

Hydrazidoverbindungen des Niobs und Tantals
im Kontext der *Chemical Vapour Deposition* von
Refraktärmetallnitriden.

Dissertation
zur
Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Daniel Gaess
aus Neumünster

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

Marburg/Lahn
2008

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von Oktober 2004 bis Februar 2008 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe und unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am 17.04.2008.

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Martin Bröring

Tag der Disputation: 29.04.2008

*Es ist nicht genug, zu wissen,
man muss auch anwenden;
es ist nicht genug, zu wollen,
man muss auch tun.*

Johann Wolfgang von Goethe

Dank

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für das spannende und fordernde Thema dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und seinen Ideenreichtum.

Dank gebührt auch den Mitarbeitern der Service-Abteilungen des Fachbereichs. Besonderer Dank gilt hierbei Dr. Klaus Harms, der sämtliche diskutierten Strukturen löste und stets Zeit für Fragen zur Interpretation dieser hatte. Die Mitarbeiter der NMR-Abteilung, insbesondere Dr. Xiulan Xie und Gert Häde, seien erwähnt, ohne deren anfängliche Hilfestellung die temperaturabhängigen NMR-Messungen in Selbstmessung nicht möglich gewesen wären. Der Glasbläserwerkstatt gilt mein Dank für viele eigens entworfene Glasapparaturen, die vieles erleichterten.

Die Arbeitsgruppe sei für ihre Offenheit und Gemeinschaft erwähnt, durch die nicht nur intensive Diskussionen chemischer Probleme aller Arten möglich sind, sondern auch ein freundschaftliches Umfeld besteht, in dem es Spaß macht zu arbeiten. Besonders möchte ich mich bei Udo Garrelts, Nuri Abacilar, Thomas Linder und Alexei Merkoulov für alles bedanken. Für Anmerkungen und Korrekturen beim Schreiben dieser Arbeit möchte ich mich bei Nina Hillesheim und Michael Elfferding bedanken. Für die tatkräftige Unterstützung bei synthetischen Arbeiten möchte ich meinen Vertiefern danken.

Michael Pokoj, Prof. Dr. Wolfgang Stolz und Dr. Kerstin Volz möchte ich für die Abscheidungsexperimente und die Vermittlung zusätzlicher Perspektiven in diesem Thema danken. Der Firma H.C.Starck GmbH sei für finanzielle Unterstützung und Chemikalien gedankt, besonders bedanke ich mich bei Dr. Knud Reuter, Dr. Stephan Kirchmeyer und Dr. Gerd Passing für interessante, hilf- und aufschlussreiche Diskussionen.

Unermesslicher Dank gebührt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten und mich in allen Entscheidungen unterstützten. Ebenso viel Dank gilt meiner Frau, die in allen Höhen und Tiefen mitfühlte und mir immer zur Seite stand.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen in Zeitschriften

Volatile Imido-Hydrazido Compounds of the Refractory Metals Niobium, Tantalum, Molybdenum, and Tungsten. Daniel Gaess, Klaus Harms, Michael Pokoj, Wolfgang Stolz, Jörg Sundermeyer, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6688 – 6701.

Three Reaction Pathways Employing Alkyl-Hydrazines as Reagents to Obtain Neutral Hydrazido(1-), Hydrazido(2-)-Tantalum(V) and Bis(Isodiazenido)Tantalum(III) Compounds. Daniel Gaess, Wolf Schorn, Robin Haunschild, Klaus Harms, Thomas Linder, Gernot Frenking, Jörg Sundermeyer, *in Vorbereitung*.

Patente

Tantal- und Niob-Verbindungen und ihre Verwendung für die Chemical Vapour Deposition. Reuter, K.; Kirchmeyer, S.; Gaess, D.; Pokoj, M.; Sundermeyer, J.; Stolz, W.; Ochs, T. Volz, K.; (H.C. Starck GmbH). **DE 10 2006 037955** Priorität/Anmeldung 2006-08-12.

Neue Tantal- und Niobverbindungen als Rohstoffe für CVD-Prekursoren. Reuter, K.; Gaess, D.; Sundermeyer, J., Anmelde-Nr.: DE 10 2007 049015.3, Eingereicht am 11.10.2007.

Posterbeiträge

Materialforschungstag Mittelhessen 2005, 2006 und 2007. Gemeinschaftsposter mit AK Prof. Dr. Stolz.

Flüchtige Imido-bishydrazido-tantalverbindungen zur CVD von TaN mit interessantem dynamischen Verhalten. Posterbeitrag zum Wissenschaftsforum Chemie 2007 (GDCh-Jahrestagung), 16.-19.09.2007.

Vorträge

Flüchtige Hydrazidoverbindungen der Refraktärmetalle Nb, Ta, Mo und W – Synthese und Anwendung. Vortrag Doktorandenseminar der Anorganischen Chemie am 23.11.2006.

Verwendete Abkürzungen:

Ar	aromatischer Substituent
Bn	Benzyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	Methylcyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CT	Charge Transfer
CVD	Chemical Vapor Deposition
Cy	Cyclohexyl
Dip	2,6-Diisopropylphenyl
DME	Dimethoxyethan
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
exc.	Überschuss
H-TDMH	1-Trimethylsilyl-2,2-dimethylhydrazin
HF	Hartree-Fock
HMDS	Hexamethyldisilazid (Bis(trimethylsilyl)amid)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>i</i> PrDAD	<i>N,N'</i> -Glyoxal-di(isopropyl)imin
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
Me	Methyl
MO	Molecular Orbital
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuklear Magnetic Resonance
Py	Pyridin
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>t</i> BuDAD	<i>N,N'</i> -Glyoxal-di(<i>tert</i> butyl)imin
TD-CIS	Time Dependent Configuration Interaction Singles excitations
TDMH	1-Trimethylsilyl-2,2-dimethylhydrazid(1-)
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Schmelzpunkt
TMEDA	Tetramethylethylenediamin
TMS-TDMH	1,1- <i>bis</i> (Trimethylsilyl)-2,2-dimethylhydrazin
tript	Triptycenyl
UDMH	1,1-Dimethylhydrazin (unsymmetrisches Dimethylhydrazin)
WZMW	Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Philipps-Universität Marburg

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation.....	1
1.1 Diffusionsbarriereschichten.....	1
1.2 CVD.....	3
1.3 Prekursoren für die CVD von TaN.....	4
1.4 Hydrazinderivate als Liganden.....	9
1.5 Hydrazidoverbindungen als Prekursoren für CVD-Anwendungen.....	12
1.6 Das Redox-Paar Hydrazin und Diazen.....	14
1.7 Aufgabenstellung.....	17
2. Ergebnisse und Diskussion.....	19
2.1 Umsetzungen mit metallierten Hydrazinderivaten.....	19
2.1.1 Umsetzungen mit $[\text{Mg}(\text{TDMH})_2]_2$	20
2.1.2 Umsetzungen mit $\text{XMg}(\text{TDMH})$	24
2.1.2.1 Reaktivität der Bishydrazidokomplexe $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$).....	34
2.1.2.2 Reaktivität des Bishydrazidokomplexes $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$	50
2.1.2.3 Reaktivität des Hydrazidokomplexes $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{TDMH})\text{Cl}]$	51
2.1.3 Umsetzungen mit $\text{XMg}(\text{NHNMe}_2)$	51
2.2 Umsetzungen mit Hydrazinen.....	52
2.2.1 Umsetzungen mit Dimethylhydrazin UDMH.....	52
2.2.2 Umsetzungen mit H-TDMH.....	53
2.2.2.1 Reaktivität des Bishydrazids $[\text{Ta}(\text{TDMH})_2\text{Cl}_3]$	65
2.2.3 Umsetzungen mit TMS-TDMH.....	67
2.2.3.1 Elektronische Eigenschaften der Hydrazido(2-)-Verbindungen.....	81
2.2.3.2 Reaktivität der Hydrazido(2-)-Verbindungen.....	87
2.3 $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{TDMH})_2(\text{NMe}_2)]$ als Prekursor in der CVD von TaN.....	103
2.4 $\text{Mg}(\text{TDMH})_2$, $\text{ClMg}(\text{TDMH})$ und $\text{Li}(\text{TDMH})$ als Ligandvorstufen.....	107
3. Zusammenfassung und Ausblick.....	118
4. Experimenteller Teil.....	125
5. Kristallographischer Anhang.....	167
5.1 Strukturdarstellungen mit Schwingungsellipsoiden.....	184
6. Verzeichnis neuer Verbindungen.....	199

1. Einleitung und Motivation

1.1 Diffusionsbarriereschichten

Seit der Erfindung des integrierten Schaltkreises (IC) im Jahre 1958 durch Jack Kilby¹ bei Texas Instruments führt das wesentliche Prinzip in der Produktion von Halbleiterbauteilen, nämlich das der Miniaturisierung und Integration, zu immer kleiner werdenden Strukturen, die auf den englisch „Dies“ genannten Bauteilen realisiert werden müssen.

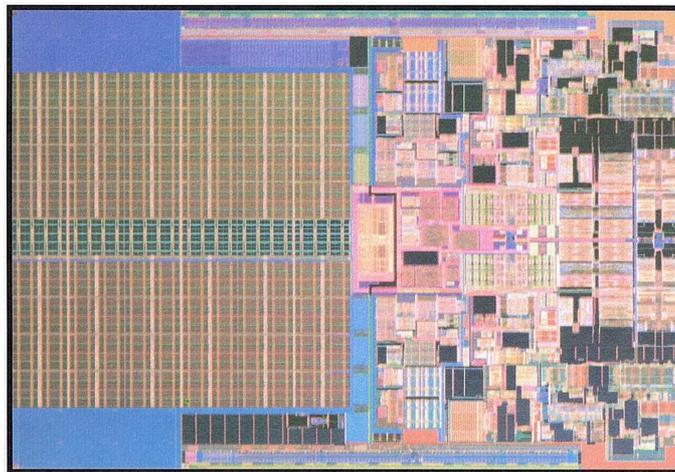


Abbildung 1: Prozessorkern-Foto eines CPU aus der Penryn-Reihe Intels.

Während die Technik der Photolithografie zur Schaffung immer kleinerer Strukturen zu immer kleiner werdenden Wellenlängen verfeinert wird, wobei derzeit mit 193 nm und kleiner genutzter Wellenlänge die Grenzen der klassischen Optik erreicht werden, und damit Strukturen von 45 nm erzeugt werden, ergeben sich auf der Seite der zu verwendenden Materialien immer neue Probleme.

Da das Halbleitermaterial im Wesentlichen aus dotiertem Silizium besteht, müssen zur elektrischen Verbindung der einzelnen Elemente eines ICs Leiterbahnen realisiert werden, die einen möglichst geringen elektrischen Widerstand aufweisen.

Seit einiger Zeit wird das bisher verwendete Aluminium durch Kupfer als Leitermaterial abgelöst. Die Gründe dafür liegen in der wesentlich höheren Leitfähigkeit des Kupfers, die etwa dreimal höher ist als die des Aluminiums, und der geringeren Neigung zur Elektromigration, die bei

der Verwendung von Aluminium in sehr kleinen Größenordnungen zu einem Problem wird.² Beide Vorteile verringern ebenfalls Probleme, die durch elektrische Ströme bei kleinen Leiterdurchmessern (siehe unten stehende Gleichungen) und hohen Frequenzen (durch sogenannte parasitäre Kapazitäten)^{3,4} entstehen – namentlich Verlustleistung vor allem in Form von Joulescher Wärme.

$$W_{el} = RI^2 t \quad \text{Joulesche Wärme}$$

(durch Strom erzeugte Wärme beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz).

$$R = \frac{dU}{dI} = \frac{dUA}{\rho ds} \quad \text{Mit } A \text{ Leiterquerschnitt, } ds \text{ Leiterelement und } \rho \text{ spezifischer Widerstand.}$$

Kupfer zeigt allerdings eine große Neigung zur Diffusion in Silizium unter Ausbildung von dotiertem Silizium und Domänen aus Kupfersiliziden.

Um diesem Problem zu begegnen, ist die Verwendung von so genannten Diffusionsbarriereschichten notwendig. Diese Schichten, welche zwischen Siliziumsubstrat und Leiterbahn befindlich die Diffusion von Kupfer in Silizium verhindern sollen, müssen mehrere wesentliche Merkmale aufweisen.

- Keine Reaktivität mit Silizium, Kupfer und eventuell benutzten „Haftvermittlern“ bei den verwendeten Prozesstemperaturen zeigen.
- Möglichst keine Diffusionskanäle für Kupferatome aufweisen (durch z.B. Struktur, Korngrenzen oder Defekte).
- Einen niedrigen Schichtwiderstand (derzeitige Forderung 200 $\mu\Omega\text{cm}$) besitzen.

Metallische Schichten weisen zwar einen geringen Widerstand auf, bilden aber oft Mischphasen mit Kupfer. Es gibt mehrere keramische Materialien, welche eingesetzt werden können. Die wichtigsten Systeme sind Ti/C(Si)/N,^{5,6,7,8} W/C(Si)/N^{9,10,11,12} und Ta/C(Si)/N.^{13,14,15,16,17,18,19,20,21}

1.2 CVD

Die oben genannten Materialien müssen bei der Produktion von Halbleiterbauteilen als nur wenige Nanometer dicke Schichten auf einem stark strukturierten Substrat abgeschieden werden. Aufgrund dieser Tatsache und der Temperaturempfindlichkeit der Werkstücke, ist die beste Methode, diese Schichten zu erzeugen, die der *Metal Organic Chemical Vapor Deposition* (MOCVD).

Der Vorgang der CVD wurde bereits 1852 von Robert Wilhelm Bunsen beschrieben,²² als er beobachtete, dass Fe_2O_3 aus HCl-haltigem Vulkangas kristallisiert.

Beim technischen Prozess der CVD wird eine als *Prekursor* bezeichnete Verbindung mit einem inerten Trägergas in einen Reaktor geleitet, wo sie an einer beheizten Substratoberfläche in einem Adsorptions- / Desorptionsgleichgewicht steht und zerfällt. Um Einfluss auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten zu nehmen, lassen sich viele Parameter variieren. So können dem Prekursorstrom Reaktivgase beigemischt werden, Druck und Temperatur variiert werden, oder auch Abfolgen verschiedener Prekursoren und Reaktivgase verwendet werden. Im Idealfall bleibt dabei ausschließlich das gewünschte Material mit den gewünschten elektrischen und mikrostrukturellen Eigenschaften auf der Substratoberfläche zurück, während alle übrigen Pyrolyseprodukte gasförmig mit dem Träger- oder Spülgas den Reaktor verlassen (siehe Abbildung 2). Die kommerziell wichtigsten Beschichtungen sind TiC und TiN, die zum Härten der Oberfläche von Zerspanungswerkzeugen, als dekorative goldfarbene Beschichtung und zum Einstellen der Lichtdurchlässigkeit von (Fassaden-)Gläsern verwendet werden.^{22,23}

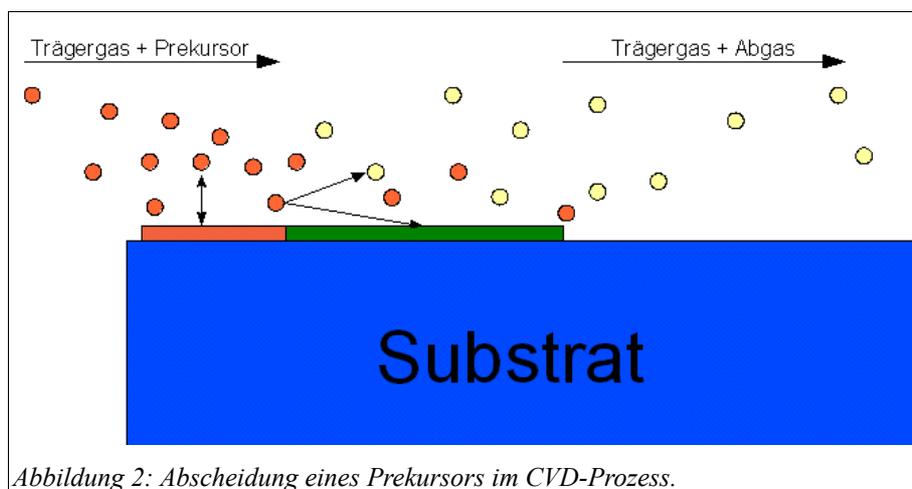


Abbildung 2: Abscheidung eines Prekursors im CVD-Prozess.

Eine wichtige Anforderung an eine Diffusionsbarriereschicht ist, dass keine Diffusionskanäle vorhanden sein dürfen. Diese Anforderung gilt in verschiedenen Skalen. So darf die verwendete Elektrokeramik keine atomaren Strukturen aufweisen, die als Kanäle fungieren können. Es sind also Materialien gefragt, die einen möglichst isotropen Aufbau aufweisen. Diesem Aspekt wird durch die Wahl von Materialien mit kubischer Struktur Rechnung getragen. Zudem dürfen allerdings auch beim Wachstum auf der Substratoberfläche keine Mikrostrukturen entstehen, die eine Diffusion von Kupferatomen fördern. Durch Diffusion von Kupfer in das Siliziumsubstrat gebildetes Cu_3Si katalysiert die Oxidation des Siliziums,²⁴ was durch Änderung des Volumens zur Zerstörung der Barriereschicht führen kann.²⁵ TiN weist bei der Abscheidung auf gängigen Siliziumsubstraten eine kolumnare Mikrostrukturierung auf.^{26,27} Die dadurch entstehenden, senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichteten Korngrenzen bilden ausgewiesene Diffusionskanäle für Kupferatome. Tantalnitride lassen sich sowohl amorph als auch kristallin abscheiden. Das Wachstum von TaN auf Siliziumsubstraten weist im Gegensatz zu TiN keine Vorzugsrichtung auf,²⁷ wodurch es nicht zur Ausbildung von Diffusionskanälen kommt. Somit ist kubisches TaN, welches nur eine von vielen stabilen und metastabilen Phasen des Systems Ta/N ist,^{28,29,30} ein vielversprechendes, aufgrund der Anforderungen des strukturierten Substrats per CVD abzuschcheidendes, Diffusionsbarrierematerial.

1.3 Prekursoren für die CVD von TaN

Wie bereits beschrieben, werden für die CVD flüchtige Verbindungen des gewünschten Metalls benötigt. Die günstigste und zugleich einfachste Verbindung für diesen Zweck ist TaCl_5 , welches für ein Halogenid vergleichsweise leicht flüchtig ist (Schmelzpunkt 210°C , Siedepunkt 233°C).³¹ Bei Temperaturen oberhalb 900°C reagiert es mit Stickstoff und Wasserstoff zu TaN. Unter den gleichen Bedingungen reagiert Tantalpentachlorid mit Ammoniak zu Ta_3N_5 .³²

Diese Reaktivität macht zugleich deutlich, worin die Hauptaufgabe bei der Suche und Darstellung neuer Prekursoren zur Abscheidung von TaN besteht. Um die geforderte Flüchtigkeit zu gewährleisten, sind kovalente Verbindungen nötig. Diese lassen sich nahezu ausschließlich mit Tantal in der Oxidationsstufe V realisieren. Diese ist zugleich die stabilste Oxidationsstufe des Tantals. Da aber in der gewünschten Elektrokeramik Tantal in der Oxidationsstufe III vorliegen soll, muss Tantal bei der Pyrolyse in der CVD reduziert werden. Dieses Reduktionspotential ist bei Tantal verglichen mit dem des Niobs oder Vanadiums sehr hoch.

In der Fertigung von Halbleiterbauteilen herrschen eine Reihe von Anforderungen an die verwendeten Abscheidesysteme und darin verwendete Chemikalien.

Einer der wichtigsten Punkte ist die Temperatur, bei der die Abscheidung erfolgt. Da das Substrat in diesen Fertigungsschritten kein roher Wafer, sondern ein bereits halbfertiges Produkt ist, in dem auf sehr kleinem Raum eine große Menge empfindlicher Funktionen aufgebracht sind, die durch Dotierung des Wafermaterials auf engem Raum entstanden sind, ist den verwendeten Temperaturen eine Grenze gesetzt. Für die nächste Generation des Fertigungsmaßstabs sind Obergrenzen von maximal 350°C anvisiert. Aus wirtschaftlichen Gründen jedoch ist ein Absenken auf noch tiefere Temperaturen erwünscht.

Der zweite wichtige Punkt ist der Dampfdruck des Prekursors. Während Drücke von 10^{-2} mbar notwendig sind, um TaCl_5 bei nicht zu hohen Temperaturen in die Gasphase zu bringen, sollten wirtschaftlich arbeitende Systeme möglichst bei Normaldruck arbeiten können. Da dieser Anspruch meist nicht zu erfüllen ist, sollte der Dampfdruck des Prekursors möglichst hoch sein, um den Aufwand des Abscheidesystems in Grenzen zu halten. Kommerzielle Systeme werden zumeist mit Membranpumpen ausgestattet.

Die dritte Anforderung an einzusetzende Verbindungen ist der Preis, der möglichst niedrig sein sollte. Dieser Anspruch beschränkt den Synthesaufwand, der betrieben werden kann.

Als letzte Forderung sollten die im Prekursor enthaltenen Elemente möglichst auf die der gewünschten Keramik begrenzt sein. In der Realität sind das C, H, N, Ta und Si. Ternäre Tantal-Silizium-Nitride zeigen ebenfalls gute Barriereigenschaften,^{16,19,20} weshalb Anteile an Silizium nicht prinzipiell unerwünscht sind. Halogenide hingegen sind unerwünscht, da sie aufwändig im Abgasstrom entsorgt werden müssen und sich in den abgeschiedenen Schichten wiederfinden. Damit ist die Langlebigkeit der Schichten nicht gewährleistet. Die Standzeiten der Abscheidesysteme hingegen werden durch entstehendes Dihalogen oder Halogenwasserstoff verursachte Korrosion verkürzt.

Die am häufigsten verwendeten und seit geraumer Zeit auch kommerziell erhältlichen Prekursoren sind Pentakis(dimethylamido)tantal (PDMAT) und *tert*-Butylimido-tris(diethylamido)tantal (TBTDET).

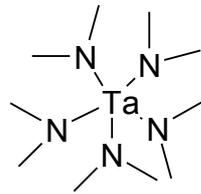
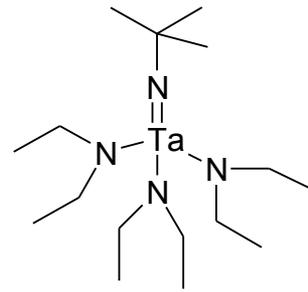
**PDMAT****Pentakis(dimethylamido)tantal****TBTDET****tert-Butylimido-tris(diethylamido)tantal**

Abbildung 3: Die kommerziell erhältlichen und am weitesten untersuchten „Referenzprecursoren“ PDMAT und TBTDET.

PDMAT geht aus der einstufigen Umsetzung von TaCl_5 mit LiNMe_2 hervor, was es zu einem wirtschaftlich interessanten Precursor macht. Jedoch gibt es zwei Aspekte, die diesen Vorteil schmälern. Der wichtigste Nachteil ist der verglichen mit dem flüssigen TBTDET geringere Dampfdruck. Zum Anderen entsteht aus PDMAT häufig Ta_3N_5 ,³³ welches als Dielektrikum in dieser Anwendung keine Verwendung findet. Jedoch gibt es Untersuchungen von Domen *et al.*, die aufzeigen, dass sich Ta_3N_5 gut eignet, als Photokatalysator bei der Elektrolyse von Wasser zu fungieren.³⁴

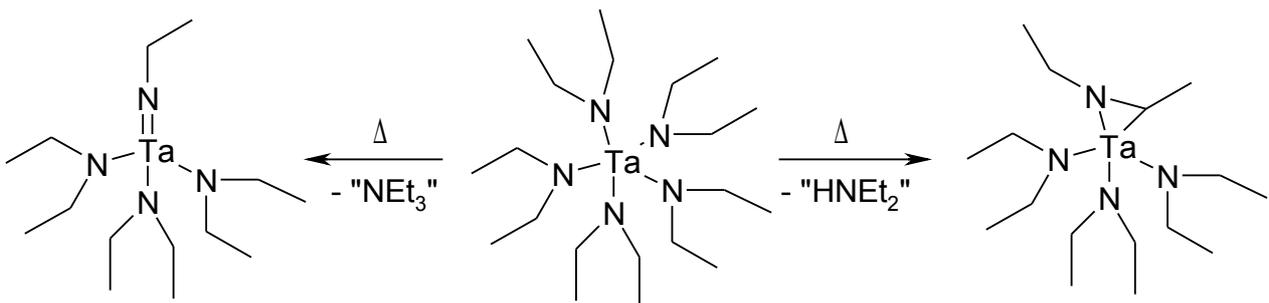


Abbildung 4: Von Sugiyama *et al.* beschriebene Zersetzungsprodukte des PDEATs.

Das Diethylamidoderivat PDEAT besitzt zwar einen höheren Dampfdruck, jedoch zersetzt es sich leicht. Bereits 1962 beschrieben Bradley und Thomas die Zersetzung bei der Destillation.³⁵ 1978 studierten Sugiyama *et al.* die Zersetzungsprodukte, die sich destillativ trennen ließen (siehe Abbildung 4).³⁶ Erst 2006 gelang es, PDEAT rein darzustellen, indem das schon relativ reine Rohprodukt kristallisiert wurde.³⁷

Entgegen den Anforderungen an abzuscheidende Chemikalien, höchste Reinheiten aufzuweisen, wurden Gemische unbestimmter Zusammensetzung, die aus der Umsetzung von TaCl_5 und LiNEt_2 hervorgingen, in der Abscheidung von TaN erfolgreich eingesetzt.³⁸

TBTDET ist zwar in der Synthese etwas aufwändiger, jedoch bietet es mit seinem hohen Dampfdruck und der größeren Neigung, zu TaN zu zersetzen, die besseren Eigenschaften als PDMAT.³⁹ Der Mehraufwand in der Synthese beschränkt sich dabei auf den Einsatz eines zweiten Lithiumamids, wie Nugent und Harlow 1978 zeigten.⁴⁰ Ebenfalls untersucht wurde *iso*-Propylimido-tris(diethylamido)-tantal.⁴¹ Seit kurzem werden das *iso*-Amylimido-Derivat TAIMATA⁴² und das Ethylmethylamid TBTEMT⁴³ verwendet, welche einen höheren Dampfdruck aufweisen. Letzteres findet sowohl in der Abscheidung von Nitriden⁴⁴ als auch von Oxiden seine Anwendung.⁴⁵

Angespornt durch den Bedarf an geeigneten Prekursoren für CVD-TaN und der Tatsache, dass die meisten Abscheidungen unterhalb von 400-600°C Schichten unerwünschter Zusammensetzungen (insbesondere mit hohem Kohlenstoffanteil) und/oder physikalischer Eigenschaften (vor allem zu hohe Schichtwiderstände) liefern, wurde eine Reihe weiterer möglicher Prekursoren vorgestellt.

Winter *et al.* stellte 1996 eine Reihe an Aminolyseprodukten des TaCl_5 und NbCl_5 vor, die er auf ihre Flüchtigkeit und thermische Zersetzbarkeit untersuchte.⁴⁶ Dabei sublimierte er unter anderem Aminolyseprodukte der Pentachloride mit *tert*-Butylamin und *iso*-Propylamin $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{NH}_2t\text{Bu})]_2$ und $[\text{M}(\text{N}i\text{Pr})(\text{NH}i\text{Pr})\text{Cl}_2(\text{NH}_2i\text{Pr})_2]$ und erhielt dabei die Dismutierungsprodukte $[\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{NR})]_2$ und $[\text{M}(\text{NR})_2\text{Cl}]_n$. Lediglich $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{NH}_2t\text{Bu})]_2$ sublimierte unzersetzt.

Hoffman *et al.* stellten in der Absicht, das „Reduktionsproblem“ zu umgehen, ein interessantes Ta(IV)-tetrakisamid dar.⁴⁷ Obwohl mononuklear ließ sich das Tetrakisamid nicht unzersetzt sublimieren, weshalb der Precursor als Mesitylenlösung in einer so genannten AACVD (*aerosol assisted chemical vapor deposition*) eingesetzt wurde. Die entstandenen Schichten wiesen ein Ta/N Verhältnis von etwa 1:1.5 auf. Das Tantal wies eine mittels Röntgenphotonenspektroskopie (XPS)

bestimmte Oxidationsstufe von +4 auf. Zwar fand sich weder Kohlenstoff noch Sauerstoff, jedoch enthielten die Schichten deutliche Mengen (etwa 10 Atom-%) Wasserstoff.

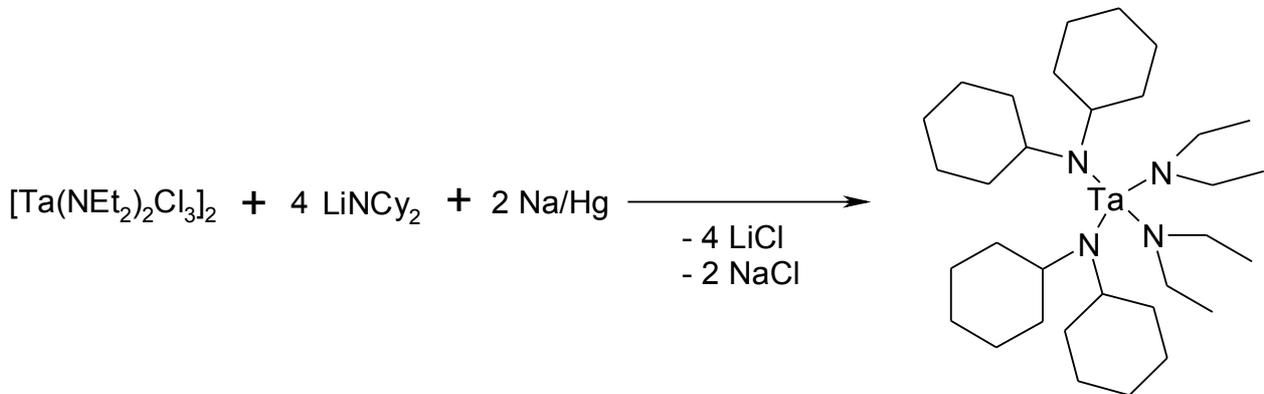


Abbildung 5: Synthese des von Hoffman et al. beschriebenen Tantal(IV)-tetrakisamids.

Carmalt *et al.* synthetisierten $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3(3,5\text{-Me}_2\text{Py})_2]$ und schieden damit Tantalnitride auf kurze Distanz in einer Quarzampulle bei 600°C auf Glas ab.⁴⁸ Auch wenn diese Art von Koordinationsverbindung nicht für den Einsatz in kommerziellen CVD-Reaktoren geeignet ist, sind die Ergebnisse deshalb interessant, da sich in den abgeschiedenen Schichten kein Chlor, Kohlenstoff (außer oberflächlich) oder Silizium fand.

Fischer *et al.* gingen von TBTDET und analogen Verbindungen aus und stellten durch Addition von *iso*-Propylcarbodiimid *tert*-Butylimido-bis(guanidinato)-tantalverbindungen dar, welche bei $550\text{-}800^\circ\text{C}$ zu TaN abgeschieden werden konnten.⁴⁹

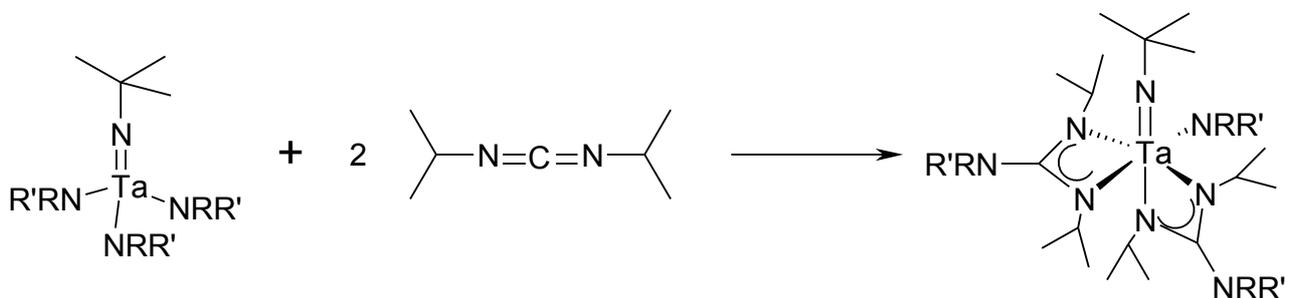


Abbildung 6: Synthese von Imido-bis(guanidinato) Tantalverbindungen von Fischer et al. ($R, R' = \text{Me}, \text{Et}$).

Wie die Abscheidungsexperimente von Hoffman verdeutlichen, besteht eines der größten Probleme in der Synthese von Prekursoren für die CVD von TaN nicht nur darin, eine stickstoffreiche Ligandsphäre zu schaffen, die der Verbindung Flüchtigkeit vermittelt. Vielmehr muss das gewählte Ligandenkleid dafür Sorge tragen, dass bei der Abscheidung kein Kohlenstoff in der Schicht zurückbleibt und dass das abgeschiedene Tantal in der Oxidationsstufe +3 vorliegt.

1.4 Hydrazinderivate als Liganden

In der Reihe der Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs ist das Hydrazin die mit der Oxidationsstufe -2 des Stickstoffs.

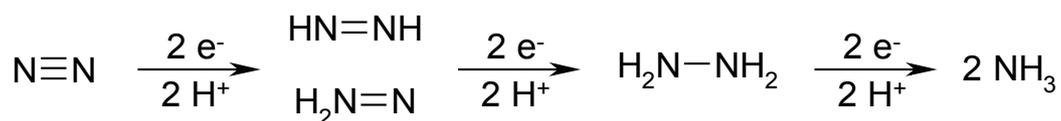


Abbildung 7: Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs mit sinkender Oxidationszahl. Von links: Distickstoff (0), Diazen/Isodiazen* (-I), Hydrazin (-II), Ammoniak (-III). * : Isodiazen wurde nur als Ligand in Komplexen nachgewiesen.

Obwohl Hydrazin mit Stickstoff in der Oxidationsstufe -2 ein Oxidationsprodukt des Ammoniaks darstellt, hat es einen stark reduzierenden Charakter, was sich in seinen Anwendung widerspiegelt. Bereits 1902 beschrieb Gutbier die Reduktion von Selen-, Tellur- und Goldverbindungen mit Hydrazinlösungen in Wasser zu kolloidalen Lösungen der Elemente.⁵⁰

In der organischen Chemie dient Hydrazin als Reduktionsmittel für Nitro-, Nitroso-, Halogen- und Carbonylverbindungen, sowie für Alkene und Alkine.⁵¹ Einer der bekanntesten Vertreter dieser Reaktionen ist die Wolff-Kishner-Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Kohlenwasserstoffen.⁵² Dagegen wirkt es eher oxidierend in der Benzidin-Umlagerung von Hydrazobenzol (*N,N'*-Diphenylhydrazin) zu 4,4'-Diaminobiphenyl.⁵³

Darüber hinaus wird Hydrazin in Kesselanlagen (z.B. in Kraftwerken) als Korrosionsschutzmittel verwendet, wo es den im Kesselspeisewasser gelösten molekularen Sauerstoff zu Wasser reduziert und somit die Korrosion der Dampfkessel und Turbinen verhindert.⁵⁴

Die in Abbildung 7 gezeigte Reduktion des Distickstoffs in mehreren Schritten zu Ammoniak ist Kern einer der wichtigsten Technologien des 20. und 21. Jahrhunderts – der Ammoniaksynthese oder Stickstofffixierung. Die davon abhängige Düngemittelproduktion ist der Schlüssel zur Sicherung der Ernährung einer stetig wachsenden Weltbevölkerung. Das erstmals 1913 großtechnisch eingesetzte Haber-Bosch-Verfahren bedient sich der Druckreaktion von Stickstoff und Wasserstoff bei 450 bar und 500°C unter Verwendung eines Eisenoxidkatalysators und ist auch heute noch die wichtigste Methode zur Produktion von etwa 125 Millionen Tonnen Ammoniak jährlich.⁵⁵

Die Erkenntnis, dass es Bakterien gibt, die in der Lage sind, enzymatisch Distickstoff zu Ammoniak zu reduzieren, wobei komplex gebundenes Hydrazin als Zwischenstufe diskutiert wird,⁵⁶ führte zur Suche nach Katalysatoren zur homogenen Reduktion von Distickstoff. Das größte Problem ist hierbei, dass Distickstoff ein denkbar schlechter Ligand ist.

Seit der Entdeckung des ersten Distickstoffkomplexes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) im Jahr 1965 durch Allen und Senoff⁵⁷ sind eine Menge an Arbeiten zur Stickstofffixierung erschienen. Der erste Übersichtsartikel zur Stickstofffixierung mittels Übergangsmetallkomplexen wurde bereits 1969 von Olivé verfasst.⁵⁸ Weitere Übersichtsartikel hierzu und zu „Diazoverbindungen“ im Allgemeinen sind unter anderem von Sutton,⁵⁹ Fryzuk,⁶⁰ Schrock,⁶¹ und Shilov⁶² verfasst worden. Hydrazidoverbindungen tauchen hier bei Reduktionen von Distickstoffkomplexen als teilweise isolierbare Verbindungen auf. Ironischerweise stammt der Distickstoffligand in $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{X}_2$ aus einer Disproportionierungsreaktion des bei der Synthese eingesetzten Hydrazins, welches in Distickstoff und Ammoniak zerfällt. Anders hingegen verläuft die Synthese von $[\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2]_2\text{N}_2$,⁶³ bei der durch Reduktion des korrespondierenden Tantal(V)-alkylidens mit Natriumamalgam unter Distickstoff eine verbrückende N_2 -Einheit aus dem „Schutzgas“ entsteht, deren strukturelle Daten und Reaktivität eine Beschreibung als Hydrazido(4-) zulassen. Systematische Untersuchungen zur Reduktion und Protonierung von Distickstoffkomplexen und daraus resultierenden Hydrazido- und Amidoverbindungen des Molybdäns und Wolframs führten George⁶⁴ und Schrock⁶⁵ durch.

Hydrazin und seine Derivate sind äußerst vielseitige Liganden. Als 1,2- σ -Donorliganden sind sie zu vielfältigen Koordinationsmodi fähig. Im Folgenden sind Beispiele für die Koordinationsmöglichkeiten von Hydrazino-, Hydrazido(1-) und Hydrazido(2-)-Liganden vorgestellt (siehe Tabelle 1).

η^2 -Hydrazino	η^2 -Hydrazido(1-)	η^1 -Hydrazido(2-)	η^2 -Hydrazido(2-)
Bailey <i>et al.</i> ⁶⁶	Leigh <i>et al.</i> ⁶⁷	Green <i>et al.</i> ⁶⁸	Schrock <i>et al.</i> ⁶⁹
$\mu_2:\eta^1,\eta^1$ -Hydrazino	$\mu_2:\eta^2,\eta^1$ -Hydrazido(1-)	$\mu_2:\eta^1,\eta^1$ -Hydrazido(2-)	$\mu_2:\eta^2,\eta^2$ -Hydrazido(2-)
	$[\text{LiN}(i\text{Pr})\text{NMe}_2]_4$		
Reimann <i>et al.</i> ⁷⁰	Hoffman <i>et al.</i> ⁷¹	Zubieta <i>et al.</i> ⁷²	Evans <i>et al.</i> ⁷³
$\mu_2:\eta^2,\eta^1$ -Hydrazido(2-)		$\mu_2:\eta^1,\eta^1$ -Hydrazido(2-)	
Mountford <i>et al.</i> ⁷⁴		Power <i>et al.</i> ⁷⁵	

Tabelle 1: Koordinationsmodi von Hydrazino-, Hydrazido(1-) und Hydrazido(2-)-Liganden mit Beispielen.

1.5 Hydrazidoverbindungen als Prekursoren für CVD-Anwendungen

Eine wichtige Technik in der Halbleiterfertigung ist die Epitaxie. Hierbei werden auf einem einkristallinen Substrat durch Vorgabe der Gitterparameter desselben einkristalline Schichten des gewünschten Materials abgeschieden. Wichtige Produkte, welche mit dieser Technik hergestellt werden, sind optoelektronische Bauteile, die oft aus GaN oder InN bestehen. Dieses Verfahren unterliegt den gleichen Anforderungen wie denen an die CVD von TaN. 1,1-Dimethylhydrazin (UDMH) wird seit einiger Zeit in der Epitaxie von GaN und GaAsN als Stickstoffquelle eingesetzt.⁷⁶

Gladfelter *et al.* stellten auf der Suche nach vorteilhaften Prekursoren zur Epitaxie von InN und GaN $[M(N(SiMe_3)NMe_2)_3]$ ($M = In, Ga$) dar.⁷⁷ Hierfür setzen sie *in situ* erzeugtes $Li(N(SiMe_3)NMe_2)$ mit MCl_3 um.

Germaniumoxid ist wichtiger Bestandteil von Lichtleitern, da es als Beschichtung des eigentlichen Leitermaterials (Glas) die für die hohe Verlustfreiheit notwendige Totalreflektion sicherstellt. Ebenso findet es Anwendung in der Präzisionsoptik. Vor diesem Hintergrund stellten Rankin *et al.* nach der gleichen Prozedur wie Gladfelter $[SiCl_2(NMeNMe_2)_2]$ und $[Ge(NMeNMe_2)_4]$ als potentielle flüchtige Prekursoren für die Abscheidung von GeO_2 dar.⁷⁸

1989 beschrieben Leigh *et al.* die Darstellung von $[Ti(NMeNMe_2)_2Cl_2]$, welches durch die höchst interessante Redoxreaktion von $TiCl_3$ und $HNMeNMe_2$ entsteht.⁶⁸ Winter *et al.* griffen diese Verbindung auf und schieden mit ihr bei $600^\circ C$ TiN-Filme ab.⁷⁹ Unter den gleichen Bedingungen, jedoch bereits bei niedrigeren Temperaturen, erhielten sie TiN-Schichten aus der bereits vorgestellten Hydrazido(2-)-Verbindung Mountfords⁷⁵ (vgl. Tabelle 1) sehr ähnlichen Verbindung $[Ti_2(NNMe_2)_2Cl_4(NH_2NMe_2)_2]$.

Ausgehend von $[Ti(NMeNMe_2)_2Cl_2]$ synthetisierten Hoffman *et al.* wiederum unter Verwendung des Lithiumhydrazids das Titanderivat der homoleptischen Gruppe IV Verbindungen $[M(NMeNMe_2)_4]$ ($M = Ti, Zr, Hf$).⁸⁰

Eine Reihe sterisch anspruchsvollerer Lithiumhydrazide setzten Hoffman *et al.* ein, um $[M(NEtNMe_2)_4]$, $[M(NtBuNMe_2)_3Cl]$ ($M = Zr, Hf$) und $[Ta(NiPrNMe_2)_2Cl_3]$ darzustellen.⁷²

Auf der Suche nach erfolgversprechenden Prekursoren für die Abscheidung von TaN in CVD-Prozessen, bei der sich neben dem Problem der Flüchtigkeit die Maßgabe der reduktiven Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur stellt (s. o.), bieten sich alkylierte Hydrazinderivate als Liganden an. Das stark negative Redoxpotential (siehe Kapitel 1.6) und die verglichen mit der C–N-geringere N–N-Dissoziationsenergie (siehe Abbildung 8)⁸¹ stellen gute Voraussetzungen dar, in Abscheidungen kohlenstoffarme Schichten mit Tantal in der Oxidationsstufe +3 zu erhalten. Durch das Vorhandensein eines α -ständigen σ -Donoratoms können Hydrazidoliganden zwei benachbarte Koordinationsstellen besetzen, wodurch das Molekulargewicht der Verbindung durch Verkleinerung der effektiven Koordinationszahl niedrig gehalten werden kann.

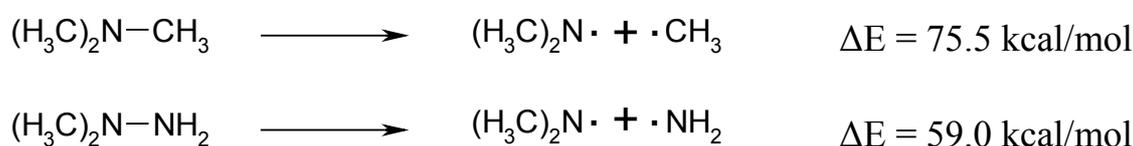


Abbildung 8: Vergleich der Dissoziationsenergien von Trimethylamin und 1,1-Dimethylhydrazin.

Winter beschrieb in einem 1994 eingereichten Patent die Abscheidung von TaN aus einem Prekursor, der aus der Hydrazinolyse von TaCl_5 hervorging.⁸² Es wurde die Hydrazinolyse von MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit UDMH beschrieben, aus der Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{NNMe}_2)(\text{NHNMe}_2)\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{NMe}_2)]_n$ hervorgehen. Diese Verbindungen schieden auf kurzem Weg in einem Röhrenofen bei Sublimation bei 150°C auf ein Glassubstrat bei 400°C kubisches TaN bzw. NbN ab. Allerdings erschienen seither keine Arbeiten mehr zu diesen Verbindungen. Dies mag daran liegen, dass die Verbindungen als Polymere beschrieben sind, die offenbar ein weites Netz an Wasserstoffbrückenbindungen ausweisen, welches selektive Folgereaktionen erschwert. Leigh *et al.* zeigte ein solches Wasserstoffbrückennetzwerk an $[\text{CpTiCl}_2(\text{NPhNH}_2)]$ auf,⁸³ Mountford an $[\text{Ti}_2(\mu-\eta^2, \eta^1\text{-NNMe}_2)_2\text{Cl}_4(\text{HNMe}_2)_2]$,⁷⁵ und Richards *et al.* an $[\text{V}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3)(\text{NMeNH}_2)]$.⁸⁴

2006 beschrieben Winter *et al.* in diesem Kontext Umsetzungen von MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit 1-Trimethylsilyl-2,2-dialkylhydrazinen und erhielten dabei kationische Hydrazido(2-)-Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{M}(\text{NNR}_2)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{NNR}_2)\text{L}]\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = \text{Me}, \frac{1}{2}(\text{CH}_2)_5$, $\text{L} = \text{TMEDA}, \text{H}_2\text{NNR}_2$).⁸⁵ Interessanterweise findet sich das eingesetzte silylierte Hydrazinderivat als desilylierter Neutralligand im Komplex wieder. Im gleichen Artikel wurde das uneinheitliche Verhalten dieser

Verbindungen gegenüber Lithiumamiden beschrieben, was diese Verbindungen als Edukte für eine weitergehende Chemie unbrauchbar erscheinen ließ.

Fischer *et al.* gewannen aus Hydrazinolysereaktionen von TBTDET und TBTEMT (*tert*-Butylimido-tris(ethylmethyloamido)-tantal) mit $\text{HN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2$ (H-TDMH) Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{NRR}')_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2)]$ ($\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{R}' = \text{Et}$), welche bei Abscheidungen oberhalb 600°C amorphe Schichten der Zusammensetzung TaN ergaben.⁸⁶ Versuche, das entsprechende Lithiumhydrazid in Chloridsubstitutionsreaktionen an geeigneten Tantal-imidoverbindungen einzusetzen, waren nicht erfolgreich.

1.6 Das Redox-Paar Hydrazin und Diazen

Hydrazin ist mit $\Delta H^\circ_{\text{B}} = +51 \text{ kJ/mol}$ eine endotherme Verbindung und reagiert mit Oxidantien (z. B. Sauerstoff) zu Distickstoff.⁸⁷

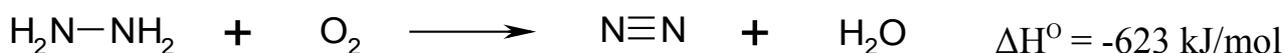


Abbildung 9: Verbrennung von Hydrazin.

Übergangsmetalle katalysieren die beim Erhitzen eintretende explosionsartige Disproportionierung von Hydrazin zu Distickstoff und Ammoniak.⁸⁷



Abbildung 10: Disproportionierung von Hydrazin.

Die reduktive Zersetzung von Hydrazin zu Distickstoff besitzt ein stark negatives Standardpotential.⁸⁸



Abbildung 11: Elektrochemische Oxidation von Hydrazin.

Da bei diesen Reaktionen ein N–N Grundgerüst erhalten bleibt, wird dieses ausgehend von einem Molekül Hydrazin unter Abgabe von vier Elektronen oxidiert. „Auf halbem Weg“, also nach

Abgabe von zwei Elektronen und zwei Protonen, erhält man Diazen HNNH, welches frei nicht stabil ist, jedoch in Übergangsmetallkomplexen stabilisiert werden kann.

So stellten Leigh *et al.* die Phenylhydrazidoverbindung $[\text{CpTi}(\text{NNPh})\text{Cl}_2]$ dar, indem das Titanhydrazid(1-) $[\text{CpTi}(\text{NHNHPh})\text{Cl}_2]$ mit Diethyl-azodicarbonsäureester EtOC(O)NNC(O)OEt oxidiert wurde.⁸⁹ Dies ist eine insofern interessante Reaktion, als dass hier die elektronenreichere (das Alkylhydrazid(1-)) die elektronenärmere Diazoverbindung (den Azodicarbonsäureester) reduziert, es sich also um eine Redoxreaktion unter Diazoverbindungen handelt. Bereits 1912 stellten Diels und Fritsche fest, dass sich der Azodicarbonsäureester mit molekularem Wasserstoff reduzieren lässt, und Hydrochinon durch ihn zu Chinon oxidiert wird.⁹⁰

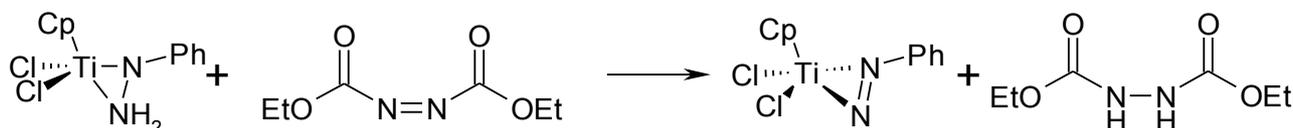


Abbildung 12: Leigh's Hydrazid(1-)-Oxidation mit Azodicarbonsäureester.

Ist das Metall elektronenreich genug, lassen sich ausgehend von Distickstoffkomplexen sogar Hydrazido(2-)-Verbindungen darstellen. Dies zeigten Richards *et al.*, indem sie Wolfram(0)-Komplexe mit Halogenwasserstoffsäuren umsetzten.⁹¹



Abbildung 13: Richards' Hydrazido(2-)-Synthese aus Distickstoffkomplexen.

Wie später gezeigt wurde, ist nicht unwahrscheinlich, dass Hydrido-Intermediate das eigentliche Reduktans darstellen.⁹²

Wilkinson, Danopoulos *et al.* setzten MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $[\text{WO}_2\text{Cl}_2\text{dme}]$ und $[\text{ReO}_3(\text{OSiMe}_3)]$ in Reaktionsmischungen aus Aminopiperidin, Trimethylchlorsilan und Triethylamin um und erhielten Bis(isodiazenido)-Verbindungen.⁹³

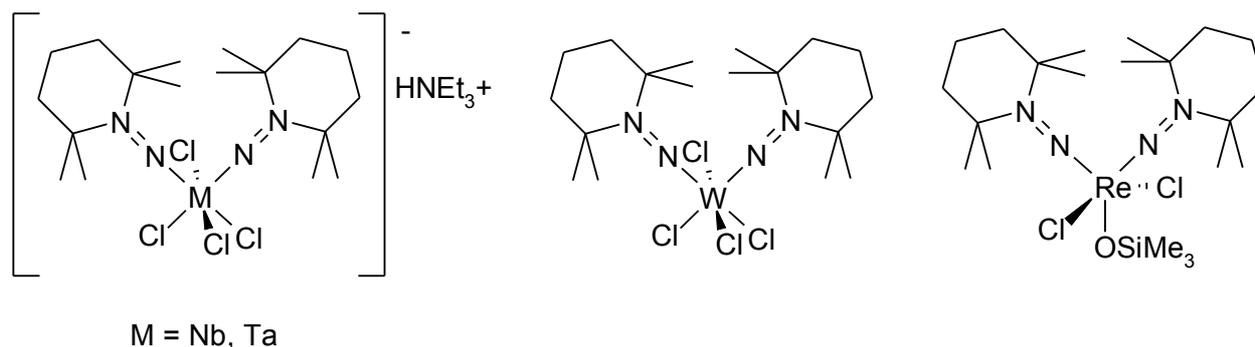


Abbildung 14: Bis(isodiazenido)-Verbindungen nach Danopoulos, Wilkinson et al.

Diese Reaktionen sind Analogien zur Disproportionierungsreaktion des Hydrazins (siehe Abbildung 10). Da allerdings durch die zweifache Alkylierung eines der beiden Stickstoffatome des Hydrazinedukts eine Oxidation zu Distickstoff unmöglich ist, bleibt der (übergangsmetallkatalysierte!) Redoxprozess auf der Stufe des Isodiazens stehen. Stellt man eine Elektronenbilanz dieser Reaktionen auf, so verwundert der Verbleib abgegebener Elektronen. Zwar wird im Fall des Tantal und Niobs das Metall reduziert, jedoch ist damit die Elektronenbilanz nicht ausgeglichen. Ein Nebenprodukt dieser Reaktionen muss das Reduktionsprodukt des Hydrazins, also ein Amin, sein.

Pètillon, Muir *et al.* fanden dieses „Nebenprodukt“ in einer isolierbaren Verbindung wieder, als sie Reaktionen von Hydrazinen an dinuklearen Molybdänverbindungen untersuchten und neben dem gewünschten Diazenaddukt ein Amid in der Reaktionslösung fanden.⁹⁴

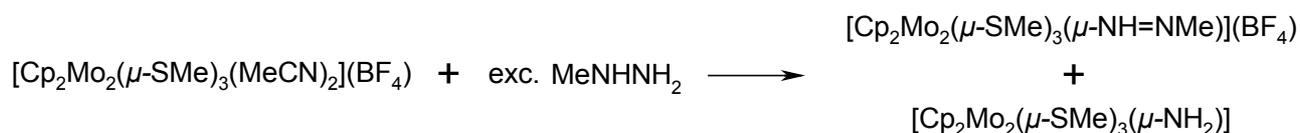


Abbildung 15: Disproportionierungsreaktion des Hydrazins mit abgefangenen Produkten (Pètillon, Muir et al.).

Wie gezeigt, sind Diazenido- und Hydrazido(2-)-Verbindungen auf vielfältigen Wegen darstellbar. Warum das so ist, erklärt die Redoxreihe des Stickstoffs. Diese begründet die Resonanzformen für Metall-Hydrazido(2-)-Fragmente (siehe Abbildung 16). Das HOMO ist im Wesentlichen am Hydrazidoliganden lokalisiert und bildet ein MO, welches zugleich $\pi_{\text{N-M}}$ - und $\pi^*_{\text{N-N}}$ -Charakter besitzt. Ein niedriger liegendes MO bildet die zweite $\pi_{\text{N-M}}$ -Wechselwirkung ohne

antibindende Anteile am Liganden. Dies zeigten DFT-Rechnungen, mittels derer Mountford *et al.* die Bindungssituation von Hydrazido(2-)-Titanfragmenten mit denen von Alkyl- und Arylimido-Titanfragmenten verglichen.⁷⁴ Ist ein unbesetztes Orbital energetisch erreichbar, kann Elektronendichte vom HOMO des Hydrazidoliganden in dieses abfließen. Die Verringerung der mit dem HOMO verbundenen $\pi^*_{\text{N-N}}$ -Wechselwirkung führt zu einer Erhöhung der N–N-Bindungsordnung im Hydrazidoliganden.

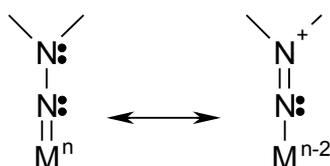


Abbildung 16: Resonanzformen für Hydrazido(2-)-Metallfragmente. Die rechte Resonanzform weist nur exemplarisch eine Elektronendichte am Metall auf.

Odom *et al.* untersuchten solche Übergänge an farbigen Hydrazido(2-)-Titanverbindungen (siehe Abbildung 17) und fanden LLCT-Übergänge vom Hydrazido- zum Bipyridinliganden.⁹⁵

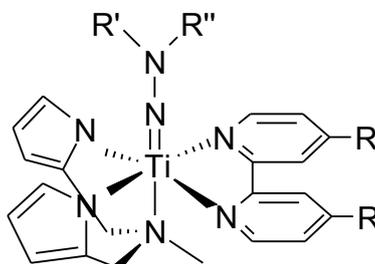


Abbildung 17: Hydrazido(2-)-Titanverbindungen nach Odom *et al.*, an denen optisch angeregte CT-Prozesse mittels DFT-Rechnungen untersucht wurden.

1.7 Aufgabenstellung

Das Ziel der im Folgenden vorgestellten Arbeit war es, neue Prekursoren für die CVD von TaN darzustellen und zu charakterisieren. In Zusammenarbeit mit der H.C. Starck GmbH und der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Stolz am WZMW der Philipps-Universität Marburg sollte eine Auswahl dieser auf ihre Eignung untersucht werden. Daher war es gewünscht, die Anzahl der

Syntheseschritte gering zu halten und dabei wenn möglich von im Handel günstig erhältlichen Edukten auszugehen.

Hierbei war die Idee maßgebend, durch Verwendung von Hydrazin-basierten Liganden das „Reduktionsproblem“ zu lösen. Zudem sollte die Anzahl an dicht am Metallzentrum befindlichen Kohlenstoffatomen verringert werden, da diese auf ihren Zerfallswegen bei der Pyrolyse eine Quelle für karbidischen Kohlenstoff in den abgeschiedenen Schichten darstellen können. Weiterhin sollte eine wesentliche Eigenschaft der hierbei dargestellten Verbindungen ein ausreichend hoher Dampfdruck sein, um sublimierbar und somit in kommerziellen CVD-Anlagen einsetzbar zu sein.

Diese Aufgabenstellung schließt somit an die Arbeit meines Vorgängers auf diesem Thema, Alexei Merkoulov, mit anderem Ligandenschwerpunkt an.⁹⁶

Wie in der Einleitung gezeigt, existieren viele Zugänge zu Hydrazidoverbindungen. Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen erwiesen sich als die Suche nach den passenden Zugangswegen zu gewünschten Verbindungsmotiven. Folglich ist die Arbeit nach den eingesetzten Reagenzien geordnet, die Wege zu neuen Verbindungsmotiven aufwiesen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits in der Einleitung aufgezeigt, gibt es mehrere Möglichkeiten, Hydrazidogruppen in Komplexe einzuführen. Zudem besteht die Möglichkeit, dass Redoxprozesse stattfinden, die in Diazenverbindungen des reduzierten Metalls oder des Metalls in der gleichen Oxidationsstufe unter Reduktion anderer Reaktionspartner resultieren. Die gängigsten Reaktionswege bedienen sich der Hydrazinolyse oder des Einsatzes lithiiertes Hydrazine.

Lithiumhydrazide sind in ihrer Reaktivität schlecht kontrollierbar, zumal sie zum Einen sterischen Zwängen je nach Aggregationsgrad in Lösung unterliegen, zum Anderen in noch stärkerem Maße als Lithiumamide ein Reduktionsmittel darstellen.

Hydrazinolysen sind in ihrem Verlauf stark abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen.

Diese Eigenschaften stellten die wesentlichen Schwierigkeiten in dieser Arbeit dar und wurden in Detaillösungen gemeistert.

2.1 Umsetzungen mit metallierten Hydrazinderivaten

Fischer *et al.* fanden, dass Lithiumhydrazide wie Li-TDMH keine selektiven Reaktionen mit d^0 -Tantalimidverbindungen in Salzmetathesereaktionen eingehen.⁸⁶ Eine mögliche Erklärung lieferte ein charakterisiertes Nebenprodukt aus der Umsetzung von $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ mit Li-TDMH, das dimere Pyridinaddukt eines Lithiumhydrazids $[\text{Li}(\text{TDMH})\text{Py}]_2$, welches keine Hydrazidogruppe auf das Tantalimid überträgt.⁸⁶

In der vorliegenden Arbeit wurde *in situ* lithiiertes H-TDMH mit TaCl_5 , $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ und $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{Py}_2]$ in verschiedenen Stöchiometrien zur Reaktion gebracht. Bei diesen Reaktionen ließ sich in keinem Fall ein einheitliches Produkt isolieren.

Es wurde versucht, $\text{Na}(\text{TDMH})$ darzustellen. Dazu wurde H-TDMH mit Natrium, NaH , $\text{Na}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ und NaNH_2 umgesetzt. In keiner dieser Umsetzungen ließ sich eine Reaktion beobachten.

2.1.1 Umsetzungen mit $[\text{Mg}(\text{TDMH})_2]_2$

Sachdev zeigte ein interessantes Koordinationsmotiv an der durch Hydrazinolyse von MgBu_2 zugänglichen Verbindung $[\text{Mg}(\text{TDMH})_2]_2$,⁹⁷ was als Inspiration dafür diente, Salzmetathesen mit Magnesiumhydraziden zu untersuchen.

Ein halbes Äquivalent $[\text{Mg}(\text{TDMH})_2]_2$ reagiert mit $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ in THF und man erhält $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$ **1** in quantitativer Ausbeute. **1** ist extrem löslich in Kohlenwasserstoffen und neigt zu unterkühlten Schmelzen. Das nur leicht verunreinigte Rohprodukt (NMR-sauber) fällt als leicht oranges Öl an und zeigt erst nach langem Trocknen im Vakuum und wiederholtem Einfrieren mit flüssigem Stickstoff und Auftauen eine Tendenz zum Erstarren. Die anschließende Sublimation gelingt nur, wenn keine Lösungsmittelreste mehr im Rohprodukt vorhanden sind. Andernfalls erstarrt **1** nicht am Sublimationsfinger oder -rohr zu einem leicht wachsartigen, farblosen Feststoff, sondern refluxiert in der Sublimationsapparatur.

Analog erfolgt die Reaktion mit $[\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ zu $[\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$ **2**, welches ein destillierbares Öl ist und die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie **1** zeigt.

$[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ lässt sich auf dem gleichen Weg umsetzen und ergibt in Reaktion mit $[\text{Mg}(\text{TDMH})_2]_2$ $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$ **3**, welches eine destillierbare, farblose Flüssigkeit ist, die die gleichen Löslichkeiten wie **1** und **2** zeigt.

$[\text{CpTaCl}_4]$ reagiert nicht selektiv mit dem Bishydrazid, $[\text{CpTa}(\text{TDMH})_n\text{Cl}_{4-n}]$ ist auf diesem Weg nicht zugänglich.

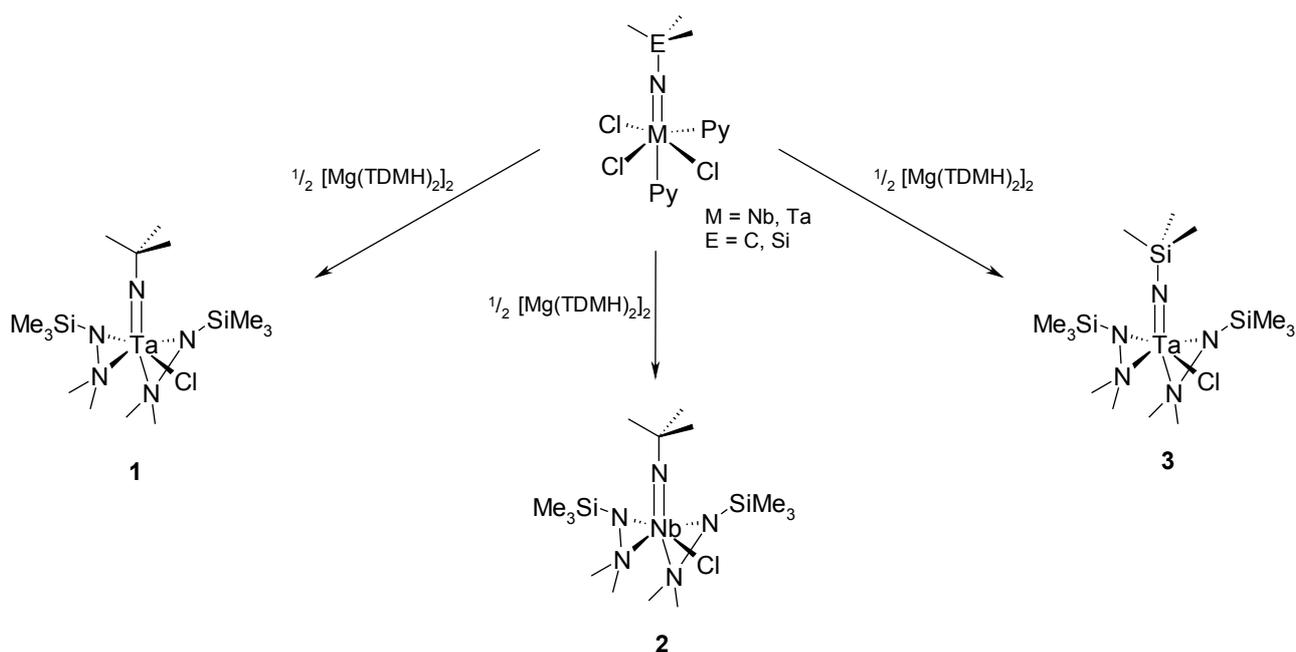


Abbildung 18: Darstellung von **1**, **2** und **3**: Reaktionen von Imido-trichloroverbindungen mit Sachdevs Magnesium-bis-hydrazid.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigt bei Raumtemperatur vier Signale. Das bedeutet, auf der NMR-Zeitskala sind je zwei der vier Methylgruppen magnetisch äquivalent, die beiden Silylgruppen sind identisch. Die später in der Strukturdiskussion ermittelte Struktur ist in den Valenzstrichformeln (siehe Abbildung 18) angedeutet und lässt erwarten, dass sämtliche Protonen-tragenden Gruppen NMR-spektroskopisch nicht äquivalent sind. Kühlt man eine d^8 -Toluol Lösung im NMR-Spektrometer auf nahe 200 K ab, so ergibt sich ein interessantes Bild (siehe Abbildung 19).

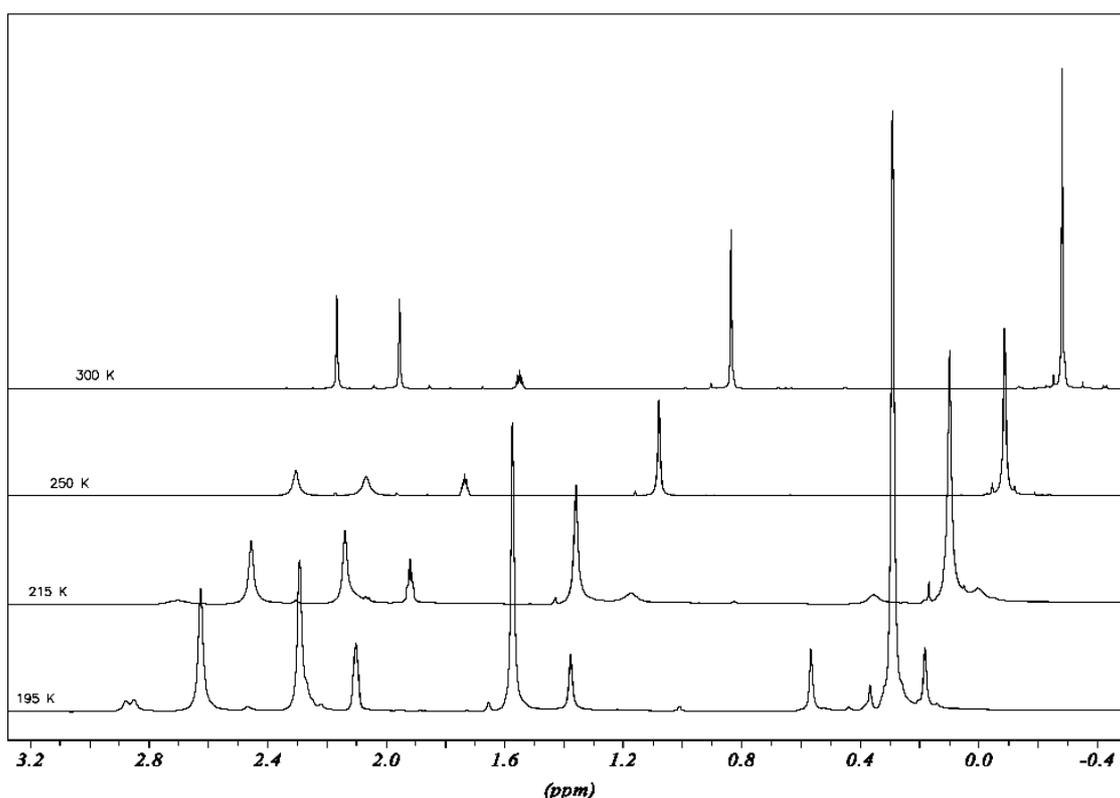


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektren von **1** in d^8 -Toluol bei verschiedenen Temperaturen; das Multiplett bei 2.1 ppm ist das Restprotonensignal des Toluols.

Bei 300 K ergibt sich das bereits beschriebene Spektrum. Kühlt man jedoch die Lösung ab, so zeigt sich ein Dekoaleszieren der Signale. Bei 195 K, der niedrigsten Temperatur, bei der man noch in Toluol messen kann, zeigen sich zwei Signalsätze, die zu zwei Diastereomeren gehören. Der größere Signalsatz mit einem Integralanteil von 80% zeigt die gleiche Symmetrie wie der des Raumtemperaturspektrums. Der zweite Signalsatz deutet auf die in der Valenzstrichformel (siehe Abbildung 18) angedeutete Symmetrie hin. Es sind vier Singulett für die NMe-Gruppen zu sehen: Zwei Signale sind tieffeldverschoben zum großen Singulett bei 2.6 ppm, zwei sind in einer Schulter des großen Singulett bei 2.3 ppm versteckt. Ein neues Signal für die *tert*-Butylimidogruppe erscheint bei 1.4 ppm, hochfeldverschoben zum großen Signal bei 1.6 ppm. Die beiden Silylgruppen ergeben je ein eigenes Signal, von denen eines hochfeld- und eines tieffeldverschoben zum großen Signal bei 0.3 ppm erscheint. Der kleinere Signalsatz besitzt einen Integralanteil von 20%.

Betrachtet man die ^1H -NMR Tieftemperaturspektren des Niobanalogons **2**, so ergibt sich interessanterweise das gleiche Bild, jedoch sind die Integralverhältnisse genau umgekehrt (siehe

Abbildung 20). So hat hier der Signalsatz, der nach der Valenzstrichformel zu erwarten wäre, einen Integralanteil von 80%, während der Anteil des Signalsatzes des zweiten Diastereomers einen Anteil von 20% besitzt.

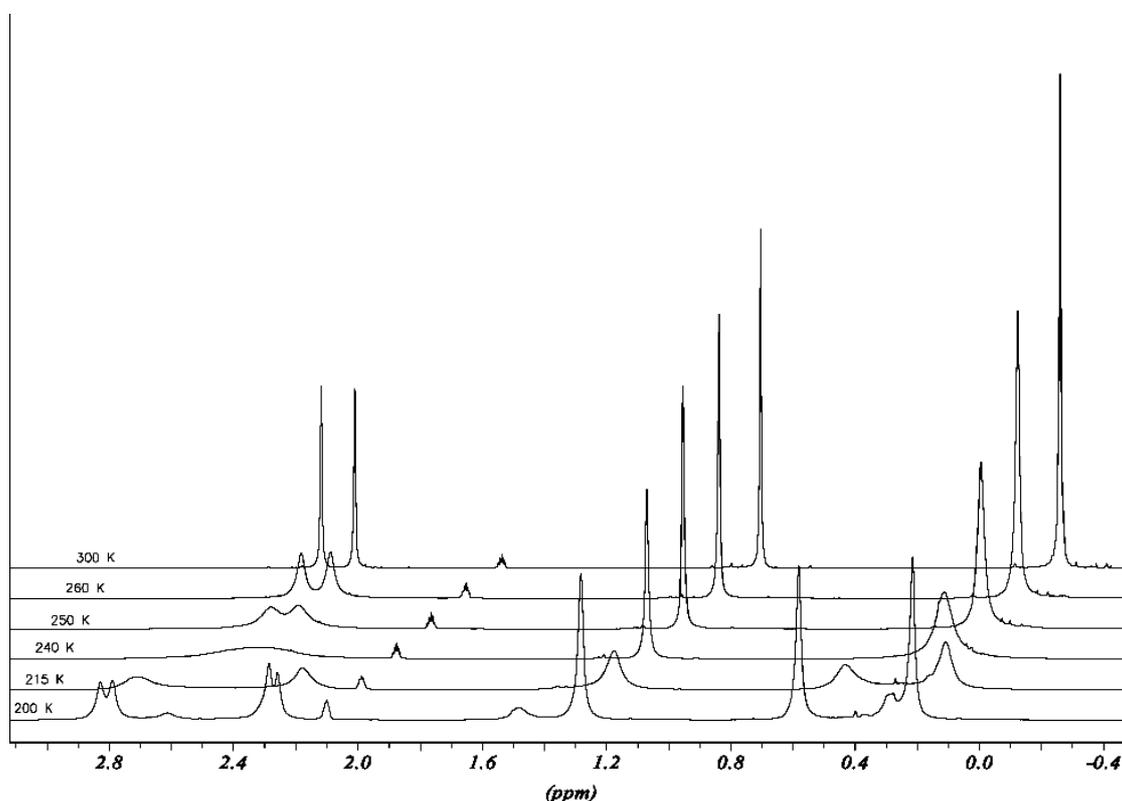


Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektren von 2 in d⁸-Toluol bei verschiedenen Temperaturen.

Die *pseudo*-tetraedrischen Verbindungen unterliegen einem dynamischen Gleichgewicht, an dem ein Enantiomerenpaar und ein weiteres Diastereomeres beteiligt ist. Das Enantiomerenpaar zeigt die erwartete *pseudo*-tetraedrische Koordination, während das ¹H-NMR-Spektrum des anderen Diastereomeren eine spiegelsymmetrische, oktaedrische Koordination suggeriert (siehe Abbildung 21).

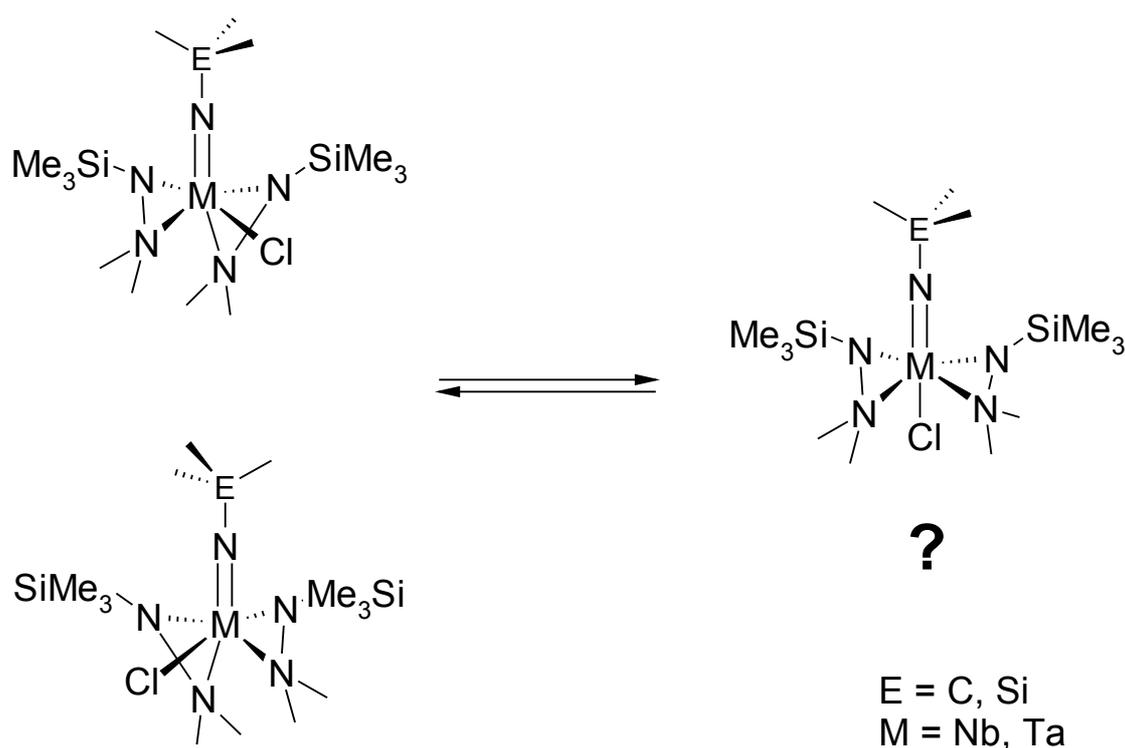


Abbildung 21: In Lösung im Gleichgewicht befindliche Spezies: links aus der Kristallstrukturanalyse bekanntes Enantiomerenpaar, rechts mögliches in Lösung existentes Diastereomer.

2.1.2 Umsetzungen mit $XMg(TDMH)$

Da das Magnesiumbishydrazid beide Hydrazidogruppen in einer Salzmetathese auf das Tantalimid überträgt, muss ein Intermediat existieren, welches nach der Übertragung der ersten Hydrazidogruppe sowohl den verbleibenden Hydrazido- als auch einen Chloroliganden trägt. Um diese These zu belegen und nicht zuletzt auch, um einen günstigeren Zugang zum erfolgreich eingesetzten Synthone zu erhalten, wurde H-TDMH mit etherischen Grignardlösungen aus Chlor- und Bromalkanen zur Reaktion gebracht. In einer stark exothermen Reaktion wird das Organyl vom Hydrazin protoniert und entweicht der Reaktionsmischung. Zeitgleich fällt quantitativ ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag aus, welcher sich leicht durch Filtration gewinnen lässt und ein Salz der Zusammensetzung $XMg(TDMH)$ ($X = Cl, Br$) darstellt. Das Salz löst sich weder in Kohlenwasserstoffen wie Hexan oder Toluol, noch in Diethylether, aus welchem es bei der Reaktion ausfällt. Leider liefert die Elementaranalyse keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

In d^8 -THF liefern die Salze zwei breite Singulets bei +2.25 und -0.04 ppm und zeigen keine Signale von Diethylether. Es wurde versucht, aus THF-Lösungen Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Es kristallisiert jedoch lediglich das schwerer lösliche, durch Dismutierung entstehende Magnesiumhalogenid aus, während sich in der Mutterlauge das bereits von Sachdev beschriebene Bishydrazid anreichert. Dieser Vorgang konnte bei einer fraktionierten Kristallisation in den ^1H -NMR-Spektren des Abdampfrückstandes der Mutterlauge verfolgt werden. Obwohl Mg^{2+} eine starke Lewisäure ist, zeigt sich in dieser Reaktion der eher ionische Charakter der gemischten Magnesiumsalze.

Die Reaktionen von $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$, $[\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ und $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ mit $\text{ClMg}(\text{TDMH})$ liefern ebenso wie mit $[\text{Mg}(\text{TDMH})_2]_2$ die Bishydrazido-Verbindungen $[\text{M}(\text{NEMe}_3)(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Ta}$, $\text{E} = \text{C}$, **1**; $\text{M} = \text{Nb}$, $\text{E} = \text{C}$, **2**; $\text{M} = \text{Ta}$, $\text{E} = \text{Si}$, **3**) in nahezu quantitativer Ausbeute. Interessanterweise wird bei den entsprechenden Umsetzungen mit $\text{BrMg}(\text{TDMH})$ nicht nur die Hydrazidogruppe übertragen, sondern nahezu quantitativ ebenfalls das Bromidion. So können die Bishydrazido-Verbindungen $[\text{M}(\text{NEMe}_3)(\text{TDMH})_2\text{Br}]$ ($\text{M} = \text{Ta}$, $\text{E} = \text{C}$, **4**; $\text{M} = \text{Nb}$, $\text{E} = \text{C}$, **5**; $\text{M} = \text{Ta}$, $\text{E} = \text{Si}$, **6**) erhalten werden. Die jeweiligen Halogenderivate lassen sich im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden. So findet sich in den NMR-Spektren der Bromoderivate immer eine kleine Verunreinigung durch das Chloroderivat. Versuche, eine Monosubstitution mit $\text{ClMg}(\text{TDMH})$ an $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ durchzuführen, gelangen nicht. Umsetzungen mit nur einem Äquivalent des Synthons ergaben Gemische aus dem eingesetzten Pyridinaddukt und den Bishydraziden **1** und **2**.

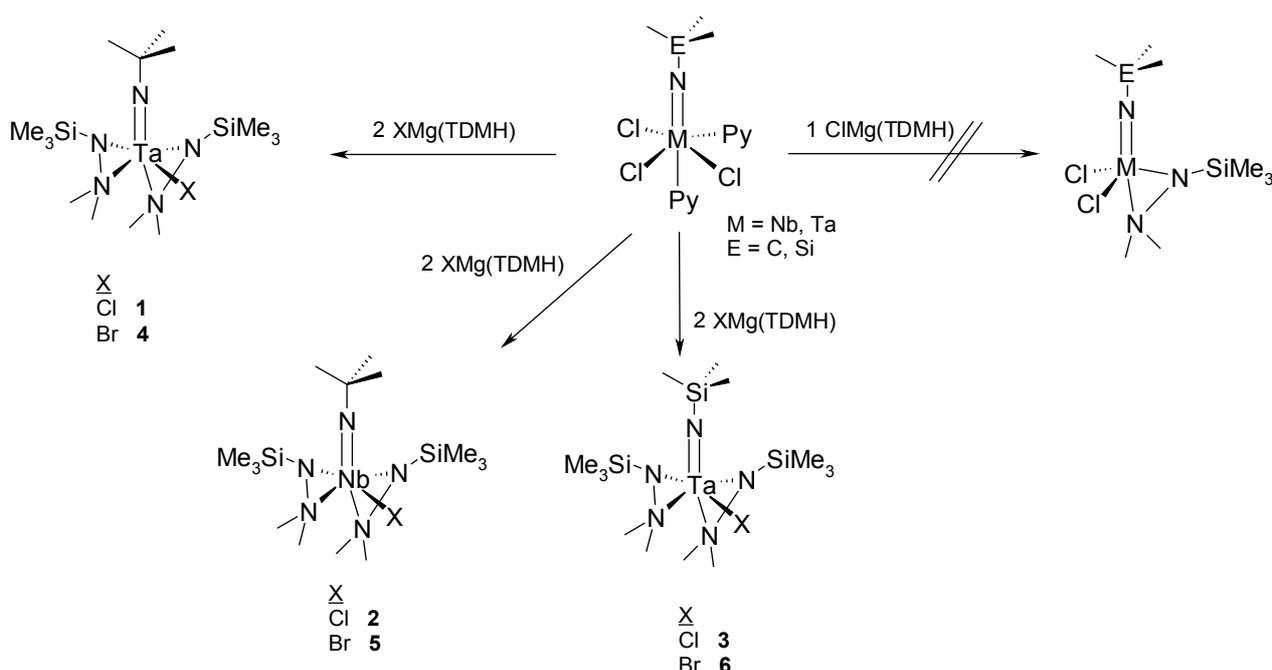


Abbildung 22: Umsetzungen mit gemischten Hydrazido-Magnesiumhalogeniden.

In der eigenen Arbeitsgruppe wurden bereits flüchtige Cyclopentadienyl-Tantalverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cp}_n\text{M}(\text{NEMe}_3)\text{Cl}_{3-n}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{E} = \text{C}, \text{Si}; n = 1 - 3$) dargestellt,⁹⁸ weshalb es interessant erschien, flüchtige Cyclopentadienyl-hydrazido-Tantalverbindungen darzustellen. Zu diesem Zweck wurde CpTaCl_4 mit verschiedenen Äquivalenten $\text{BrMg}(\text{TDMH})$ umgesetzt, es konnte jedoch kein einheitliches, lösliches Produkt erhalten werden. Dies mag darauf zurückzuführen sein, dass die starke Lewisäure Mg^{2+} im Produkt verbleibt und über Donorfunktionen der Liganden koordiniert wird.

Silylimidogruppen sind weniger basisch als *tert*-Butylimidogruppen. Zudem sind Trimethylsilylgruppen gute Abgangsgruppen, wenn sie nukleophil angegriffen werden. Somit sind auch trimethylsilylgruppenreiche Verbindungen trotz des zusätzlichen Elements Silizium und der erhöhten Masse interessante Kandidaten für CVD-Prozesse. Zusätzlich dazu bieten die Trimethylsilylgruppen einen geringeren sterischen Anspruch.

Bradley und Hursthouse stellten $[\text{Ta}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_3]$ dar⁹⁹ und zeigten eine Reihe von Transformationen sowohl unter Erhalt beider Silazid-Gruppen wie Einführung von Alkylimido- und -amidgruppen,¹⁰⁰ Alkyl- und Alkylidengruppen,¹⁰¹ als auch unter Eliminierung von Trimethylsilylgruppen bei Reaktionen in THF oder heißem Toluol. Somit stellt diese Verbindung einen interessanten Ausgangspunkt für Umsetzungen auch mit sterisch anspruchsvollen Ligandsynthonen dar.

Daher wurden Umsetzungen der gemischten Magnesiumhydrazide mit $[\text{Ta}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_3]$ gemacht, wobei in THF unter Eliminierung von einem Äquivalent Trimethylsilylchlorid eine Hydrazidogruppe in das durch die Eliminierung entstandene Silylimid eingeführt werden konnte. Auf diesem Weg ist $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{TDMH})\text{Cl}]$ **7** zugänglich. Abermals wird auch hier beim Einsatz des gemischten Magnesiumbromids $\text{BrMg}(\text{TDMH})$ das Bromid gegen ein ursprünglich an Tantal koordiniertes Chlorid ausgetauscht, und man erhält $[\text{Ta}(\text{NSiMe}_3)(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{TDMH})\text{Br}]$ **8**. In Toluol hingegen findet keine Reaktion zwischen dem Bisamid und dem gemischten Magnesiumhydrazid statt.

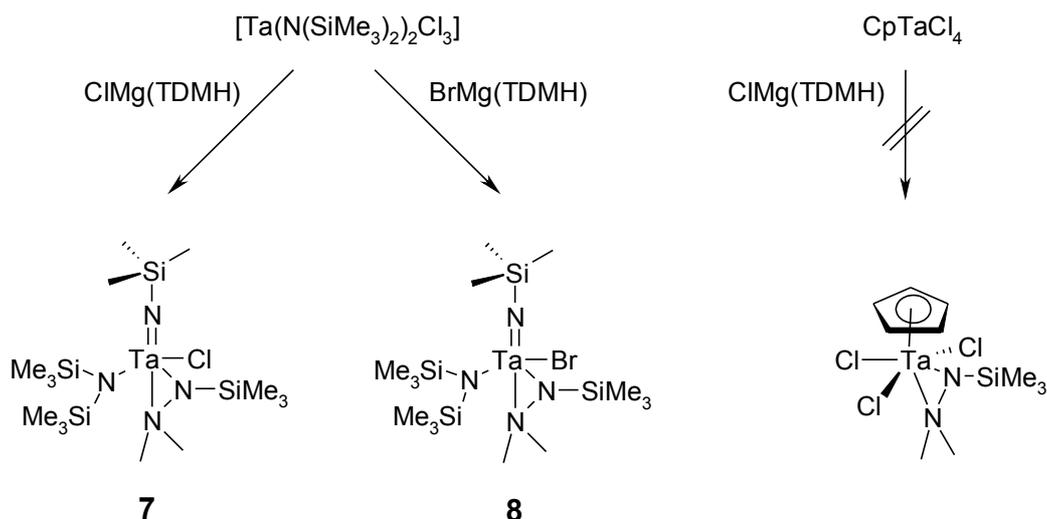


Abbildung 23: Reaktionen von Verbindungen ohne Imidogruppen mit $\text{XMg}(\text{TDMH})$.

Auch an sterisch anspruchsvollen Tantalimidamid-Fragmenten lassen sich Substitutionsreaktionen mit $\text{XMg}(\text{TDMH})$ erfolgreich durchführen. So lässt sich die einzige Chlorfunktion in $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(t\text{BuDAD}^2)\text{Cl}]_2$ durch eine TDMH-Gruppe ersetzen, und man erhält $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(t\text{BuDAD}^2)(\text{TDMH})]$ **9** als hexanlöslichen, leicht gelben, sublimierbaren Feststoff, der die synthetische Brücke zwischen den von Alexei Merkoulov⁹⁶ dargestellten und den in dieser Arbeit präsentierten CVD-Prekursoren schlägt.

Für Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Kristalle von **9** konnten aus Hexan gewonnen werden. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit einem unabhängigen Molekül und $Z = 4$ ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 24 wiedergegeben, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

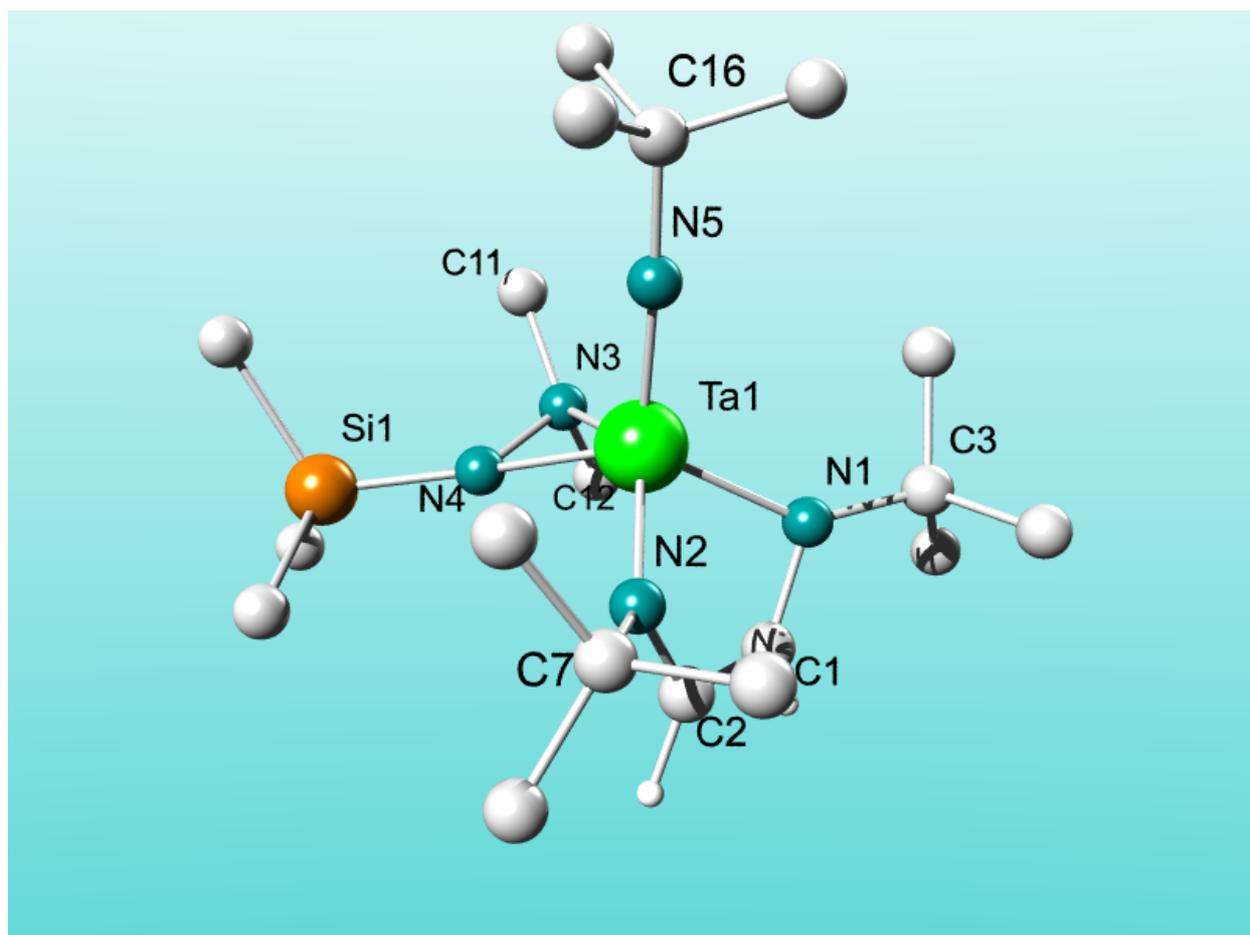


Abbildung 24: Molekülstruktur von $[Ta(NtBu)(tBuDAD^2)(TDMH)]$ **9** im Kristall; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ta1-N1	2.028(3)	N3-N4	1.449(4)	N1-Ta1-N3	97.22(12)
Ta1-N2	2.013(3)	Ta1-N5-C16	176.9(3)	N2-Ta1-N4	103.25(11)
Ta1-N3	2.231(3)	N1-Ta1-N2	85.81(11)	N1-Ta1-N2	85.81(11)
Ta1-N4	2.045(3)	N5-Ta1-N1	115.66(12)	N1-Ta1-N4	120.39(11)
Ta1-N5	1.796(2)	N5-Ta1-N2	113.16(10)	N2-Ta1-N3	136.96(12)
C1-C2	1.358(5)	N5-Ta1-N3	104.07(10)	Si1-N4-Ta1	151.67(16)
C1-N1	1.394(4)	N5-Ta1-N4	113.89(12)	N5-Ta1-N4-N3	83.05(17)
C2-N2	1.392(4)	N3-Ta1-N4	39.32(12)		

Tabelle 2: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **9** im Festkörper.

Das Atom Ta1 ist verzerrt quadratisch pyramidal von drei Liganden umgeben. Dabei ist das Stickstoffatom der Imidogruppe in der apikalen Position lokalisiert, die vier Ecken der Grundfläche werden von den jeweils zwei Stickstoffatomen des Endiamido- und des Hydrazidoliganden besetzt. Die Beschreibung des DAD-Liganden als Endiamid lässt sich mit den C–C und C–N Abständen begründen. Der Abstand C1–N2 beträgt 1.39 Å, der Abstand C1–C2 1.36 Å, was weitgehend den korrespondierenden Abständen in der homoleptischen Endiamidoverbindung [Ta(*i*PrDAD²⁻)₃] von 1.36-1.39 Å (C–N) und 1.35-1.37 Å (C–C) entspricht.¹⁰² Die Abstände zwischen Ta1 und den drei einfach geladenen Stickstoffatomen N1, N2 und N4 betragen 2.03, 2.01 und 2.04 Å und befinden sich damit im Bereich von Abständen in Amido-Tantalverbindungen. Diese liegen bei dem homoleptischen [Ta(NEt₂)₅] (PDEAT) zwischen 1.9 und 2.2 Å.³⁷ Dass die Abstände der beiden Endiamid-Stickstoffatomen N1 und N2 um 2 pm variieren lässt sich mit den *trans*-Effekten der Liganden in einer annähernd quadratischen Koordination erklären. Der π -Bindungsanteil zwischen N4 und Ta1 sorgt gleichzeitig für eine Schwächung der Wechselwirkung zwischen dem gegenüberliegenden Atom N1 und Ta1. Die Wechselwirkung zwischen N2 und Ta1 wird durch den nicht vorhandenen π -Bindungsanteil der Donorbindung zwischen N3 und Ta1 weniger geschwächt, weshalb ersterer Abstand kürzer ist. Die Winkel, die zwischen Ta1 und den sich in der rechteckigen Grundfläche gegenüberliegenden Stickstoffatomen aufgespannt werden, sind mit 120° und 137° deutlich kleiner als die idealisierten 180°, jedoch auch deutlich größer als als 109°, was bei einer tetraedrischen Beschreibung zu erwarten wäre. Die Abweichung von 180° lässt sich vor allem durch die Tatsache erklären, dass sich das Zentralatom nicht in der Rechteckebene befindet, sondern 0.8 Å in Richtung des Imidostickstoffatoms N5 versetzt ist. Die Ebene selbst lässt sich durch die drei Atome N1, N2 und N4 aufspannen, wobei der Vektor N3–N4 um 14° vom Vektor N1–N2 abweicht. Die Winkel, die sich zwischen Ta1 und jeweils benachbarten Ecken der Grundfläche befinden, streuen stark. So beträgt der Bisswinkel des Hydrazidoliganden N3–Ta1–N4 39°, der des Endiamidoliganden 86°. Die beiden Winkel, die zwischen den beiden Liganden gebildet werden sind sich ähnlicher und betragen 97° (N1–Ta1–N3) und 103° (N2–Ta1–N4). Diese Winkel liegen deutlich nahe an 90° (im Durchschnitt 95°) und bekräftigen damit die Beschreibung als verzerrt quadratisch planares Koordinationspolyeder. Der Winkel Ta1–N4–Si1 ist mit 151° recht groß und gibt zusammen mit einer Winkelsumme um N4 von 355° einen Hinweis auf eine sp²-Hybridisierung, welche einen π -Bindungsanteil zwischen Ta1 und N4 vermuten lässt. Dieses gilt ebenso für die Stickstoffatome des Endiamidoliganden. Die Winkel C1–N1–Ta1 und C2–N2–Ta1 betragen jeweils 144°, die Winkelsummen belaufen sich auf 360°. Das Rückgrat des DAD-

Liganden ist leicht zur verlängerten Achse N5–Ta1 geneigt, der Mittelpunkt zwischen C1 und C2 ist 2.47 Å von Ta1 entfernt, womit eine Wechselwirkung zwischen dem π_{C-C} -Orbital und leeren Metall- d -Orbitalen nicht auszuschließen ist. Jedoch beträgt die Valenzelektronenzahl dieser Verbindung bereits ohne diese Wechselwirkung 20 VE, womit der zuvor genannten keine große Bedeutung zuzuschreiben sein dürfte.

Die Umsetzung von $ZrCl_4$ mit $ClMg(TDMH)$ ergab $[Zr(TDMH)_3Cl]$. Diese Verbindung wurde bereits von Fischer *et al.* beschrieben,⁸⁶ jedoch aus der Reaktion von $ZrCl_4$ mit $Li(TDMH)$ erhalten.

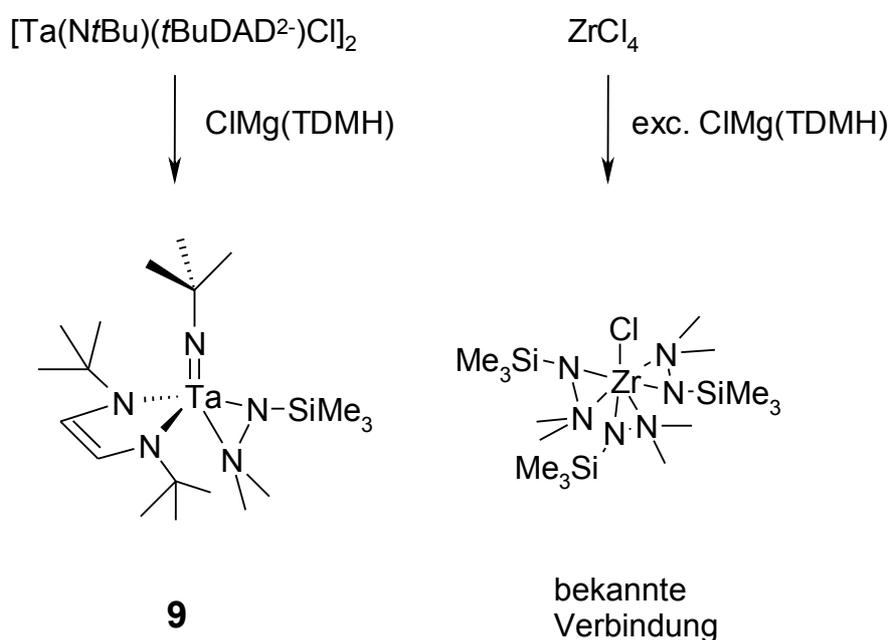


Abbildung 25: Reaktionen von $ClMg(TDMH)$ mit $ZrCl_4$ und $[Ta(NtBu)(tBuDAD^{2-})Cl]_2$.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind auch Wolframnitride, Wolframcarbo- und Wolframsilikonitride interessante Barrierematerialien. Als Prekursoren für CVD und ALD dieser Materialien haben sich insbesondere Wolframbisimidoverbindungen bewährt.¹⁰³ Intensive Untersuchungen zu Zerfallswegen und Abscheidemechanismen sind gemacht worden,¹⁰⁴ so dass Wolframbisimidoverbindungen eine der am besten verstandenen Prekursorenklassen in der CVD darstellen.

Ausgehend von den Bisimido-Vorläufern $[W(NtBu)_2Cl_2Py_2]$ und $Mo(NtBu)_2Cl_2$ gelangt man unter Verwendung von $ClMg(TDMH)$ unter Substitution eines Chlorliganden zu

$[M(NtBu)_2(TDMH)Cl]$ ($M = Mo$ **10**; $M = W$ **11**). Die Molybdänverbindung ist ein oranges destillierbares Öl, während die sublimierbare Wolframverbindung nur im reinsten Zustand für wenige Stunden oder Tage ein farbloser Feststoff ist. Über längere Zeit in der Glovebox gelagert verändert sich die Wolframverbindung und der Feststoff scheidet ein dunkelrotes Öl ab, welches im 1H -NMR-Spektrum jedoch identisch mit dem farblosen Feststoff ist.

Auch hier lassen sich durch Verwendung des gemischten Magnesiumbromids $BrMg(TDMH)$ die Bromoderivate darstellen. So lassen sich die Verbindungen $[M(NtBu)_2(TDMH)Br]$ ($M = Mo$ **12**; $M = W$ **13**) synthetisieren. Alle vier Bisimido-hydrazidoverbindungen sind sehr gut in Kohlenwasserstoffen löslich.

Es gelang, einen im beschriebenen roten Öl gewachsenen Einkristall von **13** röntgendiffraktometrisch zu charakterisieren. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 26 dargestellt, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

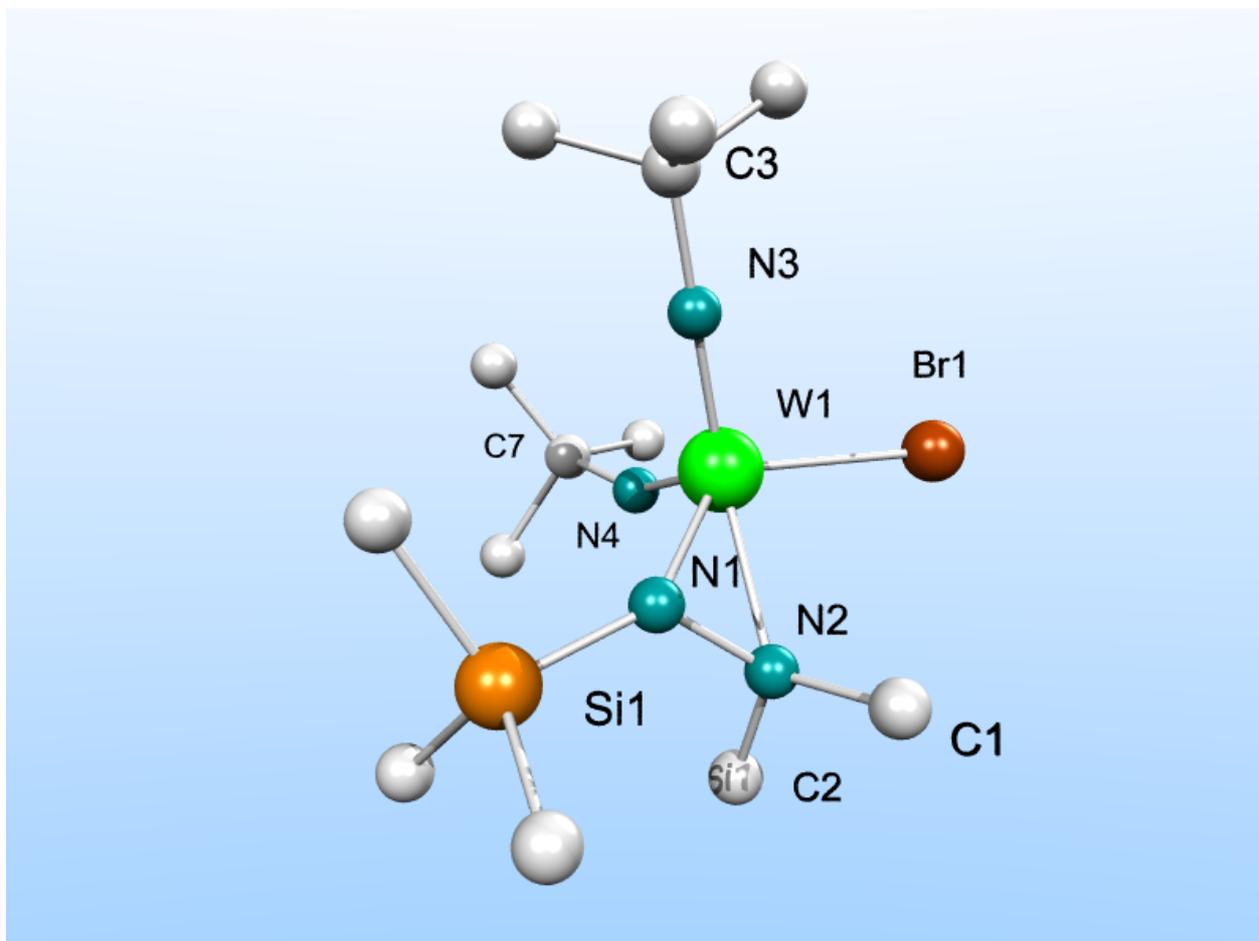


Abbildung 26: Molekülstruktur von $[W(NtBu)_2(TDMH)Br]$ **13** im Kristall; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

W1-N1	1.986(3)	W1-N3-C3	178.0(3)	C1-N2-N1	113.9(3)
W1-N2	2.215(3)	W1-N4-C7	155.2(3)	W1-N1-N2	61.61(15)
W1-N3	1.737(3)	N3-W1-N4	111.11(15)	Si1-N1-N2	128.2(2)
W1-N4	1.749(3)	N3-W1-Br1	101.72(10)	Si1-N1-W1	145.66(17)
W1-Br1	2.5062(4)	N4-W1-Br1	104.03(10)	N3-W1-N1-N2	-145.19(18)
N1-N2	1.4362(41)	N1-W1-N2	39.52(11)	N1-N2-W1-Br1	157.91(16)
		W1-N1-Si1	145.66(17)	Si1-N1-W1-N3	68.8(3)

Tabelle 3: Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **13** im Festkörper.

Das Atom W1 ist *pseudo*-tetraedrisch von den vier Liganden umgeben, wenn man annimmt, dass der Hydrazidoligand eine einzelne Koordinationsstelle einnimmt. Diese Vorstellung wird von den Winkeln um W1 getragen, die von 101.7° (N3-W1-Br1) bis 122.2° (N3-W1-N1/N2) reichen und damit um den idealisierten Wert von 109.5° liegen. Die Abstände zwischen W1 und den Stickstoffatomen der Imidofunktionalitäten N3 und N4 betragen etwa 1.74 und 1.75 Å und liegen damit im üblichen Bereich dieser Fragmente. Br1 ist 2.50 Å vom Wolframzentrum entfernt. Das ist etwas kürzer als die Abstände zwischen Wolfram- und Bromatomen in $[W(NtBu)Br_2(P_2(NtBu)_3)]$ (siehe Abbildung 27), die 2.56 und 2.58 Å betragen.¹⁰⁵ Allerdings ist das Metallzentrum in dieser Verbindung verzerrt oktaedrisch koordiniert, was generell zu etwas längeren Abständen führt. Die Abstände der Stickstoffatome des Hydrazidoligandens N1 und N2 zu W1 betragen 1.98 und 2.15 Å und liegen damit im Bereich von Amidbindungen (W1–N1) und kürzeren Donorbindungen (W1–N2), wie ein Vergleich mit $[W(NPh)(N_2N_{Py})Me_2]$ ¹⁰⁶ (siehe Abbildung 27) bestätigt. Der für Donorbindungen relativ kurze Abstand W1–N2 ist nicht unbedingt ein Hinweis auf eine besonders starke Wechselwirkung, sondern resultiert vielmehr aus der auf der Verknüpfung mit N1 beruhenden räumlichen Nähe. Der N–N-Abstand im Hydrazidoliganden beträgt 1.43 Å und liegt im Bereich einer N–N-Einfachbindung, wie sie in Hydrazidoliganden üblich ist.

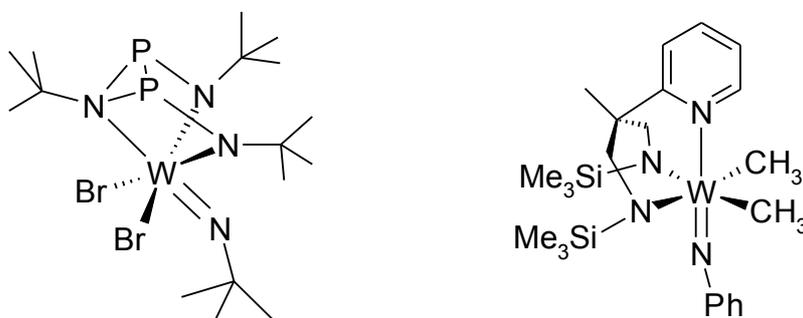


Abbildung 27: $[W(NtBu)Br_2(P_2(NtBu)_3)]$ nach Wilkinson und Hursthouse und $[W(NPh)(N_2N_{Py})Me_2]$ nach Gade und Mountford.

Eine *tert*-Butylimidogruppe weicht stark von dem Imidogruppen sonst eigenen linearen Charakter ab. Während der Winkel W1–N3–C3 mit 178° nahezu linear ist, beträgt der Winkel W1–N4–C7 lediglich 155° . Dies ist jedoch ein typisches Merkmal π -bindungsreicher Bis(imido)-Verbindungen.¹⁰⁷ Die Winkelsummen um N1 und N2 betragen 352° und 342° . Das spricht für einen stärkeren sp^2 -Charakter für N1 und eher einen sp^3 -Charakter für N2. Dies ist als Hinweis auf einen π -Bindungsanteil der Bindung W1–N1 zu werten, wenn auch der π -Akzeptorcharakter der am gleichen Stickstoffatom sitzenden Trimethylsilylgruppe einen Teil der Erklärung für die

Hybridisierung liefert. Ein interessanter Aspekt ist, dass die Winkel, die die Achse N1–Si1 einschließen, mit 145° und 128° ungewöhnlich groß sind. Insbesondere der Winkel Si1–N1–W1 mit 145° scheint ein Merkmal dieses Liganden zu sein. So findet sich ein nahezu identischer Winkel in [Zr(TDMH)₃Cl] und [Ta(N*t*Bu)(TDMH)(NMe₂)₂] wieder.⁸⁶ N1 besetzt eine Koordinationsstelle eines nahezu idealen Tetraeders. Diese Aussage wird unterstützt durch den Winkel von nahezu 90°, den die beiden Ebenen Br1–W1–N1 und N3–W1–N4 miteinander bilden. N2 zeigt in Richtung der Koordinationsstelle, die Br1 besetzt und befindet sich lediglich 0.65 Å unterhalb der gedachten Ebene, die durch den Winkel Br1–W1–N1 aufgespannt wird. Dieser Umstand zeigt sich deutlich im Diederwinkel Si1–N1–W1–N3, der knapp 69° beträgt. Noch genauer zeichnet der Torsionswinkel N3–W1–N1–N2 von -145° das Bild. Würde N2 die Überdachung einer Tetraederfläche, gebildet von N1, N4 und Br1, bilden, läge der Winkel bei -180°.

Bis(imido)-hydrazido-wolframverbindungen sind selten. Als Vergleich soll hier deshalb ein etwas ungewöhnliches Kation herangezogen werden, dessen Synthese Sutton *et al.* 1979 gelang. In Bis(cyclopentadienyl)-phenylhydrazido(1-)-wolfram-tetrafluoroborat [Cp₂W(H₂NNPh)][BF₄] ist das Wolframatom *quasi*-tetraedrisch umgeben, indem drei der vier möglichen Ecken von den zwei Cyclopentadienylanionen und dem geladenen, arylierten Stickstoffatom des Hydrazids besetzt sind.¹⁰⁸

Obwohl die beiden Methylgruppen des Hydrazidoligandens in der Molekülstruktur nicht äquivalent sind, ergibt sich im ¹H-NMR-Spektrum auch bei Abkühlung auf 170 K (*d*⁸-Toluol, 500 MHz) keine Aufspaltung wie bei den Bis(hydrazido)-tantal- und -niobverbindungen.

2.1.2.1 Reaktivität der Bishydrazidokomplexe [M(N*t*Bu)(TDMH)₂Cl] (M = Nb, Ta)

Die Bishydrazidoverbindungen [M(N*t*Bu)(TDMH)₂Cl] (M = Ta **1**, Nb **2**) sind wie gezeigt durch das sehr einfach und günstig darzustellende Synthon ClMg(TDMH) aus den Imidovorläufern [M(N*t*Bu)Cl₃Py₂] (M = Nb, Ta) zugänglich und weisen eine interessante, per NMR-Spektroskopie beobachtbare Ligandndynamik auf. Um diesen Verbindungstyp näher zu charakterisieren, wurden die Chloro- und Imidofunktion auf ihre durch Elektronenreichtum und Sterik des Metallzentrums bestimmte Reaktivität getestet. Die Chloroliganden lassen sich mit LiNMe₂, ClMgNMe₂, LiN(H)*t*Bu und KBN durch Amid- und Alkylgruppen substituieren und ergeben [M(N*t*Bu)

(TDMH)₂(NRR')] (R = R' = Me: M = Ta **14**, M = Nb **15**; R = H, R' = *t*Bu: M = Ta **16**, M = Nb **17**) und [M(N*t*Bu)(TDMH)₂(CH₂Ph)] (M = Ta **18**, Nb **19**).

Magnesiumdiamide und sogenannte Hauser-Basen BrMg(NR₂) wurden als Reagenzien zur Metallierung und anschließender Funktionalisierung aromatischer Systeme untersucht.¹⁰⁹ Knochel *et al.* zeigten, dass sich die Reaktivität und Regioselektivität dieser Reagenzien steigern lässt, indem gemischte Basen des Typs R₂NMgCl*LiCl verwendet werden.¹¹⁰ Somit sind Magnesiumamide als Amidsynthone mit im Vergleich zu Lithiumamiden geringerer Nukleophilie auch in der anorganischen Synthese als interessante Reagenzien zu betrachten. Die Reaktion von **1** mit dem gemischten Magnesiumamid ClMgNMe₂ vollzieht sich folglich bedeutend langsamer als mit LiNMe₂. So ließ sich anhand des ¹H-NMR-Spektrums der Reaktionsmischung nach fünf Tagen bei 70°C ein Umsatz von 63% feststellen. Offenbar ist das elektronenreiche und sterisch anspruchsvolle Substrat zu wenig reaktiv, um mit dem im Vergleich zum Lithiumamid reaktionsträgeren Magnesiumamid in befriedigender Geschwindigkeit zu reagieren. Dieser Umstand lässt jedoch erwarten, dass reaktivere Verbindungen als **1** mit Magnesiumamiden möglicherweise einfacher und unter besser handhabbaren Bedingungen zu Amiden umzusetzen sind als mit Lithiumamiden.

Mit LiBH₄ und NaBH₄ tauschen die Chloroliganden von **1** nur im Gleichgewicht aus, es war nicht möglich das Tetrahydroborat zu isolieren. Es entstanden lediglich Gemische von Edukt und Produkt, die zusammen kristallisieren. Ein solcher Mischkristall wurde röntgendiffraktometrisch untersucht. Die Lösung der Struktur ergab eine Mischbesetzung von 70% BH₄⁻ und 30% Cl⁻, in der die Wasserstoffatome des Borats jedoch gefunden wurden. Die Strukturlösung ergab eine η²-Koordination des Tetrahydroborations.

Mit Li(N(SiMe₃)₂) erfolgt keine Reaktion.

Die Imidofunktionalität untergeht mit Pentafluoranilin eine Metathese und ergibt die Pentafluorphenylimidoverbindungen [M(NC₆F₅)(TDMH)₂Cl] (M = Ta **20**, Nb **21**).

Umsetzungen mit den Cp-Reagentien NaCp und LiCp ergaben auch im Überschuss keine Reaktion oder uneinheitliche Produktgemische. Lediglich die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten Cp₂Mg ergab eine Substitution der Chlorofunktion durch ein Cyclopentadienid zu [CpTa(N*t*Bu)(TDMH)₂] **22**. Allerdings ist diese Verbindung nicht über längere Zeit stabil und kristallisiert aus Hexan mit so großer Fehlordnung, dass eine Lösung der Struktur nicht möglich war.

Reduktionen mit Natrium, Lithium und C₈K ergaben Reaktionsgemische, deren ¹H-NMR-Spektren auf die Bildung von dinuklearen, diamagnetischen Verbindungen schließen ließen. Jedoch war eine Isolierung der Reduktionsprodukte nicht möglich.

Eine Übersicht über die erfolgreichen Substitutionsreaktionen ist in Abbildung 28 wiedergegeben. Alle präsentierten Derivate sind sublimierbare, farblose, extrem hexanlösliche Feststoffe. Lediglich die Pentafluorphenylimidoverbindungen [M(NC₆F₅)(TDMH)₂Cl] (M = Ta **20**, Nb **21**) sind nicht flüchtig und lassen sich nur durch Umkristallisieren reinigen. Von **14**, **17**, **18** und **20** ließen sich aus Hexan Einkristalle gewinnen, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

Alle genannten Derivate von **1** und **2** zeigen in ihren Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektren kein Einfrieren der Liganddynamik oberhalb von 200 K wie für **1** und **2** gezeigt. Unterhalb 200 K wurden keine Messungen vorgenommen, da die Verbindungen in den in Frage kommenden Lösungsmitteln entweder nicht für längere Zeit stabil sind (CD₂Cl₂, CDCl₃) oder aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eine Erhöhung der Dynamik zu erwarten gewesen wäre (*d*⁸-THF).

Für das sterisch sehr anspruchsvolle Imid-amid-bis(hydrazid) [Ta(N*t*Bu)(NH*t*Bu)(TDMH)₂] **16** ließ sich die Anzahl der Syntheseschritte um einen Schritt reduzieren, indem das Produkt der erschöpfenden Aminolyse¹¹¹ von TaCl₅ mit *tert*-Butylamin und anschließender Zugabe von Pyridin, [Ta(N*t*Bu)(NH*t*Bu)Cl₂Py₂], mit zwei Äquivalenten XMg(TDMH) umgesetzt wird.

Mit den Imid-amid-bis(hydrazido)-Verbindungen **14**, **15**, **16** und **17** steht eine Auswahl von potentiellen Prekursoren für die Abscheidung von TaN und NbN zur Verfügung, von denen zwei der jeweils vier nur über Stickstoffatome koordinierten Liganden Hydrazidogruppen darstellen, die zusätzlich zum ohnehin elektronenreichen Charakter dieser Verbindungen reduktive Eigenschaften haben.

[Ta(N*t*Bu)(TDMH)₂NMe₂] **14** ergänzt eine analytisch interessanten Reihe von potentiellen Prekursoren, deren letztes Glied [Ta(N*t*Bu)(TDMH)₃] vermutlich nicht darstellbar ist: [Ta(N*t*Bu)(NMe₂)₃] (TBTDMT) ist ein interessanter Prekursor, welcher allerdings einen geringeren Dampfdruck als [Ta(N*t*Bu)(NEt₂)₃] (TBTDET) besitzt; Fischer *et al.* stellten durch Hydrazinolyse von TBTDMT und TBTDEMT mit H-TDMH die Bis(dialkylamide) [Ta(N*t*Bu)(TDMH)(NRR')₂] (R = Me, R' = Et; R = R' = Me) dar und setzten sie erfolgreich in der CVD von TaN bei 600°C ein.⁸⁶ Mit dieser Reihe an Verbindungen, die eine steigende Anzahl des gleichen Hydrazidoliganden tragen und damit von 18 VE (TBTDMT) über 20 VE ([Ta(N*t*Bu)(TDMH)(NRR')₂]) zu 22 VE

([Ta(NtBu)(TDMH)₂NMe₂] **14**) eine steigende Zahl an Valenzelektronen aufweisen, lassen sich möglicherweise Informationen über die Wirkungsweise von Hydrazidogruppen bei Pyrolysen in der CVD gewinnen. [Ta(NtBu)(TDMH)₂NMe₂] **14** wurde in der Arbeitsgruppe von Dr. Stolz durch Herrn Pokoj in Abscheidungsexperimenten auf seine Eignung als Prekursor hin untersucht. Ein Teil dieser Ergebnisse wird in Kapitel 2.3 präsentiert.

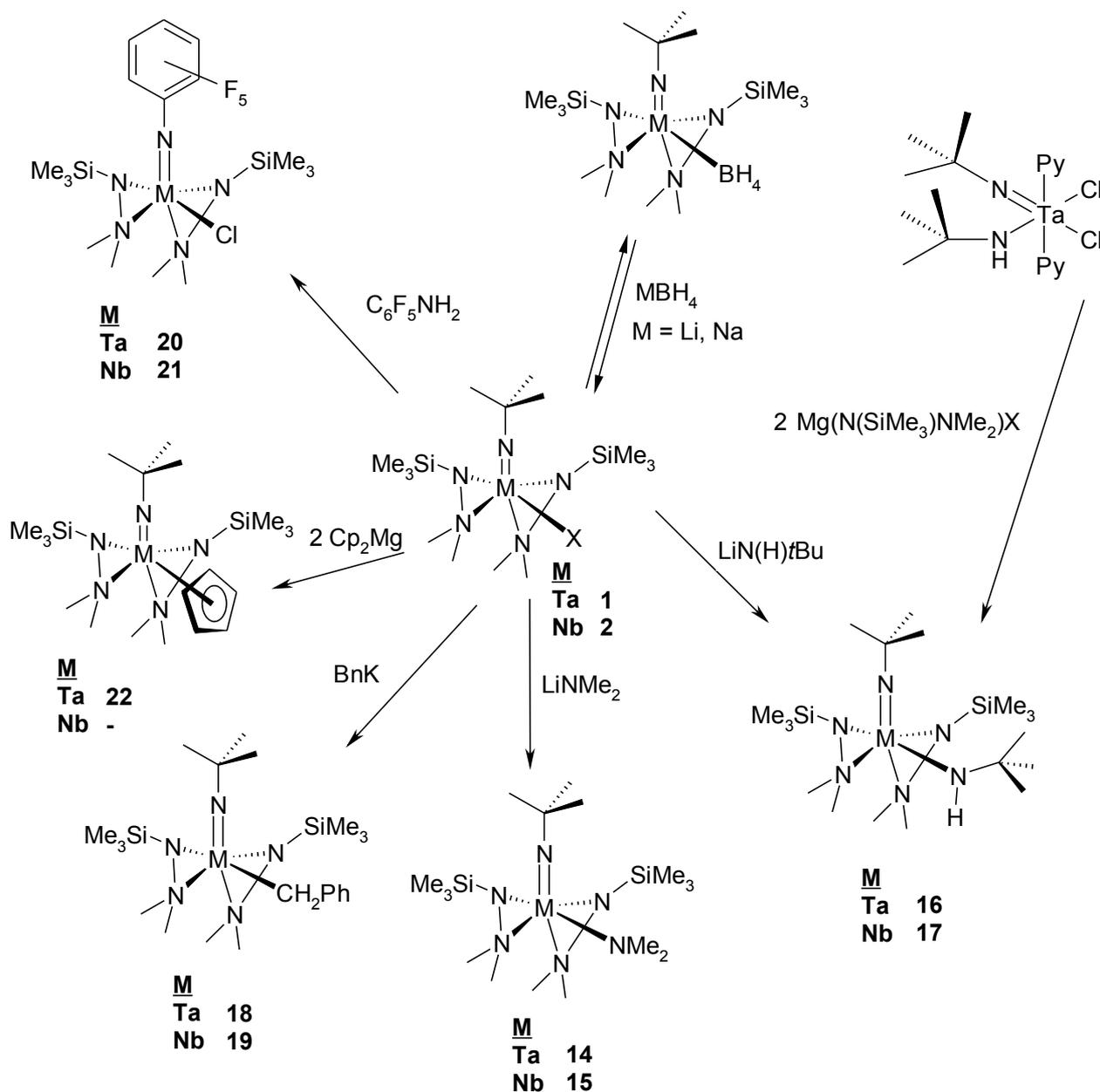


Abbildung 28: Reaktionen an **1** und **2** unter Chloridsubstitution und Imid-Metathese.

Die vorgestellten Bis(hydrazido)-Verbindungen zeigen charakteristische EI-Massenspektren. Neben den Signalen des Molekülions und einiger metallhaltiger Fragmente, die durch den Verlust insbesondere von Methylgruppen oder Methan, Isobuten oder Dimethylamin (meist ohne Aminproton) zustandekommen, zeigen sich charakteristische Fragmente des Hydrazidoligandens. Immer vorhanden ist der Hydrazinligand selbst, seltener in der protonierten Form $[\text{H-TDMH}]^+$, meist als silyliertes Isodiazen $[\text{TMS-NNMe}_2]^+$. Das immer vorhandene Signal mit der meist höchsten Intensität neben dem des molekularen Stickstoffs ist das mit $m/z = 73$. Dieses ist das des Trimethylsilylkations.

Ein stets vorhandenes Fragment ist das mit der Masse 58. Dieses ist dem Isodiazenkation NNMe_2^+ zuzuordnen. Wie in der Einleitung beschrieben, lässt sich Hydrazin leicht chemisch zu Diazen oxidieren. Diese reduktive Eigenschaft ist als Lösungsansatz des Reduktionsproblems erwünscht. In vielen Massenspektren findet sich auch das entsprechende metallhaltige Mutterfragment $[\text{M-NNMe}_2]^+$ oder $[\text{M-HNNMe}_2]^+$. Die mit dem Liganden eingeführte Trimethylsilylgruppe verbleibt folglich oft im Komplex. Mit der Imidogruppe oder dem zweiten TDMH-Liganden sind basische Molekülteile vorhanden, auf die die TMS-Gruppe übergehen könnte. Eine mögliche Erklärung dafür, dass keine Signale von Fragmenten mit abgespalteten TMS-Gruppen in den Massenspektren existieren, ist, dass ionisierte Molekülfragmente TMS-Kationen abspalten, wodurch die Ladung am metallhaltigen Fragment verloren geht.

Häufig findet sich ein Fragment mit der Masse 117. Dieses ist möglicherweise das protonierte Tetrazen $\text{Me}_2\text{NN}=\text{NNMe}_2$, welches das Dimere des genannten Isodiazens darstellt.

Weitere kleine Fragmente ergeben sich aus der NMe_2 -Gruppe des Hydrazidoligandens. Es sind fast immer Fragmente mit den Massen 42, 43, 44 und 45 vorhanden. Die beiden schwersten Massensignale sind den Aminfragmenten $[\text{HNMe}_2]^+$ und $[\text{NMe}_2]^+$ zuzuordnen, während die beiden leichteren auf die Eliminierungsprodukte $[\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}]^+$ und $[\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{CH}_2]^+$ schließen lassen.

Da in den EI-Massenspektren in der Regel neben dem Molekülionenpeak meist nur ein oder zwei weitere Signale metallhaltiger Fragmente vorhanden sind, lassen sich aus diesen Spektren keine dedizierten Zerfallswege der Bis(hydrazido)-Verbindungen ableiten. Vielen Spektren ist jedoch gemein, dass sich keine Signale metallhaltiger Fragmente finden, die durch den Verlust eines gesamten TDMH-Liganden zustande kommen. Die im TDMH-Liganden enthaltene Silylgruppe verbleibt bei den Signale liefernden Fragmenten stets im Komplex, während die formal als Isodiazen zu betrachtenden Fragmente $[\text{NNMe}_2]$ oder $[\text{HNNMe}_2]$ das Kation verlassen. Dies ist als Hinweis zu werten, dass beim Zerfall der Bis(hydrazido)-Verbindungen unter Elektronenbeschuss

die gewünschten reduktiven Eigenschaften des TDMH-Liganden zum Tragen kommen. Der thermische Zerfall von *tert*-Butylimidogruppen über die Eliminierung von *iso*-Buten ist eine charakteristische Eigenschaft dieser Gruppen.¹⁰⁴

Für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle von **14** ließen sich aus Hexan durch Abkühlen gewinnen. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **14** ist in Abbildung 29 dargestellt, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 4 gegeben.

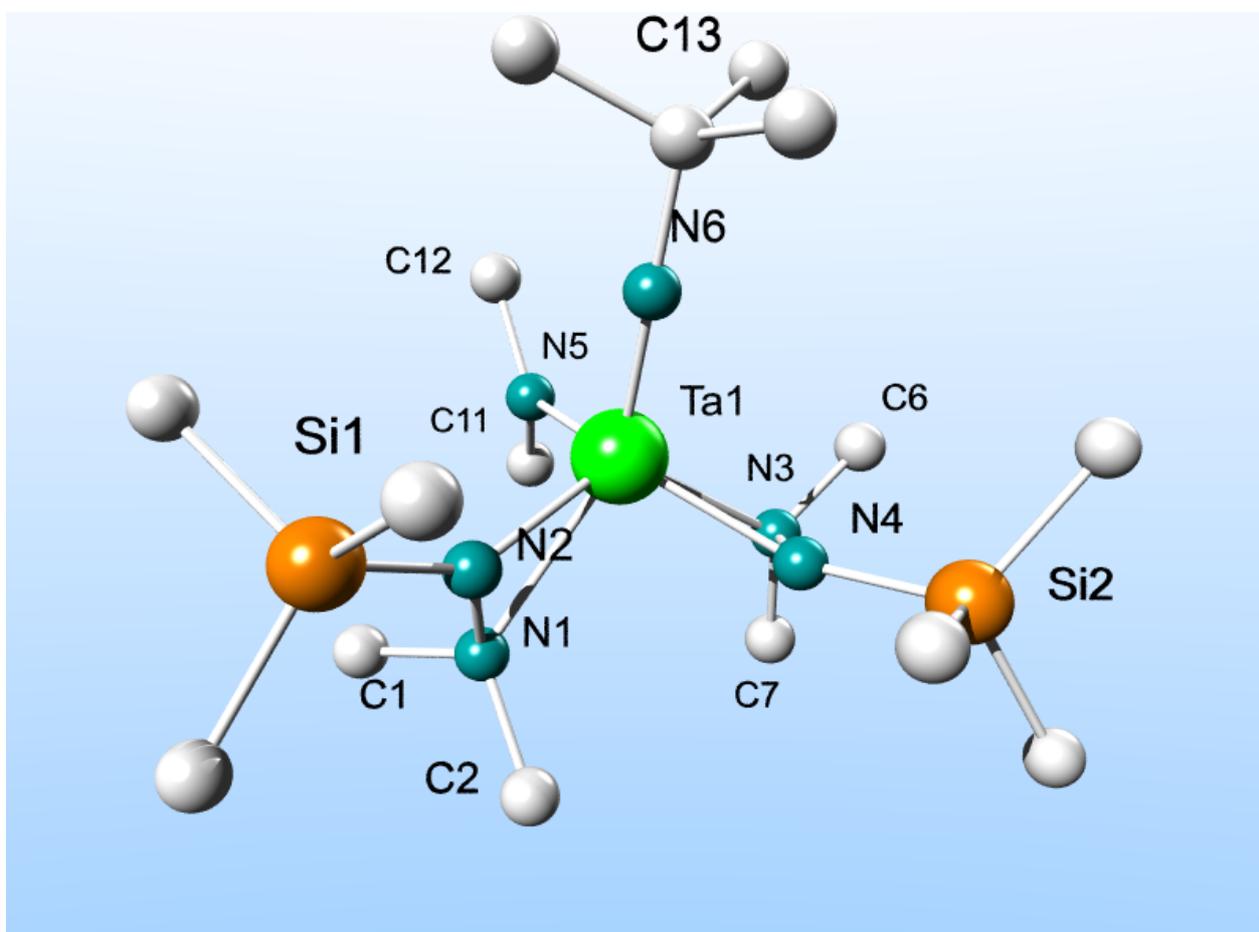


Abbildung 29: Molekülstruktur eines zweier Stereoisomere von $[Ta(NtBu)(TDMH)_2NMe_2]$ **14** im Kristall; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ta1-N1	2.389(5)	N6-Ta1-N1	143.7(2)	Si1-N2-Ta1	142.0(3)
Ta1-N2	2.007(5)	N6-Ta1-N2	107.1(2)	Si2-N4-Ta1	144.5(3)
Ta1-N3	2.254(5)	N6-Ta1-N3	117.6(2)	C12-N5-Ta1-N6	-4.9(6)
Ta1-N4	2.050(5)	N6-Ta1-N4	105.4(2)	Si1-N2-Ta1-N6	11.0(5)
Ta1-N5	2.039(5)	N6-Ta1-N5	100.6(2)	N6-Ta1-N2-N1	-11.3(5)
Ta1-N6	1.787(5)	N1-Ta1-N2	37.03(17)	Si2-N4-Ta1-N6	30.4(5)
N1-N2	1.442(6)	N3-Ta1-N4	38.63(19)	N3-N4-Ta1-N6	-115.2(3)
N3-N4	1.437(7)	Ta1-N2-N1	86.0(3)		
Ta1-N6-C13	176.6(5)	Ta1-N4-N3	63.0(3)		

Tabelle 4: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von [Ta(NtBu)(TDMH)₂NMe₂] 14.

Das Atom Ta1 ist *pseudo*-tetraedrisch von seinen vier Liganden umgeben, wie die Winkel um Ta1 andeuten. Diese Aussage bedingt die Annahme, dass die beiden Hydrazidoliganden je eine Koordinationsstelle besetzen. Die Abstände von Ta1 zu den Imido- und Amidostickstoffatomen N5 und N6 betragen 2.04 Å, respektive 1.79 Å. Damit liegen sie im normalen Bereich für diese Bindungstypen. Die Abstände zwischen Ta1 und den vier Stickstoffatomen der zwei Hydrazidoliganden liegen im Bereich von Amidbindungen für die geladenen Stickstoffatome und im Bereich von Donorbindungen für die dialkylierten Stickstoffatome. Beim Vergleich der Abstände fällt auf, dass die beiden Hydrazidoliganden nicht äquivalent sind. Ein Hydrazidoligand nimmt eine nahezu parallele Stellung zur Achse Ta1–N6 ein, während der andere eine eher senkrechte Lage dazu aufweist. Der Abstand N2–Ta1 ist mit 2.01 Å etwas kürzer als der Abstand N4–Ta1 mit 2.05 Å. Noch deutlicher wird diese Ungleichheit beim Betrachten der Abstände der alkylierten Stickstoffatome zum Tantalzentrum. Hier ist der Abstand des β -Stickstoffatoms N1 des Hydrazidoligandens, der eine parallele Position zur Imidoachse einnimmt, mit 2.39 Å deutlich größer als der des entsprechenden β -Stickstoffatoms des anderen Hydrazidoligandens N3, welcher mit 2.25 Å über 10 pm kleiner ist. Die Imidogruppe zeigt eine lineare Koordination auf, welche sich im Winkel Ta1–N6–C13 von 177° widerspiegelt. Der Winkel C12–N5–Ta1–N6 beträgt lediglich -5°. Die Winkelsumme um N5 beträgt 358° und weist auf einen starken π -Bindungsanteil hin. Die Winkelsummen um N2 und N4 betragen 358° und 352°. Somit zeigt sich ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Hydrazidoliganden, weist N2 doch offenbar eine näher an sp^2 gelegene Hybridisierung auf als N4. Allerdings spiegelt sich dieser Hinweis nicht in den N–N-Bindungslängen innerhalb der Hydrazidoliganden wider, die bei 1.44 Å liegen. Die Winkel, die die N–N-Vektoren mit Ta über N2 und N4 bilden betragen 86° und 63°. Der näher an 90° gelegene

Winkel wird von dem eher parallel zur Achse Ta1–N6 ausgerichteten Liganden gebildet. Die Bisswinkel der Hydrazidoliganden betragen 37° und 39° , die Winkel Si1–N2–Ta1 und Si2–N4–Ta1 sind mit 142° und 144° auffällig groß, was aber, wie in der Diskussion der Struktur von **13** erwähnt, ein typisches Merkmal dieses Liganden zu sein scheint. Dennoch sind die Winkel die kleinsten in der Derivatenreihe, deren weitere Mitglieder ebenfalls strukturell diskutiert werden (*vide infra*). Trotz des offenbar *pseudo*-tetraedrischen Koordinationspolyeders des Tantalatoms nehmen die Hydrazidoliganden Orientierungen ein, die ein Aufweiten zum verzerrten Oktaeder andeuten. Der Diederwinkel N6–Ta1–N2–N1 ist mit lediglich 11° nur unerheblich vom entsprechenden Winkel in einem Oktaeder (0°) entfernt. Zwar weicht der entsprechende Winkel, der von der Achse Ta1–N6 und dem Hydrazidvektor N4–N3 gebildet wird, mit 115° deutlicher vom korrespondierenden Winkel im Oktaeder (90°) ab, zeigt jedoch die gleiche Tendenz. Schließlich befindet sich das Tantalatom Ta1 0.49 \AA oberhalb der Ebene, die durch N2, N4 und N5 aufgespannt wird.

Für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle von **17** ließen sich aus Hexan durch Abkühlen gewinnen. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Struktur von $[\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})(\text{TDMH})_2]$ **17** ist in Abbildung 30 gezeigt. Ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

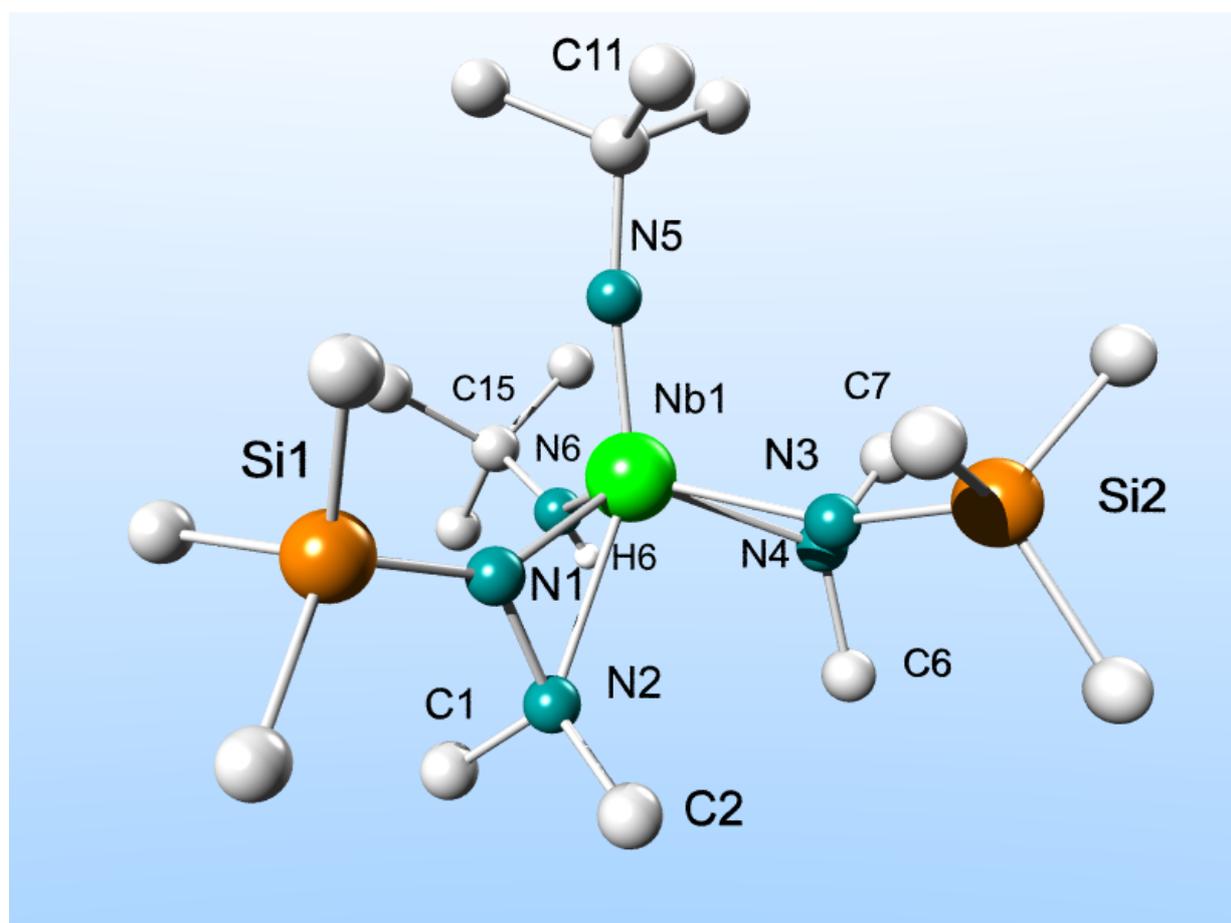


Abbildung 30: Molekülstruktur eines zweier Stereoisomerer von $[\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{NHtBu})(\text{TDMH})_2]$ **17** im Kristall; H6 ist gefunden; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Nb1-N1	2.0148(14)	N5-Nb1-N1	108.01(6)	Nb1-N1-N2	85.60(9)
Nb1-N2	2.3875(16)	N5-Nb1-N2	145.12(6)	Nb1-N3-N4	78.41(9)
Nb1-N3	2.0445(14)	N5-Nb1-N3	104.80(6)	Si1-N1-Nb1	145.19(9)
Nb1-N4	2.2499(15)	N5-Nb1-N4	116.00(6)	Si2-N3-Nb1	149.43(9)
Nb1-N5	1.7839(14)	N5-Nb1-N6	104.76(8)	C15-N6-Nb1-N5	-11.0(2)
Nb1-N6	2.0249(17)	N1-Nb1-N2	37.12(6)	Si1-N1-Nb1-N5	9.64(18)
N1-N2	1.445(2)	N3-Nb1-N4	38.69(6)	N5-Nb1-N1-N2	-0.79(17)
N3-N4	1.436(2)	C15-N6-Nb1	136.68(15)	Si2-N3-Nb1-N5	45.37(18)
H6-N6-Nb1	110(2)	Nb1-N5-C11	171.98(13)	N4-N3-Nb1-N5	-113.29(10)

Tabelle 5: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{NHtBu})(\text{TDMH})_2]$ **17**.

Das Atom Nb1 ist *pseudo*-tetraedrisch von seinen vier Liganden umgeben, wenn man annimmt, dass die Hydrazidoliganden jeweils eine Koordinationsstelle besetzen. Das Koordinationsmotiv ist weitgehend das gleiche wie bei **14**. Der Abstand zwischen Nb1 und dem Imidostickstoffatom N5 beträgt 1.78 Å und ist damit typisch für diese Art von Funktionalität. Die Abstände von Nb1 zu den einfach geladenen Stickstoffatomen N1, N3 und N6 betragen 2.01, 2.04 und 2.02 Å und sind typisch für Amidbindungen. Die beiden alkylierten Stickstoffatome N2 und N4 der Hydrazidoliganden sind 2.39 und 2.25 Å vom Metallzentrum entfernt und weisen somit typische Distanzen für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen auf. Auch hier zeigt sich der schon bei der Besprechung von **14** aufgezeigte Unterschied zwischen den beiden Hydrazidoliganden. Der eher parallel zur Imidoachse Nb1–N5 ausgerichtete Hydrazidoligand (N1–N2) weist einen kürzeren Abstand zwischen dem silylierten Stickstoffatom N1 und Nb1 auf als der zweite Hydrazidoligand. Umgekehrt verhält es sich mit den dialkylierten Stickstoffatomen. N2 ist ganze 14 pm weiter weg von Nb1 als N4. Trotzdem kaum ein Unterschied in den Abständen zwischen den beiden Stickstoffatomen der beiden Hydrazidoliganden zu erkennen. Sie liegen bei 1.44 Å. Die Achse Nb1–N5–C11 ist mit 172° stärker abgewinkelt als bei **14**, jedoch immer noch einem Bereich, der auf eine sp-Hybridisierung schließen lässt. Der *tert*-Butylamidoligand weist interessante Parameter auf. So beträgt der Winkel zwischen dem quartären Kohlenstoffatom C15, dem Amidstickstoff N6 und dem Metallzentrum Nb1 ganze 136°. Kontrastierend beträgt der gleiche Winkel für H6 lediglich 110°, die Winkelsumme um N6 deutet mit 357° jedoch auf eine sp²-Hybridisierung hin. Abermals zeigen die Winkel zwischen den Siliziumatomen, den geladenen Stickstoffatomen und dem koordinierten Metall Si1–N1–Nb1 und Si2–N3–Nb1 mit 145° und 149° ungewöhnlich hohe Werte und ergänzen damit das aufgebaute Bild einer typischen Charakteristik für diese Ligandklasse. Die Winkelsummen um N1 und N3 betragen 359° und 357° und deuten auf einen hohen π -Bindungsanteil hin. In diesem Punkt weist der eher senkrecht zur Imidoachse Nb1–N5 ausgerichtete Hydrazidoligand einen geringeren Unterschied zum eher parallel ausgerichteten Liganden auf als in **14**, wo die Winkelsumme um das analoge Stickstoffatom nur 352° beträgt. Ebenfalls geringer ist der Unterschied in den Winkeln, die vom Metall ausgehend über die geladenen Stickstoffatome und das ungeladene Stickstoffatom der Hydrazidoliganden gebildet werden. Diese betragen im Niob-Derivat **18** 85° und 78°. Der kleinere Winkel, der auch bei **14** mit dem senkrecht zur Imidoachse orientierten Hydrazidoliganden gebildet wird, beträgt dort 63° und ist damit 15° kleiner als bei **17**. Dass ein Hydrazidoligand parallel zur Imidoachse ausgerichtet ist, zeigt der Diederwinkel N5–Nb1–N1–N2, welcher mit -0.8° noch deutlich kleiner ausfällt als der

vergleichbare Winkel in **14**. Der Torsionswinkel N5–Nb1–N3–N4, der die Ausrichtung des zweiten Hydrazidoliganden zur Imidachse Nb1–N5 angibt, beträgt -113° und ist damit geringfügig näher an 90° , welcher im Falle einer idealisierten oktaedrischen Verzerrung auftreten müsste. Das Niobatom befindet sich 0.54 \AA oberhalb einer gedachten Ebene, die aus N1, N3 und N6 gebildet wird. Das bedeutet, dass der Schwerpunkt der Liganden außer des Imidoligandens weiter unterhalb des Niobatoms liegt als in der vergleichbaren Verbindung **14**.

Für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle von **18** ließen sich aus Hexan durch Abkühlen gewinnen. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z=4$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{TDMH})_2(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **18** ist in Abbildung 31 dargestellt, ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

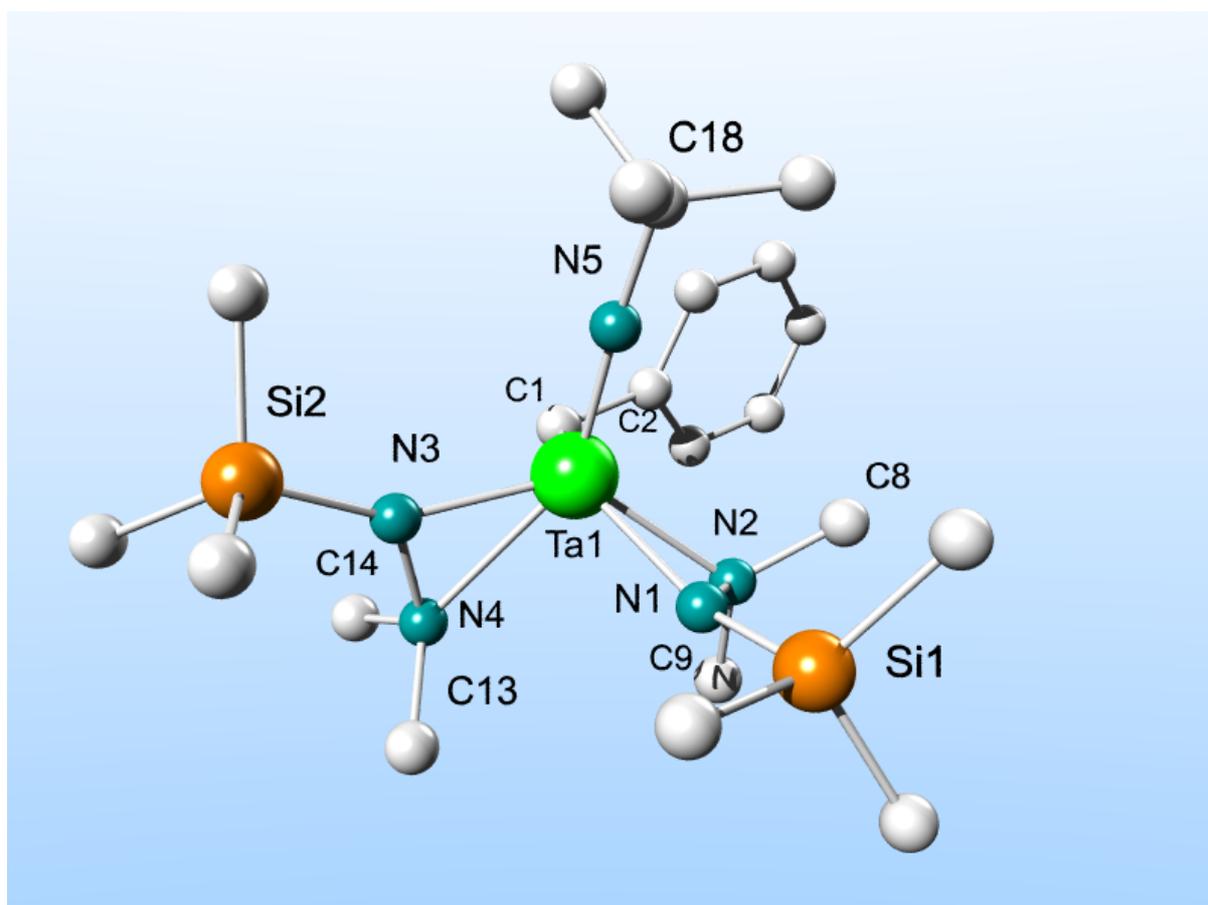


Abbildung 31: Molekülstruktur eines zweier Stereoisomerer von $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{TDMH})_2(\text{CH}_2\text{Ph})]$ **18**; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ta1-N1	2.044(3)	N5-Ta1-N1	105.99(10)	Ta1-N1-N2	63.11(13)
Ta1-N2	2.239(2)	N5-Ta1-N2	142.05(15)	Ta1-N3-N4	57.32(13)
Ta1-N3	1.991(3)	N5-Ta1-N3	108.25(11)	Si1-N1-Ta1	145.85(15)
Ta1-N4	2.355(2)	N5-Ta1-N4	146.17(11)	Si2-N3-Ta1	145.95(15)
Ta1-N5	1.778(3)	N5-Ta1-C1	101.31(12)	C2-C1-Ta1-N5	63.0(3)
Ta1-C1	2.234(2)	N1-Ta1-N2	39.25(9)	Si1-N1-Ta1-N5	32.9(3)
N1-N2	1.450(3)	N3-Ta1-N4	37.93(1)	N5-Ta1-N1-N2	-107.73
N3-N4	1.454(4)	Ta1-N5-C18	174.0(2)	Si2-N3-Ta1-N5	-10.4(3)
		C2-C1-Ta1	120.9(2)	N4-N3-Ta1-N5	-1.6(3)

Tabelle 6: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von [Ta(NtBu)(TDMH)₂(CH₂Ph)] **18**.

Das Atom Ta1 ist *pseudo*-tetraedrisch von den vier im Molekül vorhandenen Liganden umgeben, wobei diese Aussage bedingt, dass die Hydrazidoliganden jeweils eine Koordinationsstelle besetzen. Der Abstand zwischen Ta1 und dem Imidstickstoffatom N5 beträgt 1.77 Å und weist dem Ligandatom mit dem kürzesten Abstand zum Metallzentrum eine sp-Hybridisierung aus. Die Benzylgruppe koordiniert über C1 an Ta1, deren Abstand mit 2.23 Å trotz des enormen Elektronenreichtums dieser Verbindung nur unwesentlich größer ist als der Kohlenstoff-Tantal-Abstand in der ebenfalls tetraedrischen Verbindung [Ta(NtBu)(CH₂Ph)₃], welcher 2.21 Å beträgt.¹¹² Die Abstände von Ta1 zu N1 und N3 betragen 2.04 und 1.99 Å, in deren Differenz sich abermals der Unterschied in den beiden Koordinationsmotiven in Bezug zur Imidachse Ta1–N5 widerspiegelt. Wiederum zeigt sich ein inverses Verhalten bei den Abständen zwischen dem Metallzentrum Ta1 und den dialkylierten Stickstoffatomen N2 und N4, die sich auf 2.24 und 2.35 Å belaufen. Die N–N-Abstände innerhalb der Hydrazidoliganden betragen etwa 1.45 Å und differieren noch weniger als in den Verbindungen **14** und **17**. Der Imidgruppenwinkel Ta1–N5–C18 beträgt 174° und befindet sich damit zwischen dem deutlich von 180° abweichenden Winkel in **17** und der nahezu linearen Koordination in **14**. Im Gegensatz zu den Substituenten an den Amidliganden in **14** und **17** zeigt die Achse C1–C2 am benzyllischen Kohlenstoffatom keine Neigung, sich parallel zur Imidachse Ta1–N5 auszurichten. Dies ist zum Einen mit sterischen Gründen zu erklären, zum Anderen ist der Benzyliligand ein reiner Zweielektronendonator, dessen Kohlenstoffatom mangels eines einsamen Elektronenpaares keine Abweichung von einer sp³-Hybridisierung aufzeigt, auch wenn der Winkel C2–C1–Ta1 mit 120° auf eine solche hinweisen könnte. Somit stehen verglichen mit den Amid-Derivaten **14** und **17** formal zwei Elektronen

weniger zur Verfügung, wodurch sich die Valenzelektronensumme in **18** auf zwanzig addiert. Dieser Elektronenreichtum veranlasst das Metallzentrum nicht dazu, π -Wechselwirkungen mit dem Benzyl­liganden einzugehen, wie sie in sehr elektronenarmen Verbindungen des Zirkoniums, Molybdäns und Wolframs von Legzdins¹¹³ und Pellecchia¹¹⁴ nachgewiesen wurden.

Für die Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle von **20** ließen sich aus Hexan durch Abkühlen gewinnen. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von $[\text{Ta}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$ **20** ist in Abbildung 32 dargestellt, ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

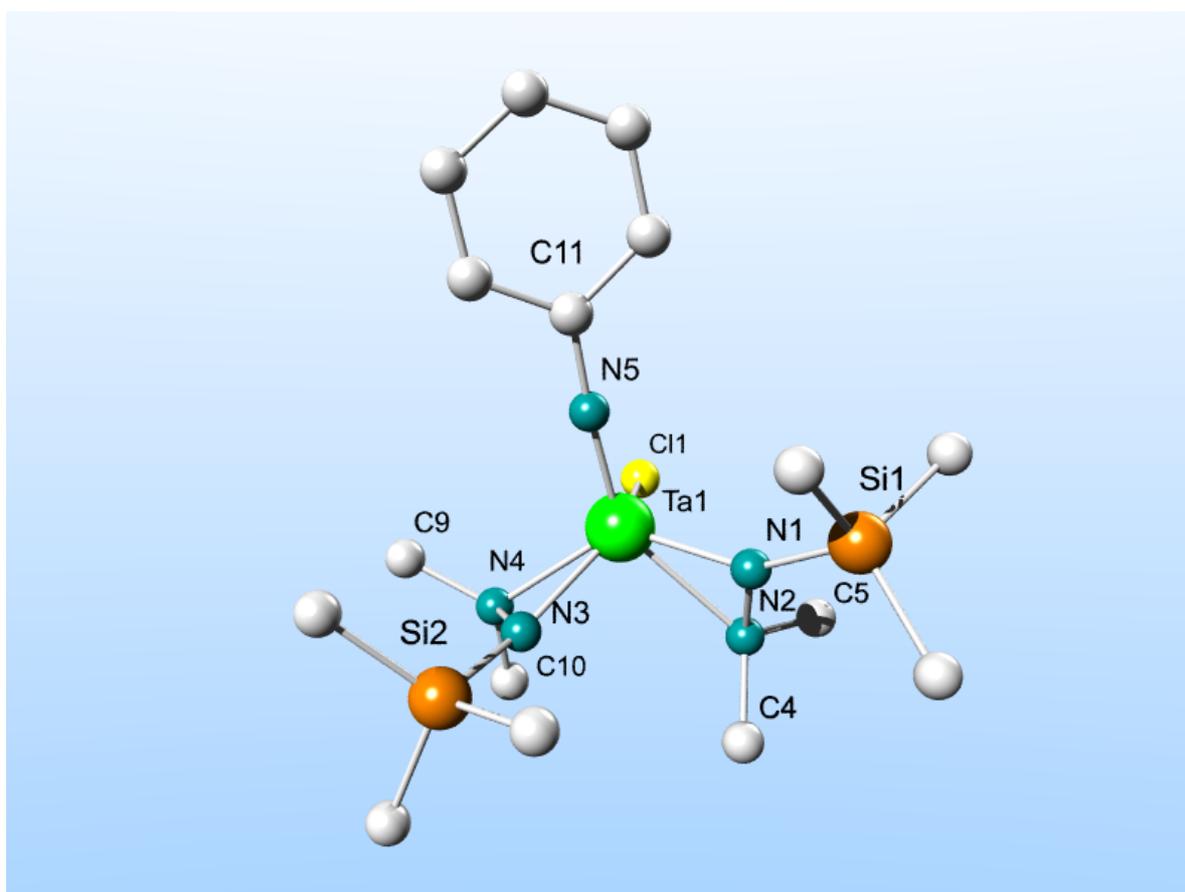


Abbildung 32: Molekülstruktur eines zweier Stereoisomerer von $[\text{Ta}(\text{NC}_6\text{F}_5)(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$ **20**; Wasserstoff- und Fluoratome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ta1-N1	1.960(4)	N5-Ta1-N1	104.53(16)	Ta1-N1-N2	84.1(2)
Ta1-N2	2.318(4)	N5-Ta1-N2	142.05(15)	Ta1-N3-N4	77.6(3)
Ta1-N3	2.012(4)	N5-Ta1-N3	107.03(18)	Si1-N1-Ta1	145.5(2)
Ta1-N4	2.216(4)	N5-Ta1-N4	113.71(18)	Si2-N3-Ta1	149.6(2)
Ta1-N5	1.792(4)	N5-Ta1-C11	101.52(14)	Si1-N1-Ta1-N5	4.6(5)
Ta1-C11	2.4017(13)	N1-Ta1-N2	38.58(13)	N5-Ta1-N1-N2	-168.9(2)
N1-N2	1.453(5)	N3-Ta1-N4	39.91(16)	Si2-N3-Ta1-N5	-41.3(5)
N3-N4	1.455(6)	Ta1-N5-C11	175.6(4)	N4-N3-Ta1-N5	106.8(3)

Tabelle 7: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[Ta(NC_6F_5)(TDMH)_2Cl]$ **20**.

Ta1 ist tetraedrisch von vier Liganden umgeben, wenn die Hydrazidoliganden als eine Koordinationsstelle besetzend betrachtet werden. Das in Abbildung 32 dargestellte Molekül ist hinsichtlich der Anordnung der Hydrazidoliganden das zweite denkbare Stereoisomere mit diesem Koordinationsmotiv und komplettiert damit die Abbildungen der Verbindungen **14**, **17** und **18**, in welchen das andere Stereoisomere dargestellt ist. Der Abstand des Metallzentrums zum Imidostickstoffatom N5 beträgt 1.79 Å und ist damit etwa 1 pm länger als in den analogen Verbindungen **14**, **17** und **18**. Der Abstand zum Chloratom C11 beträgt 2.40 Å, was länger als in dem verzerrt tetraedrischen Imid-amid $[Ta(NtBu)(N(SiMe_3)_2)_2Cl]$ ^{100a} (2.35 Å) oder dem trigonal bipyramidalen Amid-trichlorid $[Ta(N(SiMe_3)_2)_2Cl_3]$ ⁹⁹ (2.32 Å) ist. Jedoch ist der Abstand kürzer als die Chlor–Metall-Abstände im trigonal/pentagonal bipyramidalen kationischen Hydrazido(2-)-hydrazino-komplex $[Ta(NNMe_2)Cl_2(H_2NNMe_2)(TMEDA)]Cl$, in welchem die Abstände aufgrund von *trans*-Effekten variieren und 2.45 und 2.50 Å betragen.⁸⁵ Die Abstände zwischen Ta1 und den negativ geladenen Stickstoffatomen der Hydrazidogruppen N1 und N3 betragen 1.96 und 2.01 Å und stellen damit die jeweils kürzesten Abstände für die jeweilige Orientierung der Hydrazidoliganden – parallel und senkrecht zur Imidoachse – in dieser Reihe dar. Dies scheint plausibel, da der sterische Druck durch den Pentafluorphenylrest der Imidogruppe geringer ist als in den *tert*-Butylimidoderivaten. Zudem ist die Elektronendichte durch den stark elektronenziehenden Rest geringer als in den vorgenannten Verbindungen. Die Abstände zwischen Metallzentrum und dialkylierten Stickstoffatomen der Hydrazidoliganden N2 und N4 betragen 2.31 und 2.21 Å. Dieses sind ebenfalls die kürzesten Kontakte in dieser Derivatenreihe. Abermals wird deutlich, dass der parallel zur Imidoachse ausgerichtete Hydrazidoligand den kürzeren Metall-Stickstoffabstand für das silylierte Stickstoffatom und den längeren für das dialkylierte Stickstoffatom verglichen mit

dem eher senkrecht zu dieser Achse ausgerichteten Liganden aufweist. Der Winkel der Imidogruppe Ta1–N5–C11 beträgt 175° , was im üblichen Rahmen dieser Funktionalität liegt. Die Winkel Si1–N1–Ta1–N5 und Si2–N3–Ta1–N5 betragen 145° und 149° , die Bisswinkel 39° und 40° . Die Winkel N5–Ta1–N3–N4 und N5–Ta1–N1–N2 betragen 106° und 169° . In dieser Verbindung nimmt der senkrecht zur Imidoachse orientierte Hydrazidoligand den zu 90° nächstgelegenen Winkel dieser Derivatereihe ein, während der parallel zu dieser ausgezeichneten Richtung orientierte Hydrazidoligand mit 21° Abweichung von allen Derivaten am weitesten von $0^\circ/180^\circ$ entfernt ist.

Perfluoralkylgruppen sind bekannt dafür, nicht nur mit polaren, sondern auch mit unpolaren Gruppen wie Alkylgruppen nur sehr schwache disperse Wechselwirkungen einzugehen. Diesen Effekt macht man sich bei Antihafbeschichtungen auf Basis von fluorierten Polymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE) zu Nutze. In Copolymeren, in denen längere Sequenzen unterschiedlicher Baueinheiten abwechseln, können Entmischungsphänomene auftreten.¹¹⁵ So bilden sich Domänen innerhalb des Polymeren aus, in denen das eine beziehungsweise das andere Copolymere angereichert ist, und die durch die kovalenten Bindungen des Polymerrückgrats verbunden sind. Auf die gleiche Art und Weise ordnen sich die Moleküle von **20** im Kristall an, um die Wechselwirkungen der Pentafluorphenylgruppen untereinander zu maximieren und mit den Alkylgruppen des übrigen Moleküls zu minimieren.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **20** ist in Abbildung 33 gegeben. Hierbei zeigt der dargestellte Ausschnitt zwei Elementarzellen (2a,b,c). Unvollständige Moleküle wurden um die fehlenden Atome ergänzt.

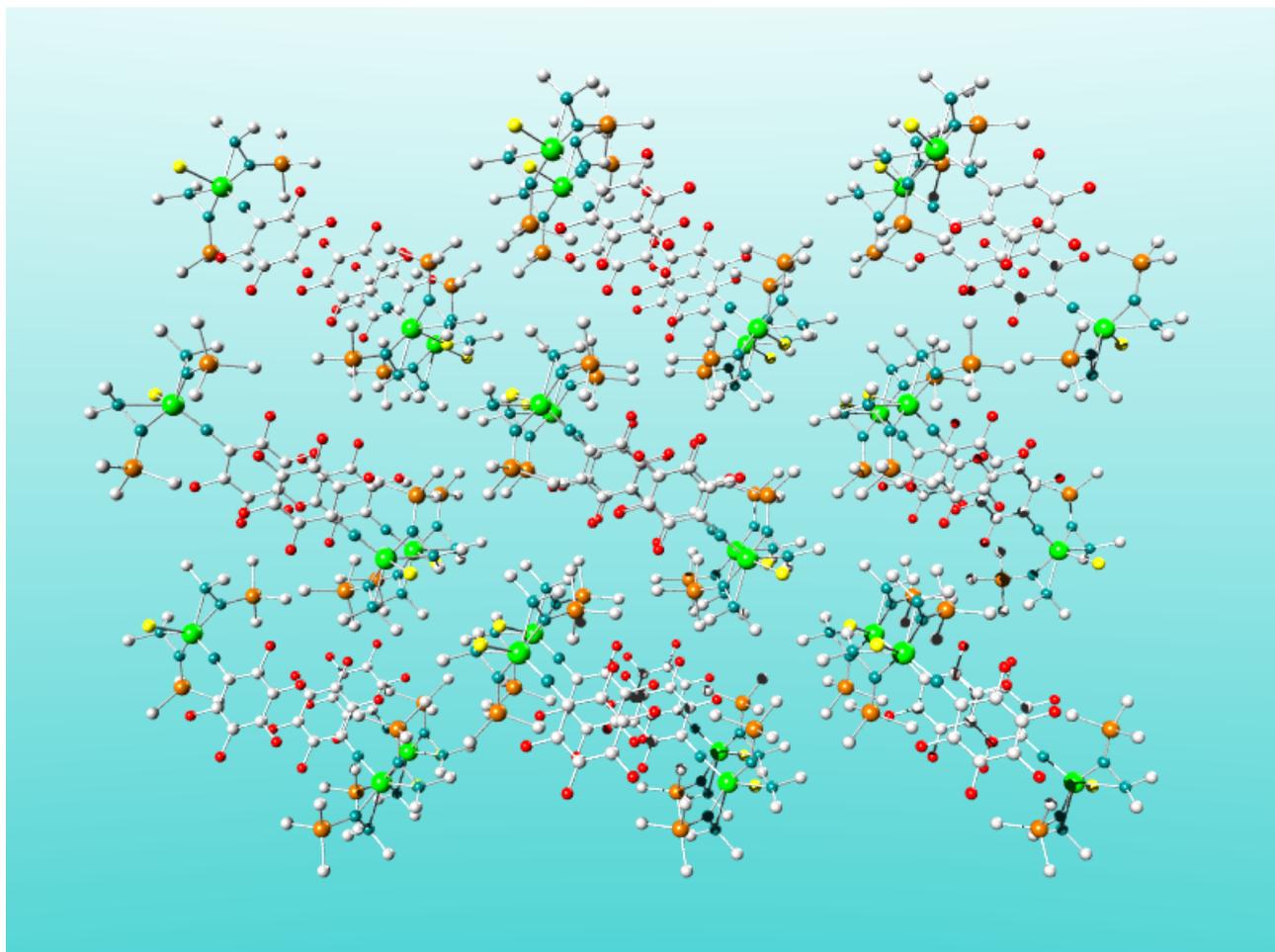


Abbildung 33: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **20**; dargestellt sind zwei Elementarzellen in Richtung der *a*-Achse (horizontal); Blickrichtung entlang der *b*-Achse; Molekülfragmente vervollständigt, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Moleküle sind im Kristall derart angeordnet, dass sich die Perfluorphenylgruppen teilweise überlappen. Dies geschieht, indem sich zwei Moleküle so zueinander anordnen, dass die Ebenen der beiden Pentafluorphenylgruppen parallel sind und sich im Abstand von etwa 3.8 Å übereinander befinden. Dabei weisen die übrigen Molekülteile in entgegengesetzte Richtungen. Wie in Abbildung 33 zu erkennen ist, findet dabei aber kein „ π -stacking“ statt, bei dem die geometrischen Mittelpunkte der Arylgruppen weitgehend übereinander liegen. Stattdessen überlappen nur je ein Fluor- und ein Kohlenstoffatom jeder Arylgruppe mit einem Kohlenstoff- beziehungsweise Fluoratom einer benachbarten Arylgruppe. Der Abstand zwischen diesen übereinander liegenden Fluor- und Kohlenstoffatomen beträgt 3.46 Å. Unterhalb des zweiten Moleküls befindet sich ein Molekül, das identisch positioniert ist wie das erste. So setzt sich die Abfolge übereinander versetzt angeordneter Moleküle in Richtung der kristallographischen *b*-Achse fort. In Abbildung 33 sind

mehrere dieser „Doppelstränge“ zu sehen. Die in dieser Darstellung horizontal benachbarten Moleküle besitzen Arylgruppen, deren Ebenen parallel sind. Die in dieser Darstellung vertikal benachbarten Moleküle weisen einen Winkel zwischen diesen Ebenen von knapp 60° auf. Es ergibt sich also in Richtung der c-Achse (näherungsweise vertikal in dieser Darstellung) eine Abfolge ABA der Ausrichtungen der Ebenen der Arylgruppen der entlang der a-Achse jeweils identischen „Doppelstränge“. **20** liegt im Kristall wie die anderen vorgestellten Bis(hydrazido)-Verbindungen in zwei stereoisomeren Formen vor. Die vertikal benachbarten Moleküle mit zueinander verdrehten Ebenen der Arylgruppen sind *pseudo*-enantiomer zueinander, während die horizontal benachbarten Moleküle mit parallel ausgerichteten Arylgruppen stereochemisch identisch sind.

2.1.2.2 Reaktivität des Bishydrazidokomplexes [Ta(NSiMe₃)(TDMH)₂Cl]

Da sich [Ta(NSiMe₃)(TDMH)₂Cl] **3** von **1** lediglich in der Substitution der Imidogruppe unterscheidet, ist anzunehmen, dass sich beide Verbindungen in ihrer Reaktivität nicht stark unterscheiden. Um das zu zeigen, wurde **3** mit LiNH*t*Bu umgesetzt, ergab aber nicht das zu erwartende Imid-amid [Ta(NSiMe₃)(NH*t*Bu)(TDMH)₂], sondern einen farblosen, hexanlöslichen, schwer sublimierbaren Feststoff, dessen ¹H-NMR-Spektrum darauf hindeutet, dass es bei der Reaktion zu einer Protonenwanderung von der Alkylamidogruppe zur Silylimidogruppe mit anschließender Abspaltung des Silylamins kommt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt im Bereich von 2.2-2.6 ppm zwei Mal drei Singulets für die -NMe₂ Gruppen. Bei 1.5 und 0.3 ppm ist jeweils eine Gruppe von Signalen vorhanden, die ein Integralverhältnis von 9:18H aufweisen. Die zwei Signalgruppen der -NMe₂ Gruppen haben ein Integral von je 6H. Somit weisen die Integralverhältnisse auf eine Zusammensetzung hin, die weitgehend **1** entspricht. Das Vorhandensein jeweils mehrerer Signale für jede Gruppe und die schwere Flüchtigkeit weisen jedoch auf eine dinukleare Struktur hin. Die Absättigung der letzten Valenz bleibt ebenfalls unklar. Auch Umsetzungen mit BnK lieferten nicht die Silylimidoverbindung [Ta(NSiMe₃)(TDMH)₂Bn], sondern ebenfalls ein Rohprodukt, dessen ¹H-NMR-Spektrum keinen Hinweis auf die Silylimidogruppe liefert.

2.1.2.3 Reaktivität des Hydrazidokomplexes [W(N*t*Bu)₂(TDMH)Cl]

Um die Reaktivität der verbliebenen Chlorofunktion der Bisimido-hydrazido-Verbindungen zu charakterisieren, wurde **11** mit einigen Alkyl-, Amid- und Hydrazidsalzen umgesetzt. BnK reagiert zwar mit **11**, jedoch lässt sich das Produkt nicht aus der Reaktionsmischung isolieren, da es sehr löslich ist und sich bei Sublimationsversuchen zersetzt. Lediglich die Umsetzung mit LiNMe₂ verlief erfolgreich und lieferte [W(N*t*Bu)₂(TDMH)NMe₂] **23**. Die Destillation ergibt **23** als oranges Öl, welches in allen gängigen Lösungsmitteln löslich ist.

2.1.3 Umsetzungen mit XMg(NHNMe₂)

Ermutigt durch den erfolgreichen Einsatz der gemischten Magnesiumsalze des H-TDMHs wurde H₂NNMe₂ mit etherischen Grignardlösungen zur Reaktion gebracht. Genau wie bei den Umsetzungen mit H-TDMH findet eine exotherme Reaktion statt, in deren Verlauf ein farbloser Feststoff ausfällt. Dieser ist in Hexan, Toluol und Diethylether unlöslich und zeigt im ¹H-NMR-Spektrum, welches in *d*⁸-THF aufgenommen wurde, sowohl ein Singulett für die NMe₂-Gruppe bei 2.31 ppm als auch ein scharfes Signal für das am zweiten Stickstoffatom gebundene Proton bei 2.37 ppm. Es ist kein Diethylether vorhanden, was auf eine vernetzte Struktur des Präzipitats schließen lässt, die sowohl durch verbrückende Hydrazidogruppen als auch durch Wasserstoffbrückenbindungen des verbliebenen Protons entstehen könnte.

Mit diesem Salz wurden Umsetzungen verschiedener Stöchiometrien mit TaCl₅, [Ta(N*t*Bu)Cl₃Py₂], [Ta(N*t*Bu)(NH*t*Bu)Cl₂Py₂], **1**, **10** und ZrCl₄ in THF bei -80°C gemacht. Die erhaltenen Produktgemische waren in der Regel nicht gut löslich, und es ließ sich in keinem Fall ein Hauptprodukt identifizieren. Die Umsetzungen und erhofften Produkte daraus sind in Abbildung 34 dargestellt.

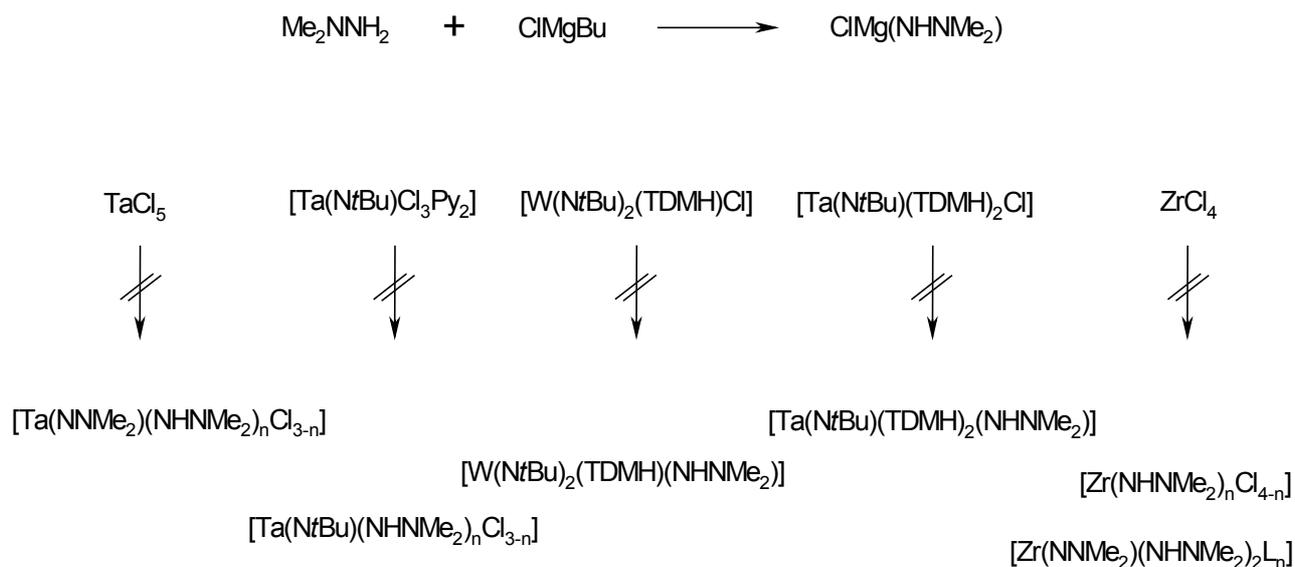


Abbildung 34: Darstellung des gemischten Magnesiumhydrazids $\text{ClMg(NHNMe}_2\text{)}$ und Umsetzungen damit.

2.2 Umsetzungen mit Hydrazinen

Der zweite Weg, Hydrazidogruppen einzuführen, ist der der Kondensation. Bei diesen Reaktionen werden zumeist Hydrazine eingesetzt, die N-H, N-SiMe₃ oder beide Funktionalitäten aufweisen. Wie in der Einleitung gezeigt, sind auf diesem Weg sowohl Hydrazino-, Hydrazido(1-) und Hydrazido(2-), als auch Diazenido-Verbindungen zugänglich. Trimethylsilylgruppen bilden bereitwilliger Kationen und lassen sich schneller und mit weniger starken Nukleophilen in Substitutionsreaktionen umsetzen als analoge Alkyle. Zudem ist die Si–N-Bindung vergleichsweise labil, was sich in der Unbeständigkeit von Trimethylsilylamin,¹¹⁶ der Eignung von HMDS als Silylierungsmittel,¹¹⁷ schnellen Isomerisierungen silylierter Hydrazine^{116,118} und der Eignung von Gemischen aus 1,1- und 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazin als Synthone für 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazido(1-)-Verbindungen¹¹⁹ bemerkbar macht.

2.2.1 Umsetzungen mit Dimethylhydrazin UDMH

Haymore *et al.* zeigten, dass sich aus der Hydrazinolyse von NbCl₅ mit UDMH und anschließender Umsetzung mit silylierten Thiocarbamaten Hydrazido(2-)-tris(thiocarbamato)-niob

darstellen lässt.¹²⁰ Eine als benzolunlöslicher, grün-brauner Feststoff beschriebene Zwischenstufe wurde weder isoliert noch charakterisiert. Für Tantal wurde die Reaktion nicht beschrieben.

Winter *et al.* gewannen aus der Hydrazinolyse von TaCl₅ und NbCl₅ oktaedrische, kationische Hydrazido(2-)-Komplexe, die sich durch Umsetzung mit LiNMe₂ oder Kaliumpyrazolaten nicht zu einheitlichen Amiden umsetzen ließen.⁸⁵

George *et al.*¹³⁷ und Dilworth *et al.*¹²¹ setzten WCl₆ und MoCl₅ mit Dimethyl- und Diphenylhydrazin oder ihren Hydrochloriden um, und erhielten so die Hydrazido(2-)-Komplexe [W(NNRR')Cl₄] und [Mo(NNRR')Cl_n] (n = 3, 4), welche sich in Gegenwart von Phosphinen reduzieren ließen. Oktaedrische Komplexe mit Acetonitril und Pyridin erhielten Anderson *et al.* auf dem gleichen Weg.¹²² Untersuchte Transformationen an diesen Verbindungen beinhalten die Spaltung der N–N-Bindung im Kontext der Stickstofffixierung,¹²³ Substitutionen der Chloroliganden¹²⁴ und Untersuchungen zur Katalyse in ROMP und Olefinmetathesen.¹²⁵

Die von Winter beschriebene erschöpfende Hydrazinolyse von TaCl₅ mit UDMH,⁸² welche analog zu der Aminolyse mit *tert*-Butylamin¹¹¹ zum Hydrazido(2-)-hydrazido(1-)-hydrazino-tantalchlorid [Ta(NNMe₂)(NHNMe₂)Cl₂(H₂NNMe₂)₂] oder Polymeren davon führt, ließ sich nicht reproduzieren. Es ergaben sich trotz leichter Variationen in der Reaktionsführung immer nur schwerlösliche Gemische, die vielleicht die o. g. Zusammensetzung hatten, jedoch auf keine definierbare Verbindung schließen ließen.

Green *et al.* setzten [CpNbCl₄] mit UDMH in Gegenwart von Et₃N um und erhielten [CpNb(NNMe₂)Cl₂] als hydrazido-verbrücktes Dimer.¹²⁶ Offenbar stellt diese Reaktion keinen allgemeinen Zugang zu Gruppe V Cyclopentadienyl-hydrazido(2-)-Verbindungen dar. Unter den von Green *et al.* beschriebenen Bedingungen wurde [CpTaCl₄] mit UDMH umgesetzt. Zwar verfärbte sich die zunächst gelbe Reaktionslösung rot, ergab aber kein einheitliches Produkt. Daher wurden weitere Versuche mit UDMH nicht durchgeführt.

2.2.2 Umsetzungen mit H-TDMH

Reaktionen mit H-TDMH zeigen je nach Bedingungen und Reaktionspartner unterschiedliche Verläufe. So addiert es disproportionierend an [VCl₃(thf)₃] unter Bildung des dimeren Vanadats(IV) (NH₂Me₂)[{VCl₃}₂(μ-NNMe₂)₃], wie Hughes *et al.* zeigen konnten. Anhand der N–N-Abstände im Kristall ließ sich nachweisen, dass es sich um ein Bis(hydrazido(2-))-isodiazeno-vanadat(IV)

handelt. Als „Oxidationsmittel“ zur Oxidation des Vanadiums fungiert hier das Hydrazin, dessen alkylierte Hälfte als Gegenion im Komplex verbleibt.¹²⁷ Leigh *et al.* bewiesen, dass H-TDMH unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan mit $[\text{CpTiCl}_3]$ zu $[\text{CpTi}(\text{NHNMe}_2)\text{Cl}_2]$ reagiert. Im Festkörper bildet das verbliebene Proton starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloroliganden benachbarter Moleküle aus.⁸³

Die erschöpfende Hydrazinolyse von TaCl_5 mit H-TDMH verläuft ähnlich derer mit UDMH, jedoch sind die erhaltenen Produktgemische oft löslich in Toluol. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsmischungen zeigen eine ganze Reihe an Signalen für die im Hydrazin enthaltenen Gruppen $-\text{NMe}_2$ und $-\text{N}(\text{SiMe}_3)$. Auch Variationen in den Stöchiometrien der Reaktionen führten zu keinem einheitlichen Produkt, welches isoliert werden konnte. Auch $[\text{CpTaCl}_4]$ reagiert unselektiv und ergibt lediglich Produktgemische. $[\text{Ta}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2\text{Cl}_3]$ reagiert auch bei erhöhter Temperatur nicht mit H-TDMH. Auch in flüssigem Ammoniak gelöstes Calcium reagiert nicht mit H-TDMH (siehe Abbildung 35). Möglicherweise ist das Proton des silylierten Hydrazins nicht azide genug, um im protischen Solvens Ammoniak in ausreichenden Mengen deprotoniert vorzuliegen, um mit der schwachen Lewisäure Ca^{2+} reagieren zu können. Offenbar ist auch die Reaktivität der solvenskoordinierten Elektronen der blauen Lösung zu gering, um entweder das Proton am H-TDMH-Molekül zu reduzieren, oder durch Reaktion mit dem N–N-Gerüst eine Spaltung des Hydrazins zu bewirken. Trotz des Einsatzes des Hydrazins im Überschuss wurde das Calcium vollständig als bronzefarbener Niederschlag nach Abdampfen des Ammoniaks zurückgewonnen.



Abbildung 35: Versuchte Umsetzung von H-TDMH mit Calcium in flüssigem Ammoniak.

Einen sehr interessanten Verlauf nimmt die Hydrazinolyse von $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ mit H-TDMH in CH_2Cl_2 . In einer ungewöhnlichen Imid-Metathese wird die Imidogruppe in Form des Amins sowie die beiden Pyridinliganden freigesetzt und zwei TDMH-Gruppen ersetzen die freigewordenen Koordinationsstellen (siehe Abbildung 36). Dabei entsteht das Bishydrazid $[\text{Ta}(\text{TDMH})_2\text{Cl}_3]$ **24**. Interessanterweise reagiert $[\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht. Möglicherweise ist die Wechselwirkung zwischen dem im Vergleich zum Tantal saureren Niob und dem stark basischen Pyridin zu stark, um von der schwachen Base H-TDMH in

ausreichendem Maße verdrängt zu werden. Somit wird eine Reaktion über einen dissoziativ eingeleiteten Mechanismus verhindert.

24 ist ein oranges Pulver, welches sich nicht in Hexan löst, jedoch mit tief oranger Farbe in Toluol. Es lässt sich weder unzersetzt schmelzen, noch sublimieren. Sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren zeigen nur je ein Signal für die Methylgruppen und die Trimethylsilylgruppen. Diese Tatsache deutet auf eine hohe Symmetrie der Verbindung hin.

Hughes *et al.* stellten $[\text{Ta}(\text{NMeNMe}_2)_2\text{Cl}_3]$ dar, welches durch die Umsetzung von TaCl_5 mit $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})\text{NMe}_2$ zugänglich ist.¹²⁸ Dieses Bishydrazid ist unlöslich in gängigen Lösungsmitteln, weshalb es nicht strukturell charakterisiert werden konnte. Hoffman *et al.* synthetisierten 2007 $[\text{Ta}(\text{NiPrNMe}_2)_2\text{Cl}_3]$ aus TaCl_5 und LiNiPrNMe_2 , welches ausreichend löslich ist, um strukturell charakterisiert werden zu können.⁷¹

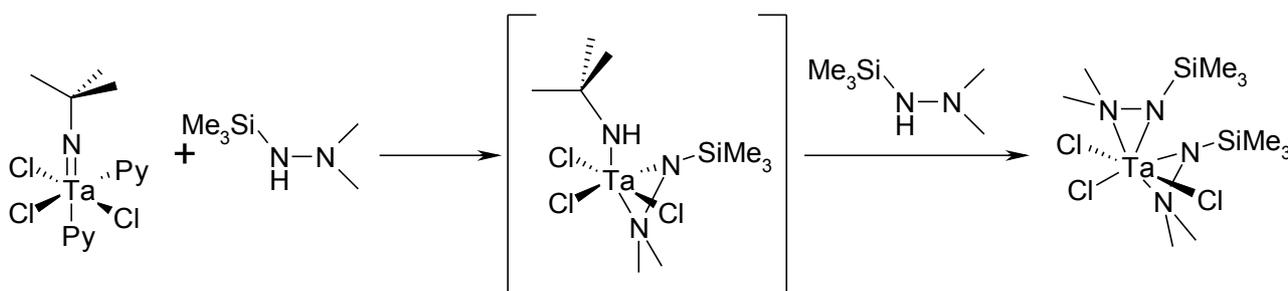


Abbildung 36: Umsetzung von $[\text{Ta}(\text{NtBu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ mit H-TDMH zu $[\text{Ta}(\text{TDMH})_2\text{Cl}_3]$ **24**.

Einkristalle von **24**, welche zur Einkristallröntgendiffraktometrie geeignet waren, ließen sich aus Toluol gewinnen. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit $Z = 8$ und zwei unabhängigen Molekülen ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **24** im Kristall ist in Abbildung 37 dargestellt, ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 8 wiedergegeben.

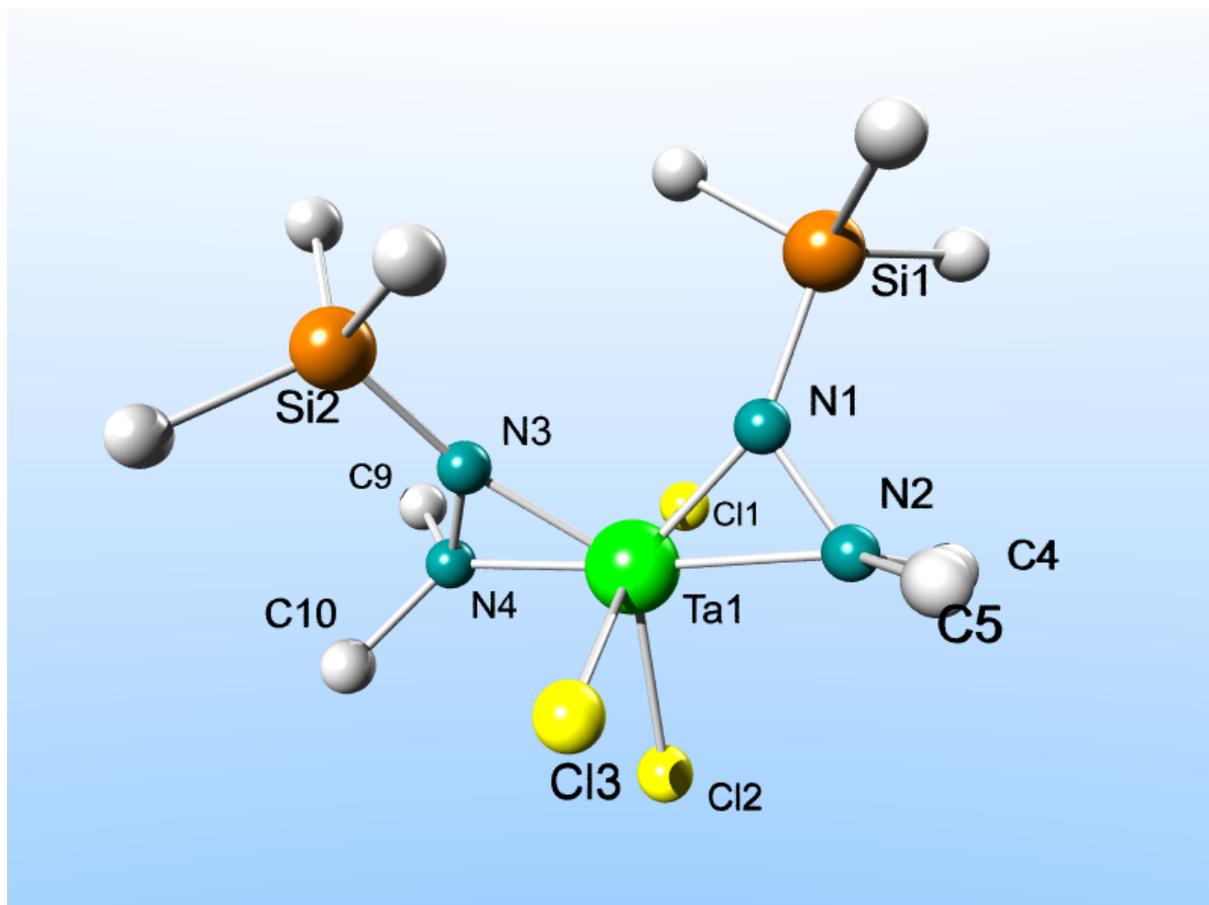


Abbildung 37: Molekülstruktur eines zweier Stereoisomerer von $[Ta(TDMH)_2Cl_3]$ **24**; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ta1-N1	1.956(6)	N1-N2	1.451(9)	N4-N3-Ta1	74.7(4)
Ta1-N2	2.201(7)	N3-N4	1.415(8)	Cl1-Ta1-Cl3	167.25(7)
Ta1-N3	1.959(6)	Si1-N1	1.787(6)	Cl2-Ta1-Cl3	84.04(7)
Ta1-N4	2.092(8)	Si2-N3	1.768(6)	N1-Ta1-N2	40.3(2)
Ta1-Cl1	2.420(1)	Si1-N1-Ta1	151.8(4)	N3-Ta1-N4	40.7(3)
Ta1-Cl2	2.440(1)	Si2-N3-Ta1	151.8(4)	E1(Ta1,N1, N2)- E2(Ta1,N3,N4)	33.5(5)
Ta1-Cl3	2.422(1)	N2-N1-Ta1	78.0(4)	N1-Ta1-N3	98.3(2)

Tabelle 8: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[Ta(TDMH)_2Cl_3]$ **24**.

Beide Hydrazidoliganden sind im κ^2 -Modus gebunden. Das Metallzentrum ist *pseudo*-trigonalplanar von den fünf Liganden umgeben, wobei Cl1 und Cl3 die apikalen Positionen einnehmen. Dieses angenäherte Koordinationspolyeder trifft dann zu, wenn man die Hydrazidoliganden als jeweils eine Koordinationsstelle besetzend betrachtet. Die Abstände zwischen Ta1 und den geladenen Stickstoffatomen N1 und N3 betragen 1.95 Å und liegen damit im Bereich von Amidbindungen. Die dialkylierten Stickstoffatome N2 und N4 weisen Abstände zu Ta1 von 2.20 und 2.09 Å auf, weshalb die Bindungen am besten als Donor–Akzeptor-Wechselwirkungen beschrieben werden. Dieser auffällige Unterschied in den Tantal–Stickstoff-Abständen geht einher mit unterschiedlich langen Stickstoff–Stickstoff Abständen innerhalb der Hydrazidoliganden. Der Ligand, welcher die kürzere Donorbindungen aufweist, zeigt auch einen kleineren Abstand innerhalb des N–N-Gerüsts, welches etwa 4 pm kürzer ist als das des anderen Hydrazidoliganden. Interessanterweise ist dieser Unterschied zwischen beiden Hydrazidoliganden im zweiten unabhängigen Molekül der Elementarzelle, welches das zweite Stereoisomere ist, nicht vorhanden. Überdies befinden sich beide Isomere in Lösung im schnellen Gleichgewicht, so dass sich außer im Kristall kein weiterer spektroskopischer Hinweis darauf findet. Die Tantal–Chlor-Abstände betragen 2.42 Å für die apikalen Atome Cl1 und Cl3, und 2.44 Å für das äquatoriale Chloratom Cl2. Der Winkel Cl1–Ta1–Cl3 beträgt 167°. Die Abweichung vom idealisierten Winkel von 180° ist auf den sterischen Druck der großen Trimethylsilylgruppen der Hydrazidoliganden zurückzuführen. Aus dem gleichen Grund verringert sich der Winkel zwischen apikaler und äquatorialer Position von 90° auf 84°. Die Winkel, die von den Siliziumatomen über die Stickstoffatome mit dem Metallzentrum gebildet werden, sind auffällig groß und betragen 151°. Dieser Umstand wird durch die Winkelsummen um N1 und N3, welche 357° betragen, ergänzt und lassen einen hohen π -Anteil in der Bindungssituation zwischen den geladenen Stickstoffatomen und Ta1 annehmen. Diese Annahme wird durch den Winkel N1–Ta1–N3 gestützt, welcher 98° beträgt, und damit erheblich von den erwarteten 120° einer idealen trigonalen Bipyramide entgegen des sterischen Anspruchs der Trimethylsilylgruppen abweicht. Ein analoges Verhalten zeigte Hursthouse an dem ebenfalls trigonal bipyramidalen Bisamid [Ta(N(SiMe₃)₂)₂Cl₃], in welchem der analoge Winkel 115° beträgt.⁹⁹ Die Bisswinkel betragen 40°, die Hydrazidoliganden sind um lediglich 33° gegen einander verdreht. Definiert man die Äquatorialebene durch die zwei Mittelpunkte der gedachten Dreiecke Ta1–N1–N2 und Ta1–N3–N4 und Cl2, lassen sich die gezeigten Verhältnisse weiter darstellen. Zur Verifikation dieser Ebene sei der Abstand von Ta1 zu dieser mit 0.4 pm und die Winkel der Linien Ta1–Cl1 und Ta1–Cl3 zu dieser von 5.9° und 6.8° angeführt. Die geladenen Stickstoffatome N1 und

N3 befinden sich 0.21 und 0.22 Å ober- bzw. unterhalb dieser Ebene. Die dialkylierten Stickstoffatome N2 und N4 befinden sich ebenfalls 0.21 bzw. 0.22 Å ober- und unterhalb der Ebene.

Da H-TDMH in der Hydrazinolysereaktion mit $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ eine Imidmetathese eingeht, was nicht ungewöhnlich erscheint, da Hydrazinderivate in der Regel saurer sind als Alkylamine, wurden Umsetzungen von H-TDMH mit den Gruppe VI Bisimidokomplexen $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$ und $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ gemacht, um zu prüfen, ob sich diese Reaktion ebenfalls mit Bisimidokomplexen vollzieht.

Entgegen der Erwartung substituiert H-TDMH in Reaktion mit diesen Komplexen einen Chloroliganden unter Kondensation von HCl, und es lassen sich die bereits erwähnten Bisimidoverbindungen **10** und **11** isolieren. CpTiCl_3 reagiert jedoch wie beschrieben unter Kondensation von TMSCl .⁸⁹ Wie bei den unter 2.1.2 beschriebenen Salzmetathesen an den Gruppe VI Bis(imido)-Komplexen ist keine weitere Substitution des verbleibenden Chloroliganden durch Hydrazinolyse mit H-TDMH möglich. Die Reaktion bleibt auf der ersten Substitutionsstufe stehen. Während bei der Reaktion mit $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$ das im Komplex vorhandene Pyridin als Base entstehendes HCl abfangen kann, muss im Falle der Reaktion mit $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ eingesetztes H-TDMH als Base fungieren. Obwohl $[\text{H}_2\text{-TDMH}]\text{Cl}$ sicherlich einen weitaus saureren Charakter als Pyridinhydrochlorid aufweist, bleiben auch in diesem Falle die beiden Imidofunktionen erhalten.

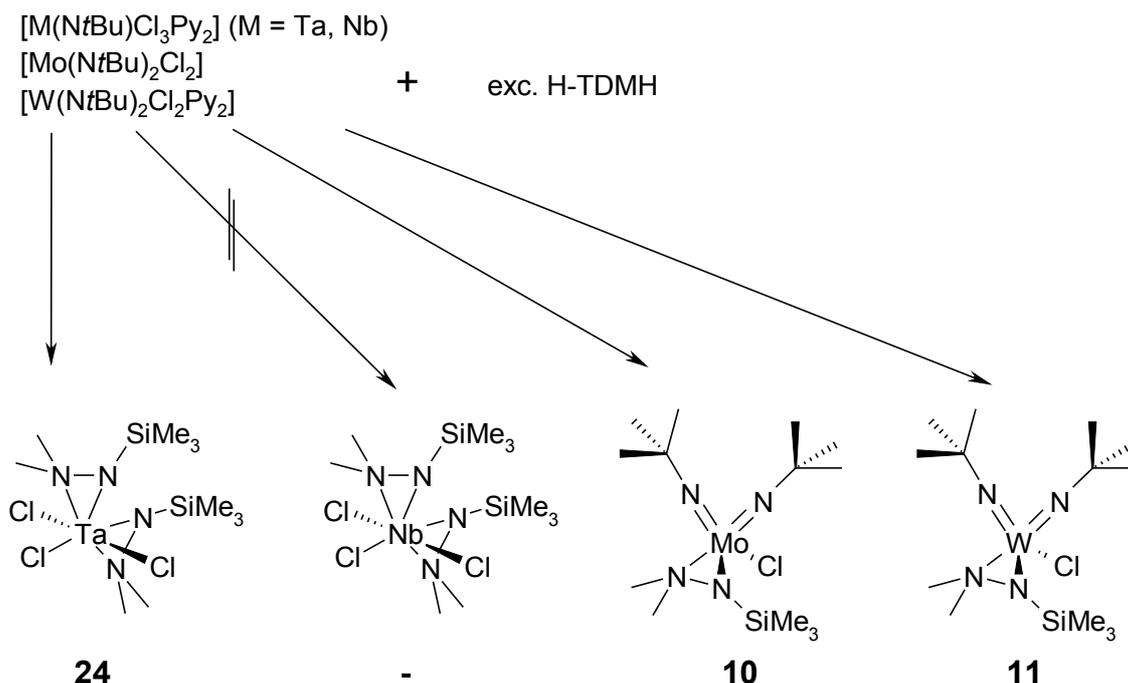


Abbildung 38: Hydrazinolysereaktionen mit Gruppe V und VI Imidokomplexen zeigen unterschiedliche Verläufe: Imidmetathese bzw. keine Reaktion an Gruppe V Imidoverbindungen, Chloridsubstitution unter HCl-Abspaltung an Gruppe VI Bis(imido)verbindungen.

Abbildung 38 stellt die unterschiedliche Reaktivität von H-TDMH gegenüber Gruppe V und VI Imidokomplexen dar, welche unter Substitution der Imido- oder Chlorogruppe Hydrazinolysereaktionen eingehen. Um die Reaktivität gegenüber anderen Gruppen zu prüfen, wurden Umsetzungen mit den homoleptischen Komplexen PDMAT, $[Hf(NMe_2)_4]$, $[Ti(NMe_2)_4]$, $[Zn(N(SiMe_3)_2)_2]$ und $[AlMe_3]$ gemacht. Als Edukt für ein mögliches schwereres Alkalisalz wurde BnK verwendet. Um mögliche Selektivitäten in Reaktionen mit Komplexen, die verschiedene Liganden besitzen, zu untersuchen, wurde $[Ta(NtBu)(NHtBu)Cl_2Py_2]$ mit verschiedenen Äquivalenten H-TDMH zur Reaktion gebracht. Bei Verwendung eines Überschusses H-TDMH konnten in der Reaktionsmischung neben nicht identifizierten Produkten sowohl das Produkt der Imidmetathese, $[Ta(TDMH)_2Cl_3]$ **24**, als auch der Kondensation unter HCl-Abspaltung, $[Ta(NtBu)(TDMH)_2Cl]$ **1**, 1H -NMR spektroskopisch nachgewiesen werden. Interessanterweise fand sich weder in den beiden identifizierten Produkten, noch im 1H -NMR-Spektrum des Rohproduktgemisches ein Hinweis auf eine im Molekül verbliebene *tert*-Butylamidgruppe, welche offenbar das Kondensationsprodukt HCl als Base abfängt, und so die Bildung von **1** ermöglicht.

Die Umsetzung von PDMAT zeigte weder in stöchiometrischem Verhältnis, noch mit H-TDMH im Überschuss eine Reaktion. Offenbar ist das Metallzentrum des PDMAT sterisch soweit

abgeschirmt, dass zumindest bei Raumtemperatur keine Umsetzung mit dem sauren Hydrazin stattfindet. Die Amidliganden von $[\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4]$ und $[\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ zeigten zwar Reaktivität gegenüber dem Hydrazin, jedoch ließ sich im Falle des Tetrakisamids kein einheitliches Produkt gewinnen. Das Rohprodukt aus der Umsetzung mit dem Zinkamid zeigte ein viel versprechendes ^1H -NMR-Spektrum. Offenbar ist es aber nicht stabil, so dass es sich innerhalb dreier Tage im Kühlschrank zersetzte und eine Isolierung und Charakterisierung nicht möglich war.

$[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ reagiert bei erhöhter Temperatur selektiv mit H-TDMH unter Substitution eines Dimethylamidliganden zu $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3(\text{TDMH})]$ **25**. **25** ist eine orange Flüssigkeit, die sich bei 154°C zersetzt, jedoch bei niedrigem Druck destillierbar ist.

$[\text{AlMe}_3]$ deprotoniert zwei Äquivalente H-TDMH und man erhält $[\text{Al}(\text{TDMH})_2\text{Me}]$ **26** als gelbe, destillierbare Flüssigkeit. Nach Beendigung der Destillation, bei der zuletzt auf 180°C erhitzt wurde, lässt sich im rötlichen Destillationssumpf $[\text{Al}(\text{TDMH})_3]$, das Produkt der dreifachen Protolysereaktion, NMR-spektroskopisch nachweisen. **26** ist koordinativ ungesättigt, und lässt sich mit Pyridin zum Komplex $[\text{Al}(\text{TDMH})_2\text{MePy}]$ **27** umsetzen, welcher sich als farblose, kristalline Substanz aus Hexan gewinnen lässt.

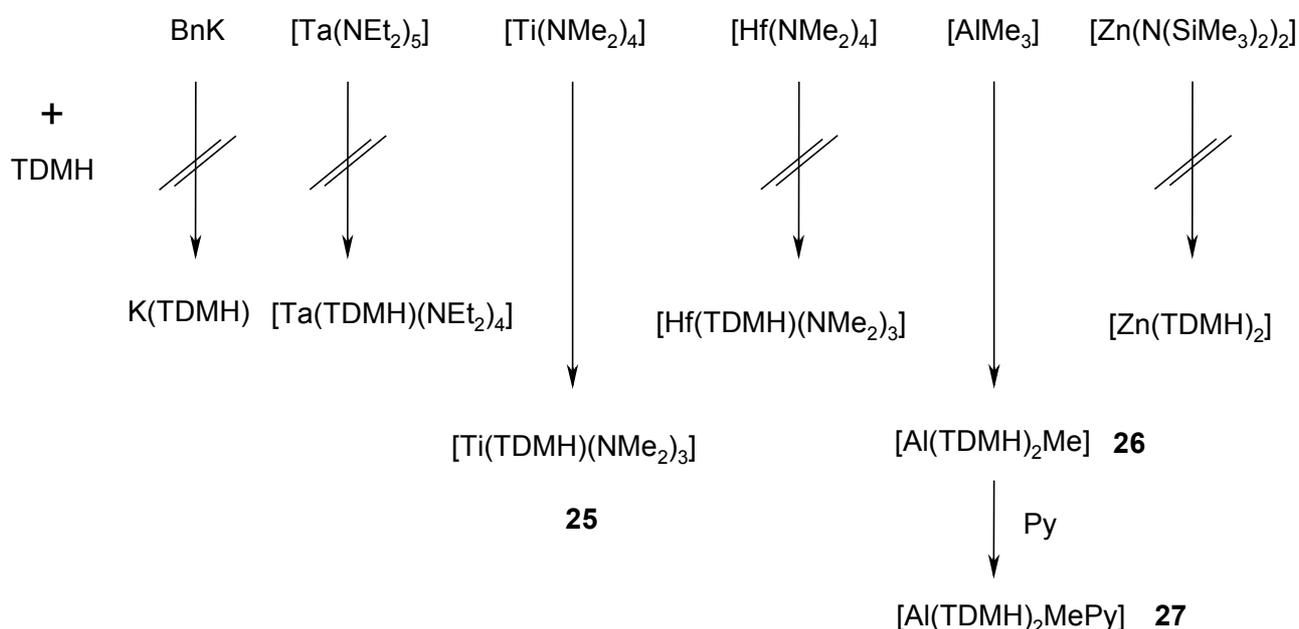


Abbildung 39: Reaktionen von H-TDMH mit ausgewählten Alkylen und Amiden der Haupt- und Nebengruppen.

27 kristallisiert aus Toluol oder Hexan. Auf diese Weise konnten Einkristalle gewonnen werden, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnten. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der

Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **27** im Kristall ist in Abbildung 40 dargestellt, ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

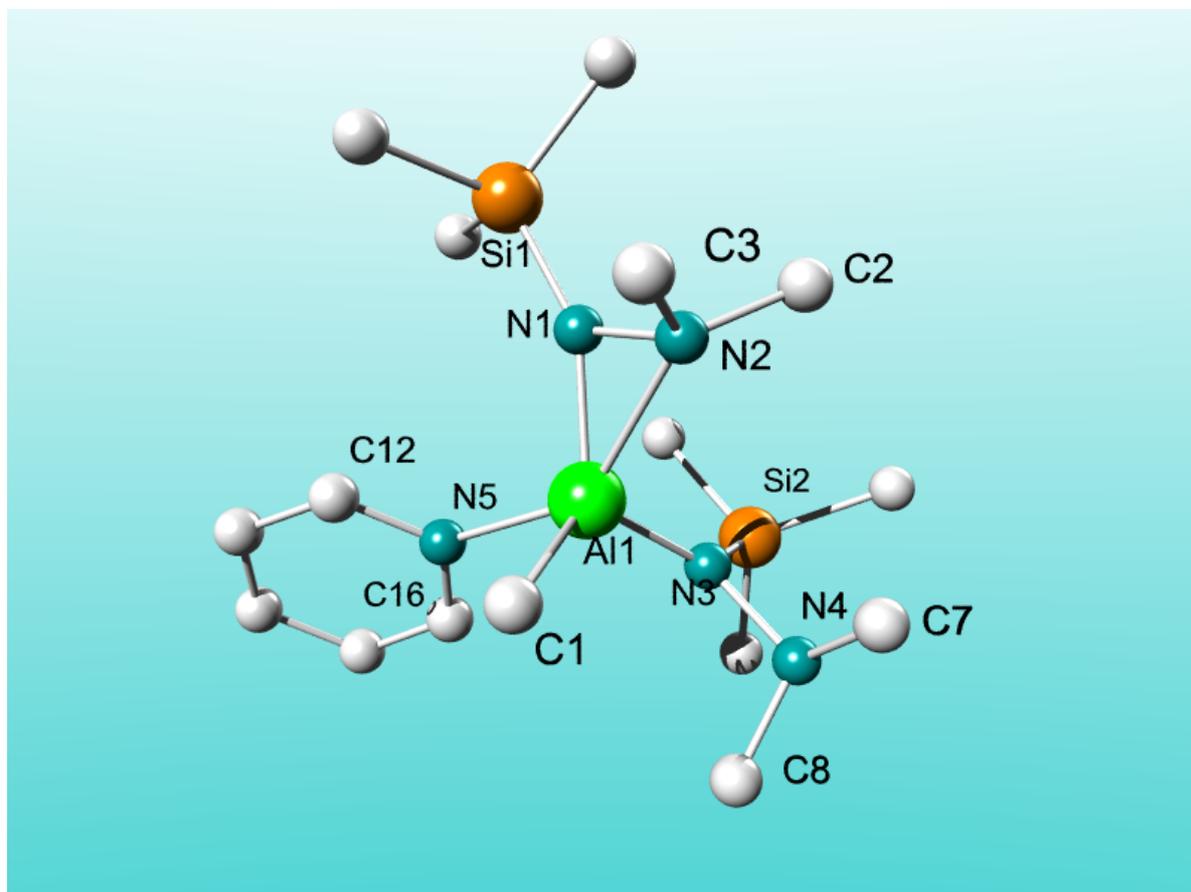


Abbildung 40: Molekülstruktur von $[Al(TDMH)_2MePy]$ **27**; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Al1-N1	1.8405(16)	N3-N4	1.483(2)	C1-Al1-N1	119.06(8)
Al1-N2	2.1613(16)	Si1-N1-Al1	153.20(9)	C1-Al1-N3	118.72(8)
Al1-N3	1.8570(15)	Si2-N3-Al1	134.82(9)	C1-Al1-N5	92.54(8)
Al1-N5	2.0798(16)	Al1-N1-N2	57.02(8)	C1-Al1-N1-N2	69.62(12)
Al1-C1	1.987(2)	Al1-N3-N4	122.68(11)	C1-Al1-N3-N4	23.02(16)
N1-N2	1.492(2)				

Tabelle 9: Ausgesuchte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) von $[Al(TDMH)_2MePy]$ **27**.

Das Atom Al1 ist pseudotetraedrisch von den vier Liganden umgeben, wobei ein Hydrazidoligand im η^2 - und der andere im η^1 -Koordinationsmodus vorliegt. Der η^1 -Modus ist eher untypisch und findet sich vor allem bei sterisch anspruchsvollen Verbindungen wieder (siehe Abbildung 41 und Tabelle 10). So bindet das Hydrazin im verzerrt tetraedrischen Addukt $[\text{Al}t\text{Bu}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{NN}(\text{H})t\text{Bu})]^{129}$ nur über das nicht alkylierte Stickstoffatom. Im dimeren Aluminiumhydrazid $[\text{Al}t\text{Bu}_2(\text{NHN}(\text{H})t\text{Bu})]_2^{129}$ sowie in den dimeren Indiumhydraziden $[\text{InMe}_2(\text{NHN}(\text{H})\text{R})]_2$ ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$)¹³⁰ besteht ein Stickstoff–Metall-Kontakt nur über das negativ geladene Stickstoffatom. Die Abstände zwischen Al1 und den beiden negativ geladenen Stickstoffatomen der Hydrazidoliganden N1 und N3 betragen 1.84 beziehungsweise 1.85 Å. Sie sind damit etwa 3 pm länger als in $[\text{Al}t\text{Bu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2]^{131}$ in welchem der korrespondierende Abstand der beiden η^2 -koordinierten Bis(trimethylsilyl)hydrazidoliganden 1.81 Å beträgt. Dies mag an den unterschiedlichen Koordinationsgeometrien der beiden Verbindungen liegen. Das β -Stickstoffatom N2 des η^2 -Hydrazidoliganden weist einen Abstand zum Zentralatom von 2.16 Å auf. Auch dieser Abstand ist verglichen mit dem in von Uhl *et al.* publizierten $[\text{Al}t\text{Bu}(\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{N}(\text{H})\text{SiMe}_3)_2]$ (2.07 Å) deutlich länger. Der Abstand zwischen Al1 und dem Donoratom des Pyridinliganden N5 liegt mit 2.08 Å hingegen im üblichen Bereich von Donor–Akzeptor-Wechselwirkungen des Aluminiums.

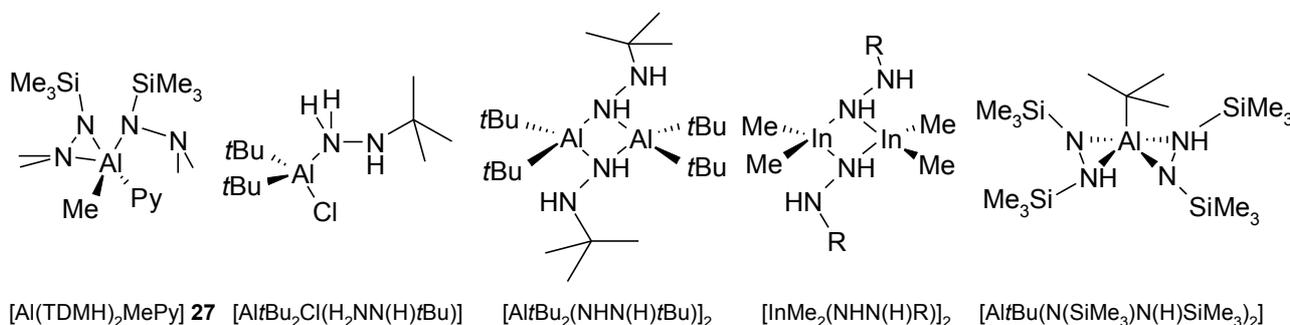


Abbildung 41: Hydrazidoverbindungen von Elementen der Gruppe 3 mit η^1 - und η^2 -Koordinationsmodus der Hydrazidoliganden.

	E-N1	E-N2	N1-N2	E-N1-N2	KZ (E)
[Al(TDMH) ₂ MePy] 27	1.84/1.85	2.16/-	1.49/1.48	57/122	5
[Al <i>t</i> Bu ₂ Cl(H ₂ NN(H) <i>t</i> Bu)]	2.01	-	1.45	113	4
[Al <i>t</i> Bu ₂ (NHN(H) <i>t</i> Bu)] ₂	1.97	-	1.45	117	4
[InMe ₂ (NHN(H)R)] ₂	2.23/2.25	-	1.48/1.49	114/115	4
[Al <i>t</i> Bu(N(SiMe ₃)N(H)SiMe ₃) ₂]	1.81	2.07	1.52	76	5

Tabelle 10: Strukturparameter von **27** und vergleichbaren Verbindungen (vergl. Abbildung 41); Abstände (Å) und Winkel (°); **27**: Werte des η^2/η^1 -gebundenen Hydrazidoliganden; N1 Stickstoffatom mit kürzerem Abstand zu E, N2 Stickstoffatom mit längerem Abstand zu E.

Das Methylkohlenstoffatom C1 befindet sich mit 1.98 Å ebenfalls im üblichen Abstand zum Metallzentrum, wie der Vergleich mit den Al–C-Abständen in den *tert*-Butylaluminiumverbindungen [Al*t*Bu₂Cl(H₂NN(H)*t*Bu)] (1.99 Å) und [Al*t*Bu₂(NHN(H)*t*Bu)]₂ (2.01 Å) bestätigt.¹²⁹ So, wie sich die beiden Hydrazidoliganden in ihren Koordinationsmodi unterscheiden, so unterscheiden sie sich auch in ihren anderen strukturellen Merkmalen. Während der Abstand N1–N2 des η^2 -koordinierten Liganden 1.49 Å beträgt, verkürzt sich dieser Abstand im η^1 -koordinierten Hydrazidoliganden auf 1.48 Å. Dieses Verhalten lässt sich bei allen vorgenannten Aluminiumhydraziden beobachten. Während bei den Verbindungen mit η^1 -Koordination [Al*t*Bu₂Cl(H₂NN(H)*t*Bu)] und [Al*t*Bu₂(NHN(H)*t*Bu)]₂ die N–N-Abstände bei 1.45 Å liegen,¹²⁹ vergrößert sich dieser Abstand in [Al*t*Bu(N(SiMe₃)N(H)SiMe₃)₂] auf 1.52 Å.¹³¹ Umsetzungen von [AlCl(CH₂SiMe₃)₂] mit Li₂N₂(SiMe₃)₂ führten sogar zur Spaltung des Hydrazids und ergaben [Al(NH(SiMe₃))(CH₂SiMe₃)₂].¹²⁹ Dieser Trend lässt sich in einer weniger drastischen Form in **29** nachvollziehen. Die Winkel um Al1 betragen etwa 119° für C1–Al1–N1/3, 101° für N5–Al1–N1/3 und 92° für C1–Al1–N5. Diese Winkel lassen auch eine Beschreibung des Koordinationspolyeders als verzerrte trigonale Bipyramide zu, deren dreieckige Grundfläche von N1, N3 und C1 aufgespannt wird, und deren apikale Positionen von N5 sowie - aufgrund des Ligandgerüsts stark versetzt – N2 besetzt werden. Auch der Torsionswinkel N5–Al1–N1–N2 von 169° lässt diese Betrachtung zu. Spannt man jedoch eine Fläche auf, die von je zwei der drei Ligandatomen C1, N1, N3 und Al1 gebildet wird, befindet sich das dritte Ligandatom jeweils etwa 0.78 Å ober- oder unterhalb von ihr. Daher ist die Beschreibung als verzerrter Tetraeder plausibler, bei dem eine Koordinationsstelle von einem η^2 -Hydrazidoliganden besetzt ist. Bedingt durch die Aufweitung des Winkels Al1–N1–N2 von 57° auf 122° (Al1–N3–N4) verkleinert sich der Winkel Al1–N1–Si1 von 153° auf 134° (Al1–N3–Si2). Die Winkelsummen um N1 und N3 betragen 357° beziehungsweise

359° und weisen auf eine sp^2 -Hybridisierung der silylierten Stickstoffatome hin. Die NMe_2 -Gruppen der Hydrazidoliganden weisen in Richtung des Methyligandens, was sich in den relativ kleinen Winkeln C1–A11–N1–N2 (69°) und C1–A11–N3–N4 (23°) äußert.

Das 1H -NMR-Spektrum von **27** zeigt bei Raumtemperatur sechs Signale. Drei Signale im aromatischen Bereich stammen von den Protonen des Pyridinligandens. Die drei übrigen Signale gehören zu den elf Methylgruppen der Verbindung. Wie ein Vergleich mit der diskutierten Molekülstruktur im Kristall zeigt, unterliegen die Liganden einer schnellen Dynamik, die die Methylgruppen der Hydrazidoliganden auf der NMR-Zeitskala äquivalent erscheinen lässt, was sich in der Existenz lediglich eines Signals für die vier Methylgruppen der NMe_2 -Gruppen und ebenfalls eines Signals für die zwei Trimethylsilylgruppen äußert. Bei Absenken der Temperatur verlangsamt sich die Dynamik und erreicht die Größenordnung der NMR-Zeitskala. Abbildung 42 zeigt den Alkylbereich der 1H -NMR-Spektren von **27** bei Temperaturen zwischen 300 und 180 K.

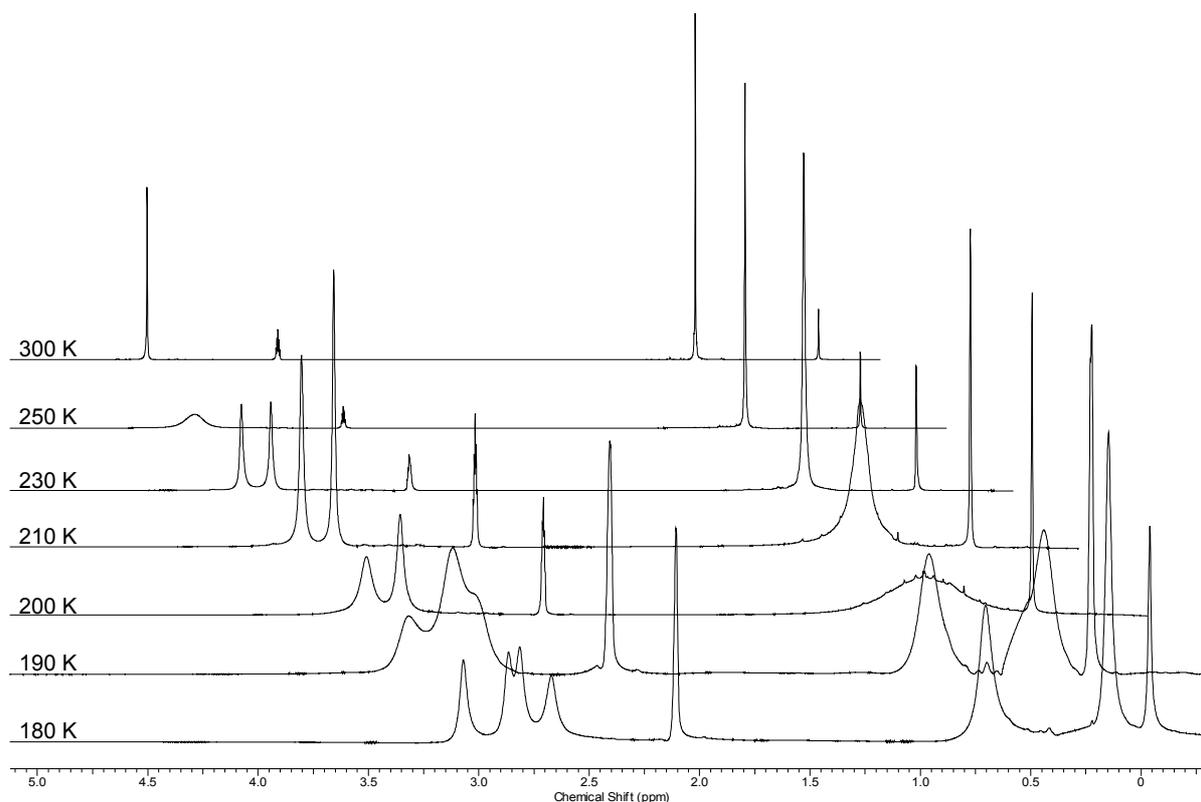


Abbildung 42: 1H -NMR-Spektren (500 MHz, d^8 -Toluol) von **27** bei verschiedenen Temperaturen. Der Aromatenbereich ist nicht dargestellt. Das Signal bei 2.11 ppm stammt von der Methylgruppe des Lösungsmittels.

Das Spektrum bei 300 K zeigt die bereits erwähnten drei Signale mit dem Integralverhältnis von 12H:18H:3H, entsprechend den NMe₂-, SiMe₃- und AlMe-Gruppen. Kühlt man die Probe ab, so beginnt zunächst das Signal für die NMe₂-Gruppen zu dekoaleszieren und spaltet sich zwischen 250 und 240 K in zwei Signale auf, die bei 230 K vollständig separiert sind. An diesem Punkt ist der Wechsel der beiden Hydrazidoliganden zwischen η^1 - und η^2 -Koordination langsam gegenüber der NMR-Zeitskala. Allerdings geben die Trimethylsilylgruppen der beiden Liganden immer noch nur ein Signal. Wird die Probe weiter abgekühlt, beginnen die beiden Signale der NMe₂-Gruppen zwischen 200 und 190 K abermals zu dekoaleszieren und spalten in wiederum je zwei Signale auf. Im selben Temperaturintervall dekoalesziert auch das Signal der Trimethylsilylgruppen und spaltet sich in ein zwei auf. Bei 180 K sind die Signale soweit separiert, dass für jede Methylgruppe und beide Silylgruppen der Hydrazidoliganden eigene Signale erhalten werden. Die Aufspaltung der Signale der NMe₂-Gruppen in vier Signale bedeutet entweder, dass bei dieser Temperatur die Rotation um die N–N-Achse nur langsam gegenüber der NMR-Zeitskala erfolgt, oder beide Hydrazidoliganden bei tiefer Temperatur in Lösung eine η^2 -Koordination einnehmen, was im Widerspruch zur Molekülstruktur im Kristall steht.

Das an einem 300 MHz-Spektrometer aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum von **27** weist bei Raumtemperatur lediglich zwei Signale auf. Das Signal der anionischen Methylgruppe ist aufgrund der Dynamik so stark verbreitert, dass es nicht lokalisiert werden kann. Wird das Spektrum jedoch an einem 500 MHz-Spektrometer aufgenommen und kühlt man die Probe auf 230 K ab, so wird ein scharfes Signal bei -0.6 ppm sichtbar. Während im ¹H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur je ein Signal für alle NMe₂- und SiMe₃-Gruppen existieren, sind bei dieser Temperatur im ¹³C-NMR-Spektrum (500 MHz-Spektrometer) sämtliche Gruppen aufgelöst, was sich mit der größeren spektralen Bandbreite der ¹³C-Nuklide im Vergleich zu den ¹H-Nukliden und der höheren Auflösung des 500 MHz-Spektrometers erklären lässt.

2.2.2.1 Reaktivität des Bishydrazids [Ta(TDMH)₂Cl₃]

Für Vorhersagen der Reaktivität von Übergangsmetallverbindungen eignet sich in der Regel die Valenzelektronenzahl. Wird nach der üblichen Zählweise gezählt, so besitzt **24** 18 Valenzelektronen. Ob jedoch jeder Hydrazidoligand mit sechs Elektronen zur Valenzelektronenzahl beiträgt, lässt sich nicht genau sagen, da diese α -Donorliganden grundsätzlich von den Standardgeometrien abweichende Koordinationsgeometrien erzwingen. Somit sind die 18 Valenzelektronen als

Obergrenze zu betrachten. Mit maximal 18 Valenzelektronen stellt **24** also tendenziell eine Elektronenmangelverbindung dar, an der nukleophile Substitutionsreaktionen ablaufen sollten.

24 wurde in Reaktionen mit CpLi, CpNa, Cp₂Mg, Li(N(SiMe₃)₂), Na(N(SiMe₃)₂), LiNMe₂ und ClMg(TDMH) umgesetzt, um Chloroliganden durch Cyclopentadienyl-, Alkylamid-, Silylamid- oder Hydrazidogruppen zu ersetzen. Dabei wurden die Stöchiometrien, Lösungsmittel und Temperaturen variiert. Zwar fanden bei einigen Umsetzungen Reaktionen statt, jedoch ließ sich in keinem Fall ein einheitliches Produkt aus den erhaltenen Gemischen gewinnen. Auch Umsetzungen mit Diisopropylcarbodiimid in verschiedenen Stöchiometrien und Temperaturen führten zu keiner Insertionsreaktion.

Für den Versuch, die Chloroliganden mit anderen Halogeniden oder Pseudohalogeniden zu substituieren, wurden CsF, welches alternativ eine Desilylierung hätte einleiten können, und TMSN₃ eingesetzt. Mit CsF fand keine Reaktion statt. Mit dem Silylazid gelang es, eine Substitution der Chloroliganden durchzuführen, was durch das Auftreten der charakteristischen Azidbande im IR-Spektrum des Rohproduktes und einer Hochfeldverschiebung im ¹H-NMR-Spektrum desselben zu erkennen war. Jedoch ist das Produkt nicht dauerhaft stabil und zersetzt sich beim Versuch, es zu isolieren und zu charakterisieren.

Desweiteren wurden Reaktionen unter reduktiven Bedingungen geführt. So sollten phosphinstabilisierte Ta(IV)- oder Ta(III)-Verbindungen erhalten werden. Jedoch gelang es nicht, mit Lithium oder Naphtylnatrium reduzierte Spezies mit Trimethyl- oder Triphenylphosphin abzufangen. Die Reaktion mit zwei Äquivalenten C₈K und einem Äquivalent ClMg(TDMH) in Gegenwart von Pyridin führte in heißem Toluol zu einer raschen Reaktion, bei dem in geringen Mengen ein hexanlösliches, sublimierbares Wachs entsteht, welches kein Pyridin enthält und ein interessantes ¹H-NMR-Spektrum zeigt (Abbildung 43). Der zur Sublimation benötigte niedrige Druck und hohe Temperatur deuten auf eine Tantalverbindung hin, obgleich das EI-Massenspektrum kein tantalhaltiges Fragment aufweist.

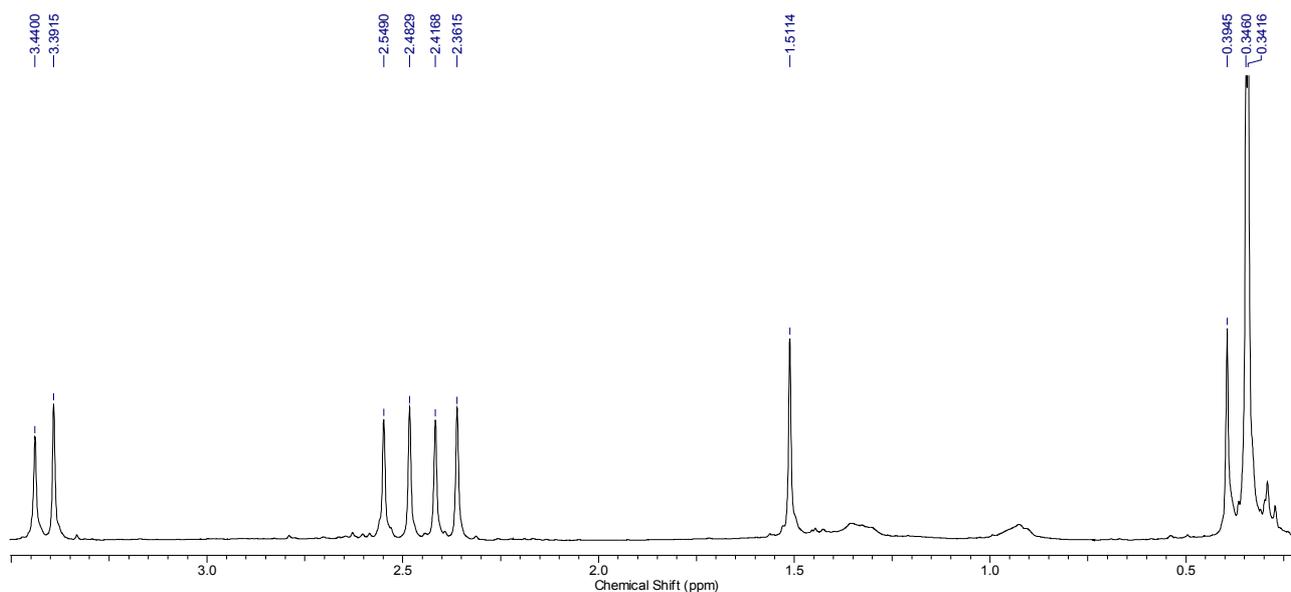


Abbildung 43: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6D_6 , 300 MHz) des Sublimats der Reduktion von **24** in Gegenwart von $\text{CIMg}(\text{TDMH})$ und Pyridin.

Die Integrale der doppelten Signale im Bereich von 3.5-2.3 ppm betragen je 3H, das des Singuletts bei 1.5 ppm 6H und die beiden Singuletts im Hochfeldbereich 9H und 18H. Das Spektrum weist auf eine Zusammensetzung hin, die etwa $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)(\text{TDMH})_3]$ entspricht, wobei einer der drei TDMH-Liganden sich stärker von den beiden anderen unterscheidet, als diese untereinander (alle vier Methylgruppen sind nicht äquivalent, die Silylgruppen sind magnetisch ähnlich). Die Zuordnung des 6H zählenden Singuletts bei 1.5 ppm zu einer Hydrazido(2-)-Gruppe ist etwas unglücklich, da die korrespondierenden Signale solcher Gruppen gewöhnlich zwischen 2.6 und 3.5 ppm zu finden sind, wie in einem späteren Kapitel noch gezeigt wird. Damit lässt sich aufgrund dieses NMR-Spektrums kein plausibles Postulat zur Zusammensetzung dieses Reaktionsprodukts machen. Das EI-Massenspektrum zeigt kein Signal, welches einem tantalhaltigen Fragment zuzuordnen wäre. Nicht zuletzt die Tatsache, dass das vermeintliche Produkt keiner Reduktion zu entstammen scheint, und die schlechte Neigung zur Kristallisation führen dazu, dass dieses Produkt sich seiner genauen Bestimmung entzieht.

2.2.3 Umsetzungen mit TMS-TDMH

Dass Silylgruppen und Protonen bisweilen ähnliche Reaktionen zeigen, ist einsichtig. Beide bilden vergleichsweise leicht Kationen und zeigen eine gewisse Affinität zu Sauerstoff und

Halogenen. Hwu und Wang zeigten, dass *N,N*-bis(Trimethylsilyl)dialkylhydrazine mit Ketonen und Aldehyden reagieren, und so Hydrazone unter aprotischen Bedingungen zugänglich sind.¹³²

Danopoulos *et al.* setzten TaCl₅ mit *N*-Amino-tetramethylpiperidin in Gegenwart von Trimethylchlorsilan um, und erhielten Isodiazenidotantalate(III).⁹³ Bei diesen Umsetzungen postulierten sie silylierte Hydrazinderivate als Intermediate. Winter *et al.* setzten H-TDMH mit TaCl₅ in Gegenwart von Basen um und erhielten kationische Hydrazido(2-)-Verbindungen.⁸⁵

Diese drei Beispiele zeigen, dass sich unter Umständen Protonen in Kondensationsreaktionen durch Trimethylsilylgruppen ersetzen lassen, wenn protische Bedingungen nicht gewünscht sind. Folglich schienen Reaktionen mit TMS-TDMH und TaCl₅ interessant.

Wannagat und Höfler beschrieben 1966 die Synthese von H-TDMH und TMS-TDMH, wobei letzteres nach Lithiierung von H-TDMH und Umsetzung mit Trimethylchlorsilan zugänglich ist.¹³³ Da bereits gezeigt wurde, dass gemischte Magnesiumhydrazide einen guten Ersatz für Lithiumhydrazide darstellen, wurde eine analoge Synthese von TMS-TDMH ausgehend von ClMg(TDMH) oder BrMg(TDMH) erarbeitet. Interessanterweise sind THF als Lösungsmittel und Hitze notwendig, um die vollständig gelösten Salze mit Trimethylchlorsilan zur Reaktion zu bringen. Der Vorteil dieser Methode besteht in dem einfacher zugänglichen und günstigeren Metallreagenz. Der Nachteil liegt in der etwas aufwändigeren Isolation des Produkts, welches sich erst nach Entfernen des Lösungsmittels THF und anschließender Extraktion des Rückstands mit Hexan durch fraktionierte Destillation gewinnen lässt.

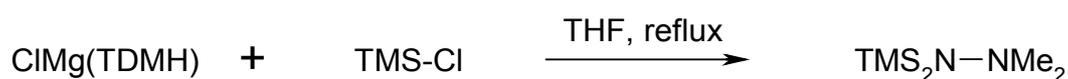


Abbildung 44: Darstellung von TMS-TDMH.

[CpTaCl₄] reagiert nur langsam mit einem oder zwei Äquivalenten TMS-TDMH in Toluol zu Produktgemischen, aus welchen sich keine Verbindung isolieren ließen. Umsetzungen von TMS-TDMH mit WCl₆, WOCl₄, WO₂Cl₂ und MoO₂Cl₂ in Toluol ergaben keine isolierbaren Verbindungen.

Bei der Reaktion von TMS-TDMH mit TaCl₅ mit mehreren Äquivalenten des Hydrazins in Toluol oder Diethylether ergeben sich Produktgemische, in denen sich das Bishydrazid [Ta(TDMH)₂Cl₃] **24** nachweisen lässt. Jedoch ließ sich in keinem Fall ein Hauptprodukt isolieren.

Wird die Reaktion jedoch äquimolar in Toluol geführt, so fällt ein dunkelgrauer Feststoff aus, der in keinem gängigen Lösungsmittel gut löslich ist, mit dem er nicht reagiert. Jedoch lassen das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und die Chloranalyse auf die Verbindung $[\text{Ta}(\text{TDMH})\text{Cl}_4]$ **28** schließen. NbCl_5 reagiert analog zu $[\text{Nb}(\text{TDMH})\text{Cl}_4]$ **29**.

28 reagiert in Toluol bei Zugabe von Pyridin unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan und Ausbildung einer *end-on* Hydrazido(2-)-Gruppe zu $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ **30**, welches sich durch langsame Kristallisation aus dem tief roten Reaktionsmedium durch Überschichten mit Hexan kristallin gewinnen lässt. Das tief violettfarbene, kristalline Produkt ist nicht mehr in Toluol löslich, was sich bereits dadurch bemerkbar macht, dass sich bei der Reaktion ein rotes Öl abscheidet. Die intensive Farbigkeit lässt zwei Erklärungsansätze zu. Der erste ist, dass sich eine niedervalente Spezies bildet, die Tantal in der Oxidationsstufe III oder IV enthält. Dagegen spricht die Zusammensetzung, die wenig Möglichkeiten für die für Ta(III)/Ta(IV) typische Dimerisierung zu einer dinuklearen Spezies bietet. Die andere Erklärung ist die einer *charge transfer* Verbindung. Dieser Ansatz scheint plausibel, da es sich um eine diamagnetische Verbindung handelt, die einen redoxaktiven Liganden trägt.

Auf gleichem Wege ist $[\text{Nb}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ **31** zugänglich, welches eine dunkelgrüne Farbe im Festkörper und eine blass grüne in Lösung aufweist.

Als Neutralliganden, die die zweite Eliminierung von Trimethylchlorsilan einleiten und zu oktaedrischen Verbindungen führen sollen, wurde eine ganze Reihe guter σ -Donoren mit variierender π -Acidität ausprobiert. Darunter waren Triethylamin, THF, TMEDA, DME, Trimethylphosphin, Triphenylphosphin, DPPE, Acetonitril, Ethan-di(dimethylhydrazon), *i*PrDAD, *t*BuDAD, *N,N*-Bis(pentafluorphenyl)-2,3-butandiimin und Cyclohexylisonitril.

Triethylamin, sämtliche genannten Phosphine, Acetonitril, das Dihydrazon, *t*BuDAD, *N,N*-Bis(pentafluorphenyl)-2,3-butandiimin und Cyclohexylisonitril erwiesen sich dabei als ungeeignet, **28** oder **29** in zu **30** und **31** analoge Verbindungen zu überführen. Mit den Phosphinen fanden keine Reaktionen statt. Die Isonitrile bewirkten einen Farbwechsel der Reaktionslösungen, die Rohproduktspektren ließen jedoch Produktgemische erkennen. Langsame, unselektive oder gar keine Reaktionen liefen mit Acetonitril und THF ab.

Mit TMEDA ließ sich $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3(\text{TMEDA})]$ **32** darstellen, nicht jedoch das Niob-Analogon. Es findet keine Reaktion zwischen **29** und TMEDA statt. DME transformiert **29** zu $[\text{Nb}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3(\text{DME})]$ **33**. **28** reagiert jedoch nicht mit DME. Lediglich das

Etherspaltungsprodukt $[\text{Ta}(\text{TDMH})(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OMe})\text{Cl}_3]$ ließ sich in geringen Mengen in der Reaktionslösung nachweisen. Während *t*BuDAD nach einmaliger, erfolgreicher Umsetzung lediglich unreine, möglicherweise das Diazabutadien auch in verbrückenden Modi enthaltende Produktgemische ergab, ließ sich mit *i*PrDAD $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3(\textit{iPrDAD})]$ **34** synthetisieren. Die analoge Darstellung von $[\text{Nb}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3(\textit{iPrDAD})]$ erwies sich als nicht reproduzierbar, wie auch schon die Darstellung von $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3(\textit{tBuDAD})]$.

Eine Übersicht über die auf diesem Weg zugänglichen Verbindungen gibt Abbildung 45.

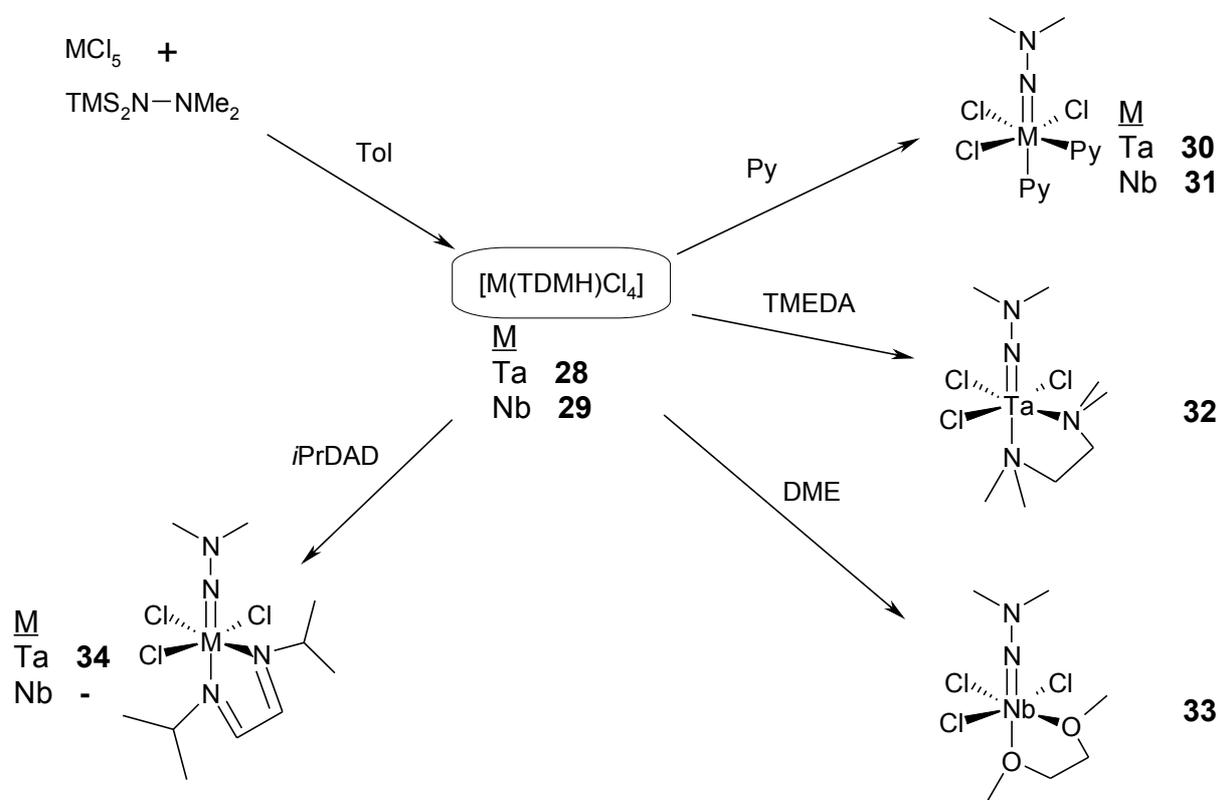


Abbildung 45: Ausgehend von den Monohydraziden **28** und **29** sind eine Reihe von Hydrazido(2-)-Komplexen zugänglich.

Die Synthese von *i*PrDAD wurde zuerst von Kliegman und Barnes 1970 publiziert.¹³⁴ Sie beschrieben ein Verfahren, in dem nach Zugabe der wässrigen Glyoxallösung zum Amin zwei Tage gerührt wurde. Nach diesen zwei Tagen wurde das Gemisch erhitzt, worauf sich zwei Phasen bildeten, von denen die organische das Produkt in 77% Ausbeute enthielt. Bei Versuchen, diese Synthese nachzuvollziehen, verfärbte sich die Reaktionsmischung binnen kurzer Zeit zu einer orange-braunen Suspension, aus der sich das gewünschte Produkt nicht isolieren ließ. Auch

Svoboda und tom Dieck beschrieben dieses Verhalten bei ihrer Synthese in Hexan, welche 9.9% Ausbeute ergab.¹³⁵ Auch spätere Publikationen, wie zum Beispiel von Thiele,¹³⁶ bezogen sich bei der Synthese des *i*PrDAD auf Svoboda und tom Dieck.

Bei der Zugabe des Amins zur Glyoxallösung bei 0°C fällt schnell ein perlmuttartiger Feststoff in großen Blättchen aus. Diese lösen sich unvollständig in Benzol und ergeben neben dem in Benzol in Lösung gegangenen Rohprodukt eine zweite flüssige Phase, die sich abscheidet. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt sauberes Produkt mit einem sehr breiten Signal bei 5.2-5.0 ppm mit einem Integral von etwa 3H pro Molekül Diazadien. Diese Verunreinigung lässt sich nicht durch Sublimation entfernen und zersetzt das Rohprodukt binnen kurzer Zeit bei Raumtemperatur in ein orange-braunes Öl unbekannter Zusammensetzung. Diese Zersetzung findet schneller statt, wenn das Rohprodukt etwa in Methanol in Lösung gebracht wird. Daher lässt sich annehmen, dass das Produkt aus der Reaktionslösung als Hydrat ausfällt. Bei Raumtemperatur und in Lösung befinden sich Produkt und Wasser in der gleichen Phase und reagieren unter Umkehrung der Kondensation zu Glyoxal und Amin oder zu *N,O*-Acetalen, die das orange-braune Öl bilden. Um dieser Reaktion vorzugreifen, wurde die Reaktionsdauer auf drei Minuten verkürzt. Als Lösungsmittel wurde Wasser gewählt, in welchem das Produkt die geringste Löslichkeit zeigt. Wird die Reaktion also kurz und in Wasser geführt, und das schnell isolierte Rohprodukt ebenso schnell über Na₂SO₄ und CaH₂ getrocknet, lässt sich die Ausbeute von teilweise unter 10% auf über 40% steigern. Eine verlässliche eigene Synthesevorschrift wird im Experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **32-34** sind charakteristisch. Die axial koordinierten Gruppen der Neutralliganden lassen sich von den äquatorial koordinierten unterscheiden. Für **30** und **31** ergibt sich je ein vollständiger Signalsatz für die beiden Pyridinliganden. Die Methylgruppen der Hydrazidoliganden zeigen Singulets im Bereich um 3.0 ppm, wobei die Hydrazidogruppen der Niobverbindungen generell stärker hochfeldverschobene Signale zeigen als korrespondierende Tantalverbindungen. Die DAD-Verbindung **36** zeigt ungewöhnlich weit hochfeldverschobene Signale für die Azomethinprotonen des Rückgrats und stark tieffeldverschobene Signale der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen. Allerdings sind die exakten Lagen der Signale des Neutralliganden stark von der Konzentration abhängig.

Alle Verbindungen diesen Typs sind farbig, eine Eigenschaft, die d⁰-Verbindungen nicht oft zu eigen ist. Wie bereits angesprochen ist die plausibelste Erklärung dafür ein *charge-transfer* vom elektronenreichen Hydrazidoliganden zum Metall und/oder π -aciden Liganden. Mountford⁷⁴ und

Odom⁹⁵ zeigten dies an Hydrazido(2-)-Titanverbindungen, welche sie mit DFT-Rechnungen untersuchten.

Von **32**, **33** und **34** ließen sich aus Toluol Kristalle gewinnen, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden.

32 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z=4$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **32** im Kristall ist in Abbildung 46 dargestellt, ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 11 gegeben.

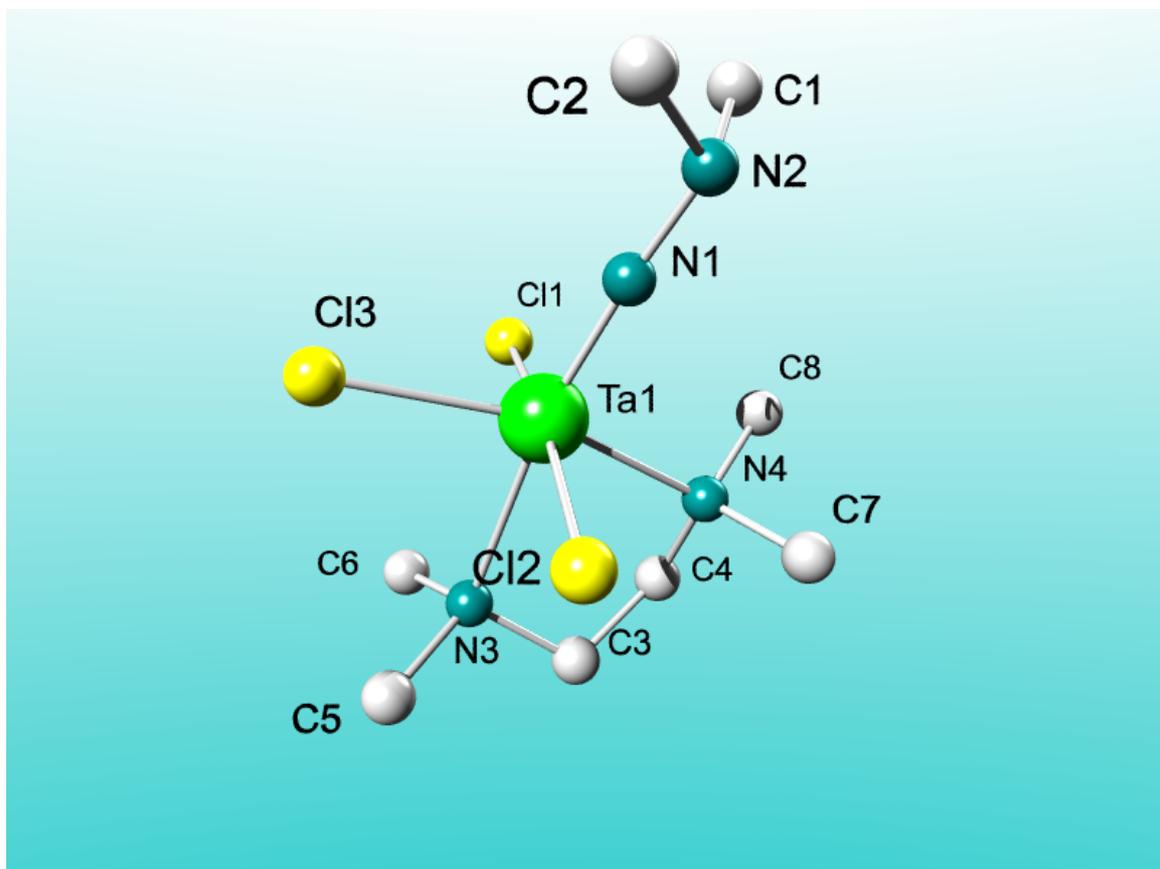


Abbildung 46: Molekülstruktur von $[Ta(NNMe_2)Cl_3(TMEDA)]$ **32**; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ta1-N1	1.759(3)	N1-N2	1.356(4)	N1-Ta1-N4	95.40(13)
Ta1-C11	2.3972(11)	Ta1-N1-N2	173.9(3)	N3-Ta1-N4	76.41(11)
Ta1-C12	2.3777(10)	N1-Ta1-C11	96.04(11)	C1-N2-N1	111.7(4)
Ta1-C13	2.3798(9)	N1-Ta1-C12	94.19(11)	C2-N2-N1	110.9(3)
Ta1-N3	2.464(3)	N1-Ta1-C13	102.65(10)	C1-N2-C2	112.6(4)
Ta1-N4	2.312(3)	N1-Ta1-N3	170.94(12)		

Tabelle 11: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[Ta(NNMe_2)Cl_3(TMEDA)]$ 32.

Das Atom Ta1 ist verzerrt oktaedrisch von einem apikalen Hydrazido(2-)-Liganden, drei meridional angeordneten Chloroliganden und einem äquatorial/axial koordinierten TMEDA-Liganden umgeben. Der Abstand zwischen dem Metallzentrum Ta1 und dem Haftatom der Hydrazido(2-)-Gruppe N1 beträgt 1.75 Å, was ein typischer Abstand für zweifach negativ geladene Stickstoffatome ist. Abstände dieser Größe finden sich sowohl in vergleichbaren Imidoverbindungen wie $[Ta(NtBu)Cl_3Py_2]$ (1.74 Å)^{41a} und $[Ta(NtBu)(N(H)tBu)Cl_2Py_2]$ (1.73 Å)¹¹¹ als auch in vergleichbaren Hydrazido(2-)-Verbindungen wie $[W(NNPh_2)Cl_2(PMe_2Ph)_3]$ (1.76 Å)¹³⁷ oder $[Ta(NNMe_2)Cl_2(H_2NNMe_2)(TMEDA)]Cl$ (1.77 Å)⁸⁵ wieder. Die Abstände zwischen Ta1 und den Chloroliganden variieren zwischen 1.38 (Cl2 und Cl3) und 1.40 Å (Cl1). Bemerkenswerterweise weicht Cl1 mit seiner längeren Bindungslänge von den anderen beiden um etwa 2 pm ab, obwohl sich *trans* dazu Cl2 befindet. Cl3 hingegen weicht in seinem Abstand zu Ta1 nicht stark von Cl2 ab, obwohl sich *trans* dazu N4 des TMEDA-Liganden befindet. Der Abstand zwischen dem Zentralatom Ta1 und N3, dem axial koordinierten Stickstoffatom des TMEDA-Liganden, beträgt 2.46 Å und ist damit 15 pm länger als der Abstand zwischen Ta1 und dem äquatorial koordinierten Haftatom N4, welcher 2.31 Å beträgt. Das Zentralatom ist etwas zum Hydrazidoliganden aus der Äquatorialebene versetzt, was sich in den leicht vergrößerten Winkel zwischen N1, Ta1 und den äquatorial koordinierten Atomen ausdrückt. Diese betragen ungefähr 95°. Lediglich der Winkel N1-Ta1-Cl3 weicht mit 102° relativ stark ab. Eine Entsprechung findet sich im Winkel N1-Ta1-N3, der sich zwischen den beiden axialen Positionen und Ta1 aufspannt. Er weicht mit 171° um 9° vom idealisierten Winkel von 180° ab. Die Folge davon ist eine Verringerung des Winkels N3-Ta1-N4 von idealen 90° auf nur noch 76°, was ungewöhnlich für einen Liganden ist, der mit zwei Methyleinheiten in der Brücke ausreichend Spiel für eine ungespannte Koordination hat. Jedoch ist dieser kleine Bisswinkel offenbar eine Eigenschaft des TMEDA-Liganden. Sucht man nach Verbindungen, in denen sich der bidentate Ligand möglichst

ohne Einfluss des koordinierten Metalls ausrichten kann, so stößt man auf einfache Alkalisalze. In den Natriumamiden $[\text{Na}_{10}(\text{NMe}_2)_{10}(\text{TMEDA})_4]$ und $[\text{Na}_{12}(\text{NMe}_2)_{12}(\text{TMEDA})_4]$ beträgt der Bisswinkel nur 73° , obwohl die koordinierten Natriumatome tetraedrisch umgeben sind.¹³⁸ Der Winkel Ta1–N1–N2 beträgt 174° . Er spricht für eine sp-Hybridisierung des Stickstoffatoms N1. Für einen Bindungsgrad zwischen N1 und N2, welcher höher als Eins ist, spricht der Abstand zwischen den beiden den Liganden ausmachenden Stickstoffatomen, welcher 1.35 \AA beträgt und damit etwa 10 pm kürzer ist als der des freien oder koordinierten Hydrazins, welcher etwa 1.44 \AA beträgt.¹³⁹ Dass die Bindungsordnung jedoch kleiner als Zwei sein muss, erschließt sich beim Blick auf die Winkel um N2. Diese sind nur unwesentlich größer als 109° , was auf eine sp^3 -Hybridisierung des am weitesten vom Tantalatom entfernten Stickstoffatoms des Hydrazidoliganden schließen lässt. Somit ist eine Formulierung als Hydrazido(2-)-Gruppe am zutreffendsten. Die elektronischen Eigenschaften dieses Verbindungstyps werden in Kapitel 2.2.3.1 diskutiert.

33 kristallisiert triklin in der Raumgruppe P21/c mit $Z = 12$ und drei unabhängigen Molekülen ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **33** im Kristall ist in Abbildung 47 dargestellt, ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 12 gegeben.

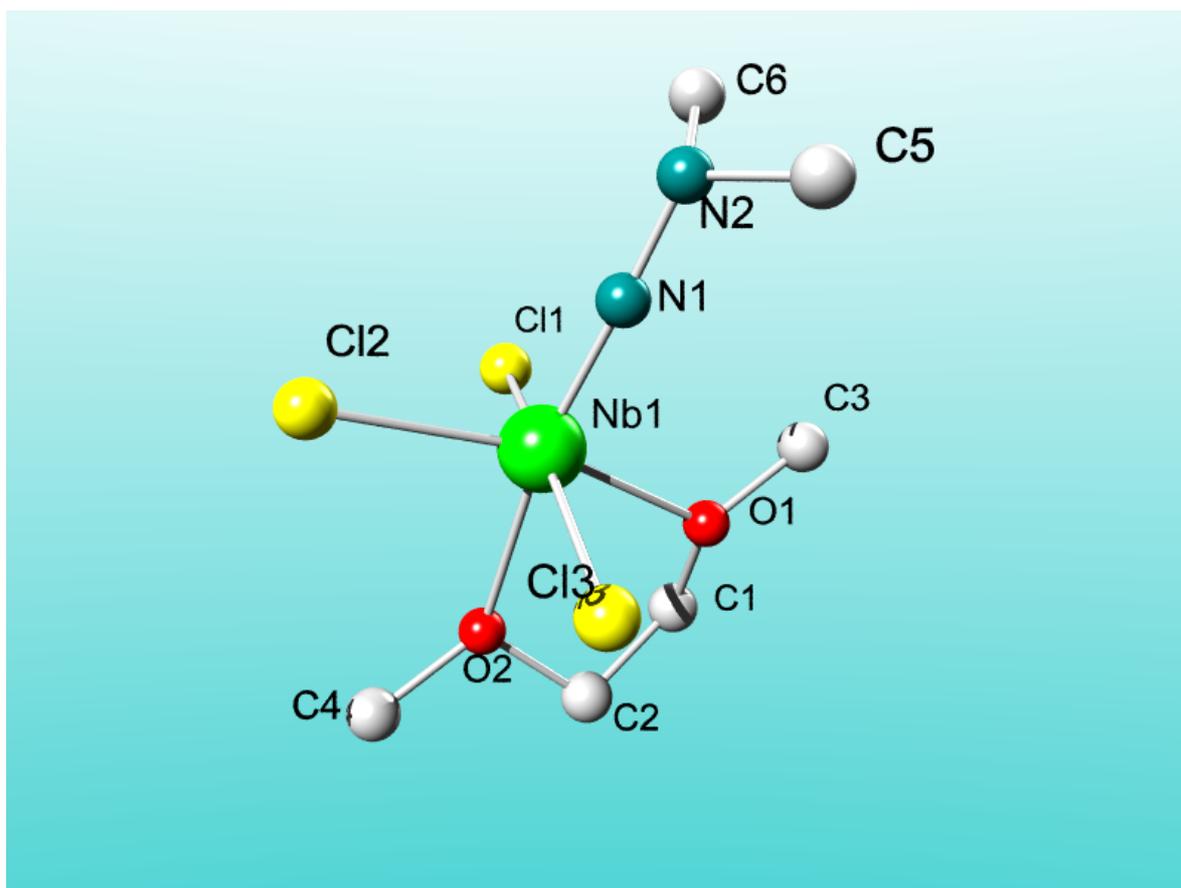


Abbildung 47: Molekülstruktur von $[Nb(NNMe_2)Cl_3(DME)]$ **33** (eines von drei unabhängigen Molekülen); Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Nb1-N1	1.763(2)	N1-N2	1.336(3)	N1-Nb1-O2	169.43(9)
Nb1-Cl1	2.4115(9)	Nb1-N1-N2	176.9(2)	O1-Nb1-O2	72.87(7)
Nb1-Cl2	2.3905(7)	N1-Nb1-Cl1	95.51(9)	C5-N2-N1	115.0(3)
Nb1-Cl3	2.4047(9)	N1-Nb1-Cl2	99.49(8)	C6-N2-N1	114.5(3)
Nb1-O1	2.1990(17)	N1-Nb1-Cl3	97.38(8)	C5-N2-C6	114.7(3)
Nb1-O2	2.3182(19)	N1-Nb1-O1	96.56(9)		

Tabelle 12: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[Nb(NNMe_2)Cl_3(DME)]$ **33**.

Das Niobatom Nb1 ist verzerrt oktaedrisch von den fünf Liganden umgeben. Die apikalen Positionen werden durch die Hydrazidogruppe und ein Sauerstoffatom des DME-Liganden eingenommen. Die äquatorialen Positionen sind von drei Chloroliganden und dem zweiten Sauerstoffatom des DME-Liganden besetzt. Der Abstand zwischen Nb1 und N1 beträgt 1.76 Å und liegt damit im gleichen Bereich wie der entsprechende Abstand in **32**. Die Abstände zwischen Nb1 und den Chloroliganden Cl1, Cl2 und Cl3 betragen 2.40, 2.39 und 2.41 Å. Abermals unterscheiden sich die beiden *trans*-ständigen Chloroliganden in ihren Abständen zum Zentralatom um 1 pm. Die Abstände zwischen Nb1 und den Sauerstoffatomen O1 und O2 betragen 2.19 bzw. 2.31 Å, worin sich der starke *trans*-Effekt der Hydrazidogruppe widerspiegelt. Der Winkel Nb1–N1–N2 beträgt 177° und ist damit nahezu linear, was für eine sp-Hybridisierung von N1 spricht. Die Winkel, die zwischen N1, Nb1 und den äquatorialen Liganden aufgespannt werden, reichen von 95° (Cl1) bis 99° (Cl2) und zeigen, dass das Niobatom etwas aus der Äquatorialebene hin zu N1 verschoben ist. Die Verzerrung wird noch deutlicher, wenn man sich die Winkel innerhalb der Äquatorialebene anschaut. Zwischen den Chloroliganden betragen diese etwa 94°, während die mit O1 gebildeten Winkel 82° bzw. 85° betragen. Die Verzerrung geht einher mit einem kleinen Bisswinkel von etwa 73° des DME-Liganden. Dieses ist jedoch ein typisches strukturelles Merkmal von oktaedrischen DME-Komplexen. So beträgt der Bisswinkel in [Nb(NtBu)Cl₃DME] 71°.¹⁴⁰ Der Winkel N1–Nb1–O2 beträgt 169°, was zeigt, dass auch die zweite Position, die vom DME-Liganden besetzt wird, von der idealen Oktaedergeometrie abweicht. Die Winkelsumme um N2 beträgt etwa 344°, die einzelnen Winkel damit jeweils etwa knapp 115°. Dies bedeutet eine deutliche Abweichung von den 109° einer idealen Tetraedergeometrie um N2 und liegt zwischen diesem und 120°, welche für eine trigonal planare Substituentenanordnung zu erwarten wäre. Dies ist als strukturelles Indiz dafür zu werten, dass das freie Elektronenpaar an N2 in einer stärkeren Wechselwirkung mit Nb1 einen geringeren $\pi^*_{\text{N-N}}$ -Charakter als in **32** besitzt (vergleiche Kapitel 2.2.3.1), in welchem die entsprechenden Winkel weniger deutlich von 109° abweichen. Dafür spricht auch der im Vergleich mit **32** kürzere Abstand N1–N2 von 1.33 Å.

34 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit Z = 2 und zwei unabhängigen Molekülen mit einem Molekül Toluol in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur eines der zwei unabhängigen Moleküle von **34** im Kristall ist in Abbildung 48 dargestellt, ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 13 gegeben. Das zweite, fehlgeordnete Molekül ist in Abbildung 49 dargestellt.

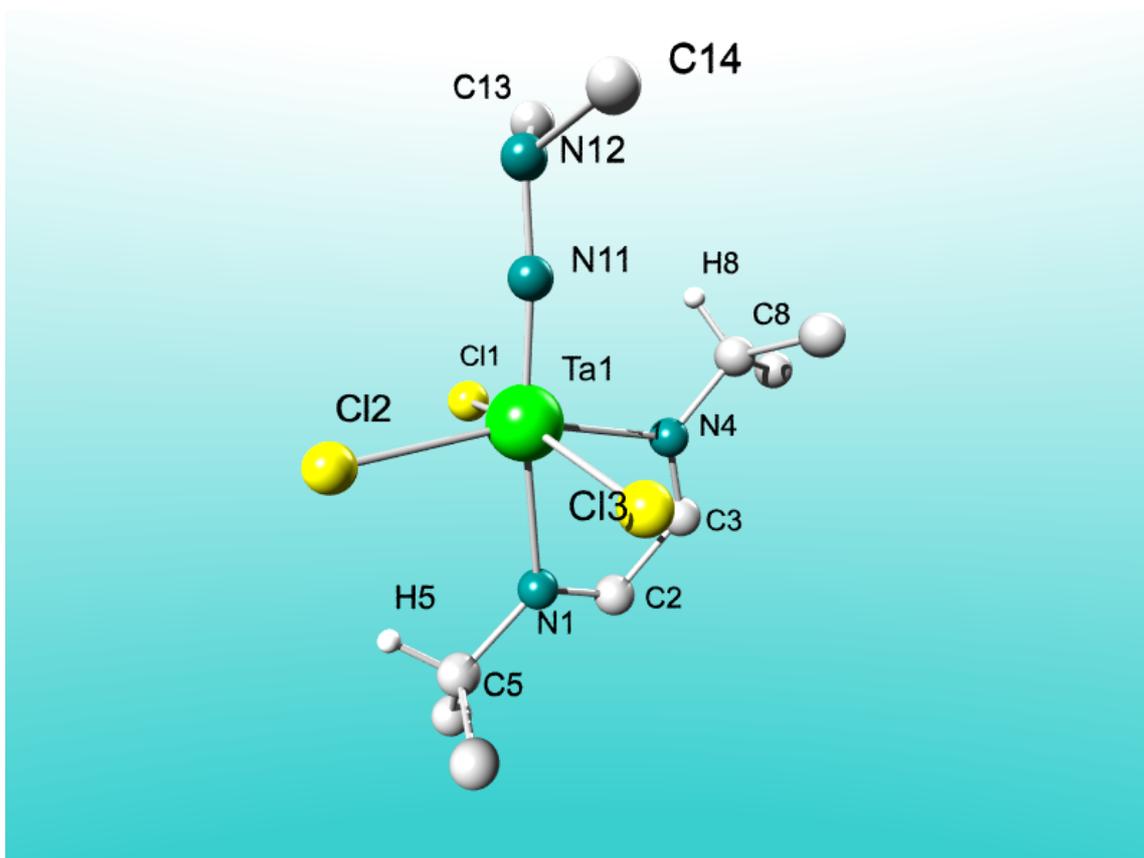


Abbildung 48: Molekülstruktur von $[Ta(NNMe_2)Cl_3(iPrDAD)]$ **34** (eines von zwei unabhängigen Molekülen); Wasserstoffatome und Toluol sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ta1-N11	1.759(4)	N1-C2	1.268(7)	N11-Ta1-N1	171.09(16)
Ta1-Cl1	2.4016(11)	C2-C3	1.463(8)	N11-Ta1-N4	99.39(15)
Ta1-Cl2	2.3889(13)	N4-C3	1.276(6)	N1-Ta1-N4	72.08(15)
Ta1-Cl3	2.3825(11)	Ta1-N11-N12	173.9(3)	C13-N12-N11	112.9(4)
Ta1-N1	2.350(4)	N11-Ta1-Cl1	95.58(11)	C14-N12-N11	112.9(4)
Ta1-N4	2.248(4)	N11-Ta1-Cl2	98.91(13)	C13-N12-C14	112.5(5)
N11-N12	1.371(5)	N11-Ta1-Cl3	99.54(12)		

Tabelle 13: Ausgesuchte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) von $[Ta(NNMe_2)Cl_3(iPrDAD)]$ **34**.

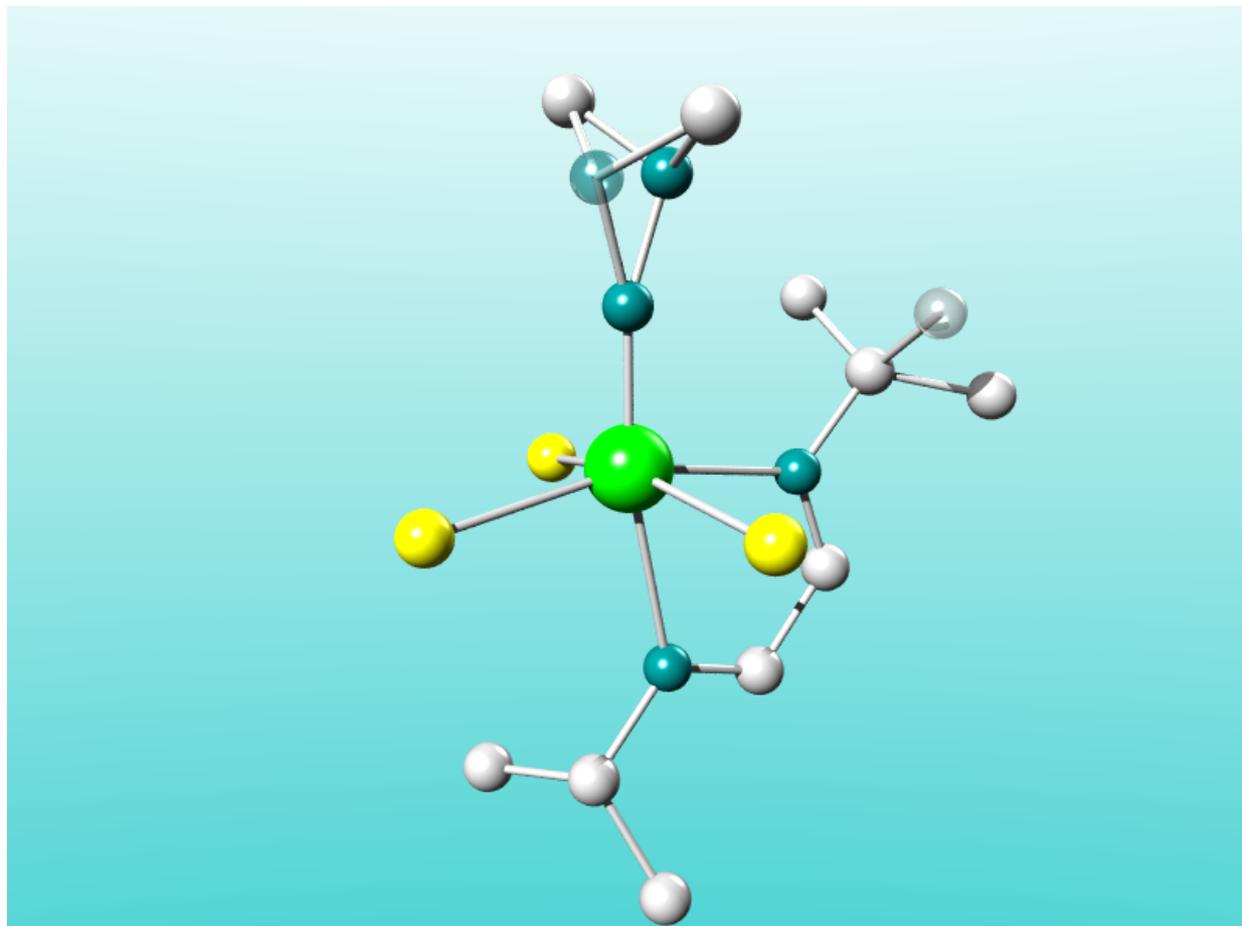


Abbildung 49: Zweites, fehlgeordnetes Molekül von $[Ta(NNMe_2)Cl_3(iPrDAD)]$ **34** im Kristall mit starker Abweichung des Winkels Ta-N-N von 180° .

Das Atom Ta1 ist verzerrt oktaedrisch von seinen fünf Liganden umgeben. Der Hydrazidoligand und ein Stickstoffatom des DAD-Liganden besetzen die beiden axialen Positionen und stehen *trans* zu einander. Die äquatoriale Ebene wird von den drei Chloroliganden und dem zweiten Stickstoffatom des DAD-Liganden aufgespannt. Der Abstand des Hydrazidstickstoffatoms N11 zu Ta1 beträgt 1.76 \AA und ist damit genau so lang wie der entsprechende Abstand in **32**. Die Abstände zwischen Ta1 und den Chloroliganden Cl1, Cl2 und Cl3 betragen 1.38 , 1.39 und 1.40 \AA . Wie bereits in **32** und **33** sind alle drei Chloroliganden unterschiedlich stark gebunden. Die Abstände zwischen Ta1 und den DAD-Haftatomen N1 und N4 betragen 2.35 und 2.25 \AA . Damit sind sie etwa 0.1 \AA kürzer als die entsprechenden Abstände im TMEDA-Komplex **32**, was sich durch die stärker gerichteten sp^2 -Orbitale des Diimins erklären lässt, welche eine bessere

Überlappung mit den freien d-Orbitalen des Tantalzentrums als die korrespondierenden sp^3 -Orbitale des TMEDA-Ligandens ermöglichen. Das Ausmaß des *trans*-Effekts des Hydrazido(2-)-Ligandens ist mit 0.10 Å verglichen mit 0.15 Å in **32** und 0.11 Å in **33** am geringsten in dieser Reihe an Komplexen. Dies mag auch daran liegen, dass das Rückgrat des Liganden aufgrund des hohen π -Bindungsanteils weniger Spielraum lässt als bei den Verbindungen mit gesättigtem Rückgrat. In $[\text{Nb}(\text{NC}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)\text{Cl}_3(\text{tBuDAD})]$ ist der *trans*-Effekt jedoch mit 0.16 Å deutlich größer.⁹⁶ Der Abstand C3–N4, welcher ein Maß für die Bindungsordnung der *trans* zum Hydrazidoliganden gelegenen Imingruppe ist, ist ein wenig länger als der korrespondierende Abstand C4–N1 der äquatorial koordinierten Imingruppe. Allerdings bewegt sich die Differenz in der gleichen Größenordnung wie die Standardabweichung, so dass sie nicht zu Argumentationszwecken herangeführt werden kann. Der Hydrazidoligand bildet mit dem Zentralatom einen Winkel von 174°, was ein Indiz für den hohen π -Bindungsanteil in der Bindung zwischen dem Tantalatom und dem Haftatom des Hydrazidoliganden ist. Der korrespondierende Winkel am fehlgeordneten zweiten Molekül ist jedoch mit 162° deutlich geringer, was ebenso wie der deutlich verlängerte N–N-Bindungsabstand in diesem von 1.44 bzw. 1.41 Å einen wesentlich geringeren π -Anteil in der Wechselwirkung mit dem Metall indiziert. Damit einher geht die Fehlordnung einer *iso*-Propylgruppe des DAD-Liganden (siehe Abbildung 49). Die Winkel, die zwischen N11, Ta1 und den äquatorialen Ligandatomen aufgespannt werden, betragen zwischen 95° (C11) und 99° (C12, C13, N4) und zeigen, dass das Zentralatom aus der Äquatorialebene heraus zum Hydrazidoliganden versetzt ist. Der Winkel N11–Ta1–N1 beträgt nur 171° ist genau so groß wie der korrespondierende Winkel in **32**. Die Winkelsumme um N12 beträgt 338°, die Atome um N12 weisen Winkel von jeweils etwa 112° zueinander auf. Das ist zwar eine Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie, jedoch kein Hinweis auf eine eventuelle Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares an N12 mit dem Rest des Moleküls. Der Diederwinkel (N1–C2–C3–N4) des Rückgrats des DAD-Liganden beträgt lediglich 0.4°. Die *iso*-Propylsubstituenten des Neutralliganden weisen mit ihren Methinprotonen in Richtung N11 und C12, wobei der Abstand im ersten Fall 2.89, im zweiten jedoch 2.71 Å beträgt. Dieses strukturelle Merkmal mag für die ungewöhnliche Verschiebung der NMR-Signale der Methinprotonen verantwortlich sein. Eine identische Begründung fanden Scholz *et al.*, als sie die Ursache der ungewöhnlichen NMR-Verschiebung der korrespondierenden Signale in $[\text{Nb}(\text{iPrDAD}(2-))\text{Cl}_3(\text{THF})]$ und $[\text{Ti}(\text{iPrDAD}^{2-})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ anhand von Röntgenstrukturanalysen untersuchten.¹⁴¹ Die Azomethinprotonen dieser DAD²⁻-Verbindung zeigten NMR-Signale, welche hochfeldverschoben zur Olefinregion lagen. Die Erklärung hierfür waren ebenfalls die

Wasserstoffbrückenbindungen der Methinprotonen, welche eine Ladungserhöhung des Liganden zur Folge hatten, die verantwortlich für die Hochfeldverschiebung der Azomethinprotonen gewesen sei.

Aus den strukturellen Parametern von *end-on* koordinierten Hydrazidogruppen lässt sich etwas über die Bindungssituation in diesen Verbindungen aussagen. Die wichtigen Parameter von **32-34** im Vergleich mit anderen Hydrazido(2-)-Verbindungen der Gruppe 5 und 6 gibt Tabelle 14 wieder.

	M–N	N–N	M–N–N
[Ta(NNMe ₂)Cl ₃ (TMEDA)] 32	1.75	1.35	173
[Nb(NNMe ₂)Cl ₃ (DME)] 33	1.76	1.33	176
[Ta(NNMe ₂)Cl ₃ (<i>i</i> PrDAD)] 34	1.75	1.37	173
[Cp' ₂ Nb(NNMe ₂)Cl] ⁶⁸	1.79	1.34	178
[W(NNMe ₂)Cl ₄ (NCCH ₃)] ¹⁴²	1.76	1.27	180
[W(NNPh ₂)Cl ₂ (PMe ₂ Ph) ₃] ¹³⁷	1.76	1.36	n.v.
[Ta(NNMe ₂)Cl ₂ (NH ₂ NMe ₂)(TMEDA)] ⁸⁵	1.77	1.32	172
[Nb(NNMe ₂)Cl ₂ (NH ₂ NMe ₂)(TMEDA)] ⁸⁵	1.77	1.31	171
[W(NN(Me ₄ -(CH ₂) ₅) ₂ Cl ₃ (OSiMe ₃)] ^{93a}	1.84/1.84	1.24/1.24	173
[Re(NN(Me ₄ -(CH ₂) ₅) ₂ Cl ₃)] ^{93a}	1.75/1.74	1.28/1.28	177/178
[HNET ₃][Ta(NN(Me ₄ -(CH ₂) ₅) ₂ Cl ₄)] ^{93b}	1.86/1.88	1.28/1.25	176/176

Tabelle 14: Vergleich charakteristischer Parameter von Hydrazido(2-)- und Bis(isodiazeno)-Verbindungen der Gruppe 5 und 6. Gegeben sind Abstände (Å) und Winkel (°) der Diazogruppe mit dem Metall. n.v.: Der Winkel war nicht im Supplement des Artikels enthalten.

Es existieren zwei mesomere Grenzstrukturen für *end-on* Hydrazido(2-)-Gruppen. Wie Abbildung 16 zeigt, lässt sich der terminale Hydrazidoligand sowohl als Hydrazid(2-) als auch als Isodiazen formulieren.

Die erste Grenzstruktur, die der Formulierung einer Hydrazido(2-)-Verbindung entspricht, ist durch einen kurzen Metall–Stickstoff-Abstand gekennzeichnet, da sich hierin die starke Wechselwirkung zwischen einem Metall in hoher Oxidationsstufe mit einem zweifach negativ geladenen Stickstoffatom äußert. Gleichzeitig befindet sich der Stickstoff–Stickstoff-Abstand innerhalb der Hydrazidogruppe im Bereich einer Stickstoff–Stickstoff-Einfachbindung, da sich das

einsame Elektronenpaar am alkylierten Stickstoffatom in einem Orbital mit $\pi^*_{\text{N,N}}$ -Charakter befindet (siehe Kapitel 2.2.3.1).

Die zweite Grenzstruktur, die der Formulierung als Isodiazeno-Verbindung des reduzierten Metalls entspricht, zeichnet sich durch veränderte Strukturparameter aus, die durch den Abfluss von Elektronen vom Stickstoffliganden zum Metall bedingt sind. Der Isodiazenligand besitzt nach außen keine Ladung, weshalb die Wechselwirkung mit dem um zwei Elektronen reicheren Metallzentrum schwächer ist. Somit verlängert sich der Abstand M–N. Gleichzeitig verkürzt die stärkere N–N-Wechselwirkung den Abstand N–N innerhalb der Liganden.

Diesen Zusammenhang verdeutlichen die in Tabelle 14 gegebenen Werte der Hydrazido(2-)-Verbindungen im Vergleich mit denen der Bis(isodiazeno)-Verbindungen. Dass dieser Zusammenhang nicht ohne Beschränkungen gilt, zeigen die Werte der Hydrazidoverbindung $[\text{W}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_4(\text{NCCH}_3)]$,¹⁴² in welchem der N–N-Abstand mit 1.27 Å ungewöhnlich kurz und vergleichbar mit den Parametern des Bis(isodiazeno)-tantalats $[\text{HNEt}_3][\text{Ta}(\text{NN}(\text{Me}_4-(\text{CH}_2)_5)_2\text{Cl}_4)]$ ^{93b} ist, ohne einen verlängerten Abstand M–N zu zeigen. Einen ungewöhnlich kurzen M–N-Abstand zeigt die Bis(isodiazeno)-Verbindung $[\text{Re}(\text{NN}(\text{Me}_4-(\text{CH}_2)_5)_2\text{Cl}_3)]$,^{93a} in welcher dieser mit 1.74 bzw. 1.75 Å im Bereich der aufgeführten Hydrazido(2-)-Verbindungen liegt, ohne die hierfür typischen verlängerten N–N-Abstände aufzuweisen.

Die Strukturparameter der Tabelle zeigen somit charakteristische Größenordnungen für die jeweiligen Grenzstrukturformulierungen auf, die jedoch fließend in einander übergehen.

2.2.3.1 Elektronische Eigenschaften der Hydrazido(2-)-Verbindungen

Die entstehenden Farben der Reaktionslösungen bei der Synthese der Hydrazido(2-)-Tantalverbindungen **30**, **32** und **34** lassen nur zwei Schlussfolgerungen bezüglich ihrer Entstehung zu. Die nächstliegende Annahme ist die einer Reduktion des eingesetzten Tantalchlorids. Ta(III/IV)-Verbindungen besitzen teilweise gefüllte d-Orbitale, welche durch damit ermöglichte d-d-Übergänge für die Farbe der meisten subvalenten Tantalverbindungen sorgen. Da jedoch die bereits besprochenen NMR-Spektren keine paramagnetischen Anteile aufweisen und auf eine oktaedrische Geometrie hindeuten, handelt es sich wahrscheinlich um Ta(V)-Verbindungen. Zum gleichen Ergebnis gelangt man bei der Analyse der besprochenen Strukturen von **32-34**, die röntgenographisch ermittelt wurden. Somit ist eine plausible Erklärung die, dass es sich um *charge*

transfer Übergänge (CT) handelt, deren Absorptionsbanden im optischen Bereich liegen. Diese Übergänge lassen sich zwanglos mit dem in Abbildung 16 formulierten Hydrazido/Isodiazenido-Dualismus dieses Liganden erklären. Hierfür sind HOMOs notwendig, deren Elektronendichte vornehmlich an den Hydrazidoliganden lokalisiert sind, und ein HOMO–LUMO-Abstand, der im optischen Bereich liegt. Da die Löslichkeit der Hydrazido(2-)-Verbindungen **30-34** nicht sehr gut ist, und sich daher schlecht homogene Lösungen bekannter Konzentration erstellen lassen, wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen, die in Reflexion am Festkörper gemessen wurden. Diese sind in Abbildung 50 wiedergegeben.

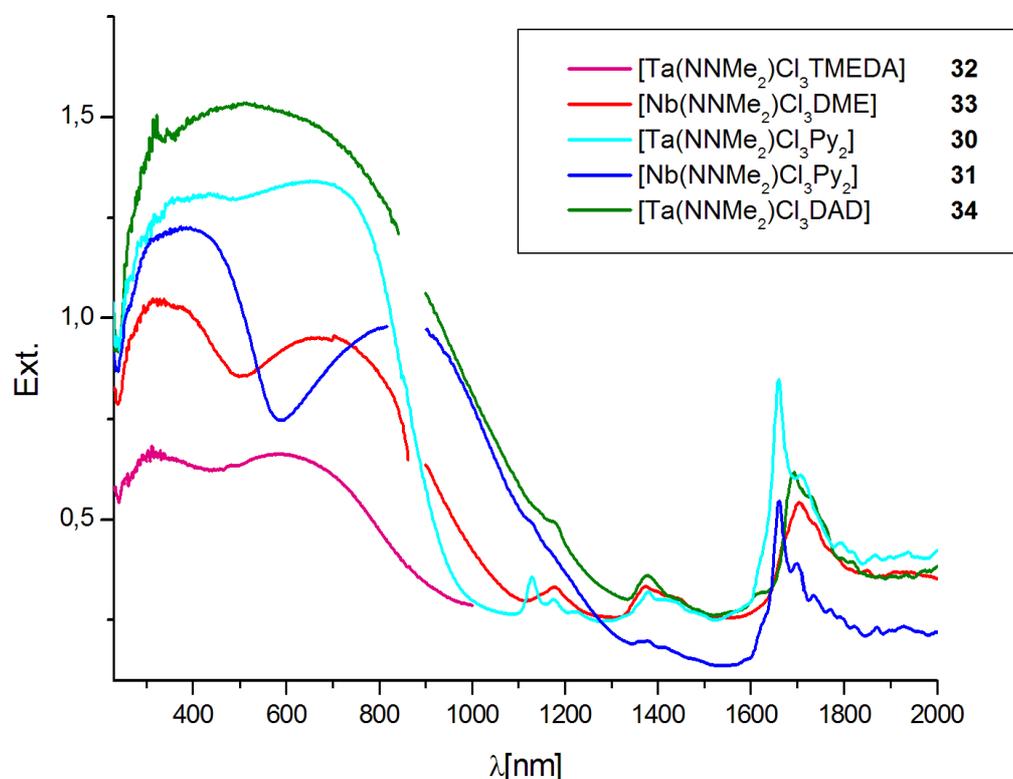


Abbildung 50: UV/Vis-NIR-Spektren von **30-34** am Festkörper in Reflexion gemessen. Gerätebedingte Messwertsprünge, die durch den Wechsel von Lichtquelle und/oder Monochromator entstehen, wurden von Hand aus den Messwerttabellen gelöscht.

Man erkennt im UV/Vis-Bereich aller Spektren mindestens zwei sehr breite Banden, die im Falle des $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3(i\text{PrDAD})]$ **34** verschmelzen. Die Lage der Absorptionsbanden sollte im Falle von CT's durch die Liganden zu beeinflussen sein. Liganden, welche π -acide sind, sollten im Vergleich zu π -basischen Liganden die energetische Lage des LUMO's absenken. Ebenso sollte der Wechsel von Niob zu Tantal die Bandenlage beeinflussen. Diese Einflüsse sind in den Spektren zu erkennen. Vergleicht man die Bandenlage der Spektren in der Reihenfolge steigender π -Acidität der Tantal- und Niobhydrazide, so ergibt sich eine Verschiebung der Banden zu längeren Wellenlängen (siehe Tabelle 15). Allerdings sind die angegebenen Werte keine Absolutwerte. Wie bei Betrachtung der Spektren ersichtlich wird, ist eine genaue Bestimmung der Maxima nicht ohne einen gewissen Fehler möglich. Der Trend ist jedoch auch ohne exakt bestimmte Bandenlage auszumachen.

	Ta			Nb	
	TMEDA 32	Py 30	<i>i</i> PrDAD 34	DME 33	Py 31
kurzwellige	322	378	429	347	382
langwellige	588	660	650	703	847

*Tabelle 15: Bandenlage der Hydrazidverbindungen in ihren Festkörperspektren. Die Lagen sind graphisch ermittelt und stellen keine Absolutwerte dar, da sie zum Teil in mit Messwertsprüngen behafteten Bereichen liegen. Zudem beinhaltet die kurzwellige Bande der *i*PrDAD-Verbindung **34** offenbar mindestens eine weitere Bande.*

Um diesen Trend eingehender zu untersuchen, wurden Rechnungen angestellt, die die an den Übergängen beteiligten Orbitale aufzeigen sollten. Die Rechnungen wurden von Robin Haunschild im Arbeitskreis Frenking am gleichen Fachbereich angefertigt.

Den Ausgangspunkt stellte die Optimierung der Molekülgeometrien mit RI-BP86 dar, der sich die Berechnung der MOs in Form von *Hartree-Fock* (HF) Orbitalen anschloss. Danach wurden die zehn energetisch niedrigst liegenden elektronischen Übergänge mittels TD CIS bestimmt.

In Abbildung 51 sind ausgewählte HF-Grenzorbitale dargestellt. Diese sind bis auf die TMEDA- und DME-Addukte **32** und **33** das HOMO und LUMO. Für letztere ist statt der LUMO's das jeweilige LUMO+1 dargestellt. Das LUMO in **32** und **33** besitzt sehr große σ -Anteile am jeweiligen Neutralliganden, diese sind jedoch nicht an optischen Übergängen beteiligt, so dass sie hier unberücksichtigt bleiben sollen. In der dargestellten Perspektive stehen die Hydrazidogruppen nach oben, die Neutralliganden befinden sich in dieser Darstellung unten und links. In der oberen Reihe ist jeweils das HOMO abgebildet. Die größte Elektronendichte ist an den Hydrazidoliganden lokalisiert. Diese weist s- und p-Beiträge auf und ist primär einer N–N σ -Wechselwirkung zuzuschreiben. Dazu mischen jeweils kleinere Anteile eines d_{yz} -Orbitals des Metalls und eines p_x -Orbitals eines Chloroliganden. Die jeweiligen HOMO's der vorgestellten Verbindungen sind sich qualitativ sehr ähnlich.

Die Rechnungen ergeben eine Reihe an Anregungen, welche sich als drei Banden auffassen lassen. Diese Banden finden sich in den in Lösung gemessenen UV/Vis-Spektren wieder, welche in Abbildung 52 dargestellt sind.

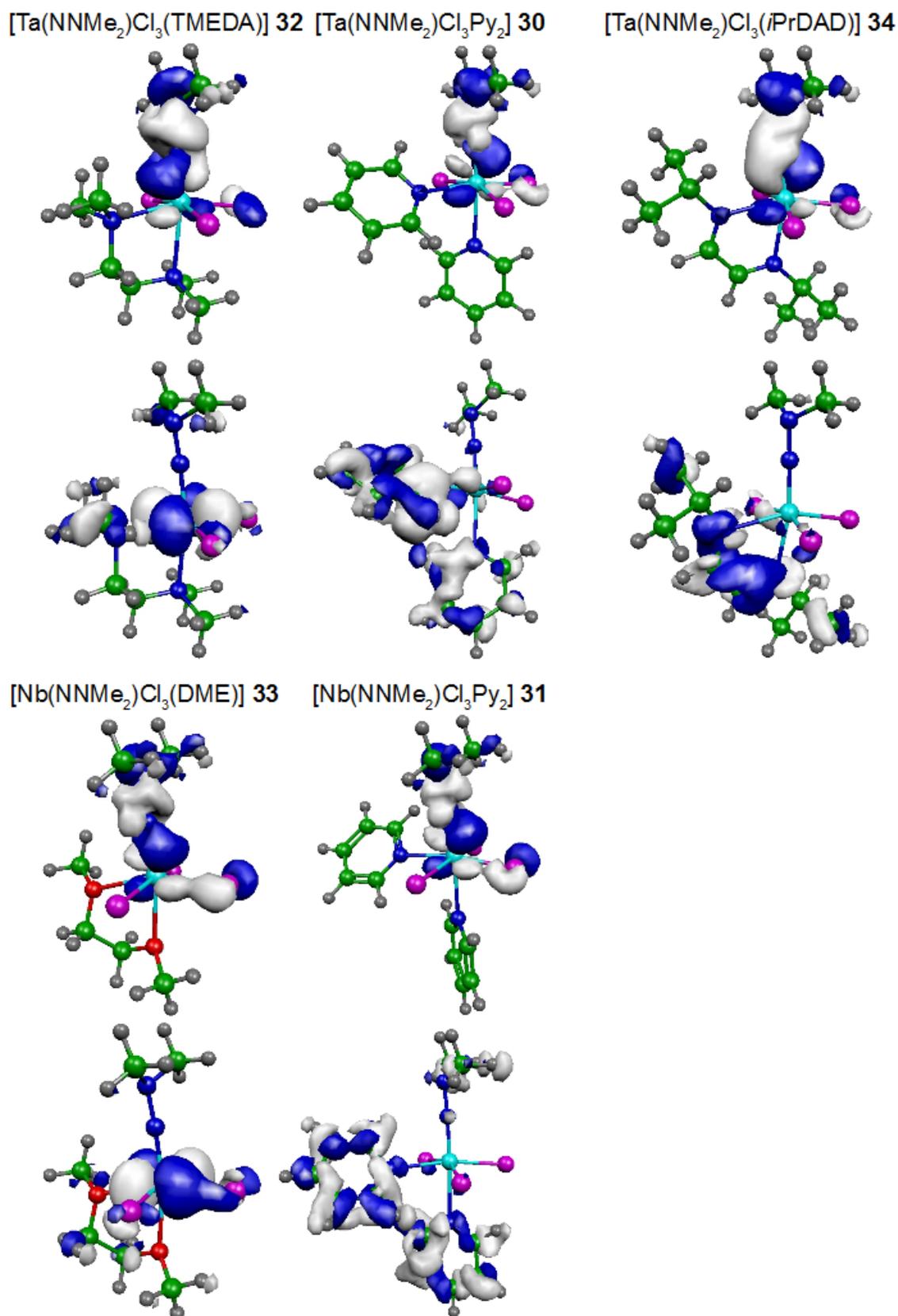


Abbildung 51: HF-Orbitale der Hydrazidverbindungen 30 bis 34. Dargestellt sind jeweils HOMO (oben) und LUMO (unten); bei 32 und 33 sind das LUMO+1 dargestellt, da die LUMOs nicht in die optischen Übergänge eingehen.

Die LUMO's der Verbindungen variieren qualitativ in Abhängigkeit von dem Neutralliganden des betrachteten Komplexes. In den Addukten der nicht π -aciden Liganden DME (**33**) und TMEDA (**32**) ist das LUMO+1 (das LUMO besitzt hier aus vorgenannten Gründen keine Relevanz für die optischen Übergänge) im Wesentlichen ein d_{xy} -Orbital des jeweiligen Metalls. Dazu mischen sehr kleine Anteile an p-Orbitalen der Chloroliganden und Anteile des Neutralliganden. An den optischen Übergängen sind auch Übergänge vom HOMO in höher liegende unbesetzte Orbitale beteiligt. Sämtliche Zielorbitale besitzen zum größten Teil Metall-d-Orbitalcharakter.

Das LUMO der Pyridinaddukte **30** und **31** wird vornehmlich von pyridinzentrierten Orbitalen gebildet, die π^* -Charakter haben. An den optischen Übergängen sind zusätzlich π - π^* -Übergänge der Pyridinliganden beteiligt, sowie Anregungen in höherliegende unbesetzte Orbitale, die zusätzlich zu den π^* -Anteilen der Pyridinliganden Beiträge von Metall-d-Orbitalen enthalten.

Das LUMO des *i*PrDAD-Addukts ist vornehmlich am *i*PrDAD-Liganden lokalisiert und besitzt antibindenden Charakter. Einen weiteren hohen Anteil am UV/Vis-Spektrum dieser Verbindung haben Übergänge vom HOMO in das LUMO+2, welches vom d_{xy} -Orbital des Tantalatoms dominiert wird.

Die oben erwähnten drei Banden lassen sich in den in Lösung gemessenen UV/Vis-Spektren (siehe Abbildung 52) wiederfinden, die sich jedoch deutlich von den Festkörperspektren unterscheiden. Die langwelligsten Banden, welche sich im sichtbaren Bereich befinden, zeigen eine ungefähr hundert Mal geringere Intensität als die kürzerwelligeren. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten dieser Banden ergab inkonsistente Werte zwischen 10^1 und 10^3 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die im nahen UV befindlichen zwei Banden liegen eng zusammen, bei den Pyridinkomplexen zeigt sich eine Schar an Übergängen, die möglicherweise von π - π^* -Übergängen der koordinierten Pyridinliganden herrühren und die CT-Übergänge überlagern. Die Absorptionskoeffizienten dieser UV-Übergänge liegen zwischen 10^3 und 10^4 $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Die Festkörperspektren (siehe Abbildung 50) zeigen sehr viel breitere Banden, die Intensitäten der im sichtbaren Bereich befindlichen Banden ist verglichen mit denen im UV sehr viel höher als in den in Lösung gemessenen Spektren. Um die Ursache für dieses Verhalten zu klären, wurde die Festkörperstruktur von **33** (drei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle) herangezogen, und die Anregungen erneut berechnet. Es zeigte sich, dass die Zahl der Anregungen mit der Zahl der Moleküle steigt. Somit steigt im Festkörper die Gesamtintensität der einzelnen Banden, die sich natürlich zudem verbreitern. Dieses Verhalten gibt einen Hinweis darauf, warum sich keine

konstanten Extinktionskoeffizienten der Banden der in Lösung gemessenen Spektren berechnen ließen. Die Extinktionskoeffizienten variieren mit der Konzentration. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf eine Aggregation in Lösung zurückzuführen, welche zudem die schlechte Löslichkeit der Verbindungen erklären könnte.

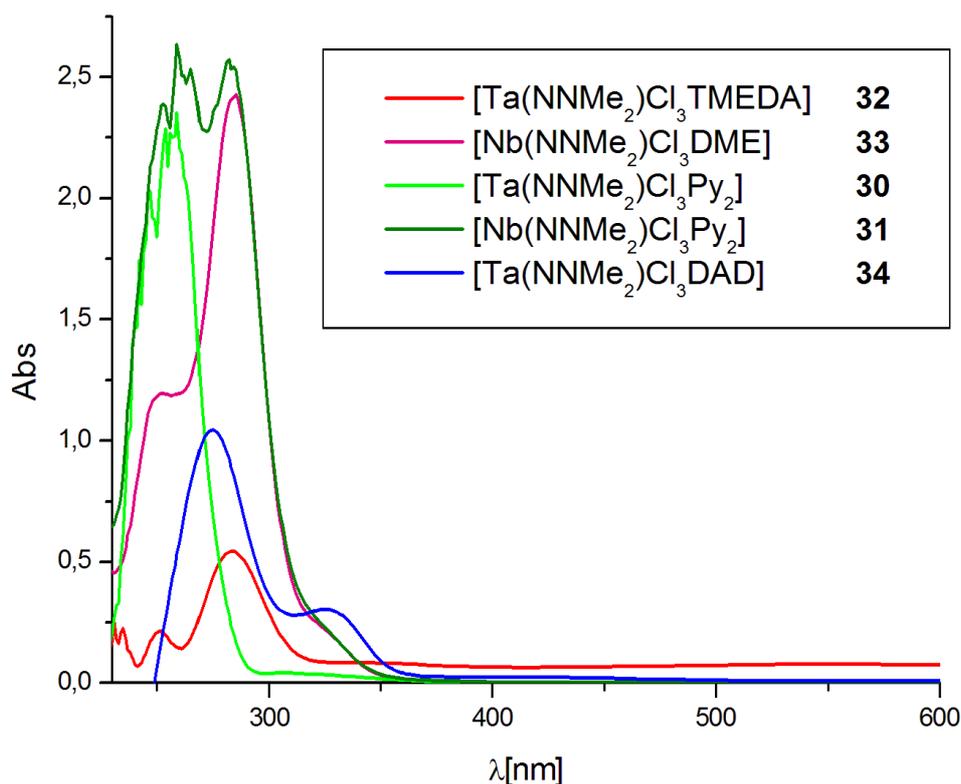


Abbildung 52: UV/Vis-Spektren von **30** bis **34**, THF-Lösung gemessen ($c = 0.2-0.5 \mu\text{mol/L}$); die schwachen Banden im sichtbaren Bereich verschwinden in der gewählten Skalierung.

2.2.3.2 Reaktivität der Hydrazido(2-)-Verbindungen

Mit den Verbindungen **30-33** stehen einfach und kostengünstig zugängliche Hydrazido(2-)-Verbindungen des Niobs und Tantal zur Verfügung, die sich in Anlehnung an die Imidoverbindungen $[\text{M}(\text{NR})\text{Cl}_3\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$; $\text{L} = \text{Py}, \frac{1}{2} \text{DME}$ etc.) eignen sollten, als Ausgangsverbindungen für weitere Funktionalisierungen zu dienen.

Da die im Rahmen dieser Doktorarbeit gewonnenen Verbindungen zur Abscheidung von TaN dienen sollten, lag es nahe, Verbindungen zu synthetisieren, welche sich strukturell an die kostengünstigen und bewährten Prekursoren TBTDMT bzw. TBTDET oder an bereits intensiv untersuchte Endiamido-Prekursoren aus der eigenen Arbeitsgruppe wie $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(t\text{BuDAD}^{2-})(\text{N}(\text{H})t\text{Bu})]^{96}$ anlehnen. Daher wurden Umsetzungen gemacht, die Hydrazido-*tris*(dialkylamide) zum Produkt haben sollten.

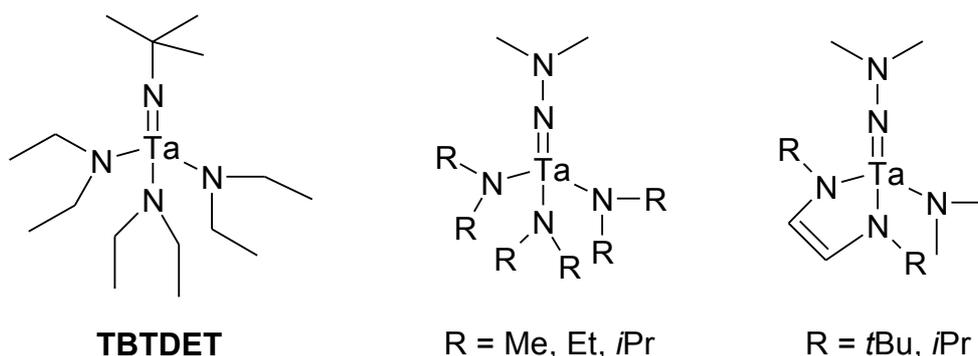


Abbildung 53: Zielstrukturen für Umsetzungen von **30-33** in Anlehnung an TBTDET.

Sämtliche Umsetzungen in THF oder Toluol bei -80°C mit Dialkylamiden wie Lithiumdimethylamid, -diethylamid, diisopropylamid, Li_2tBuDAD , Li_2iPrDAD , $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, Natrium- und Lithium-hexamethyldisilazid, Kalium-diethylamid oder ClMgNMe_2 , Alkylen wie $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, Cp_2Mg und BnK , oder auch $\text{LiO}(2,6-t\text{Bu}_2\text{Ph})$, $\text{Na}(\text{O}_2\text{CPh})$, $\text{ClMg}(\text{TDMH})$ führten nicht zu der erwünschten dreifachen Substitution der Chloroliganden in **30** und **32** und lieferten lediglich Produktgemische. Auch die Reduktion von $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3(i\text{PrDAD})]$ **34**, bzw. die *in situ* Reduktion von $t\text{BuDAD}$ und $i\text{PrDAD}$ mit Lithium, Magnesium oder C_8K in Gegenwart von $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ **30** ergaben kein einheitliches Produkt. Ebenso führten alternative Zugangswege wie die Umsetzung von TaCl_5 mit H-TDMH bzw. $\text{ClMg}(\text{TDMH})$ und LiNMe_2 im Überschuss (4 und 5 Äquivalente) nicht zu den in Abbildung 53 dargestellten Zielstrukturen. Ebenfalls ohne Erfolg blieb die Umsetzung von **30** mit einem Überschuss Diethylamin.

Den Zielverbindungen ist eine tetraedrische Struktur gemein. Um abzuschätzen, ob sich die Hydrazido(2-)-Verbindungen überhaupt ohne Zersetzung oder Auflösung der *end-on* Hydrazido(2-)-Funktion umsetzen lassen, wurden Zielstrukturen ausgewählt, die unter Erhalt der oktaedrischen Koordinationsgeometrie zugänglich sein sollten. Dazu wurden monoanionische bidentate Liganden

herangezogen, welche sich in Form von Guanidinen und Amidinen anbieten, die durch Addition von LiNMe_2 beziehungsweise $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ an Diisopropyl- und Diphenylcarbodiimid dargestellt wurden. Üblicherweise werden diese Lithiumdiisopropylamidinate und -guanidinate *in situ* durch Addition¹⁴³ oder Lithiierung mit BuLi ¹⁴⁴ erzeugt. Die gewünschten Guanidinatverbindungen werden zudem oft durch Reaktion der korrespondierenden Amidkomplexe mit Diisopropylcarbodiimid gewonnen.⁴⁹ *N,N'*-Diisopropyl-C-methyltrimethylsilylamidinatverbindungen wurden bislang *in situ* generiert,¹⁴⁵ die Synthese und Isolation der Lithiumverbindungen wurde nicht publiziert. Synthesen und strukturelle Charakterisierungen durch Addition an Diphenylcarbodiimid generierter Lithiumguanidinato- und -amidinatverbindungen finden sich bislang nicht in der Literatur.

Bei der Isolierung durch Kristallisation wurden Kristalle des Lithiumamidinats $[\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\} \cdot \text{THF}]$ **35** erhalten, welche einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden, um im Falle erfolgreicher Umsetzungen mit **30** und **31** Vergleiche anstellen zu können.

35 kristallisiert triklin in der Raumgruppe P -1 mit $Z = 2$ und zwei unabhängigen Molekülen ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Die Struktur eines der zwei unabhängigen Moleküle von $[\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\} \cdot \text{THF}]$ im Kristall ist in Abbildung 54 dargestellt, ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Eine Darstellung, die das zentrale Koordinationsmotiv wiedergibt, zeigt Abbildung 55.

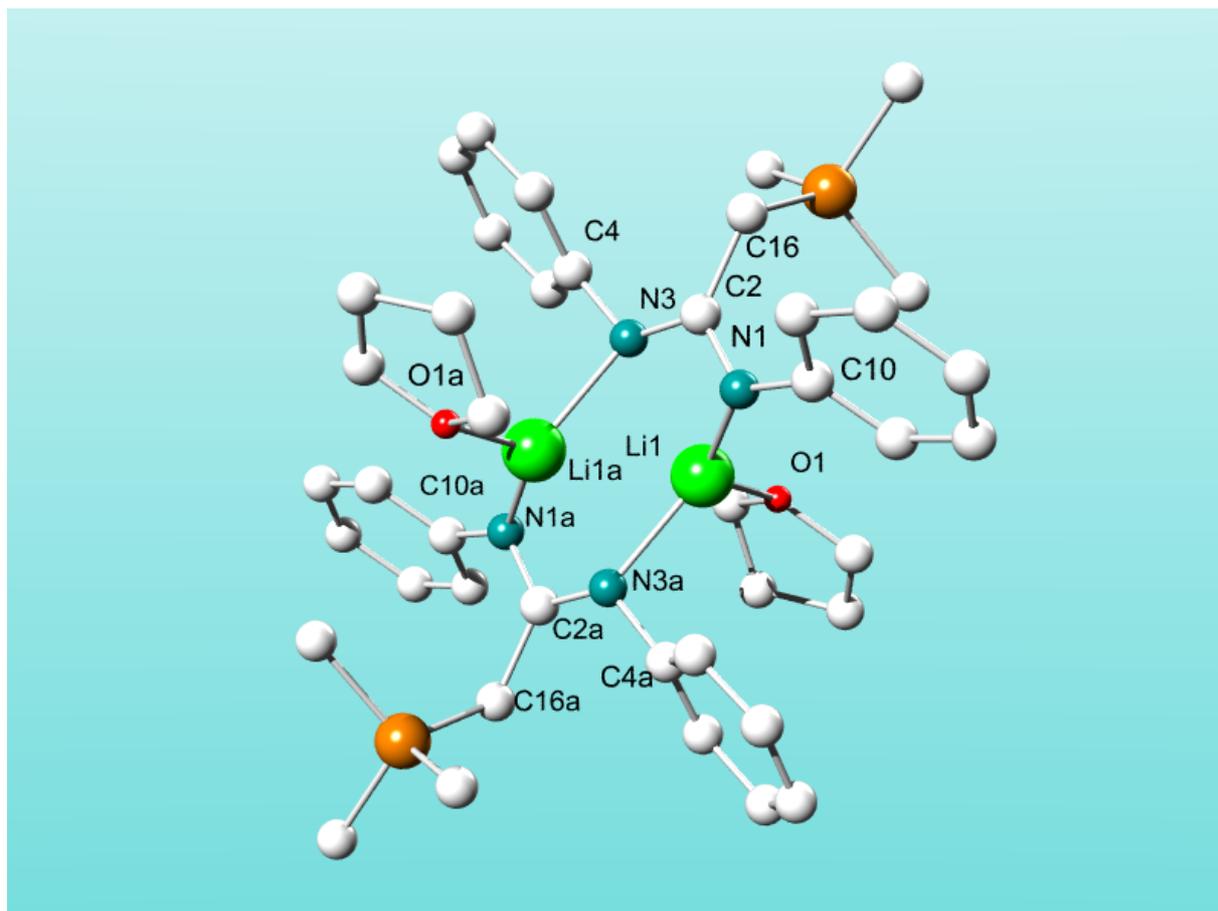


Abbildung 54: Molekülstruktur eines zweier unabhängiger Moleküle von $[\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}^*\text{THF}]$ **35** im Kristall; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Li1-N1	2.005(15)	Li1-O1	1.925(15)	O1-Li1-N3a	106.9(7)
Li1-N3a	2.063(14)	C2-N1	1.323(8)	N1-Li1-N3a	122.9(7)
Li1-N3	2.195(16)	C2-N3	1.331(7)	N1-Li1-N3	64.0(5)
C4-Li1a	2.738(16)	Li1-Li1a	2.39(3)	C2-N3-Li1	82.5(6)
C10-Li1	3.229(15)	N1-Li1-O1	125.8(7)		

Tabelle 16: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}^*\text{THF}]$ **35**.

$[\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}^*\text{THF}]$ **35** liegt im Kristall als Dimeres vor. Beide Hälften des Dimers sind durch Inversion ineinander überführbar, wobei das Inversionszentrum auf der Mitte der Verbindungsachse Li1–Li1a liegt. Li1/1a ist verzerrt trigonal planar von zwei Stickstoffatomen zweier Amidinatoliganden und vom Sauerstoffatom eines Moleküls THF umgeben. Der Abstand Li1–N1 beträgt 2.00 Å, der Abstand des Metallions zum Stickstoffatom des anderen Liganden Li1–N3a 2.06 Å, und der Abstand zum entsprechenden Stickstoffatom des ersten Liganden Li1–N3

2.19 Å. Somit ist die Wechselwirkung von Li1 mit N1 stärker als mit dem Stickstoffatom des anderen Amidinatoliganden N3a. Noch schwächer jedoch ist die Wechselwirkung mit dem zweiten Stickstoffatom des ersten Liganden N3, was sich mit der Anwesenheit eines zweiten Lithiumions in einem relativ kurzen Abstand von 2.39 Å erklären lässt, die abstoßende Kräfte zur Folge hat. Teilweise wird dies durch eine schwache Wechselwirkung zwischen Li1a und dem an N3 gebundenen Kohlenstoffatom C4 kompensiert, dessen Abstand zu Li1a 2.73 Å beträgt und verglichen mit dem Abstand zu dem an N1a gebundenen Kohlenstoffatom C10a von 3.22 Å relativ kurz ist. Somit kann dem Amidinatoliganden ein $\mu, \eta^1; \eta^2_{CN}$ -Koordinationsmotiv zugeordnet werden. Diese Sichtweise wird durch alternierende Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen in den Phenylgruppen unterstützt, die jedoch in beiden Phenylsubstituenten des Liganden auftreten. Sie variieren zwischen 1.33 und 1.43 Å. Die Winkelsumme um Li1 zeigt mit 356° eine verzerrt trigonal planare Koordination an. Der Winkel N1–Li1–O1 beträgt 126° , N1–Li1–N3a 123° und O1–Li1–N3a 107° , womit dieser Winkel der kleinste um Li1 und das einzige Argument gegen eine trigonal planare Koordination ist. Trigonal planar koordiniertes Lithium findet sich in Amidinatokomplexen meist nur einfach vom Amidinat koordiniert. So zum Beispiel im Benzamidinatokomplex $[(\text{TMEDA})\text{Li}\{(i\text{PrN})_2\text{C}(2,6-(2,4,6-i\text{Pr}_3\text{Ph})_2\text{Ph})\}]$,¹⁴⁶ in dem das Lithium zweifach vom Chelaten TMEDA koordiniert wird, oder in dem Amidinat $[(\text{THF})_2\text{Li}\{(i\text{PrN})_2\text{C}(\text{tript})\}]$ ¹⁴⁷ mit Triptycenylyrückgrat, in welchem das Lithium seine freie Koordinationsstelle teilweise durch eine Wechselwirkung mit einem Kohlenstoffatom des Triptycenylysubstituenten im Abstand von 2.69 Å absättigt. Die Grundgerüste (N1/C2/N3) beider Amidinatoliganden liegen in einer Ebene. Die Ebenen der beiden Phenylsubstituenten eines Amidinatoliganden bilden einen Winkel von 18° miteinander, wobei dies aufgrund des Inversionszentrums gleichzeitig der Winkel der Ebenen zweier gegenüberliegender Phenylsubstituenten ist. Die Winkel, die die Phenylsubstituenten mit der Ebene des Grundgerüsts (N1/C2/N3) bilden, betragen 48° für den Phenylsubstituenten, der C4 beinhaltet, und 55° für den C10 beinhaltenden. Somit ist eine Wechselwirkung des π -Systems der Phenylsubstituenten mit dem des Grundgerüsts unwahrscheinlich. Die Winkelsumme um C2 beträgt 358° , was für ein sp^2 -hybridisiertes Atom zu erwarten ist. Die Stickstoffatome N1 und N3 haben formal eine Bindungsordnung zu C2 von 1.5, womit sich ihre Hybridisierung ebenso formal auf einen Konfiguration zwischen sp^2 und sp^3 beläuft. Die äußert sich in kleineren Winkelsummen von 354° für N1 und 349° für N3. An N1 ergeben sich ungewöhnliche Winkel, die mit Li1a gebildet werden. So ist der Winkel Li1a–N1–C10 mit 140° ausgesprochen groß, wobei der sich auf 90° belaufende Winkel Li1a–N1–C2 sehr klein ist. Die korrespondierenden Winkel für N3 betragen

101° für den Winkel Li1–N3–C4 und 126° für Li1–N3–C2.

Eine vergleichbare Struktur mit sehr ähnlichen Parametern besitzt $[\text{Li}\{(\text{PhN})\text{CPh}\}*\text{HMPA}]_2$.^{144a}

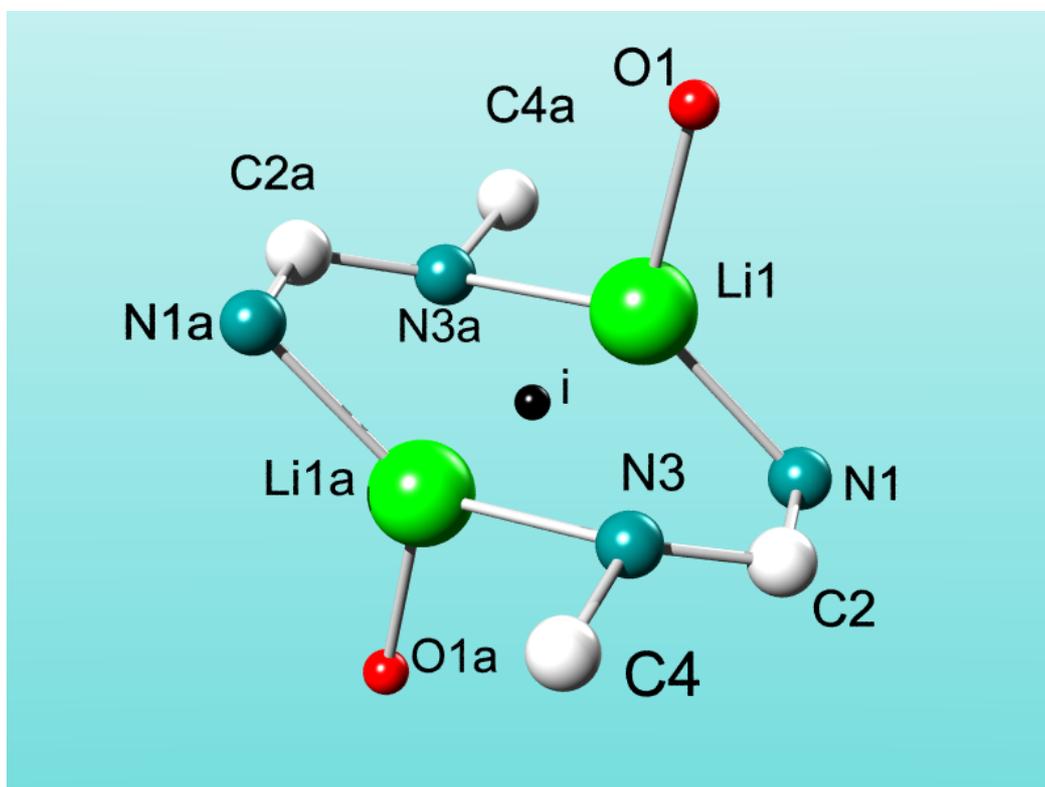


Abbildung 55: Zentrales Koordinationsmotiv in $\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}*\text{THF}$. „i“ ist das Inversionszentrum.

Aus Umsetzungen von **30** und **31** mit $\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CNMe}_2\}*\text{THF}$ und $\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}*\text{THF}$ **35** ließen sich jedoch keine Verbindungen isolieren. Die im Ligand enthaltenen Phenylgruppen verhinderten eine Isolierung durch Sublimation, zeigten aber auch nicht die erhoffte Neigung zur Kristallisation. In der Tat ließen sich die Produkte dieser Umsetzungen im Gegensatz zu den *isopropyl*-substituierten Guanidinen nicht kristallisieren. Umsetzungen von **30** mit zwei Äquivalenten $\text{Li}\{(i\text{PrN})_2\text{CNMe}_2\}$ beziehungsweise $\text{Li}\{(i\text{PrN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}$ ergaben $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\{(i\text{PrN})_2\text{CNMe}_2\}_2\text{Cl}]$ **36** und $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\{(i\text{PrN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}_2\text{Cl}]$ **37**. Während **36** ein hexanlöslicher, kristallisierbarer und sublimierbarer leuchtend orangefarbener Feststoff ist, besitzt das ebenfalls orangefarbene **37** eine honigartige, zähe Konsistenz, was seine Destillation erschwert. Zudem liegt sein Schmelzpunkt offenbar oberhalb -10°C , weshalb es im Laufe der Destillation als Feststoff am Kühlfinger der Destille kondensiert.

36 lässt sich aus Hexan kristallisieren. Dabei fällt es in klaren, orangefarbenen Kristallen an, die sich röntgendiffraktometrisch untersuchen ließen. In einer Röntgenstrukturanalyse ließ sich jedoch die Struktur nicht bestimmen, da die Kristalle offenbar verzwillingt und/oder stark fehlgeordnet sind. Dies mag zum Einen an den *iso*-Propylgruppen liegen, die zu Fehlorderungen neigen, zum Anderen an der möglichen Existenz zweier Isomere, die zusammen kristallisieren und im Festkörper statistisch verteilt sind. Ein Hinweis darauf ist die Tatsache, dass zwar das Tantalatom, nicht aber das Chloratom lokalisiert werden konnte. An der Zusammensetzung lassen aber sowohl NMR- als auch EI-Massenspektren sowie Elementaranalytik keinen Zweifel.

Die analogen Niobverbindungen $[\text{Nb}(\text{NNMe}_2)\{(i\text{PrN})_2\text{CNMe}_2\}_2\text{Cl}]$ **38** und $[\text{Nb}(\text{NNMe}_2)\{(i\text{PrN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}_2\text{Cl}]$ **39** sind auf dem gleichen Weg zugänglich. **38** ist ein roter Feststoff, der sich aus Hexan kristallisieren lässt. **39** ist ein zähes, braunes Öl, welches nur schwer destillierbar ist, und unterhalb etwa -10°C in die feste Phase übergeht. Das führt dazu, dass bei Destillationen an einen gekühlten Finger zunächst festes Produkt am Finger kondensiert, welches sich nach Erwärmen des Fingers auf Raumtemperatur wieder verflüssigt.

30 und **31** gehen Alkoholysereaktionen mit Methanol und *tert*-Butanol ein. Während die Reaktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Alkohol unter Verlust der Hydrazidogruppe und Eliminierung eines Äquivalents HCl zu den Tris(butoxid)-Verbindungen $[\text{M}(\text{OtBu})_3\text{Cl}_2\text{Py}]$ ($\text{M} = \text{Ta}$ **40**, Nb **41**) führt, ergeben Reaktionen mit drei Äquivalenten Methanol Gemische, in deren kristallinen Produkten unter anderem das Tetrakis(methoxid) $[\text{TaCl}(\mu\text{-OMe})(\text{OMe})_3]_2$ röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden konnte. Diese bereits beschriebene Verbindung¹⁴⁸ wurde durch die Kommutierungsreaktion von vier Äquivalenten $[\text{Ta}(\text{OMe})_5]$ mit einem Äquivalent TaCl_5 dargestellt, jedoch nicht strukturell charakterisiert. Eine Ortep-Darstellung findet sich im Anhang. Mindestens eine weitere, pyridinhaltige Verbindung ist allerdings stets im Produktgemisch vorhanden. Die Löslichkeit von **40** und **41** ist sehr hoch, bei Raumtemperatur sind beide Verbindungen hexanlöslich. Die Löslichkeit wird durch die drei *tert*-Butylgruppen vermittelt. Das weniger alkylreiche Imid-amid $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{Py}_2]$ ist mithin kaum in Hexan löslich.

Ähnliche Verbindungen wurden bereits beschrieben, jedoch nicht strukturell charakterisiert. So wurden zwar die Darstellung von $[\text{Ta}(\text{ODip})_3\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)]$ ¹⁴⁹ durch Umsetzung von TaCl_5 mit drei Äquivalenten $[\text{Li}(\text{ODip})(\text{OEt}_2)]$ und des durch anschließende Umsetzung mit Chinolin ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$)

erhaltenen $[\text{Ta}(\text{ODip})_3\text{Cl}_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})]$,¹⁵⁰ beschrieben, jedoch keine Struktur publiziert. Das gleiche gilt für das aus der Reaktion von TaCl_5 mit Ethanol und anschließender Umsetzung mit Pyridin zugängliche $[\text{Ta}(\text{OEt})_3\text{Cl}_2\text{Py}]$.¹⁵¹ Besser beschrieben sind Verbindungen mit aufwändigerem Ligandgerüst, wie zum Beispiel das durch Salzmetathese gewonnene $[\text{Ta}(\text{O}(2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{Ph}))_3\text{Cl}_2]$ ¹⁴⁹ oder $[\text{Ta}(\text{O}(\text{O}-\text{Me}_2\text{PhCH}_2)_3\text{N})(\text{OEt})\text{Cl}]$,¹⁵² dessen vierzähliger Tris(phenoxy)-amin-Ligand durch Umsetzung des freien Tris(phenol)-amins mit Pentaethoxyantal eingeführt wurde.

Einen Überblick über die Reaktivität von **30** und **31** gibt Abbildung 56 wieder.

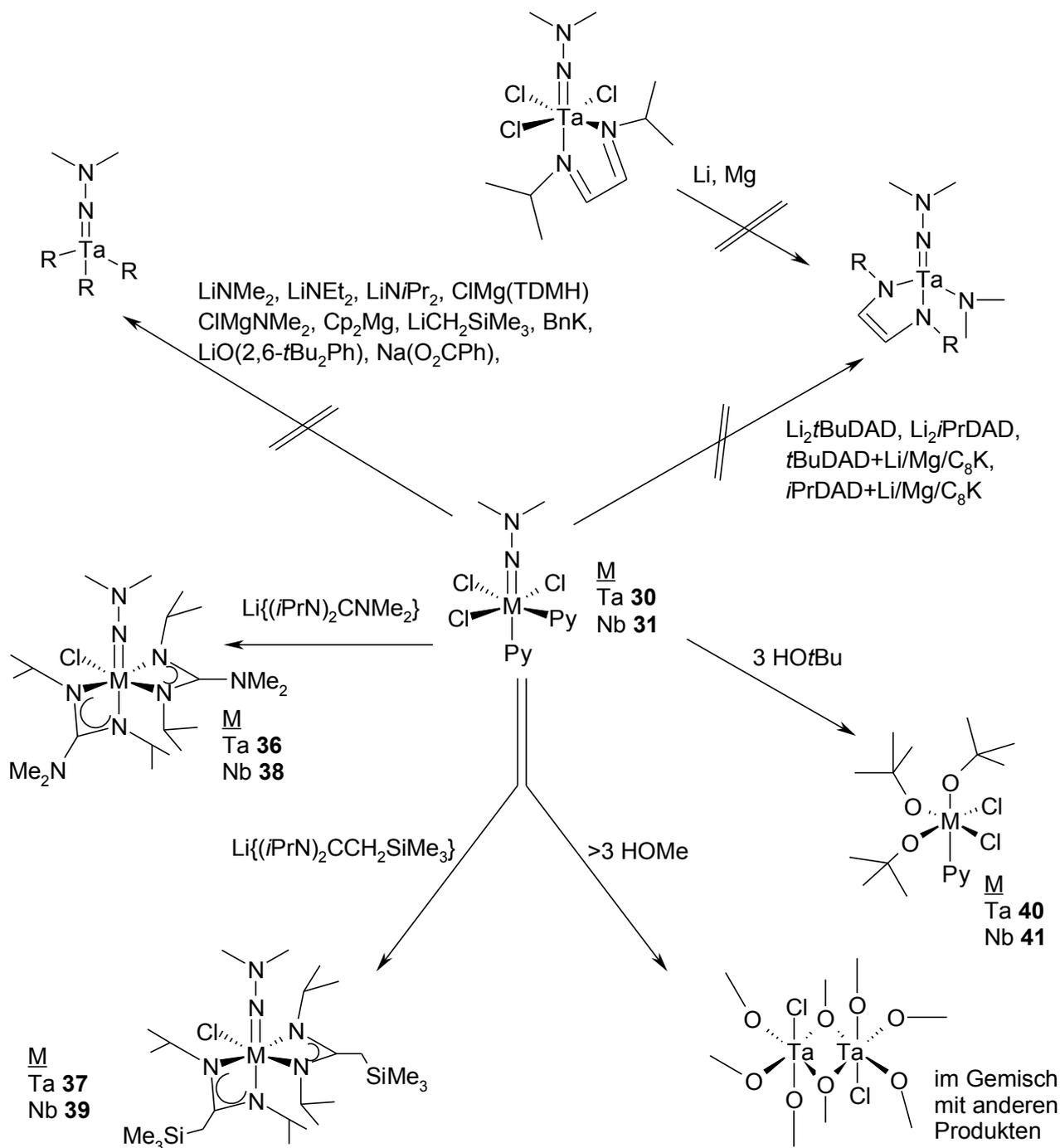


Abbildung 56: Reaktivität von **30** und **31** gegenüber Alkylamiden, Alkylen, Carboxylaten, Hydraziden, Phenolaten, Alkoholen, Guanidinen und Amidinen.

36/38 und **37/39** zeigen in Lösung ein dynamisches Verhalten der Liganden, welche ihre Ausrichtung im Komplex tauschen. Wie in Abbildung 56 dargestellt, nehmen die zwei bidentaten Liganden zwei verschiedene Koordinationsmuster ein. Ein Ligand koordiniert über ein äquatorial und ein axial positioniertes Stickstoffatom, der andere Ligand über zwei äquatoriale

Stickstoffatome. In Lösung tauschen beide Liganden ihre Ausrichtung im Komplex aus. Anders als bei **1** und **2**, bei denen eine ähnliche Dynamik zu beobachten ist, ist der Austausch bei Raumtemperatur aber langsam auf der NMR-Zeitskala. Von **36** und **37** wurden ^1H -NMR-Spektren in d^8 -Toluol bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Diese sind in Abbildung 57 und Abbildung 58 zusammengestellt.

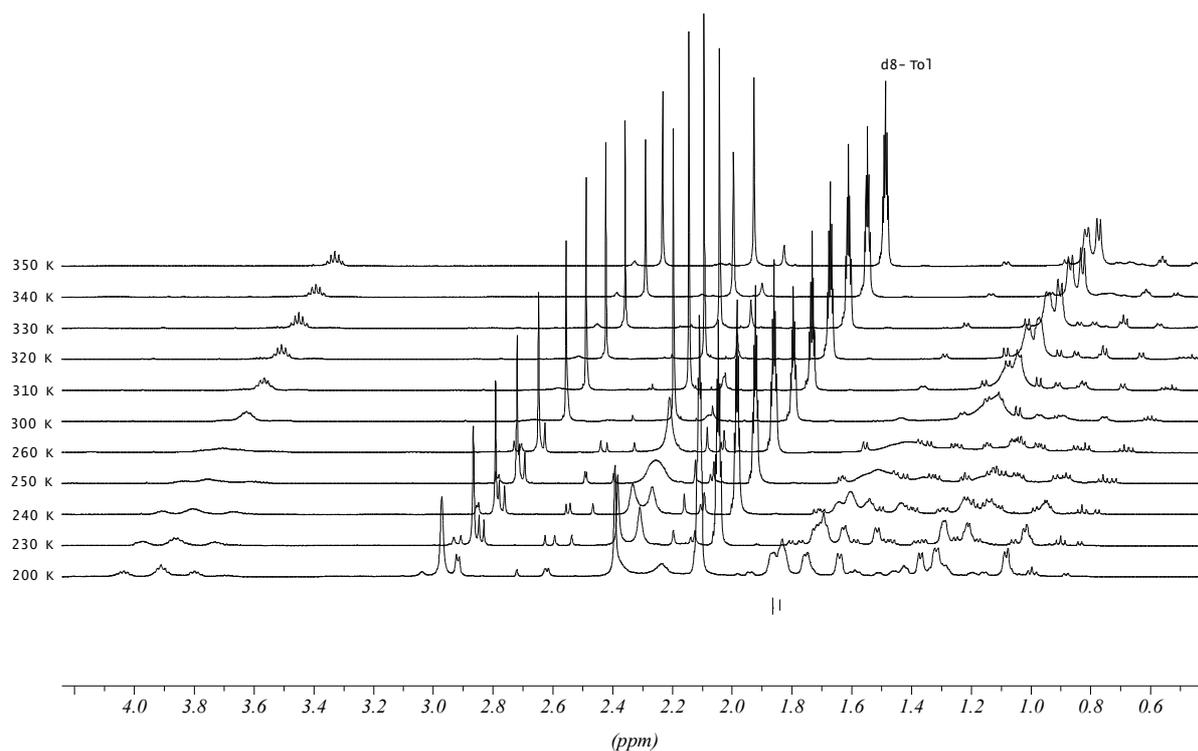


Abbildung 57: ^1H -NMR-Spektrum von **36** bei verschiedenen Temperaturen. Das Multiplett bei 2.1 ppm stammt vom Lösungsmittel d^8 -Toluol.

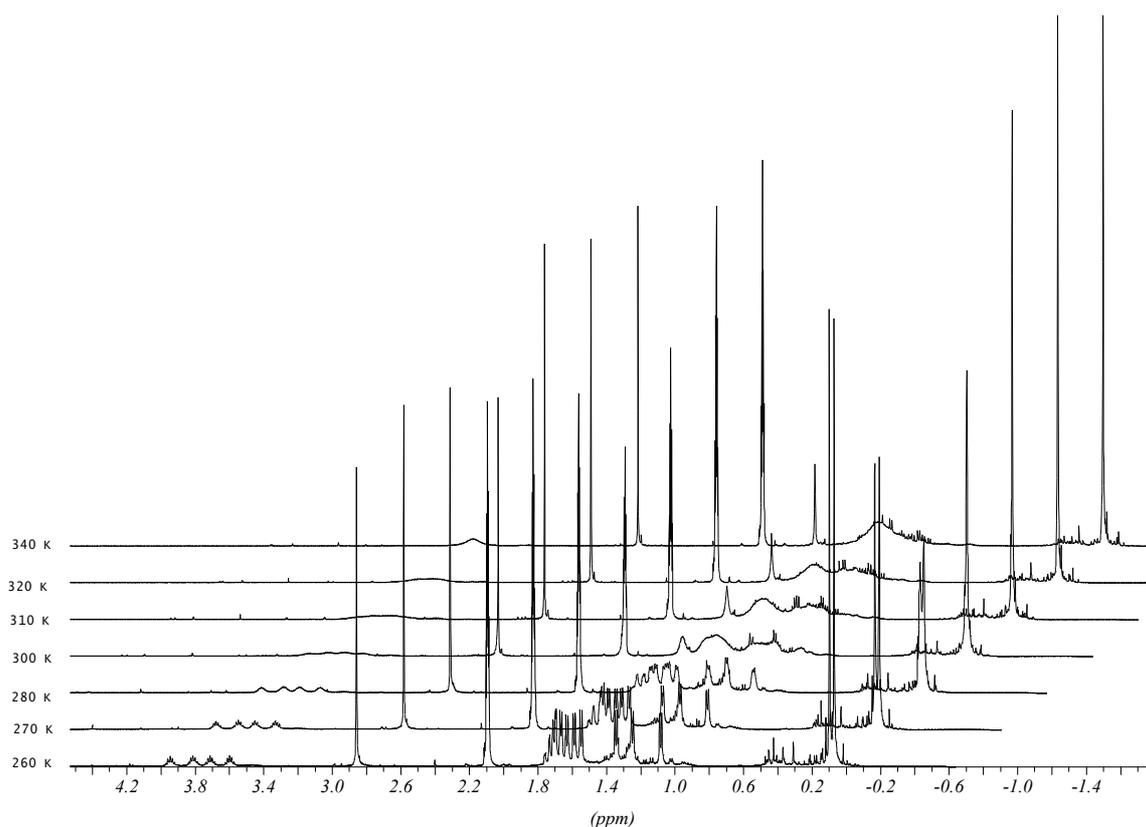


Abbildung 58: ^1H -NMR-Spektrum von **37** bei verschiedenen Temperaturen. Das Multiplett bei 2.1 ppm stammt vom Lösungsmittel d^8 -Toluol.

In den Spektren, welche bei niedriger Temperatur aufgenommen wurden, sind vier Signalgruppen zu erkennen. Diese entstammen den Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen, den Methylgruppen des Hydrazidliganden und den Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen. Die vierte Signalgruppe stammt je nach Ligand von den Methylen- und Silylgruppen der Amidinatoliganden oder den Methylgruppen der NMe_2 -Gruppen der Guanidinatoliganden. Im Bereich von 3.6 bis 4.0 ppm befinden sich die Multipletts der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen. Im Tieftemperatur-Grenzspektrum von **36** (siehe Abbildung 57) fallen zwei der vier Multipletts zusammen, während die beiden anderen etwas hochfeld- beziehungsweise etwas tieffeldverschoben dazu sind. Im Tieftemperatur-Grenzspektrum von **37** (siehe Abbildung 58) sind die vier Multipletts einzeln zu erkennen. Im Bereich von 2.9 bis 3.0 ppm befindet sich in den Spektren beider Verbindungen das Singulett der Methylgruppen des Hydrazidoliganden. **36** zeigt im Spektrum bei Raumtemperatur für die beiden NMe_2 -Gruppen der Guanidinatoliganden ein Singulett bei 2.5 ppm, das bei 240 K zu zwei Singulett bei 2.44 und 2.37 ppm dekoalesziert hat. Bei 200 K ist das weiter im hohen Feld gelegene Singulett in wiederum zwei Singulett aufgespalten, von denen sich eines

in der Schulter des verbliebenen Singulett bei 2.44 ppm befindet. Somit scheint in **36** eine der zwei im Bis(guanidinat) vorhandenen NMe₂-Gruppen in ihrer Rotation eingeschränkt, was darauf hindeutet, dass das *lone pair* mit dem quartären Kohlenstoffatom des Liganden wechselwirkt, was zu einer Resonanzstruktur der Guanidinate führt. Diese Mesomerie ist in Abbildung 59 dargestellt.

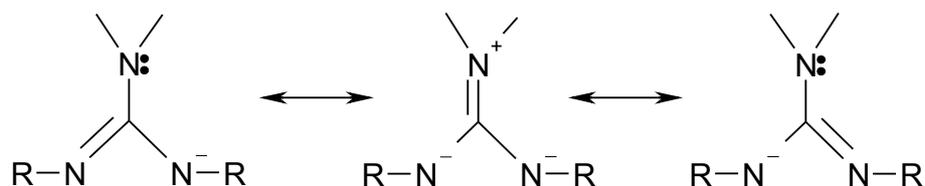


Abbildung 59: Mesomere Grenzformeln von Guanidinat(1-)-Liganden.

In gleicher Weise verhalten sich die Signale der Methylengruppen der Methyl-Trimethylsilylgruppen der Amidinatoliganden in **37**. Diese dekoaleszieren bereits bei Raumtemperatur. Allerdings liegen diese Signale bei tieferen Temperaturen im gleichen Bereich wie die Dubletts der Methylgruppen der *iso*-Propylsubstituenten. Diese befinden sich bei tiefen Temperaturen im Bereich von 1.9 bis 1.1 ppm. Wie zu erwarten sind sie in acht Dubletts aufgespalten. Im Tieftemperatur-Grenzspektrum von **37** sind diese einzeln zu erkennen, während bei **36** drei von ihnen zu zwei Signalen bei 1.9 ppm zusammenfallen.

Mit steigender Temperatur koaleszieren viele der Signale. Bei 340 K sind im Spektrum von **37** die acht Signale der Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen zu einem etwa 0.5 ppm breiten Signal verschmolzen, die vier Signale der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen zu einem etwa 0.2 ppm breiten Signal. Die zwei Methylen-trimethylsilylgruppen geben nur noch je ein Signal. Im Spektrum von **36** zeigt sich ein ähnliches Bild, jedoch ist die Koaleszens der Signale für die *iso*-Propylgruppen bei 340 K bereits vollzogen. Es sind nur noch zwei Dubletts für die vier *iso*-Propylgruppen vorhanden.

Die beschriebene Dynamik entspricht im Wesentlichen der, welche zur Racemisierung von oktaedrischen Tris(chelat)-Verbindungen führt. Neben Mechanismen mit *no-bond* Übergangszuständen werden hierbei vor allem Koordinationspolyederverdrehungen diskutiert, bei denen trigonal prismatische Übergangszustände existieren, bei denen alle Bindungen erhalten bleiben. Die bekanntesten Mechanismen sind der Bailar- und der Rây-Dutt-Twist,¹⁵³ obwohl auch andere Mechanismen bekannt sind.¹⁵⁴

Während der Bailar-Mechanismus die Überführung eines Isomers in das andere beschreibt, indem eine Dreiecksfläche eines Oktaeders um 120° gegen die gegenüberliegende gedreht wird, wobei die Haftatome an den Polyederecken verbleiben, beschreibt der Rây-Dutt-Mechanismus das konzertierte Verdrehen zweier Bidentaten während der dritte festgehalten wird. Brady konstatierte, dass es sich bei den beiden Mechanismen um zwei Perspektiven des gleichen Vorgangs handele, da durch beide Vorgänge sowohl Bailar- als auch Rây-Dutt-Übergangszustände erreichbar seien.¹⁵⁵

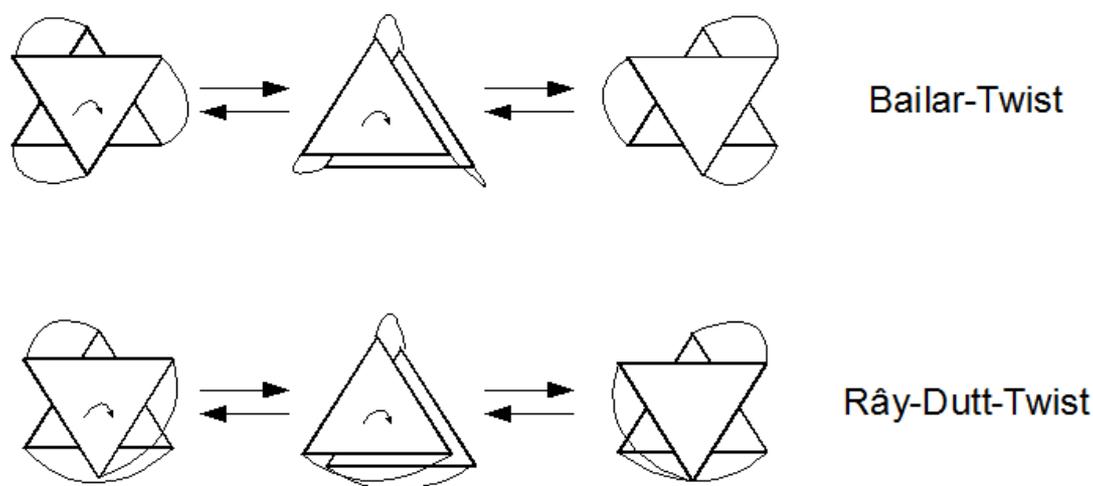


Abbildung 60: Vergleich von Bailar- und Rây-Dutt-Twist in der gleichen Darstellung nach Brady.¹⁵⁵

Willem *et al.* diskutierten eine solche Liganddynamik für Verbindungen des Typs *cis*- $M(AB)_2XY$.¹⁵⁶ Dieses Modell ist auch für die Verbindungen **36-39** anzuwenden, da in den 1H -NMR-Tieftemperatur-Grenzspektren jede in den Chelatliganden vorhandene Methylgruppe der *iso*-Propylgruppen ein eigenes Signal aufweist. Da somit jede Methylgruppe diastereotop ist, muss die Anordnung der Liganden gemäß der Darstellung in Abbildung 56 sein. Die beobachtete Liganddynamik folgt vermutlich einem der dargestellten Mechanismen. Drehungen von je einer von vier der acht vorhandenen Dreiecksflächen eines idealisierten Oktaeders überführen *cis*-Isomere wieder in *cis*-Isomere, wie Musher zeigen konnte.¹⁵⁷ Beide Mechanismen führen im Fall der Verbindungen **36-39** zur Überführung der beiden *pseudo*-Enantiomere ineinander, da beide Chelatliganden symmetrisch sind. Dies ist in Abbildung 61 dargestellt.

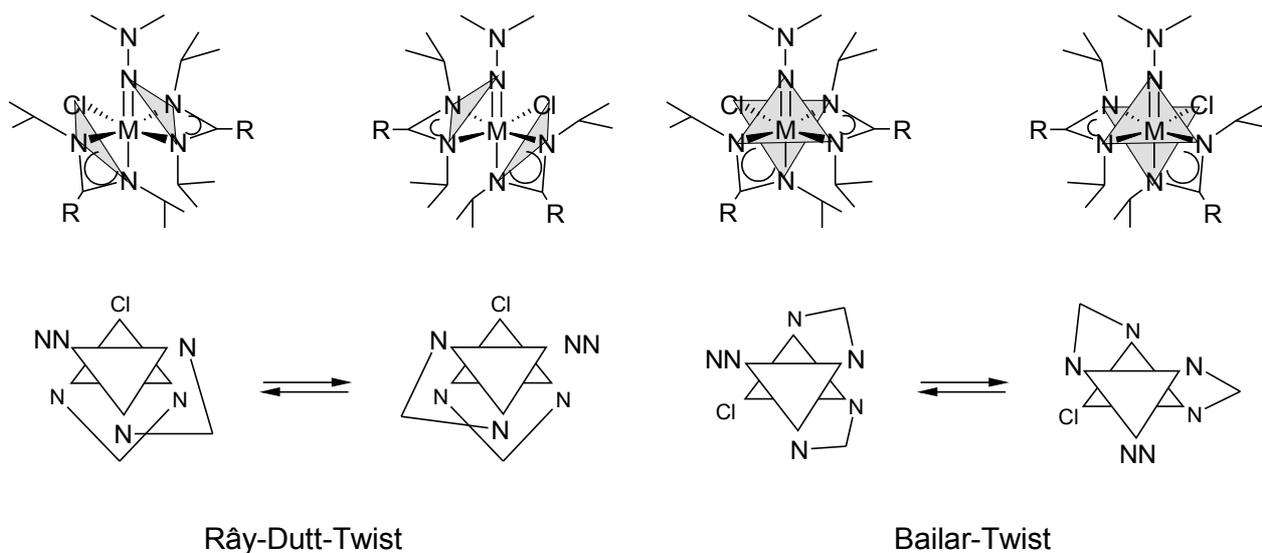


Abbildung 61: Je ein Beispiel für Rây-Dutt- und Bailar-Twist für Verbindungen **36-39**. Beide Mechanismen überführen pseudo-Enantiomere ineinander.

Die Symmetrie, welche die Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Grenzspektren für die Lage der beiden Chelatliganden zueinander suggerieren, entspricht der des Übergangszustandes sowohl des Bailar- als auch des Rây-Dutt-Mechanismusses. Wie sich aus der Darstellung der beiden Übergangszustände in Abbildung 60 ergibt, werden in diesen entweder je ein Ligand (Rây-Dutt) oder je eine Seite beider Liganden (Bailar) magnetisch äquivalent. Dies deckt sich mit den Hochtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Grenzspektren von **36** und **37** (siehe Abbildung 57 und Abbildung 58).

Das für **36** postulierte zweite Diastereomere ist durch diese Mechanismen ebenfalls darstellbar, jedoch muss hierfür die *cis*-Konfiguration des Hydrazido- und Chloroligandens aufgehoben werden.

40 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z=4$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle. Kristalle von **40**, welche zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, ließen sich aus Toluol/Hexan bei -20°C gewinnen. Die Molekülstruktur von **40** im Kristall ist in Abbildung 62 dargestellt, ausgesuchte Abstände und Winkel sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

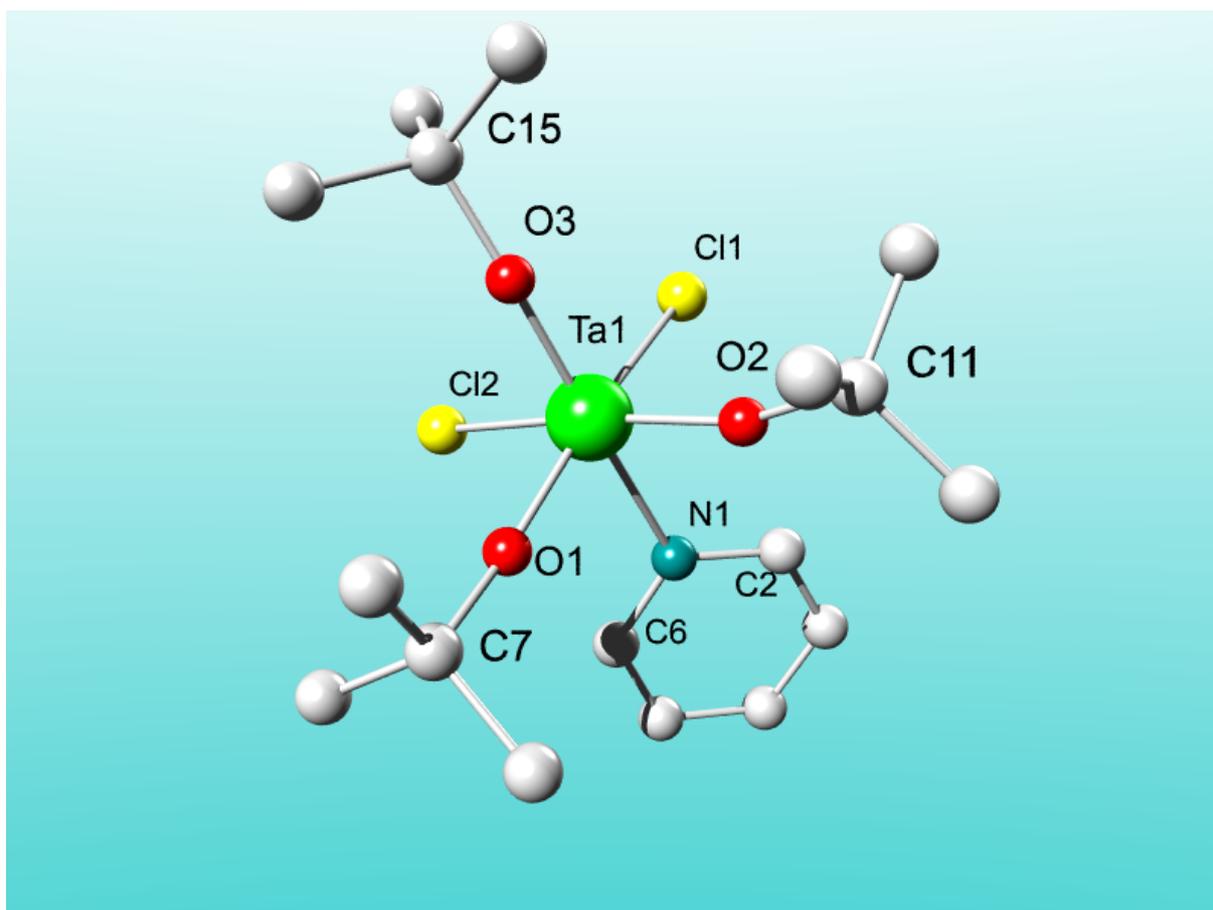


Abbildung 62: Molekülstruktur von $[Ta(OtBu)_3Cl_2Py]$ **40**; Wasserstoffatome und fehlgeordnete Methylgruppen an C15 sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ta1-O1	1.851(2)	Ta1-N1	2.327(2)	O1-Ta1-O2	96.58(10)
Ta1-O2	1.844(2)	O3-Ta1-Cl1	92.15(8)	Ta1-O3-C15	165.5(2)
Ta1-O3	1.838(2)	O3-Ta1-O1	99.32(10)	Ta1-O2-C11	160.3(2)
Ta1-Cl1	2.4577(9)	O3-Ta1-N1	173.18(10)	Ta1-O1-C7	169.3(2)
Ta1-Cl2	2.4663(8)	Cl1-Ta1-Cl2	84.10(3)	Cl1-Ta1-N1-C2	50.4(2)

Tabelle 17: Ausgesuchte Abstände (Å) und Winkel (°) von $[Ta(OtBu)_3Cl_2Py]$ **40**.

Das Atom Ta1 ist verzerrt oktaedrisch von sechs Liganden umgeben. Die drei Alkoxoliganden nehmen dabei eine *faciale* Koordination ein, die zwei Chloroliganden vervollständigen die äquatorialen Koordinationsstellen, während der Pyridinligand die verbliebene axiale Position besetzt. Die drei Alkoxoliganden zeigen verschiedene Abstände zum Zentralatom. Der kürzeste Abstand Ta1–O3 beträgt 1.83 Å, der mittlere Ta1–O2 1.84 Å und der längste Ta1–O1 1.85 Å. Damit

liegen sie im Bereich der Ta–O-Abstände im bereits erwähnten $[\text{Ta}(\text{O}(\text{2,6-}i\text{Bu}_2\text{Ph}))_3\text{Cl}_2]$, wo sie 1.83-1.90 Å betragen, oder im $[\text{Ta}(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_2\text{Cl}_2]_2$,¹⁵¹ in dem die endständigen Ethoxyliganden Abstände von 1.79 bis 1.83 Å aufweisen. Die Chloroliganden zeigen hingegen nur geringe Variationen ihrer Abstände zum Metall. Sie betragen etwa 2.46 Å. Der Pyridinligand zeigt einen Abstand von 2.32 Å zum Zentralatom, was im üblichen Bereich von neutralen N-Donorliganden liegt. Die Alkoxoliganden nehmen mit ihren sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen mehr Platz ein als die übrigen Liganden. Dieser Umstand bewirkt, dass die Oktaederwinkel um diese Liganden gegenüber den verbleibenden Winkeln vergrößert sind. Als Beispiel seien die vergrößerten Winkel O3–Ta1–O1 (99°) und O1–Ta1–O2 (96°) angeführt. Gleichzeitig verkleinern sich die Winkel, welche mit den Chloroliganden gebildet werden. Als Beispiel sei Cl1–Ta1–Cl2 (84°) genannt. Dass der Winkel O3–Ta1–Cl1 mit 92° gegenüber dem idealisierten Winkel von 90° aufgeweitet ist, lässt sich darauf zurückführen, dass Ta1 aus der quadratischen Ebene in Richtung O3, dem Sauerstoffatom mit dem kürzesten Abstand zum Zentralatom, um 0.21 Å versetzt ist. Folglich sind die Winkel, welche mit Ta1 und N1 gebildet werden entsprechend kleiner. Diese betragen 83-85°. Der Winkel Ta1–O1–C7 beträgt 169°, Ta1–O2–C11 160° und Ta1–O3–C15 165°. Erstaunlicherweise zeigt nicht der Alkoxoligand mit der gemessen am Abstand stärksten Wechselwirkung zum Metallzentrum (O3) die geringste Abweichung von einer linearen Konformation, was man erwartet, wenn man die Linearität als Maß für den π -Anteil in der Sauerstoff-Tantal-Bindung ansetzt. Stattdessen ist der Winkel Ta1–O1–C7 (169°) am nächsten am idealisierten Winkel von 180°, wobei der Abstand Ta1–O1 der längste der Alkoxoliganden in diesem Molekül ist. Der zweite äquatorial koordinierte Alkoxoligand zeigt allerdings den kleinsten Winkel (Ta1–O2–C11; 160°) und liegt mit seinem Abstand zum Metall zwischen den beiden anderen Alkoholaten. Die Potentialhyperfläche scheint somit in Bezug auf die Abwinkelung zwischen 160 und 180° relativ flach zu sein. Die Alkylgruppe an O3 weist zwischen die Chloroliganden, was sich an den Torsionswinkeln Cl1–Ta1–O3–C15 mit 50° und Cl2–Ta1–O3–C15 mit 34° zeigen lässt. Dies ist auf den Anspruch der großen *tert*-Butylgruppe an O3 zurückzuführen. Der Pyridinligand nimmt eine Stellung ein, in der sich die Alkoxoliganden auf der einen Seite der Ringebene befinden, und die Chloroliganden auf der anderen. Damit werden die Wechselwirkungen der Wasserstoffatome an C2 und C6 mit den äquatorial koordinierten Liganden minimiert.

2.3 [Ta(NtBu)(TDMH)₂(NMe₂)] als Prekursor in der CVD von TaN

Wie bereits erwähnt, vervollständigt [Ta(NtBu)(TDMH)₂(NMe₂)] **14** eine Reihe bereits untersuchter Prekursoren für die Abscheidung von TaN. Dabei nimmt die Anzahl vorhandener Hydrazidoliganden in der Reihe [Ta(NtBu)(NMe₂)₃] (TBTDMT), [Ta(NtBu)(TDMH)(NMe₂)₂],⁸⁶ [Ta(NtBu)(TDMH)₂(NMe₂)] **14** zu. Mithin sinkt die Flüchtigkeit aufgrund steigenden Molekulargewichts. Daher wurde **14** ausgewählt, um in Abscheidungsexperimenten den Einfluss des Hydrazidoligandens in dieser Verbindungsreihe zu ermitteln. Hierfür wurde die Verbindung im 50 g-Maßstab dargestellt und mehrfach sublimiert, um die geforderte Reinheit zu erreichen. Dabei wurden Kühlmantelrohre verwendet, um bei begrenztem Rohrquerschnitt diese Menge an Sublimat in einem Arbeitsgang handhaben zu können.

Sämtliche Abscheidungen und Analysen der abgeschiedenen Schichten wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Stolz von Michael Pokoj am WZMW der Universität Marburg durchgeführt. Dabei wurde ein kommerzieller Aixtron AIX-200 Reaktorsystem verwendet. Der Prekursor wurde in einem Vorratsbehälter (*bubbler*) bei konstant 80°C aufbewahrt. Als Trägergas wurde trockener Distickstoff verwendet, der durch den *bubbler* geführt wurde und sich dabei mit dem Prekursor anreicherte. Bei einem Reaktordruck von 100 mbar und einer Flussrate von 550 sccm wurde auf Bruchstücken von (100)-orientierten p-dotierten Silizium- und Saphirwafern bei Temperaturen von 500 bis 700°C abgeschieden. Dabei konnte optional 1,1-Dimethylhydrazin (UDMH) mit Partialdrücken zwischen 0.01 und 2 mbar dem Reaktor zugeführt werden. Das Hydrazin konnte somit sowohl mit dem Prekursor in der Gasphase als auch mit der in Abscheidung befindlichen Schicht reagieren. Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde die Dicke der abgeschiedenen Schichten bestimmt, deren Zusammensetzung per energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt wurde. Aufgrund der dünnen Schichten konnte der Anteil an Silizium auf den Siliziumwaferstücken nicht bestimmt werden. Jedoch deuten Messungen der Schichtzusammensetzung der auf Saphirwaferstücken abgeschiedenen Schichten auf einen konstant kleinen Anteil nahe der Nachweisgrenze hin.

Wachstumsraten und Zusammensetzungen der so mit kommerziellem TBTDET als Vergleich und [Ta(NtBu)(TDMH)₂(NMe₂)] **14** mit und ohne UDMH abgeschiedenen Schichten sind in Abbildung 63 dargestellt.

Da bei konstantem Fluss in einem suszeptorgeheizten Reaktor (*cold wall reactor*) abgeschieden wurde, ergibt sich für die Wachstumsrate ein Profil entlang der Strömungsrichtung im Reaktor, das einer umgekehrten Parabel entspricht. Die angegebenen Wachstumsraten beziehen sich daher auf

einen immer gleich gewählten Ort auf dem geheizten Suszeptor, auf dem sich das Substrat bei der Abscheidung befand. Dabei ist im Idealfall die maximale Wachstumsrate proportional zum Massetransport an Prekursor in den Reaktor. Dieser ist jedoch stark abhängig von den gewählten Drücken und Flüssen und den Temperaturen des Vorratsgefäßes und der Leitungen. Die angegebenen Anteile an Sauerstoff in den Schichten entstammen der Reaktion von Luftsauerstoff mit den Schichten, die in der Regel zumindest an der Oberfläche ungesättigte Valenzen besitzen. Je nach Beschaffenheit der Schicht kann Luftsauerstoff auch in die Schicht diffundieren, bevor er mit freien Valenzen innerhalb der Schicht reagiert. Beim Vergleich der Graphen der linken und rechten Seite muss berücksichtigt werden, dass die mit **14** abgeschiedenen Schichten Silizium enthalten. Damit liegt das Niveau der übrigen Elemente an der Gesamtzusammensetzung etwas niedriger als in den mit TBTDET abgeschiedenen Schichten.

Der Vergleich der oberen Graphen zeigt, dass **14** die höchste Wachstumsrate bei 600°C Substrattemperatur bei 80°C Bublertemperatur zeigt. Für TBTDET wird dagegen die höchste Abscheidungsrate bei etwa 450°C bei 60°C Bublertemperatur ermittelt. Dabei sind die erhaltenen Raten bei **14** etwa um den Faktor 2.5 geringer als bei den Abscheidungen mit TBTDET. Der parabelartige Kurvenverlauf der Graphen lässt sich dadurch erklären, dass die Zerfallsgeschwindigkeit des Prekursors mit der Temperatur variiert. Dadurch verschiebt sich bei konstantem Fluss der Ort der höchsten Abscheidungsrate mit der Temperatur. Zudem werden mit steigender Temperatur mehr Zerfallswege zugänglich.

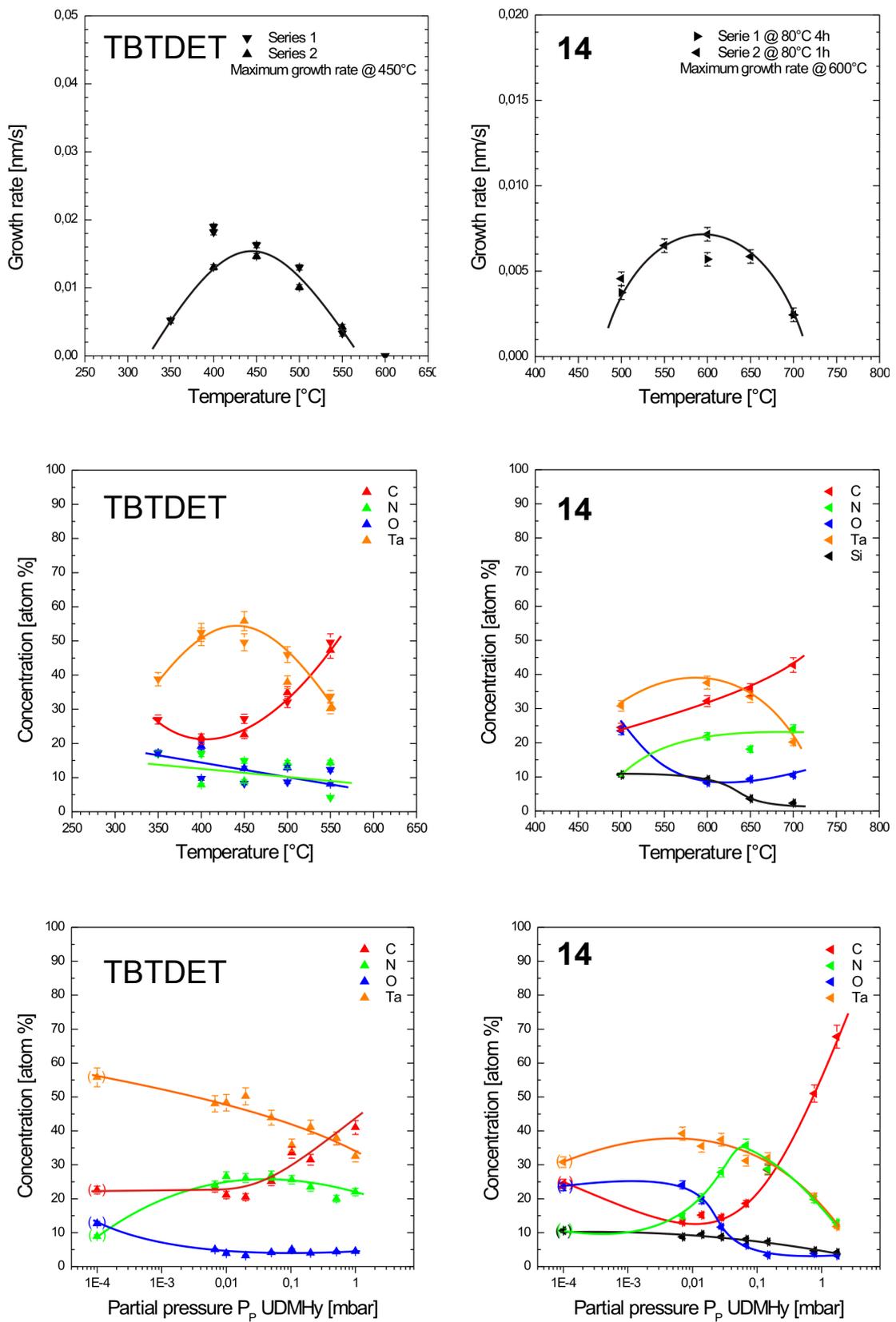


Abbildung 63: Wachstumsraten (obere Reihe) und Zusammensetzungen ohne (mittlere Reihe) und mit UDMH (untere Reihe) von mit TBTDDET (links) und 14 (rechts) abgeschiedenen Schichten.

Die mittleren Graphen der Abbildung 63 stellen die Schichtzusammensetzung in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur dar. Die mit TBTDET abgeschiedenen Schichten enthalten zu 40-50% Tantal, zu 20-30% Kohlenstoff und 10-20% Sauerstoff und Stickstoff. Mit zunehmender Temperatur verändern sich die Anteile an Tantal und Kohlenstoff. Der Tantalanteil durchläuft ein Maximum von etwa 55% bei etwa 440°C und fällt dann rapide ab, bis er bei 550°C nur noch gut 30% beträgt. Der Kohlenstoffanteil verläuft umgekehrt proportional. Bei der Temperatur mit dem größten Anteil an Tantal erfährt der Kohlenstoffanteil ein Minimum und steigt bei 550°C auf etwa 50%. Die Schichten, welche mit **14** abgeschieden wurden, haben Tantalanteile von 30-40%, 25-40% Kohlenstoff und 10-20% Stickstoff. Mit steigender Temperatur verhalten sich die Anteile an Tantal und Kohlenstoff ähnlich wie bei den mit TBTDET abgeschiedenen Schichten. Allerdings bleibt der Stickstoffanteil nicht konstant niedrig, sondern erreicht bei 600°C einen Anteil von gut 20%.

Die untere Reihe stellt den Verlauf der Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit vom Partialdruck UDMH dar. Dabei geben die Werte am linken Rand des Graphen die Zusammensetzung der Schichten ohne UDMH wieder. Die Abscheidungen erfolgten für TBTDET bei der Temperatur des höchsten Schichtenwachstums (450°C) und für **14** bei 500°C. Letztere Temperatur wurde gewählt, um den Einfluss des UDMHs auf die Schichtzusammensetzung bei Abscheidungen mit verschiedenen Prekursoren vergleichen zu können. Die mit TBTDET abgeschiedenen Schichten zeigen bei Einsatz von UDMH eine Erhöhung des Stickstoffanteils von 10 auf etwa 20%, während der Anteil des Tantals von 55 auf gut 30% bei 1 mbar UDMH-Partialdruck sinkt und der Anteil an Kohlenstoff von gut 20 auf etwa 40% steigt. Das Verhältnis von Tantal zu Stickstoff lässt sich auf ungefähr 2:1 Ta:N bringen. Während das Verhältnis der Elemente in den Schichten zueinander ohne UDMH bei beiden Prekursoren qualitativ gleich ist, steigt der Stickstoffanteil bei den Abscheidungen von **14** in Gegenwart von UDMH viel deutlicher an. Bei etwa 0.07 mbar Partialdruck UDMH beträgt das Verhältnis Ta:N 1:1 bei je etwa 35%, während der Anteil an Kohlenstoff von 25% (ohne UDMH) auf 15% gesunken ist. Bei vermehrtem Anteil UDMH am Reaktorgasgemisch sinken die Anteile an Stickstoff und Tantal im gleichen Maße, bis sie bei 2 mbar Partialdruck UDMH nur noch gut 10% betragen. Im gleichen Zuge erhöht sich der Kohlenstoffanteil auf knapp 70%.

Im Vergleich von **14** mit TBTDET lässt sich also feststellen, dass die Abscheidungsraten mit **14** deutlich geringer sind als mit TBTDET. Dies lässt sich durch den geringeren Dampfdruck des Bishydrazids erklären. Während in den *single source* Experimenten die mit TBTDET

abgeschiedenen Schichten vor allem Tantal mit variierenden Anteilen Kohlenstoff enthalten, ist der Anteil an Stickstoff in den mit **14** abgeschiedenen Schichten deutlich höher und lässt sich mit der Temperatur zwischen 10 und 20% variieren, während er in den mit TBTDET abgeschiedenen Schichten unabhängig von der Temperatur bei etwa 10% liegt. Gleichzeitig liegt der Kohlenstoffgehalt im gleichen Bereich.

Jüngste Versuche in der Arbeitsgruppe von Proff. Dr. Stolz zeigen, dass mit Ammoniak als Reaktivkomponente der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt mit TBTDET abgeschiedener Schichten bis auf die Nachweisgrenze gesenkt werden kann. Dies lässt hoffen, dass sich diese Ergebnisse auch mit dem hier vorgestellten Prekursor **14** erzielen lassen.

2.4 Mg(TDMH)₂, ClMg(TDMH) und Li(TDMH) als Ligandvorstufen

Wie gezeigt, sind Magnesiumhydrazide genau wie Lithiumhydrazide in der Lage, Trimethylchlorsilan und Metallchloroverbindungen unter Abspaltung der entsprechenden Lithium- oder Magnesiumhalogenide in Hydrazidoverbindungen zu überführen. Durch diese Reaktionen ließen sich die Imido-hydrazidoverbindungen **1-13** und TMS-TDMH darstellen. Allerdings scheinen die Magnesiumhydrazide weniger reaktiv zu sein als die korrespondierenden Lithiumverbindungen. Daher stellt sich die Frage, wo die Grenzen der Reaktivität der Magnesiumverbindungen liegen. Bei den vorgenannten Reaktionen handelt es sich um Salzaustauschreaktionen. Andere klassische Reaktionen, an denen Anionen beteiligt sind, sind nukleophile Additionsreaktionen. Als Modellelektrophil wurde Diisopropylcarbodiimid gewählt und mit Mg(TDMH)₂ und ClMg(TDMH) umgesetzt. Bei diesen Reaktionen entsteht ein Additionsprodukt, in dem, wie weiter unten gezeigt wird, die Silylgruppe der Hydrazidogruppe intramolekular auf ein alkyliertes Stickstoffatom des eingesetzten Carbodiimids übertragen wird. Das Reaktionsprodukt ist somit [Mg{(Me₂NN)(iPrN)CN(SiMe₃)iPr}₂] **42**.

Die aus der Addition von Hydrazinen an Dialkylcarbodiimide entstehenden Aminoguanidine wurden als Hydrotetrafluoroborate und freie Basen bereits von Hartke und Radau am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg 1971 durch säurekatalysierte Addition von Hydrazinen an Carbodiimide dargestellt (siehe Abbildung 64).¹⁵⁸ Als

Liganden spielen sie jedoch keine Rolle. Zum jetzigen Zeitpunkt sind keine Komplexverbindungen, die Aminoguanidinate enthalten bekannt.

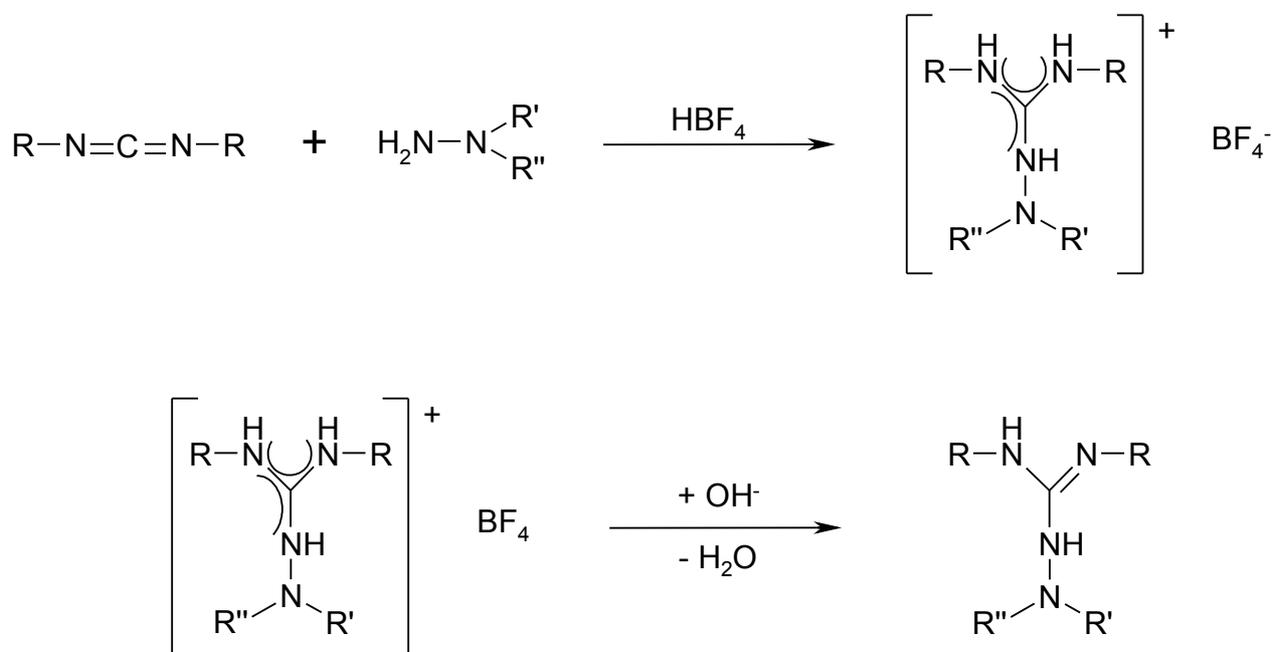
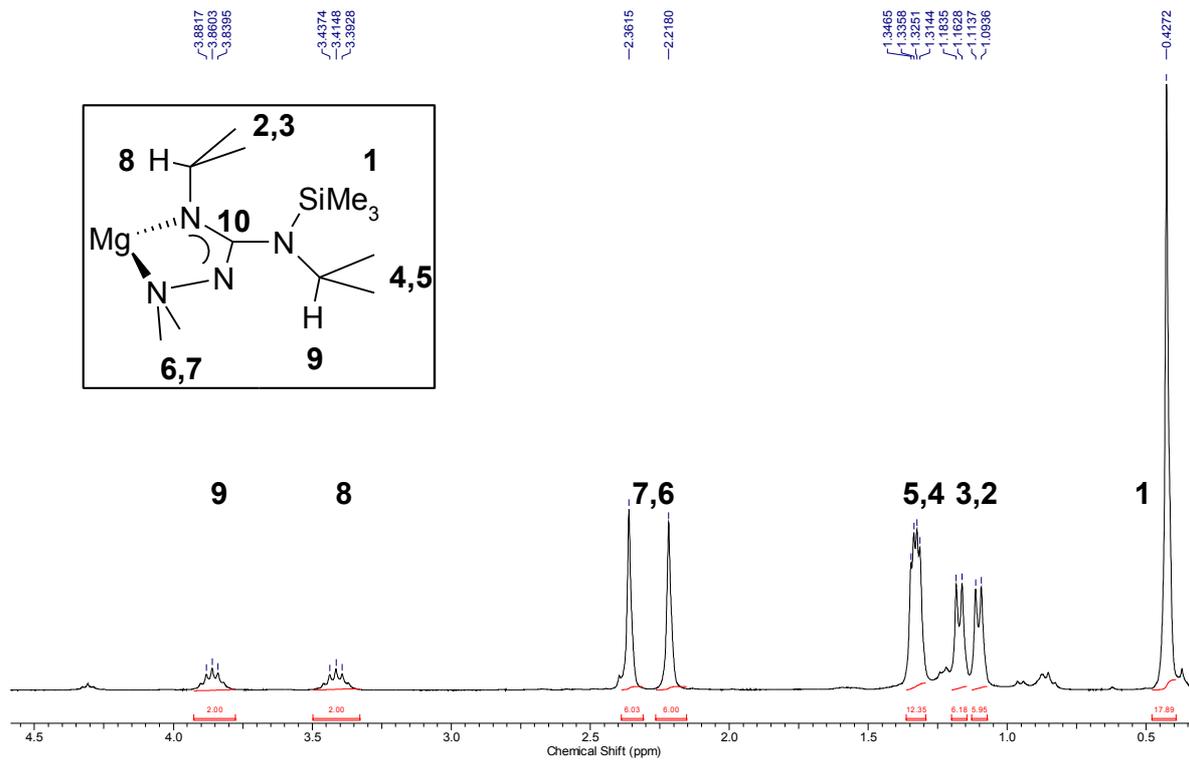
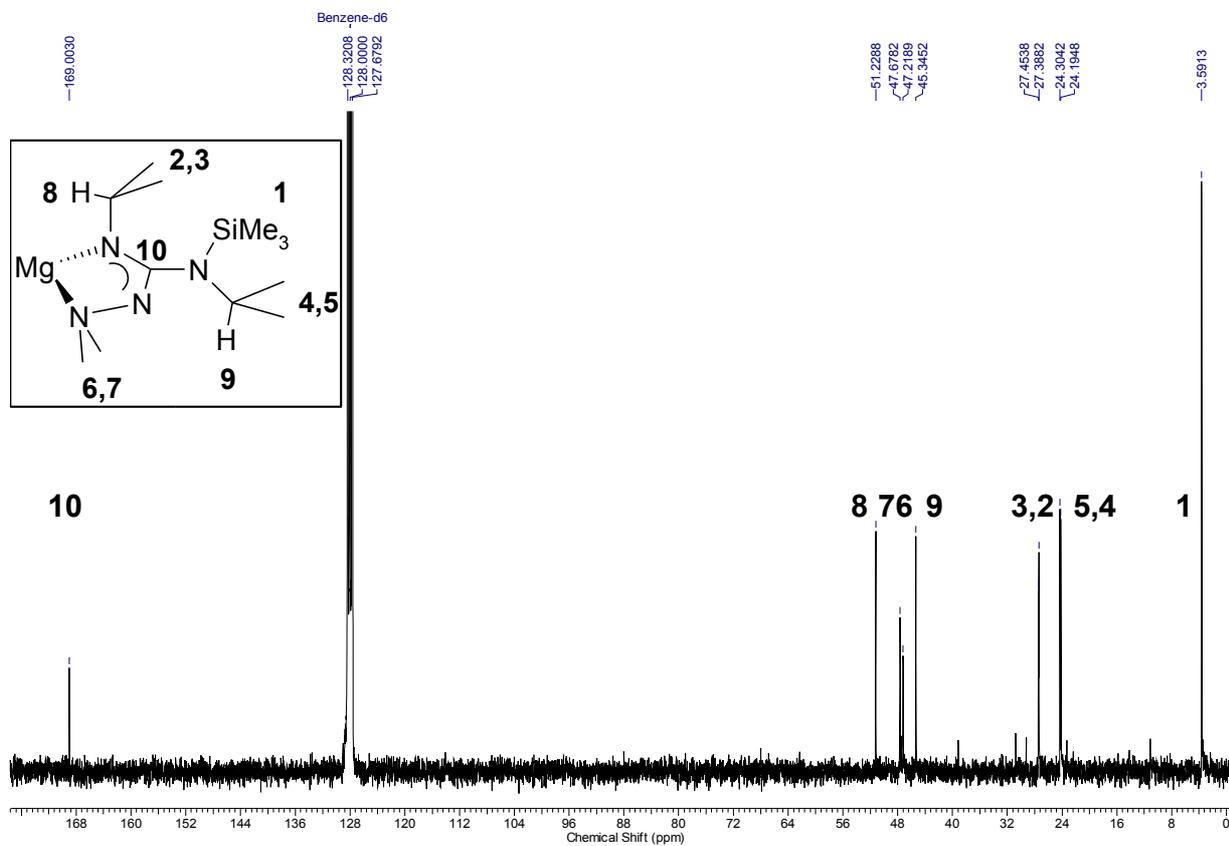


Abbildung 64: Hartke und Bauers Synthese von Aminoguanidinen.

Interessanterweise entsteht sowohl bei der Umsetzung von $\text{Mg}(\text{TDMH})_2$ als auch von $\text{CIMg}(\text{TDMH})$ mit Isopropylcarbodiimid das Bis(aminoguanidinat) $[\text{Mg}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}_2]$ **42** (siehe Abbildung 67), bei dem die mit dem TDMH-Substituenten eingeführte Silylgruppe auf eines der basischeren, isopropylsubstituierten Stickstoffatome übertragen wurde. Dieser Vorgang erschließt sich aus der Interpretation der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, in denen je zwei Signalsätze für die *iso*-Propylgruppen und Methylgruppen des Hydrazinrests vorhanden sind, jedoch nur ein Signalsatz für die Silylgruppe (siehe Abbildung 65 und Abbildung 66). Daher ist der doppelte Signalsatz weniger wahrscheinlich durch eine asymmetrische Koordination zu erklären, die auch ein doppeltes Signal für die Silylgruppe hervorrufen würde.

Abbildung 65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 K, 300 MHz, C_6D_6) von 42.Abbildung 66: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (300 K, 75 MHz, C_6D_6) von 42.

Während $\text{ClMg}(\text{TDMH})$ in Lösung in einem Schlenk-analogen Gleichgewicht wie bereits erwähnt alle durch Permutation darstellbaren Spezies, nämlich MgCl_2 , $\text{ClMg}(\text{TDMH})$ und $\text{Mg}(\text{TDMH})_2$ bildet, entsteht bei der Addition an das Carbodiimid ein offenbar so stabiler Chelatkomplex mit dem gebildeten Aminoguanidinatoliganden, dass die Rückreaktion zum gemischten Halogenid nicht in einem ausreichenden Maße stattfindet, um noch von einem Gleichgewicht reden zu können.

Dies belegen die identischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte aus beiden Reaktionen. Diese Gleichgewichtslage ist insofern unerwartet, als Schmidt und Arnold bei der Addition von Arylmagnesiumiodid an Diisopropylcarbodiimid den Iodo-Magnesiumkomplex $[(\text{THF})_2\text{Mg}\{(i\text{PrN})_2\text{C}(2,6-(4-t\text{BuPh})_2\text{Ph})\}\text{I}]$ erhielten,¹⁴⁶ bei welchem der Chelateffekt des Amidinatoliganden nicht ausreicht, um das Schlenk-analoge Gleichgewicht auf die Seite des homoleptischen Dismutierungsprodukts zu bringen.

Allerdings war es nicht möglich, das bei der Reaktion von $\text{ClMg}(\text{TDMH})$ mit Diisopropylcarbodiimid entstehende MgCl_2 abzutrennen. Möglicherweise verbleibt es komplex gebunden im Produkt, was diese Route zur Synthese ausschließt.

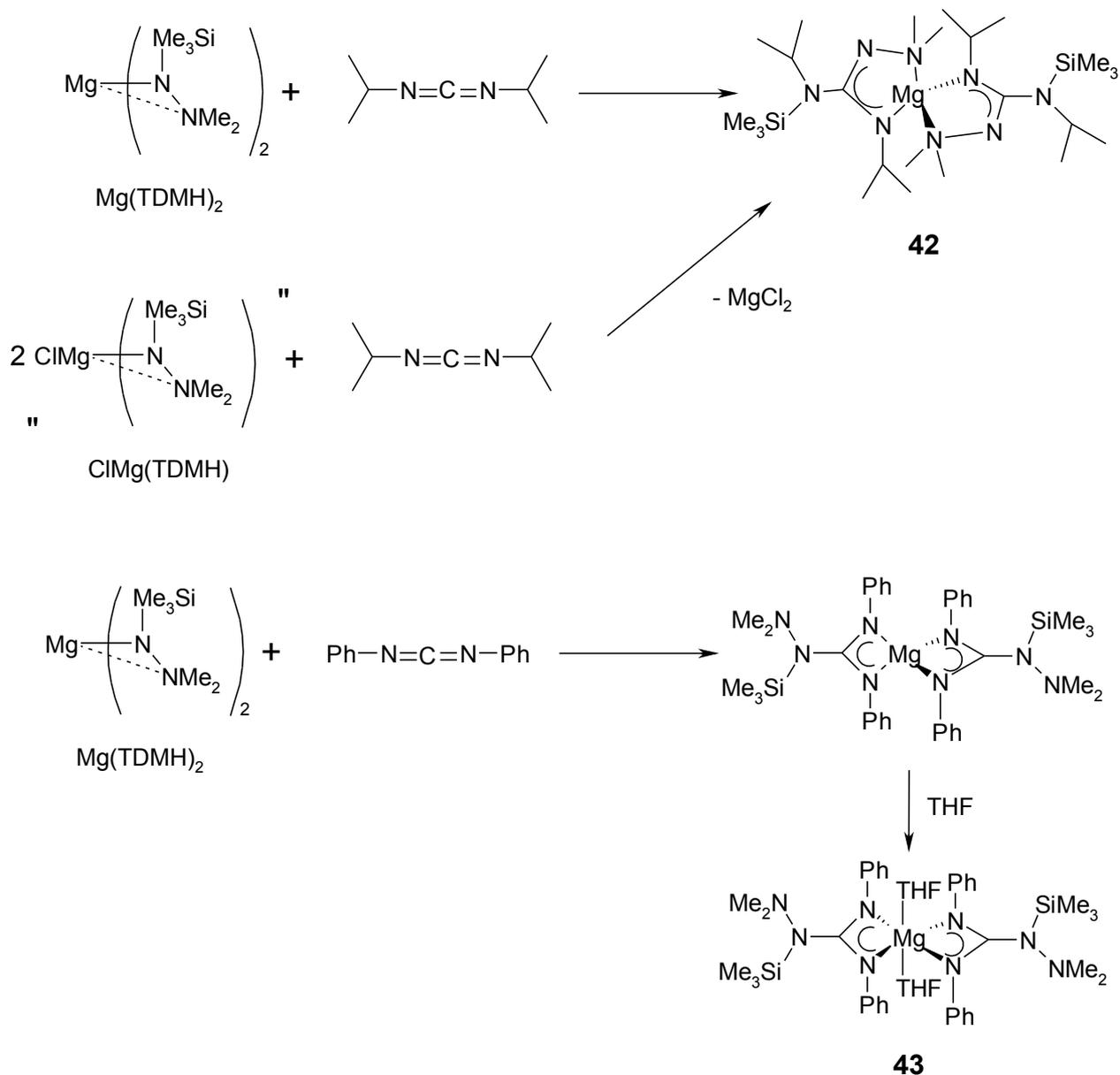


Abbildung 67: Synthesen der Magnesium-aminoguanidinate **42** und **43**.

Es konnten für die Einkristallröntgendiffraktometrie geeignete Kristalle von **42** durch Kristallisation einer Lösung von Hexan in **42** gewonnen werden. Diese streuten jedoch nicht ausreichend, um einen Datensatz für eine diskussionsfähige Verfeinerung erhalten zu können. Jedoch reichten die gewonnenen Informationen, um eine Darstellung von **42** anzufertigen, die die wesentlichen Strukturmerkmale vermittelt (siehe Abbildung 68).

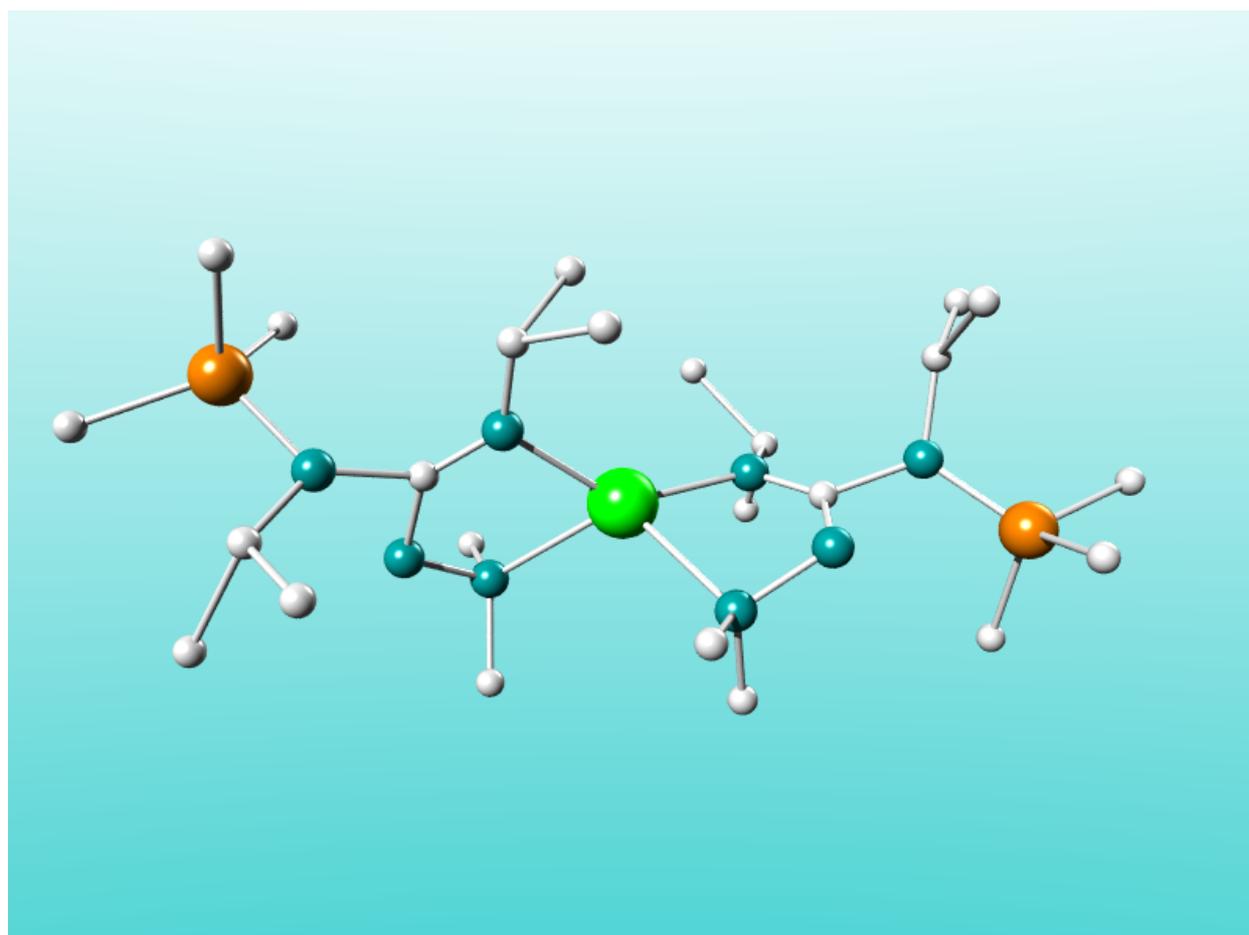


Abbildung 68: Molekülstruktur von $[Mg\{(Me_2NN)(iPrN)CN(SiMe_3)iPr\}_2]$ **42** im Kristall; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das wesentliche Strukturmerkmal dieses Ligandtyps ist die Ausbildung eines Fünfringes mit dem koordinierten Zentralatom. Dies geschieht, indem die Koordination nicht wie bei Amidinato- oder Guanidinatokomplexen über beide durch Mesomerie Ladung tragende Stickstoffatome erfolgt, sondern nur durch eines. Die Ausbildung der zweiten, den Chelat vervollständigenden Bindung zum Zentralatom erfolgt über die *N*-Aminogruppe, die aufgrund der benachbarten negativen Ladung eine erhöhte Basizität besitzt. Die Verringerung der Ringspannung in Kombination mit dem Chelateffekt mag der Grund dafür sein, warum sich diese Bis(aminoguanidinato)-Verbindung auch aus dem gemischten Magnesiumhydrazid $ClMg(TDMH)$ bildet.

Die Addition von $Mg(TDMH)_2$ an Diphenylcarbodiimid verläuft vermutlich ohne Wanderung der Silylgruppe, was zwanglos durch den weniger basischen Charakter der arylsubstituierten Stickstoffatome des entstehenden Aminoguanidins erklärt werden kann. Zwar gibt auch das

Phenylderivat in seinen NMR-Spektren einen doppelten Signalsatz für die Phenylgruppen, jedoch nicht für die Methyl- oder Silylgruppen. Es entsteht folglich $[\text{Mg}\{(\text{PhN})_2\text{CN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\}_2]$. Da sich dieses Aminoguanidinat weder aus Hexan noch aus Toluol zu Reinigungszwecken kristallisieren ließ, wurde es aus THF kristallisiert und als THF-Addukt $[\text{Mg}\{(\text{PhN})_2\text{CN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\}_2(\text{THF})_2]$ **43** erhalten.

Erste Umsetzungen von **42** mit $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$, ZrCl_4 und $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ **30** wurden gemacht, erbrachten jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse. Im Falle einer Umsetzung mit **30** konnte in geringen Mengen eine dimere Verbindung kristallisiert werden, in der ein Hydrazidoligand verbrückend, der andere *end-on* vorlag. Zudem war ein Aminoguanidinatligand wie in Abbildung 67 gezeigt koordiniert, ein zweiter aber jedoch über beide *iso*-Propylgruppen-tragende Stickstoffatome unter „Rückwanderung“ der Silylgruppe auf den Hydrazinrest koordiniert. Diese leider bislang nicht in ausreichenden Ausbeuten reproduzierbare Verbindung zeigt die Flexibilität beider auf Hydrazinderivaten beruhenden Liganden und daraus erwachsender Struktur motive auf. Eine Versuchsbeschreibung sowie die Molekülstruktur aus der Röntgenstrukturanalyse sind im experimentellen Teil dieser Arbeit gegeben.

Die Addition von *in situ* erzeugtem Li-TDMH an Diisopropylcarbodiimid ergibt $[\text{Li}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}]$ **44**. Die NMR-Spektren von **44** in C_6D_6 , d^8 -Toluol und d^8 -THF sind komplex und nicht einfach interpretierbar. Jedoch lassen sich Gruppen von Signalen anhand ihrer Verschiebung den einzelnen Gruppen des Liganden zuordnen, zumal die Integrale über diese Signalgruppen in den ^1H -NMR-Spektren die erwarteten Verhältnisse aufweisen. Dies lässt auf eine polymere Struktur schließen, die auch in Lösung nicht in dimere oder gar monomere Einheiten zerfällt.

Die Isolierung von **44** erfolgt am einfachsten über Kristallisation aus Toluol, in welchem es in der Hitze gelöst wird und bei Absenken der Temperatur ausfällt.

Für Einkristall-Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle von **44** konnten aus d^8 -Toluol gewonnen werden. **44** liegt im Kristall als Hexameres vor, welches aus drei unabhängigen Molekülen aufgebaut ist, die über ein Inversionszentrum in Beziehung stehen. Eine einzelne Baueinheit ist in Abbildung 69 dargestellt, die drei unabhängigen Einheiten zeigt Abbildung 70, und das vollständige Hexamere ist in Abbildung 71 gezeigt.

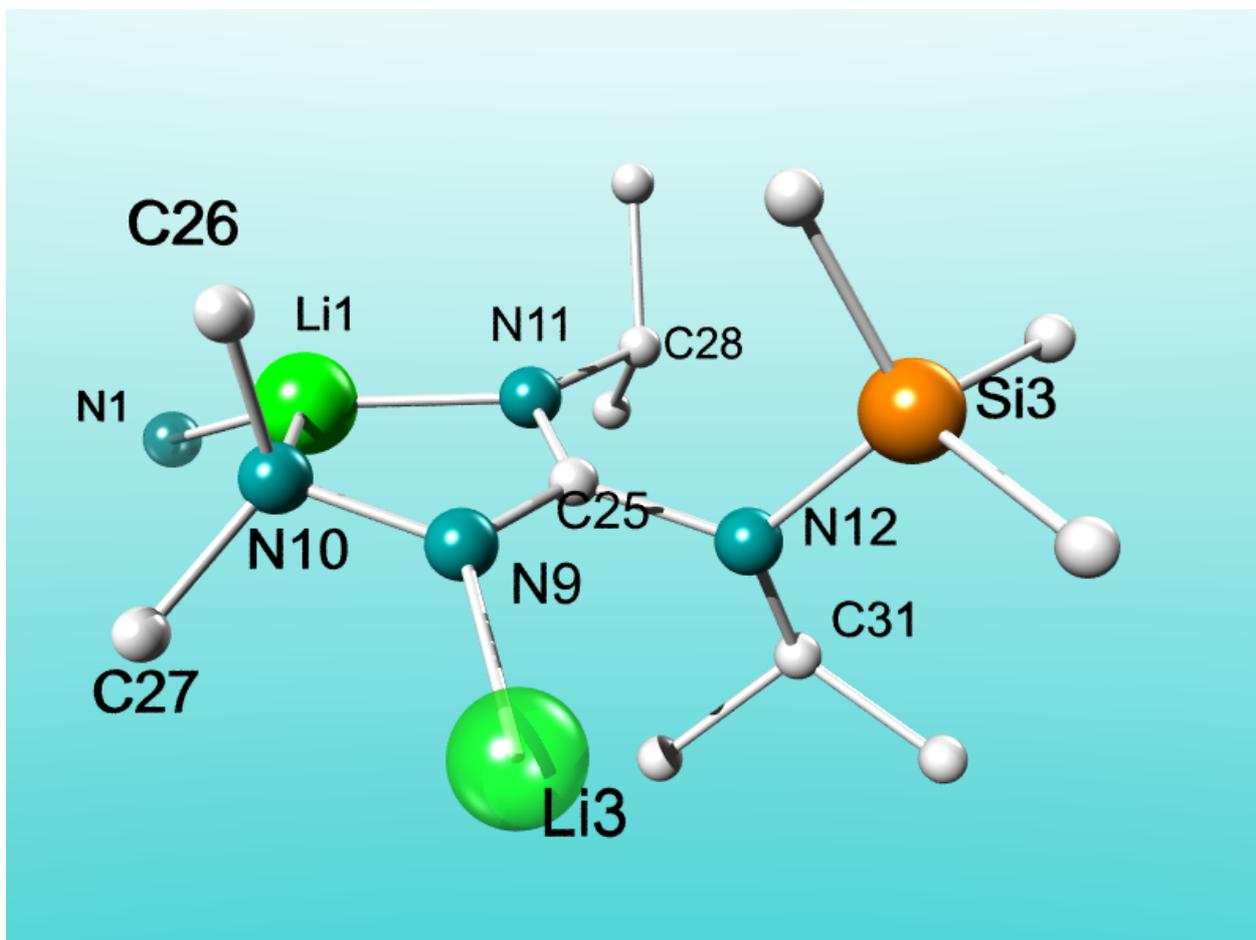


Abbildung 69: Ausschnitt aus Molekülstruktur von $[Li\{(Me_2NN)(iPrN)CN(SiMe_3)iPr\}]_6$ **44** im Kristall; eine von drei unabhängigen Einheiten des Hexamers; Wasserstoffatome und eingebautes d^8 -Toluol sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Da sich die drei unabhängigen Moleküle nur wenig in ihren Strukturparametern unterscheiden, wird im Folgenden die Struktur der Baueinheiten anhand des in Abbildung 69 dargestellten Ausschnitts diskutiert. Das Atom Li1 ist verzerrt trigonal planar koordiniert. Die Winkelsumme um Li1 beträgt 354° , wobei der Bisswinkel des Chelatligandens N10–Li1–N11 81° beträgt. Die beiden verbleibenden Winkel sind folglich stark aufgeweitet und betragen 128° (N10–Li1–N1) beziehungsweise 144° (N11–Li1–N1). Die Abstände zu den koordinierenden Stickstoffatomen des chelatisierenden Ligandens unterscheiden sich um etwa 0.1 \AA und betragen 2.08 \AA (Li1–N10) und 1.97 \AA (Li1–N11). Mit dem Rückgrat dieses Ligandens (N10–N9–C25–N11) bildet Li1 einen Fünfring aus, während es über einen weiteren kurzen Abstand zum Atom N1 mit einem Stickstoffatom des nächsten Liganden verbunden ist. Diese Verbindung ist für den abgebildeten

Liganden mit dem Atom Li3 dargestellt. Das Atom N12 geht keine koordinative Bindung ein. Dies ist mit der nicht vorhandenen Ladung und der durch die Silylgruppe herabgesetzten Basizität erklärbar. Obwohl die Ebene Si3–N12–C31 gegenüber der Ebene N9–C25–N11 um 80–82° verdreht ist, und somit keine π -Wechselwirkung mit dem mesomeren System des Chelatligandens möglich ist, beträgt die Winkelsumme um N12 357°. Dies lässt sich durch einen π -Anteil in der Wechselwirkung zwischen N12 und Si3 erklären, der als negative Hyperkonjugation bezeichnet wird.

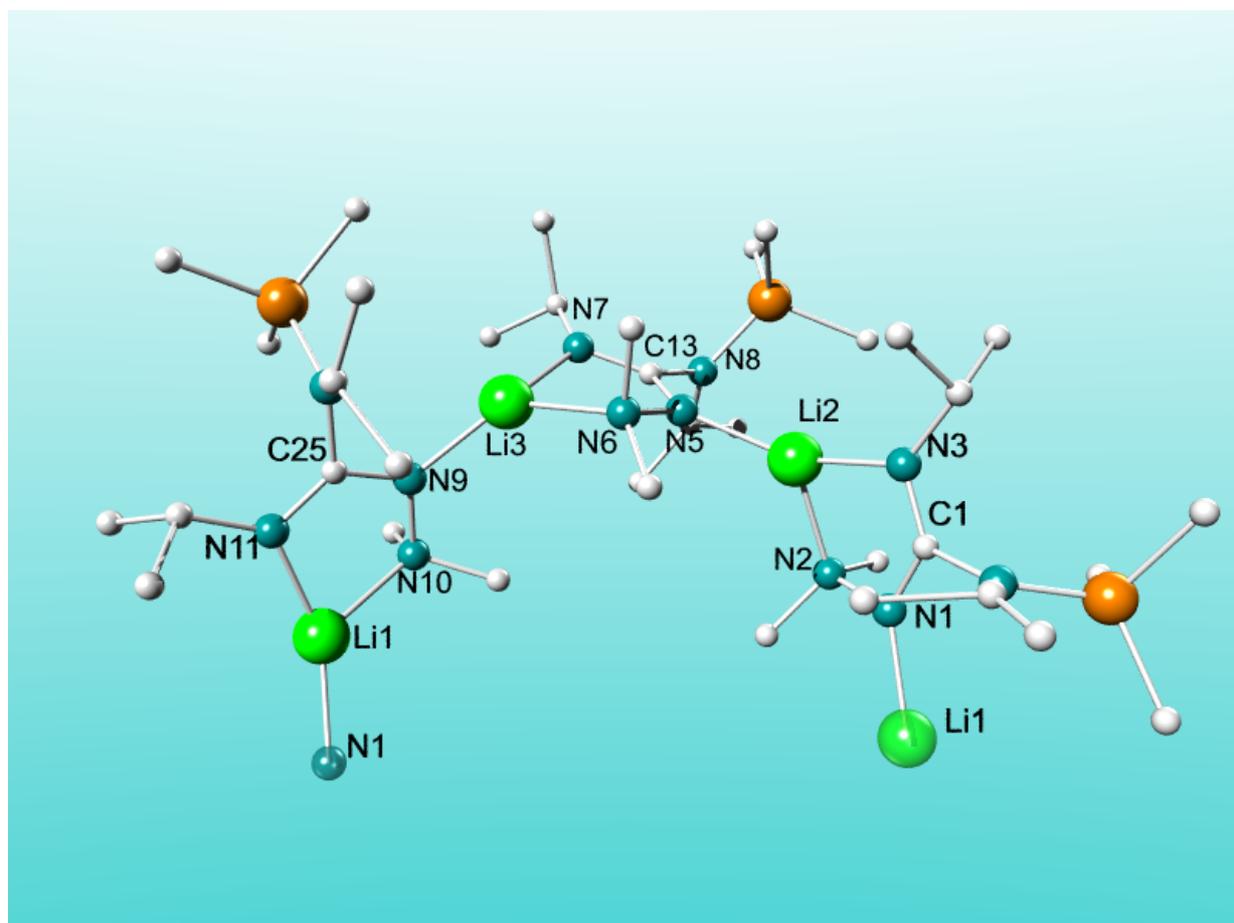


Abbildung 70: Ausschnitt aus Molekülstruktur von $[Li\{(Me_2NN)(iPrN)CN(SiMe_3)iPr\}]_6$ **44** im Kristall; die drei unabhängigen Einheiten des Hexamers; Wasserstoffatome und eingebautes d^8 -Toluol sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Fünfring, der aus den vier Atomen N11–C25–N9–N10 des Ligandrückgrats sowie dem chelatisierten Lithiumatom Li1 gebildet wird, liegt in einer einem Briefumschlag ähnlichen Konformation vor. Der Torsionswinkel des Ligandrückgrats N11–C25–N9–N10 beträgt 3–4°, womit

die Rückgratatome in guter Näherung in einer Ebene liegen. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen E1 (Li1–N10–N11) und E2 (N11–C25–N9) beträgt 20°. Das Atom Li1 ist etwa 0.53 Å von der Ebene N11–C25–N9 entfernt.

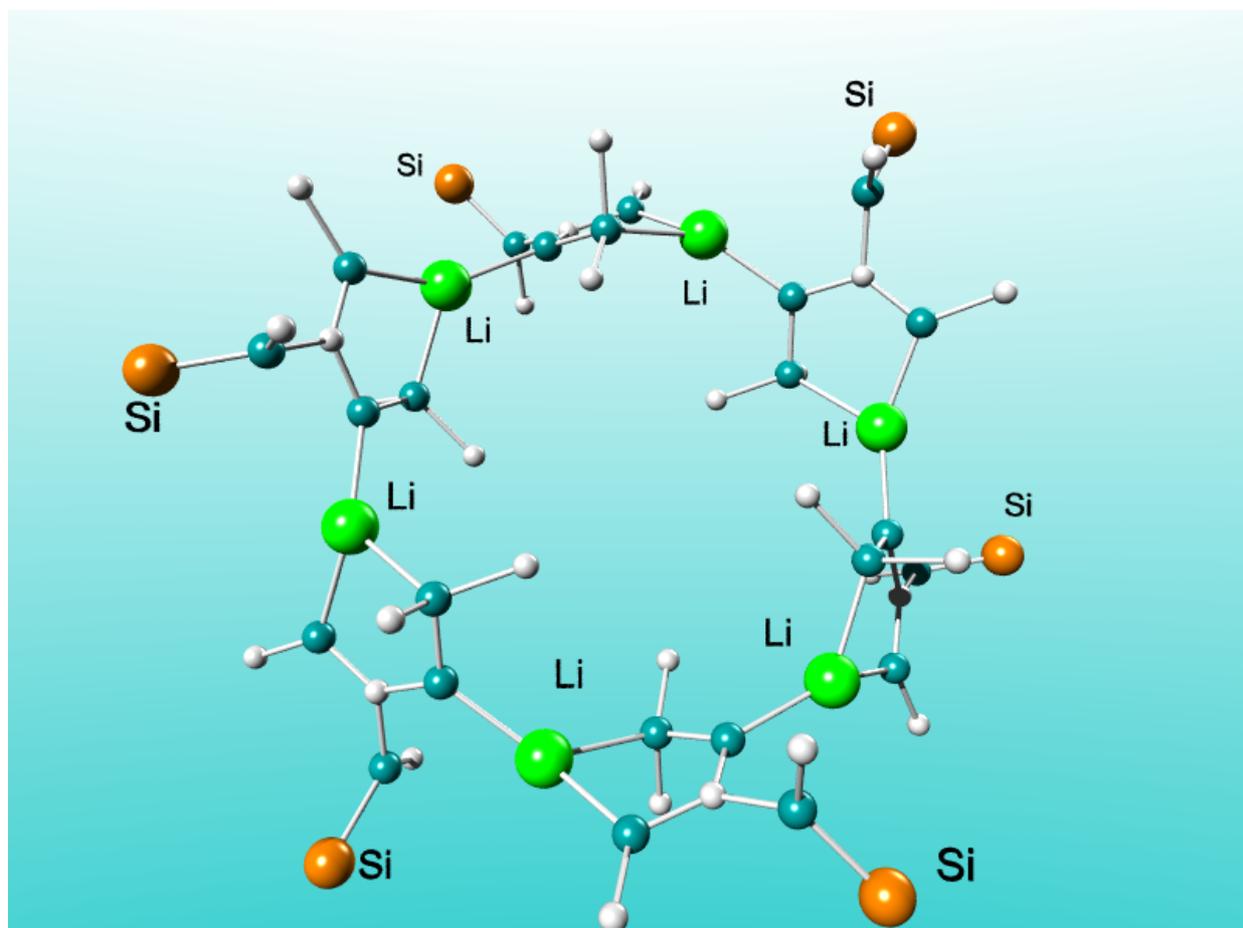


Abbildung 71: Molekülstruktur von $[\text{Li}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}]_6$ 44 im Kristall; Methylgruppen der Isopropyl- und Trimethylsilylgruppen, Wasserstoffatome und d^8 -Toluol sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Abstand Li1–N1 ist nicht signifikant größer als der Abstand zu den beiden chelatisierenden Stickstoffatomen N10 und N11 und beträgt 1.99 Å. Dass dieser Abstand zum Stickstoffatom des nächsten Liganden nicht stärker von dem Abstand zu den Stickstoffatomen des chelatisierenden Liganden abweicht, lässt sich dadurch erklären, dass der Ligand mesomere Grenzstrukturen besitzt, in denen jeweils eines der Stickstoffatome N9 und N11 eine negative Ladung aufweist. Somit entfallen auf das aminosubstituierte Stickstoffatom N9 in einer Grenzstruktur zwei einsame Elektronenpaare. Eines ist dabei Teil des π -Systems des Ligandrückgrats, das andere stellt die verbrückende Wechselwirkung mit dem benachbarten Lithiumatom her. Die sp^2 -Hybridisierung des

aminosubstituierten Stickstoffatoms N9 zeigt sich in der Winkelsumme von 358° und der Tatsache, dass das benachbarte Lithiumatom Li3 lediglich 0.2 \AA von der Ebene N11–C25–N9 des Ligandrückgrats entfernt ist. Die Ebene des das benachbarte Lithiumatom Li3 chelatisierenden Ligandrückgrats N7–C13–N5 ist um etwa 83° gegen das Ligandrückgrat N11–C25–N9 verdreht. Sechs dieser gegeneinander verdrehten Einheiten bilden das Hexamer, welches in Abbildung 71 dargestellt ist.

Mit den vorgestellten Aminoguanidinen $[\text{Mg}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}_2]$ **42** und $[\text{Li}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}]_6$ **44** stehen zwei Reagenzien zur Verfügung, die einen Zugang zu neuen, stabilen, Fünfringchelateverbindungen bieten. Wie der Vergleich mit dem aus der Addition von $\text{Mg}(\text{TDMH})_2$ an Diphenylcarbodiimid dargestellten Aminoguanidin $[\text{Mg}\{(\text{PhN})_2\text{CN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\}_2(\text{THF})_2]$ **43** zeigt, bildet die labile Trimethylsilylgruppe die Grundlage einer hohen Flexibilität des Ligandens, welche interessante Strukturen ermöglicht.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, neue flüchtige Verbindungen des Tantals und weiterer Refraktärmetalle darzustellen, die Hydrazidoliganden enthalten. Die Flüchtigkeit dieser Verbindungen ist Grundvoraussetzung, um in Gasphasenabscheidungen (CVD) als Prekursor fungieren zu können. Das Hauptaugenmerk lag in dieser Arbeit auf CVD-Prekursoren für die Elektrokeramik Tantal(III)-Nitrid (TaN), welche als Diffusionsbarriere zwischen Kupfer und Silizium in der Halbleiterfertigung Verwendung findet.

Die Wahl des Hydrazidoliganden ist der synthetische Ansatz zur Lösung des Problems, dass bei Abscheidungen von TaN bei niedrigen Temperaturen oft kohlenstoffreiche Schichten mit geringer Leitfähigkeit entstehen. Hydrazidoliganden haben zum Einen reduktive Eigenschaften. Zum Anderen reduzieren sie die Zahl der Kohlenstoffatome in β -Stellung zum koordinierten Metall und weisen mit der N–N-Bindung eine Art Sollbruchstelle auf.

Insgesamt wurden 44 neue Verbindungen dargestellt und charakterisiert, 14 davon durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

Als Ausgangspunkt für die in möglichst wenigen Schritten realisierbare Synthese dieser Verbindungen dienten TaCl_5 und 1,1-Dimethylhydrazin (UDMH). Um einen Liganden für die angestrebten flüchtigen Hydrazidverbindungen darzustellen, wurde UDMH silyliert und so 1-Trimethylsilyl-2,2-dimethylhydrazin (H-TDMH) erhalten.

Als günstiges und zugleich wirkungsvolles Reagenz zur Einführung des TDMH-Liganden in Imidokomplexe der Gruppen V und VI erwiesen sich das homoleptische Magnesiumhydrazid $[\text{Mg}(\text{TDMH})_2]_2$ und die gemischten Magnesiumsalze $\text{XMg}(\text{TDMH})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), mit denen Imido-bis(hydrazido)-Verbindungen der Gruppe V und Bis(imido)-hydrazido-Verbindungen der Gruppe VI zugänglich sind.

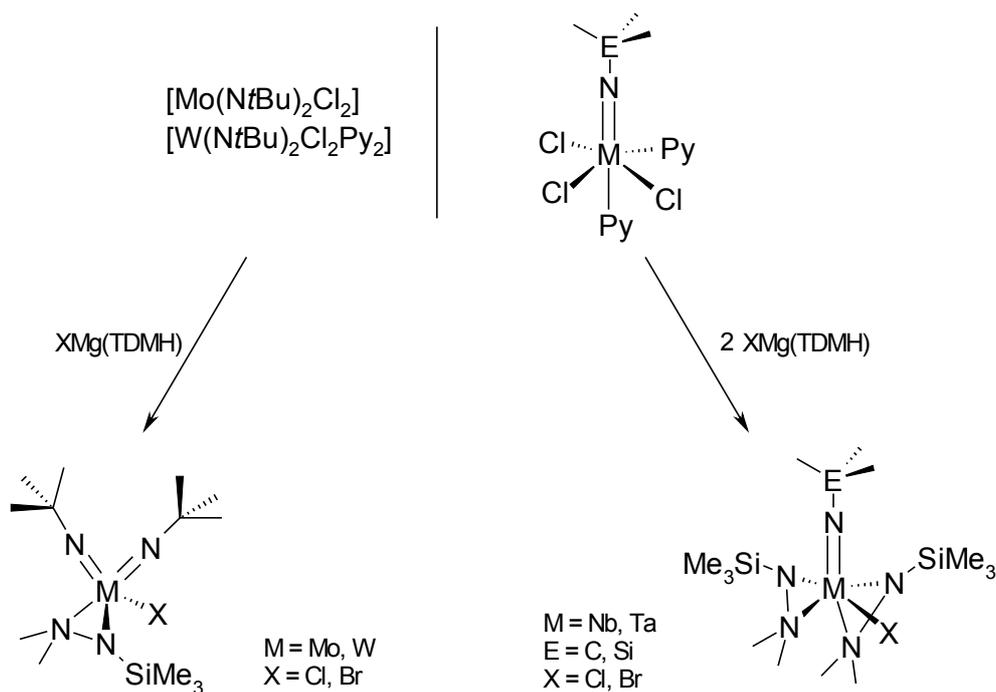


Abbildung 72: Gemischte Magnesiumsalze als Reagenz zur Darstellung von Imido-hydrazido-Verbindungen der Gruppe V und VI.

Die Verbindungen $[M(NtBu)(TDMH)_2Cl]$ ($M = Nb, Ta$) ließen sich durch Austausch des Chloroligandens derivatisieren. Auf diesem Weg wurden Alkyl- und Amidoderivate dieser Verbindungen dargestellt. Die Imidogruppe geht eine Metathesereaktion mit weniger basischen Aminen ein. So wurden die Pentafluorphenylimido-Derivate $[M(NC_6F_5)(TDMH)_2Cl]$ ($M = Nb, Ta$) gewonnen. Das dynamische Verhalten dieser Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei sich ein aus den Röntgenstrukturanalysen nicht bekanntes Diastereoisomeres beobachten ließ.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Stolz wurde $[Ta(NtBu)(TDMH)_2(NMe_2)]$ von Michael Pokoj erfolgreich in Abscheidungsexperimenten als Prekursor in der CVD von TaN eingesetzt und sein Abscheideverhalten untersucht.

Da sich mit $XMg(TDMH)$ nicht nur $[M(NtBu)(TDMH)_2Cl]$ ($M = Nb, Ta$) und einige andere Imido-hydrazido-Verbindungen darstellen ließen, sondern auch das bereits bekannte $[Zr(TDMH)_3Cl]$, ist zu vermuten, dass gemischte Magnesiumhydrazide einen allgemeinen Zugang zu Hydrazidoverbindungen darstellt, die neben der Anwendung als CVD-Prekursoren auch in der Untersuchungen zur Stickstofffixierung eine Rolle spielen. Hydrazidoverbindungen könnten in katalytischen Hydroaminierungsreaktionen die Katalysatorinhibierung durch basische Amine

verhindern, da Hydrazine saurer als Amine sind und mit zwei Haftatomen pro Ligand ihre Abspaltung erschweren könnten.

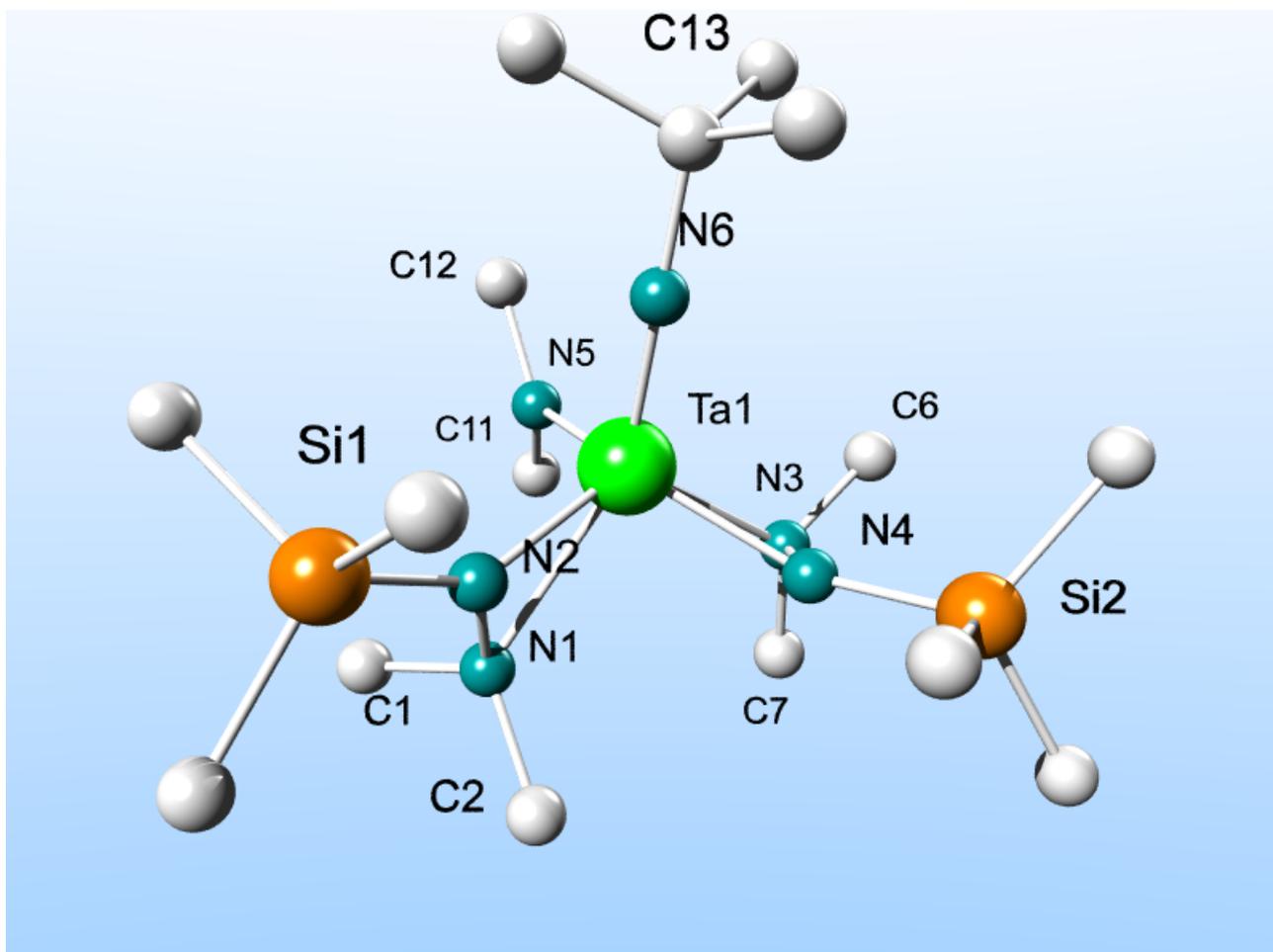


Abbildung 73: Molekülstruktur von $[Ta(NtBu)(TDMH)_2(NMe_2)]$ im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Durch Umsetzung von $\text{XMg}(\text{TDMH})$ mit TMSCl erhaltenes 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-dimethylhydrazin (TMS-TDMH) wurde mit MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) in Gegenwart von neutralen Donoren umgesetzt. In einer zweifachen Kondensationsreaktion konnten so erstmals neutrale *end-on* Hydrazido(2-)-Komplexe der Gruppe V erhalten werden, die Pyridin, TMEDA, DME oder N,N'-Diisopropyl-1,4-diazadien (*i*PrDAD) als Neutralliganden enthalten.

Diese Hydrazido(2-)-Komplexe zeigen eine intensive Farbe. Sie wurden spektroskopisch und theoretisch untersucht. Dabei konnte anhand von TD-CIS-Rechnungen, die von Robin Haunschuld in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Frenking durchgeführt wurden, gezeigt werden, dass die Komplexe mit TMEDA- oder DME-Liganden LMCT-, die Komplexe mit den π -aciden Liganden Pyridin und *i*PrDAD hingegen LLCT-Übergänge aufweisen. Dabei findet die Anregung von am Hydrazido(2-)-Liganden lokalisierten Orbitalen in unbesetzte Orbitale statt, die entweder Metall-d-Orbital-Charakter aufweisen oder hauptsächlich π^* -Orbitale der Neutralliganden darstellen.

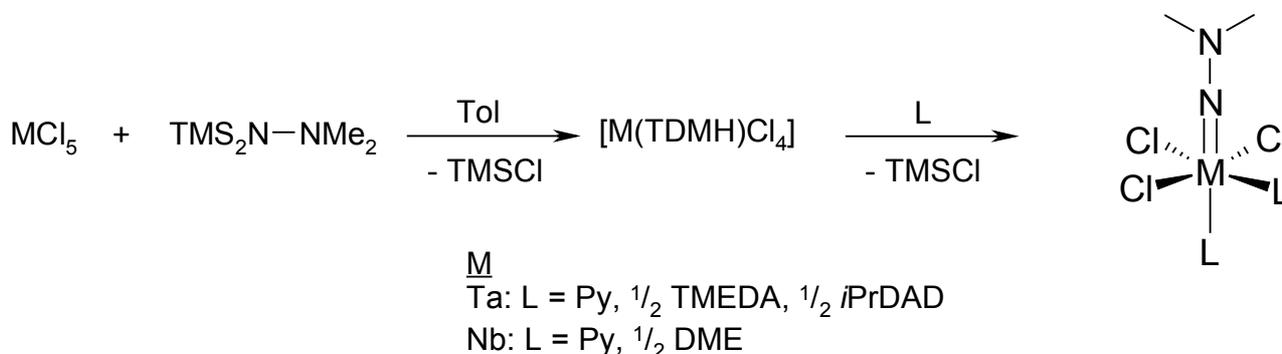


Abbildung 74: Darstellung neutraler Hydrazido(2-)-Komplexe der Gruppe V durch Reaktion von bissilyliertem Dimethylhydrazin mit MCl_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) in Gegenwart von neutralen Donoren.

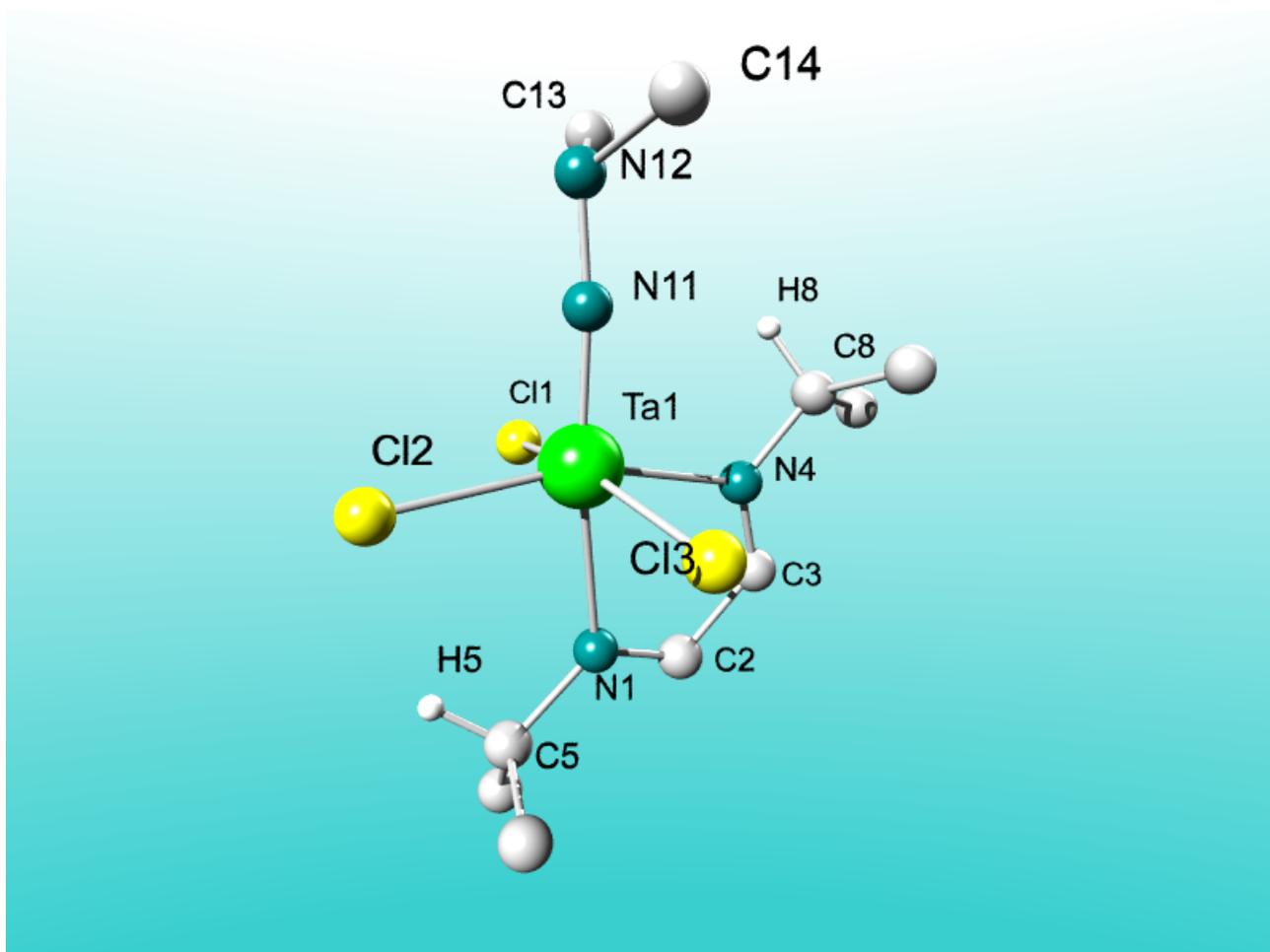


Abbildung 75: Molekülstruktur von $[Ta(NNMe_2)Cl_3(iPrDAD)]$ im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

$[M(NNMe_2)Cl_3Py_2]$ ($M = Nb, Ta$) konnte in Reaktionen mit Lithiumamidinaten und -guanidinen in flüchtige Hydrazido-bis(amidinato)- und Hydrazido-bis(guanidinato)-Verbindungen überführt werden, die sich prinzipiell dazu eignen, als flüchtige Prekursoren in CVD-Prozessen TaN abzuscheiden. Das dynamische Verhalten dieser Bischelatverbindungen wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Mit *tert*-Butanol reagieren die Trichloro-hydrazidokomplexe unter Verlust der Hydrazidogruppe und eines Chloroligandens quantitativ zu den hexanlöslichen Tris(butoxy)-Verbindungen $[M(OtBu)_3Cl_2Py]$ ($M = Nb, Ta$). Diese Komplexe eignen sich, um als in sehr guten Ausbeuten darstellbare Edukte für die Synthese von Dialkyl-tris(alkoxy)-Verbindungen zu dienen.

Die neutralen Hydrazido(2-)-Komplexe stellen ideale Startverbindungen dar, um in weiteren Substitutionsreaktionen die Chloro- und Neutralliganden durch funktionelle Liganden zu ersetzen. Da Hydrazido(2-)-Liganden weniger basisch als Imidoliganden sind, lassen sie sich möglicherweise leichter reversibel protonieren, was in katalytischen Additionsreaktionen von E-H an Olefine neue Katalysatorsysteme eröffnen könnte.

Mit den Hydraziden $[\text{Li}(\text{TDMH})]$ und $[\text{Mg}(\text{TDMH})_2]_2$ konnten aus Additionsreaktionen an Carbodiimide erstmals Lithium- und Magnesiumkomplexe mit Aminoguanidinatoliganden gewonnen werden.

An $[\text{Mg}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}_2]$ konnte NMR-spektroskopisch gezeigt werden, dass bei der Addition des Magnesiumhydrazids an Diisopropylcarbodiimid die Trimethylsilylgruppe vom Hydrazid auf ein Stickstoffatom des Carbodiimids wandert und die so entstehende Aminoguanidinat-Chelatverbindung zwei über das Magnesiumatom verbundene Chelatfünfringe aufweist. Bei der Addition an Diphenylcarbodiimid bleibt die Wanderung der Trimethylsilylgruppe aus.

Das durch die analoge Reaktion mit $[\text{Li}(\text{TDMH})]$ zugängliche hexamere Lithiumaminoguanidinat $[\text{Li}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}]_6$ konnte strukturell charakterisiert werden. Beide Verbindungen sind sehr gut in Kohlenwasserstoffen löslich.

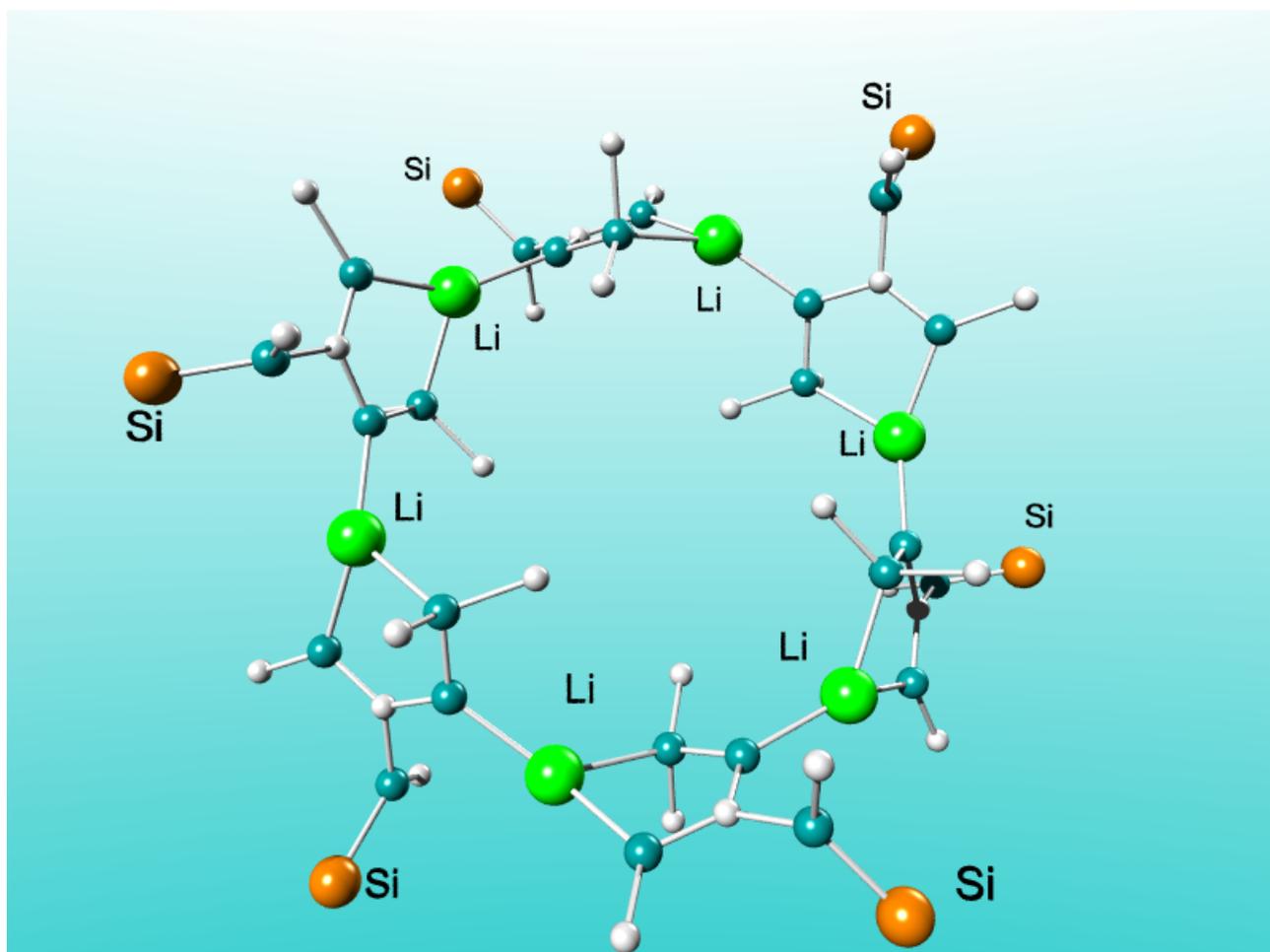


Abbildung 76: Molekülstruktur von $[Li\{(Me_2NN)(iPrN)CN(SiMe_3)iPr\}]_6$ im Kristall. Methylgruppen der Trimethylsilyl- und iso-Propylgruppen sowie Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Derivate dieser Aminoguanidinatoverbindungen stellen einen interessanten Ausgangspunkt für zahlreiche Anwendungsszenarien dar. Dieser stickstoffreiche Ligand ist in der Lage, Fünfringe mit koordinierten Metallen auszubilden und mit einer weiteren dativen Bindung Ketten oder Ringe aus mehreren solcher Baueinheiten aufzubauen, womit anorganische Polymere gebildet werden könnten. Zudem könnten sich die Silylgruppen unter Abspaltung von Trimethylsilylhalogeniden substituieren lassen, um zum Beispiel ein zweites Metall einzuführen, womit sich Modellverbindungen für biologische bimetallische Systeme darstellen ließen.

4. Experimenteller Teil

Alle Vorgänge wurden unter Schutzgas (Stickstoff oder Argon) in Schlenck-Technik ausgeführt. Die Lagerung und Einwaage von luftempfindlichen Verbindungen erfolgte in Gloveboxen der Firma Braun, deren Stickstoffatmosphäre über einen Kupferkatalysator von Sauerstoff frei gehalten wurden. Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter Argon geführt, welches über je eine Säule mit P_4O_{10} und auf Aluminiumoxid aufgezogenes Natrium gereinigt wurde. Sämtliche Lösungsmittel wurden über entsprechenden Trocknungsmitteln getrocknet und in Säulen, welche mit Aluminiumoxid, Molsieb und einem Kupferkatalysator gefüllt sind, bis zur Verwendung gelagert.

NMR-Spektren wurden an Avance 300, ARX 200, DRX 400 und DRX500 der Firma Bruker in der hauseigenen NMR-Service Abteilung gemessen. Als Lösungsmittel wurden deuterierte Lösungsmittel der Firmen Deutero und Aldrich verwendet, deren Restprotonensignale als interner Kalibrierungsstandard in 1H -NMR-Spektren dienten (C_6D_6 : 7.16; $CDCl_3$: 7.26; d^8 -Toluol: 2.11 ppm). ^{13}C -NMR-Spektren wurden anhand des Lösungsmittelsignals kalibriert (C_6D_6 : 128.0; $CDCl_3$: 77.0; d^8 -Toluol: 20.4 ppm), ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit 1% $CFCl_3$ in $CDCl_3$ als externem Standard auf 0.00 ppm kalibriert. Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Elementaranalysen wurden durch die zentrale Analytikabteilung des Fachbereichs an einem CHN-Rapid der Firma Heraeus gemessen, Chloridgehalte wurden argentometrisch bestimmt. Die Proben wurden in einer Glovebox in Zinntiegel eingewogen, welche daraufhin kalt verschweißt wurden. Elementanteile sind in Massenprozent angegeben, die sich auf die gegebene Summenformel und Molmasse beziehen.

Schmelz- und Zerstzungspunktbestimmungen wurden an einem Büchi MP B-540 durchgeführt. Die Proben wurden dafür unter Schutzgas in einseitig abgeschmolzene Glaskapillaren abgefüllt, welche danach mit Paraffinwachs verschlossen wurden. Die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

IR-Spektren wurden an einem Nicolet 510 M IR-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden hierfür als Nujolverreibung zwischen KBr-Platten in Gloveboxen vorbereitet. Flüssige Proben wurden pur, ohne Nujol gemessen. Die Banden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben und je nach Ausprägung mit w (schwach), m (mittel), s (stark) und vorangestelltem b (breit) bezeichnet.

EI-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT CH7 bei einer Elektronenenergie von 70 eV gemessen. Die Angabe der Massensignale erfolgt in m/z. Gegeben ist jeweils das Signal von wichtigen Fragmenten des Isotops mit der größten natürlichen Häufigkeit.

Sämtliche Kristallstrukturanalysen wurden von Herrn Harms am Fachbereich durchgeführt. Die Einkristallröntgendiffraktogramme wurden an Geräten der Firma Stoe (IPDS) aufgenommen. Alle Details der Aufnahme und Verfeinerung sind im kristallographischen Anhang gegeben. Zur Darstellung der Molekülstrukturen wurde Diamond 3.0 verwendet, die Bilder wurden mit POV-Ray for Windows v3.6 gerendert.

TaCl₅, NbCl₅, WCl₆, PDMAT und TBTDET wurden freundlicherweise von der H.C. Starck GmbH zur Verfügung gestellt und ohne weitere Reinigung verwendet. 2,3-Butandion wurde wie erhalten verwendet. 1,1-Dimethylhydrazin (UDMH) wurde vor der Verwendung über BaO getrocknet und anschließend destilliert. Dicyclopentadien, Alkylamine und Halogenalkane wurden vor Verwendung über CaH₂ getrocknet und destilliert. Chlortrimethylsilan und Hexamethyldisilazan wurden vor Verwendung destilliert. Sämtliche Flüssigkeiten wurden unter Schutzgas aufbewahrt und gehandhabt.

Folgende Verbindungen wurden freundlicherweise von Arbeitsgruppenmitgliedern zur Verfügung gestellt: [Hf(NMe₂)₄], [Zn(N(SiMe₃)₂)], [Ti(NMe₂)₄], LiCH₂SiMe₃, LiN(C₆F₅)₂, NaN(SiMe₃)₂, LiN(SiMe₃)₂.

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt: [Ta(*Nt*Bu)Cl₃Py₂],¹⁵⁹ [Nb(*Nt*Bu)Cl₃Py₂],¹⁵⁹ [Ta(N(SiMe₃)₂)₂Cl₃],⁹⁹ [Ta(NSiMe₃)Cl₃Py₂],¹⁶⁰ [Ta(NSiMe₃)Cl₃(NH₂SiMe₃)₂],¹⁶⁰ [Ta(*Nt*Bu)(NH*t*Bu)Cl₂Py₂],¹⁶¹ [Nb(*Nt*Bu)(NH*t*Bu)Cl₂Py₂],¹⁶¹ [W(*Nt*Bu)₂Cl₂Py₂],¹⁶² [Mo(*Nt*Bu)₂Cl₂],¹⁶² [CpTaCl₄],¹⁶³ PhNCNPh,¹⁶⁴ Bis(pentafluorphenylimino)diacetyl,¹⁶⁵ *t*BuDAD,¹⁶⁶ Li₂*t*BuDAD,¹⁶⁷ Li₂*i*PrDAD,¹⁶⁷ LiNMe₂,¹⁶⁸ LiNEt₂ und LiNiPr₂ analog, BnK,¹⁶⁹ CpNa,¹⁷⁰ CpLi,¹⁷¹ Cp₂Mg,¹⁷² Mg(TDMH)₂.⁹⁷

Optimierte Darstellung von H-TDMH

60 ml (47 g, 0.78 mol) 1,1-Dimethylhydrazin wurden in 500 ml Pentan vorgelegt und langsam mit 50 ml (43 g, 0.4 mol) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde drei Stunden am Rückfluss gehalten und der entstandene voluminöse, farblose Feststoff abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 60 ml Pentan gewaschen und die vereinigten Filtrate unter Schutzgas destilliert. Die erste Fraktion (38°C) wurde verworfen, die zweite Fraktion (99°C) ergab 42.12 g (0.32 mol; 81%) H-TDMH als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.22 (6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.78 (1H, NH), -0.09 (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 52.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), -0.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (hochkonzentriert! 300 K, 79 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = -5.59 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

IR (pur): 3284m, 2985s, 2950s, 2895s, 2849s, 2811s, 2763s, 1462m, 1450s, 1434m, 1399m, 1247s, 1153m, 1062s, 1009m, 895s, 838s, 747m, 720m, 685m, 614m, 493m, 445w.

TMS-TDMH

23.3 g (98.9 mmol) $\text{BrMgN}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2$ wurden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und 11.08 g (102.0 mmol) ClSiMe_3 hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden refluxiert und das Lösungsmittel im Anschluss entfernt. Der Rückstand wurde mit 120 ml Hexan extrahiert und der Filtrationsrückstand mit zweimal 20 ml gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. Die erste Fraktion wurde verworfen, die zweite (75°C, 15 mbar) ergab 15.20 g (74.3 mmol; 75%) des Produkts als klare Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 200 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.48 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 0.20 (s, 18H, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 48.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.0 ($\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$).

BrMgTDMH

Zu einer Grignard-Lösung aus 4.2 g (173 mmol) Magnesiumspänen und 24.8 ml (31.2 g, 228 mmol) 2-Brombutan in 600 ml Diethylether wurden durch ein Septum 23 g (174 mmol) H-TDMH getropft. Nach der Zugabe eines Drittels des Hydrazins bildete sich ein farbloses Präzipitat. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und auf zwei Drittel ihres Volumens eingengt, bevor der farblose Feststoff abfiltriert wurde. Der Filterkuchen wurde mit einer kleinen

Menge Diethylethers gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 37.2 g (158 mmol; 91%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 200 MHz, d^8 -THF): δ (ppm) = 2.52 (6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), -0.04 (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

IR (Nujolverreibung): 1249m, 1242m, 1012m, 981m, 871m, 842m, 771m, 756m, 673m, 468m.

CIMgTDMH

Zu einer Grignard-Lösung aus 1.0 g (41.14 mmol) Magnesiumspänen und 5.6 ml (4.9 g, 53.2 mmol) 1-Chlorbutan in 60 ml Diethylether wurden durch ein Septum 5.8 g (174 mmol) H-TDMH getropft. Nach der Zugabe eines Drittels des Hydrazins bildete sich ein farbloses Präzipitat. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und auf zwei Drittel ihres Volumens eingeeengt, bevor der farblose Feststoff abfiltriert wurde. Der Filterkuchen wurde mit einer kleinen Menge Diethylethers gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 6.8 g (35.6 mmol; 87%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 200 MHz, d^8 -THF): δ (ppm) = 2.52 (6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), -0.04 (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

IR (Nujolverreibung): 1249m, 1242m, 1012m, 981m, 871m, 842m, 771m, 756m, 673m, 468m.

CIMgN(H)NMe₂

Zu einer Grignardlösung aus 100 mg (4.11 mmol) Magnesium und 0.7 ml (616 mg; 6.65 mmol) 1-Chlorbutan in 100 ml Diethylether wurden 290 mg (4.82 mmol) UDMH getropft, woraufhin sofort ein farbloser Feststoff ausfiel. Nach 45 Minuten wurde die Suspension filtriert und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 465 mg (3.91 mmol; 95%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 200 MHz, d^8 -THF): δ (ppm) = 3.1-2.2 fünf Singulets unterschiedlicher Intensität für die NMe_2 -Gruppen.

IR (Nujolverreibung): 1261m, 1151bw, 1091bw, 1016bw, 802bs, 721bs, 551bw.

CIMgNMe₂

In eine Grignardlösung aus 1.140 g (46.9 mmol) Magnesium und 8 ml (7.04 g, 76 mmol) 1-Chlorbutan in 60 ml Diethylether wurde HNMe_2 im Überschuss eingeleitet. Die entstandene farblose Suspension wurde filtriert, und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.43 g (42.6 mmol; 91%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, d^8 -THF): δ (ppm) = 2.32 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, d^8 -THF): δ (ppm) = 39.1 (N(CH₃)₂).

Optimierte Darstellung von *i*PrNC(H)C(H)NiPr (*i*PrDAD)

10.37 g (entspricht 4.148 g, 71.4 mmol) Glyoxal 40% in H₂O wurden vorsichtig bei 0°C mit 8.85 g (149.7 mmol) *i*PrNH₂ als 20 ml Lösung in H₂O versetzt. Nach drei Minuten wurden die ausgefallenen perlmuttfarbenen Blättchen über einen Rundfilter abgenutscht. Dieses Rohprodukt wurde in 300 ml Petrolether (40-60) aufgenommen und über viel Na₂SO₄ über Nacht gerührt. Die Lösung wurde filtriert, auf 175 ml eingeeengt und mit CaH₂ versetzt. Nach drei Stunden wurde die nicht mehr Gas entwickelnde Suspension über Celite abfiltriert, bis zur Trockene eingeeengt und das so gewonnene, trockene Produkt sublimiert (10⁻² mbar, gekühltes Rohr). Ausbeute: 4.12 g (29.3 mmol; 41%).

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.94 (s, 2H, NC(H)), 3.14 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.25$ Hz, 2H, NCH(CH₃)₂), 1.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.25$ Hz, 12H, NCH(CH₃)₂).

[Ta(*Nt*Bu)(TDMH)₂Cl] 1

Methode A. 4.0 g (7.7 mmol) [Ta(*Nt*Bu)Cl₃Py₂] und 2.2 g (3.86 mmol) [Mg(TDMH)₂]₂ wurden bei -78°C mit 40 ml THF gleicher Temperatur versetzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt, bevor die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach weiteren zwölf Stunden wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Abdampfrückstand mit zweimal 40 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde zur Trockene eingeeengt und bei 10⁻³ mbar und 70°C sublimiert. Man erhielt 3.53 g (6.42 mmol; 83%) des Produkts als farblosen wachsartigen Feststoff.

Methode B. 1.0 g (1.93 mmol) [Ta(*Nt*Bu)Cl₃Py₂] und 740 mg (3.87 mmol) ClMgTDMH wurden bei -78°C mit 10 ml THF gleicher Temperatur versetzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt, bevor die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach weiteren zwölf Stunden wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Abdampfrückstand mit 30 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt und bei 10⁻³ mbar und 70°C sublimiert. Man erhielt 670 mg (1.22 mmol; 63%) des Produkts als farblosen wachsartigen Feststoff.

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.69 (6H, N(CH₃)₂), 2.46 (6H, N(CH₃)₂), 1.40 (9H, NC(CH₃)₃), 0.25 (18H, Si(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 63.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 51.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 51.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 34.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 2.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{ClSi}_2\text{Ta}$ (550.07): Berechnet: C, 30.57; H, 7.15; N, 12.73. Gefunden: C, 29.70; H, 7.34; N, 12.03.

EI-MS: 549 [$\{\text{M}\}^+$, 5.5], 534 [$\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$, 100], 492 [$\{\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\}^+$, 3.9], 131 [$\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{NNMe}_2\}^+$, 18.6], 73 [$\{\text{SiMe}_3\}^+$, 51.5], 58 [$\{\text{NNMe}_2\}^+$, 9.9], 45 [$\{\text{HNMe}_2\}^+$, 3.0], 44 [$\{\text{NMe}_2\}^+$, 2.4], 43 [$\{\text{H}_2\text{CNMe}\}^+$, 1.9], 42 [$\{\text{H}_2\text{CNCH}_2\}^+$, 3.8].

IR (Nujolverreibung): 1351 m, 1279 s, 1246 s, 1211 m, 1055 s, 1031 s, 902 s, 838 s, 785 m, 774 m, 715 m, 683 s, 634 m, 537 m, 480 s.

[Nb(N \prime Bu)(TDMH) $_2$ Cl] 2

21.38 g (49.9 mmol) $[\text{Nb}(\text{N}'\text{Bu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ und 19.18 g (100.4 mmol) ClMgTDMH wurden bei -78°C mit 300 ml THF gleicher Temperatur versetzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gerührt, bevor die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach weiteren zwölf Stunden wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Abdampfrückstand mit 250 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde zweimal mit je 100 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingengt und bei 10^{-3} mbar und 130°C destilliert. Man erhielt 17.3 g (37.4 mmol; 76%) des Produkts als orangefarbenes Öl.

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.65 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.53 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 0.30 (s, 18H, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 65.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 52.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 52.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 35.5 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 2.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{ClSi}_2\text{Nb}$ (462.03): Berechnet: C, 36.39; H, 8.51; N, 15.16; Gefunden: C, 36.05; H, 8.38; N, 15.15.

EI-MS: 462 [$\{\text{M}\}^+$, 0.1], 446 [$\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$, 18.9], 403 [$\{\text{M}-\text{HNNMe}_2\}^+$, 4.13], 132 [$\{\text{H}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NNMe}_2\}^+$, 9.6], 131 [$\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{NNMe}_2\}^+$, 14.6], 73 [$\{\text{SiMe}_3\}^+$, 76.8], 59 [$\{\text{HNNMe}_2\}^+$, 6.0], 58 [$\{\text{NNMe}_2\}^+$, 12.5], 45 [$\{\text{HNMe}_2\}^+$, 20.8], 44 [$\{\text{NMe}_2\}^+$, 29.8], 43 [$\{\text{H}_2\text{CNMe}\}^+$, 4.2], 42 [$\{\text{H}_2\text{CNCH}_2\}^+$, 19.7].

IR (Nujolverreibung): 1351 m, 1279 s, 1246 s, 1211 m, 1055 s, 1031 s, 902 s, 838 s, 785 m, 774 m, 715 m, 683 s, 634 m, 537 m, 480 s.

[Ta(NSiMe₃)(TDMH)₂Cl] 3

4.00 g (7.5 mmol) [Ta(NSiMe₃)Cl₃Py₂] und 2.14 g (3.7 mmol) Mg(TDMH)₂ wurden bei -80°C mit 40 ml Toluol der gleichen Temperatur versetzt und vier Stunden gerührt. Anschließend wurde 11 Stunden gerührt, während die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die braune Suspension wurde bis zur Trockene eingengt und der Rückstand mit 40 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Die flüchtigen Komponenten des Filtrats wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert (10⁻⁴ mbar, 90°C). Ausbeute: 2.2 g (3.9 mmol; 51%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.68 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.56 (s, 6H, N(CH₃)₂), 0.29 (s, 18H, NNSi(CH₃)₃), 0.25 (s, 9H, NSi(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 52.6 (N(CH₃)₂), 52.5 (N(CH₃)₂), 3.1 (NSi(CH₃)₃), 2.7 (NNSi(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₃H₃₉N₅ClSi₃Ta (566.14): Berechnet: C, 27.58; H, 6.94; N, 12.37; Gefunden: C, 27.44; H, 6.89; N, 12.33.

EI-MS: 565 [{M}⁺, 8.1], 507 [{M-Si(CH₃)₂}⁺, 71.8], 492 [{M-Si(CH₃)₃}⁺, 10.1], 117 [{H(NNMe₂)₂}⁺, 1.6], 73 [{Si(CH₃)₃}⁺, 100], 58 [{NNMe₂}⁺, 1.6], 45 [{HNMe₂}⁺, 10.8], 44 [{NMe₂}⁺, 5.8], 43 [{H₂CNMe}⁺, 5.2], 42 [{H₂CNCH₂}⁺, 9.7].

IR (pur): 2953s, 2929w, 2897m, 2827m, 1457s, 1398m, 1247s, 1143s, 1047s, 903s, 833bs, 772m, 750m, 714m, 681m, 632s, 522m, 485s.

[Ta(NtBu)(TDMH)₂Br] 4

33.5 g (64.8 mmol) [Ta(NtBu)Cl₃Py₂] und 30.6 g (129.9 mmol) BrMgTDMH wurden bei -50°C mit 300 ml THF gleicher Temperatur versetzt und vier Stunden bei -20°C gerührt, bevor die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach weiteren zwölf Stunden wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Abdampfrückstand mit 300 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde zweimal mit je 200 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingengt und bei 10⁻³ mbar und 70°C sublimiert. Man erhielt 26.04 g (43.8 mmol; 68%) des Produkts als farblosen weichen Feststoff mit geringen

Verunreinigungen an $[\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$. Aufgrund wechselnder Mengen enthaltener Chlorverbindung wurde keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten.

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.70 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.46 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.41 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 0.25 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 63.9 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 51.6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 51.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 34.1 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 2.8 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

EI-MS: 580 [$\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$, 19.3], 131 [$\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{NNMe}_2\}^+$, 18.6], 73 [$\{\text{SiMe}_3\}^+$, 51.5], 58 [$\{\text{NNMe}_2\}^+$, 12.6], 45 [$\{\text{HNMe}_2\}^+$, 17.3], 44 [$\{\text{NMe}_2\}^+$, 14.9], 43 [$\{\text{H}_2\text{CNMe}\}^+$, 14.4], 42 [$\{\text{H}_2\text{CNCH}_2\}^+$, 17.6].

IR (Nujolverreibung): 1351m, 1279s, 1246s, 1211m, 1055s, 1031s, 902s, 838s, 785m, 774m, 715m, 683s, 634m, 537m, 480s.

$[\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{TDMH})_2\text{Br}]$ 5

150 mg (0.35 mmol) $[\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ und 255 mg (1.08 mmol) BrMgTDMH wurden bei -78°C mit 5 ml THF gleicher Temperatur versetzt und vier Stunden bei -20°C gerührt, bevor die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach weiteren zwölf Stunden wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt, der Abdampfrückstand mit 15 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde zweimal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt und bei 10^{-3} mbar und 120°C destilliert. Man erhielt 104 mg (0.21 mmol; 60%) des Produkts als orangefarbenes Öl.

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.65 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.54 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 0.30 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 66.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 53.5 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 53.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 32.3 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 2.9 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{BrSi}_2\text{Nb}$ (506.48): Berechnet: C, 33.20; H, 7.76; N, 13.83; Gefunden: C, 32.88; H, 7.51; N, 13.78.

EI-MS: 492 [$\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$, 10.4], 449 [$\{\text{M}-\text{NNMe}_2\}^+$, 3.3], 131 [$\{(\text{Me}_3\text{Si})\text{NNMe}_2\}^+$, 30.9], 117 [$\{\text{H}(\text{NNMe}_2)_2\}^+$, 15.5], 73 [$\{\text{SiMe}_3\}^+$, 100.0], 58 [$\{\text{NNMe}_2\}^+$, 17.7], 45 [$\{\text{HNMe}_2\}^+$, 43.9], 44 [$\{\text{NMe}_2\}^+$, 52.0], 43 [$\{\text{H}_2\text{CNMe}\}^+$, 23.6], 42 [$\{\text{H}_2\text{CNCH}_2\}^+$, 40.0].

IR (Nujolverreibung): 1351m, 1279s, 1246s, 1211m, 1055s, 1031s, 902s, 838s, 785m, 774m, 715m, 683s, 634m, 537m, 480s.

[Ta(NSiMe₃)(TDMH)₂Br] 6

297 mg (0.56 mmol) [Ta(NSiMe₃)Cl₃Py₂] und 284 mg (1.20 mmol) BrMg(TDMH) wurden bei -80°C mit 5 ml THF der gleichen Temperatur versetzt und vier Stunden gerührt. Anschließend wurde 11 Stunden gerührt, während die Suspension langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Die braune Suspension wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 15 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Die flüchtigen Komponenten des Filtrats wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert (10⁻⁴ mbar, 90°C). Ausbeute: 110 mg (0.18 mmol; 32%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.67 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.56 (s, 6H, N(CH₃)₂), 0.29 (s, 18H, NNSi(CH₃)₃), 0.26 (s, 9H, NSi(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 53.2 (N(CH₃)₂), 52.8 (N(CH₃)₂), 3.0 (NSi(CH₃)₃), 2.8 (NNSi(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₃H₃₉N₅BrSi₃Ta (610.59): Berechnet: C, 25.57; H, 6.44; N, 11.47. Gefunden: C, 25.44; H, 6.37 N 11.32.

EI-MS: 611 [{M}⁺, 6.1], 553 [{M-NNMe₂}⁺, 69.5], 538 [{M-Si(CH₃)₃}⁺, 13.9], 73 [{Si(CH₃)₃}⁺, 100], 58 [{NNMe₂}⁺, 1.4], 45 [{HNMe₂}⁺, 9.5], 44 [{NMe₂}⁺, 7.6], 43 [{H₂CNMe}⁺, 2.2], 42 [{H₂CNCH₂}⁺, 9.4].

IR (pur): 2953s, 2929w, 2897m, 2827m, 1457s, 1398m, 1247s, 1143s, 1047s, 903s, 833sb, 772m, 750m, 714m, 681m, 632s, 522m, 485s.

[Ta(NSiMe₃)(N(SiMe₃)₂)(TDMH)Cl] 7

500 mg (0.82 mmol) [Ta(N(SiMe₃)₂)₂Cl₃] und 323 mg (1.69 mmol) ClMg(TDMH) wurden bei 0°C mit 30 ml THF versetzt und zwei Stunden gerührt, bevor auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Anschließend wurde weitere 12 Stunden gerührt, flüchtige Komponenten im Vakuum entfernt, und der Rückstand mit 40 ml Hexan extrahiert. Der Hexanextrakt wurde zur Trockene eingeeengt und der Abdampfrückstand im Vakuum sublimiert (10⁻⁴ mbar, 125°C). Es wurden 500 mg (0.78 mmol; 47%) des Produkts als wachsartiger, farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.70 (s, 3H, NN(CH₃)₂), 2.50 (s, 3H, NN(CH₃)₂), 0.43 (s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂), 0.23 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 0.15 (s, 9H, NSi(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 54.0 (NN(CH₃)₂), 51.1 (NN(CH₃)₂), 5.3 (N(Si(CH₃)₃)₂), 3.1 (NSi(CH₃)₃), 1.8 (NSi(CH₃)₃).

Elementaranalyse $\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{ClSi}_4\text{Ta}$ (595.26): Berechnet: C, 28.25; H, 7.11; N, 9.41. Gefunden: C, 27.93; H, 7.00; N, 9.33.

EI-MS: 579 [$\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$, 8.1], 536 [$\{\text{M}-\text{NN}(\text{CH}_3)_2\}^+$, 1.8], 463 [$\{\text{M}-((\text{H}_3\text{C})_3\text{SiNN}(\text{CH}_3)_2)\}^+$, 2.6], 132 [$\{(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}(\text{H})\text{NN}(\text{CH}_3)_2\}^+$, 69.9], 73 [$\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}^+$, 100], 59 [$\{\text{HNNMe}_2\}^+$, 11.2], 58 [$\{\text{NNMe}_2\}^+$, 2.2], 45 [$\{\text{HNMe}_2\}^+$, 19.1], 44 [$\{\text{NMe}_2\}^+$, 7.8], 43 [$\{\text{H}_2\text{CNMe}\}^+$, 6.6], 42 [$\{\text{H}_2\text{CNCH}_2\}^+$, 3.8].

IR (Nujolverreibung): 1248s, 1141s, 1038s, 891s, 871s, 840s, 800m, 772m, 752m, 717m, 682bm, 634m, 513w, 487w, 465w.

[Ta(NSiMe₃)(N(SiMe₃)₂)(TDMH)Br] 8

999 mg (1.64 mmol) [Ta(N(SiMe₃)₂)₂Cl₃] und 776 mg (3.29 mmol) BrMg(TDMH) wurden bei 0°C mit 10 ml THF versetzt und zwei Stunden gerührt, bevor auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Anschließend wurde weitere 12 Stunden gerührt, flüchtige Komponenten im Vakuum entfernt, und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Der Hexanextrakt wurde zur Trockene eingengt und der Abdampfrückstand im Vakuum sublimiert (10⁻⁴ mbar, 125°C). Es wurden 345 mg (0.59 mmol; 72%) des Produkts als wachsartiger, farbloser Feststoff erhalten. *Anhand der Integralverhältnisse im ¹H-NMR sind etwa 10% des Chlorids als Verunreinigungen enthalten. Daher konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.*

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 2.68 (s, 3H, NN(CH₃)₂), 2.54 (s, 3H, NN(CH₃)₂), 0.43 (s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂), 0.24 (s, 9H, NSi(CH₃)₃), 0.14 (s, 9H, NSi(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 54.0 (NN(CH₃)₂), 51.9 (NN(CH₃)₂), 5.3 (N(Si(CH₃)₃)₂), 3.1 (NSi(CH₃)₃), 1.8 (NSi(CH₃)₃).

EI-MS: 625 [$\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$, 3.5], 582 [$\{\text{M}-\text{NN}(\text{CH}_3)_2\}^+$, 8.4], 132 [$\{(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}(\text{H})\text{NN}(\text{CH}_3)_2\}^+$, 74.8], 73 [$\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}^+$, 100], 59 [$\{\text{HNNMe}_2\}^+$, 8.3], 45 [$\{\text{HNMe}_2\}^+$, 20.1], 44 [$\{\text{NMe}_2\}^+$, 8.6], 43 [$\{\text{H}_2\text{CNMe}\}^+$, 4.2], 42 [$\{\text{H}_2\text{CNCH}_2\}^+$, 5.6].

IR (Nujolverreibung): 1249s, 1140s, 1039s, 889s, 871s, 841s, 800m, 773m, 752m, 719m, 684m, 674m, 634m, 513w, 488w, 466w.

[Ta(*Nt*Bu)(*t*BuDAD)(TDMH)] 9

3.00 g (6.58 mmol) [Ta(*Nt*Bu)(*t*BuDAD)Cl] und 1.57 g (6.64 mmol) BrMg(TDMH) wurden bei 0°C mit 20 ml Toluol versetzt und rührend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde 12 Stunden bei 90°C gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand mit 50 ml Hexan extrahiert wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde im Vakuum sublimiert (10⁻⁴ mbar, 80°C). Ausbeute: 1.85 g (3.35 mmol; 51%) farbloser Feststoff.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 5.81 (s, 2H, NC(*H*)C(*H*)N), 2.49 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 1.45 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.39 (s, 18H, CNC(CH₃)₃), 0.18 (s, 9H, NSi(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 105.3 (NC(*H*)C(*H*)N), 64.0 (NC(CH₃)₃), 55.2 (CNC(CH₃)₃), 53.0 (N(CH₃)₂), 35.1 (NC(CH₃)₃), 31.7 (CNC(CH₃)₃), 3.1 (NSi(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₉H₄₄N₅SiTa (551.63): Berechnet: C, 41.37; H, 8.04; N 12.70. Gefunden: C, 40.33; H, 7.81; N, 12.27.

EI-MS: 551 [M]⁺, 3.4], 73 [Si(CH₃)₃]⁺, 12.0], 59 [HNNMe₂]⁺, 7.7], 58 [NNMe₂]⁺, 74.5], 57 [C(CH₃)₃]⁺, 100], 44 [NMe₂]⁺, 7.2], 43 [H₂CNMe]⁺, 14.5], 42 [H₂CNCH₂]⁺, 18.2].

IR (Nujolverreibung): 1359w, 1282s, 1244m, 1224s, 1143m, 1043s, 962w, 900s, 866w, 837s, 812w, 767s, 721w, 709w, 680bw, 559bw, 532w, 515w.

[Mo(*Nt*Bu)₂(TDMH)Cl] 10

Eine Mischung von 1.0 g (3.3 mmol) [Mo(*Nt*Bu)₂Cl₂] und 1.75 g (6.6 mmol) ClMg(TDMH) wurde bei -78°C mit 20 ml Tetrahydrofuran versetzt und rührend über Nacht aufgetaut. Flüchtige Komponenten wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Die Filtrate wurden zur Trockene eingeeengt und das zurückbleibende Öl bei 75°C und 10⁻³ mbar destilliert. Ausbeute: 483 mg (1.33 mmol; 36 %) als dunkles Öl.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.61 (6H, N(CH₃)₂), 1.38 (18H, NC(CH₃)₃), 0.13 (9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 67.6 (NC(CH₃)₃), 51.3 (N(CH₃)₂), 31.7 (NC(CH₃)₃), 1.4 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₃H₃₃N₄ClSiMo (404.91): Berechnet: C, 38.56; H, 8.21; N, 13.84. Gefunden: C, 38.10; H, 8.14; N, 13.89.

EI-MS: 391 [$\{M-Me\}^+$, 5.3], 333 [$\{M-SiMe_3\}^+$, 5.8], 131 [$\{Me_3SiNNMe_2\}^+$, 12.3], 73 [$\{SiMe_3\}^+$, 100.0], 58 [$\{NNMe_2\}^+$, 52.3], 44 [$\{NMe_2\}^+$, 47.7]. 44 [$\{NMe_2\}^+$, 7.2], 43 [$\{H_2CNMe\}^+$, 14.5], 42 [$\{H_2CNCH_2\}^+$, 18.2].

IR (pur): 2968s, 2922s, 2897s, 2864s, 1452s, 1356m, 1248s, 1209s, 1109m, 1058s, 895s, 839s, 804m, 775m, 748w, 723m, 686m, 478m.

[W(NtBu)₂(TDMH)Cl] 11

Methode A. Eine Mischung aus 1.0 g (1.81 mmol) [W(NtBu)₂Cl₂Py₂] und 355 mg (1.86 mmol) [ClMg(TDMH)] wurde bei -78°C mit 20 ml Toluol versetzt und rührend über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Suspension wurde bis zur Trockene eingeeengt und mit 30 ml Hexan aufgenommen. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde entfernt und der ölige Rückstand bei 80°C und 10⁻³ mbar sublimiert. Ausbeute: 656 mg (1.33 mmol; 73.5%) des wachsartigen Produkts.

Methode B. 502 mg (0.9 mmol) [W(NtBu)₂Cl₂Py₂] wurden in 6 ml Hexan/Diethylether (5:1) suspendiert und bei 0°C mit 380 mg (2.8 mmol) HN(SiMe₃)NMe₂ versetzt. Über Nacht färbte sich die grüne Suspension orange-grün, bevor filtriert und der Rückstand mit 4 ml Hexan gewaschen wurde. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurde entfernt und der Rückstand bei 75°C und 10⁻³ mbar sublimiert. Ausbeute: 90 mg (0.18 mmol; 20%)

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.60 (6H, N(CH₃)₂), 1.41 (18H, NC(CH₃)₃), 0.13 (9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 65.8 (NC(CH₃)₃), 51.3 (N(CH₃)₂), 33.0 (NC(CH₃)₃), 1.5 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₃H₃₃N₄ClSiW (492.82): Berechnet: C, 31.68; H, 6.75; N, 11.37. Gefunden: C, 31.32; H, 6.94; N, 11.08.

EI-MS: 477 [$\{M-Me\}^+$, 14.3], 73 [$\{SiMe_3\}^+$, 39.9], 59 [$\{HNNMe_2\}^+$, 2.3], 58 [$\{NNMe_2\}^+$, 32.3], 45 [$\{HNMe_2\}^+$, 21.9], 44 [$\{NMe_2\}^+$, 47.7], 43 [$\{H_2CNMe\}^+$, 10.3], 42 [$\{H_2CNCH_2\}^+$, 14.2].

IR (Nujolverreibung): 1356m, 1290s, 1248s, 1215m, 1167w, 1140w, 1055s, 900s, 841s, 777m, 727m, 686m, 480m.

[Mo(*Nt*Bu)₂(TDMH)Br] 12

Eine Mischung von 1.22 g (3.9 mmol) [Mo(*Nt*Bu)₂Cl₂] und 1.22 g (5.8 mmol) BrMg(TDMH) wurde bei -78°C mit 20 ml Tetrahydrofuran versetzt und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde eine Stunde bei 0°C und zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinten Filtrate wurden zur Trockene eingeeengt und der Rückstand bei 80°C und 10⁻³ mbar destilliert. Es wurden 793 mg (1.76 mmol; 45 %) als dunkles Öl erhalten.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.62 (6H, N(CH₃)₂), 1.38 (18H, NC(CH₃)₃), 0.13 (9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 67.9 (NC(CH₃)₃), 52.1 (N(CH₃)₂), 31.5 (NC(CH₃)₃), 1.3 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₃H₃₃N₄BrSiMo (449.36): Berechnet: C, 34.75; H, 7.40; N, 12.42. Gefunden: C, 34.58; H, 7.21; N, 13.43.

EI-MS: 435 [{M-Me}⁺, 6.0], 377 [{M-SiMe₃}⁺, 6.0], 131 [{Me₃SiNNMe₂}⁺, 7.0], 73 [{SiMe₃}⁺, 73.8], 59 [{HNMe₂}⁺, 9.1], 58 [{NNMe₂}⁺, 42.7], 45 [{HNMe₂}⁺, 8.2], 44 [{NMe₂}⁺, 27.6], 43 [{H₂CNMe}⁺, 9.1], 42 [{H₂CNCH₂}⁺, 17.0].

IR (pur): 2970s, 2922s, 1452s, 1356m, 1250s, 1213s, 1107m, 1061s, 894s, 844s, 804m, 774m, 748w, 722m, 686m, 478m.

[W(*Nt*Bu)₂(TDMH)Br] 13

3.247 g (5.29 mmol) [W(*Nt*Bu)₂Cl₂Py₂] und 2.078 g (8.82 mmol) BrMg(TDMH) wurden vermengt und bei -78°C mit 20 ml Toluol versetzt. Rührend wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und im Anschluss das Lösungsmittel der Suspension im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert und die vereinten Filtrate zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde bei 80°C und 10⁻³ mbar sublimiert. Ausbeute: 2.39 g (4.44 mmol; 75%) des farblosen wachsartigen Produkts.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.61 (6H, N(CH₃)₂), 1.41 (18H, NC(CH₃)₃), 0.13 (9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 66.1 (NC(CH₃)₃), 52.2 (N(CH₃)₂), 32.8 (NC(CH₃)₃), 1.3 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse $C_{13}H_{33}N_4BrSiW$ (537.27): Berechnet: C, 29.06; H, 6.19; N, 10.43. Gefunden: C, 28.62; H, 6.04; N, 10.08.

EI-MS: 522 [$\{M-Me\}^+$, 21.0], 73 [$\{SiMe_3\}^+$, 39.9], 44 [$\{NMe_2\}^+$, 47.7], 58 [$\{NNMe_2\}^+$, 56.3], 57 [$\{C_4H_9\}^+$, 10.7], 44 [$\{NMe_2\}^+$, 6.1], 42 [$\{H_2CNCH_2\}^+$, 7.6].

IR (Nujolverreibung): 1356m, 1290s, 1248s, 1215m, 1167w, 1140w, 1055s, 900s, 841s, 777m, 727m, 686m, 480m.

[Ta(*Nt*Bu)(TDMH)₂(NMe₂)] 14

Eine Mischung aus 30.32 g (50.9 mmol) [Ta(*Nt*Bu)(TDMH)₂Cl] und 2.86 g (56.1 mmol) LiNMe₂ wurde bei 0°C mit 300 ml Toluol versetzt und eine Stunde bei Eiskühlung gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weiter 14 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und der Filtrationsrückstand mit 150 ml Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bis zur Trockene eingengt und bei 90°C und 10⁻³ mbar sublimiert. Es wurden 24.86 g (44.5 mmol; 87%) des farblosen Produkts erhalten.

T_m (unkorrigiert) 103°C.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.43 (s, 6H, Ta-N(CH₃)₂), 2.53 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.40 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.50 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 0.34 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): 63.2 (NC(CH₃)₃), 51.6 (Ta-N(CH₃)₂), 51.3 (N(CH₃)₂), 50.5 (N(CH₃)₂), 35.0 (NC(CH₃)₃), 3.5 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse $C_{16}H_{45}N_6Si_2Ta$ (558.69): Berechnet: C, 34.40; H, 8.12; N, 15.04. Gefunden: C, 34.27; H, 7.92; N, 15.14.

EI-MS: 558 [$\{M\}^+$, 5.5], 543 [$\{M-CH_3\}^+$, 50.5], 501 [$\{M-C_4H_9\}^+$, 33.3], 132 [$\{HN(SiMe_3)NMe_2\}^+$, 15.0], 131 [$\{N(SiMe_3)NMe_2\}^+$, 9.0], 117 [$\{H(NNMe_2)_2\}$, 16.8], 73 [$\{SiMe_3\}^+$, 100.0], 58 [$\{NNMe_2\}$, 54.1], 45 [$\{HNMe_2\}^+$, 10.1], 44 [$\{NMe_2\}$, 20.5], 43 [$\{H_2CNMe\}^+$, 5.5], 42 [$\{H_2CNCH_2\}^+$, 18.9].

IR (Nujolverreibung): 2810s, 2758s, 1350m, 1275s, 1244s, 1211m, 1157m, 1053s, 1031s, 964s, 895s, 837s, 775s, 717m, 682s, 634m, 540s, 474m.

[Nb(*Nt*Bu)(TDMH)₂(NMe₂)] 15

1.5 g (3.2 mmol) [Nb(*Nt*Bu)(TDMH)₂Cl] wurden bei 0°C mit einer Lösung von 164 mg (3.3 mmol) LiNMe₂ in 15 ml Toluol versetzt. Nach einer Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 14 Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde bei 100°C und 10⁻³ mbar sublimiert und ergab 1.12 g (2.4 mmol; 73%) des farblosen Produkts.

T_m (unkorrigiert) 76°C.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.40 (s, 6H, Ta-N(CH₃)₂), 2.51 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 2.41 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 1.46 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 0.34 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C {¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): *Das Signal des tertiären Kohlenstoffatoms kann aufgrund starker Verbreiterung nicht exakt lokalisiert werden und liegt bei etwa 63.0 ppm.* δ (ppm) = 52.0 (Ta-N(CH₃)₂), 51.2 (NN(CH₃)₂), 50.57 (NN(CH₃)₂), 33.7 (NC(CH₃)₃), 3.5 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₆H₄₅N₆Si₂Nb (470.65): Berechnet: C, 40.83; H, 9.64; N, 17.86. Gefunden: C, 40.37; H, 9.55; N, 17.74.

EI-MS: 470 [{M}⁺, 1.7], 412 [{M-NN(CH₃)₂}⁺, 5.7], 367 [{M-NN(CH₃)₂-HN(CH₃)₂}⁺, 33.3], 132 [{HN(SiMe₃)NMe₂}⁺, 3.0], 131 [{N(SiMe₃)NMe₂}⁺, 3.0], 117 [{H(NNMe₂)₂}⁺, 2.1], 73 [{SiMe₃}⁺, 48.9], 58 [{NNMe₂}⁺, 54.1], 45 [{HNMe₂}⁺, 43.3], 44 [{NMe₂}⁺, 100], 43 [{H₂CNMe}⁺, 8.9], 42 [{H₂CNCH₂}⁺, 29.3].

IR (Nujolverreibung): 2754s, 1352w, 1247s, 1210w, 1155w, 1131w, 1053s, 1032s, 958s, 892s, 837s, 777m, 716m, 681m, 634w, 552w, 476w.

[Ta(*Nt*Bu)(TDMH)₂(NH*t*Bu)] 16

Methode A. Eine Mischung aus 306 mg (0.54 mmol) [Ta(*Nt*Bu)(TDMH)₂Cl] und 55 mg (0.69 mmol) LiN(H)*t*Bu wurde bei 0°C mit 5 ml Toluol versetzt. Nach 30 Minuten wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zehn Stunden gerührt. Nach Filtration wurde der Filterkuchen mit 5 ml Hexan gewaschen und das Lösungsmittel der Filtrate entfernt. Der Rückstand wurde bei 100°C und 10⁻³ mbar sublimiert, was 220 mg (0.36 mmol; 67%) des farblosen Produkts ergab.

Methode B. Eine Mischung von 4.0 g (7.23 mmol) [Ta(*Nt*Bu)(NH*t*Bu)Cl₂Py₂] und 3.4 g (14.44 mmol) BrMg(TDMH) wurde bei -78°C mit 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach einer Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. Die Suspension wurde

zur Trockene eingeeengt und mit 40 ml Hexan extrahiert. Der Abdampfrückstand des Filtrats bei 100°C und 10⁻³ mbar sublimiert und ergab 2.77 g (4.72 mmol; 65%) des Produkts.

Schmelzbereich (unkorrigiert) 78-98°C.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.00 (s, 1H, HN*t*Bu), 2.60 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.35 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.54 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.52 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 0.32 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 63.4 (NC(CH₃)₃), 52.8 (NC(CH₃)₃), 50.4 (Ta-N(CH₃)₂), 49.7 (N(CH₃)₂), 35.8 (NC(CH₃)₃), 35.1 (NC(CH₃)₃), 3.4 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₈H₄₉N₆Si₂Ta (586.75): Berechnet: C, 36.85; H, 8.42; N, 14.32. Gefunden: C, 36.29; H, 8.34; N, 14.31.

EI-MS: 570 [M-CH₄]⁺, 3.4], 528 [M-HN₂(CH₃)₂]⁺, 2.7], 131 [N(SiMe₃)NMe₂]⁺, 14.9], 73 [SiMe₃]⁺, 64.2], 59 [HNNMe₂]⁺, 3.8], 58 [N₂(CH₃)₂]⁺, 12.9], 57 [C₄H₉]⁺, 4.1], 45 [HNMe₂]⁺, 4.6], 44 [NMe₂]⁺, 10.0], 42 [H₂CNCH₂]⁺, 8.6].

IR (Nujolverreibung): 2724w, 1351w, 1271s, 1245s, 1211m, 1052s, 1029s, 979m, 896s, 837s, 774m, 724bm, 682m, 530w, 475w.

[Nb(*Nt*Bu)(TDMH)₂(NH*t*Bu)] 17

Methode A. Eine Mischung von 1.52 g (3.29 mmol) [Nb(*Nt*Bu)(TDMH)₂Cl] und 256 mg (3.21 mmol) LiN(H)*t*Bu wurde bei 0°C mit 15 ml Toluol versetzt. Nach einer halben Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere zehn Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert, der Filtrationsrückstand mit 5 ml Hexan gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate entfernt. Der Abdampfrückstand wurde bei 100°C und 10⁻³ mbar sublimiert und ergab 1.08 g (2.16 mmol; 67%) des farblosen Produkt.

Methode B. Eine Mischung von 10.0 g (21.6 mmol) [Nb(*Nt*Bu)(NH*t*Bu)Cl₂Py₂] und 10.1 g (43.0 mmol) BrMg(TDMH) wurde bei -78°C mit 200 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach einer Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. Die Suspension wurde zur Trockene eingeeengt und mit 200 ml Hexan aufgenommen. Es wurde filtriert, der Filtrationsrückstand zweimal mit je 50 ml Hexan gewaschen und das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate entfernt. Der Abdampfrückstand wurde bei 100°C und 10⁻³ mbar sublimiert und ergab 7.56 g (15.1 mmol; 70%) farbloses Produkt.

T_m (unkorrigiert) 68°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 3.67 (s, 1H, $\text{HN}t\text{Bu}$), 2.57 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.36 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.53 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 0.34 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome können aufgrund starker Verbreiterung nicht exakt lokalisiert werden und liegen bei etwa 63.5 ppm. δ (ppm) = 50.4 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 50.4 ($\text{Ta-N}(\text{CH}_3)_2$), 49.9 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 35.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 33.8 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 3.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $\text{C}_{18}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{Si}_2\text{Nb}$ (498.70): Berechnet: C, 43.35; H, 9.90; N, 16.85. Gefunden: C, 42.78; H, 9.99; N, 16.41.

EI-MS: 498 [$\{\text{M}\}^+$, 1.3], 483 [$\{\text{M-CH}_3\}^+$, 0.1], 440 [$\{\text{M-N}_2\text{C}_2\text{H}_6\}^+$, 13.9], 426 [$\{\text{M-CH}_3\text{-C}_4\text{H}_9\}^+$, 18.1], 367 [$\{\text{M-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\}^+$, 8.1], 351 [$\{\text{M-HN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\text{-CH}_3\}^+$, 3.7], 236 [$\{\text{M-2N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\}^+$, 3.2], 235 [$\{\text{M-N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\text{-HN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\}^+$, 4.9], 132 [$\{\text{HN}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\}^+$, 4.4], 131 [$\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{NMe}_2\}^+$, 6.7], 117 [$\{\text{H}(\text{NNMe}_2)_2\}^+$, 3.8], 73 [$\{\text{SiMe}_3\}^+$, 65.4], 58 [$\{\text{N}_2\text{Me}_2\}^+$, 60.0], 57 [$\{\text{C}_4\text{H}_9\}^+$, 2.5], 45 [$\{\text{HNMe}_2\}^+$, 1.9], 42 [$\{\text{H}_2\text{CNCH}_2\}^+$, 6.5].

IR (Nujolverreibung): 1352w, 1246s, 1210m, 1053s, 1029s, 975w, 892s, 837s, 773m, 717m, 681w, 533w, 477w.

[Ta(*Nt*Bu)(TDMH)₂Bn] 18

Eine Mischung von 500 mg (0.84 mmol) $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{TDMH})_2\text{Cl}]$ und 127 mg (0.97 mmol) BnK wurde bei 0°C mit 8 ml Toluol versetzt. Nach einer Stunde wurde das Eisbad entfernt, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 17 Stunden gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde abermals im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 70°C und 10^{-3} mbar sublimiert. Am gekühlten Sublimationsfinger wurden 465 mg (0.77 mmol; 91%) des farblosen Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.53 (d, 2H, *o*-H), 7.28 (t, 2H, *m*-H), 6.94 (t, 1H, *p*-H), 2.41 (s, 2H, $\text{Ph-CH}_2\text{-Ta}$), 2.35 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 0.24 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 153.5 (Bn), 128.9 (Bn), 121.2 (Bn), 63.6 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 51.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 50.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 49.7 ($\text{Ph-CH}_2\text{-Ta}$), 3.0 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $C_{21}H_{46}N_5Si_2Ta$ (605.75): Berechnet: C, 41.64; H, 7.65; N, 11.56. Gefunden: C, 41.03; H, 7.34; N, 10.83.

EI-MS: 514 [$\{M-C_7H_7\}^+$, 100.0], 471 [$\{M-C_7H_7-NMe_2\}^+$, 6.6], 91 [$\{C_7H_7\}^+$, 23.3], 73 [$\{SiMe_3\}^+$, 26.1], 58 [$\{NNMe_2\}$, 7.8].

IR (Nujolverreibung): 3059w, 1596m, 1485w, 1351w, 1275s, 1246s, 1209m, 1053s, 1026s, 898s, 838s, 743m, 716w, 697m, 480m.

[Nb(*Nt*Bu)(TDMH)₂Bn] 19

Eine Lösung von 512 mg (3.9 mmol) BnK in 15 ml Toluol wurde bei 0°C zu 1.57 g (3.3 mmol) [Nb(*Nt*Bu)(TDMH)₂Cl] gegeben und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 17 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Das Filtrat wurde eingeeengt und bei -20°C gelagert. Man erhält 1.43 g (2.77 mmol; 81%) des Produkts als fahlgelbe Kristalle. Diese können zur weiteren Reinigung bei 90°C und 10⁻³ mbar sublimiert werden.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.50 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, *o*-Bn), 7.25 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, *m*-Bn), 6.94 (t, 1H, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, *p*-Bn), 2.71 (s, 2H, Ph-CH₂), 2.37 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.34 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.37 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 0.26 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 126 MHz, C₆D₆): 154.3 (*i*-Bn), 128.4 (*o*-Bn), 127.8 (*m*-Bn), 120.6 (*p*-Bn), 64.3 (NC(CH₃)₃), 51.6 (N(CH₃)₂), 51.5 (N(CH₃)₂), 44.3 (-CH₂-, *stark verbreitert*), 33.3 (NC(CH₃)₃), 3.1 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse $C_{21}H_{46}N_5Si_2Nb$ (517.71): Berechnet: C, 48.72; H, 8.96; N, 13.53. Gefunden: C, 48.57; H, 8.87; N, 13.39.

EI-MS: 426 [$\{M-C_7H_7\}^+$, 100.0], 91 [$\{C_7H_7\}^+$, 15.6], 73 [$\{SiMe_3\}^+$, 40.1], 58 [$\{NNMe_2\}^+$, 5.3], 57 [$\{C_4H_9\}^+$, 1.9].

IR (Nujolverreibung): 2822m, 2776m, 1396m, 1352m, 1249s, 1213m, 1134m, 1055s, 1033s, 964s, 896s, 839s, 773m, 748m, 681m, 634w, 575w, 527m, 481m.

[Ta(NC₆F₅)(TDMH)₂Cl] 20

669 mg (1.21 mmol) [Ta(*Nt*Bu)(TDMH)₂Cl] und 224 mg (1.22 mmol) Pentafluoranilin wurden gemischt und mit 5 ml Hexan versetzt. Die Mischung wurde 18 Stunden bei 60°C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung bei -20°C gelagert, wobei das farblose Produkt ausfiel. Sukzessives Einengen und Ausfällen ergab 620 mg (0.94 mmol; 77%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.64 (6H, N(CH₃)₂), 2.40 (6H, N(CH₃)₂), 0.16 (9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 51.5 (N(CH₃)₂), 50.9 (N(CH₃)₂), 2.0 (Si(CH₃)₃).

¹⁹F-NMR (300 K, 282 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -135.9 (*pseudo-d*, 2F, *o*-F), -167.0 (*pseudo-t*, 2F, *m*-F), -170.9 (*pseudo-t*, 1F, *p*-F).

Elementaranalyse C₁₆H₃₀N₅ClF₅Si₂Ta (660.01): Berechnet: C, 29.12; H, 4.58; N, 10.61. Gefunden: C, 28.23; H, 4.78; N, 9.81.

EI-MS: 183 [{C₆F₅NH₂}⁺, 22.0], 131 [{N(SiMe₃)NMe₂}⁺, 1.0], 117 [{H(NNMe₂)₂}⁺, 1.2], 73 [{SiMe₃}⁺, 36.7], 59 [{HNNMe₂}⁺, 12.5], 58 [{NNMe₂}⁺, 1.2], 45 [{HNMe₂}⁺, 59.7], 44 [{NMe₂}⁺, 58.8], 43 [{H₂CNMe₂}⁺, 24.6], 42 [{H₂CNCH₂}⁺, 29.7].

IR (Nujolverreibung): 1460s, 1332m, 1251s, 1224m, 1045s, 1026s, 983m, 900s, 841s, 777w, 751w, 721w, 684w, 634w, 482w.

[Nb(NC₆F₅)(TDMH)₂Cl] 21

1.5 g (3.2 mmol) [Nb(*Nt*Bu)(TDMH)₂Cl] und 603 mg (3.2 mmol) Pentafluoranilin wurden gemischt und mit 15 ml Toluol versetzt. Die Mischung wurde 18 Stunden bei 60°C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung bei -20°C gelagert, wobei das Produkt ausfiel. Sukzessives Einengen und Ausfällen ergab 1.02 g (1.79 mmol, 55%) des farblosen Produkts.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.64 (6H, N(CH₃)₂), 2.45 (6H, N(CH₃)₂), 0.22 (9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 52.2 (N(CH₃)₂), 51.8 (N(CH₃)₂), 2.1 (Si(CH₃)₃).

¹⁹F NMR (300 K, 282 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -152.8 (*pseudo-d*, 2F, *o*-F), -166.4 (*pseudo-t*, 2F, *m*-F), -168.7 (*pseudo-t*, 1F, *p*-F).

Elementaranalyse C₁₆H₃₀N₅ClF₅Si₂Nb (571.97): Berechnet: C, 33.60; H, 5.29; N, 12.24. Gefunden: C, 33.23; H, 5.08; N, 11.82.

EI-MS: 183 [$\{C_6F_5NH_2\}^+$, 2.7], 131 [$\{N(SiMe_3)NMe_2\}^+$, 2.9], 117 [$\{H(NNMe_2)_2\}^+$, 14.8], 73 [$\{SiMe_3\}^+$, 100], 59 [$\{HNNMe_2\}^+$, 5.7], 58 [$\{NNMe_2\}^+$, 15.4], 45 [$\{HNMe_2\}^+$, 11.0], 44 [$\{NMe_2\}^+$, 2.7], 43 [$\{H_2CNMe_2\}^+$, 9.0], 42 [$\{H_2CNCH_2\}^+$, 2.2].

IR (Nujolverreibung): 1500s, 1458s, 1327m, 1248s, 1217s, 1168m, 1047s, 985s, 898s, 839s, 769m, 720m, 713m, 680m, 542m, 499m.

[CpTa(NtBu)(TDMH)₂] 22

500 mg (0.84 mmol) [Ta(NtBu)(TDMH)₂Br] und 260 mg (1.86 mmol) Cp₂Mg wurden mit 10 ml THF/Hexan (4:1) versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von den zwei flüssigen Phasen wurde die obere abgenommen und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde im Vakuum sublimiert (10⁻³ mbar, 75°C), und ergab 304 mg (0.52 mmol; 62%) des Produkts als farblosen, wachsartigen Feststoff, der sich mit der Zeit auch unter Schutzgas zersetzt.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 6.16 (s, 5H, C₅H₅), 2.59 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 2.47 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 1.31 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 0.25 (s, 18H, NSi(CH₃)₃).

¹³C {¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 107.9 (C₅H₅), 65.0 (NC(CH₃)₃), 51.3 (NN(CH₃)₂), 50.2 (NN(CH₃)₂), 34.0 (NC(CH₃)₃), 3.1 (NSi(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₉H₄₄N₅Si₂Ta (579.71): Berechnet C, 39.37; H, 7.65; N, 12.08. Gefunden: C, 39.11; H, 7.56; N, 11.87.

EI-MS: 579 [$\{M\}^+$, 0.1], 514 [$\{M-C_5H_5\}^+$, 2.2], 132 [$\{(H_3C)_3Si(H)NN(CH_3)_2\}^+$, 3.5], 131 [$\{(H_3C)_3SiNN(CH_3)_2\}^+$, 3.9], 117 [$\{H(NNMe_2)_2\}^+$, 6.5], 73 [$\{Si(CH_3)_3\}^+$, 100], 66 [$\{C_5H_6\}^+$, 1.2], 59 [$\{N_2Me_2\}^+$, 15.0], 58 [$\{N_2Me_2\}^+$, 96.7], 57 [$\{C_4H_9\}^+$, 5.2], 45 [$\{HNMe_2\}^+$, 6.2], 44 [$\{NMe_2\}^+$, 4.0], 43 [$\{H_2CNMe\}^+$, 16.7], 42 [$\{H_2CNCH_2\}^+$, 18.1].

IR (Nujolverreibung): 1352m, 1275w, 1248s, 1209w, 1130w, 1035bs, 900s, 885s, 837s, 804s, 788w, 773w, 750w, 719m, 675m, 632w, 615m, 578m, 522m, 459m, 420m.

[W(NtBu)₂(TDMH)(NMe₂)] 23

Eine Lösung von 2.01 g (4.35 mmol) [W(NtBu)₂(TDMH)Cl] in 50 mL Toluol wurde mit einer Lösung von 2.11 g (4.35 mmol) LiNMe₂ in 10 mL Toluol vereint und bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Die dunkle Suspension wurde im Hochvakuum bis zur Trockene eingengt, mit Hexan aufgenommen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mit wenig Hexan gewaschen, und die

vereinigten Filtrate bis zur Trockene eingeengt. Das erhaltene rote Öl wurde bei 90°C und 10⁻³ mbar destilliert. Das Destillat ist ein orange-gelbes, viskoses Öl. Ausbeute: 0.9 g (3.30 mmol; 76 %).

¹H-NMR (300 K, 200 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.19 (s, 6H, WN(CH₃)₂), 2.60 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1,44 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 200 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 55.17 (NN(CH₃)₂), 49.27 (N(CH₃)₂), 34.16 (C(CH₃)₃), 2.74 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₅H₃₉N₅SiW (501.44): Berechnet: C, 35.93; H, 7.84; N, 13.97. Gefunden: C, 35.88; H, 7.81; N, 13.90 .

EI-MS: 501 [{M}⁺, 33.0], 486 [{M-CH₃}⁺, 98.6], 442 [{M-N(CH₃)₂-CH₃}⁺, 25.6], 428 [{M-Si(CH₃)₃}⁺, 19.54], 73 [{SiMe₃}⁺, 60.66], 57 [{tBu}⁺, 100].

IR (Nujolverreibung): 432s, 476s, 518s, 545s, 569s, 632s, 684s, 729s, 748s, 785s, 806s, 839s, 893s, 968s, 1012s, 1041s, 1085s, 1124m, 1141s, 1161s, 1213s, 1244s, 1288s.

[Ta(TDMH)₂Cl₃] 24

5.2 g (9.94 mmol) [Ta(N*t*Bu)Cl₃Py₂] wurden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 2.9 g (21.86 mmol) H-TDMH versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die orange Suspension wurde filtriert und der Filtrationsrückstand mit 4 ml Toluol gewaschen. Der Abdampfrückstand der vereinigten Filtrate wurde mit 100 ml Hexan aufgeschlämmt und filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde im Vakuum getrocknet und gab 5.34 g (9.72 mmol; 97%) als oranges Pulver.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.08 (6H, N(CH₃)₂), 0.17 (9H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 52.9 (N(CH₃)₂), 0.17 (Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse: C₁₀H₃₀N₄Cl₃Si₂Ta (549.85): Berechnet: C, 21.48; H, 5.50; N, 10.19. Gefunden: C, 22.05; H, 5.40; N, 10.42.

EI-MS: 550 [{M}⁺, 0.1], 417 [{M-(N(SiMe₃)NMe₂)⁺, 25.5], 132 [{N(SiMe₃)NMe₂}⁺, 8.7], 131 [{N(SiMe₃)NMe₂}⁺, 49.9], 73 [{SiMe₃}⁺, 60.8], 59 [{HNNMe₂}⁺, 3.7], 58 [{NNMe₂}⁺, 9.4], 45 [{HNMe₂}⁺, 13.9], 44 [{NMe₂}⁺, 14.7], 43 [{H₂CNMe₂}⁺, 15.6], 42 [{H₂CNCH₂}⁺, 11.7].

IR (Nujolverreibung): 1248s, 1168w, 1041s, 1006s, 910s, 893m, 844s, 773m, 734m, 723m, 696m, 634m, 501s, 472w.

[Ti(TDMH)(NMe₂)₃] 25

1.546 g (6.89 mmol) Ti(NMe₂)₄ wurden bei 0°C mit einer Lösung aus 1.822 g (13.77 mmol) H-TDMH in 8 ml Toluol versetzt. Über einen Zeitraum von 1.5 Stunden wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend für 3 Stunden bei 90°C gerührt. Über eine 10 cm-Vigreuxkolonne wurden Toluol und überschüssiges H-TDMH abdestilliert. Bei einer Ölbadtemperatur von 140°C wurde der Druck langsam auf etwa 0.1 mbar abgesenkt. Bei 73°C ging das Produkt als eine gelbe Flüssigkeit über. Ausbeute: 1.65 g (5.30 mmol; 77%).

¹H-NMR (300 K, 200 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.19 (s, 18H, Ti(N(CH₃)₂), 2.46 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 0.23 (s, 9H, NSi(CH₃)₃).

¹³C {¹H}-NMR (300 K, 50 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 51.8 (NN(CH₃)₂), 46.5 (N(CH₃)₂), 3.0 (NSi(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₁₁H₃₃N₅SiTi (311.38): Berechnet: C, 42.43; H, 10.68; N, 22.49. Gefunden: C, 42.37; H, 10.64; N, 22.29.

EI-MS: 311 [M]⁺, 58], 267 [M-N(CH₃)₂]⁺, 94], 223 [M-2N(CH₃)₂]⁺, 100], 179 [M-3N(CH₃)₂]⁺, 30], 131 [(H₃C)₃SiNN(CH₃)₂]⁺, 39], 73 [Si(CH₃)₃]⁺, 50].

IR (pur): 2990s, 2708s, 1502s, 1451s, 1204s, 746s, 634s, 507s.

[AlMe(TDMH)₂] 26

Eine Lösung aus 1.10 g (15.37 mmol) AlMe₃ in Toluol wurde bei 0°C langsam mit einer Lösung aus 6.1 g (46.11 mmol) H-TDMH in 20 ml Toluol versetzt. Über einen Zeitraum von drei Stunden wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 95°C erhitzt. Über eine 10 cm-Vigreuxkolonne wurden Toluol und überschüssiges H-TDMH abdestilliert. Bei einer Ölbadtemperatur von 140°C wurde der Druck langsam abgesenkt. Drei farblose Fraktionen wurden als Vorlauf genommen. Der Destillationssumpf verfärbte sich bei der Destillation dunkelorange. Bei einem Druck von 0.1 mbar und einer Ölbadtemperatur von 145-180°C wurde das Produkt als hell gelbe Flüssigkeit aufgefangen. Ausbeute: 3.88 g (12.73 mmol; 83%).

¹H-NMR (300 K, 200 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.43 (s, 12H, NN(CH₃)₂), 0.20 (s, 18H, NSi(CH₃)₃), -0.36 (s, 3H, AlCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 50 MHz, C_6D_6): Das Signal für die Methylgruppe kommt außerhalb der Messskala hochfeld von -24 ppm oder ist stark verbreitert. δ (ppm) = 50.0 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 3.62 ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{AlSi}_2$: Das Produkt korrodiert die für die Elementaranalyse verwendeten Zinntiegel, wie Herr Knecht bestätigte. Daher ließ sich keine Elementaranalyse anfertigen.

EI-MS: 304 [$\{\text{M}\}^+$, 4.0], 289 [$\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$, 15.0], 245 [$\{\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\}^+$, 26.0], 187 [$\{\text{M}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}^+$, 18.0], 131 [$\{(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiNN}(\text{CH}_3)_2\}^+$, 12.0], 73 [$\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}^+$, 100].

IR (pur): 3001s, 2868s, 2787s, 1438s, 1396s, 1174s, 1009s, 524s.

[AlMe(TDMH)₂Py] 27

395 mg (5.48 mmol) AlMe_3 wurden in 10 ml Hexan vorgelegt und bei 0°C mit 2.55 g (19.29 mmol) H-TDMH versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 Minuten am Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 2 ml Pyridin hinzugefügt und die Reaktionsmischung nach 30 Minuten bei -20°C gelagert. Das Produkt fällt als farblose Kristalle aus. Ausbeute: 1.16 g (3.03 mmol; 55%).

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 8.69 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.91$ Hz, 2H, *o*-Py), 6.79 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.55$ Hz, 1H, *p*-Py), 6.52 (m, 2H, *m*-Py), 2.71 (s, 12H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 0.25 (s, 18H, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), -0.26 (s, 3H, AlCH_3).

^1H -NMR (230 K, 500 MHz, d^8 -Toluol): δ (ppm) = 8.69 (bs, 2H, *o*-Py), 6.37 (bs, 1H, *p*-Py), 6.10 (bs, 2H, *m*-Py), 3.07 (s, 3H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 2.86 (s, 3H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 2.81 (s, 3H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 2.67 (s, 3H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 0.70 (s, 9H, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), 0.15 (s, 9H, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), -0.03 (s, 3H, AlCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 148.5 (*o*-Py), 138.1 (*p*-Py), 124.0 (*m*-Py), 50.1 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 3.3 ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 125 MHz, d^8 -Toluol): δ (ppm) = 148.5 (*o*-Py), 138.1 (*p*-Py), 124.0 (*m*-Py), 50.4 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 50.1 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 50.1 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 49.8 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 3.4 ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), 3.3 ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$); -0.6 (AlCH_3 ; bei 230 K).

Elementaranalyse $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{AlSi}_2$ (383.66): Berechnet: C, 50.09; H, 9.98; N, 18.25. Gefunden: C, 49.59; H, 9.92; N, 17.93.

IR (Nujolverreibung): 3090w, 3065w, 2777m, 2768m, 1608s, 1302bw, 1244s, 1217m, 1188m, 1161w, 1074m, 1035s, 1014w, 956s, 914m, 831bs, 777m, 765w, 740m, 721m, 702m, 667s, 638s, 601s, 511m, 488s, 462w, 447w, 422w.

[Ta(TDMH)Cl₄] 28

503 mg (1.40 mmol) TaCl₅ wurden in 15 ml Toluol vorgelegt und bei 80°C mit 289 mg (1.41 mmol) TMS-TDMH versetzt. Nach 90 Minuten wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der graue Filtrationsrückstand wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 500 mg (1.10 mmol; 78%).

T_{dec} (unkorrigiert) 216°C.

Elementaranalyse C₅H₁₅N₂Cl₄SiTa (454.03): Berechnet: C, 13.23; H, 3.33; N, 6.17; Cl, 31.23.

Gefunden: C, 11.80; H, 3.08; N, 6.10; Cl, 30.25.

IR (Nujolverreibung): 1255s, 1168w, 1055s, 900s, 844bs, 777w, 738m, 723m, 634m, 530m, 484m.

[Nb(TDMH)Cl₄] 29

370 mg (1.36 mmol) NbCl₅ wurden in 5 ml Toluol vorgelegt und bei 80°C mit 282 mg (1.37 mmol) TMS-TDMH versetzt. Nach 90 Minuten wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der schwarze Filtrationsrückstand wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 311 mg (0.85 mmol; 62%).

T_{dec} (unkorrigiert) 196°C.

Elementaranalyse C₅H₁₅N₂Cl₄SiNb (365.99): Berechnet: C, 16.41; H, 4.13; N, 7.65. Gefunden: C, 16.36; H, 4.07; N, 7.61.

IR (Nujolverreibung): 1259s, 1093w, 1080w, 943bs, 879m, 846m, 819m, 800m, 760m, 723s, 545m, 445s.

[Ta(NNMe₂)Cl₃Py₂] 30

7.12 g (19.8 mmol) TaCl₅ wurden in 200 ml Toluol bei 90°C gelöst und mit 12 ml (11.76 g, 148 mmol) Pyridin versetzt, woraufhin sich eine hellgelbe Suspension bildete. Anschließend wurden 4.07 g (19.9 mmol) (Me₃Si)₂NNMe₂ langsam hinzugefügt. Nach 30 Minuten wurde die tief rote Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das klare, dunkelrote Filtrat wurde mit 250 ml Hexan überschichtet und drei Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, während derer sich tief

violette Kristalle bildeten. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und bei -20°C aufbewahrt. Die gebildeten violetten Kristalle ergaben 6.64 g (13.18 mmol; 66%) des Produkts.

T_{dec} (unkorrigiert) $145\text{-}150^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 200 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.23 (d, 2H, *o*-Py1), 8.80 (m, 2H, *o*-Py2), 6.85 (t, 1H, *p*-Py1), 6.68 (m, 1H *m*-Py2), 6.51 (t, 2H, *m*-Py1), 6.32 (t, 2H, *m*-Py2), 3.11 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 50 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 152.2 (*o*-Py), 138.8 (*p*-Py1), 138.2 (*p*-Py2), 124.2 (*m*-Py1), 124.0 (*m*-Py2), 47.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)$), 34.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Ta}$ (503.59): Berechnet C, 28.62; H, 3.20; N, 11.13%. Gefunden: C, 28.31; H, 3.17; N, 10.93%.

IR (Nujolverreibung): 1606m, 1444s, 1222m, 1070m, 1045m, 1008m, 896m, 758m, 694s.

$[\text{Nb}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ 31

2030 mg (7.51 mmol) NbCl_5 wurden in 50 ml Toluol bei 90°C gelöst und 1536 mg (7.51 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNMe}_2$ hinzugefügt. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung mit 5 ml (4.9 g, 62.0 mmol) Pyridin versetzt. Nach 14 Stunden wurde die Suspension filtriert und das grüne Filtrat mit 20 ml Hexan überschichtet. Nach drei Tagen wurde die Lösung abdekantiert. Die erhaltenen grünen Kristalle wurden im Vakuum getrocknet und ergaben 1350 mg (3.25 mmol; 43%).

T_{dec} (unkorrigiert) $154\text{-}174^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.29 (d, 2H, *o*-Py1), 8.79 (m, 2H, *o*-Py2), 6.78 (t, 1H, *p*-Py1), 6.65 (m, H, *p*-Py2), 6.46 (t, 2H, *m*-Py1), 6.30 (m, 2H, *m*-Py2), 2.93 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 152.1 (*o*-Py1), 151.9 (*o*-Py2), 138.5 (*p*-Py), 123.9 (*m*-Py1), 123.8 (*m*-Py2), 44.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)$).

Elementaranalyse $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_3\text{Nb}$ (415.55): Berechnet C, 34.68; H, 3.88; N, 13.48%. Gefunden: C, 34.62; H, 3.85; N, 13.38%.

IR (Nujolverreibung): 1603s, 1483m, 1442s, 1356s, 1216s, 1066s, 1040s, 1012s, 887s, 766s, 760s, 701s, 629m, 615m, 570m.

[Ta(NNMe₂)Cl₃(TMEDA)] 32

2.00 g (5.60 mmol) TaCl₅ wurden in 150 ml Toluol bei 90°C gelöst und mit 1.15 g (5.63 mmol) (Me₃Si)₂NNMe₂ versetzt. Nach zwei Stunden wurde 1 ml (0.78 g, 6.71 mmol) TMEDA hinzugefügt. Nach 12 Stunden wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das tief rote Filtrat wurde mit 200 ml Hexan überschichtet und nach vier Tagen die gebildeten violetten Kristalle geerntet. Ausbeute: 1.09 g (2.36 mmol; 42%).

T_{dec} (unkorrigiert) 121-124°C.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.88 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 2.58 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.47 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.92 (s, 4H, N(CH₂)₂N).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 59.1 (N(CH₂)₂N), 57.3 (N(CH₂)₂N), 54.5 (NN(CH₃)₂), 50.1 (N(CH₃)₂), 47.0 (N(CH₃)₂).

Elementaranalyse C₈H₂₂N₄Cl₃Ta (461.60): Berechnet: C, 20.82; H, 4.80; N 12.14%. Gefunden: C, 20.76; H, 4.81, N, 12.09.

IR (Nujolverreibung): 2789w, 2775w, 1319w, 1276m, 1141m, 1111w, 1062w, 1039w, 1003s, 947m, 947s, 918w, 947s, 895s, 798s, 763m, 601m, 576m, 524m, 491m, 445w.

[Nb(NNMe₂)Cl₃(DME)] 33

1264 mg (4.68 mmol) NbCl₅ wurden in 50 ml Toluol bei 90°C gelöst und mit 968 mg (4.74 mmol) (Me₃Si)₂NNMe₂ versetzt. Nach einer Stunde wurden 10 ml (8.7 g, 96.5 mmol) DME zugefügt und die Suspension drei Stunden gerührt. Die Reaktion wurde filtriert und das grüne Filtrat mit 100 ml Hexan überschichtet. Nach vier Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und die erhaltenen grünen Kristalle im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 843 mg (2.43 mmol; 52%).

T_{dec} (unkorrigiert) 114-126°C.

¹H-NMR (*niedrige Konzentration*, 300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.49 (s, 3H, -OCH₃), 3.36 (s, 3H, -OCH₃), 3.06 (m, 4H, O(CH₂)₂O), 2.74 (s, 6H, N(CH₃)₂).

¹H-NMR (*hohe Konzentration*, 300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.54 (s, 3H, -OCH₃), 3.43 (s, 3H, -OCH₃), 3.18 (m, 4H, O(CH₂)₂O), 2.76 (s, 6H, N(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (*hohe Konzentration*, 300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 74.6 (O(CH₂)₂O), 70.8 (O(CH₂)₂O), 67.6 (-OCH₃), 61.9 (-OCH₃), 43.9 (N(CH₃)₂).

Elementaranalyse $C_6H_{16}N_2Cl_3NbO_2$ (347.47): Berechnet: C, 20.74; H, 4.64; N, 8.06. Gefunden: C, 20.68; H, 4.62; N, 7.99.

IR (Nujolverreibung): 1341m, 1260m, 1077m, 1029sb, 890m, 859s, 800sb, 722w, 604w.

[Ta(NNMe₂)Cl₃(iPrDAD)] 34

741 mg (2.06 mmol) TaCl₅ wurden in 15 ml Toluol bei 90°C gelöst und mit 423 mg (2.06 mmol) (Me₃Si)₂NNMe₂ versetzt. Nach zwei Stunden wurde die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und 291 mg (6.71 mmol) iPrDAD in 10 ml Toluol hinzugefügt. Nach zwölf Stunden wurde die Suspension filtriert und das dunkelrote Filtrat mit 30 ml Hexan überschichtet. Nach drei Tagen wurde die Mutterlauge abdekantiert und die entstandenen schwarzen Kristalle im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 560 mg (1.15 mmol; 56%).

T_{dec} (unkorrigiert) 141°C.

¹H-NMR (*geringe Konzentration*, 300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 6.82 (s, 1H, -C(NiPr)H), 6.53 (s, 1H, -C(NiPr)H), 4.78 (m, 1H, NC(H)(CH₃)₂), 3.89 (m, 1H, NC(H)(CH₃)₂), 2.97 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 1.34 (d, 6H, NC(H)(CH₃)₂), 1.23 (d, 6H, NC(H)(CH₃)₂).

¹H-NMR (*hohe Konzentration*, 300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.13 (s, 1H, -C(NiPr)H), 6.92 (s, 1H, -C(NiPr)H), 4.81 (m, 1H, NC(H)(CH₃)₂), 4.02 (m, 1H, NC(H)(CH₃)₂), 2.97 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 1.37 (d, 6H, NC(H)(CH₃)₂), 1.29 (d, 6H, NC(H)(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (*hohe Konzentration*, 300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 158.3 (-C(NiPr)H), 157.2 (-C(NiPr)H), 65.8 (NC(H)(CH₃)₂), 59.6 (NC(H)(CH₃)₂), 47.1 (NN(CH₃)₂), 22.4 (NC(H)(CH₃)₂), 22.1 (NC(H)(CH₃)₂).

Elementaranalyse: *Aufgrund veränderlicher Mengen Toluol im kristallinen Produkt konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.*

IR (Nujolverreibung): 1599m, 1330m, 1170m, 1132m, 1113m, 1024w, 1014w, 931b, 898b, 823m, 738s, 721s, 601b, 570bm 486m.

[Li{(PhN)₂CCH₂SiMe₃}(THF)]₂ 35

1260 mg (13.38 mmol) LiCH₂SiMe₃ wurden in 15 ml Toluol vorgelegt und langsam bei 0°C mit 2600 mg (13.38 mmol) Diphenylcarbodiimid versetzt und langsam rührend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach vier Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der

Abdampfrückstand mit 5 ml THF unter Erwärmen aufgenommen und die Lösung bei -20°C gelagert. Das Produkt fällt als gelber, kristalliner Feststoff an. Ausbeute: 3680 mg (10.21 mmol; 76%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 200 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.16 (*pseudo-t*, 8H, *m-Ph*), 6.90 (*pseudo-t*, 4H, *p-Ph*), 6.77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.50$ Hz, 8H, *o-Ph*), 3.55 (m, 8H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 2.46 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.37 (m, 8H, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), -0.09 (s, 18H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 50 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 172.0 (CN_2CH_2), 152.3 (*ipso-Ph*), 129.0 (*m-Ph*), 125.4 (*o-Ph*), 121.2 (*p-Ph*), 68.2 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 25.5 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 18.1 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.1 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_2$: Berechnet: C, 69.97; H, 8.22; N, 7.77. Gefunden: C, 69.88; H, 8.11; N, 7.73.

IR (Nujolverreibung): 3049w, 1593s, 1564w, 1518w, 1280w, 1275w, 1246s, 1228s, 1165m, 1149m, 1105m, 1070m, 1045m, 995w, 954w, 852s, 842s, 754s, 698s, 642w, 576w, 518m, 491w.

[Ta(NNMe₂)₂(iPrN)₂CNMe₂]₂Cl] 36

200 mg (0.39 mmol) $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ und 141 mg (0.79 mmol) $[\text{Li}\{(i\text{PrN})_2\text{CNMe}_2\}]$ wurden vermischt und bei -80°C mit 7 ml THF der gleichen Temperatur versetzt. Über Nacht wurde rührend auftauen gelassen. Die dunkel orange Lösung wurde bis zur Trockene eingengt und mit 7 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt und der Abdampfrückstand bei 10^{-3} mbar und 100°C sublimiert. Das Produkt wurde als leuchtend orangefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 105 mg (0.17 mmol; 44%).

T_m (unkorrigiert) 166°C .

Wie beschrieben unterliegen die Guanidinatoliganden einer Dynamik in Lösung, aufgrund derer die Raumtemperatur NMR-Spektren nicht einfach zu interpretieren sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der Guanidinatoliganden bei Raumtemperatur stark verbreitert.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 5.0-3.7 (m, 4H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.89 (s, 6H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 2.7-2.3 (12H, $\text{CN}(\text{CH}_3)_2$), 1.75-1.00 (m, 24H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (230 K, 500 MHz, d^8 -Toluol): δ (ppm) = 4.04 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.92 (m, 2H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.79 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.92 (s, 6H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 2.44 (s, 6H, $\text{CN}(\text{CH}_3)_2$), 2.37

(s, 6H, $\text{CN}(\text{CH}_3)_2$), 1.77 (bm, 9H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.69 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.58 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): *Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms des Guanidinatoliganden konnte aufgrund der Dynamik nicht gefunden werden!* δ (ppm) = 48.3 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 47.3 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 39.8 ($\text{CN}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$).

Elementaranalyse $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{N}_8\text{ClTa}$ (615.04): Berechnet: C, 39.06; H, 7.54; N, 18.22. Gefunden: C, 38.38; H, 7.02; N, 17.61.

EI-MS: 614 [$\{\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\{(\text{iPrN})_2\text{CNMe}_2\}_2\text{Cl}\}^+$, 20], 556 [$\{\text{Ta}\{(\text{iPrN})_2\text{CNMe}_2\}_2\text{Cl}\}^+$, 0.1], 362 [$\{\text{Ta}\{(\text{iPrN})_2\text{CNMe}_2\}\text{Cl}\}^+$, 70], 171 [$\{\text{H}(\text{iPrN})_2\text{CNMe}_2\}^+$, 10], 126 [$\{\text{iPrN}(\text{CNiPr})\}^+$, 12], 114 [$\{\text{H}_2\text{CN}(\text{CH}_3)\text{NNN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}^+$, 50], 69 [$\{\text{iPrNC}\}^+$, 100], 58 [$\{\text{NNMe}_2\}^+$, 75], 44 [$\{\text{NMe}_2\}^+$, 30]

IR (Nujolverreibung): 1564m, 1518b, 1411m, 1342m, 1325w, 1263 m, 1197m, 1141m, 1055s, 1018w, 896m, 800b, 738m, 721m, 597w, 574w, 547w.

[Ta(NNMe₂){(iPrN)₂CCH₂SiMe₃}_2Cl] 37

702 mg (1.39 mmol) $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ und 622 mg (2.82 mmol) $\text{Li}\{(\text{iPrN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}$ wurden mit 15 ml Toluol versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde vom Lösungsmittel befreit und das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert (10^{-4} mbar, 100°C). Ausbeute: 383 mg (0.54 mmol; 39%) orange-rotes, viskoses Öl.

Wie beschrieben unterliegen die Amidinatoliganden einer Dynamik in Lösung, aufgrund derer die Raumtemperatur NMR-Spektren nicht einfach zu interpretieren sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale der Amidinatoliganden bei Raumtemperatur teilweise stark verbreitert.

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 3.7-3.5 (bm, 4H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.80 (s, 6H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 1.76 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.60-1.20 (bm, 24H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.08 (s, 18H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

^1H -NMR (260 K, 500 MHz, d^8 -Toluol): δ (ppm) = 3.96 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.82 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.72 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3.61 (m, 1H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.87 (s, 6H, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 1.74 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.72 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.68 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (d, 3H, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$),

1.35 (d, 3H, NCH(CH₃)₂), 1.26 (d, 3H, NCH(CH₃)₂), 1.09 (d, 3H, NCH(CH₃)₂), 0.11 (s, 9H, CH₂Si(CH₃)₃), 0.08 (s, 9H, CH₂Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms des Amidinatoliganden konnte aufgrund der Dynamik nicht gefunden werden! δ (ppm) = 48.6 (NN(CH₃)₂), 25.7-23.3 (NCH(CH₃)₂), 16.6 (N₂CCH₂Si(CH₃)₃), -0.2 (N₂CCH₂Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse C₂₄H₅₆N₆ClSi₂Ta (701.32): Berechnet: C, 41.10; H, 8.05; N, 11.98. Gefunden: C, 40.96; H, 7.86; N, 11.88.

EI-MS: 700 [Ta(NNMe₂){(iPrN)₂CCH₂SiMe₃}]₂Cl⁺, 5], 628 [M-SiMe₃]⁺, 6], 213 [(iPrN)₂CCH₂SiMe₃]⁺, 5], 142 [H(iPrN)₂CCH₃]⁺, 53], 126 [iPrNCNiPr]⁺, 12], 114 [H₂CN(CH₃)NNN(CH₃)CH₂]⁺, 50], 73 [SiMe₃]⁺, 24], 58 [NNMe₂]⁺, 75], 44 [NMe₂]⁺, 30].

IR (Nujolverreibung): 1560w, 1552w, 1313wb, 1261m, 1251m, 1215m, 1178w, 1145m, 1097b, 1018b, 850m, 837m, 798mb, 721s, 597w, 567w, 526w.

[Nb(NNMe₂){(iPrN)₂CNMe₂}]₂Cl 38

300 mg (0.72 mmol) [Nb(NNMe₂)Cl₃Py₂] und 258 mg (1.45 mmol) [Li{(iPr)₂CNMe₂}] wurden bei Raumtemperatur mit 7 ml THF versetzt und 16 Stunden gerührt. Dabei verfärbte sich die zunächst grüne Lösung dunkelrot. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand mit 7 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde auf 1 ml im Vakuum eingeeengt und bei -80°C gelagert. Dabei fiel das Produkt als rote Kristalle aus. Ausbeute: 175 mg (0.33 mmol; 46%).

T_m (unkorrigiert) 114°C.

Wie beschrieben unterliegen die Guanidinatoliganden einer Dynamik in Lösung, aufgrund derer die Raumtemperatur NMR-Spektren nicht einfach zu interpretieren sind.

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.9-3.60 (m, 4H, NCH(CH₃)₂), 2.82 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 2.46-2.36 (s, 12H, CN(CH₃)₂), 1.77-1.00 (m, 24H, NCH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 166.8 (CN₃), 47.7-45.9 (NCH(CH₃)₂, NN(CH₃)₂), 39.8 (N₂CN(CH₃)₂), 25.4-25.1 (NCH(CH₃)₂).

EI-MS: 526 [M]⁺, 55.0], 170 [(iPrN)₂CNMe₂]⁺, 55.0].

Elementaranalyse C₂₀H₄₆N₈ClNb (527.00): Berechnet: C, 45.85; H, 8.80; N, 21.26. Gefunden: C, 44.39; H, 8.75; N, 21.14.

IR (Nujolverreibung): 1637s, 1562m, 1518w, 1410m, 1342w, 1315w, 1259s, 1194m, 1097bm, 1057s, 1020bm, 893s, 800bs, 738w, 721m, 605w, 574w, 542w.

[Nb(NNMe₂)₂{(iPrN)₂CCH₂SiMe₃}₂Cl] 39

3.66 g (8.80 mmol) [Nb(NNMe₂)Cl₃Py₂] und 3.88 g (17.60 mmol) [Li{(iPr)₂CCH₂SiMe₃}] wurden bei 0°C mit 40 ml vorgekühltem THF versetzt und für 20 Minuten bei 0°C gerührt. Im Anschluss wurde das Eisbad entfernt und für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit insgesamt 40 ml zweimal extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und im Anschluss bei 10⁻⁴ mbar und 130°C Ölbadtemperatur destilliert. Nach 12 Stunden wurde die Destillation abgebrochen. Das Produkt fällt als dunkles Öl an. Ausbeute: 700 mg (1.14 mmol; 13%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.62 (m, 4H, NCH(CH₃)₂), 2.80 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 1.76 (s, 4H, CCH₂Si(CH₃)₃), 1.55-1.23 (m, 24H, NCH(CH₃)₂), 0.08 (s, 18H, CCH₂Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): *das Signal des quartären Kohlenstoffatoms des Guanidinatoliganden konnte aufgrund der Dynamik nicht gefunden werden!* δ (ppm) = 49.0 (b, NCH(CH₃)₂), 46.1 (NN(CH₃)₂), 25.1 (b, NCH(CH₃)₂), 16.0 (CCH₂Si(CH₃)₃), -0.2 (CCH₂Si(CH₃)₃).

EI-MS: 612 [M]⁺, 55.0], 213 [(iPrN)₂CCH₂SiMe₃]⁺, 55.0], 156 [iPrNCCH₂SiMe₃]⁺, 85.0].

Elementaranalyse C₂₄H₅₆N₆ClNbSi₂ (613.28): Berechnet: C, 47.00; H, 9.20; N, 13.70. Gefunden: C, 46.80; H, 9.12; N, 13.54.

IR (Nujolverreibung): 1558m, 1498w, 1342m, 1261m, 1251m, 1209s, 1178m, 1143m, 1124m, 1097m, 1055m, 1018w, 966m, 895w, 850s, 837s, 800bw, 721w, 709w, 646w, 574w, 528w.

[Ta(O*t*Bu)₃Cl₂Py] 40

406 mg (0.80 mmol) [Ta(NNMe₂)Cl₃Py₂] wurden in 15 ml Toluol vorgelegt und mit 0.5 ml Pyridin und 183 mg (2.46 mmol) HO*t*Bu versetzt und sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde über Celite filtriert und das Filtrat auf knapp die Hälfte des Volumens im Vakuum eingengt. Die Rohproduktlösung wurde mit dem doppelten Volumen Hexan versetzt und bei -20°C aufbewahrt. Das Produkt kristallisierte in großen, farblosen Nadeln. Sukzessives

Einengen und Kristallisieren bei -20° ergab das farblose Produkt in zwei Ernten. Ausbeute: 297 mg (0.53 mmol; 67%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.39 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.91$, *o*-Py), 6.76 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.76$ Hz, *p*-Py), 6.48 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.76$, *m*-Py), 1.62 (s, 9H, *ax*-OC(CH₃)₃), 1.33 (s, 18H, *eq*-OC(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 152.1 (*o*-Py), 138.5 (*p*-Py), 123.3 (*m*-Py), 86.2 (*ax*-OC(CH₃)₃), 83.0 (*eq*-OC(CH₃)₃) 30.7 (*eq*-OtBu), 30.5 (*ax*-OtBu),

Elementaranalyse $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{NCl}_2\text{O}_3\text{Ta}$ (550.30): Berechnet: C, 37.10; H, 5.86; N, 2.55. Gefunden: C, 32.73; H, 4.77; N, 2.56.

EI-MS: 476 [$\{\text{Ta}(\text{OtBu})_2\text{Cl}_2\text{Py}\}^+$, 0.1], 400 [$\{\text{Ta}(\text{OtBu})_3\}^+$, 2], 397 [$\{\text{Ta}(\text{OtBu})_2\text{Cl}_2\}^+$, 0.1], 79 [$\{\text{Py}\}^+$, 5].

IR (Nujolverreibung): 1608m, 1446w, 1365s, 1240m, 1197m, 1165s, 1055m, 1043m, 997bs, 792m, 765m, 721bm, 700s, 638m, 543bm, 488m, 474m, 437w.

[Nb(OtBu)₃Cl₂Py] 41

400 mg (0.96 mmol) [Nb(NNMe₂)Cl₃Py₂] wurden in 10 ml Toluol vorgelegt und mit 0.3 ml Pyridin und 216 mg (2.91 mmol) HOtBu versetzt und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde auf 20 ml mit Toluol aufgefüllt und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde auf 3 ml im Vakuum eingengt, mit 12 ml Hexan versetzt und bei -20°C aufbewahrt. Das Produkt kristallisierte in großen, farblosen Nadeln. Ausbeute: 243 mg (0.52 mmol; 54%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.32 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 4.75$ Hz, *o*-Py), 6.85 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, *p*-Py), 6.55 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.50$ Hz, *m*-Py), 1.61 (s, 9H, *ax*-OC(CH₃)₃), 1.33 (s, 18H, *eq*-OC(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 151.8 (*o*-Py), 138.3 (*p*-Py), 123.2 (*m*-Py), 85.6 (*eq*-OC(CH₃)₃), 82.0 (*ax*-OC(CH₃)₃) 30.2 (*eq*-OC(CH₃)₃), 30.0 (*ax*-OC(CH₃)₃).

Elementaranalyse $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{NCl}_2\text{O}_3\text{Nb}$ (462.26): Berechnet: C, 44.17; H, 6.98; N, 3.03. Gefunden: C, 43.99; H, 6.89; N, 3.02.

EI-MS: 79 [$\{\text{Py}\}^+$, 55].

IR (Nujolverreibung): 1606m, 1448s, 1365s, 1254w, 1238m, 1222w, 1194m, 1161bs, 1076w, 1039s, 1012m, 976bs, 792s, 761m, 721m, 698m, 634s, 553s, 488m, 478m, 434w.

[Mg{(iPrN)(Me₂NN)C(N(iPr)(SiMe₃))₂}] 42

1000 mg (3.48 mmol) Mg(TDMH)₂ wurden in 20 ml Toluol vorgelegt und mit 915 mg (7.25 mmol) Diisopropylcarbodiimid versetzt. Anschließend wurde 24 Stunden bei 80°C gerührt, und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur flüchtige Bestandteile entfernt. Der Abdampfrückstand wurde mit wenig Hexan aufgenommen und bei 4°C auskristallisiert. Flüssige Bestandteile wurden entfernt und die zurückgebliebenen farblosen Kristalle im Vakuum getrocknet. Das Produkt fällt in farblosen Kristallen an. Ausbeute: 1613 mg (2.99 mmol; 86%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.86 (m, 2H, NCH(CH₃)₂), 3.41 (m, 2H, NCH(CH₃)₂), 2.36 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 2.21 (s, 6H, NN(CH₃)₂), 1.33 (m, 12H, NCH(CH₃)₂), 1.17 (d, ³J_{H,H} = 6.23 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂), 1.10 (d, ³J_{H,H} = 6.04 Hz, 6H, NCH(CH₃)₂), 0.42 (s, 18H, NSi(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 169.0 (CN₃), 51.2 (NCH(CH₃)₂), 47.6 (NN(CH₃)₂), 47.2 (NN(CH₃)₂), 45.3 (NCH(CH₃)₂), 27.4 (NCH(CH₃)₂), 27.3 (NCH(CH₃)₂), 24.3 (NCH(CH₃)₂), 24.1 (NCH(CH₃)₂), 3.59 (NSi(CH₃)₃)

Elementaranalyse C₂₄H₅₈N₈Si₂Mg (539.25): Berechnet: C, 53.46; H, 10.84; N, 20.78. Gefunden: C, 52.77; H, 10.65; N, 20.74.

EI-MS: m/z = 257 [{(iPrN)(Me₂NN)C(N(iPr)(SiMe₃))₂}⁺, 15], 185 [{H(iPrN)(Me₂NN)C(N(iPr))₂}⁺, 4], 132 [{H(Me₃Si)NNMe₂}⁺, 100], 127 [{iPrNCNNMe₂}⁺, 3].

IR (Nujolverreibung): 1506s, 1340s, 1244s, 1224w, 1186m, 1178m, 1165m, 1151m, 1120w, 1072m, 1004m, 952w, 927m, 839s, 763w, 754w, 721w, 677w, 674w, 646m, 553s.

[Mg{(PhN)₂C(TDMH)}₂(THF)₂] 43

201 mg (0.70 mmol) Mg(TDMH)₂ wurden in 5 ml Toluol vorgelegt und mit 285 mg (1.46 mmol) Diphenylcarbodiimid versetzt, bevor 30 Minuten bei 80°C gerührt wurde. Nach einer weiteren Stunde Rührens bei Raumtemperatur wurde bis zur Trockene eingeeengt, mit 20 ml Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingeeengt und mit wenig THF aufgenommen. Bei 4°C fiel das sandfarbene Produkt kristallin aus. Ausbeute: 310 mg (0.37 mmol; 54%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 6.97-6.57 (m, 20H, NC₆H₅), 3.26 (m, 8H, O(CH₂CH₂)₂), 2.45 (s, 12H, NN(CH₃)₂), 1.00 (m, 8H, O(CH₂CH₂)₂), 0.47 (s, 18H, NSi(CH₃)₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 166.7 (CN_3), 152.7 (*ipso*- C_6H_5), 144.9 (*ipso*- C_6H_5), 130.0 (NC_6H_5), 127.9 (NC_6H_5), 127.4 (NC_6H_5), 124.7 (NC_6H_5), 124.3 (NC_6H_5), 119.1 (NC_6H_5), 68.8 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 48.6 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 2.17 ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{MgO}_2\text{Si}_2$ (819.54): Berechnet: C, 64.49; H, 8.12; N, 13.67. Gefunden: C, 64.16; H, 8.06; N, 13.58.

IR (Nujolverreibung): 3036w, 1616w, 1595m, 1537s, 1489m, 1344s, 1259s, 1244m, 1174m, 1074m, 1045w, 1030m, 979s, 842s, 802w, 775m, 763w, 738m, 694s, 651m, 563w, 515w, 501w, 457w, 439w, 416w, 407w.

[Li{(iPrN)(Me₂NN)C(N(iPr)(SiMe₃))}] 44

2 ml (3.2 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) wurden in 20 ml Hexan vorgelegt und mit 473 mg (3.30 mmol) H-TDMH versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden 412 mg (3.26 mmol) Diisopropylcarbodiimid hinzugefügt und sieben Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt, während derer ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff ausfiel und eine perlmuttartige Suspension entstand. Diese wurde bis zur Trockene eingengt und mit 10 ml heißem Toluol aufgenommen. Nach mehreren Stunden bei -20°C fiel eine erste Fraktion des Produkts als farblose Kristalle aus. Fraktioniertes Kristallisieren ergab 460 mg (1.74 mmol; 54%).

Das Produkt liegt sowohl in THF als auch in Toluol oligomer vor. Für alle Gruppen der Verbindung ergeben sich somit mehrere Signale.

^1H -NMR (300 K, 300 MHz, *d8*-Tol): δ (ppm) = 4.0-3.4 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.7-2.6 ($\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 1.5-1.2 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 0.4-0.2 ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300 K, 75 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 164.8 (N_2CN), 49-44 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$), 28-23 ($\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 3-2 ($\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{LiSi}$ (264.42): Berechnet: C, 54.51; H, 11.05; N, 21.19. Gefunden: C, 54.46; H, 10.97; N, 20.94.

IR (Nujolverreibung): 1510bs, 1336w, 1302m, 1249s, 1168bs, 1153m, 1055s, 1008s, 970w, 933w, 891w, 831bs, 750w, 721bw, 650w.

[Li{(PhN)₂CNMe₂}(THF)]

2050 mg (10.55 mmol) Diphenylcarbodiimid wurden bei 0°C zu einer Lösung von 538 mg (10.55 mmol) LiNMe₂ in 30 ml Toluol getropft. Und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe, leicht trübe Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt. Der Abdampfrückstand wurde mit 10 ml THF aufgenommen und das Produkt bei -20°C als farbloser kristalliner Feststoff ausgefällt. Ausbeute: 1635 mg (5.15 mmol; 49%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.26 (bm, 4H, *m*-C₆H₅), 6.90 (bd, 4H, *o*-C₆H₅), 6.86 (bm, 2H, *p*-C₆H₅), 3.43 (m, 4H, O(CH₂CH₂)₂), 2.14 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.28 (m, 4H, O(CH₂CH₂)₂).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 166.4 (CN₃), 152.9 (*ipso*-C₆H₅), 129.0 (*m*-C₆H₅), 122.5 (*o*-C₆H₅), 199.1 (*p*-C₆H₅), 68.3 (O(CH₂CH₂)₂), 40.0 (N(CH₃)₂), 25.4 (O(CH₂CH₂)₂).

Elementaranalyse: C₁₉H₂₄N₃LiO (317.36): Berechnet: C, 71.91; H, 7.62; N, 13.24. Gefunden: C, 71.73; H, 7.41; N, 12.95.

IR (Nujolverreibung): 1597w, 1305bw, 1276m, 1201m, 1089m, 1076m, 1023m, 1016m, 798s, 767m, 736s, 721s, 694s, 526w.

[Li{(iPrN)₂CNMe₂}]

1444 mg (28.31 mmol) LiNMe₂ wurden in 50 ml THF vorgelegt und bei 0°C mit 3589 mg (28.43 mmol) Diisopropylcarbodiimid versetzt. Nach zehn Minuten wurde auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Die Reaktionslösung wurde bis zur Trockene eingeeengt, der Abdampfrückstand aus THF umkristallisiert und die erhaltenen farblosen Kristalle im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.01 g (22.6 mmol; 80%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.76 (m, 2H, NCH(CH₃)₂), 2.66 (s, 6H, N(CH₃)₂), 1.28 (bm, 12H, NCH(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 165.6 (CN₃), 45.2 (NCH(CH₃)₂), 43.5 (N(CH₃)₂), 25.9 (NCH(CH₃)₂).

Elementaranalyse: C₉H₂₀N₃Li (177.22): Berechnet: C, 61.00; H, 11.38; N, 23.71. Gefunden: C, 59.29; H, 10.93; N, 23.42.

IR (Nujolverreibung): 1597w, 1568m, 1548m, 1518m, 1406w, 1315w, 1303s, 1261m, 1201s, 1172w, 1167w, 1153m, 1116w, 1095w, 1076w, 1041m, 1014s, 972w, 914m, 891w, 848m, 800m, 769s, 736s, 723s, 694s, 640w, 626w, 615w, 584w, 526m, 497w.

[Li{(iPrN)₂CCH₂SiMe₃}

103 mg (1.09 mmol) LiCH₂SiMe₃ wurden in 10 ml Toluol vorgelegt und mit 140 mg (1.10 mmol) Diisopropylcarbodiimid versetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung bis zur Trockene eingeeengt und der Abdampfrückstand aus THF umkristallisiert. Die so erhaltenen farblosen Kristalle wurden im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 208 mg (0.94 mmol; 86%)

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.52 (m, 2H, NCH(CH₃)₂), 1.98 (s, 2H, CH₂Si(CH₃)₃), 1.30 (d, ³J_{H,H} = 6.42 Hz, 12H, NCH(CH₃)₂), 0.15 (s, 9H, CH₂Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 172.0 (N₂CCH₂Si(CH₃)₃), 47.7 (NCH(CH₃)₂), 26.8 (NCH(CH₃)₂), 16.9 (CH₂Si(CH₃)₃), -0.0 (CH₂Si(CH₃)₃).

Elementaranalyse: C₁₁H₂₅N₂LiSi (220.36): Berechnet: C, 59.96; H, 11.44; N, 12.71. Gefunden: C, 59.77; H, 11.39; 12.55.

IR (Nujolverreibung): 1336m, 1315m, 1307m, 1259w, 1248s, 1190w, 1170s, 1147m, 1122bm, 1093m, 1045m, 1030m, 846bs, 827 bs, 779m, 721s, 702w, 650s, 586w, 549bm, 513bw.

[Zr(TDMH)₃Cl]⁸⁶

100 mg (0.42 mmol) ZrCl₄ und 329 mg (1.72 mmol) wurden bei -78°C mit 5 ml auf die gleiche Temperatur vorgekühltem THF versetzt und gerührt. Nach zwei Stunden wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere drei Stunden gerührt. Anschließend wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde sukzessive eingeeengt und bei -20°C gelagert. Das Produkt fiel als farbloser, kristalliner Feststoff an. Ausbeute: 162 mg (0.31 mmol; 74%).

¹H-NMR (300 K, 300 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.61 (s, 18H, N(CH₃)₂), 0.27 (s, 27H, NSi(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 52.9 (N(CH₃)₂), 3.7 (NSi(CH₃)₃).

Versuchte Darstellung von [Ta(NtBu)(TDMH)₂(η²-BH₄)]

1.00 g (1.82 mmol) [Ta(NtBu)(TDMH)₂Cl] und 80 mg (3.67 mmol) LiBH₄ wurden bei Raumtemperatur mit 10 ml THF versetzt. Das hellgelbe Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden gerührt, das Lösungsmittel abkondensiert und der hellgelbe, honigartige Rückstand mit 10 ml Hexan aufgenommen und filtriert. Durch Einengen des Filtrats wurden hellgelbe Kristalle erhalten, die von einem viskosen Öl umgeben waren.

Das Signal des Tetrahydroboratoligandens konnten im ¹H-NMR-Spektrum nicht gefunden werden.

Möglicherweise ist es durch Kopplung der Protonen untereinander und mit dem ¹¹B-Kern und der Dynamik des Ligandens zu stark verbreitert.

¹H-NMR (300 K, 200 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 2.68 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 2.57 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 1.31 (s, 9 H, NC(CH₃)₃), 0.27 (s, 18 H, Si(CH₃)₃).

¹³C{¹H}-NMR (300 K, 75 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 64.4 (NC(CH₃)₃), 52.8 (N(CH₃)₂), 34.1 (C(CH₃)₃), 2.9 (Si(CH₃)₃).

¹¹B-NMR (300 K, 160 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = -27.9 (BH₄).

Ein Kristall wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Er zeigte eine Mischbesetzung von 70:30 BH₄/Cl. Aus diesem Grund wird die Struktur nicht diskutiert, soll aber aufgrund der gefundenen Wasserstoffatome des Tetrahydroborats auch nicht vorenthalten werden.

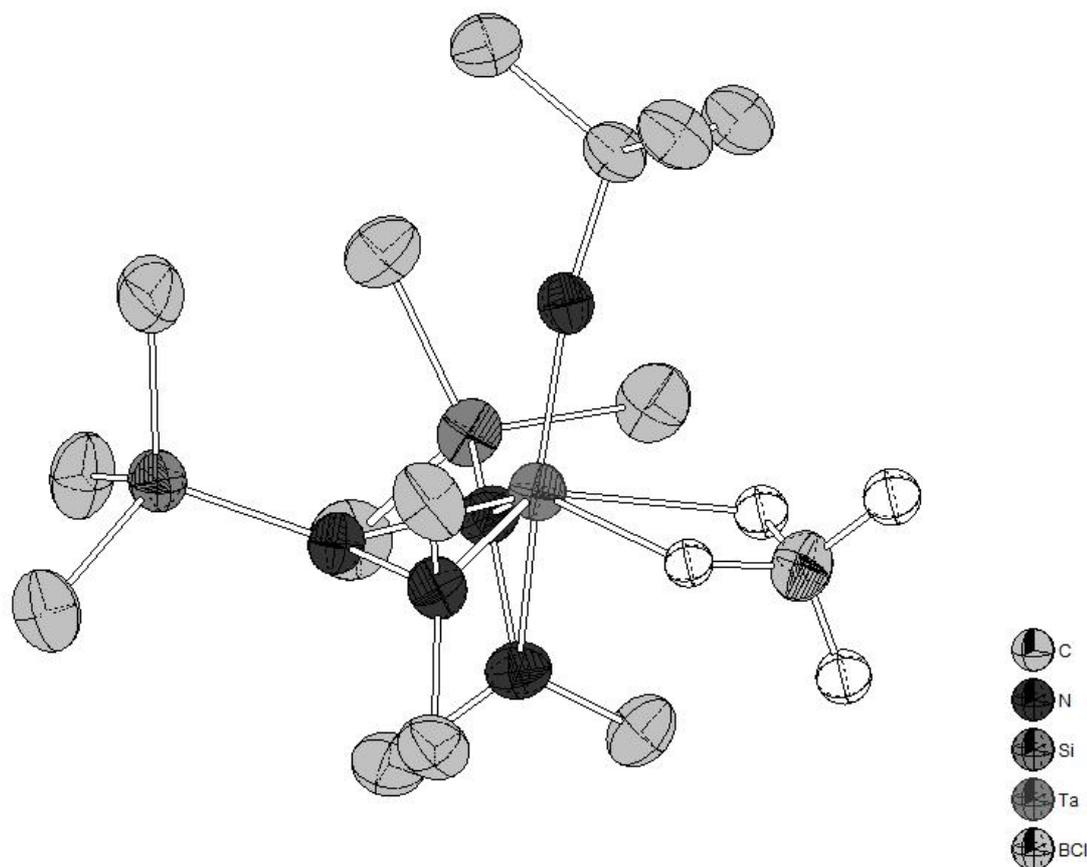


Abbildung 77: Molekülstruktur von $[Ta(NtBu)(TDMH)_2(BH_4)]$ im Kristall mit Mischbesetzung B/Cl 70:30. Die Ellipsoiden zeigen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40% an.

Umsetzung von $[Ta(TDMH)_2Cl_3]$ **24** mit $ClMg(TDMH)$ unter reduktiven Bedingungen

1000 mg (1.82 mmol) $[Ta(TDMH)_2Cl_3]$ **24**, 361 mg (1.89 mmol) $ClMg(TDMH)$ und 500 mg (3.69 mmol) C_8K wurden in 20 ml Toluol vorgelegt, mit 6 ml Pyridin versetzt und 9 Stunden bei 90°C gerührt. Die Suspension wurde über Celite filtriert, das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt und der Abdampfrückstand bei 10^{-4} mbar und 110°C sublimiert.

Die Sublimation erfolgt zögerlich, aus Vorsicht wurde die Temperatur des Ölbad nicht erhöht. Das EI-Massenspektrum zeigt keine Signale von Pyridin oder tantalhaltigen Fragmenten, jedoch eine Isotopengruppe mit der höchsten Intensität bei $m/z = 147$, was in Masse und Isotopenmuster der Zusammensetzung $[H(Me)N(SiMe_3)NMe_2]^+$ entspricht. Außerdem zeigt das Spektrum ein Signal bei $m/z = 102$, welches dem Ion $[Me_2NN=NN(H)Me]^+$ entspricht. Zusätzlich sind die TDMH-Fragmente mit den Massen 73 (TMS^+), 59 ($HNNMe_2^+$), 45 ($HNMe_2^+$), 44 (NMe_2^+), 43 (H_2CNMe^+) und 42 ($H_2CNCH_2^+$) vorhanden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 K, 300 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 3.44 (3H), 3.39 (3H), 2.54 (3H), 2.48 (3H), 2.41 (3H), 2.36 (3H), 1.51 (6H), 0.34 (9H), 0.34 (18H).

Umsetzung von $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}]$ **30** mit 3 MeOH

197 mg (0.39 mmol) $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}]$ **30** wurden in 5 ml Toluol vorgelegt und mit 0.1 ml Pyridin sowie 38 mg (1.18 mmol) MeOH versetzt. Die Reaktionsmischung wurde gelb und trüb. Nach 10 Stunden wurde die Suspension filtriert, das Filtrat auf 1 ml eingengt und mit dem doppelten Volumen Hexan überschichtet. Im Laufe zweier Tage schieden sich farblose Kristalle ab. Einer dieser Kristalle wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen und als $[\text{Ta}(\mu\text{-OMe})(\text{OMe})_3\text{Cl}]_2$ identifiziert. Es kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P-1$ mit $Z=1$ und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle.

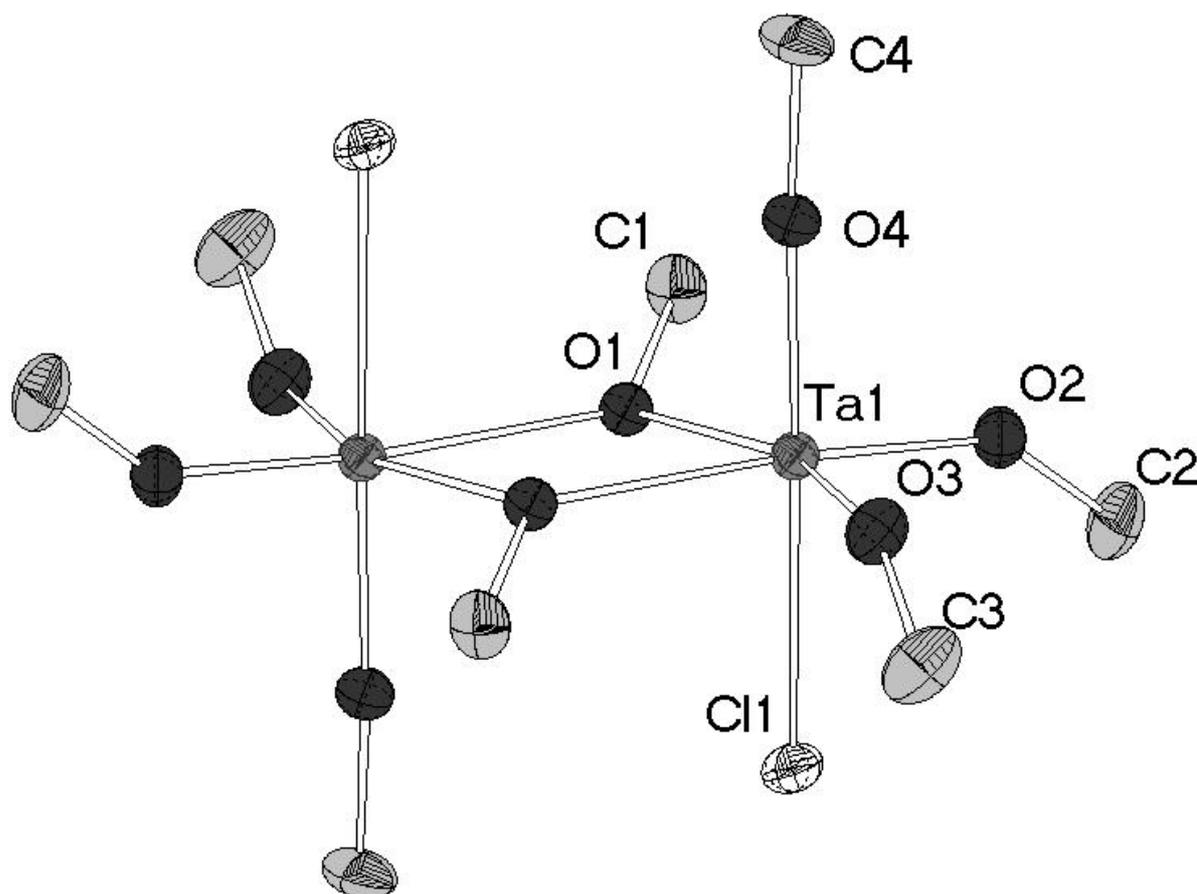


Abbildung 78: Molekülstruktur von $[\text{Ta}(\mu\text{-OMe})(\text{OMe})_3\text{Cl}]_2$ im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$[\text{Ta}(\mu\text{-OMe})(\text{OMe})_3\text{Cl}]_2$ zeigt die gleiche Struktur wie $[\text{Ta}(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_2\text{Cl}_2]_2$,¹⁵¹ wobei bei letzterem die Position von O4 durch das zweite Chloratom besetzt ist. Ein Vergleich der Abstände und Winkel beider Strukturen sind in Tabelle 18 angegeben.

	$[\text{Ta}(\mu\text{-OMe})(\text{OMe})_3\text{Cl}]_2$	$[\text{Ta}(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_2\text{Cl}_2]_2$
Ta–O _{ax}	1.846(4)	-
Ta–O _{eq}	1.8804(40)/1.8554(43)	1.79(2)/1.83(2)
Ta–(μ–O)	2.1056(39)/2.0990(35)	2.02(2)/2.07(2)
Ta–Cl	2.4642(15)	2.375(9)/2.344(9)
(μ–O)–Ta–(μ–O)	69.8(1)	66.6(9)
Ta–O _{eq} –C	146.9(3)/152.8(4)	156.0(3)/165.0(5)
Ta–O _{ax} –C	176.6(3)	-

Tabelle 18: Vergleich ausgewählter Abstände (Å) und Winkel (°) in $[\text{Ta}(\mu\text{-OMe})(\text{OMe})_3\text{Cl}]_2$ und $[\text{Ta}(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_2\text{Cl}_2]_2$.¹⁵¹

Die erhöhte Elektronendichte in $[\text{Ta}(\mu\text{-OMe})(\text{OMe})_3\text{Cl}]_2$ im Vergleich zu $[\text{Ta}(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_2\text{Cl}_2]_2$ äußert sich in größeren Abstände zwischen Zentralatom und Ligandatomen, im größeren Winkel zwischen verbrückenden Stauerstoffatomen und Zentralatom und im kleineren Winkel Ta–O_{eq}–C. Verantwortlich dafür ist der hohe π-Anteil in der Wechselwirkung zwischen Tantalatom und axial koordiniertem Sauerstoffatom, der sich im Winkel Ta–O_{ax}–C von 176° äußert.

Umsetzung von $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}]$ **30** mit $[\text{Mg}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}_2]_2 \cdot \text{MgCl}_2$

300 mg (0.59 mmol) $[\text{Ta}(\text{NNMe}_2)\text{Cl}_3\text{Py}]$ **30** und 189 mg des Reaktionsproduktes aus CIMg(TDMH) mit einem Äquivalent Diisopropylcarbodiimid (entspricht 0.59 mmol Ligandsynthon) wurden bei Raumtemperatur mit 7 ml THF versetzt und 18 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde bis zur Trockene eingengt, mit 7 ml Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Sukzessives Einengen und Abkühlen gab neben viel amorphem Feststoff einige dunkelrote Kristalle. Einer davon wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen. Es kristallisiert triklin in der Raumgruppe P -1 mit Z = 4 und einem unabhängigen Molekül ohne Lösungsmittel in der Elementarzelle.

Die gleichen Resultate erhält man bei der Umsetzung mit $[\text{Mg}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}_2]_2$ oder $[\text{Li}\{(\text{Me}_2\text{NN})(i\text{PrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)i\text{Pr}\}_2]_2$ **44** unter gleichen Bedingungen. Bei keiner Umsetzung konnte das Produkt in ausreichenden Mengen isoliert werden.

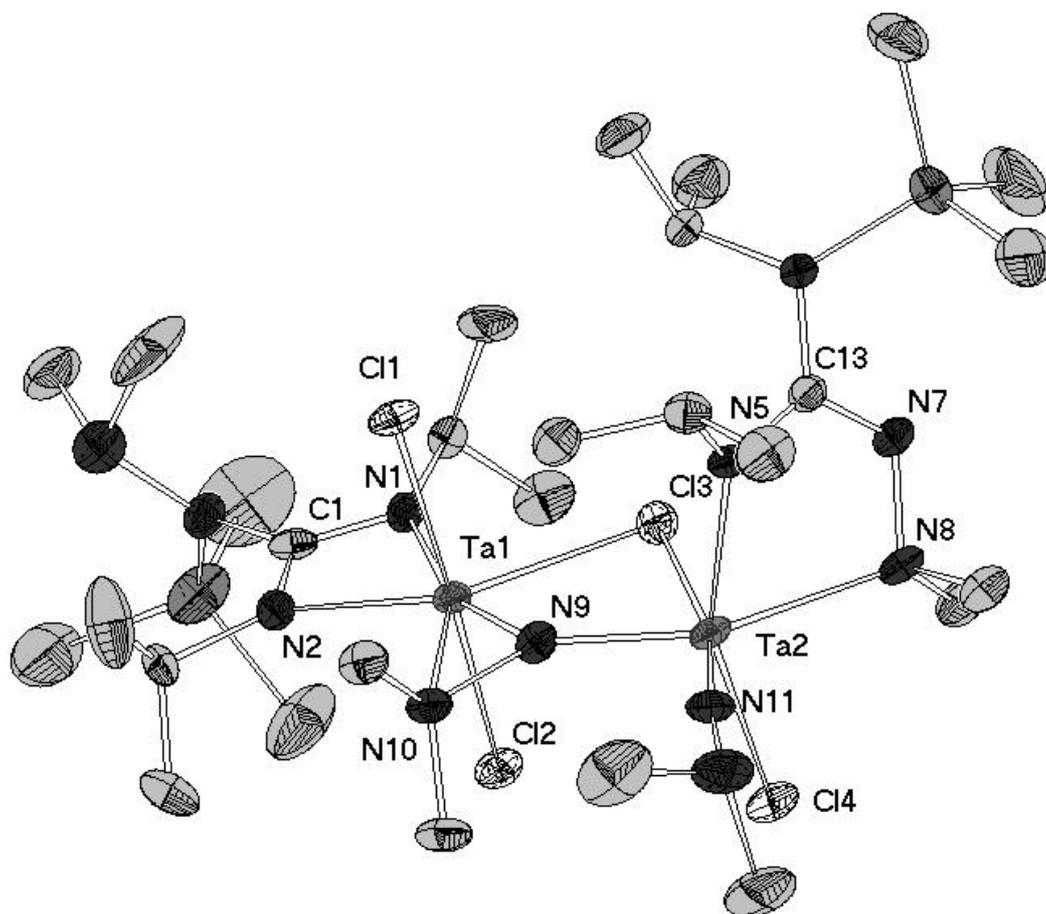


Abbildung 79: Molekülstruktur eines Produkts aus der Umsetzung von $[Ta(NNMe_2)Cl_3Py]$ **30** mit $[Mg\{(Me_2NN)(iPrN)CN(SiMe_3)iPr\}_2] \cdot MgCl_2$; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an; Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Verbindung ist dinuklear. Die beiden Tantalatome werden über das Chloratom Cl3 und den Hydrazidoliganden (N9-N10) verbrückt, wobei letzterer in einem $\mu:\eta^1,\eta^2$ -Koordinationsmodus vorliegt. Während der an Ta1 koordinierte Aminoguanidinatligand über beide *iso*-Propylgruppen tragende Stickstoffatome N1 und N2 koordiniert, bildet der Ta2 koordinierende Aminoguanidinatligand einen Fünfring, wie er in den Magnesium- und Lithiumguanidinat **42** und **44** vorliegt.

Details der Rechnungen (Robin Haunschild, AK Prof. Frenking)

Sämtliche Geometrieoptimierungen wurden ohne Symmetriebeschränkungen in Gaussian 03 durchgeführt.¹⁷³ Für die Energie- Gradienten- und Frequenzberechnung wurde die gradientenkorigierte Dichte Funktionaltheorie herangezogen. Dabei wurde das BP86-Funktional¹⁷⁴ mit der in Turbomole¹⁷⁵ implementierten *resolution of identity* (RI) Näherung¹⁷⁶ in Verbindung mit dem def2-TZVPP Basissatz von Weigend und Ahlrichs¹⁷⁷ genutzt. Zur Kombination beider Programmpakete wurde die Gau_External¹⁷⁸ Schnittstelle genutzt.

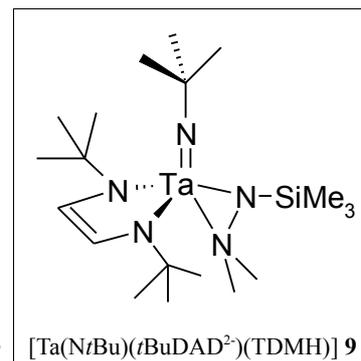
Die zehn niedrigsten Anregungen wurden berechnet. Anregungen, die zur gleichen Absorptionsbande gehören, wurden mit Gausssum bestimmt.¹⁷⁹ Die Berechnung der angeregten Zustände wurden mit Gaussian 03 unter Verwendung des TD CIS Formalismusses mit Dunning's cc-pVTZ Basissatz¹⁸⁰ für die Atome H, C, N, O und Cl ausgeführt. Für Ta und Nb wurden die Stuttgart/Köln Pseudopotentiale für Kerne mit relativistischem Effekt (ECP), die 60 beziehungsweise 28 Elektronen ersetzen, in Verbindung mit einem (311111/22111/411) Valenzbasissatz¹⁸¹ genutzt, welcher durch zwei Sets von *f*- und einem Satz *g*-Funktionen nach Martin und Sundermann¹⁸² erweitert wurde.

5. Kristallographischer Anhang

Crystal data

Identification code
 Habitus, colour
 Crystal size
 Crystal system
 Space group
 Unit cell dimensions

dgrs38
 plate, colourless
 0.42 x 0.24 x 0.06 mm³
 Monoclinic
 P 2₁/n
 a = 9.7160(6) Å
 b = 21.8491(17) Å
 c = 12.1720(7) Å
 Z = 4
 α = 90°
 β = 93.198(7)°
 γ = 90°



Volume
 Cell determination
 Empirical formula
 Formula weight
 Density (calculated)
 Absorption coefficient
 F(000)

2579.9(3) Å³
 8000 peaks with Theta 2.1 to 25°
 C₁₉ H₄₄ N₅ Si Ta
 551.63
 1.420 Mg/m³
 4.319 mm⁻¹
 1120

Data collection:

Diffractometer type
 Wavelength
 Temperature
 Theta range for data collection
 Index ranges
 Data collection software
 Cell refinement software
 Data reduction software

IPDS1
 0.71073 Å
 193(2) K
 2.30 to 25.00°
 -11 ≤ h ≤ 11, -25 ≤ k ≤ 25, -14 ≤ l ≤ 12
 STOE Expose
 STOE Cell
 STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected
 Independent reflections
 Completeness to theta = 25.00°
 Observed reflections
 Reflections used for refinement
 Extinction coefficient
 Absorption correction
 Max. and min. transmission
 Largest diff. peak and hole
 Solution
 Refinement
 Treatment of hydrogen atoms
 Programs used
 Data / restraints / parameters
 Goodness-of-fit on F²
 R index (all data)
 R index conventional [I > 2σ(I)]

10745
 4433 [R(int) = 0.0289]
 97.7 %
 3295 [I > 2σ(I)]
 4433
 X = 0.00119(7)
 Gaussian
 0.8078 and 0.3423
 0.519 and -0.609 e.Å⁻³
 direct/ difmap
 Full-matrix least-squares on F²
 geom, H1, H2 difmap, mixed
 SIR92 (Giacovazzo et al, 1993)
 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
 Diamond 3.1, STOE IPDS1 software
 4433 / 0 / 257
 0.839
 wR2 = 0.0342
 R1 = 0.0187

Crystal data

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

cwrs02

prism, colorless

0.36 x 0.24 x 0.05 mm³

Monoclinic

P 2₁/c

Z = 4

a = 14.8943(12) Å

α = 90°.

b = 10.2528(5) Å

β = 100.874(7)°.

c = 14.6359(12) Å

γ = 90°.

2194.9(3) Å³

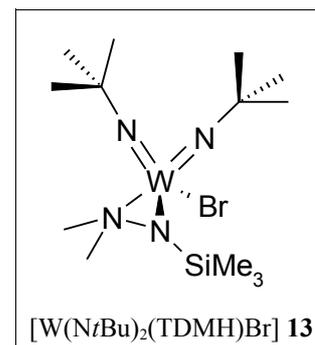
29485 peaks with Theta 1.4 to 26.4°.

C₁₃ H₃₃ Br N₄ Si W

537.28

1.626 Mg/m³7.136 mm⁻¹

1048



Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

IPDS2

0.71073 Å

173(2) K

1.39 to 25.95°.

-18<=h<=18, -11<=k<=12, -17<=l<=18

STOE WinXpose (X-Area)

STOE WinCell (X-Area)

STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Extinction coefficient

Absorption correction

Max. and min. transmission

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

Programs used

26437

4269 [R(int) = 0.0387]

100.0 %

3618[I>2sigma(I)]

4269

X = 0.00091(9)

Integration

0.6079 and 0.1577

0.640 and -0.475 e.Å⁻³

Direct methods

Full-matrix least-squares on F²

Calculated, riding, Ueq(H)=1.2/1.5Ueq(C)

SIR2004 (Giacovazzo et al, 2004)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 3.1, STOE IPDS2 software

Data / restraints / parameters

4269 / 30 / 224

Goodness-of-fit on F²

0.963

R index (all data)

wR2 = 0.0472

R index conventional [I>2sigma(I)]

R1 = 0.0208

Crystal data

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Absorption correction

Max. and min. transmission

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F₂

R index (all data)

R index conventional [I > 2σ(I)]

dgrs16

prism, colourless

0.36 x 0.3 x 0.12 mm³

Monoclinic

P 2₁/n

a = 10.2499(17) Å

b = 16.1415(18) Å

c = 16.683(3) Å

2686.0(7) Å³

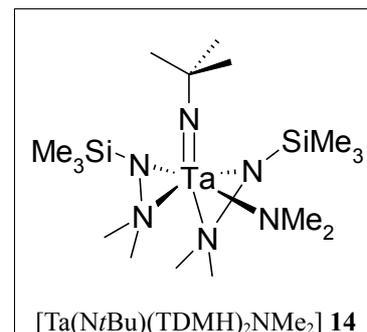
8000 peaks with Theta 1.9 to 25.9°.

C₁₆ H₄₅ N₆ Si₂ Ta

558.71

1.382 Mg/m³4.192 mm⁻¹

1136



Z = 4

a = 90°.

b = 103.302(19)°.

g = 90°.

IPDS1

0.71073 Å

173(2) K

2.14 to 25.00°.

-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19

STOE Expose

STOE Cell

STOE Integrate

18886

4711 [R(int) = 0.1020]

99.6 %

3409 [I > 2σ(I)]

4711

Gaussian

0.6008 and 0.2238

1.441 and -0.593 e.Å⁻³

Direct methods

Full-matrix least-squares on F₂

Calculated, riding, U(H)=1.5Ueq(C)

SIR92 (Giacovazzo et al, 1993)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 3.1, STOE IPDS1 software,

Euhedral (Lutz, 2001)

4711 / 0 / 241

0.921

wR2 = 0.0858

R1 = 0.0375

Crystal data

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Absorption correction

Max. and min. transmission

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F²

R index (all data)

R index conventional [I > 2σ(I)]

vg08

prism, colourless plate

0.42 x 0.28 x 0.19 mm³

Monoclinic

P 2₁/n

a = 8.9516(12) Å

b = 30.228(3) Å

c = 10.9993(15) Å

2866.0(6) Å³

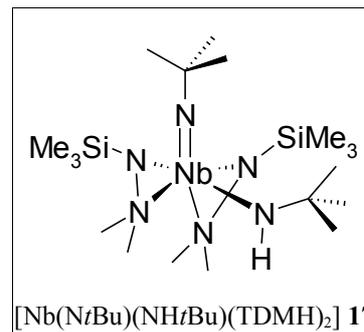
8000 peaks with Theta 2 to 25°.

C₁₈ H₄₉ N₆ Nb Si₂

498.72

1.156 Mg/m³0.517 mm⁻¹

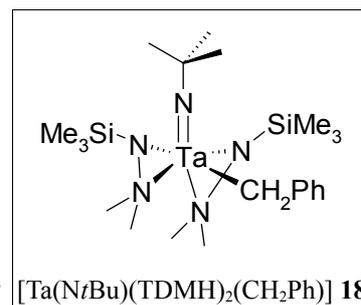
1072



Crystal data

Identification code
 Habitus, colour
 Crystal size
 Crystal system
 Space group
 Unit cell dimensions

dgrs18
 prism, colourless
 0.45 x 0.18 x 0.12 mm³
 Monoclinic



P 2₁/c Z = 4
 a = 17.5882(12) Å a = 90°
 b = 10.3497(4) Å b = 94.528(5)°
 c = 15.9474(10) Å g = 90°

Volume
 Cell determination
 Empirical formula
 Formula weight
 Density (calculated)
 Absorption coefficient
 F(000)

2893.9(3) Å³
 38240 peaks with Theta 1.3 to 26.3°
 C₂₁ H₄₆ N₅ Si₂ Ta
 605.76
 1.390 Mg/m³
 3.896 mm⁻¹
 1232

Data collection:

Diffractometer type
 Wavelength
 Temperature
 Theta range for data collection
 Index ranges
 Data collection software
 Cell refinement software
 Data reduction software

IPDS2
 0.71073 Å
 173(2) K
 2.29 to 25.97°
 -21 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19
 STOE WinXpose (X-Area)
 STOE WinCell (X-Area)
 STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected
 Independent reflections
 Completeness to theta = 25.00°
 Observed reflections
 Reflections used for refinement
 Extinction coefficient
 Absorption correction
 Max. and min. transmission
 Largest diff. peak and hole
 Solution
 Refinement
 Treatment of hydrogen atoms
 Programs used
 Data / restraints / parameters
 Goodness-of-fit on F²
 R index (all data)
 R index conventional [I > 2σ(I)]

39968
 5623 [R(int) = 0.0384]
 100.0 %
 4755 [I > 2σ(I)]
 5623
 X = 0.00066(8)
 Integration
 0.7186 and 0.364
 0.647 and -0.749 e.Å⁻³
 Direct methods
 Full-matrix least-squares on F²
 Calculated, riding, Ueq(H)=1.2/1.5Ueq(C)
 SIR92 (Giacovazzo et al, 1993)
 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
 Diamond 2.1, STOE IPDS2 software
 5623 / 0 / 276
 0.961
 wR2 = 0.0534
 R1 = 0.0222

Crystal data

Identification code
 Habitus, colour
 Crystal size
 Crystal system
 Space group
 Unit cell dimensions

Volume
 Cell determination
 Empirical formula
 Formula weight
 Density (calculated)
 Absorption coefficient
 F(000)

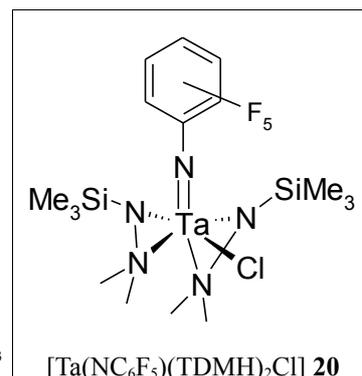
Data collection:

Diffractometer type
 Wavelength
 Temperature
 Theta range for data collection
 Index ranges
 Data collection software
 Cell refinement software
 Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected
 Independent reflections
 Completeness to theta = 25.00°
 Observed reflections
 Reflections used for refinement
 Absorption correction
 Max. and min. transmission
 Largest diff. peak and hole
 Solution
 Refinement
 Treatment of hydrogen atoms
 Programs used
 Data / restraints / parameters
 Goodness-of-fit on F²
 R index (all data)
 R index conventional [I > 2sigma(I)]

dgrs14
 plate, yellow
 0.24 x 0.18 x 0.03 mm³
 Monoclinic
 P 2₁/c
 a = 15.848(2) Å
 b = 7.9382(9) Å
 c = 20.989(4) Å
 2634.7(7) Å³
 3949 peaks with Theta 2.6 to 26.3°
 C₁₆ H₃₀ Cl F₅ N₅ Si₂ Ta
 660.03
 1.664 Mg/m³
 4.411 mm⁻¹
 1296



Z = 4
 a = 90°
 b = 93.768(15)°
 g = 90°

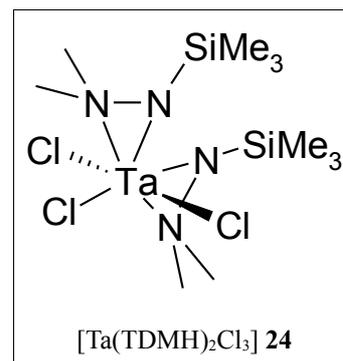
IPDS2
 0.71073 Å
 193(2) K
 1.29 to 25.92°
 -19 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 9, -25 ≤ l ≤ 25
 STOE WinXpose (X-Area)
 STOE WinCell (X-Area)
 STOE WinIntegrate (X-Area)

18048
 5108 [R(int) = 0.0626]
 100.0 %
 4159 [I > 2sigma(I)]
 5108
 Integration
 0.8208 and 0.5111
 0.890 and -2.223 e.Å⁻³
 Direct methods
 Full-matrix least-squares on F²
 Calc. Posit., fixed isotr. U's
 SIR2004 (Giacovazzo et al, 2004)
 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
 Diamond 3.1, STOE IPDS2 software
 5108 / 0 / 281
 0.949
 wR2 = 0.0787
 R1 = 0.0323

Crystal data

Identification code
 Habitus, colour
 Crystal size
 Crystal system
 Space group
 Unit cell dimensions

dgrs12
 Needle, colorless
 0.18 x 0.07 x 0.05 mm³
 Monoclinic



Z = 8
 a = 90°
 b = 106.432(4)°
 c = 90°

Volume
 Cell determination
 Empirical formula
 Formula weight
 Density (calculated)
 Absorption coefficient
 F(000)

P 2₁/n
 a = 20.6186(11) Å
 b = 10.3248(5) Å
 c = 20.6359(13) Å
 4213.6(4) Å³
 30086 peaks with Theta 26.2 to 0°
 C₁₀ H₃₀ Cl₃ N₄ Si₂ Ta
 549.86
 1.734 Mg/m³
 5.708 mm⁻¹
 2160

Data collection:

Diffractometer type
 Wavelength
 Temperature
 Theta range for data collection
 Index ranges
 Data collection software
 Cell refinement software
 Data reduction software

IPDS2
 0.71073 Å
 193(2) K
 1.65 to 26.15°
 -23 ≤ h ≤ 25, -12 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25
 STOE WinXpose (X-Area)
 STOE WinCell (X-Area)
 STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected
 Independent reflections
 Completeness to theta = 25.00°
 Observed reflections
 Reflections used for refinement
 Absorption correction
 Max. and min. transmission
 Largest diff. peak and hole
 Solution
 Refinement
 Treatment of hydrogen atoms
 Programs used
 Data / restraints / parameters
 Goodness-of-fit on F²
 R index (all data)
 R index conventional [I > 2σ(I)]

29042
 8338 [R(int) = 0.0439]
 99.8 %
 6976 [I > 2σ(I)]
 8338
 Integration
 0.7872 and 0.4931
 2.021 and -1.269 e.Å⁻³
 Direct methods
 Full-matrix least-squares on F²
 Calculated positions, fixed isotr. U's
 SIR-92
 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
 Diamond 2.1, STOE IPDS2 software
 8338 / 36 / 382
 0.987
 wR2 = 0.0596
 R1 = 0.0286

Crystal data

Identification code

dgrs34

Habitus, colour

prism, colourless

Crystal size

0.30 x 0.30 x 0.16 mm³

Crystal system

Monoclinic

Space group

P 2₁/n

Z = 4

Unit cell dimensions

a = 8.5954(9) Å

a = 90°.

b = 16.7496(12) Å

b = 90.618(12)°.

c = 16.6410(16) Å

g = 90°.

2395.7(4) Å³

Volume

Cell determination

8000 peaks with Theta 2.4 to 25°.

Empirical formula

C₁₆ H₃₈ Al N₅ Si₂

Formula weight

383.67

Density (calculated)

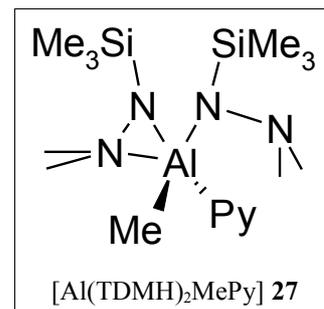
1.064 Mg/m³

Absorption coefficient

0.193 mm⁻¹

F(000)

840



Data collection:

Diffractometer type

IPDS1

Wavelength

0.71073 Å

Temperature

193(2) K

Theta range for data collection

2.43 to 25.00°.

Index ranges

-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19

Data collection software

STOE Expose

Cell refinement software

STOE Cell

Data reduction software

STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected

17025

Independent reflections

4221 [R(int) = 0.0342]

Completeness to theta = 25.00°

99.9 %

Observed reflections

2790 [I > 2σ(I)]

Reflections used for refinement

4221

Absorption correction

Gaussian

Max. and min. transmission

0.9822 and 0.9604

Largest diff. peak and hole

0.202 and -0.159 e.Å⁻³

Solution

Direct methods

Refinement

Full-matrix least-squares on F²

Treatment of hydrogen atoms

Calculated, riding model

Programs used

SIR92 (Giacovazzo et al, 1993)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 3.1, STOE IPDS1 software

Data / restraints / parameters

4221 / 0 / 228

Goodness-of-fit on F²

0.849

R index (all data)

wR2 = 0.0741

R index conventional [I > 2σ(I)]

R1 = 0.0325

Crystal data

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Extinction coefficient

Absorption correction

Max. and min. transmission

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F²

R index (all data)

R index conventional [I > 2σ(I)]

dgrs22

plate, violet

0.30 x 0.24 x 0.06 mm³

Monoclinic

P 2₁/n

a = 7.4436(5) Å

b = 17.1475(9) Å

c = 11.8937(9) Å

1517.47(17) Å³

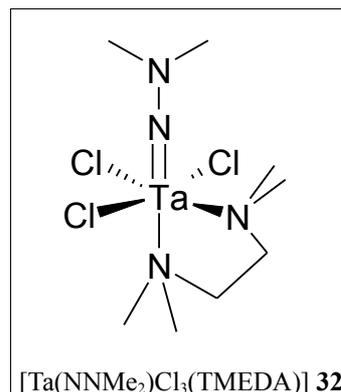
8000 peaks with Theta 2.1 to 26°.

C₈ H₂₂ Cl₃ N₄ Ta

461.60

2.020 Mg/m³7.755 mm⁻¹

888



Z = 4

a = 90°.

b = 91.655(9)°.

g = 90°.

IPDS1

0.71073 Å

293(2) K

2.08 to 25.00°.

-8 ≤ h ≤ 8, -20 ≤ k ≤ 20, -14 ≤ l ≤ 14

STOE Expose

STOE Cell

STOE Integrate

13527

2668 [R(int) = 0.0595]

100.0 %

2376 [I > 2σ(I)]

2668

X = 0.00278(17)

Gaussian

0.6691 and 0.1593

1.368 and -0.826 e.Å⁻³

Direct methods

Full-matrix least-squares on F²

Calculated, riding model

SIR92 (Giacovazzo et al, 1993)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 2.1, STOE IPDS1 software

2668 / 0 / 152

0.961

wR2 = 0.0510

R1 = 0.0211

Crystal data

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Absorption correction

Max. and min. transmission

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F²

R index (all data)

R index conventional [I > 2σ(I)]

md01

prism, colourless

0.39 x 0.21 x 0.05 mm³

Triclinic

P 21/c

a = 20.797(3) Å

b = 12.6914(11) Å

c = 15.4064(16) Å

4066.4(8) Å³

7998 peaks with Theta 1.9 to 26°.

C₆ H₁₆ Cl₃ N₂ Nb O₂

347.47

1.703 Mg/m³1.460 mm⁻¹

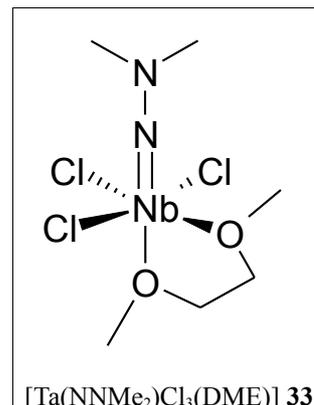
2088

Z = 12

a = 90°.

b = 90.260(14)°.

g = 90°.



Crystal data

Identification code
 Habitus, colour
 Crystal size
 Crystal system
 Space group
 Unit cell dimensions

Volume
 Cell determination
 Empirical formula
 Formula weight
 Density (calculated)
 Absorption coefficient
 F(000)

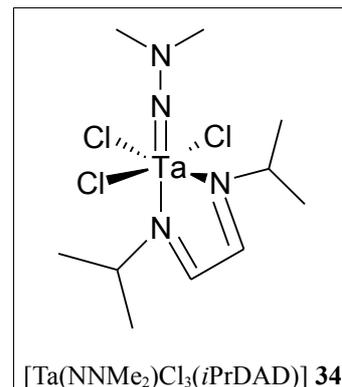
Data collection:

Diffractometer type
 Wavelength
 Temperature
 Theta range for data collection
 Index ranges
 Data collection software
 Cell refinement software
 Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected
 Independent reflections
 Completeness to theta = 25.00°
 Observed reflections
 Reflections used for refinement
 Absorption correction
 Max. and min. transmission
 Largest diff. peak and hole
 Solution
 Refinement
 Treatment of hydrogen atoms
 Programs used
 Data / restraints / parameters
 Goodness-of-fit on F²
 R index (all data)
 R index conventional [I > 2sigma(I)]

dgrs23
 prism, colourless
 0.21 x 0.15 x 0.09 mm³
 Monoclinic
 P 2₁/c
 a = 10.2760(7) Å
 b = 21.8593(19) Å
 c = 17.2471(12) Å
 3743.4(5) Å³
 7998 peaks with Theta 1.9 to 25°.
 C₄₇H₉₆Cl₁₂N₁₆Ta₄
 2034.60
 1.805 Mg/m³
 6.296 mm⁻¹
 1972



Z = 2
 a = 90°
 b = 104.926(8)°
 g = 90°

IPDS1
 0.71073 Å
 193(2) K
 1.86 to 26.05°
 -11 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -21 ≤ l ≤ 21
 STOE Expose
 STOE Cell
 STOE Integrate

32330
 6949 [R(int) = 0.0362]
 94.9 %
 5252 [I > 2sigma(I)]
 6949
 Gaussian
 0.5906 and 0.3855
 0.929 and -0.503 e.Å⁻³
 Direct methods
 Full-matrix least-squares on F²
 Calculated, riding model
 SIR-92
 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
 Diamond 3.1, STOE IPDS1 software
 6949 / 9 / 405
 0.907
 wR2 = 0.0540
 R1 = 0.0223

Crystal data

Identification code
 Habitus, colour
 Crystal size
 Crystal system
 Space group
 Unit cell dimensions

Volume
 Cell determination
 Empirical formula
 Formula weight
 Density (calculated)
 Absorption coefficient
 F(000)

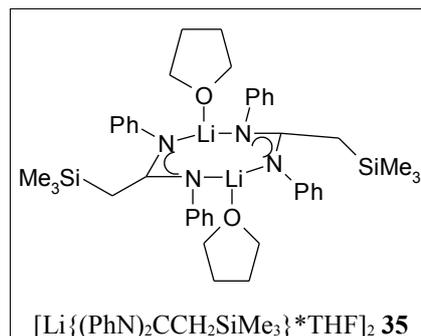
Data collection:

Diffractometer type
 Wavelength
 Temperature
 Theta range for data collection
 Index ranges
 Data collection software
 Cell refinement software
 Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected
 Independent reflections
 Completeness to theta = 25.00°
 Observed reflections
 Reflections used for refinement
 Absorption correction
 Max. and min. transmission
 Largest diff. peak and hole
 Solution
 Refinement
 Treatment of hydrogen atoms
 Programs used
 Data / restraints / parameters
 Goodness-of-fit on F²
 R index (all data)
 R index conventional [I > 2sigma(I)]

dgrs28
 prism, colourless
 0.12 x 0.09 x 0.09 mm³
 Triclinic
 P -1
 a = 9.646(3) Å
 b = 10.429(3) Å
 c = 22.341(9) Å
 2173.6(12) Å³
 3249 peaks with Theta 1.8 to 22.5°
 C₄₂ H₅₈ Li₂ N₄ O₂ Si₂
 720.98
 1.102 Mg/m³
 0.118 mm⁻¹
 776



Z = 2
 a = 101.72(3)°
 b = 96.81(3)°
 g = 94.33(2)°

IPDS2
 0.71073 Å
 173(2) K
 1.88 to 25.00°
 -11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 26
 STOE WinXpose (X-Area)
 STOE WinCell (X-Area)
 STOE WinIntegrate (X-Area)

16395
 7632 [R(int) = 0.1974]
 99.6 %
 1904 [I > 2sigma(I)]
 7632
 Semi-empirical from equivalents
 1.1302 and 0.9341
 0.271 and -0.287 e.Å⁻³
 Direct methods
 Full-matrix least-squares on F²
 Calculated, fixed isotropic U's
 SIR-2004
 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)
 Diamond 3.1, STOE IPDS2 software
 7632 / 10 / 475
 0.791
 wR2 = 0.1875
 R1 = 0.0787

Crystal data

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Absorption correction

Max. and min. transmission

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F²

R index (all data)

R index conventional [I > 2σ(I)]

dgrs33

prism, colourless

0.35 x 0.33 x 0.26 mm³

Monoclinic

P 2₁/n

a = 14.9662(16) Å

b = 9.4867(7) Å

c = 17.0676(18) Å

2295.3(4) Å³

7998 peaks with Theta 2.2 to 26°.

C₁₇ H₃₂ Cl₂ N O₃ Ta

550.29

1.592 Mg/m³5.034 mm⁻¹

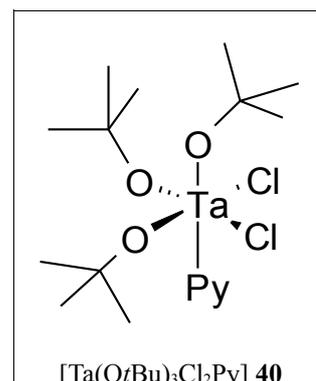
1088

Z = 4

a = 90°.

b = 108.706(12)°.

g = 90°.



Crystal data

Identification code

Habitus, colour

Crystal size

Crystal system

Space group

Unit cell dimensions

Volume

Cell determination

Empirical formula

Formula weight

Density (calculated)

Absorption coefficient

F(000)

Data collection:

Diffractometer type

Wavelength

Temperature

Theta range for data collection

Index ranges

Data collection software

Cell refinement software

Data reduction software

Solution and refinement:

Reflections collected

Independent reflections

Completeness to theta = 25.00°

Observed reflections

Reflections used for refinement

Absorption correction

Largest diff. peak and hole

Solution

Refinement

Treatment of hydrogen atoms

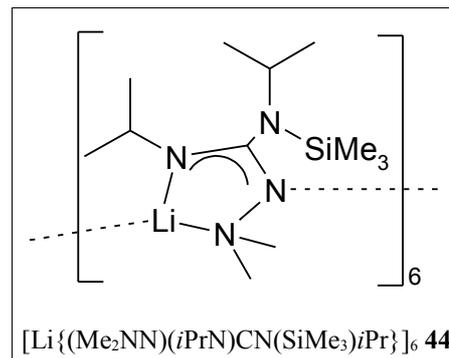
Programs used

Data / restraints / parameters

Goodness-of-fit on F²

R index (all data)

R index conventional [I > 2sigma(I)]



dgrrs40

prism, colourless

0.42 x 0.36 x 0.03 mm³

Triclinic

P -1

Z = 1

a = 10.7657(18) Å

α = 66.126(16)°

b = 16.447(2) Å

β = 89.061(19)°

c = 18.963(3) Å

γ = 87.601(17)°

3067.7(8) Å³

4280 peaks with Theta 2.2 to 23.3°.

C₉₃ H₁₉₈ Li₆ N₂₄ Si₆

1862.93

1.008 Mg/m³0.115 mm⁻¹

1026

IPDS1

0.71073 Å

193(2) K

2.12 to 25.00°

-12 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22

STOE Expose

STOE Cell

STOE Integrate

23290

10183 [R(int) = 0.1076]

94.2 %

2470 [I > 2sigma(I)]

10183

None

0.329 and -0.333 e.Å⁻³

Direct methods

Full-matrix least-squares on F²

Calculated positions, riding model

SIR2004 (Giacovazzo et al, 2004)

SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Diamond 3.1, STOE IPDS1 software

10183 / 105 / 570

0.667

wR2 = 0.1709

R1 = 0.0667

Crystal data for [Ta(NtBu)(TDMH)₂(BH₄)]

Identification code	kkrs01_b
Habitus, colour	prism, colourless
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	Z = 4 a = 9.7177(6) Å α = 90°. b = 17.1457(11) Å β = 102.759(5)°. c = 15.2034(10) Å γ = 90°.
Volume	2470.6(3) Å ³
Cell determination	39319 peaks with Theta 1.8 to 29.5°.
Empirical formula	C ₁₄ H _{41.80} B _{0.7} Cl _{0.3} N ₅ Si ₂ Ta
Formula weight	535.66
Density (calculated)	1.440 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.584 mm ⁻¹
F(000)	1082
Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	1.82 to 25.00°.
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 18
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)
Reflections collected	18949
Independent reflections	4344 [R(int) = 0.0557]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Observed reflections	3692 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	4344
Extinction coefficient	X = 0.00088(10)
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.6253 and 0.3354
Largest diff. peak and hole	0.519 and -1.059 e.Å ⁻³
Solution Direct methods	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	C-H calculated, B-H located
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	4344 / 0 / 238
Goodness-of-fit on F ²	0.995
R index (all data)	wR2 = 0.0502
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0232

Crystal data for [Ta(μ -OMe)(OMe)₃Cl]₂

Identification code	dgrs30
Habitus, colour	prism, colourless
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.08 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	Z = 1 a = 7.2027(10) Å α = 97.900(18)° b = 7.9135(12) Å β = 109.717(17)° c = 8.8848(13) Å γ = 107.109(17)°
Volume	439.58(11) Å ³
Cell determination	6145 peaks with Theta 2.5 to 26°.
Empirical formula	C ₈ H ₂₄ Cl ₂ O ₈ Ta ₂
Formula weight	681.07
Density (calculated)	2.573 Mg/m ³
Absorption coefficient	12.767 mm ⁻¹
F(000)	316
Data collection:	
Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.52 to 26.00°.
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -10 ≤ l ≤ 10
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate
Solution and refinement:	
Reflections collected	4337
Independent reflections	1605 [R(int) = 0.0332]
Completeness to theta = 25.00°	93.9 %
Observed reflections	1494 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	1605
Extinction coefficient	X = 0.0017(6)
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.3782 and 0.0728
Largest diff. peak and hole	1.221 and -1.439 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, riding model
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	1605 / 0 / 96
Goodness-of-fit on F ²	1.012
R index (all data)	wR2 = 0.0521
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0212

Crystal data for byproduct of reaction of [Ta(NNMe₂)Cl₃Py₂] with [Mg{(Me₂NN)(iPrN)CN(SiMe₃)iPr₂}]*MgCl₂

Identification code	dgrs32
Habitus, colour	prism, red
Crystal size	0.56 x 0.24 x 0.19 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	Z = 4 a = 10.3971(11) Å α = 70.138(14)° b = 14.9489(19) Å β = 82.376(14)° c = 16.544(2) Å γ = 73.454(14)°
Volume	2316.3(5) Å ³
Cell determination	7996 peaks with Theta 2.1 to 25°.
Empirical formula	C ₁₄ H ₃₅ Cl ₂ N ₆ Si Ta
Formula weight	567.42
Density (calculated)	1.627 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.037 mm ⁻¹
F(000)	1128
Data collection:	
Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.20 to 25.00°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -19 ≤ l ≤ 19
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate
Solution and refinement:	
Reflections collected	18377
Independent reflections	7687 [R(int) = 0.0605]
Completeness to theta = 25.00°	94.0 %
Observed reflections	6236 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	7687
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.4697 and 0.1655
Largest diff. peak and hole	2.284 and -1.234 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Calculated, riding model
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 2.1, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	7687 / 0 / 463
Goodness-of-fit on F ²	0.983
R index (all data)	wR2 = 0.0831
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338

5.1 Strukturdarstellungen mit Schwingungsellipsoiden

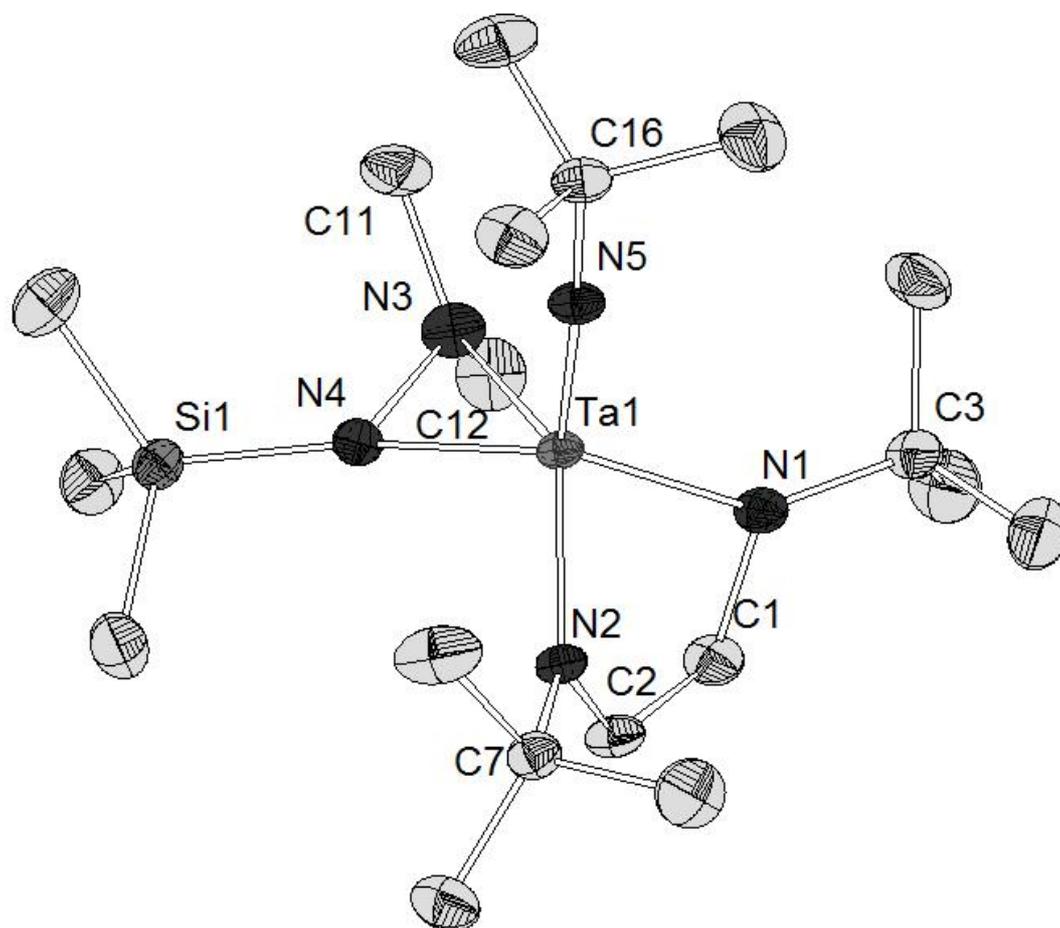


Abbildung 80: Ortep-Darstellung von $[Ta(NtBu)(tBuDAD^2)(TDMH)]$ **9** im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

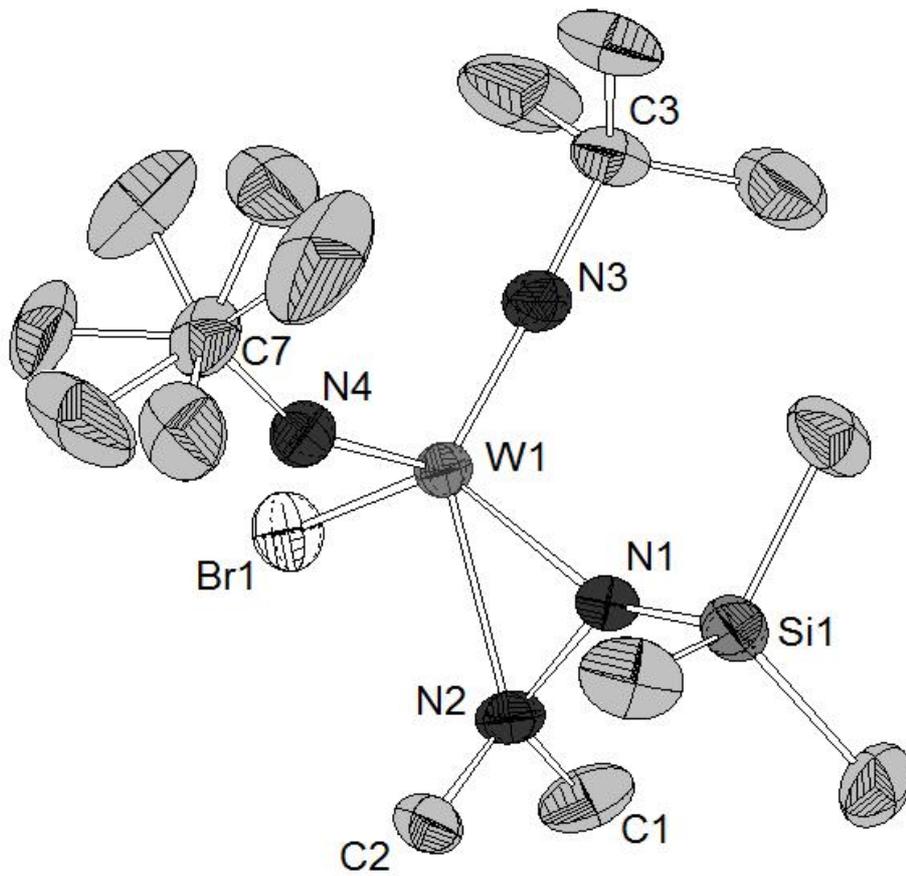


Abbildung 81: Ortep-Darstellung von $[W(NtBu)_2(TDMH)Br]$ 13 im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

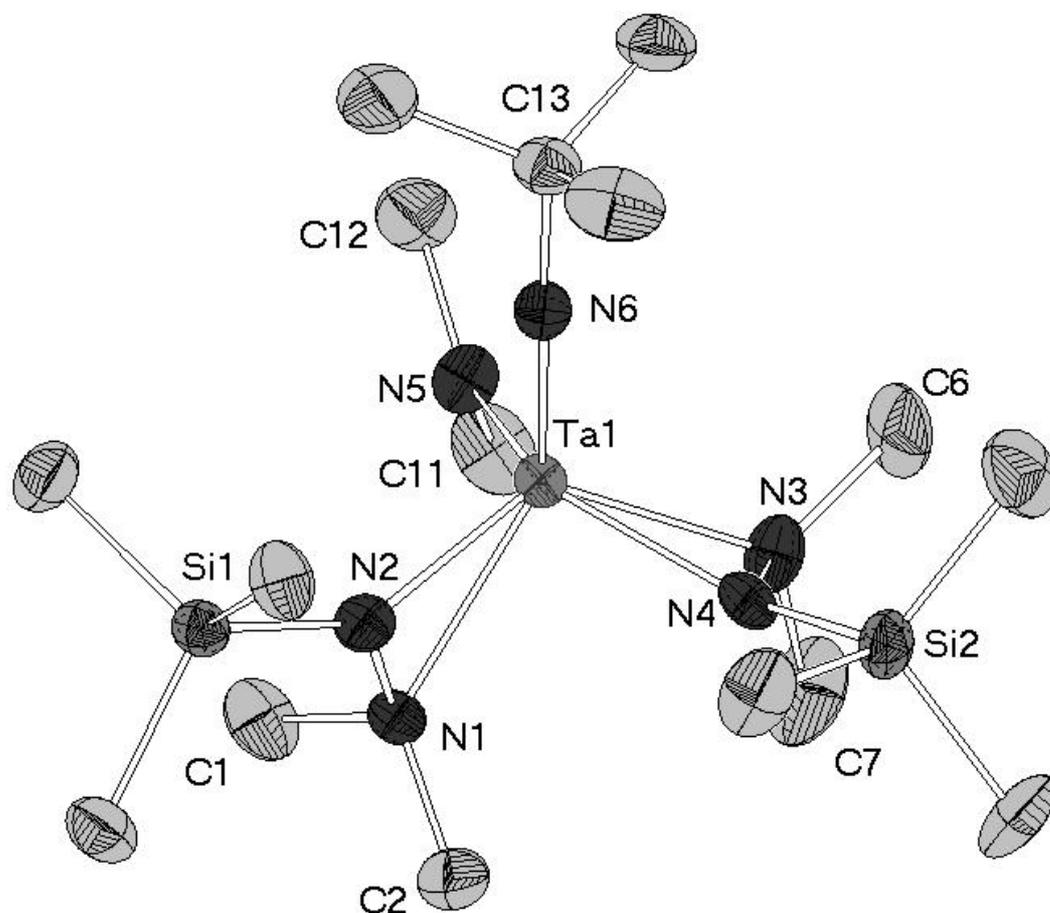


Abbildung 82: Ortep-Darstellung von $[Ta(NtBu)(TDMH)_2(NMe_2)]$ **14** im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

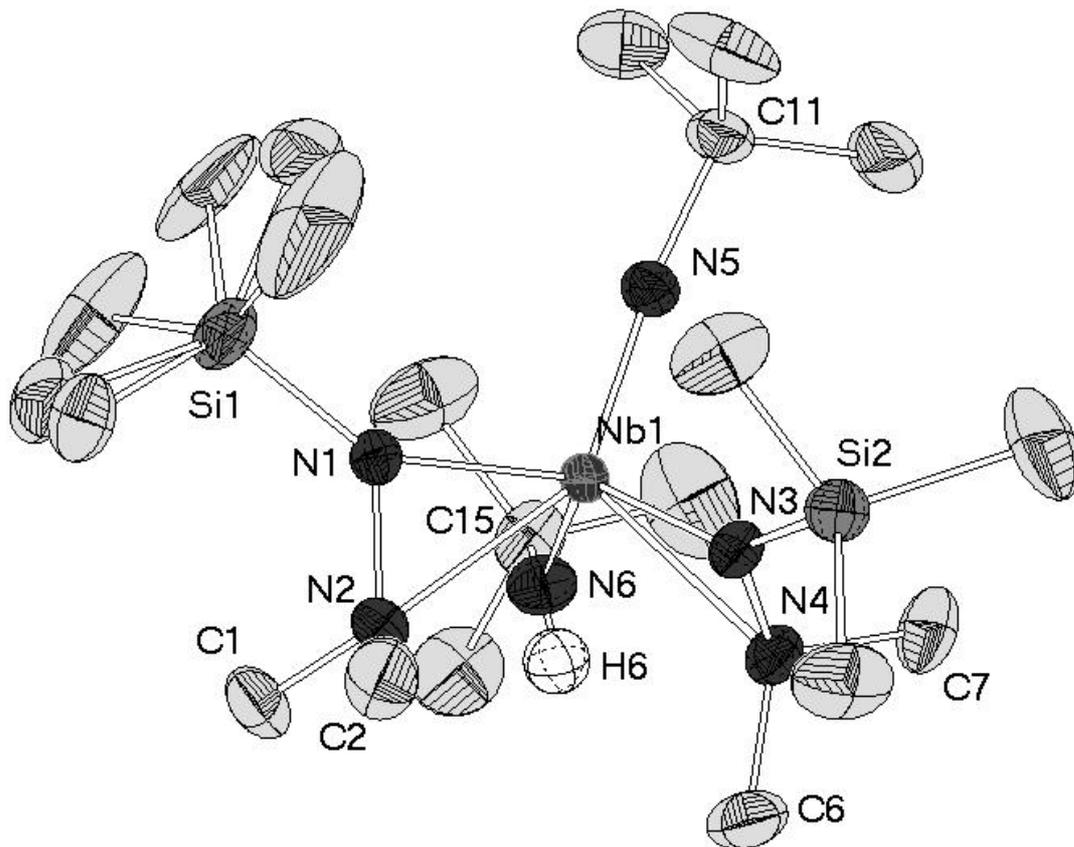


Abbildung 83: Ortep-Darstellung von $[Nb(NtBu)(NHtBu)(TDMH)]$ 17 im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

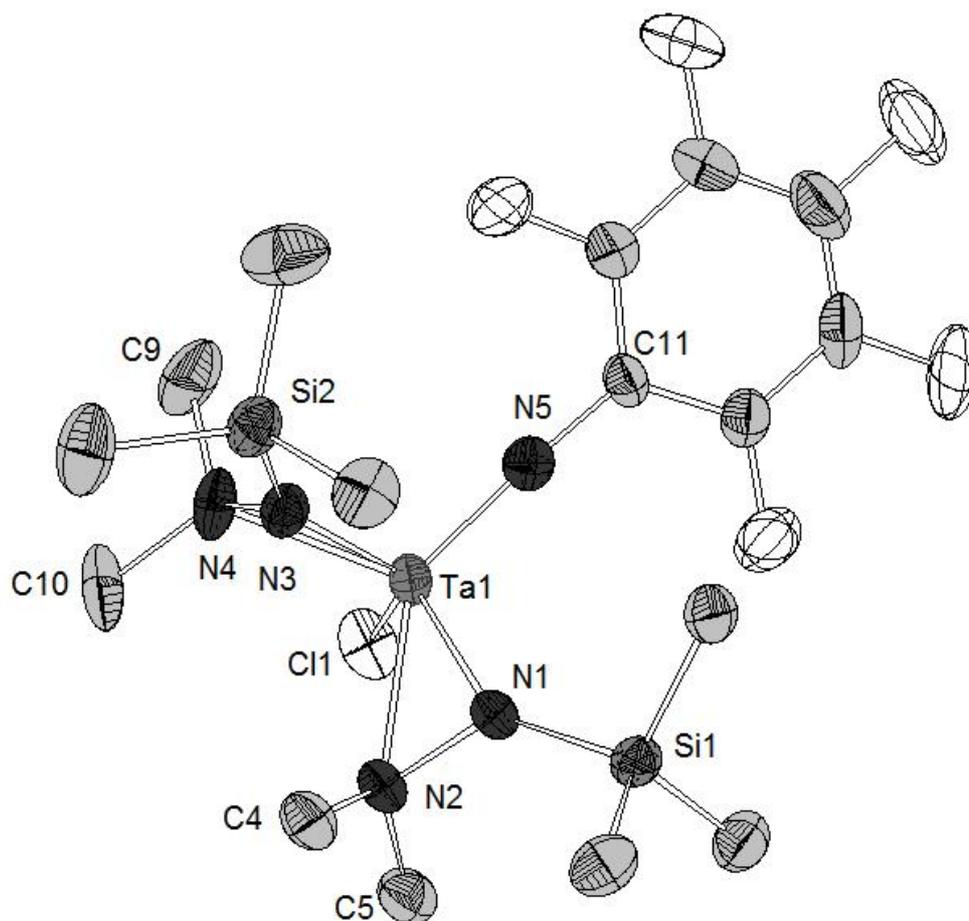


Abbildung 85: Ortep-Darstellung von $[Ta(NC_6F_5)(TDMH)_2Cl]$ **20** im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

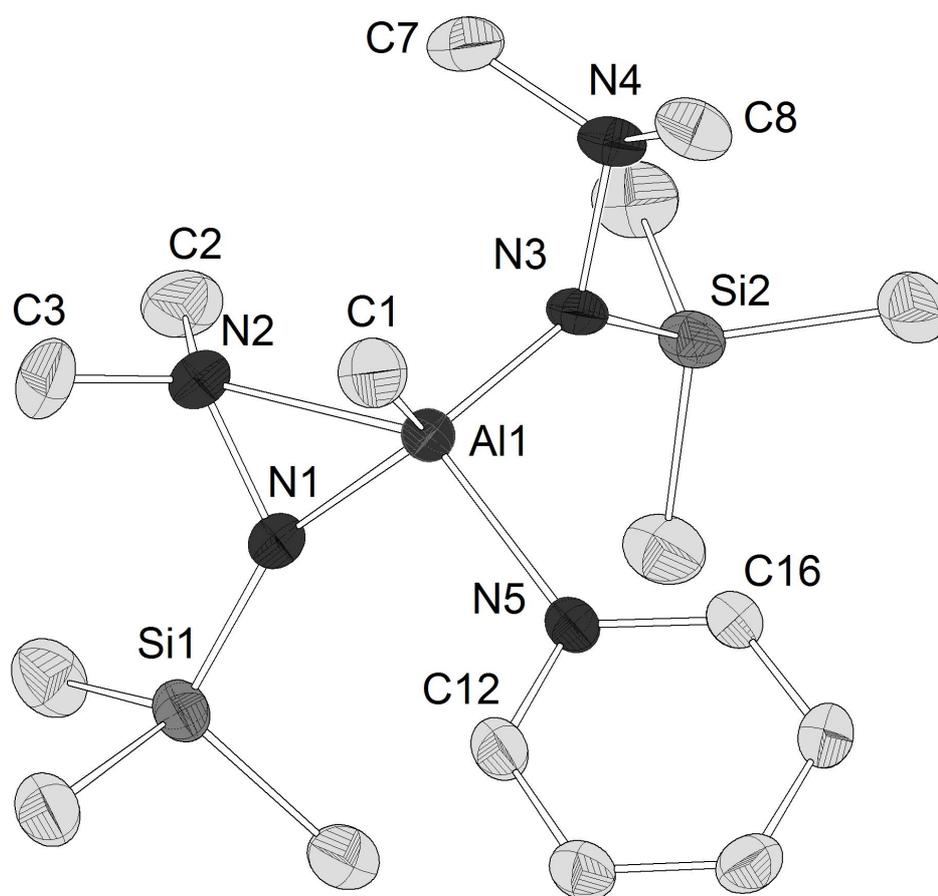


Abbildung 87: Ortep-Darstellung von $[Al(TDMH)_2MePy]$ 27 im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

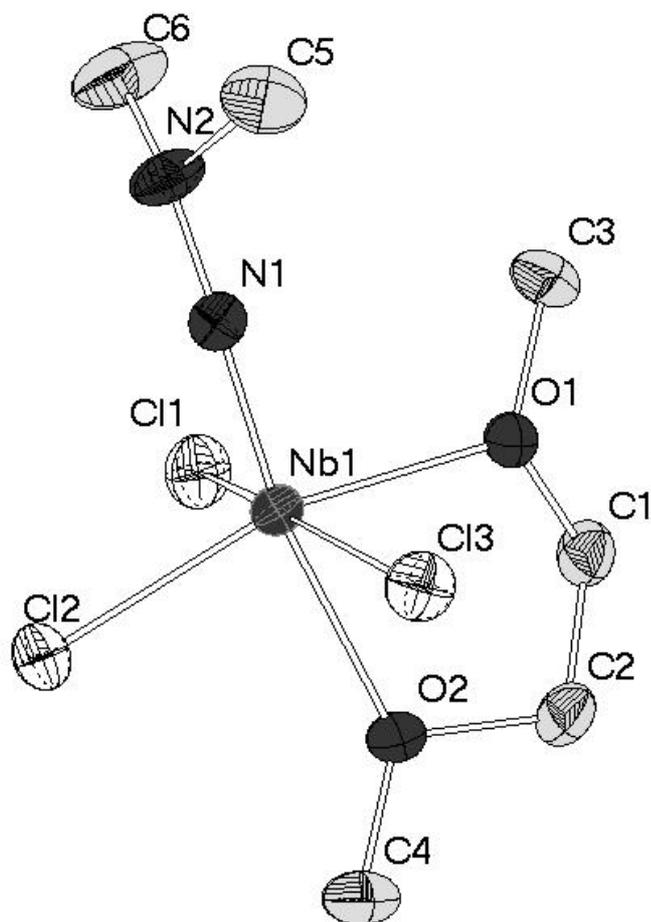


Abbildung 89: Ortep-Darstellung von $[Nb(NNMe_2)Cl_3(DME)]$ 33 im Kristall; eines von drei unabhängigen Molekülen; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

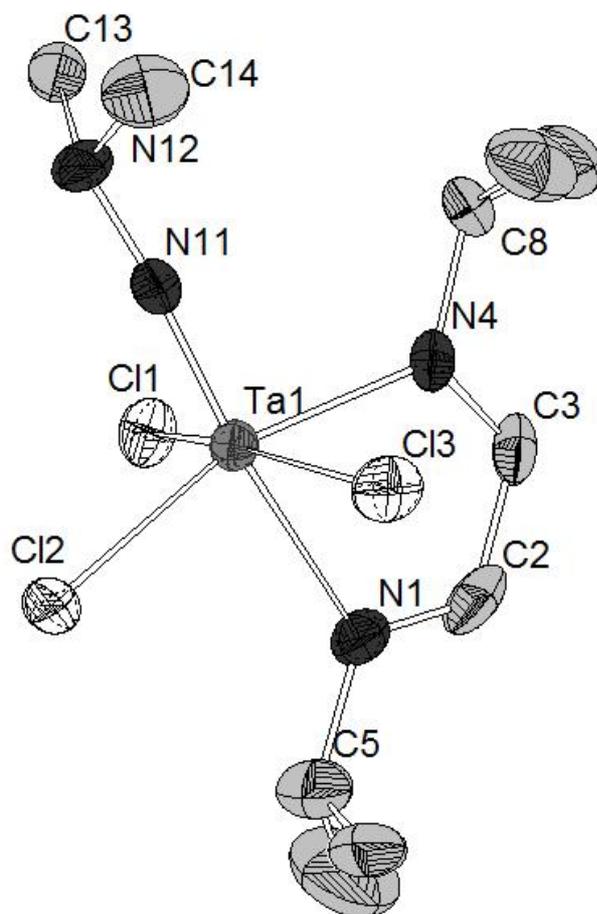


Abbildung 90: Ortep-Darstellung von $[Ta(NNMe_2)Cl_3(iPrDAD)]$ 34 im Kristall; eines von zwei unabhängigen Molekülen; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome und Toluol sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

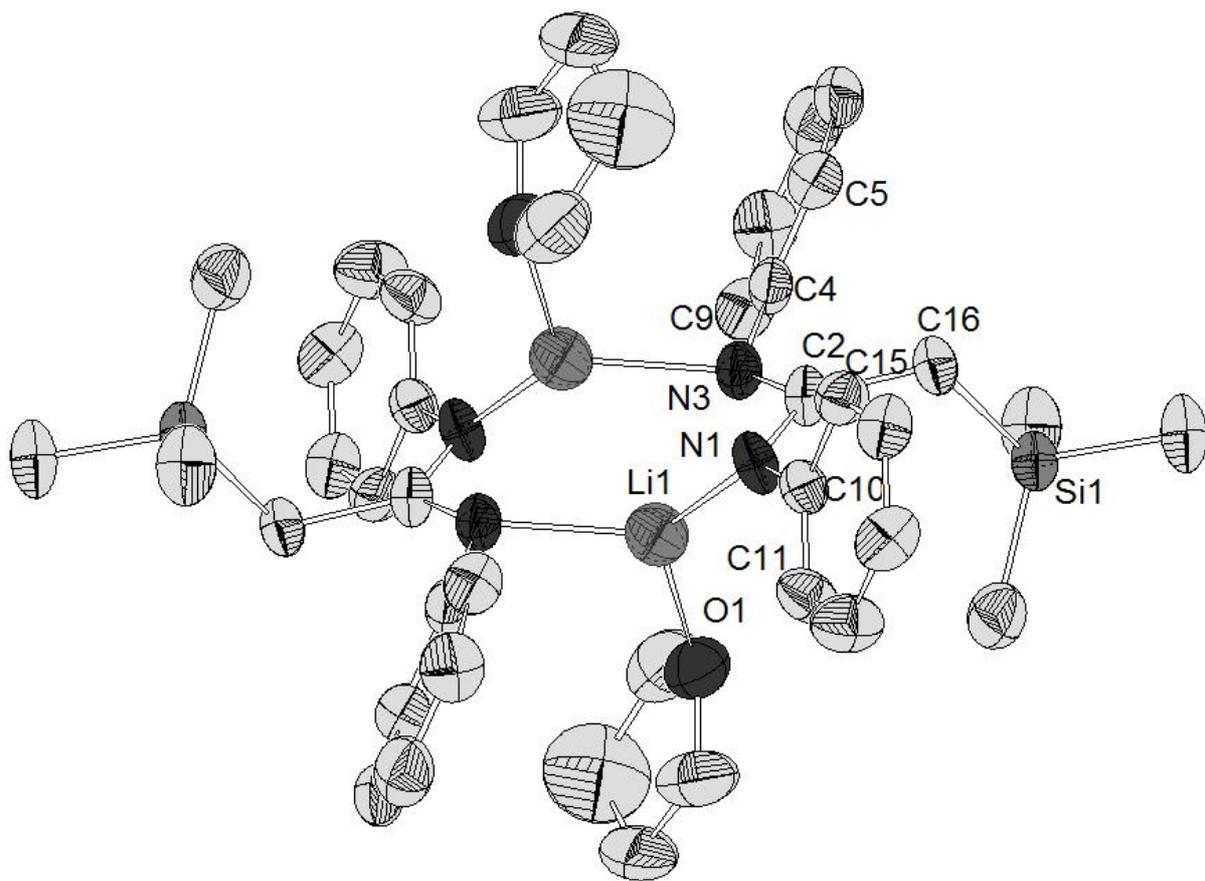


Abbildung 91: Ortep-Darstellung von $[\text{Li}\{(\text{PhN})_2\text{CCH}_2\text{SiMe}_3\}(\text{THF})]$ 35 im Kristall; eines von zwei unabhängigen Molekülen; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

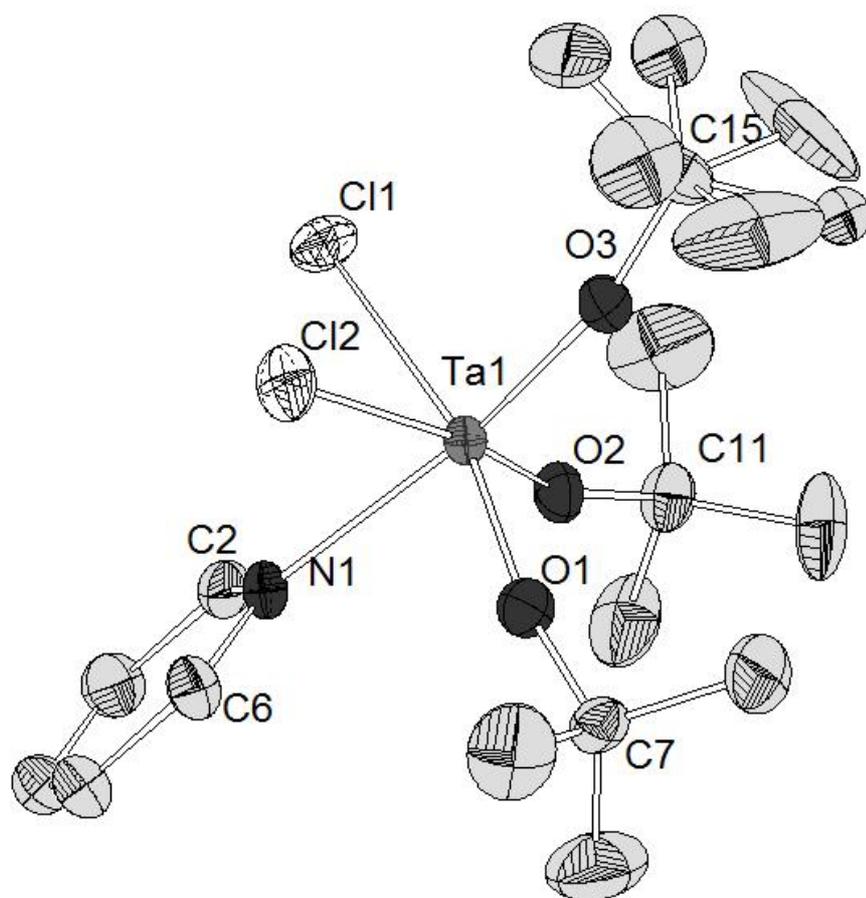


Abbildung 92: Ortep-Darstellung von $[Ta(OtBu)_3Cl_2Py]$ **40** im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

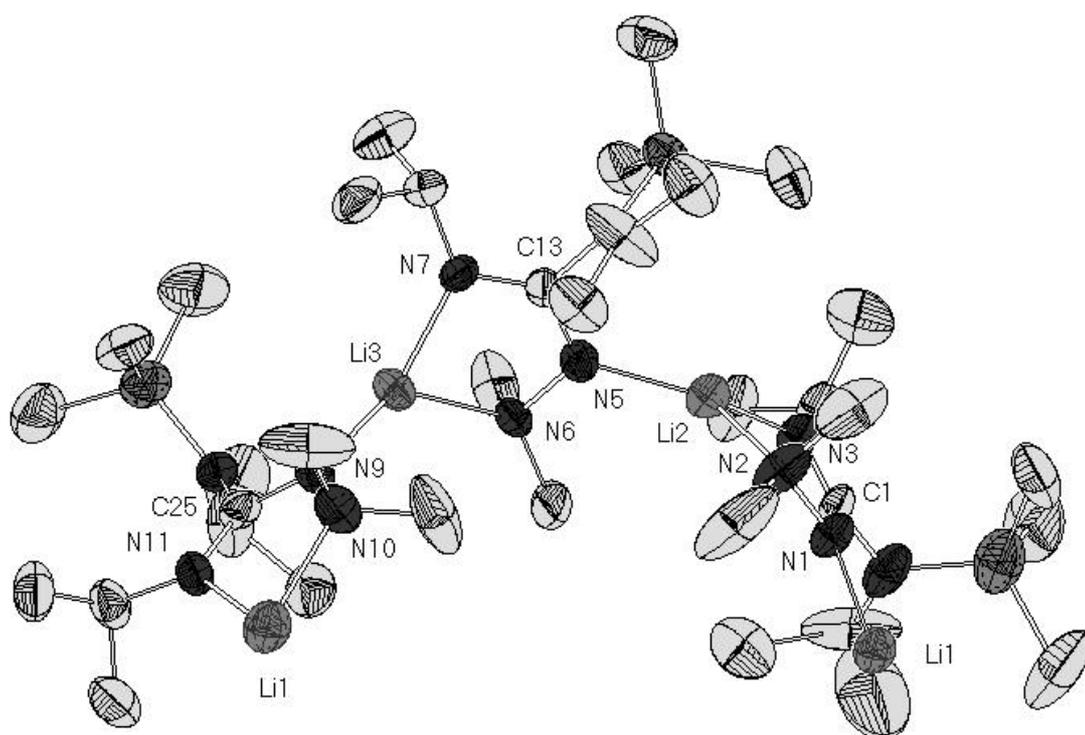


Abbildung 93: Ortep-Darstellung von $[\text{Li}\{(\text{Me}_2\text{NN})(\text{iPrN})\text{CN}(\text{SiMe}_3)\text{iPr}\}]_6$ **44** im Kristall; drei unabhängige Einheiten, zweites Li1 durch Symmetrieoperation erhalten; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

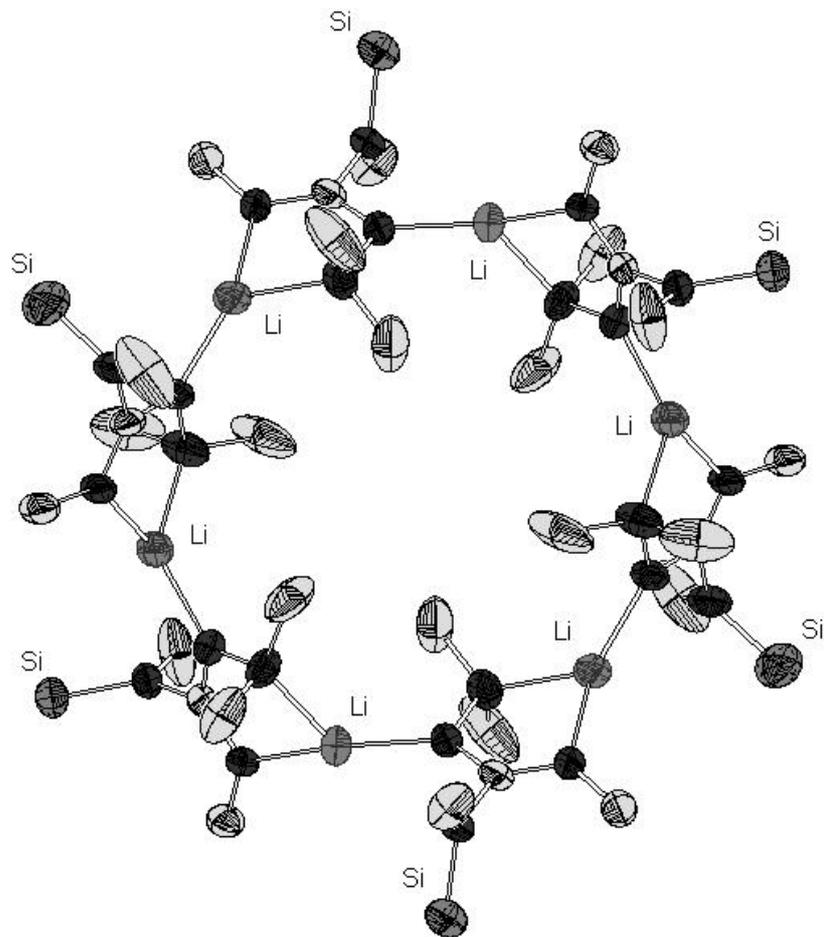
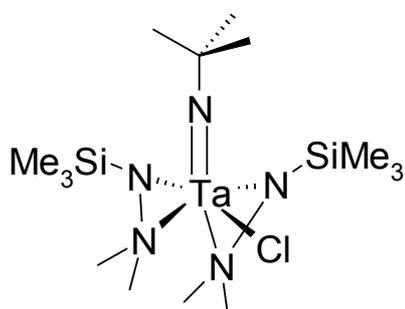
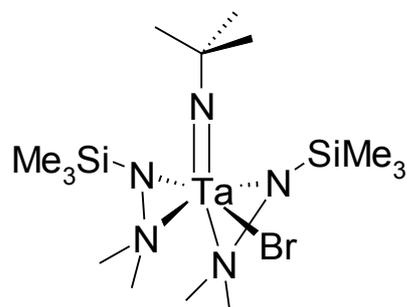
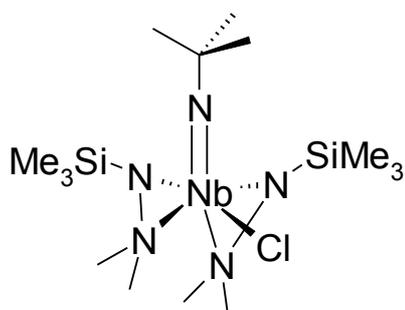
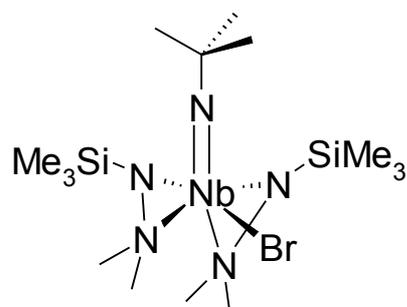
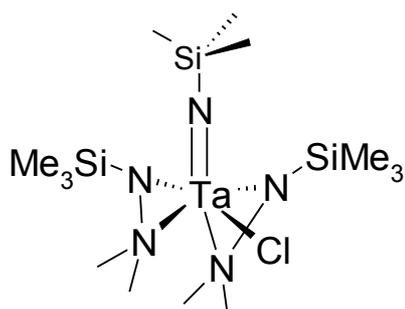
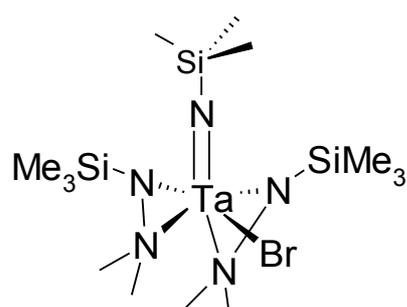
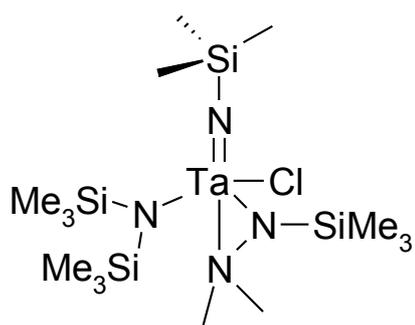
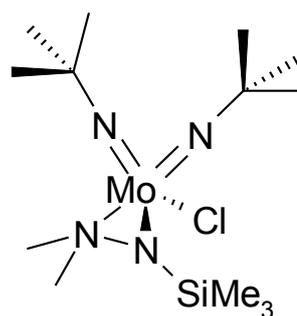
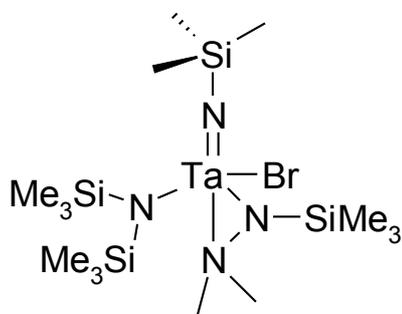
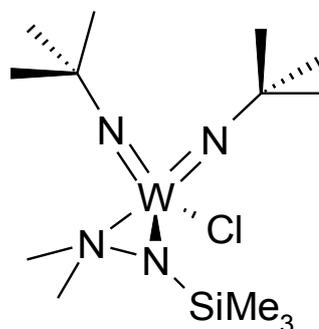
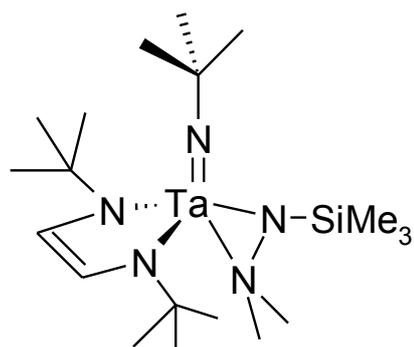
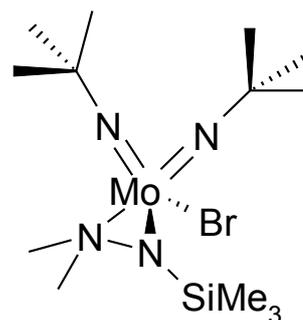
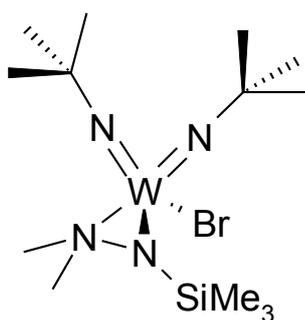
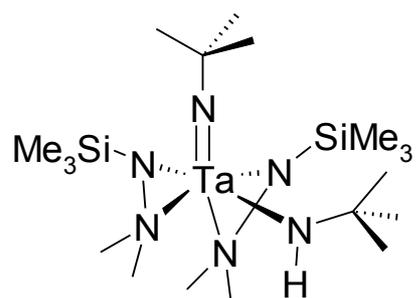
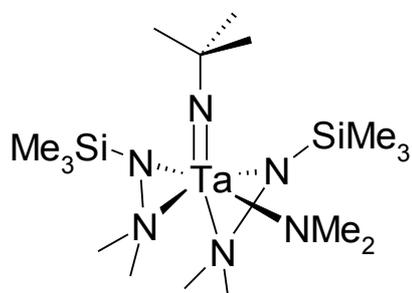
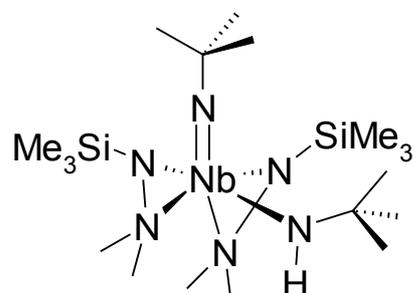
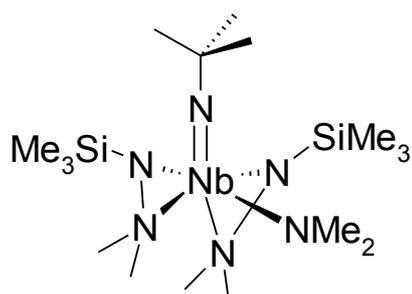
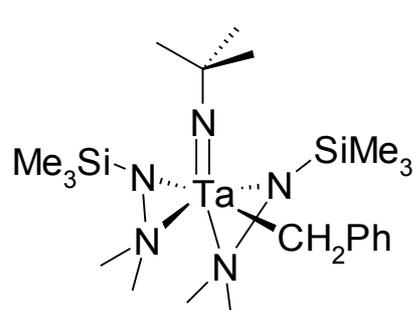


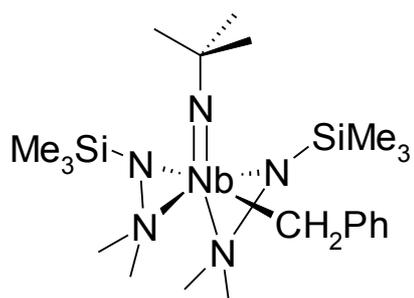
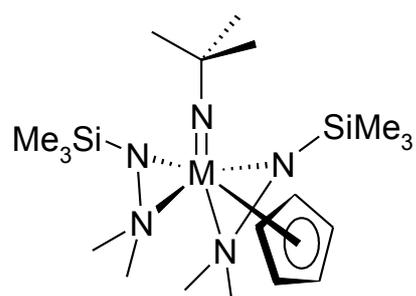
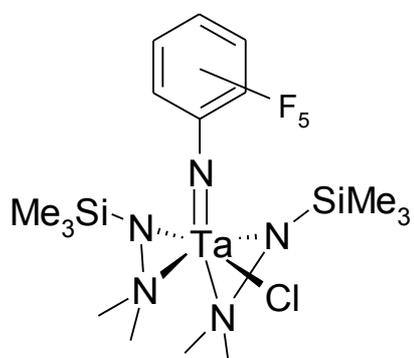
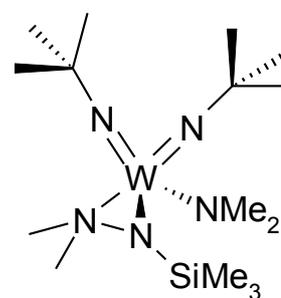
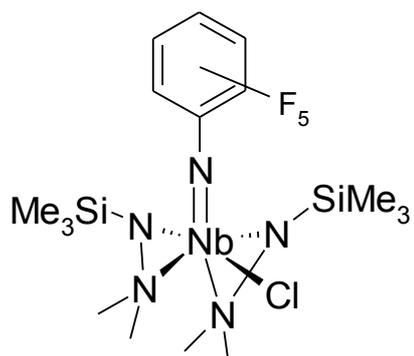
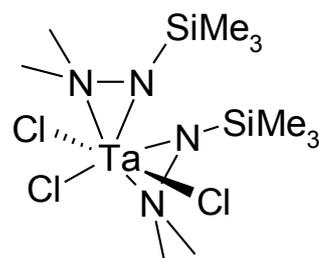
Abbildung 94: Ortep-Darstellung von $[Li\{(Me_2NN)(iPrN)CN(SiMe_3)iPr\}]_6$ **44** im Kristall; Schwingungsellipsoide zeigen 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit an, Wasserstoffatome und Methylgruppen der Trimethylsilyl- und iso-Propylgruppen sind zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

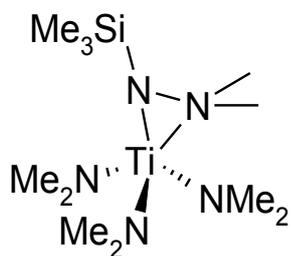
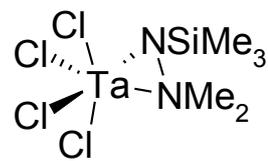
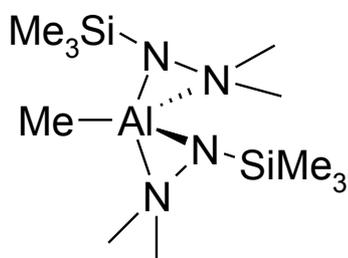
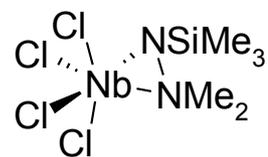
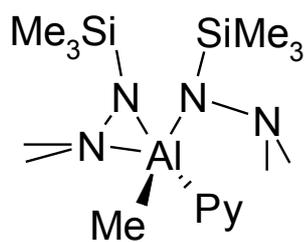
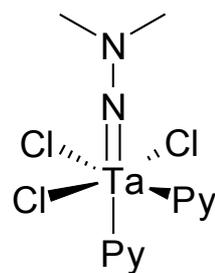
6. Verzeichnis neuer Verbindungen

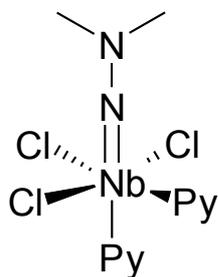
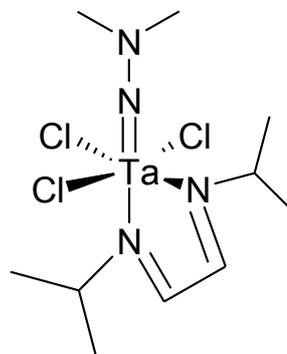
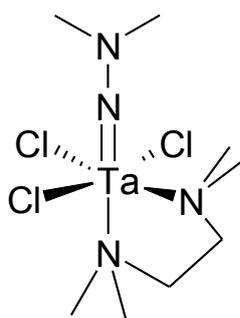
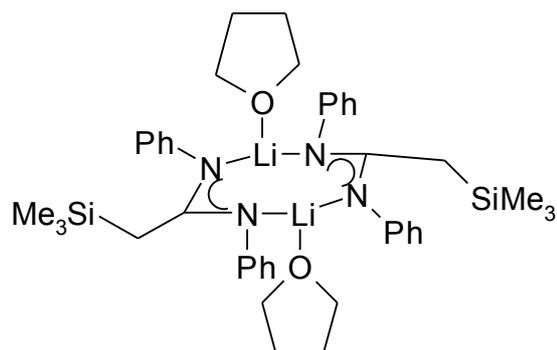
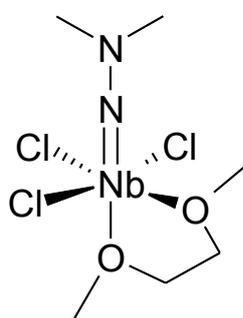
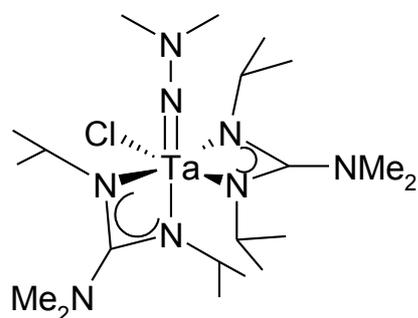
[Ta(NtBu)(TDMH)₂Cl] **1**[Ta(NtBu)(TDMH)₂Br] **4**[Nb(NtBu)(TDMH)₂Cl] **2**[Nb(NtBu)(TDMH)₂Br] **5**[Ta(NSiMe₃)(TDMH)₂Cl] **3**[Ta(NSiMe₃)(TDMH)₂Br] **6**

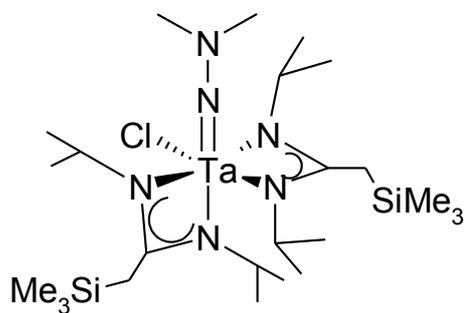
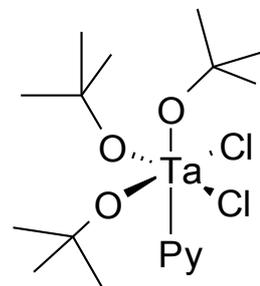
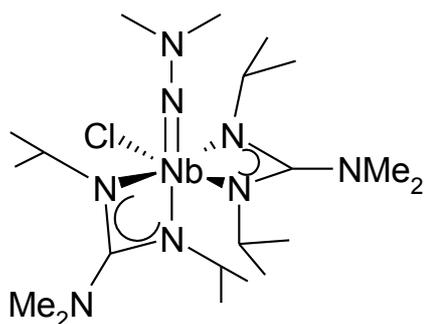
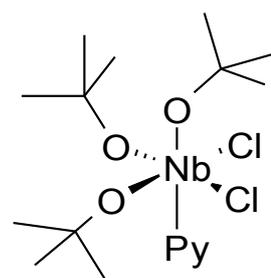
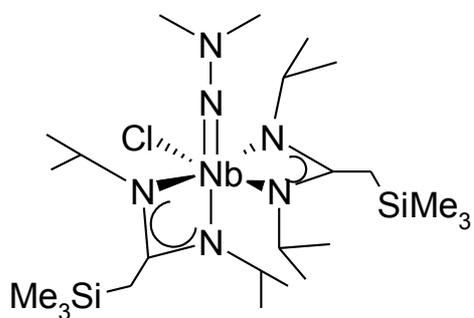
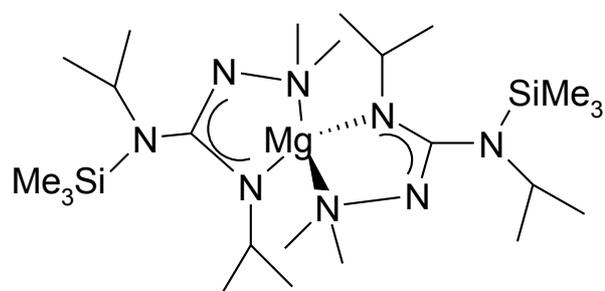
[Ta(NSiMe₃)(HMDS)(TDMH)Cl] **7**[Mo(N*t*Bu)₂(TDMH)Cl] **10**[Ta(NSiMe₃)(HMDS)(TDMH)Br] **8**[W(N*t*Bu)₂(TDMH)Cl] **11**[Ta(N*t*Bu)(*t*BuDAD²⁻)(TDMH)] **9**[Mo(N*t*Bu)₂(TDMH)Br] **12**

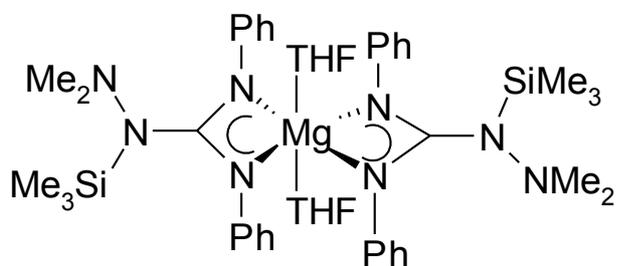
[W(N*t*Bu)₂(TDMH)Br] **13**[Ta(N*t*Bu)(NH*t*Bu)(TDMH)₂] **16**[Ta(N*t*Bu)(TDMH)₂NMe₂] **14**[Nb(N*t*Bu)(NH*t*Bu)(TDMH)₂] **17**[Nb(N*t*Bu)(TDMH)₂NMe₂] **15**[Ta(N*t*Bu)(TDMH)₂(CH₂Ph)] **18**

[Nb(NtBu)(TDMH)₂(CH₂Ph)] **19**[CpTa(NtBu)(TDMH)₂] **22**[Ta(NC₆F₅)(TDMH)₂Cl] **20**[W(NtBu)₂(TDMH)NMe₂] **23**[Nb(NC₆F₅)(TDMH)₂Cl] **21**[Ta(TDMH)₂Cl₃] **24**

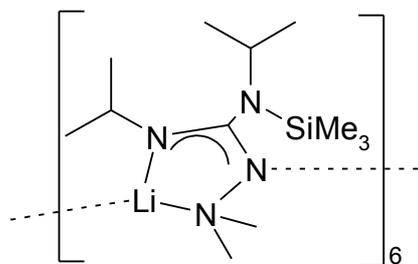
[Ti(TDMH)(NMe₂)₃] **25**[Ta(TDMH)Cl₄] **28**[Al(TDMH)₂Me] **26**[Nb(TDMH)Cl₄] **29**[Al(TDMH)₂MePy] **27**[Ta(NNMe₂)Cl₃Py₂] **30**

[Nb(NNMe₂)Cl₃Py₂] **31**[Ta(NNMe₂)Cl₃(iPrDAD)] **34**[Ta(NNMe₂)Cl₃(TMEDA)] **32**[Li{(PhN)₂CCH₂SiMe₃}*THF]₂ **35**[Ta(NNMe₂)Cl₃(DME)] **33**[Ta(NNMe₂){(iPrN)₂CNMe₂}₂Cl] **36**

[Ta(NNMe₂){(*i*PrN)₂CCH₂SiMe₃}₂Cl] **37**[Ta(O*t*Bu)₃Cl₂Py] **40**[Nb(NNMe₂){(*i*PrN)₂CNMe₂}₂Cl] **38**[Nb(O*t*Bu)₃Cl₂Py] **41**[Nb(NNMe₂){(*i*PrN)₂CCH₂SiMe₃}₂Cl] **39**[Mg{(iPrN)(Me₂NN)C(N(*i*Pr)(SiMe₃))₂}] **42**



[Mg{(PhN)₂CN(SiMe₃)NMe₂}₂(THF)₂] **43**



[Li{(iPrN)₂CN(SiMe₃)NMe₂}] **44**

- 1 J. S. Kilby, US-Patent No. 3138743; eingereicht 1959, erteilt 1964.
Abbildung 1: http://download.intel.com/pressroom/kits/45nm/Penryn%20Die%20Photo_300.jpg
- 2 a) P. S. Ho, T. Kwok, *Rep. Prog. Phys.* **1982**, 52, 301 – 348.
b) K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 5451 – 5473.
- 3 K. Urbanski, R. Weitowitz, *Digitaltechnik. Ein Lehr- und Übungsbuch*, 4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Berlin, 2004.
- 4 A. Bellaouar, M. I. Elmasry, *Low-Power Digital VLSI Design, Circuits and Systems*, Kluwer Academic Publisher, 1995.
- 5 L. Yi, W. Zhang, J. Wu, *Thin Solid Films* **2006**, 515, 2803 – 2806.
- 6 H.-E. Cheng, W.-J. Lee, C.-M. Hsu, *Thin Solid Films* **2005**, 485, 59 – 65.
- 7 J. P. Lu, W. Y. Hsu, Q. Z. Hong, G. A. Dixit, J. D. Luttmmer, R. H. Havemann, P. J. Chen, H. L. Tsai, L. K. Magel, *Thin Solid Films* **1998**, 320, 20 – 25.
- 8 G. Ruhl, R. Rehmet, M. Knižová, R. Merica, S. Vepřek, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2712 – 2720.
- 9 Y.-W. Yang, J.-B. Wu, J. Wang, Y.-F. Lin, H.-T. Chiu, *Surface Science* **2006**, 600, 743 – 754.
- 10 J. S. Becker, S. Suh, S. Wang, R. G. Gordon, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2969 – 2976.
- 11 J. G. Fleming, E. Roherty-Osmun, P. M. Smith, J. S. Custer, Y.-D. Kim, T. Kacsich, M.-A. Nicolet, C. J. Galewski, *Thin Solid Films* **1998**, 320, 10 – 14.
- 12 O. J. Bchir, K. M. Green, H. M. Ajmera, E. A. Zapp, T. J. Anderson, B. C. Brooks, L. L. Reitfort, D. H. Powell, K. A. Abboud, L. McElwee-White, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7825 – 7833.
- 13 A. E. Kaloyeros, E. Eisenbraun, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 363 – 385.
- 14 M. Traving, G. Schindler, G. Steinlesberger, W. Steinhögl, M. Engelhardt, *Semiconductor International* **2003**, 01.07.2003.
- 15 J. S. Reid, E. Kolawa, C. M. Garland, M. -A. Nicolet, F. Cardone, D. Gupta, R. P. Ruiz, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79 (2), 1109 – 1115.
- 16 D. Adams, G. F. Malgas, N. D. Theodore, R. Gregory, H. C. Kim, E. Misra, T. L. Alford, J. W. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol.* **2004**, B 22 (5), 2345 – 2352.
- 17 A. Khandelwal, F. Wu, J. Or, K. Lai, J. Gelatos, M. Chang, *Nanochip Technology Journal* **2006** (3), 2 – 5.
- 18 M. H. Tsai, S. C. Sun, C. E. Tsai, S. H. Chuang, H. T. Chiu, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79 (9), 6931 – 6938.
- 19 E. Kolawa, J. S. Chen, J. S. Reid, P. J. Pokela, M. -A. Nicolet, *J. Appl. Phys.* **1991**, 70 (3), 1369 – 1373.
- 20 M. S. Angyal, Y. Shacham-Diamand, J. S. Reid, M. -A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67 (15), 2152 – 2154.
- 21 H. -C. Chung, C. -P. Liu, *Surface & Coatings Technology* **2006**, 200, 3122 – 3126.
- 22 M. Allendorf, *The Electrochemical Society Interface* **1998**, 3, 1 – 3.
- 23 H. E. Rebenne, D. G. Bhat, *Surface and Couatings Technology*, **1994**, 63, 1 – 13.
- 24 C. S. Liu, L. J. Chen, *J. Appl. Phys.* **1993**, 74 (5), 3611 – 3613.
- 25 M. H. Tsai, S. C. Sun, C. E. Tsai, S. H. Chuang, H. T. Chiu, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79 (9), 6932 – 6938.
- 26 A. E. Kaloyeros, E. Eisenbraun, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 363 – 385.
- 27 C. H. Winter, *Aldrichimica Acta* **2000**, 33 (1), 3 – 12.
- 28 C. Stampfl, A. J. Freeman, *Physical Review B* **2005**, 71(2), 024111.
- 29 K. Frisk, *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, 278, 216 – 226.
- 30 P. Kroll, T. Schröter, M. Peters, *Angew. Chem.* **2005**, 117(27), 4321 – 4326.
P. Kroll, T. Schröter, M. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44(27), 4249 – 4254.

- 31 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, K. Hückmann (Übersetzung), *Chemie der Elemente*, 1. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990.
- 32 K. Hieber, *Thin Solid Films* **1974**, *24*, 157 – 164.
- 33 R. Fix, R. G. Gordon, D. M. Hoffmann, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 614 – 619.
- 34 a) G. Hitoki, A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *Chem. Lett.* **2002**, *31* (7), 736 – 737.
b) A. Ishikawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11049 – 11053.
- 35 D. C. Bradley, I. M. Thomas, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1355 – 1360.
- 36 Y. Takahashi, N. Onoyama, Y. Ishikawa, S. Motojima, K. Sugiyama, *Chem. Lett.* **1978**, *5*, 525 – 528.
- 37 H. O. Davies, A. C. Jones, E. A. McKinnell, J. Raftery, C. A. Muryn, M. Afzaal, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2226 – 2228.
- 38 a) H.-T. Chiu, W.-P. Chang, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 96 – 98.
b) H. Machida, A. Hoshino, T. Suzuki, A. Ogura, Y. Ahshita, *J. Cryst. Growth* **2002**, *237-239*, 586 – 590.
- 39 M. H. Tsai, S. C. Sun, H. T. Chiu, C. E. Tsai, S. H. Chuang, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67* (8), 1128 – 1130.
- 40 W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 579 – 580.
- 41 a) H.-T. Chiu, S.H. Chuang, C.-E. Tsai, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2187 – 2190.
b) R. Sreenivasan, T. Sugawara, K. C. Saraswat, P. C. McIntyre, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102101.
- 42 a) K. I. Choi, B. H. Kim, S. W. Lee, J. M. Lee, W. S. Song, G. H. Choi, U-I. Chung, J. T. Moon, *Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference, 6th, San Francisco, CA, United States, June 2-4, 2003*, 129-131.
b) S. G. Park, Y. K. Lee, S. B. Kang, H. S. Jung, S. J. Doh, J.-H. Lee, J. H. Choi, G. H. Kim, G. H. Choi, U. I. Chung, J. T. Moon, *Technical Digest - International Electron Devices Meeting* **2003**, 327-330.
c) C. Marcadal, R. Wang, H. Chung, N. Maity, US 2006019495 A1 20060126 CAN 144:161841 AN 2006:79520.
- 43 M. Lemberger, S. Thiemann, A. Baunemann, H. Parala, R. A. Fischer, J. Hinz, A. J. Bauer, H. Ryssel, *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201* (22-23), 9154 – 9158.
- 44 X. Lei, H. Thridandam, K. S. Cuthill, A. K. Hochberg, *U. S. Patent Application* 20060182885, **2006**.
- 45 S. Goindarajan, *U. S. Patent Application* 20060205143, **2006**.
- 46 K. C. Jayaratne, G. P. A. Yap, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4910 – 4920.
- 47 J.-S. M. Lehn, P. van der Heide, Y. Wang, S. Suh, D. M. Hoffman, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3239 – 3245.
- 48 J. E. Bleau, C. J. Carmalt, S. A. O'Neill, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *Polyhedron* **2005**, *24*, 463 – 468.
- 49 a) A. Baunemann, D. Rische, A. Milanov, Y. Kim, M. Winter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 3051 – 3055.
b) A. Baunemann, M. Lemberger, A. J. Bauer, H. Parala, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Deposition* **2007**, *13*, 77 – 83.
- 50 a) Gutbier, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1902**, *31* (1), 448 – 450.
b) Gutbier, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1902**, *32* (1), 51 – 54.
c) Gutbier, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1902**, *32* (1), 106 – 107.
- 51 A. Furst, R. C. Berlo, S. Hooton, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 51 – 68.
- 52 L. Wolff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 86 – 108.
- 53 a) N. Zinin, *J. Prakt. Chem.* **1845**, *36*, 93 – 107.
b) P. Jacobsen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1922**, *428*, 76 – 121.

- 54 H. Keune (Hrsg.), *Taschenlexikon Chemie*, 2., durchgesehene Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M., 1990.
- 55 Industrieverband Agrar e.V. (Hrsg.), *Profil* **2002**, 3.
- 56 M. K. Bach, *Biochimica et Biophysica Acta* **1957**, 26 (1), 104 – 113.
- 57 A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621 – 622.
- 58 G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8 (9), 650 – 659.
G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1969**, 81 (17-18), 679 – 690.
- 59 D. Sutton, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 995 – 1022.
- 60 a) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 200-202, 379 – 409.
b) M. P. Shriver, M. D. Fryzuk, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1061 – 1076.
c) B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 385 – 401.
- 61 R. R. Schrock, *Chem. Commun.* **2003**, 2389 – 2391.
- 62 T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 69 – 145.
- 63 S. M. Rocklage, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7809 – 7811.
- 64 a) J. A. Baumann, G. E. Bossard, T. A. George, D. B. Howell, L. M. Koczon, R. K. Lester, C. M. Noddings, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3568 – 3578.
b) T. A. George, L. Ma, S. N. Shailh, R. C. Tisdale, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4789 – 4796.
- 65 a) T. E. Glassman, M. G. Vale, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8098 – 8109.
b) G. E. Greco, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3861 – 3878.
- 66 N. A. Bailey, P. D. Frisch, J. A. McCleverty, N. W. J. Walker, J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 350 – 351.
- 67 D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, D. G. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2389 – 2395.
- 68 M. L. H. Green, J. T. James, A. N. Chernega, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1719 – 1726.
- 69 T. E. Glassman, G. M. Vale, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1985 – 1986.
- 70 T. V. Ashworth, R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1036 – 1039.
- 71 J.-S. M. Lehn, S. Javed, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 993 – 1000.
- 72 M. J. Abrams, S. K. Larsen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2031 – 2035.
- 73 W. J. Evans, G. Kociol-Köhn, V. S. Leong, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3592 – 3600.
- 74 T. B. Parsons, N. Hazari, A. R. Cowley, J. C. Green, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8442 – 8458.
- 75 R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12498 – 12509.
- 76 a) H. Sato, H. Takahashi, A. Watanabe, H. Ota, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68 (25), 3617 – 3619.
b) Y. J. Hsu, L. S. Hong, K. F. Huang, J. E. Tsay, *Thin Solid Films* **2002**, 419, 33 – 39.
c) S. Kurtz, R. Reedy, B. Keyes, G. D. Barber, J. F. Geisz, D. J. Friedman, W. E. McMahon, J. M. Olson, *J. Cryst. Growth* **2002**, 234, 323 – 326.
- 77 B. Luo, C. J. Cramer, W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3431 – 3437.
- 78 N. W. Mitzel, B. A. Smart, A. J. Blake, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2095 – 2100.
- 79 J. T. Scheper, P. J. McKarns, T. S. Lewkebandara, C. H. Winter, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **1999**, 2 (2), 149 – 157.
- 80 J.-S. M. Lehn, D. M. Hoffman, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 327 – 332.
- 81 B. S. Jursic, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1996**, 366, 103 – 108.
- 82 C. H. Winter, T. S. Lewkebandara, K. C. Jayaratne, US Pat. No. 5591483.

- 83 J. R. Dilworth, I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1368 – 1370.
- 84 S. C. Davies, D. L. Hughes, M. Konkol, R. L. Richards, J. R. Sanders, P. Sobota, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2811 – 2814.
- 85 E. Sebe, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2109 – 2118.
- 86 A. Baunemann, Y. Kim, M. Winter, R. A. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 121 – 128.
- 87 Erwin Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin; New York, 1999.
- 88 N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101., verbesserte und erweiterte Ausgabe, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- 89 I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 377 – 383.
- 90 O. Diels, P. Fritsche, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1912**, *44* (3), 3018 – 3027.
- 91 J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1766 – 1776.
- 92 J. Chatt, M. E. Fakley, P. B. Hitchcock, R. L. Richards, N. T. Luong-Thi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 345 – 352.
- 93 a) A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 907 – 915.
b) A. A. Danopoulos, R. S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1997**, *16* (7), 1081 – 1088.
- 94 P. Schollhammer, B. Didier, N. Le Grande, F. Y. Pétillon, J. Talarmin, K. W. Muir, S. J. Teat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 658 – 663.
- 95 S. Patel, Y. Lee, A. L. Odom, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6373 – 6381.
- 96 A. A. Merkoulov, *1,4-Diazadiene Imido Complexes of Group V and VI Elements and Their Application in Chemical Vapour Deposition on TaN Films*, Dissertation an der Philipps-Universität Marburg, **2005**.
- 97 H. Sachdev, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2681 – 2685.
- 98 a) S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 127 – 138.
b) A. Schorm, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2947 – 2955.
- 99 D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, G. B. C. Vuru, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *44*, L5 – L6.
- 100 a) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, A. J. Nielson, G. B. Chota Vuru, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1069 – 1072.
b) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, A. N. de M. Jelfs, J. D. Runnacles, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 841 – 847.
- 101 R. A. Anderson, *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (12), 3622 – 3623.
- 102 P. J. Daff, M. Etienne, B. Donnadieu, S. Z. Knottenbelt, J. E. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3818 – 3819.
- 103 a) J. S. Becker, S. Suh, S. Wang, R. G. Gordon, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2969 – 2976.
b) O. M. El-Kadri, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 1943 – 1953.
- 104 a) E. L. Crane, H.-T. Chiu, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3549 – 3556.
b) Y.-W. Yang, J.-B. Wu, J. Wang, Y.-F. Lin, H.-T. Chiu, *Surface Science* **2006**, *600*, 743 – 754.
- 105 A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1994**, *13* (20), 2899 – 2905.
- 106 B. D. Ward, S. R. Dubberly, L. H. Gade, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4961 – 4969.
- 107 D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239 – 482.
- 108 a) J. A. Carroll, D. Sutton, M. Cowie, M. D. Gauthier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1058 – 1059.
b) M. Cowie, M. D. Gauthier, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3142 – 3148.

- 109 a) P. E. Eaton, C.-H. Lee, Y. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8016 – 8018.
b) Y. Kondo, A. Yoshida, T. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 1* **1996**, 2331 – 2332.
- 110 A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024 – 3027.
A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958 – 2961.
- 111 A. Merkoulov, S. Schmidt, K. Harms, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1810 – 1812.
- 112 L. L. Anderson, J. A. R. Schmidt, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2006**, *25*, 3394 – 3406.
- 113 P. Legzdins, R. H. Jones, R. C. Phillips, V. C. Yee, J. Trotter, F. W. B. Einstein, *Organometallics* **1991**, *10*, 986 – 1002.
- 114 C. Pellecchia, A. Immirzi, D. Pappalardo, A. Peluso, *Organometallics* **1994**, *13*, 3773 – 3775.
- 115 a) D. J. Dunn, S. Krause, *J. Polymer Science, Polymer Letters Ed.* **1974**, *12*, 591 – 596.
b) R. Kuhn, H. Alberts, H. Bartl, *Makromolekulare Chemie* **1974**, *175*, 1471 – 1495.
c) M. J. Folkes, A. Keller, *J. Polymer Science, Polymer Physics Ed.* **1976**, *14*, 833 – 846.
d) X.-G. Ye, Z.-Y. Sun, H.-F. Li, L.-J. An, Z. Tong, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 094903/1–094903/5.
- 116 U. Wannagat, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1964**, *6*, 225 – 278.
- 117 L. Birkhofer, P. Richter, A. Ritter, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2804 – 2809.
- 118 a) R. West, M. Ishikawa, R. E. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4648 – 4652.
b) R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 1 – 31.
- 119 W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Organometallics* **2000**, *19*, 4422 – 4424.
- 120 L. S. Tan, G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1744 – 1750.
- 121 J. R. Dilworth, S. Morton, *Transition Met. Chem.* **1987**, *12*, 41 – 42.
- 122 „Synthesis and Characterization of Diorganohydrazido(2-) Tungsten Komplexes“, J. Koller, H. M. Ajmera, K. A. Abboud, T. J. Anderson, L. McElwee-White, *Inorg. Chem.* **2007**, ASAP.
- 123 J. R. D. DeBord, T. A. George, Y. Chang, Q. Chen, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 785 – 786.
- 124 C. Redshaw, M. R. J. Elsegood, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5164 – 5168.
- 125 J. R. Dilworth, A. Desai, R. M. Thompson, *J. Molecular Catalysis A* **1997**, *115*, 73 – 77.
- 126 M. L. H. Green, J. T. James, J. F. Saunders, J. Souter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1281 – 1288.
- 127 C. Le Flock, R. A. Henderson, D. L. Hughes, R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 175 – 176.
- 128 F. P. O'Flaherty, R. A. Henderson, D. L. Hughes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1087 – 1091.
- 129 W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, W. Saak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2284 – 2292.
- 130 W. Uhl, C. H. Emden, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1382 – 1388.
- 131 W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Organometallics* **2000**, *19*, 4422 – 4424.
- 132 J. R. Hwu, N. Wang, *Tetrahedron* **1988**, *44* (13), 4181 – 4196.
- 133 F. Höfler, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 976 – 983.
- 134 J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2555 – 2560.
- 135 M. Svoboda, H. Tom Dieck, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 814 – 822.
- 136 K.-H. Thiele, B. Richter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1627 – 1630.
- 137 J. D. Niemoth-Anderson, J. R. D. DeBord, T. A. George, C. R. Ross II, J. J. Stezowski, *Polyhedron* **1996**, *15* (22), 4031 – 4040.
- 138 a) N. P. Lorenzen, J. Kopf, F. Olbrich, U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, *102* (12), 1481 – 1484.
b) N. P. Lorenzen, J. Kopf, F. Olbrich, U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29* (12), 1441 – 1444.

- 139 A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, *Acta Cryst., Section E: Structure Reports Online* **2005**, E61 (6), o1800-o1801.
- 140 A. V. Korolev, A. L. Rheingold, D. S. Williams, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2647 – 2655.
- 141 Th. Spaniel, H. Görls, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1998**, 110 (13-14), 1962-1966.
Th. Spaniel, H. Görls, J. Scholz, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37 (13-14), 1862-1865.
- 142 J. Koller, H. M. Ajmera, K. A. Abboud, T. J. Anderson, L. McElwee-White, *Inorg. Chem.* **2007**, ASAP-Article.
- 143 A. P. Duncan, S. M. Mullins, J. Arnold, R. G. Bergman, *Organometallics* **2001**, 20, 1808 – 1819.
- 144 a) J. Barker, D. Barr, N. D. R. Barnett, W. Clegg, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, R. P. Davies, S. M. Hodgson, J. A. K. Howard, M. Kilner, C. W. Lehmann, I. Lopez-Solera, R. E. Mulvey, P. R. Raithby, R. Snaith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 951 – 955. Winner article of the worst number of authors to number of compounds ratio (15:3) award!
b) R. T. Boéré, M. L. Cole, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2005**, 29, 128 – 134.
- 145 P. D. Bolton, E. Clot, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.* **2005**, 3313 – 3315.
B. Liu, Y. Xang, D. Cui, T. Tang, X. Chen, X. Jing, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 4252 – 4254.
- 146 J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2890 – 2899.
- 147 R. J. Baker, C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 65 – 71.
- 148 R. Gut, H. Buser, E. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 878 – 886.
- 149 G. R. Clark, A. J. Nielson, C. E. F. Rickard, *Polyhedron* **1987**, 6 (9), 1765 – 1774.
- 150 S. D. Gray, D. P. Smith, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5462 – 5463.
- 151 F. Preuss, G. Lambing, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1812 – 1817.
- 152 S. Groysman, S. Segal, M. Shamis, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldschmidt, E. Hayut-Salant, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3425 – 3426.
- 153 a) C. D. Montgomery, C. J. Shorrock, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 328, 259 – 262.
b) H. S. Rzepa, M. E. Cass, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8024 – 8031.
- 154 A. Rodger, B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3061 – 3062.
- 155 J. E. Brady, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1208 – 1209.
- 156 R. Willem, M. Gielen, H. Pepermans, K. Hellenga, A. Recca, P. Finocchiaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1153 – 1160.
- 157 a) J. I. Musher, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2335 – 2340.
b) J. I. Musher, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1320 – 1325.
- 158 K. Hartke, M. Radau, *Arch. Pharmaz.* **1972**, 305, 708 – 712.
- 159 J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J. S. Field, N. Ramesar, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1201 – 1212.
- 160 C. M. Jones, M. E. Lerchen, C. J. Church, B. M. Schomber, N. M. Doherty, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1679 – 1682.
- 161 A. Merkoulov, S. Schmidt, K. Harms, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1810 – 1812.
- 162 J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1977 – 1979.
- 163 a) A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156 – 1160.
b) Z. J. Tonzetich, R. Eisenberg, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 340 – 344.
- 164 C. Palomo, R. Mestres, *Synthesis* **1981**, 5, 373 – 374.
- 165 Daniel Gaess, *Synthese und strukturelle Charakterisierung von Imido-1,4-diaza-1,3-dien- und korrespondierenden Endiamidokomplexen des Vanadiums*, Diplomarbeit an der Philipps-Universität Marburg, **2004**.
- 166 H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 92 – 109.
- 167 H. Kawaguchi, Y. Yamamoto, K. Asaoka, K. Tatsumi, *Organometallics* **1998**, 17, 4380 – 4386.

- 168 D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3857 – 3861.
- 169 L. Lochmann, D. Lim, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 153 – 158.
- 170 T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, 22, 877 – 878.
- 171 R. den Besten, S. Harder, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, 153 – 159.
- 172 W. A. Barber, *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 11.
- 173 Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- 174 a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098 – 3100.
b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822 – 8824.
- 175 R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, 162, 165 – 169.
- 176 R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5119 – 5121.
- 177 a) F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297 – 3305.
b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119 – 124.
- 178 C. Loschen, K. Wichmann, Gau_External 2004.
- 179 a) N. M. O'Boyle, GaussSum 2.1, 2007. Verfügbar auf <http://gausssum.sf.net>.
b) N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 839 – 845.
- 180 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007 - 1023.
- 181 D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123 – 141.
- 182 J. M. L. Martin, A. J. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3408 – 3420.