)-C(12)	103,1(7)	C(11)-C(10)-C(13)	107,8(7)
C(12)-C(10)-C(13)	106,3(7)	C(11)-C(10)-C(1)	111,7(6)
C(12)-C(10)-C(1)	112,1(6)	C(13)-C(10)-C(1)	114,9(7)
O(2)-C(14)-C(15)	105,6(5)	O(2)-C(14)-C(23)	106,4(5)
O(2)-C(14)-C(19)	107,0(5)	C(15)-C(14)-C(19)	113,0(6)
C(23)-C(14)-C(19)	111,8(5)	C(18)-C(15)-C(17)	108,0(7)
C(18)-C(15)-C(16)	103,5(7)	C(17)-C(15)-C(16)	105,1(6)
C(18)-C(15)-C(14)	111,3(6)	C(17)-C(15)-C(14)	114,9(6)
C(16)-C(15)-C(14)	113,1(6)	C(22)-C(19)-C(20)	106,5(7)
C(22)-C(19)-C(21)	104,1(6)	C(20)-C(19)-C(21)	104,6(6)
C(22)-C(19)-C(14)	112,2(6)	C(20)-C(19)-C(14)	116,5(6)
C(21)-C(19)-C(14)	112,0(6)	C(26)-C(23)-C(25)	106,0(7)
C(26)-C(23)-C(24)	103,4(7)	C(25)-C(23)-C(24)	106,5(6)
C(26)-C(23)-C(14)	111,7(6)	C(25)-C(23)-C(14)	116,1(6)
C(24)-C(23)-C(14)	112,2(6)	O(3)-C(27)-C(32)	107,0(6)
O(3)-C(27)-C(28)	105,0(6)	C(32)-C(27)-C(28)	114,6(6)
O(3)-C(27)-C(36)	104,8(5)	C(32)-C(27)-C(36)	111,7(6)
C(28)-C(27)-C(36)	112,8(6)	C(29)-C(28)-C(30)	106,6(7)
C(29)-C(28)-C(31)	107,4(7)	C(30)-C(28)-C(31)	101,9(7)
C(29)-C(28)-C(27)	114,5(7)	C(30)-C(28)-C(27)	112,6(7)
C(31)-C(28)-C(27)	112,9(6)	C(35)-C(32)-C(34)	104,9(7)
C(35)-C(32)-C(33)	101,9(7)	C(34)-C(32)-C(33)	107,2(7)
C(35)-C(32)-C(27)	114,4(7)	C(34)-C(32)-C(27)	115,4(7)
C(33)-C(32)-C(27)	111,9(6)	C(37)-C(36)-C(39)	107,5(7)
C(37)-C(36)-C(38)	107,5(7)	C(39)-C(36)-C(38)	101,1(7)
C(37)-C(36)-C(27)	115,3(6)	C(39)-C(36)-C(27)	112,0(6)
C(38)-C(36)-C(27)	112,3(6)	O(4)-C(40)-C(41)	106,5(7)
C(42)-C(41)-C(40)	106,4(7)	C(41)-C(42)-C(43)	105,7(8)
O(4)-C(43)-C(42)	105,6(7)		

---

**Tabelle 4.** U<sub>ij</sub>-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für [Tb{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (4).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Tb(1)	15(1)	21(1)	14(1)	0(1)	0(1)	0(1)
O(1)	22(2)	33(3)	19(2)	0(2)	6(2)	-2(2)
O(2)	28(2)	31(3)	15(2)	-2(2)	-7(2)	5(2)
O(3)	20(2)	36(3)	28(2)	11(2)	-2(2)	-8(2)
O(4)	37(3)	21(3)	34(3)	3(2)	6(2)	5(2)
C(1)	26(3)	33(4)	19(3)	-1(3)	6(2)	0(3)
C(2)	38(4)	36(4)	17(3)	3(3)	6(3)	1(3)
C(3)	64(6)	62(6)	20(3)	4(4)	11(4)	2(5)
C(4)	58(5)	40(5)	40(5)	12(4)	9(4)	2(4)
C(5)	40(4)	49(5)	34(4)	5(4)	-5(3)	1(4)
C(6)	31(4)	58(5)	23(3)	5(3)	1(3)	-11(4)
C(7)	61(6)	61(6)	40(5)	-4(4)	0(4)	-32(5)
C(8)	37(5)	95(9)	50(6)	13(6)	10(4)	-21(5)
C(9)	33(4)	96(8)	32(4)	12(5)	-6(3)	-6(5)
C(10)	43(4)	32(4)	33(4)	5(3)	15(3)	10(3)
C(11)	61(6)	44(5)	36(4)	14(4)	11(4)	13(4)
C(12)	60(6)	41(5)	40(5)	-7(4)	4(4)	-2(4)
C(13)	62(6)	67(7)	39(5)	7(4)	26(5)	28(5)
C(14)	30(3)	28(4)	12(3)	-3(2)	-1(2)	4(3)
C(15)	38(4)	35(4)	18(3)	1(3)	0(3)	3(3)
C(16)	47(5)	49(5)	47(5)	15(4)	-5(4)	-12(4)
C(17)	56(5)	50(5)	27(4)	12(4)	-5(4)	10(4)
C(18)	78(7)	31(5)	34(4)	-4(3)	-5(4)	2(4)
C(19)	28(3)	45(5)	22(3)	-6(3)	-4(3)	2(3)
C(20)	36(4)	67(6)	30(4)	-15(4)	-13(3)	-1(4)
C(21)	35(4)	68(6)	30(4)	-2(4)	6(3)	13(4)
C(22)	43(5)	58(6)	37(4)	2(4)	-2(4)	-13(4)
C(23)	37(4)	46(5)	17(3)	-9(3)	-1(3)	9(3)
C(24)	38(4)	62(6)	27(4)	-5(4)	0(3)	15(4)
C(25)	53(5)	69(6)	17(3)	-8(4)	2(3)	17(4)
C(26)	60(5)	36(5)	39(4)	-15(4)	-2(4)	11(4)
C(27)	18(3)	33(4)	42(4)	8(3)	4(3)	-17(3)
C(28)	32(4)	31(4)	45(4)	8(3)	5(3)	-7(3)
C(29)	48(5)	44(5)	70(7)	-3(5)	1(5)	-11(4)

---

C(30)	53(5)	55(6)	59(6)	29(5)	2(5)	1(5)
C(31)	39(4)	41(5)	65(6)	9(4)	6(4)	5(4)
C(32)	29(4)	45(5)	34(4)	7(3)	12(3)	-4(3)
C(33)	46(5)	78(7)	29(4)	-4(4)	7(4)	-9(5)
C(34)	29(4)	65(6)	54(6)	1(5)	11(4)	-5(4)
C(35)	50(5)	49(6)	51(5)	-9(4)	-4(4)	7(4)
C(36)	30(4)	40(4)	27(3)	9(3)	-8(3)	0(3)
C(37)	40(4)	70(7)	37(4)	2(4)	-17(4)	-1(4)
C(38)	52(5)	50(6)	45(5)	21(4)	-9(4)	0(4)
C(39)	43(5)	73(7)	31(4)	11(4)	1(4)	-9(4)
C(40)	42(4)	40(5)	39(4)	0(4)	4(4)	6(4)
C(41)	47(5)	46(6)	79(7)	7(5)	7(5)	23(4)
C(42)	83(8)	47(6)	59(6)	16(5)	-8(6)	22(5)
C(43)	75(7)	36(5)	53(6)	14(4)	28(5)	7(5)

---

## Anhang 5

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von [Er{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (5).

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>89</sub> O <sub>4</sub> Er
Molmasse [g/mol]	837,40
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
Elementarzelle	a = 12,7661(8) Å     α = 90° b = 17,3869(12) Å    β = 93,632(3)° c = 19,3081(12) Å    γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	4277,1(5)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,300
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,000
F(000)	1788
Gemessener Θ -Bereich	1,58 bis 29,57°
Index-Bereiche	-17 ≤ h ≤ 17 -23 ≤ k ≤ 24 -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	84945
Unabhängige Reflexe	11955 [R(int) = 0.0387]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	11955 / 0 / 461
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	1,183
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0905, wR2 = 0,2712
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0964, wR2 = 0,2746
Restelektronendichte (max. und min.)	10,377 und -4,945 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für [Er{OC(<sup>t</sup>Bu)}<sub>3</sub>(THF)] (**5**).

Atomkoordinaten (  $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U<sub>ij</sub> Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Er(1)	1403(1)	3587(1)	2540(1)	8(1)
O(1)	2186(6)	3539(5)	1626(4)	13(1)
O(2)	2242(6)	3677(5)	3492(4)	14(1)
O(3)	-69(6)	4095(5)	2487(4)	13(1)
O(4)	820(6)	2315(4)	2566(4)	13(1)
C(1)	2986(8)	3612(7)	1157(5)	14(2)
C(2)	2567(8)	3228(6)	414(5)	13(2)
C(3)	2568(10)	2339(7)	418(7)	21(2)
C(4)	1396(10)	3410(7)	237(6)	19(2)
C(5)	3186(10)	3463(8)	-219(6)	23(2)
C(6)	3208(9)	4538(7)	1100(6)	19(2)
C(7)	2337(10)	4961(7)	641(6)	22(2)
C(8)	4256(10)	4774(8)	811(7)	24(3)
C(9)	3132(11)	4955(8)	1809(7)	24(2)
C(10)	4000(9)	3151(8)	1516(6)	18(2)
C(11)	3673(10)	2374(7)	1836(7)	23(2)
C(12)	4517(9)	3570(9)	2136(6)	24(3)
C(13)	4888(10)	2964(9)	1035(7)	28(3)
C(14)	2656(9)	3794(6)	4186(5)	14(2)
C(15)	3902(9)	3573(7)	4220(6)	17(2)
C(16)	4113(9)	2837(7)	3801(6)	18(2)
C(17)	4572(10)	4198(8)	3884(6)	20(2)
C(18)	4446(9)	3449(7)	4954(6)	20(2)
C(19)	2450(9)	4705(7)	4350(5)	16(2)
C(20)	3092(10)	5035(8)	4994(6)	22(2)
C(21)	2636(11)	5211(7)	3718(7)	24(3)
C(22)	1287(10)	4888(8)	4491(7)	24(2)
C(23)	1995(9)	3230(7)	4670(5)	16(2)
C(24)	2316(10)	2369(7)	4576(6)	20(2)
C(25)	799(9)	3239(8)	4467(6)	19(2)
C(26)	2101(10)	3380(8)	5462(6)	21(2)
C(27)	-1054(8)	4461(6)	2278(6)	14(2)
C(28)	-1362(8)	4136(7)	1494(6)	15(2)

---

C(29)	-1122(11)	3257(8)	1424(7)	25(3)
C(30)	-665(9)	4468(8)	948(6)	22(2)
C(31)	-2494(9)	4254(8)	1220(6)	22(2)
C(32)	-1882(9)	4190(7)	2818(5)	15(2)
C(33)	-2251(10)	3345(8)	2726(7)	23(2)
C(34)	-1390(10)	4188(9)	3589(6)	24(3)
C(35)	-2900(9)	4679(8)	2817(7)	22(2)
C(36)	-806(9)	5373(7)	2292(6)	16(2)
C(37)	-1612(10)	5875(7)	1866(7)	23(2)
C(38)	-744(10)	5718(8)	3027(7)	26(3)
C(39)	295(10)	5566(7)	2049(7)	23(2)
C(40)	925(11)	1750(7)	2025(7)	25(3)
C(41)	-114(12)	1312(8)	1986(7)	29(3)
C(42)	-494(11)	1373(8)	2704(7)	26(3)
C(43)	206(9)	1963(7)	3086(6)	18(2)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [Er{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (**5**).

Er(1)-O(3)	2,072(7)	Er(1)-O(2)	2,074(8)
Er(1)-O(1)	2,084(7)	Er(1)-O(4)	2,335(7)
O(1)-C(1)	1,413(12)	O(2)-C(14)	1,423(13)
O(3)-C(27)	1,445(12)	O(4)-C(40)	1,447(14)
O(4)-C(43)	1,449(13)	C(1)-C(10)	1,639(16)
C(1)-C(6)	1,640(17)	C(1)-C(2)	1,641(15)
C(2)-C(4)	1,545(16)	C(2)-C(3)	1,545(16)
C(2)-C(5)	1,550(15)	C(6)-C(8)	1,538(16)
C(6)-C(9)	1,557(16)	C(6)-C(7)	1,562(18)
C(10)-C(12)	1,517(16)	C(10)-C(13)	1,545(16)
C(10)-C(11)	1,553(18)	C(14)-C(23)	1,628(15)
C(14)-C(15)	1,634(16)	C(14)-C(19)	1,639(16)
C(15)-C(16)	1,547(17)	C(15)-C(17)	1,551(16)
C(15)-C(18)	1,553(15)	C(19)-C(21)	1,534(16)
C(19)-C(20)	1,555(16)	C(19)-C(22)	1,560(17)
C(23)-C(26)	1,549(15)	C(23)-C(25)	1,552(16)
C(23)-C(24)	1,567(17)	C(27)-C(32)	1,602(15)
C(27)-C(36)	1,617(16)	C(27)-C(28)	1,642(15)
C(28)-C(31)	1,520(15)	C(28)-C(30)	1,534(17)
C(28)-C(29)	1,566(17)	C(32)-C(33)	1,549(17)
C(32)-C(35)	1,552(16)	C(32)-C(34)	1,578(16)
C(36)-C(38)	1,539(17)	C(36)-C(37)	1,545(16)
C(36)-C(39)	1,547(16)	C(40)-C(41)	1,527(19)
C(41)-C(42)	1,502(19)	C(42)-C(43)	1,520(16)
O(3)-Er(1)-O(2)	115,3(3)	O(3)-Er(1)-O(1)	117,2(3)
O(2)-Er(1)-O(1)	120,3(3)	O(3)-Er(1)-O(4)	96,6(3)
O(2)-Er(1)-O(4)	101,5(3)	O(1)-Er(1)-O(4)	98,6(3)
C(1)-O(1)-Er(1)	160,7(7)	C(14)-O(2)-Er(1)	170,1(7)
C(27)-O(3)-Er(1)	166,5(7)	C(40)-O(4)-C(43)	106,9(8)
C(40)-O(4)-Er(1)	125,8(7)	C(43)-O(4)-Er(1)	127,1(6)
O(1)-C(1)-C(10)	105,6(8)	O(1)-C(1)-C(6)	105,4(9)
C(10)-C(1)-C(6)	111,9(9)	O(1)-C(1)-C(2)	108,4(8)
C(10)-C(1)-C(2)	112,0(9)	C(6)-C(1)-C(2)	112,9(9)
C(4)-C(2)-C(3)	101,9(9)	C(4)-C(2)-C(5)	107,8(9)
C(3)-C(2)-C(5)	105,5(9)	C(4)-C(2)-C(1)	111,5(9)
C(3)-C(2)-C(1)	113,7(9)	C(5)-C(2)-C(1)	115,4(9)

---

C(8)-C(6)-C(9)	107,4(10)	C(8)-C(6)-C(7)	105,8(10)
C(9)-C(6)-C(7)	101,4(10)	C(8)-C(6)-C(1)	116,4(10)
C(9)-C(6)-C(1)	112,2(10)	C(7)-C(6)-C(1)	112,3(9)
C(12)-C(10)-C(13)	106,1(10)	C(12)-C(10)-C(11)	102,6(10)
C(13)-C(10)-C(11)	106,4(11)	C(12)-C(10)-C(1)	113,0(10)
C(13)-C(10)-C(1)	116,0(9)	C(11)-C(10)-C(1)	111,6(9)
O(2)-C(14)-C(23)	106,2(8)	O(2)-C(14)-C(15)	107,9(8)
C(23)-C(14)-C(15)	112,0(8)	O(2)-C(14)-C(19)	105,4(8)
C(23)-C(14)-C(19)	112,0(9)	C(15)-C(14)-C(19)	112,8(9)
C(16)-C(15)-C(17)	104,0(9)	C(16)-C(15)-C(18)	106,2(10)
C(17)-C(15)-C(18)	104,7(9)	C(16)-C(15)-C(14)	112,0(9)
C(17)-C(15)-C(14)	112,3(9)	C(18)-C(15)-C(14)	116,6(9)
C(21)-C(19)-C(20)	108,9(10)	C(21)-C(19)-C(22)	102,6(10)
C(20)-C(19)-C(22)	104,1(9)	C(21)-C(19)-C(14)	111,5(9)
C(20)-C(19)-C(14)	115,4(10)	C(22)-C(19)-C(14)	113,4(9)
C(26)-C(23)-C(25)	105,7(9)	C(26)-C(23)-C(24)	105,6(9)
C(25)-C(23)-C(24)	103,9(10)	C(26)-C(23)-C(14)	116,7(9)
C(25)-C(23)-C(14)	112,8(9)	C(24)-C(23)-C(14)	111,1(9)
O(3)-C(27)-C(32)	106,7(9)	O(3)-C(27)-C(36)	105,2(9)
C(32)-C(27)-C(36)	114,5(8)	O(3)-C(27)-C(28)	105,0(7)
C(32)-C(27)-C(28)	111,6(9)	C(36)-C(27)-C(28)	112,9(9)
C(31)-C(28)-C(30)	106,9(9)	C(31)-C(28)-C(29)	106,8(10)
C(30)-C(28)-C(29)	100,5(10)	C(31)-C(28)-C(27)	116,2(9)
C(30)-C(28)-C(27)	112,8(9)	C(29)-C(28)-C(27)	112,3(9)
C(33)-C(32)-C(35)	105,7(9)	C(33)-C(32)-C(34)	101,9(10)
C(35)-C(32)-C(34)	106,6(9)	C(33)-C(32)-C(27)	114,5(9)
C(35)-C(32)-C(27)	115,1(9)	C(34)-C(32)-C(27)	112,0(9)
C(38)-C(36)-C(37)	105,4(10)	C(38)-C(36)-C(39)	101,6(9)
C(37)-C(36)-C(39)	107,7(10)	C(38)-C(36)-C(27)	113,3(10)
C(37)-C(36)-C(27)	114,9(9)	C(39)-C(36)-C(27)	112,9(9)
O(4)-C(40)-C(41)	104,8(10)	C(42)-C(41)-C(40)	104,4(10)
C(41)-C(42)-C(43)	106,4(10)	O(4)-C(43)-C(42)	106,1(9)

---

**Tabelle 4.** U<sub>ij</sub>-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für [Er{OC(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}<sub>3</sub>(THF)] (**5**).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Er(1)	7(1)	9(1)	9(1)	0(1)	1(1)	0(1)
O(1)	8(3)	16(4)	14(3)	-1(3)	3(3)	3(3)
O(2)	15(3)	13(4)	14(3)	1(3)	1(3)	1(3)
O(3)	8(3)	16(4)	15(4)	-3(3)	4(3)	5(3)
O(4)	15(3)	8(3)	15(3)	-1(3)	3(3)	-2(3)
C(1)	16(5)	18(5)	10(4)	0(4)	3(4)	-1(4)
C(2)	15(5)	17(5)	8(4)	-1(4)	4(4)	-1(4)
C(3)	28(6)	13(5)	22(6)	-2(4)	8(5)	1(4)
C(4)	23(5)	20(6)	14(5)	1(4)	-1(4)	0(4)
C(5)	29(6)	28(6)	11(5)	-3(4)	5(4)	0(5)
C(6)	19(5)	20(5)	20(5)	-6(4)	12(4)	-9(4)
C(7)	29(6)	22(6)	18(5)	2(5)	9(5)	1(5)
C(8)	27(6)	29(6)	18(5)	-4(5)	13(5)	-13(5)
C(9)	30(6)	21(6)	20(6)	-8(5)	4(5)	-4(5)
C(10)	16(5)	30(6)	9(4)	-7(4)	0(4)	1(4)
C(11)	26(6)	21(6)	22(6)	5(5)	0(5)	8(5)
C(12)	15(5)	38(7)	19(5)	-6(5)	-2(4)	-2(5)
C(13)	13(5)	46(8)	24(6)	-3(6)	3(4)	7(5)
C(14)	16(5)	16(5)	9(4)	3(4)	0(4)	-2(4)
C(15)	17(5)	20(5)	12(5)	6(4)	0(4)	-1(4)
C(16)	19(5)	21(5)	14(5)	-2(4)	1(4)	4(4)
C(17)	22(5)	28(6)	10(5)	1(4)	3(4)	-5(5)
C(18)	21(5)	25(6)	12(5)	6(4)	-3(4)	0(4)
C(19)	18(5)	23(6)	7(4)	-1(4)	2(4)	-1(4)
C(20)	26(6)	25(6)	14(5)	-8(4)	0(4)	-2(5)
C(21)	38(7)	14(5)	20(6)	5(4)	1(5)	3(5)
C(22)	24(6)	23(6)	25(6)	-9(5)	-1(5)	3(5)
C(23)	17(5)	23(6)	6(4)	5(4)	3(4)	-2(4)
C(24)	23(6)	16(5)	21(5)	5(4)	1(4)	-5(4)
C(25)	18(5)	28(6)	12(5)	2(4)	1(4)	-3(5)
C(26)	26(6)	27(6)	9(5)	2(4)	3(4)	-7(5)
C(27)	11(4)	12(5)	19(5)	-7(4)	5(4)	17(4)
C(28)	9(4)	21(5)	14(5)	-5(4)	-5(4)	-2(4)
C(29)	28(6)	22(6)	24(6)	-11(5)	2(5)	-3(5)

---

C(30)	18(5)	34(7)	13(5)	-8(5)	-3(4)	5(5)
C(31)	17(5)	31(6)	16(5)	-2(5)	-6(4)	0(5)
C(32)	16(5)	18(5)	10(4)	0(4)	5(4)	-1(4)
C(33)	19(5)	23(6)	27(6)	3(5)	0(5)	-1(5)
C(34)	22(6)	36(7)	14(5)	3(5)	3(4)	4(5)
C(35)	12(5)	27(6)	25(6)	7(5)	3(4)	2(4)
C(36)	14(5)	14(5)	19(5)	-5(4)	2(4)	0(4)
C(37)	21(6)	17(5)	29(6)	4(5)	4(5)	5(4)
C(38)	20(6)	29(7)	29(6)	-8(5)	6(5)	1(5)
C(39)	20(6)	18(6)	31(6)	-5(5)	5(5)	-5(4)
C(40)	35(7)	15(5)	25(6)	-7(5)	13(5)	-1(5)
C(41)	42(8)	19(6)	26(6)	-11(5)	1(6)	-8(6)
C(42)	26(6)	21(6)	32(7)	-10(5)	8(5)	-15(5)
C(43)	21(5)	16(5)	18(5)	1(4)	6(4)	-5(4)

---

## Anhang 6

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$  (**6**).

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{OPrSi}_4$
Molmasse [g/mol]	569,25
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2(1)/n$
Elementarzelle	$a = 14,2378(5) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 13,0890(4) \text{ \AA} \quad \beta = 114,8860(10)^\circ$ $c = 16,4860(5) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2787,03(15)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,357
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,024
F(000)	1176
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2,07 bis 31,51°
Index-Bereiche	$-20 \leq h \leq 20$ $-19 \leq k \leq 17$ $-24 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	50571
Unabhängige Reflexe	9263 [R(int) = 0.0312]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	9263 / 0 / 238
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	1,106
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0172, wR2 = 0,0420
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0205, wR2 = 0,0446
Restelektronendichte (max. und min.)	0,923 und -0,855 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für  $[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$  (**6**).

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pr(1)	431(1)	171(1)	3836(1)	11(1)
Si(1)	1276(1)	-2257(1)	3706(1)	15(1)
Si(2)	2980(1)	-705(1)	4604(1)	15(1)
Si(3)	-2118(1)	613(1)	2277(1)	15(1)
Si(4)	-477(1)	552(1)	1563(1)	15(1)
Cl(1)	669(1)	1084(1)	5466(1)	15(1)
N(1)	1694(1)	-1034(1)	4068(1)	14(1)
N(2)	-855(1)	464(1)	2420(1)	14(1)
O(1)	1060(1)	1953(1)	3697(1)	18(1)
C(1)	2046(1)	-2893(1)	3163(1)	31(1)
C(2)	1293(1)	-3099(1)	4630(1)	22(1)
C(3)	-92(1)	-2242(1)	2817(1)	21(1)
C(4)	3562(1)	-401(1)	3797(1)	25(1)
C(5)	3835(1)	-1712(1)	5367(1)	23(1)
C(6)	3118(1)	461(1)	5317(1)	23(1)
C(7)	-2128(1)	1291(1)	3277(1)	21(1)
C(8)	-2945(1)	1395(1)	1276(1)	30(1)
C(9)	-2800(1)	-642(1)	2158(1)	26(1)
C(10)	-1226(1)	-290(1)	582(1)	24(1)
C(11)	912(1)	130(1)	1964(1)	21(1)
C(12)	-531(1)	1891(1)	1131(1)	25(1)
C(13)	390(1)	2804(1)	3694(1)	26(1)
C(14)	844(1)	3754(1)	3469(1)	31(1)
C(15)	1967(1)	3454(1)	3710(1)	31(1)
C(16)	1867(1)	2342(1)	3459(1)	28(1)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [PrCl{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(THF)]<sub>2</sub> (**6**).

Pr(1)-N(1)	2,2996(10)	Pr(1)-N(2)	2,3130(10)
Pr(1)-O(1)	2,5433(9)	Pr(1)-Cl(1)	2,8284(3)
Si(1)-N(1)	1,7252(11)	Si(1)-C(2)	1,8726(14)
Si(1)-C(1)	1,8774(15)	Si(1)-C(3)	1,8811(14)
Si(2)-N(1)	1,7190(11)	Si(2)-C(5)	1,8750(14)
Si(2)-C(4)	1,8824(14)	Si(2)-C(6)	1,8856(15)
Si(3)-N(2)	1,7234(11)	Si(3)-C(9)	1,8762(15)
Si(3)-C(8)	1,8769(15)	Si(3)-C(7)	1,8777(14)
Si(4)-N(2)	1,7155(11)	Si(4)-C(10)	1,8745(14)
Si(4)-C(12)	1,8817(15)	Si(4)-C(11)	1,8850(14)
Cl(1)-Pr(1)#1	2,8269(3)	O(1)-C(16)	1,4534(16)
O(1)-C(13)	1,4648(17)	C(13)-C(14)	1,517(2)
C(14)-C(15)	1,528(2)	C(15)-C(16)	1,503(2)
N(1)-Pr(1)-N(2)	120,89(4)	N(1)-Pr(1)-O(1)	111,30(3)
N(2)-Pr(1)-O(1)	85,21(3)	N(1)-Pr(1)-Cl(1)#1	93,57(3)
N(2)-Pr(1)-Cl(1)#1	99,67(3)	O(1)-Pr(1)-Cl(1)#1	147,78(2)
N(1)-Pr(1)-Cl(1)	111,02(3)	N(2)-Pr(1)-Cl(1)	128,04(3)
O(1)-Pr(1)-Cl(1)	77,99(2)	Cl(1)#1-Pr(1)-Cl(1)	74,002(9)
N(1)-Si(1)-C(2)	112,34(6)	O(1)-C(16)-C(15)	105,03(12)
N(1)-Si(1)-C(1)	113,00(7)	C(2)-Si(1)-C(1)	108,52(7)
N(1)-Si(1)-C(3)	110,71(6)	C(2)-Si(1)-C(3)	107,15(6)
C(1)-Si(1)-C(3)	104,68(7)	N(1)-Si(2)-C(5)	114,76(6)
N(1)-Si(2)-C(4)	112,38(6)	C(5)-Si(2)-C(4)	105,57(7)
N(1)-Si(2)-C(6)	109,39(6)	C(5)-Si(2)-C(6)	106,41(7)
C(4)-Si(2)-C(6)	107,94(7)	N(2)-Si(3)-C(9)	112,27(6)
N(2)-Si(3)-C(8)	114,50(6)	C(9)-Si(3)-C(8)	106,25(8)
N(2)-Si(3)-C(7)	109,05(6)	C(9)-Si(3)-C(7)	108,13(7)
C(8)-Si(3)-C(7)	106,31(7)	N(2)-Si(4)-C(10)	114,15(6)
N(2)-Si(4)-C(12)	113,37(6)	C(10)-Si(4)-C(12)	107,69(7)
N(2)-Si(4)-C(11)	109,78(6)	C(10)-Si(4)-C(11)	105,22(7)
C(12)-Si(4)-C(11)	106,01(6)	N(2)-Si(4)-Pr(1)	36,74(4)
C(10)-Si(4)-Pr(1)	132,02(5)	C(12)-Si(4)-Pr(1)	118,85(5)
C(11)-Si(4)-Pr(1)	73,65(4)	Pr(1)#1-Cl(1)-Pr(1)	105,998(9)
Si(2)-N(1)-Si(1)	123,22(6)	Si(2)-N(1)-Pr(1)	120,21(5)
Si(1)-N(1)-Pr(1)	116,55(5)	Si(4)-N(2)-Si(3)	123,44(6)
Si(4)-N(2)-Pr(1)	116,92(5)	Si(3)-N(2)-Pr(1)	119,63(5)

---

C(16)-O(1)-C(13)	108,65(10)	C(16)-O(1)-Pr(1)	133,96(8)
C(13)-O(1)-Pr(1)	116,37(7)	O(1)-C(13)-C(14)	106,30(11)
C(13)-C(14)-C(15)	103,44(12)	C(16)-C(15)-C(14)	102,08(12)

---

Symmetrietransformation: #1 -x,-y,-z+1

**Tabelle 4.** U<sub>ij</sub>-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{PrCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]_2$  (**6**).

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pr(1)	13(1)	10(1)	11(1)	1(1)	6(1)	2(1)
Si(1)	17(1)	13(1)	18(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
Si(2)	13(1)	16(1)	18(1)	2(1)	7(1)	1(1)
Si(3)	14(1)	17(1)	14(1)	1(1)	6(1)	3(1)
Si(4)	17(1)	14(1)	13(1)	1(1)	7(1)	0(1)
Cl(1)	18(1)	13(1)	15(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
N(1)	14(1)	14(1)	17(1)	0(1)	8(1)	1(1)
N(2)	16(1)	14(1)	14(1)	2(1)	7(1)	2(1)
O(1)	20(1)	15(1)	24(1)	1(1)	14(1)	-1(1)
C(1)	33(1)	29(1)	41(1)	-11(1)	25(1)	1(1)
C(2)	25(1)	15(1)	27(1)	4(1)	11(1)	2(1)
C(3)	22(1)	22(1)	18(1)	-4(1)	8(1)	-4(1)
C(4)	18(1)	34(1)	27(1)	7(1)	13(1)	1(1)
C(5)	19(1)	23(1)	24(1)	6(1)	8(1)	6(1)
C(6)	19(1)	19(1)	28(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
C(7)	22(1)	21(1)	21(1)	0(1)	12(1)	3(1)
C(8)	26(1)	41(1)	23(1)	11(1)	11(1)	16(1)
C(9)	21(1)	26(1)	28(1)	-5(1)	8(1)	-6(1)
C(10)	31(1)	23(1)	18(1)	-4(1)	10(1)	-1(1)
C(11)	20(1)	24(1)	23(1)	5(1)	12(1)	2(1)
C(12)	30(1)	20(1)	24(1)	7(1)	10(1)	-1(1)
C(13)	29(1)	15(1)	41(1)	2(1)	22(1)	2(1)
C(14)	41(1)	16(1)	40(1)	3(1)	21(1)	-2(1)
C(15)	36(1)	27(1)	34(1)	-3(1)	19(1)	-14(1)
C(16)	26(1)	29(1)	36(1)	2(1)	20(1)	-5(1)

## Anhang 7

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{PrCl}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_2(\text{THF})]_2$  (7).

Summenformel	$\text{C}_{60}\text{H}_{124}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{Pr}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Molmasse [g/mol]	1330,36
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Elementarzelle	$a = 13,076(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 114,89(6)^\circ$ $b = 17,170(11) \text{ \AA}$ $\beta = 96,84(7)^\circ$ $c = 18,606(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 101,99(7)^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	3605(4)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,226
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,451
F(000)	1408
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2,21 bis 28,10°
Index-Bereiche	-17 ≤ h ≤ 17 -22 ≤ k ≤ 22 -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	39006
Unabhängige Reflexe	15766 [R(int) = 0.1788]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	15766 / 0 / 1788
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	0,855
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0707, wR2 = 0,1522
R-Werte alle Daten	R1 = 0,1896, wR2 = 0,1809
Restelektronendichte (max. und min.)	2,595 und -1,824 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für  $[\text{PrCl}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_2(\text{THF})_2]_2$  (7). Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pr(1)	6604(1)	1437(1)	2663(1)	24(1)
Pr(2)	8459(1)	3567(1)	2048(1)	27(1)
Cl(1)	6697(2)	1966(2)	1372(2)	39(1)
Cl(2)	8181(3)	3138(2)	3357(2)	47(1)
O(1)	7484(5)	905(5)	3264(4)	31(2)
O(2)	5203(5)	1609(5)	3095(5)	39(2)
O(3)	5870(6)	-65(5)	1342(5)	41(2)
O(4)	9280(5)	3136(5)	1090(5)	38(2)
O(5)	7765(6)	4595(5)	2127(5)	42(2)
O(6)	10252(6)	4386(6)	3128(5)	53(2)
C(1)	8209(7)	535(7)	3568(7)	30(3)
C(2)	8776(9)	42(8)	2846(8)	43(3)
C(3)	9073(11)	605(11)	2383(10)	71(5)
C(4)	8036(12)	-856(10)	2150(8)	59(4)
C(5)	9827(11)	-190(10)	3084(10)	71(5)
C(6)	7459(9)	-171(8)	3808(8)	46(3)
C(7)	7029(13)	271(11)	4588(9)	78(5)
C(8)	7998(12)	-833(9)	3936(9)	64(4)
C(9)	6383(9)	-739(10)	3137(9)	64(4)
C(10)	9038(11)	1390(9)	4349(9)	60(4)
C(11)	8472(13)	2075(9)	4867(8)	72(4)
C(12)	9920(10)	1969(10)	4135(11)	84(5)
C(13)	9692(14)	1129(11)	4950(10)	98(6)
C(14)	4292(8)	1866(8)	3384(7)	36(3)
C(15)	3699(10)	1124(10)	3620(9)	53(4)
C(16)	4513(13)	851(13)	4054(13)	98(7)
C(17)	3050(14)	195(11)	2858(12)	95(6)
C(18)	2856(11)	1353(11)	4142(9)	73(5)
C(19)	3544(9)	1871(10)	2611(9)	54(4)
C(20)	2361(11)	1891(14)	2685(11)	97(6)
C(21)	3541(11)	1076(12)	1788(9)	78(5)
C(22)	4018(12)	2667(12)	2458(11)	83(5)
C(23)	4758(11)	2849(9)	4138(8)	56(4)

C(24)	5697(14)	3464(11)	3990(12)	106(7)
C(25)	3885(14)	3383(11)	4409(11)	91(6)
C(26)	5308(14)	2869(15)	4935(10)	104(7)
C(27)	9788(8)	2723(8)	444(6)	33(3)
C(28)	9087(9)	2671(8)	-358(8)	45(3)
C(29)	9320(12)	2030(11)	-1183(8)	78(5)
C(30)	7861(9)	2360(10)	-427(9)	61(4)
C(31)	9241(11)	3577(10)	-361(9)	62(4)
C(32)	9735(10)	1758(9)	389(9)	52(4)
C(33)	9875(13)	1773(12)	1229(10)	84(5)
C(34)	8605(12)	1038(9)	-74(9)	69(4)
C(35)	10539(14)	1262(11)	-100(12)	98(7)
C(36)	11015(9)	3384(9)	715(8)	51(4)
C(37)	11626(10)	3201(10)	25(9)	66(4)
C(38)	11730(11)	3327(14)	1420(11)	105(7)
C(39)	11037(12)	4385(10)	1145(10)	82(5)
C(40)	7248(11)	5272(8)	2164(8)	45(3)
C(41)	6852(11)	5621(9)	3002(8)	52(4)
C(42)	7635(14)	5646(11)	3707(10)	83(5)
C(43)	5831(14)	4902(11)	2958(12)	100(7)
C(44)	6567(13)	6519(9)	3315(8)	68(4)
C(45)	8175(12)	6047(10)	2135(10)	64(4)
C(46)	8918(15)	5675(11)	1565(12)	103(7)
C(47)	7782(15)	6734(10)	1932(10)	85(6)
C(48)	9001(13)	6659(12)	2986(12)	100(6)
C(49)	6256(15)	4773(11)	1348(11)	86(5)
C(50)	5661(15)	3819(11)	1169(12)	114(7)
C(51)	5380(14)	5299(12)	1371(12)	103(6)
C(52)	6710(20)	4625(13)	576(10)	128(9)
C(53)	4922(10)	-747(8)	1200(8)	51(3)
C(54)	5162(11)	-1640(9)	663(8)	58(4)
C(55)	5978(11)	-1379(9)	200(8)	60(4)
C(56)	6300(12)	-347(8)	612(8)	58(4)
C(57)	10652(15)	5263(12)	3604(14)	125(8)
C(58)	10828(13)	3931(12)	3491(14)	104(7)
C(59)	11530(30)	4591(19)	4200(20)	250(20)
C(60)	11560(20)	5416(15)	4253(18)	226(19)
O(7)	3470(30)	6610(20)	2780(20)	146(11)
C(61)	2620(30)	6920(30)	3070(30)	106(12)

---

C(62)	2870(30)	7740(30)	3070(30)	118(14)
C(63)	3350(30)	7790(20)	2580(20)	84(10)
C(64)	3710(30)	7050(30)	2300(20)	105(12)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für  $[\text{PrCl}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_2(\text{THF})_2]$  (7).

Pr(1)-O(1)	2,099(7)	Pr(1)-O(2)	2,114(6)
Pr(1)-O(3)	2,586(8)	Pr(1)-Cl(2)	2,853(5)
Pr(1)-Cl(1)	2,909(3)	Pr(2)-O(5)	2,107(7)
Pr(2)-O(4)	2,133(7)	Pr(2)-O(6)	2,578(9)
Pr(2)-Cl(1)	2,866(4)	Pr(2)-Cl(2)	2,867(3)
O(1)-C(1)	1,431(11)	O(2)-C(14)	1,439(11)
O(3)-C(53)	1,427(13)	O(3)-C(56)	1,462(13)
O(4)-C(27)	1,434(12)	O(5)-C(40)	1,443(12)
O(6)-C(57)	1,329(19)	O(6)-C(58)	1,483(17)
C(1)-C(10)	1,615(17)	C(1)-C(2)	1,616(15)
C(1)-C(6)	1,642(14)	C(2)-C(4)	1,547(18)
C(2)-C(3)	1,565(16)	C(6)-C(8)	1,539(15)
C(6)-C(7)	1,562(17)	C(6)-C(9)	1,574(18)
C(10)-C(11)	1,563(18)	C(10)-C(12)	1,563(19)
C(10)-C(13)	1,592(18)	C(14)-C(15)	1,600(16)
C(14)-C(23)	1,601(18)	C(14)-C(19)	1,644(16)
C(15)-C(16)	1,524(18)	C(15)-C(18)	1,558(16)
C(15)-C(17)	1,59(2)	C(19)-C(22)	1,533(19)
C(19)-C(21)	1,56(2)	C(19)-C(20)	1,576(17)
C(23)-C(26)	1,55(2)	C(23)-C(24)	1,577(19)
C(23)-C(25)	1,606(18)	C(27)-C(32)	1,604(16)
C(27)-C(28)	1,613(16)	C(27)-C(36)	1,639(16)
C(28)-C(31)	1,531(17)	C(28)-C(30)	1,552(15)
C(28)-C(29)	1,578(17)	C(32)-C(33)	1,539(18)
C(32)-C(34)	1,58(2)	C(32)-C(35)	1,614(17)
C(36)-C(37)	1,547(17)	C(36)-C(39)	1,55(2)
C(36)-C(38)	1,567(18)	C(40)-C(41)	1,610(16)
C(40)-C(45)	1,627(17)	C(40)-C(49)	1,64(2)
C(41)-C(42)	1,54(2)	C(41)-C(44)	1,546(17)
C(41)-C(43)	1,586(19)	C(45)-C(47)	1,542(19)
C(45)-C(46)	1,552(19)	C(45)-C(48)	1,58(2)
C(49)-C(50)	1,53(2)	C(49)-C(52)	1,56(2)
C(49)-C(51)	1,59(2)	C(53)-C(54)	1,560(17)
C(54)-C(55)	1,557(16)	C(55)-C(56)	1,540(17)
C(57)-C(60)	1,48(2)	C(58)-C(59)	1,38(3)
C(59)-C(60)	1,37(3)	O(7)-C(61)	1,40(4)
O(7)-C(64)	1,43(4)	C(61)-C(62)	1,37(5)

C(62)-C(63)	1,19(4)	C(62)-C(64)	2,03(5)
C(63)-C(64)	1,36(4)		
O(1)-Pr(1)-O(2)	111,0(3)	O(1)-Pr(1)-O(3)	93,5(3)
O(2)-Pr(1)-O(3)	102,3(3)	O(1)-Pr(1)-Cl(2)	94,7(2)
O(2)-Pr(1)-Cl(2)	108,9(2)	O(3)-Pr(1)-Cl(2)	142,18(17)
O(1)-Pr(1)-Cl(1)	139,04(18)	O(2)-Pr(1)-Cl(1)	109,9(2)
O(3)-Pr(1)-Cl(1)	76,29(18)	Cl(2)-Pr(1)-Cl(1)	73,46(10)
O(5)-Pr(2)-O(4)	115,3(3)	O(5)-Pr(2)-O(6)	104,4(3)
O(4)-Pr(2)-O(6)	91,4(3)	O(5)-Pr(2)-Cl(1)	105,5(2)
O(4)-Pr(2)-Cl(1)	96,8(2)	O(6)-Pr(2)-Cl(1)	141,9(2)
O(5)-Pr(2)-Cl(2)	110,4(2)	O(4)-Pr(2)-Cl(2)	134,2(2)
O(6)-Pr(2)-Cl(2)	73,79(19)	Cl(1)-Pr(2)-Cl(2)	73,89(11)
Pr(2)-Cl(1)-Pr(1)	105,22(12)	Pr(1)-Cl(2)-Pr(2)	106,70(12)
C(1)-O(1)-Pr(1)	169,2(6)	C(14)-O(2)-Pr(1)	170,5(6)
C(53)-O(3)-C(56)	108,6(9)	C(53)-O(3)-Pr(1)	124,2(7)
C(56)-O(3)-Pr(1)	127,2(7)	C(27)-O(4)-Pr(2)	171,8(6)
C(40)-O(5)-Pr(2)	177,7(8)	C(57)-O(6)-C(58)	107,5(12)
C(57)-O(6)-Pr(2)	127,2(9)	C(58)-O(6)-Pr(2)	122,9(8)
O(1)-C(1)-C(10)	104,4(8)	O(1)-C(1)-C(2)	107,3(8)
C(10)-C(1)-C(2)	113,3(9)	O(1)-C(1)-C(6)	105,4(7)
C(10)-C(1)-C(6)	113,2(9)	C(2)-C(1)-C(6)	112,4(9)
C(4)-C(2)-C(3)	102,0(11)	C(4)-C(2)-C(5)	104,2(10)
C(3)-C(2)-C(5)	106,1(9)	C(4)-C(2)-C(1)	114,1(9)
C(3)-C(2)-C(1)	111,5(9)	C(5)-C(2)-C(1)	117,6(11)
C(8)-C(6)-C(7)	105,6(10)	C(8)-C(6)-C(9)	107,4(11)
C(7)-C(6)-C(9)	101,7(11)	C(8)-C(6)-C(1)	114,9(9)
C(7)-C(6)-C(1)	115,2(11)	C(9)-C(6)-C(1)	111,0(9)
C(11)-C(10)-C(12)	103,5(11)	C(11)-C(10)-C(13)	107,1(13)
C(12)-C(10)-C(13)	104,7(12)	C(11)-C(10)-C(1)	112,7(11)
C(12)-C(10)-C(1)	114,5(11)	C(13)-C(10)-C(1)	113,5(10)
O(2)-C(14)-C(15)	107,0(9)	O(2)-C(14)-C(23)	106,5(8)
C(15)-C(14)-C(23)	113,8(9)	O(2)-C(14)-C(19)	104,9(8)
C(15)-C(14)-C(19)	112,3(9)	C(23)-C(14)-C(19)	111,7(10)
C(16)-C(15)-C(18)	107,8(11)	C(16)-C(15)-C(17)	102,1(14)
C(18)-C(15)-C(17)	103,2(11)	C(16)-C(15)-C(14)	110,9(10)
C(18)-C(15)-C(14)	117,4(11)	C(17)-C(15)-C(14)	114,0(11)
C(22)-C(19)-C(21)	100,2(12)	C(22)-C(19)-C(20)	105,7(11)
C(21)-C(19)-C(20)	110,7(12)	C(22)-C(19)-C(14)	113,2(11)

C(21)-C(19)-C(14)	110,9(10)	C(20)-C(19)-C(14)	115,0(10)
C(26)-C(23)-C(24)	101,9(14)	C(26)-C(23)-C(14)	114,1(13)
C(24)-C(23)-C(14)	112,5(10)	C(26)-C(23)-C(25)	103,7(12)
C(24)-C(23)-C(25)	108,1(13)	C(14)-C(23)-C(25)	115,3(11)
O(4)-C(27)-C(32)	105,2(8)	O(4)-C(27)-C(28)	105,6(8)
C(32)-C(27)-C(28)	113,2(10)	O(4)-C(27)-C(36)	106,1(9)
C(32)-C(27)-C(36)	113,5(9)	C(28)-C(27)-C(36)	112,4(8)
C(31)-C(28)-C(30)	102,8(10)	C(31)-C(28)-C(29)	105,7(10)
C(30)-C(28)-C(29)	107,3(11)	C(31)-C(28)-C(27)	113,8(10)
C(30)-C(28)-C(27)	112,0(9)	C(29)-C(28)-C(27)	114,3(10)
C(33)-C(32)-C(34)	101,3(10)	C(33)-C(32)-C(27)	112,7(11)
C(34)-C(32)-C(27)	114,0(10)	C(33)-C(32)-C(35)	109,6(11)
C(34)-C(32)-C(35)	102,3(12)	C(27)-C(32)-C(35)	115,6(9)
C(37)-C(36)-C(39)	111,1(10)	C(37)-C(36)-C(38)	106,5(12)
C(39)-C(36)-C(38)	100,3(14)	C(37)-C(36)-C(27)	115,0(11)
C(39)-C(36)-C(27)	111,1(10)	C(38)-C(36)-C(27)	111,7(9)
O(5)-C(40)-C(41)	107,8(8)	O(5)-C(40)-C(45)	104,6(9)
C(41)-C(40)-C(45)	112,7(11)	O(5)-C(40)-C(49)	105,3(9)
C(41)-C(40)-C(49)	113,4(11)	C(45)-C(40)-C(49)	112,3(11)
C(42)-C(41)-C(44)	108,3(12)	C(42)-C(41)-C(43)	98,3(12)
C(44)-C(41)-C(43)	106,0(11)	C(42)-C(41)-C(40)	112,5(11)
C(44)-C(41)-C(40)	118,3(10)	C(43)-C(41)-C(40)	111,4(12)
C(47)-C(45)-C(46)	108,4(11)	C(47)-C(45)-C(48)	102,8(13)
C(46)-C(45)-C(48)	102,3(14)	C(47)-C(45)-C(40)	116,0(12)
C(46)-C(45)-C(40)	113,7(11)	C(48)-C(45)-C(40)	112,2(11)
C(50)-C(49)-C(52)	103,1(15)	C(50)-C(49)-C(51)	107,4(15)
C(52)-C(49)-C(51)	108,4(14)	C(50)-C(49)-C(40)	112,9(13)
C(52)-C(49)-C(40)	110,0(15)	C(51)-C(49)-C(40)	114,4(12)
O(3)-C(53)-C(54)	104,3(9)	C(55)-C(54)-C(53)	104,6(10)
C(56)-C(55)-C(54)	104,4(10)	O(3)-C(56)-C(55)	106,5(9)
O(6)-C(57)-C(60)	108,4(16)	C(59)-C(58)-O(6)	107,0(16)
C(60)-C(59)-C(58)	109,3(19)	C(59)-C(60)-C(57)	106,5(18)
C(61)-O(7)-C(64)	101(3)	C(62)-C(61)-O(7)	100(3)
C(63)-C(62)-C(61)	117(4)	C(63)-C(62)-C(64)	40(2)
C(61)-C(62)-C(64)	77(3)	C(62)-C(63)-C(64)	105(4)
C(63)-C(64)-O(7)	107(3)	C(63)-C(64)-C(62)	34,5(19)
O(7)-C(64)-C(62)	73(2)		

---

**Tabelle 4.** Uij-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{PrCl}\{\text{OC}(\text{tBu})_3\}_2(\text{THF})]_2$  (7).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pr(1)	23(1)	23(1)	24(1)	10(1)	3(1)	8(1)
Pr(2)	31(1)	22(1)	26(1)	10(1)	3(1)	7(1)
Cl(1)	40(2)	36(2)	31(2)	19(2)	-6(1)	-6(1)
Cl(2)	63(2)	34(2)	27(2)	13(2)	-8(2)	-9(2)
O(1)	27(4)	30(4)	36(5)	17(4)	5(3)	8(3)
O(2)	33(4)	53(5)	41(5)	28(5)	13(4)	14(4)
O(3)	41(4)	33(5)	38(5)	7(4)	5(4)	7(4)
O(4)	35(4)	27(4)	50(5)	19(4)	4(4)	6(3)
O(5)	63(5)	28(5)	39(5)	16(4)	12(4)	18(4)
O(6)	46(5)	49(6)	43(6)	22(5)	-17(4)	-11(4)
C(1)	23(5)	30(6)	42(7)	19(6)	-4(5)	18(5)
C(2)	40(6)	38(7)	58(9)	25(8)	13(7)	19(6)
C(3)	69(9)	90(12)	87(12)	59(11)	43(9)	33(9)
C(4)	81(10)	57(10)	46(9)	17(8)	20(8)	42(8)
C(5)	51(8)	72(11)	110(13)	45(11)	30(9)	44(8)
C(6)	50(7)	50(8)	67(10)	48(8)	18(7)	25(6)
C(7)	101(12)	111(14)	80(12)	68(12)	55(10)	75(11)
C(8)	88(10)	52(9)	83(12)	54(9)	21(9)	28(8)
C(9)	31(7)	57(10)	103(13)	46(10)	-1(7)	6(6)
C(10)	78(10)	30(8)	52(10)	11(8)	-26(8)	15(7)
C(11)	119(13)	42(9)	40(9)	3(8)	-10(9)	44(9)
C(12)	44(8)	51(10)	129(16)	38(11)	-22(9)	-13(7)
C(13)	112(13)	59(11)	66(12)	1(10)	-71(10)	23(10)
C(14)	30(6)	52(8)	36(8)	25(7)	12(5)	18(6)
C(15)	40(7)	73(10)	74(11)	50(10)	21(7)	31(7)
C(16)	79(11)	136(17)	177(19)	128(17)	69(13)	78(12)
C(17)	91(12)	63(12)	117(17)	33(12)	37(12)	4(10)
C(18)	56(9)	98(13)	83(12)	51(11)	37(9)	28(9)
C(19)	34(6)	64(10)	61(10)	28(9)	-5(7)	17(7)
C(20)	45(8)	168(19)	106(14)	80(15)	3(9)	58(11)
C(21)	48(8)	116(15)	58(12)	44(12)	-5(8)	-3(9)
C(22)	82(11)	111(14)	113(14)	90(13)	31(10)	54(10)
C(23)	54(8)	57(9)	38(9)	3(8)	20(7)	13(7)
C(24)	105(14)	62(12)	104(16)	6(12)	49(13)	-12(11)

---

C(25)	117(14)	63(11)	106(15)	31(11)	57(13)	54(11)
C(26)	77(11)	135(19)	54(13)	20(13)	-19(9)	4(12)
C(27)	35(6)	41(7)	20(7)	12(6)	5(5)	11(5)
C(28)	46(7)	42(8)	45(9)	19(7)	9(6)	14(6)
C(29)	83(11)	91(13)	23(9)	0(9)	6(8)	11(10)
C(30)	40(7)	89(11)	81(11)	60(10)	16(7)	27(7)
C(31)	75(9)	72(11)	65(10)	44(9)	27(8)	37(8)
C(32)	56(8)	56(9)	74(11)	47(9)	30(8)	30(7)
C(33)	95(12)	95(14)	92(14)	72(13)	9(10)	32(11)
C(34)	88(11)	30(8)	79(12)	10(8)	30(10)	21(8)
C(35)	117(14)	77(12)	174(19)	85(14)	103(15)	76(11)
C(36)	44(7)	64(10)	51(9)	42(9)	3(7)	-1(7)
C(37)	40(7)	89(12)	101(13)	65(11)	32(8)	27(8)
C(38)	46(9)	160(20)	105(15)	100(16)	-21(9)	-28(10)
C(39)	64(10)	56(10)	95(14)	24(10)	13(9)	-18(8)
C(40)	79(9)	31(7)	44(8)	23(7)	23(7)	35(7)
C(41)	72(9)	51(9)	56(10)	34(8)	32(8)	35(8)
C(42)	130(15)	78(12)	74(12)	45(11)	38(11)	64(12)
C(43)	125(14)	84(13)	151(18)	82(14)	104(15)	46(12)
C(44)	120(13)	49(9)	48(10)	16(8)	35(9)	54(9)
C(45)	71(9)	63(10)	98(13)	58(10)	55(10)	33(8)
C(46)	141(16)	66(12)	146(18)	70(13)	92(15)	38(12)
C(47)	158(16)	53(10)	89(13)	52(10)	68(13)	52(11)
C(48)	74(11)	74(13)	117(17)	35(13)	7(12)	-21(10)
C(49)	113(14)	48(10)	66(13)	3(10)	-24(10)	38(10)
C(50)	108(14)	41(11)	119(18)	-14(11)	-40(12)	22(10)
C(51)	89(12)	74(13)	109(16)	15(12)	-27(11)	34(11)
C(52)	260(30)	102(17)	30(11)	9(12)	23(15)	110(19)
C(53)	49(7)	33(7)	62(10)	16(7)	9(7)	6(6)
C(54)	61(8)	39(8)	54(10)	10(8)	10(8)	5(7)
C(55)	73(9)	51(9)	38(9)	4(8)	9(8)	21(8)
C(56)	87(10)	39(8)	34(9)	7(7)	18(8)	12(7)
C(57)	91(13)	55(12)	150(20)	13(14)	-75(12)	-17(10)
C(58)	62(10)	72(13)	170(20)	68(15)	-30(11)	3(9)
C(59)	310(40)	110(20)	200(30)	0(20)	-200(30)	70(30)
C(60)	230(30)	67(16)	200(30)	-41(18)	-190(20)	39(18)

---

## Anhang 8

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{EuCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$  (**9**).

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{Eu}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_8$
Molmasse [g/mol]	1160,60
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 1 21/n 1 (no. 14)
Elementarzelle	$a = 14,2360(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,0783(4) \text{ \AA}$ $\beta = 114,85(0)^\circ$ $c = 16,85(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	2785,53(14)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,384
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,528
F(000)	1192
Gemessener $\Theta$ -Bereich	2,07 bis 26,02°
Index-Bereiche	$-15 \leq h \leq 17$ $-16 \leq k \leq 16$ $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	125331
Unabhängige Reflexe	5424
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	5424 / 0 / 226
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	1,079
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0259, wR2 = 0,0712
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0289, wR2 = 0,0748
Restelektronendichte (max. und min.)	0.734 und -0.759 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für  $[\text{EuCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$  (**9**).

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	4332(6)	3915(6)	-466(5)	12(15)
Eu(1)	4568(12)	4828(13)	1162(10)	13(7)
Si(2)	3723(7)	7259(7)	1294(6)	12(18)
Si(4)	7116(7)	4385(7)	2722(6)	12(18)
Si(1)	2020(7)	5704(7)	395(6)	12(18)
Si(3)	5474(7)	4448(7)	3436(6)	11(18)
O(1)	3938(18)	3046(18)	1301(15)	14(5)
N(1)	3307(2)	6036(2)	932(17)	11(5)
N(2)	5853(2)	4534(2)	2579(17)	11(5)
C(11)	1436(3)	5402(3)	1197(3)	22(8)
C(32)	6222(3)	5290(3)	4415(2)	21(8)
C(43)	7126(3)	3708(3)	1722(2)	18(7)
C(21)	5088(3)	7244(3)	2182(2)	17(7)
C(12)	1167(3)	6712(3)	-368(2)	19(7)
C(31)	5531(3)	3111(3)	3868(2)	21(8)
C(4)	4609(3)	2195(3)	1309(3)	22(8)
C(13)	1882(3)	4538(3)	-316(2)	19(7)
C(42)	7795(3)	5641(3)	2843(3)	22(8)
C(22)	2953(3)	7893(3)	1836(3)	28(9)
C(41)	7940(3)	3603(3)	3721(2)	26(8)
C(23)	3707(3)	8102(3)	373(2)	20(7)
C(1)	3127(3)	2658(3)	1533(3)	27(8)
C(2)	3038(3)	1546(3)	1295(3)	29(9)
C(3)	4152(3)	1245(3)	1531(3)	28(9)
C(33)	4086(3)	4872(3)	3040(2)	19(7)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [EuCl{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(THF)]<sub>2</sub> (**9**).

Cl(1#1)-Eu(1)	2,8251(7)	Si(4)-C(42)	1,874(4)
Cl(1)-Eu(1)	2,8266(7)	Si(4)-C(43)	1,877(3)
Eu(1)-N(1)	2,301(3)	Si(1)-N(1)	1,722(3)
Eu(1)-N(2)	2,314(3)	Si(1)-C(12)	1,873(3)
Eu(1)-O(1)	2,542(2)	Si(1)-C(11)	1,877(4)
Eu(1)-Cl(1#1)	2,8251(7)	Si(1)-C(13)	1,883(4)
Eu(1)-Si(2)	3,4379(9)	Si(3)-N(2)	1,715(3)
Eu(1)-Si(3)	3,4490(9)	Si(3)-C(32)	1,874(4)
Eu(1)-Si(1)	3,4953(9)	Si(3)-C(31)	1,878(4)
Eu(1)-Si(4)	3,5019(9)	Si(3)-C(33)	1,885(4)
Si(2)-N(1)	1,722(3)	O(1)-C(1)	1,452(4)
Si(2)-C(23)	1,870(4)	O(1)-C(4)	1,464(4)
Si(2)-C(22)	1,874(4)	C(4)-C(3)	1,517(5)
Si(2)-C(21)	1,878(4)	C(1)-C(2)	1,497(6)
Si(4)-N(2)	1,723(3)	C(2)-C(3)	1,518(6)
Si(4)-C(41)	1,874(4)		
Eu(1#1)-Cl(1)-Eu(1)	105,99(2)	C(12)-Si(1)-C(11)	105,51(17)
N(1)-Eu(1)-N(2)	120,79(9)	N(1)-Si(1)-C(13)	109,54(15)
N(1)-Eu(1)-O(1)	111,36(8)	C(12)-Si(1)-C(13)	106,47(17)
N(2)-Eu(1)-O(1)	85,20(9)	C(11)-Si(1)-C(13)	107,87(18)
N(1)-Eu(1)-Cl(1#1)	93,48(7)	C(12)-Si(1)-Eu(1)	139,04(12)
N(2)-Eu(1)-Cl(1#1)	99,70(7)	C(11)-Si(1)-Eu(1)	112,04(12)
O(1)-Eu(1)-Cl(1#1)	147,86(5)	C(13)-Si(1)-Eu(1)	77,32(11)
N(1)-Eu(1)-Cl(1)	111,11(7)	N(2)-Si(3)-C(32)	114,18(16)
N(2)-Eu(1)-Cl(1)	128,06(7)	N(2)-Si(3)-C(31)	113,34(15)
O(1)-Eu(1)-Cl(1)	78,03(5)	C(32)-Si(3)-C(31)	107,57(16)
Cl(1#1)-Eu(1)-Cl(1)	74,01(2)	N(2)-Si(3)-C(33)	110,03(15)
N(1)-Si(2)-C(23)	112,39(15)	C(32)-Si(3)-C(33)	105,01(17)
N(1)-Si(2)-C(22)	113,05(16)	C(31)-Si(3)-C(33)	106,08(16)
C(23)-Si(2)-C(22)	108,43(18)	C(32)-Si(3)-Eu(1)	132,02(12)
N(1)-Si(2)-C(21)	110,72(14)	C(31)-Si(3)-Eu(1)	118,95(11)
C(23)-Si(2)-C(21)	107,10(16)	C(33)-Si(3)-Eu(1)	73,90(11)
C(22)-Si(2)-C(21)	104,71(17)	C(1)-O(1)-C(4)	108,7(3)
C(23)-Si(2)-Eu(1)	112,28(12)	C(1)-O(1)-Eu(1)	133,9(2)
C(22)-Si(2)-Eu(1)	136,90(14)	C(4)-O(1)-Eu(1)	116,37(18)
C(21)-Si(2)-Eu(1)	76,42(11)	Si(1)-N(1)-Si(2)	123,31(16)

---

N(2)-Si(4)-C(41)	114,45(16)	Si(1)-N(1)-Eu(1)	119,97(14)
N(2)-Si(4)-C(42)	112,21(16)	Si(2)-N(1)-Eu(1)	116,70(13)
C(41)-Si(4)-C(42)	106,31(19)	Si(3)-N(2)-Si(4)	123,44(16)
N(2)-Si(4)-C(43)	109,00(15)	Si(3)-N(2)-Eu(1)	116,94(14)
C(41)-Si(4)-C(43)	106,32(17)	Si(4)-N(2)-Eu(1)	119,60(13)
C(42)-Si(4)-C(43)	108,22(17)	O(1)-C(4)-C(3)	106,2(3)
C(41)-Si(4)-Eu(1)	143,92(14)	O(1)-C(1)-C(2)	105,0(3)
C(42)-Si(4)-Eu(1)	105,21(12)	C(1)-C(2)-C(3)	102,7(3)
C(43)-Si(4)-Eu(1)	79,69(11)	C(4)-C(3)-C(2)	103,5(3)
N(1)-Si(1)-C(12)	114,66(15)	N(1)-Si(1)-C1(1)	112,40(15)

---

Symmetrietransformation: #1 1-x, 1-y, -z.

**Tabelle 4.** U<sub>ij</sub>-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^*^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{EuCl}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$  (**9**).

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cl(1)	14(4)	12(3)	11(3)	-2(3)	7(3)	-3(3)
Eu(1)	14(10)	13(10)	12(10)	1(6)	7(7)	2(6)
Si(2)	14(4)	11(4)	14(4)	-2(3)	9(3)	2(3)
Si(4)	11(4)	14(4)	10(4)	1(3)	4(3)	3(3)
Si(1)	9(4)	15(4)	14(4)	2(3)	6(3)	2(3)
Si(3)	13(4)	12(4)	9(4)	2(3)	5(3)	0(3)
O(1)	16(12)	13(11)	18(12)	1(9)	12(10)	-1(9)
N(1)	10(13)	12(13)	11(12)	0(10)	5(10)	1(10)
N(2)	12(13)	12(13)	10(13)	2(10)	6(10)	1(10)
C(11)	13(17)	32(2)	23(18)	6(16)	10(14)	1(15)
C(32)	25(19)	24(19)	14(17)	-4(14)	7(15)	-1(15)
C(43)	19(17)	19(17)	18(17)	0(14)	10(14)	4(14)
C(21)	21(17)	15(16)	14(16)	-3(13)	7(14)	-4(13)
C(12)	14(16)	21(18)	21(17)	5(14)	6(14)	5(13)
C(31)	25(19)	18(18)	18(17)	5(14)	8(15)	-1(14)
C(4)	26(2)	10(17)	36(2)	2(15)	20(17)	3(14)
C(13)	14(16)	16(17)	24(18)	-1(14)	6(14)	-3(13)
C(42)	16(17)	25(19)	24(18)	-5(15)	6(14)	-5(14)
C(22)	28(2)	26(2)	37(2)	-11(17)	21(18)	2(16)
C(41)	22(19)	37(2)	19(18)	10(16)	9(15)	15(16)
C(23)	22(18)	13(16)	24(18)	4(14)	10(15)	2(14)
C(1)	23(19)	30(2)	35(2)	4(17)	20(17)	-5(16)
C(2)	34(2)	27(2)	31(2)	-3(17)	18(18)	-15(17)
C(3)	39(2)	14(18)	34(2)	2(16)	20(19)	-2(16)
C(33)	17(18)	23(19)	20(18)	6(14)	10(15)	3(14)

## Anhang 9

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$  (**10**).

Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{AlO}_7\text{Tb}$
Molmasse [g/mol]	600,51
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Elementarzelle	$a = 10,823(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 82,34(3)^\circ$ $b = 11,951(2) \text{ \AA}$ $\beta = 66,74(3)^\circ$ $c = 12,971(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 71,23(3)^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1459,4(5)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,367
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	2,484
F(000)	620
Gemessener $\Theta$ -Bereich	1,71 bis 38,28°
Index-Bereiche	$-17 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-21 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	47294
Unabhängige Reflexe	14623 [R(int) = 0.0424]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	14623 / 0 / 289
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	1,039
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0304, wR2 = 0,0757
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0350, wR2 = 0,0800
Restelektronendichte (max. und min.)	2,385 und -3,652 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für  $[\text{TbAl}(\text{OPr}^i)_6(\text{HOPr}^i)]_2$  (**10**).

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  ist definiert als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Tb(1)	3509(1)	1305(1)	598(1)	20(1)
Al(1)	2877(1)	2585(1)	2877(1)	23(1)
O(4)	3844(2)	1146(1)	2329(1)	24(1)
O(1)	4123(1)	-685(1)	390(1)	24(1)
O(5)	2945(2)	3121(1)	1509(1)	26(1)
O(3)	1180(2)	1381(2)	2021(1)	30(1)
O(6)	1154(2)	2573(1)	3669(1)	30(1)
O(2)	2616(2)	2061(2)	-571(1)	36(1)
O(7)	3488(2)	3243(2)	3580(1)	33(1)
C(9)	-931(3)	2702(3)	1794(3)	51(1)
C(14)	1434(4)	5089(2)	2200(3)	60(1)
C(11)	3146(4)	-411(3)	3612(3)	62(1)
C(21)	4995(4)	4489(3)	2773(3)	60(1)
C(5)	1185(4)	1821(4)	-1478(3)	62(1)
C(20)	4889(5)	3368(4)	4549(3)	66(1)
C(3)	2769(5)	-1505(4)	-219(3)	71(1)
C(8)	-947(4)	804(4)	2898(4)	67(1)
C(6)	2704(5)	3118(4)	-2272(3)	72(1)
C(2)	3598(6)	-2445(4)	1325(5)	89(2)
C(15)	2870(7)	4732(3)	207(3)	102(2)
C(18)	-1212(4)	3658(6)	4774(4)	102(2)
C(17)	384(8)	2303(5)	5638(3)	130(3)
C(10)	4348(2)	65(2)	2864(2)	31(1)
C(7)	-112(2)	1434(2)	1917(2)	38(1)
C(19)	4795(3)	3379(2)	3423(2)	38(1)
C(1)	3121(3)	-1328(2)	739(2)	40(1)
C(13)	2089(3)	4240(2)	1264(2)	46(1)
C(16)	257(3)	3120(3)	4729(2)	46(1)
C(12)	5178(4)	236(2)	3496(3)	53(1)
C(4)	1840(4)	2617(3)	-1229(3)	53(1)

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [TbAl(OPr<sup>i</sup>)<sub>6</sub>(HOPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>] (10).

Tb(1)-O(2)	2,0681(15)	Tb(1)-O(1)	2,2768(14)
Tb(1)-O(1)#1	2,2801(16)	Tb(1)-O(4)	2,3861(13)
Tb(1)-O(5)	2,3955(15)	Tb(1)-O(3)	2,4478(18)
Al(1)-O(7)	1,7005(16)	Al(1)-O(6)	1,7422(17)
Al(1)-O(4)	1,7707(15)	Al(1)-O(5)	1,7856(14)
O(4)-C(10)	1,433(2)	O(1)-C(1)	1,424(3)
O(1)-Tb(1)#1	2,2800(16)	O(5)-C(13)	1,439(3)
O(3)-C(7)	1,437(3)	O(6)-C(16)	1,427(3)
O(2)-C(4)	1,391(3)	O(7)-C(19)	1,406(3)
C(9)-C(7)	1,514(4)	C(14)-C(13)	1,480(4)
C(11)-C(10)	1,513(4)	C(21)-C(19)	1,503(4)
C(5)-C(4)	1,486(5)	C(20)-C(19)	1,502(4)
C(3)-C(1)	1,493(4)	C(8)-C(7)	1,509(4)
C(6)-C(4)	1,486(5)	C(2)-C(1)	1,491(5)
C(15)-C(13)	1,459(5)	C(18)-C(16)	1,491(5)
C(17)-C(16)	1,448(5)	C(10)-C(12)	1,505(3)
O(2)-Tb(1)-O(1)	105,95(7)	O(2)-Tb(1)-O(1)#1	105,70(7)
O(1)-Tb(1)-O(1)#1	73,01(6)	O(2)-Tb(1)-O(4)	156,53(6)
O(1)-Tb(1)-O(4)	94,07(5)	O(1)#1-Tb(1)-O(4)	91,60(6)
O(2)-Tb(1)-O(5)	95,51(6)	O(1)-Tb(1)-O(5)	157,31(5)
O(1)#1-Tb(1)-O(5)	108,53(6)	O(4)-Tb(1)-O(5)	63,43(5)
O(2)-Tb(1)-O(3)	90,36(7)	O(1)-Tb(1)-O(3)	92,83(6)
O(1)#1-Tb(1)-O(3)	160,85(5)	O(4)-Tb(1)-O(3)	76,28(5)
O(5)-Tb(1)-O(3)	79,55(6)	Al(1)-O(5)-Tb(1)	100,44(6)
O(7)-Al(1)-O(6)	111,37(8)	O(7)-Al(1)-O(4)	119,90(8)
O(6)-Al(1)-O(4)	107,30(8)	O(7)-Al(1)-O(5)	118,67(8)
O(6)-Al(1)-O(5)	107,32(8)	O(4)-Al(1)-O(5)	89,95(7)
C(10)-O(4)-Al(1)	130,84(12)	C(10)-O(4)-Tb(1)	125,67(11)
Al(1)-O(4)-Tb(1)	101,25(6)	C(1)-O(1)-Tb(1)	123,05(14)
C(1)-O(1)-Tb(1)#1	129,67(13)	Tb(1)-O(1)-Tb(1)#1	106,99(6)
C(13)-O(5)-Al(1)	125,46(14)	C(13)-O(5)-Tb(1)	124,37(14)
C(7)-O(3)-Tb(1)	131,24(14)	O(4)-C(10)-C(11)	110,9(2)
C(16)-O(6)-Al(1)	127,32(16)	C(4)-O(2)-Tb(1)	172,01(19)
C(19)-O(7)-Al(1)	136,12(15)	O(4)-C(10)-C(12)	110,54(18)
C(6)-C(4)-C(5)	111,6(3)	C(12)-C(10)-C(11)	112,0(3)
O(3)-C(7)-C(8)	109,8(2)	O(3)-C(7)-C(9)	110,6(2)

---

C(8)-C(7)-C(9)	112,8(3)	O(7)-C(19)-C(20)	108,9(2)
O(7)-C(19)-C(21)	111,3(2)	C(20)-C(19)-C(21)	111,7(3)
O(1)-C(1)-C(2)	110,9(3)	O(1)-C(1)-C(3)	110,9(2)
C(2)-C(1)-C(3)	113,8(3)	O(5)-C(13)-C(15)	111,0(3)
O(5)-C(13)-C(14)	113,2(2)	C(15)-C(13)-C(14)	112,5(3)
O(6)-C(16)-C(17)	110,7(3)	O(6)-C(16)-C(18)	110,5(3)
C(17)-C(16)-C(18)	114,4(5)	O(2)-C(4)-C(6)	111,3(3)
O(2)-C(4)-C(5)	111,9(3)		

---

Symmetrietransformation: #1 -x+1,-y,-z

**Tabelle 4.** U<sub>ij</sub>-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{TbAl}(\text{OPr})_6(\text{HOPr})_2]$  (**10**).

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Tb(1)	20(1)	19(1)	20(1)	0(1)	-9(1)	-2(1)
Al(1)	23(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	-9(1)	-5(1)
O(4)	27(1)	20(1)	23(1)	1(1)	-12(1)	-2(1)
O(1)	23(1)	21(1)	27(1)	2(1)	-8(1)	-10(1)
O(5)	30(1)	19(1)	25(1)	1(1)	-12(1)	-3(1)
O(3)	22(1)	39(1)	31(1)	-5(1)	-9(1)	-9(1)
O(6)	25(1)	37(1)	24(1)	-7(1)	-5(1)	-8(1)
O(2)	41(1)	37(1)	31(1)	3(1)	-23(1)	-1(1)
O(7)	32(1)	38(1)	35(1)	-8(1)	-14(1)	-11(1)
C(9)	35(1)	56(2)	55(2)	-6(1)	-22(1)	2(1)
C(14)	70(2)	28(1)	55(2)	-4(1)	-16(1)	11(1)
C(11)	63(2)	43(1)	70(2)	29(1)	-21(2)	-19(1)
C(21)	48(2)	52(2)	75(2)	13(2)	-14(2)	-23(1)
C(5)	59(2)	80(2)	60(2)	4(2)	-42(2)	-14(2)
C(20)	77(2)	79(2)	72(2)	8(2)	-53(2)	-35(2)
C(3)	77(3)	102(3)	68(2)	-2(2)	-32(2)	-61(2)
C(8)	45(2)	70(2)	89(3)	5(2)	-15(2)	-36(2)
C(6)	94(3)	71(2)	53(2)	25(2)	-42(2)	-19(2)
C(2)	120(4)	63(2)	113(4)	48(2)	-57(3)	-66(3)
C(15)	159(5)	34(1)	46(2)	17(1)	-3(2)	6(2)
C(18)	35(2)	169(6)	77(3)	-65(3)	-8(2)	11(2)
C(17)	177(6)	100(4)	26(1)	-2(2)	-10(2)	37(4)
C(10)	39(1)	23(1)	28(1)	2(1)	-18(1)	-1(1)
C(7)	26(1)	46(1)	45(1)	-10(1)	-15(1)	-10(1)
C(19)	33(1)	38(1)	45(1)	-4(1)	-15(1)	-12(1)
C(1)	37(1)	35(1)	48(1)	0(1)	-9(1)	-20(1)
C(13)	60(2)	23(1)	49(1)	3(1)	-27(1)	2(1)
C(16)	36(1)	60(2)	32(1)	-15(1)	-5(1)	-6(1)
C(12)	76(2)	39(1)	59(2)	4(1)	-54(2)	-4(1)
C(4)	64(2)	49(1)	49(1)	6(1)	-40(1)	0(1)

## Anhang 10

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von [TbAl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>] (**11**).

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>84</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Tb
Molmasse [g/mol]	948,89
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
Elementarzelle	a = 13,113(3) Å     α = 90° b = 17,481(4) Å     β = 90° c = 22,961(5) Å     γ = 90°
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5263,5(18)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,197
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1,440
F(000)	2000
Gemessener Θ -Bereich	2,49 bis 24,06°
Index-Bereiche	-15 ≤ h ≤ 14 -19 ≤ k ≤ 19 -25 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	33013
Unabhängige Reflexe	8003 [R(int) = 0.0333]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Beschränkung / Parameter	8003 / 0 / 478
Güte des Fits für F <sup>2</sup>	1,200
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0353, wR2 = 0,0920
R-Werte alle Daten	R1 = 0,0376, wR2 = 0,0938
Restelektronendichte (max. und min.)	0,635 und -0,769 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für [TbAl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>] (**11**).

Atomkoordinaten (  $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U<sub>ij</sub> Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Tb	3639(1)	4667(1)	9127(1)	54(1)
Al(1)	1350(2)	5326(1)	9029(1)	76(1)
Al(2)	4723(2)	3762(1)	8071(1)	83(1)
Al(3)	4885(2)	4954(1)	10304(1)	69(1)
O(1)	1943(4)	4392(2)	9005(2)	74(1)
O(2)	2606(3)	5724(2)	9130(2)	66(1)
O(3)	825(5)	5522(4)	8377(3)	104(2)
O(4)	660(4)	5495(4)	9641(3)	103(2)
O(5)	4270(4)	4729(3)	8201(2)	72(1)
O(6)	4290(4)	3527(2)	8791(2)	70(1)
O(7)	4015(7)	3355(3)	7531(3)	120(3)
O(8)	6009(5)	3674(3)	8040(3)	106(2)
O(9)	3800(3)	4395(2)	10094(2)	62(1)
O(10)	4988(3)	5268(3)	9565(2)	59(1)
O(11)	4539(5)	5677(3)	10758(3)	102(2)
O(12)	5867(5)	4387(4)	10497(3)	117(2)
C(1)	1440(8)	3664(5)	8869(4)	102(3)
C(2)	1431(12)	3543(6)	8224(5)	143(5)
C(3)	454(9)	3605(7)	9169(7)	163(5)
C(4)	2803(9)	6529(4)	9278(4)	111(3)
C(5)	2709(9)	6664(5)	9908(5)	113(3)
C(6)	2690(20)	7023(7)	8891(7)	303(15)
C(7)	102(9)	6008(8)	8153(5)	125(4)
C(8)	470(12)	6419(8)	7645(7)	176(7)
C(9)	-884(8)	5598(9)	8022(6)	162(6)
C(10)	-336(7)	5544(9)	9842(6)	145(5)
C(11)	-669(10)	6345(10)	9879(7)	184(7)
C(12)	-361(11)	5149(11)	10438(8)	236(10)
C(13)	4195(9)	5364(6)	7767(4)	109(3)
C(14)	5129(12)	5359(7)	7398(5)	179(6)
C(15)	3186(9)	5309(8)	7485(5)	136(4)
C(16)	4522(8)	2812(4)	9112(5)	101(3)
C(17)	5525(9)	2902(6)	9417(5)	120(4)

---

C(18)	4537(11)	2139(4)	8683(5)	134(5)
C(19)	4129(13)	2789(7)	7106(5)	154(5)
C(20)	3237(12)	2252(7)	7120(6)	161(6)
C(21)	4290(14)	3131(8)	6536(6)	190(7)
C(22)	6940(17)	3546(12)	7744(8)	237(12)
C(23)	7079(19)	3794(18)	7228(11)	329(16)
C(24)	7590(20)	3220(20)	8045(13)	480(40)
C(25)	3138(9)	3990(8)	10499(6)	146(5)
C(26)	3481(12)	3374(8)	10741(8)	221(9)
C(27)	2281(7)	4473(8)	10684(5)	146(5)
C(28)	5789(6)	5703(4)	9286(4)	81(2)
C(29)	6626(6)	5192(6)	9115(5)	116(3)
C(30)	6102(7)	6368(5)	9667(4)	100(3)
C(31A)	4140(50)	6030(40)	11460(30)	162(18)
C(32A)	4560(30)	5790(20)	11812(19)	190(14)
C(33A)	3530(50)	6430(30)	11460(20)	280(30)
C(31B)	4996(18)	6027(12)	11271(9)	138(6)
C(32B)	5520(30)	6560(30)	11307(18)	205(15)
C(33B)	4670(30)	6870(20)	11189(16)	193(14)
C(34A)	6846(17)	4245(12)	10667(10)	103(6)
C(35A)	6840(30)	4030(20)	11274(16)	168(12)
C(36A)	7481(16)	3686(12)	10293(9)	104(6)
C(34B)	6270(20)	4271(15)	11150(11)	129(8)
C(35B)	6370(20)	3461(15)	11179(11)	141(8)
C(36B)	7225(19)	4574(17)	11255(11)	133(8)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [TbAl<sub>3</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>12</sub>] (**11**).

Tb-O(9)	2,281(4)	Tb-O(5)	2,285(4)
Tb-O(10)	2,290(4)	Tb-O(2)	2,292(4)
Tb-O(1)	2,292(5)	Tb-O(6)	2,302(4)
Al(1)-O(3)	1,684(6)	Al(1)-O(2)	1,802(5)
Al(1)-O(4)	1,696(6)	Al(3)-O(10)	1,787(5)
Al(1)-O(1)	1,809(5)	Al(2)-O(8)	1,695(7)
Al(2)-O(7)	1,704(7)	Al(2)-O(6)	1,796(5)
Al(2)-O(5)	1,815(5)	Al(3)-O(12)	1,685(6)
Al(3)-O(11)	1,701(6)	C(34B)-C(35B)	1,42(4)
Al(3)-O(9)	1,791(5)	O(1)-C(1)	1,467(8)
O(2)-C(4)	1,470(8)	O(3)-C(7)	1,373(11)
O(4)-C(10)	1,389(10)	O(5)-C(13)	1,494(9)
O(6)-C(16)	1,483(8)	O(7)-C(19)	1,397(11)
O(8)-C(22)	1,415(16)	O(9)-C(25)	1,456(9)
O(10)-C(28)	1,447(7)	O(11)-C(31B)	1,46(2)
O(11)-C(31A)	1,80(6)	O(12)-C(34A)	1,36(2)
O(12)-C(34B)	1,60(3)	C(1)-C(3)	1,469(15)
C(1)-C(2)	1,495(14)	C(4)-C(6)	1,247(16)
C(4)-C(5)	1,472(13)	C(7)-C(8)	1,452(16)
C(7)-C(9)	1,509(16)	C(10)-C(11)	1,470(18)
C(10)-C(12)	1,534(19)	C(13)-C(15)	1,475(13)
C(13)-C(14)	1,490(14)	C(16)-C(17)	1,498(14)
C(16)-C(18)	1,534(12)	C(19)-C(21)	1,453(16)
C(19)-C(20)	1,500(17)	C(22)-C(24)	1,24(3)
C(22)-C(23)	1,28(3)	C(25)-C(26)	1,292(15)
C(25)-C(27)	1,470(15)	C(28)-C(29)	1,468(11)
C(28)-C(30)	1,511(11)	C(31A)-C(33A)	1,07(7)
C(31A)-C(32A)	1,07(6)	C(32A)-C(33A)	1,94(7)
C(31B)-C(32B)	1,17(4)	C(31B)-C(33B)	1,55(4)
C(32B)-C(33B)	1,28(5)	C(34A)-C(35A)	1,44(4)
C(34A)-C(36A)	1,54(3)	C(34B)-C(36B)	1,38(4)
O(9)-Tb-O(10)	66,17(14)	O(5)-Tb-O(1)	104,34(19)
O(9)-Tb-O(5)	151,95(16)	O(5)-Tb-O(10)	96,18(17)
O(9)-Tb-O(2)	102,68(18)	O(5)-Tb-O(2)	100,33(18)
O(10)-Tb-O(2)	94,88(16)	O(9)-Tb-O(1)	99,51(17)
O(10)-Tb-O(1)	154,04(16)	O(6)-Tb-Al(3)	103,27(14)

O(2)-Tb-O(1)	66,17(15)	O(9)-Tb-O(6)	96,42(16)
O(5)-Tb-O(6)	66,06(16)	O(10)-Tb-O(6)	104,96(18)
O(2)-Tb-O(6)	156,76(18)	O(1)-Tb-O(6)	97,89(18)
O(9)-Tb-Al(3)	33,10(11)	O(5)-Tb-Al(3)	126,45(14)
O(10)-Tb-Al(3)	33,07(11)	O(2)-Tb-Al(3)	99,96(14)
O(1)-Tb-Al(3)	129,19(14)	O(3)-Al(1)-O(4)	118,8(3)
O(3)-Al(1)-O(2)	114,2(3)	O(4)-Al(1)-O(2)	108,3(3)
O(3)-Al(1)-O(1)	109,4(3)	O(4)-Al(1)-O(1)	114,4(3)
O(2)-Al(1)-O(1)	87,7(2)	O(3)-Al(1)-Tb	121,1(3)
O(8)-Al(2)-O(7)	118,3(4)	O(11)-Al(3)-O(9)	110,9(3)
O(8)-Al(2)-O(6)	109,4(3)	O(7)-Al(2)-O(6)	113,6(3)
O(8)-Al(2)-O(5)	114,7(3)	O(7)-Al(2)-O(5)	109,3(3)
O(6)-Al(2)-O(5)	87,6(2)	O(12)-Al(3)-O(11)	118,6(3)
O(12)-Al(3)-O(10)	112,0(3)	O(11)-Al(3)-O(10)	112,0(3)
O(12)-Al(3)-O(9)	110,9(3)	Al(3)-O(9)-Tb	102,82(18)
O(10)-Al(3)-O(9)	88,4(2)	C(1)-O(1)-Al(1)	126,6(5)
C(1)-O(1)-Tb	130,1(5)	Al(1)-O(1)-Tb	102,95(19)
C(4)-O(2)-Al(1)	124,1(6)	C(4)-O(2)-Tb	132,0(6)
Al(1)-O(2)-Tb	103,17(19)	C(7)-O(3)-Al(1)	137,9(7)
C(10)-O(4)-Al(1)	142,0(8)	C(13)-O(5)-Al(2)	127,1(5)
C(13)-O(5)-Tb	129,1(4)	Al(2)-O(5)-Tb	103,2(2)
C(16)-O(6)-Al(2)	125,9(5)	C(16)-O(6)-Tb	129,8(5)
Al(2)-O(6)-Tb	103,13(19)	C(19)-O(7)-Al(2)	138,2(9)
C(22)-O(8)-Al(2)	153,2(11)	C(25)-O(9)-Al(3)	124,6(7)
C(25)-O(9)-Tb	131,8(7)	Al(3)-O(11)-C(31A)	152(2)
C(28)-O(10)-Al(3)	129,6(4)	C(28)-O(10)-Tb	127,4(4)
Al(3)-O(10)-Tb	102,57(18)	C(31B)-O(11)-Al(3)	134,4(10)
C(31B)-O(11)-C(31A)	42(2)	C(34A)-O(12)-C(34B)	53,1(13)
C(34A)-O(12)-Al(3)	154,3(11)	C(34B)-O(12)-Al(3)	125,0(11)
O(6)-C(16)-C(18)	109,2(8)	O(1)-C(1)-C(3)	110,9(9)
O(1)-C(1)-C(2)	109,8(7)	C(3)-C(1)-C(2)	116,6(10)
C(6)-C(4)-O(2)	118,6(10)	C(6)-C(4)-C(5)	125,5(10)
O(2)-C(4)-C(5)	111,4(7)	O(3)-C(7)-C(8)	112,2(11)
O(3)-C(7)-C(9)	111,9(11)	C(8)-C(7)-C(9)	111,1(10)
O(4)-C(10)-C(11)	110,9(11)	O(4)-C(10)-C(12)	106,8(10)
C(11)-C(10)-C(12)	111,8(14)	C(15)-C(13)-O(5)	107,7(9)
C(15)-C(13)-C(14)	119,2(10)	O(5)-C(13)-C(14)	108,7(8)
O(6)-C(16)-C(17)	108,9(7)	O(10)-C(28)-C(30)	110,1(7)
C(17)-C(16)-C(18)	111,7(9)	O(7)-C(19)-C(21)	110,8(11)

---

O(7)-C(19)-C(20)	110,1(11)	C(21)-C(19)-C(20)	112,9(12)
C(24)-C(22)-C(23)	125(2)	C(24)-C(22)-O(8)	113,4(17)
C(23)-C(22)-O(8)	121(2)	C(26)-C(25)-O(9)	118,3(10)
C(26)-C(25)-C(27)	128,4(10)	O(9)-C(25)-C(27)	111,1(9)
O(10)-C(28)-C(29)	110,0(6)	C(35B)-C(34B)-O(12)	101,5(19)
C(29)-C(28)-C(30)	114,8(7)	C(33A)-C(31A)-C(32A)	130(8)
C(33A)-C(31A)-O(11)	116(7)	C(32A)-C(31A)-O(11)	113(6)
C(31A)-C(32A)-C(33A)	25(4)	C(31A)-C(33A)-C(32A)	25(4)
C(32B)-C(31B)-O(11)	130(3)	C(32B)-C(31B)-C(33B)	54(2)
O(11)-C(31B)-C(33B)	101(2)	C(31B)-C(32B)-C(33B)	79(3)
C(32B)-C(33B)-C(31B)	48(2)	O(12)-C(34A)-C(35A)	109(2)
O(12)-C(34A)-C(36A)	117,6(17)	C(35A)-C(34A)-C(36A)	112(2)
C(36B)-C(34B)-C(35B)	107(3)	C(36B)-C(34B)-O(12)	115(2)

---

**Tabelle 4.** U<sub>ij</sub>-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{TbAl}_3(\text{OPr}^i)_{12}]$  (11).

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Tb	61(1)	44(1)	56(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
Al(1)	69(1)	78(1)	80(1)	11(1)	-5(1)	2(1)
Al(2)	136(2)	50(1)	64(2)	-6(1)	30(1)	4(1)
Al(3)	71(1)	72(1)	64(1)	8(1)	-8(1)	0(1)
O(1)	80(3)	56(2)	85(4)	7(2)	-10(3)	-20(2)
O(2)	75(3)	45(2)	77(3)	-1(2)	7(3)	6(2)
O(3)	106(4)	113(5)	91(4)	16(3)	-28(3)	16(4)
O(4)	54(3)	147(6)	107(5)	10(4)	9(3)	9(3)
O(5)	106(3)	48(2)	63(3)	9(2)	18(2)	6(3)
O(6)	108(4)	39(2)	63(3)	8(2)	19(3)	4(2)
O(7)	209(8)	75(3)	77(4)	-29(3)	8(4)	12(4)
O(8)	105(5)	93(4)	121(5)	-19(3)	53(4)	15(3)
O(9)	59(3)	63(2)	65(3)	13(2)	9(2)	-7(2)
O(10)	54(2)	57(2)	66(3)	5(2)	8(2)	-9(2)
O(11)	129(5)	98(4)	79(4)	-26(3)	-23(3)	0(3)
O(12)	85(4)	148(6)	116(5)	30(4)	-26(3)	33(4)
C(1)	100(6)	82(5)	124(8)	2(5)	-23(6)	-50(5)
C(2)	212(13)	99(7)	117(9)	-8(6)	-44(9)	-59(9)
C(3)	155(10)	162(10)	173(12)	16(10)	-3(10)	-117(9)
C(4)	189(10)	37(4)	108(8)	-7(4)	15(7)	2(5)
C(5)	151(9)	76(6)	111(8)	-28(5)	5(7)	-11(6)
C(6)	690(50)	61(7)	162(15)	12(8)	-60(20)	-88(14)
C(7)	111(8)	153(10)	111(8)	20(8)	-30(6)	18(8)
C(8)	211(16)	153(11)	165(14)	76(10)	-64(12)	-15(10)
C(9)	89(7)	220(16)	175(13)	46(11)	-21(8)	2(9)
C(10)	68(6)	189(14)	179(13)	-1(10)	28(7)	13(7)
C(11)	115(10)	253(19)	185(15)	-27(13)	41(9)	61(11)
C(12)	140(11)	300(20)	270(20)	115(17)	138(13)	38(13)
C(13)	178(9)	66(4)	84(6)	12(5)	32(6)	9(6)
C(14)	313(18)	97(7)	126(9)	43(7)	104(11)	-7(11)
C(16)	162(9)	42(3)	98(6)	16(4)	37(7)	29(4)
C(17)	151(10)	95(7)	113(8)	31(6)	11(7)	41(7)
C(18)	231(14)	50(5)	121(9)	3(5)	42(8)	9(6)
C(19)	246(16)	120(9)	96(9)	-42(7)	22(9)	-36(10)

---

C(20)	246(19)	106(8)	130(11)	-30(7)	10(10)	-15(10)
C(21)	310(20)	168(13)	93(10)	-29(9)	26(11)	-69(13)
C(22)	320(30)	243(19)	152(15)	66(13)	146(17)	164(18)
C(23)	300(30)	450(40)	240(30)	-20(30)	150(20)	30(30)
C(24)	350(40)	670(60)	410(40)	380(50)	240(30)	370(40)
C(25)	139(9)	158(10)	140(10)	87(9)	76(8)	9(8)
C(26)	210(15)	195(13)	260(19)	161(14)	122(15)	30(12)
C(27)	85(6)	234(15)	119(9)	48(9)	42(6)	-3(8)
C(28)	62(4)	82(5)	98(7)	8(4)	19(4)	-26(4)
C(29)	74(5)	127(8)	147(8)	-4(8)	36(6)	-5(5)
C(30)	90(6)	80(5)	131(8)	2(5)	-11(5)	-30(4)

---

## Anhang 11

**Tabelle 1.** Kristall- und Strukturdaten von  $[\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}]$  (12).

Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{98}\text{Li}_4\text{O}_{15}\text{Tb}_4$
Molmasse [g/mol]	1506,64
Temperatur [K]	100 (2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 21,8423(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 12,5489(4) \text{ \AA}$ $\beta = 116,1840(10)^\circ$ $c = 24,2501(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	5964,8(3)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,678
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	4,737
F(000)	2968
Gemessener $\Theta$ -Bereich	1,69 bis 31,66°
Index-Bereiche	$-30 \leq h \leq 30$ $-17 \leq k \leq 18$ $-34 \leq l \leq 34$
Gemessene Reflexe	215318
Unabhängige Reflexe	19659
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$
Daten / Beschränkung / Parameter	19659 / 848 / 1968
Güte des Fits für $F^2$	1,051
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0345$ , $wR_2 = 0,0664$
R-Werte alle Daten	$R_1 = 0,0532$ , $wR_2 = 0,0742$
Restelektronendichte (max. und min.)	6,796 und -3,469 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 2.** Lageparameter der Nicht-Wasserstoffatome für [Tb<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>O(OPr<sup>i</sup>)<sub>14</sub>] (**12**).

Atomkoordinaten (  $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des U<sub>ij</sub> Tensor.

	x	y	z	U(eq)
Tb(1)	7394(9)	1238(14)	10546(8)	21(4)
Tb(2)	7494(8)	1376(14)	9193(8)	20(4)
Tb(3)	8219(8)	3797(14)	10739(7)	20(4)
Tb(4)	6955(8)	4046(13)	9282(8)	19(4)
O	7529(12)	2616(19)	9941(11)	19(5)
Li(1)	8843(3)	1606(6)	10280(3)	33(15)
Li(2)	6425(4)	3527(6)	10199(3)	33(15)
Li(3)	8695(4)	3352(7)	9792(3)	38(17)
Li(4)	6063(3)	1936(6)	9522(4)	35(16)
O(1)	7423(15)	-51(2)	11105(13)	34(7)
C(1_1)	7513(2)	-976(3)	11469(17)	41(11)
C(2_1)	6847(2)	-1314(4)	11458(2)	58(15)
C(3_1)	8055(3)	-799(4)	12115(18)	55(14)
O(2)	7367(15)	217(2)	8538(12)	33(6)
C(1_2)	7196(2)	-653(3)	8123(17)	44(11)
C(2_2)	7830(3)	-1125(5)	8131(3)	85(2)
C(3_2)	6694(3)	-315(4)	7490(17)	56(15)
O(3)	8806(5)	4859(7)	11421(4)	30(19)
C(1_3)	9253(4)	5584(5)	11865(3)	39(2)
C(2_3)	8870(6)	6523(7)	11937(5)	74(4)
C(3_3)	9674(5)	5026(8)	12462(4)	50(2)
O(6)	6644(9)	5417(14)	8744(8)	28(17)
C(1_6)	6464(7)	6420(10)	8440(4)	33(3)
C(2_6)	5745(8)	6705(14)	8311(7)	57(4)
C(3_6)	6558(11)	6409(12)	7862(5)	51(4)
O(8)	8213(6)	628(5)	10189(6)	21(18)
C(1_8)	8570(3)	-362(5)	10315(3)	32(2)
C(2_8)	8084(5)	-1271(6)	10035(5)	57(3)
C(3_8)	9007(7)	-493(11)	10993(4)	41(3)
O(9)	6579(10)	875(12)	9497(11)	21(15)
C(1_9)	6075(5)	59(7)	9278(5)	25(3)
C(2_9)	5761(13)	-10(2)	8590(5)	42(11)
C(3_9)	6360(9)	-990(11)	9581(9)	46(5)

---

O(11)	8026(13)	2448(2)	11256(10)	25(5)
C(1_11)	8164(19)	2302(3)	11883(14)	32(9)
C(2_11)	8910(2)	2088(5)	12264(2)	65(17)
C(3_11)	7910(3)	3242(3)	12108(2)	45(12)
O(12)	6393(13)	2070(2)	10400(12)	29(6)
C(1_12)	6124(19)	1869(3)	10832(18)	34(9)
C(2_12)	5636(3)	948(4)	10625(3)	68(18)
C(3_12)	5792(4)	2855(4)	10925(3)	73(19)
O(13)	9111(5)	3060(18)	10630(9)	28(13)
C(1_13)	9832(5)	3194(9)	10903(4)	35(3)
C(2_13)	10182(10)	2158(13)	10916(9)	56(3)
C(3_13)	10091(6)	3682(12)	11531(5)	50(4)
O(16)	8564(13)	1857(16)	9448(13)	21(15)
C(1_16)	8858(6)	1608(19)	9044(6)	24(3)
C(2_16)	9263(9)	2540(2)	8994(9)	44(4)
C(3_16)	9282(9)	613(17)	9248(10)	41(4)
O(17)	5983(11)	3401(2)	9315(12)	28(6)
C(1_17)	5301(15)	3679(3)	8902(17)	35(9)
C(2_17)	4858(2)	2700(4)	8725(3)	67(18)
C(3_17)	5026(2)	4506(4)	9184(3)	65(17)
O(18)	6975(12)	2810(2)	8612(10)	24(5)
C(1_18)	6728(17)	2836(3)	7961(14)	34(9)
C(2_18)	5975(18)	3074(5)	7661(2)	53(14)
C(3_18)	7126(2)	3633(4)	7784(2)	46(12)
O(19)	8196(12)	4419(17)	9781(10)	19(15)
C(1_19)	8352(9)	5441(14)	9621(7)	40(7)
C(2_19)	8491(14)	5368(17)	9068(8)	50(6)
C(3_19)	8932(13)	5951(19)	10159(8)	43(6)
O(21)	7103(7)	4539(4)	10301(5)	23(10)
C(1_21)	6848(3)	5515(4)	10420(3)	38(17)
C(2_21)	6903(7)	5551(10)	11055(4)	60(2)
C(3_21)	7163(4)	6464(4)	10267(3)	37(15)

---

**Tabelle 3.** Bindungslängen [Å] und Winkel für [Tb<sub>4</sub>Li<sub>4</sub>O(OPr<sup>i</sup>)<sub>14</sub>] (**12**).

Tb(1)-O(1)	2,093(2)	Tb(3)-O(3)	2,069(6)
Tb(1)-O(11)	2,253(2)	Tb(3)-O(11)	2,255(2)
Tb(1)-O(12)	2,306(3)	Tb(3)-O(13)	2,275(18)
Tb(1)-O	2,369(2)	Tb(3)-O	2,374(2)
Tb(1)-O(9)	2,42(2)	Tb(3)-O(21)	2,378(12)
Tb(1)-O(8)	2,430(13)	Tb(3)-O(19)	2,430(17)
Tb(2)-O(2)	2,081(2)	Tb(4)-O(6)	2,084(10)
Tb(2)-O(16)	2,22(2)	Tb(4)-O(18)	2,261(2)
Tb(2)-O(18)	2,258(2)	Tb(4)-O(17)	2,307(3)
Tb(2)-O	2,365(2)	Tb(4)-O	2,362(2)
Tb(2)-O(8)	2,415(11)	Tb(4)-O(21)	2,428(10)
Tb(2)-O(9)	2,50(2)	Tb(4)-O(19)	2,48(2)
Li(1)-O(8)	1,782(14)	Li(3)-O(19)	1,72(3)
Li(1)-O(16)	1,86(3)	Li(3)-O(13)	1,86(2)
Li(1)-O(13)	1,99(2)	Li(3)-O(16)	2,02(2)
Li(2)-O(21)	1,882(15)	Li(4)-O(9)	1,76(2)
Li(2)-O(12)	1,901(8)	Li(4)-O(17)	1,893(8)
Li(2)-O(17)	1,929(8)	Li(4)-O(12)	1,931(8)
O(1)-C(1_1)	1,419(3)	O(12)-C(1_12)	1,430(3)
C(1_1)-C(3_1)	1,505(4)	C(1_12)-C(2_12)	1,501(4)
C(1_1)-C(2_1)	1,505(4)	C(1_12)-C(3_12)	1,501(4)
O(2)-C(1_2)	1,418(3)	O(13)-C(1_13)	1,424(4)
C(1_2)-C(2_2)	1,500(4)	C(1_13)-C(2_13)	1,502(4)
C(1_2)-C(3_2)	1,501(4)	C(1_13)-C(3_13)	1,503(4)
O(1_3)-C(1_3)	1,420(4)	O(16)-C(1_16)	1,424(4)
C(1_3)-C(2_3)	1,498(4)	C(1_16)-C(2_16)	1,503(4)
C(1_3)-C(3_3)	1,502(4)	C(1_16)-C(3_16)	1,503(4)
O(6)-C(1_6)	1,423(4)	O(17)-C(1_17)	1,423(3)
C(1_6)-C(2_6)	1,503(4)	C(1_17)-C(2_17)	1,505(4)
C(1_6)-C(3_6)	1,504(4)	C(1_17)-C(3_17)	1,505(3)
O(8)-C(1_8)	1,426(4)	O(18)-C(1_18)	1,426(3)
C(1_8)-C(2_8)	1,500(4)	C(1_18)-C(3_18)	1,505(4)
C(1_8)-C(3_8)	1,502(4)	C(1_18)-C(2_18)	1,506(3)
O(9)-C(1_9)	1,424(4)	O(19)-C(1_19)	1,424(4)
C(1_9)-C(2_9)	1,501(4)	C(1_19)-C(2_19)	1,502(4)
C(1_9)-C(3_9)	1,502(4)	C(1_19)-C(3_19)	1,503(4)
O(11)-C(1_11)	1,426(3)	O(21)-C(1_21)	1,425(4)

C(1_11)-C(2_11)	1,502(4)	C(1_21)-C(2_21)	1,493(4)
C(1_11)-C(3_11)	1,504(3)	C(1_21)-C(3_21)	1,501(4)
O(1)-Tb(1)-O(11)	101,14(10)	O(2)-Tb(2)-O(16)	99,9(5)
O(1)-Tb(1)-O(12)	101,81(11)	O(2)-Tb(2)-O(18)	102,66(10)
O(11)-Tb(1)-O(12)	91,81(10)	O(16)-Tb(2)-O(18)	97,7(6)
O(1)-Tb(1)-O	171,37(10)	O(2)-Tb(2)-O	173,67(10)
O(11)-Tb(1)-O	77,26(8)	O(16)-Tb(2)-O	86,2(5)
O(12)-Tb(1)-O	86,75(8)	O(18)-Tb(2)-O	78,01(8)
O(1)-Tb(1)-O(9)	109,4(4)	O(2)-Tb(2)-O(8)	107,5(2)
O(11)-Tb(1)-O(9)	148,1(4)	O(16)-Tb(2)-O(8)	71,8(7)
O(12)-Tb(1)-O(9)	73,5(6)	O(18)-Tb(2)-O(8)	149,3(2)
O-Tb(1)-O(9)	73,8(4)	O-Tb(2)-O(8)	72,7(2)
O(1)-Tb(1)-O(8)	99,8(2)	O(2)-Tb(2)-O(9)	101,2(4)
O(11)-Tb(1)-O(8)	100,7(3)	O(16)-Tb(2)-O(9)	150,1(8)
O(12)-Tb(1)-O(8)	152,3(3)	O(18)-Tb(2)-O(9)	98,0(5)
O-Tb(1)-O(8)	72,3(2)	O-Tb(2)-O(9)	72,5(4)
O(9)-Tb(1)-O(8)	83,2(6)	O(8)-Tb(2)-O(9)	81,9(6)
O(3)-Tb(3)-O(11)	103,9(4)	O(6)-Tb(4)-O(18)	102,7(6)
O(3)-Tb(3)-O(13)	95,4(5)	O(6)-Tb(4)-O(17)	105,1(5)
O(11)-Tb(3)-O(13)	98,0(7)	O(18)-Tb(4)-O(17)	95,43(10)
O(3)-Tb(3)-O	178,5(3)	O(6)-Tb(4)-O	168,5(5)
O(11)-Tb(3)-O	77,12(8)	O(18)-Tb(4)-O	78,00(8)
O(13)-Tb(3)-O	85,4(3)	O(17)-Tb(4)-O	86,11(8)
O(3)-Tb(3)-O(21)	104,8(4)	O(6)-Tb(4)-O(21)	106,7(6)
O(11)-Tb(3)-O(21)	97,8(3)	O(18)-Tb(4)-O(21)	150,54(16)
O(13)-Tb(3)-O(21)	150,4(6)	O(17)-Tb(4)-O(21)	76,4(3)
O-Tb(3)-O(21)	73,98(19)	O-Tb(4)-O(21)	73,29(17)
O(3)-Tb(3)-O(19)	107,5(7)	O(6)-Tb(4)-O(19)	97,7(7)
O(11)-Tb(3)-O(19)	147,4(6)	O(18)-Tb(4)-O(19)	96,7(6)
O(13)-Tb(3)-O(19)	71,2(9)	O(17)-Tb(4)-O(19)	151,0(4)
O-Tb(3)-O(19)	71,5(5)	O-Tb(4)-O(19)	70,9(4)
O(21)-Tb(3)-O(19)	82,1(6)	O(21)-Tb(4)-O(19)	80,2(6)
Tb(4)-O-Tb(2)	98,80(9)	O(8)-Li(1)-O(16)	96,7(9)
Tb(4)-O-Tb(1)	143,08(11)	O(8)-Li(1)-O(13)	138,7(8)
Tb(2)-O-Tb(1)	91,37(8)	O(16)-Li(1)-O(13)	101,6(11)
Tb(4)-O-Tb(3)	91,93(8)	O(21)-Li(2)-O(12)	137,0(5)
Tb(2)-O-Tb(3)	146,09(11)	O(21)-Li(2)-O(17)	100,4(5)
Tb(1)-O-Tb(3)	99,13(9)	O(12)-Li(2)-O(17)	98,6(4)

C(1_1)-O(1)-Tb(1)	172,5(3)	O(19)-Li(3)-O(13)	99,9(10)
O(1)-C(1_1)-C(3_1)	110,9(3)	O(19)-Li(3)-O(16)	138,0(11)
O(1)-C(1_1)-C(2_1)	110,5(3)	O(13)-Li(3)-O(16)	100,4(11)
C(3_1)-C(1_1)-C(2_1)	111,8(3)	O(9)-Li(4)-O(17)	135,3(7)
C(1_2)-O(2)-Tb(2)	169,9(3)	O(9)-Li(4)-O(12)	99,8(9)
O(2)-C(1_2)-C(2_2)	110,0(3)	O(17)-Li(4)-O(12)	98,8(4)
O(2)-C(1_2)-C(3_2)	110,7(3)	O(9)-Li(4)-C(1_9)	35,4(3)
C(2_2)-C(1_2)-C(3_2)	112,2(4)	O(17)-Li(4)-C(1_9)	152,4(5)
C(1_3)-O(3)-Tb(3)	174,6(9)	O(12)-Li(4)-C(1_9)	108,3(4)
O(3)-C(1_3)-C(2_3)	111,1(5)	C(1_8)-O(8)-Li(1)	104,8(8)
O(3)-C(1_3)-C(3_3)	110,9(5)	C(1_8)-O(8)-Tb(2)	127,3(7)
C(2_3)-C(1_3)-C(3_3)	112,9(5)	Li(1)-O(8)-Tb(2)	89,0(5)
C(1_6)-O(6)-Tb(4)	173,4(15)	C(1_8)-O(8)-Tb(1)	128,0(8)
O(6)-C(1_6)-C(2_6)	110,0(5)	Li(1)-O(8)-Tb(1)	112,8(5)
O(6)-C(1_6)-C(3_6)	110,8(5)	Tb(2)-O(8)-Tb(1)	88,7(3)
C(2_6)-C(1_6)-C(3_6)	111,6(5)	C(1_9)-O(9)-Li(4)	98,9(12)
O(8)-C(1_8)-C(2_8)	110,8(5)	C(1_9)-O(9)-Tb(1)	128,1(13)
O(8)-C(1_8)-C(3_8)	110,7(5)	Li(4)-O(9)-Tb(1)	90,4(9)
C(2_8)-C(1_8)-C(3_8)	113,2(5)	C(1_9)-O(9)-Tb(2)	131,2(13)
O(9)-C(1_9)-C(2_9)	110,9(6)	Li(4)-O(9)-Tb(2)	115,2(8)
O(9)-C(1_9)-C(3_9)	111,2(6)	Tb(1)-O(9)-Tb(2)	87,1(5)
C(2_9)-C(1_9)-C(3_9)	112,3(6)	C(1_12)-O(12)-Li(2)	115,5(3)
O(9)-C(1_9)-Li(4)	45,7(9)	C(1_12)-O(12)-Li(4)	135,9(3)
C(2_9)-C(1_9)-Li(4)	106,2(11)	Li(2)-O(12)-Li(4)	80,7(3)
C(3_9)-C(1_9)-Li(4)	140,9(10)	C(1_12)-O(12)-Tb(1)	118,4(2)
C(1_11)-O(11)-Tb(1)	119,9(2)	Li(2)-O(12)-Tb(1)	109,6(2)
C(1_11)-O(11)-Tb(3)	133,3(2)	Li(4)-O(12)-Tb(1)	89,8(2)
Tb(1)-O(11)-Tb(3)	106,44(9)	O(12)-C(1_12)-C(2_12)	110,6(3)
O(11)-C(1_11)-C(2_11)	109,9(3)	O(12)-C(1_12)-C(3_12)	110,3(3)
O(11)-C(1_11)-C(3_11)	110,3(3)	C(2_12)-C(1_12)-C(3_12)	111,4(4)
C(2_11)-C(1_11)-C(3_11)	113,0(3)	C(1_16)-O(16)-Li(1)	132,8(14)
C(1_13)-O(13)-Li(3)	113,0(15)	C(1_16)-O(16)-Li(3)	117,6(9)
C(1_13)-O(13)-Li(1)	111,4(10)	Li(1)-O(16)-Li(3)	77,9(10)
Li(3)-O(13)-Li(1)	78,7(7)	C(1_16)-O(16)-Tb(2)	119,1(15)
C(1_13)-O(13)-Tb(3)	136,6(10)	Li(1)-O(16)-Tb(2)	93,2(7)
Li(3)-O(13)-Tb(3)	90,9(6)	Li(3)-O(16)-Tb(2)	107,9(7)
Li(1)-O(13)-Tb(3)	108,4(7)	O(16)-C(1_16)-C(2_16)	110,2(5)
O(13)-C(1_13)-C(2_13)	110,8(5)	O(16)-C(1_16)-C(3_16)	110,9(5)
O(13)-C(1_13)-C(3_13)	111,3(6)	C(2_16)-C(1_16)-C(3_16)	111,8(5)

---

C(2_13)-C(1_13)-C(3_13)	111,8(5)	C(1_18)-O(18)-Tb(2)	123,4(2)
C(1_17)-O(17)-Li(4)	111,7(3)	C(1_18)-O(18)-Tb(4)	131,5(2)
C(1_17)-O(17)-Li(2)	128,1(3)	Tb(2)-O(18)-Tb(4)	105,16(9)
Li(4)-O(17)-Li(2)	81,0(3)	O(18)-C(1_18)-C(3_18)	110,3(3)
C(1_17)-O(17)-Tb(4)	125,7(2)	O(18)-C(1_18)-C(2_18)	109,8(3)
Li(4)-O(17)-Tb(4)	111,7(2)	C(3_18)-C(1_18)-C(2_18)	112,0(3)
Li(2)-O(17)-Tb(4)	89,6(2)	C(1_21)-O(21)-Li(2)	104,6(8)
O(17)-C(1_17)-C(2_17)	110,0(3)	C(1_21)-O(21)-Tb(3)	131,4(7)
O(17)-C(1_17)-C(3_17)	110,6(3)	Li(2)-O(21)-Tb(3)	112,7(4)
C(2_17)-C(1_17)-C(3_17)	110,9(4)	C(1_21)-O(21)-Tb(4)	122,4(6)
C(1_19)-O(19)-Li(3)	118,6(11)	Li(2)-O(21)-Tb(4)	87,1(4)
C(1_19)-O(19)-Tb(3)	130,0(12)	Tb(3)-O(21)-Tb(4)	90,2(4)
Li(3)-O(19)-Tb(3)	89,3(8)	O(21)-C(1_21)-C(2_21)	111,9(4)
C(1_19)-O(19)-Tb(4)	112,3(11)	O(21)-C(1_21)-C(3_21)	111,7(5)
Li(3)-O(19)-Tb(4)	114,2(11)	C(2_21)-C(1_21)-C(3_21)	113,1(5)
Tb(3)-O(19)-Tb(4)	87,9(5)	C(2_22)-C(1_22)-C(3_22)	112,3(6)
O(19)-C(1_19)-C(2_19)	110,8(6)	C(2_19)-C(1_19)-C(3_19)	112,1(6)
O(19)-C(1_19)-C(3_19)	111,0(6)		

---

**Tabelle 4.** Uij-Werte des Temperaturfaktors  $-2\pi^2[h^2 a^*^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$  für  $[\text{Tb}_4\text{Li}_4\text{O}(\text{OPr}^i)_{14}]$  (12).

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Tb(1)	24(8)	19(8)	21(8)	0(6)	10(7)	-2(6)
Tb(2)	19(7)	21(8)	18(8)	-4(6)	7(6)	3(6)
Tb(3)	21(7)	23(8)	16(8)	-3(6)	8(6)	-6(6)
Tb(4)	20(7)	19(8)	18(8)	0(6)	7(6)	3(6)
O	21(11)	19(12)	17(11)	-2(9)	9(9)	0(9)
Li(1)	23(3)	50(4)	22(3)	-1(3)	7(3)	8(3)
Li(2)	29(3)	37(4)	36(4)	-1(3)	16(3)	-1(3)
Li(3)	44(4)	43(4)	31(4)	-3(3)	21(3)	-3(3)
Li(4)	25(3)	42(4)	38(4)	2(3)	15(3)	1(3)
O(1)	46(17)	23(14)	31(15)	5(12)	15(13)	-2(12)
C(1_1)	64(3)	23(2)	36(2)	4(17)	23(2)	2(19)
C(2_1)	88(4)	40(3)	56(3)	-1(2)	43(3)	-18(3)
C(3_1)	77(4)	42(3)	38(3)	14(2)	19(3)	8(3)
O(2)	39(16)	30(15)	29(15)	-11(12)	14(13)	-1(12)
C(1_2)	56(3)	39(2)	44(3)	-18(2)	27(2)	-8(2)
C(2_2)	81(4)	84(4)	97(5)	-53(4)	47(4)	1(3)
C(3_2)	78(4)	56(3)	34(3)	-19(2)	25(3)	-24(3)
O(3)	31(4)	35(2)	22(15)	-11(16)	11(2)	-12(3)
C(1_3)	39(5)	39(4)	32(4)	-12(3)	8(4)	-8(4)
C(2_3)	79(7)	47(6)	74(7)	-28(5)	15(5)	-9(5)
C(3_3)	53(5)	57(5)	32(3)	-10(3)	12(3)	-17(4)
O(6)	30(5)	26(16)	24(15)	3(12)	9(3)	5(3)
C(1_6)	42(6)	30(5)	24(5)	1(4)	12(4)	9(5)
C(2_6)	54(7)	59(7)	55(7)	8(6)	24(6)	26(6)
C(3_6)	80(9)	39(6)	36(6)	5(4)	27(6)	14(6)
O(8)	22(4)	19(18)	23(13)	1(16)	11(2)	2(2)
C(1_8)	28(4)	26(4)	36(4)	-2(3)	9(3)	12(3)
C(2_8)	68(6)	28(4)	65(6)	3(4)	20(5)	14(4)
C(3_8)	35(5)	43(5)	39(6)	18(4)	11(4)	21(4)
O(9)	19(3)	18(15)	28(19)	-6(13)	12(18)	-3(17)
C(1_9)	24(5)	24(5)	32(6)	-9(4)	17(4)	-7(4)
C(2_9)	38(2)	41(3)	39(2)	-12(2)	9(2)	-16(19)
C(3_9)	46(8)	36(7)	46(8)	4(6)	10(6)	1(6)
O(11)	31(13)	25(13)	18(12)	0(10)	11(11)	-1(10)

---

C(1_11)	46(2)	28(2)	22(19)	1(15)	15(17)	-5(17)
C(2_11)	54(3)	84(4)	37(3)	14(3)	3(2)	9(3)
C(3_11)	74(3)	39(2)	34(2)	-6(2)	35(2)	-10(2)
O(12)	27(13)	35(15)	32(15)	2(12)	20(12)	-2(11)
C(1_12)	36(2)	36(2)	35(2)	5(18)	22(18)	1(17)
C(2_12)	61(3)	84(4)	75(4)	-4(3)	46(3)	-28(3)
C(3_12)	108(5)	69(4)	79(4)	16(3)	75(4)	27(3)
O(13)	17(12)	43(3)	19(16)	-4(2)	3(10)	-2(13)
C(1_13)	25(5)	41(6)	30(6)	0(5)	5(4)	-4(4)
C(2_13)	27(2)	76(5)	51(5)	-5(4)	5(3)	13(3)
C(3_13)	32(6)	68(8)	40(7)	-15(6)	7(5)	2(5)
O(16)	18(15)	26(4)	20(17)	-1(3)	11(11)	3(3)
C(1_16)	23(4)	30(7)	24(5)	-1(5)	15(4)	-6(4)
C(2_16)	47(7)	52(8)	41(7)	0(6)	26(6)	-8(6)
C(3_16)	42(6)	42(7)	52(8)	7(6)	33(5)	14(5)
O(17)	16(11)	36(15)	28(14)	1(12)	5(10)	5(10)
C(1_17)	22(17)	44(2)	32(2)	0(18)	6(16)	10(16)
C(2_17)	31(2)	58(3)	86(4)	-9(3)	1(3)	5(2)
C(3_17)	38(3)	73(4)	67(4)	-22(3)	7(2)	24(3)
O(18)	24(12)	29(14)	16(12)	-2(10)	7(10)	4(10)
C(1_18)	40(2)	37(2)	17(18)	-2(16)	7(16)	8(18)
C(2_18)	40(3)	73(4)	28(2)	0(2)	-2(19)	2(2)
C(3_18)	55(3)	56(3)	32(2)	9(2)	25(2)	5(2)
O(19)	21(3)	18(3)	21(15)	0(17)	11(2)	-3(2)
C(1_19)	39(9)	37(9)	47(10)	0(7)	21(7)	-1(6)
C(2_19)	65(10)	48(8)	48(8)	7(6)	35(7)	-8(7)
C(3_19)	42(8)	30(7)	54(9)	0(6)	18(6)	-3(6)
O(21)	28(2)	19(13)	23(14)	-3(11)	13(14)	2(13)
C(1_21)	52(4)	27(3)	39(4)	-3(3)	23(3)	7(3)
C(2_21)	96(6)	43(3)	61(4)	0(3)	52(4)	14(3)
C(3_21)	52(4)	24(2)	32(3)	-1(2)	15(3)	3(3)

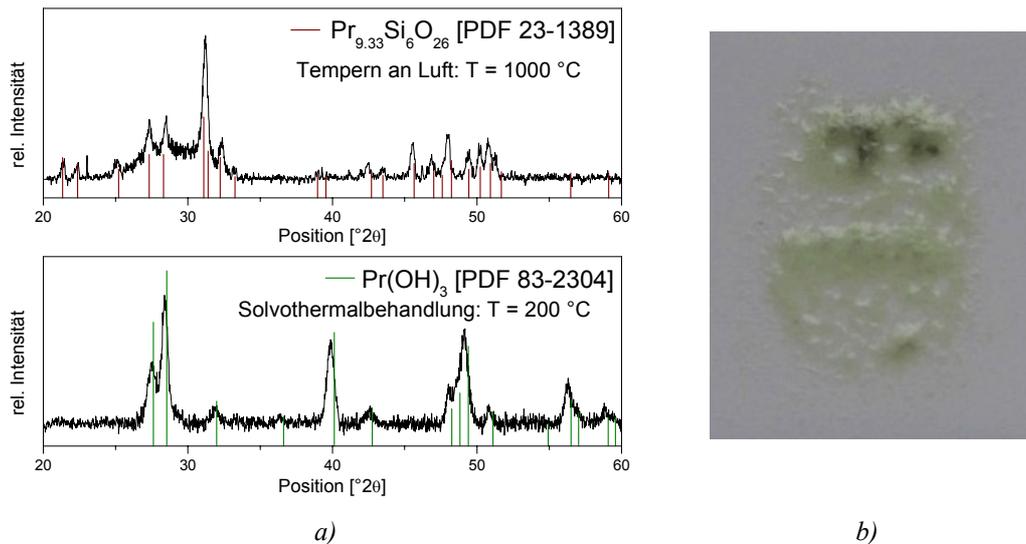
---

## Anhang 12

### Untersuchungen zur Bestimmung potentieller Siliziumquellen und Ursachen für die Bildung von $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

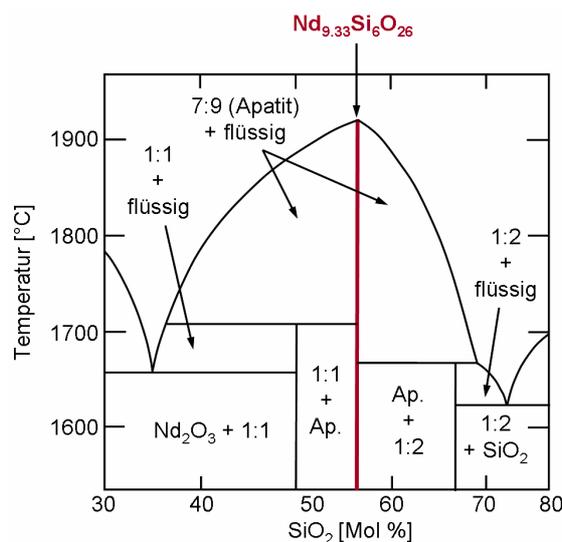
Neben den Precursoren, deren Kristallstrukturen bestimmt werden konnten, wurde zusätzlich die formale Verbindung „Pr-(tritox)<sub>2</sub>-amid“ durch Substitution von zwei Amidliganden in Praseodymtrissilylamid durch Tritox-Liganden synthetisiert und ohne Umkristallisation oder sonstige Reinigungsprozesse in der Solvothermalsynthese eingesetzt. Neben Praseodymhydroxid zeigen Röntgendiffraktogramme mehrere Peaks, deren Zuordnung nicht eindeutig vorgenommen werden kann. Es handelt sich jedoch vermutlich neben  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  um weitere Praseodymsilikatphasen, wie  $\text{Pr}_2\text{SiO}_5$ . Diese Beobachtung stärkt die Hypothese, dass siliziumhaltige Verunreinigungen der Precursoren die Nebenphasenbildung verursachen. Da Verbindung **1** durch eine Ligandaustauschreaktion aus der Vorstufe  $\text{Pr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  gewonnen wird, stellen Reste an Hexamethyldilizan ( $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ , HMDS) eine potentielle Siliziumquelle dar. Allerdings kann auch nach mehrfachem Waschen des Precursors in Hexan und anschließendem Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) und damit auch von möglicherweise vorhandenen Resten des unter diesen Bedingungen flüchtigen HMDS kein reines  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  erhalten werden. Demzufolge könnten unvollständig substituierte Liganden sowie Reste von Edukten als Siliziumquelle ausgeschlossen werden. Zudem konnte für den Einsatz der siliziumhaltigen Vorstufe Praseodymtrissilylamid nach 24-stündiger Solvothermalbehandlung bei 200 °C, selbst bei Zusatz von HMDS im Überschuss, keine kristalline Nebenphase bestimmt werden (Abb. 1 a). Allerdings weisen die Pulverdiffraktogramme auf eine niedrige Kristallinität der Probe hin, so dass das Auftreten amorpher Praseodym-Silizium-Verbindungen nicht ausgeschlossen werden kann. Tatsächlich findet durch 2-stündiges Tempern an Luft bei einer Temperatur von 1000 °C eine Phasenumwandlung in  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  statt (Abb. 1 a).

Als mögliche Siliziumquelle muss das während der einzelnen Syntheseschritte an der Vakuumapparatur eingesetzte Lithelen Vakuumfett betrachtet werden, das laut Herstellerangaben 1 bis 5 Gew % Siliziumdioxid enthält (Katalog-Nr. 176 44, Oerlikon Leybold Vacuum GmbH). Trotz sparsamer Anwendung ist das Lösen geringer Mengen an Fett in den eingesetzten Lösemitteln nicht gänzlich zu vermeiden und könnte somit einen Beitrag zu der Bildung der Silikatphase leisten.



**Abb. 1** a) Röntgendiffraktogramme von unbehandelten und getemperten Pulvern aus der Solvothermalbehandlung von  $\text{Pr}\{N(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  unter Zusatz von HMDS im Überschuss. b) Fotografie der getemperten Probe ( $\varnothing \sim 0,5$  cm).

Ergänzend sei erwähnt, dass es während des Kalzinierungsprozesses interessanter Weise zur Schmelze der Pulver kommt, so dass sich ein glasartiger Film auf dem Probenträger (polykristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bildet (Abb. 1 b). Makroskalige Lanthanoidsilikate,  $\text{Ln}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ , schmelzen in einem Temperaturbereich von 1850 bis 1950 °C, wobei die Schmelztemperatur mit steigender Atomzahl von La nach Gd leicht sinkt <sup>[241]</sup>.



**Abb. 2** Auftreten der Apatitphase im pseudobinären Phasendiagramm am Beispiel von  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ .

Dass die Darstellung von Lanthanoidsilikatphasen auf klassischem Wege, wie zum Beispiel mittels Zonenschmelzverfahren <sup>[242]</sup>, nur über sehr hohe Temperaturen möglich ist, zeigt auch

das Phasendiagramm in Abbildung 2 am Beispiel des Systems  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [243]. Das Schmelzen der mittels Solvothermalsynthese dargestellten Pulver bei wesentlich niedrigeren Temperaturen kann auf eine Schmelzpunktniedrigung aufgrund der Partikelgröße im Nanometerbereich zurückgeführt werden [244 - 246]. Des Weiteren ist das Auftreten der Praseodymsilikatphase als Zwischenschicht bei der Abscheidung dünner Praseodymoxidschichten auf Silizium-Wafern literaturbekannt [247 - 249]. Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit zur Eignung von Praseodymtrissilylamid als Precursor zur Abscheidung dünner Schichten im CVD-Prozess bestätigen die Bildung von kristallinem  $\text{Pr}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Auf eine ausführliche Beschreibung des Schichtsystems soll hier verzichtet werden.

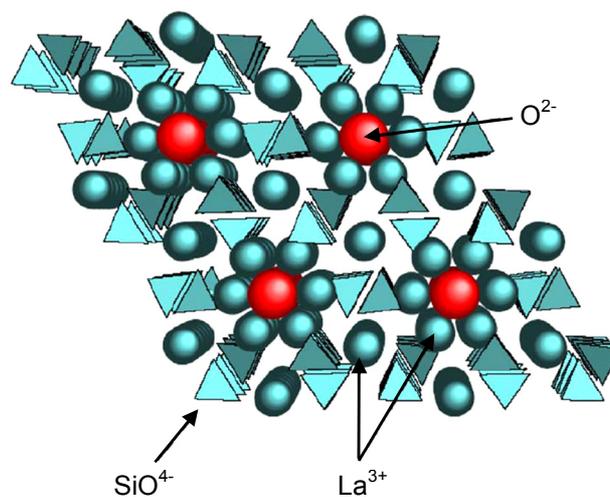


Abb. 3 Schematische Darstellung der La-Si-Apatitstruktur. [246]

Abbildung 3 zeigt die Struktur von Lanthanoid-Silizium-Apatit am Beispiel von Lanthan. Lanthanoid-Silizium-Apatite gelten aufgrund ihrer hexagonalen Struktur als viel versprechende anisotrope oxidische Ionenleiter und wurden erstmals von Nakayama et al. eingehend untersucht [250 - 252]. Von besonderem Interesse ist dabei die im Vergleich zu klassischen Materialien, wie Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ), sehr gute Leitfähigkeit bei Temperaturen unterhalb von  $600\text{ °C}$  [253]. Insbesondere Lanthan und Praseodym zeigen sehr geringe Aktivierungsenergien ( $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ :  $55,4\text{ kJ/mol}$ ,  $\text{Pr}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ :  $62,2\text{ kJ/mol}$ ) und eine hohe Leitfähigkeit ( $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ :  $2,42 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$ ,  $\text{Pr}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ :  $9,62 \cdot 10^{-5}\text{ S/cm}$  bei  $T = 300\text{ °C}$ ) [252].

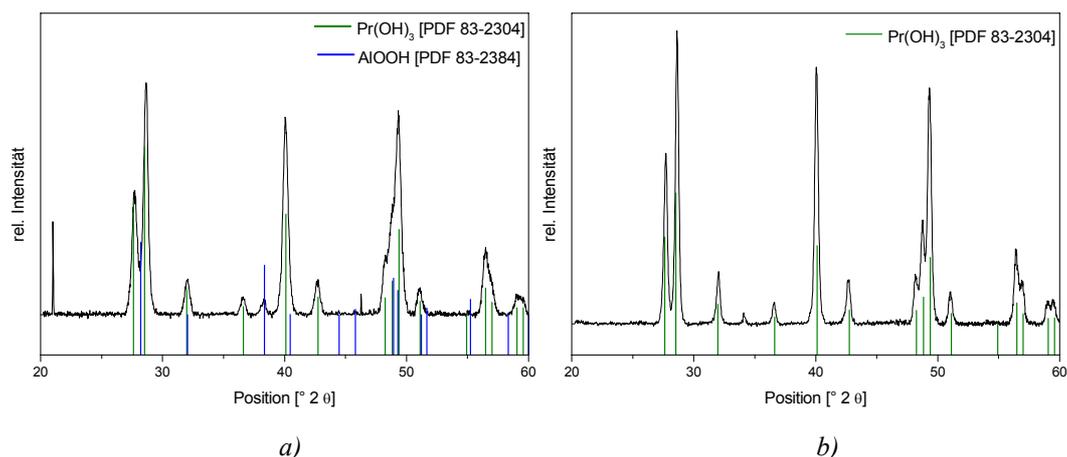
In diesem Kontext könnte die beobachtete Bildung von  $\text{Pr}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  mittels Solvothermalsynthese als Basis für weitere Versuche mit dem Ziel der Darstellung phasenreiner Pulver und Schichten, beispielsweise für die Anwendung als Ionenleiter, betrachtet werden.

## Anhang 13

## Herstellung und Charakterisierung Praseodym-Aluminium-haltiger Pulver

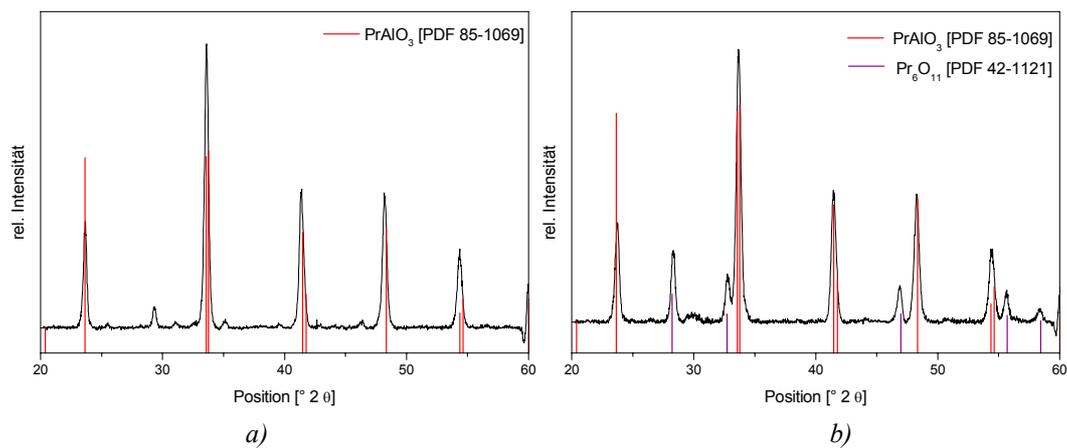
Zur Darstellung praseodymhaltiger optischer Materialien wurde Praseodym-*tert*-Butoxid (1) und Aluminium-*tert*-Butoxid,  $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ , in *iso*-Propanol gelöst, in einem molaren Verhältnis von 1 zu 3 gemischt, mit wässriger Kalilauge aktiviert und im Anschluss während 24 h bei 200 bzw. 250 °C im Autoklaven behandelt.

Röntgenographische Untersuchungen der erhaltenen Pulver zeigen, dass unabhängig von der Zersetzungstemperatur Praseodymhydroxid als kristalline Hauptphase gebildet wird (Abb. 1). Das Pulverdiffraktogramm der Pulver, die bei höherer Temperatur erhalten wurden, zeigt drei deutlich ausgeprägte Peaks im Bereich von 48° bis 50°, woraus auf eine höhere Kristallinität geschlossen werden kann. Die Bildung kristalliner Nebenphasen wird ebenfalls von der Prozesstemperatur beeinflusst: Bei 200 °C bildet sich als Nebenphase kristallines AlOOH (Abb. 1 a); im Fall von 250 °C zeigt das Pulverdiffraktogramm einen zusätzlichen Peak bei 34° (Abb. 1 b), der jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Aufgrund der elementaren Zusammensetzung der Precursorlösung liegt die Vermutung nahe, dass neben kristallinem  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  eine weitestgehend amorphe, aluminiumhaltige Phase vorliegt.



**Abb. 1** Röntgenpulverdiffraktogramme von Pulvern, die durch solvothermale Zersetzung bei a) 200 °C und b) 250 °C erhalten wurden.

Pulverdiffraktogramme von Pulvern, die einem nachträglichen Temperprozess an Luft ( $T = 1000\text{ °C}$ ,  $t = 2\text{ h}$ ) unterzogen wurden, zeigen das charakteristische XRD-Pattern für Praseodym-Aluminium-Perowskit,  $\text{PrAlO}_3$  (Abb. 2). Für beide Proben treten jedoch weitere Peaks auf, die nicht auf  $\text{PrAlO}_3$  zurückzuführen sind und teilweise der Praseodymoxidphase  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  zugeordnet werden können. Demnach kommt es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu der gewünschte homogene Phasenbildung, sondern es findet eine Phasenseparation statt.



**Abb. 2** Röntgenpulverdiffraktogramme der bei a)  $200\text{ °C}$  und b)  $250\text{ °C}$  erhaltenen Proben nach zweistündigem Tempern an Luft ( $T = 1000\text{ °C}$ ).

Obwohl für  $\text{PrAlO}_3$  im Allgemeinen nach Anregung mit ultravioletter Strahlung eine Emission im sichtbaren Wellenlängenbereich zu erwarten ist <sup>[254]</sup>, konnte für die hier beschriebenen  $\text{PrAlO}_3$ -Pulver keine Photolumineszenz beobachtet werden. Die Ursache für diese Beobachtung ist zurzeit noch unklar.

Da die Proben getempert wurden, kann ein Quenching aufgrund von OH-Gruppen ausgeschlossen werden, ein Auslöschung der Lumineszenz aufgrund einer zu hohen  $\text{Pr}^{3+}$ -Konzentration sollte dagegen in Betracht gezogen werden.

### Lebenslauf

Name, Vorname	Hemmer, Eva
Geburtsdatum und -ort	11.08.1979 in Neunkirchen/Saar
Email	evahemmer@gmx.de
1985 – 1989	Grundschule Kohlhof in Neunkirchen/Saar
1989 - 1998	Gymnasium am Steinwald in Neunkirchen/Saar
22.06.1998	Abitur am Gymnasium am Steinwald in Neunkirchen/Saar
10.1998 - 09.2000	4 Semester Studium der Werkstoffwissenschaften an der Universität des Saarlandes
01.-07.2000	Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Technische Mechanik
14.08.2000	Diplomvorprüfung
09.2000 - 12.2001	Studium an der Europäischen Ingenieurhochschule für Materialwissenschaften (Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux EEIGM) in Nancy/ Frankreich
04.2002 - 05.2004	Studium der Werkstofftechnik (UdS/EEIGM) an der Universität des Saarlandes
01.05.2002 - 31.08.2004	Studentische Hilfskraft am Leibniz-Institut für Neue Materialien, Abteilung für CVD-Technologie, 66123 Saarbrücken
28.05.2004	Doppeldiplom Werkstofftechnik der Universität des Saarlandes und der Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Diplomarbeit zum Thema Molekulare Synthesewege für nanoskalige MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Schichten und -Pulver und deren Charakterisierung
01.09.2004 - 30.10.2006	Doktorand am Leibniz-Institut für Neue Materialien, Abteilung für CVD-Technologie, 66123 Saarbrücken
09.11.2006 - 31.05.2008	Doktorand am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 97074 Würzburg
14.04. - 13.06.2008	Forschungsaufenthalt am Department of Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Noda, Japan
seit 07.07.2008	Doktorand am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, 50939 Köln

## Veröffentlichungen und Tagungsberichte

„Chemical Vapour Deposition of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Films Using Different Mg-Al-Alkoxides: Role of Precursor Chemistry”

S. Mathur, M. Veith, T. Rügamer, **E. Hemmer** and H. Shen, *Chem. Mater.*, 16 (7), 1304-1312, **2004**.

„Single-Step Molecular Building Block Approach to Nanoscaled AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Oxides”

S. Mathur, H. Shen, S. Barth, **E. Hemmer**, T. Ruegamer and C. Cavelius, *Natural Sciences, Chemistry Technology, Kyrgyz National University Letters*, 3, 108-112, **2004**.

„Influence of Precursor Design on the Growth of Nanomaterials”

S. Mathur, H. Shen, **E. Hemmer**, T. Ruegamer and C. Holzapfel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 848 © **2005** Materials Research Society, FF1.10.1- FF1.10.6.

„Microporous ZrO<sub>2</sub> Film Preparation by Chemical Vapor Deposition”

S. Mathur, **E. Hemmer**, S. Barth, J. Altmayer, N. Donia, N. Lecerf, I. Kumakiri and R. Bredesen, *Proc. 9th Int. Conf. on Inorganic Membranes* / ed. R. Bredesen and H. Raeder, Lillehammer - Norway, 524-527, **2006**.

„Protective and Bio-Compatible Nanostructured Surfaces by CVD Techniques: Controlled Modulation of Surface and Phase Structures”

S. Mathur, J. Altmayer, **E. Hemmer**, N. Donia, S. Barth, T. Ruegamer, P. Kuhn, C. Cavelius and H. Shen, *6th International Conference on Glass and Plastics: Advanced Coatings for Large-Area or High-Volume Products* / ed. Michel A. Aegerter, Dresden - Germany, 133-134, **2006**.

„Microporous ZrO<sub>2</sub> Membrane Preparation by Liquid-Injection MOCVD”

S. Mathur, **E. Hemmer**, S. Barth, J. Altmayer, N. Donia, *Proc. 31st Daytona Beach Conference* / ed. S. Mathur and J. Singh, 165, **2007**.

## Posterpräsentationen und Vorträge

RIVA V - 5<sup>th</sup> Iberian Vacuum Meeting, Guimarães, Portugal, 18. - 21.09.2005

Postertitel: „Protective and Biocompatible Nanostructured Surfaces by Chemical Vapor Deposition”

ICIM9 - 9<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes, Lillehammer, Norwegen, 25. - 29.06.2006

Postertitel: „Microporous ZrO<sub>2</sub> Membrane Preparation by Liquid-Injection MOCVD”

31<sup>st</sup> International Cocoa Beach Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Daytona Beach, Florida, 21. - 26.01.2007

Postertitel: „Microporous ZrO<sub>2</sub> Film Preparation by Chemical Vapor Deposition”

14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Garching, 08. - 10.10.2008

Postertitel: „Homo- und Heteroleptische Lanthanoidverbindungen für die Herstellung Lnhaltiger Nanostrukturen”

XXI. Tage der Seltenen Erden – Terrae Rarae 2008, Bochum, 04. - 06.12.2008

Postertitel: „Cytotoxicity of Gd(OH)<sub>3</sub> Nanostructures Prepared by Solvothermal Synthesis”

E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, Frankreich, 31.05. - 03.06.2005

Vortragstitel: „Protective Coatings by Chemical Vapor Deposition”

E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, Frankreich, 31.05. - 03.06.2005

Vortragstitel: „Molecular Design of Optical Nanocomposites”

IUPAC New Directions in Chemistry – Workshop in Advanced Materials (WAM III), Stellenbosch, Südafrika, 04. - 09.09.2005

Vortragstitel: „Nanostructured Coatings by Chemical Vapor Deposition”

RIVA V - 5<sup>th</sup> Iberian Vacuum Meeting, Guimarães, Portugal, 18. - 21.09.2005

Vortragstitel: „Mechanical Behavior of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Films Prepared by CVD”

31<sup>st</sup> International Cocoa Beach Conference & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Daytona Beach, Florida, 21. - 26.01.2007

Vortragstitel: „Synthesis of Lanthanide Containing Nanomaterials by Chemical Vapor Deposition and Hydrothermal Processes Using New Lanthanide Precursors”

Bayern Innovativ Kooperationsforum "Funktionalisierte Oberflächen", Augsburg, 22.11.2007

Vortragstitel: „Nanostrukturierte Oberflächen mittels Chemischer Gasphasenabscheidung“  
DFG-Berichtskolloquium, Bonn-Röttgen, 28. - 29.11.2007

Vortragstitel: „Lanthanoidhaltige Nanostrukturen mittels Solvothermalbehandlung molekularer Vorstufen“

Universität Siegen, Institut für Anorganische Chemie, 10.07.2008

Vortragstitel: „Synthese Lanthanoidhaltiger molekularer Vorstufen und deren Einsatz in der Materialsynthese“

MSE 08 - Materials Science and Engineering, Nürnberg, 01. - 04.09.2008

Vortragstitel: „Molecule-Based Solvothermal Synthesis of Lanthanide Containing Nanomaterials”

Workshop GerALD, Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle, 22. - 23.09.2008

Vortragstitel: „Molecule-Based Chemical Vapour Deposition: Opportunities and Limitations in Chemical Design”

XXI. Tage der Seltenen Erden – Terrae Rarae 2008, Bochum, 04. - 06.12.2008

Vortragstitel: „Synthesis of New Precursors for the Preparation of Lanthanide-Containing Nanomaterials”

## **Auszeichnungen**

„VDI-Preis des Bezirksvereins Saar e. V. für eine herausragende Diplomarbeit“  
Saarbrücken, 18.03.2005

Posterpreis bei „RIVA V - 5<sup>th</sup> Iberian Vacuum Meeting“  
Guimarães, Portugal, 18. - 21.09.2005

Posterpreis bei „9th International Conference on Inorganic Membranes“  
Lillehammer, Norwegen, 25. - 29.06.2006

Posterpreis (2. Platz) bei „31<sup>st</sup> International Conference on Advanced Ceramics &  
Composites“  
Daytona Beach, Florida, 21. - 26.01.2007

Posterpreis bei „XXI. Tage der Seltenen Erden – Terrae Rarae 2008“  
Bochum, 04. - 06.12.2008