

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7253490号

(P7253490)

(45)発行日 令和5年4月6日(2023.4.6)

(24)登録日 令和5年3月29日(2023.3.29)

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C 16/18 (2006.01)

C 2 3 C 16/18

C 0 7 F 5/00 (2006.01)

C 0 7 F 5/00

D

C 2 3 C 16/40 (2006.01)

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/455(2006.01)

C 2 3 C 16/455

H 0 1 L 21/316(2006.01)

H 0 1 L 21/316

X

請求項の数 11 (全103頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-530435(P2019-530435)

(86)(22)出願日 平成29年12月14日(2017.12.14)

(65)公表番号 特表2020-504779(P2020-504779  
A)

(43)公表日 令和2年2月13日(2020.2.13)

(86)国際出願番号 PCT/IB2017/001721

(87)国際公開番号 WO2018/122608

(87)国際公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)

審査請求日 令和2年9月25日(2020.9.25)

(31)優先権主張番号 15/396,221

(32)優先日 平成28年12月30日(2016.12.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(73)特許権者 390019839

三星電子株式会社

Samsung Electronics  
Co., Ltd.大韓民国京畿道水原市霊通区三星路12  
9129, Samsung-ro, Yeon  
gtong-gu, Suwon-si  
, Gyeonggi-do, Repub  
lic of Korea

(74)代理人 110000051

弁理士法人共生国際特許事務所

(72)発明者 ガティノ 諭子

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0  
8876 ブランチバーグ マイスター・

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ランタニド含有膜を形成する方法

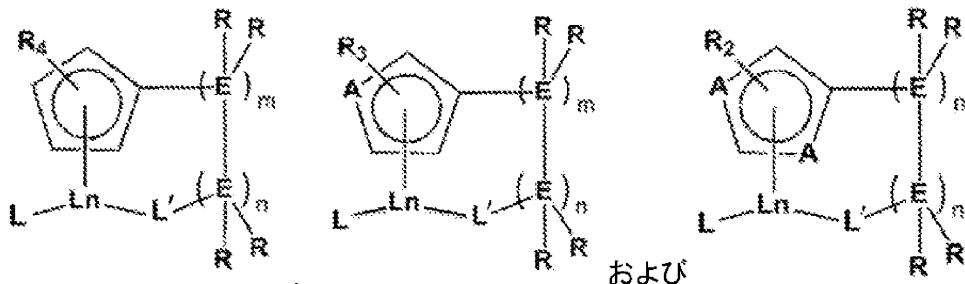
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上にランタニド含有膜を形成する方法であって、  
ランタニド前駆体を、基板が中に配置された反応器中に導入する工程と、  
蒸着プロセスを用いて、前記ランタニド前駆体の少なくとも一部を、前記基板上に堆積  
して、前記基板上に前記ランタニド含有膜を形成する工程とを含む方法。

前記ランタニド前駆体は、下記化学式1で表され、

【化1】



前記化学式1は下記の一般式で表され、

L - Ln - C<sub>5</sub>R<sub>4</sub> - [ (ER<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - (ER<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - L' ] - 、L - Ln - C<sub>4</sub>AR<sub>3</sub> - 3 - [ (ER<sub>2</sub>)<sub>m</sub> - (ER<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - L' ] - 、

$L - L_n - C_3(m - A_2)R_2 - 4 - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$

(式中、 $L_n$ は、芳香族基に<sup>5</sup>結合モードで結合された、 $La$ 、 $Y$ 、 $Sc$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ および $Lu$ からなるランタニド元素から選択され； $A$ は、独立して、 $N$ 、 $Si$ 、 $B$ 、 $P$ または $O$ であり；各 $E$ は、独立して、 $C$ 、 $Si$ 、 $B$ または $P$ であり； $m$ および $n$ は、独立して、 $0$ 、 $1$ または $2$ であり； $m + n > 1$ であり；各 $R$ は、独立して、 $H$ または $C_1 - C_4$ ヒドロカルビル基であり；各 $L$ は、独立して、 $-1$ アニオン性リガンドであり；各 $L'$ は、独立して、 $NR''$ または $O$ であり、ここで、 $R''$ は、 $H$ または $C_1 - C_4$ 炭化水素基である。)

前記 $-1$ アニオン性リガンドは、 $NR'_2$ 、 $OR'$ 、 $\pi$ -ジナート、 $\sigma$ -ジケトネート、およびケト-イミンからなる群から選択される。

10

(ここで、 $R'$ は、 $H$ または $C_1 - C_4$ 炭化水素基である。)

#### 【請求項2】

前記反応器中に反応剤種を導入する工程をさらに含む、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項3】

前記反応剤種が、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、酢酸、ホルマリン、パラ-ホルムアルデヒド、およびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項2に記載の方法。

#### 【請求項4】

前記反応剤種がオゾンである、請求項3に記載の方法。

#### 【請求項5】

前記ランタニド前駆体が、 $(Me_2N) - La - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Y - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Sc - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Ce - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Pr - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Nd - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Sm - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Eu - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Gd - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Tb - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Dy - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Ho - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Er - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Tm - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Yb - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - Lu - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$ 、 $(Me_2N) - La - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Y - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Sc - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Ce - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Pr - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Nd - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Sm - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Eu - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Gd - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Tb - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Dy - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Ho - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Er - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Tm - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、 $(Me_2N) - Yb - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ 、および $(Me_2N) - Lu - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - (CH_2 - CH_2 - O) -$ からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

20

30

40

#### 【請求項6】

50

前記ランタニド含有膜が、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{LaLn})\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaSi}_x\text{O}_y$ 、 $\text{LaGe}_x\text{O}_y$ 、 $(\text{Al, Ga, Mn})\text{LnO}_3$ 、 $\text{HfLaO}_x$ 、 $\text{ZrLaO}_x$ 、 $\text{LaSrCoO}_4$ 、および $\text{LaSrMnO}_4$ からなる群から選択され、ここで、Lnは、異なるランタニドであり、xおよびyはそれぞれ、独立して、1～5（両端値を含む）の範囲の数から選択される、請求項3に記載の方法。

#### 【請求項7】

前記反応器中に前駆体を導入する工程であって、前記前駆体が前記ランタニド前駆体と異なる工程と、前記前駆体の少なくとも一部を堆積して、前記基板上に前記ランタニド含有膜を形成する工程とをさらに含む、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項8】

前記前駆体が、Hf、Si、Al、Ga、Mn、Ti、Ta、Bi、Zr、Pb、Nb、Mg、Sr、Ba、Ca、およびそれらの組合せからなる群から選択される元素を含有する、請求項7に記載の方法。

#### 【請求項9】

前記蒸着プロセスが、化学蒸着プロセスである、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項10】

前記蒸着プロセスが、原子層堆積プロセスである、請求項1に記載の方法。

#### 【請求項11】

前記蒸着プロセスが、原子層堆積プロセスである、請求項5に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、あらゆる目的のために全体が参照により本明細書に援用される、2016年12月30日に出願された米国特許出願第15/396,221号の利益を主張するものである。

#### 【0002】

一般式、 $\text{L} - \text{Ln} - \text{C}_5\text{R}_4 - [(\text{ER}_2)_m - (\text{ER}_2)_n - \text{L}']$ 、 $\text{L} - \text{Ln} - \text{C}_4\text{AR}_3 - 3 - [(\text{ER}_2)_m - (\text{ER}_2)_n - \text{L}']$ 、 $\text{L} - \text{Ln} - \text{C}_3(\text{m} - \text{A}_2)\text{R}_2 - 4 - [(\text{ER}_2)_m - (\text{ER}_2)_n - \text{L}']$ （式中、Lnは、芳香環基に<sup>5</sup>結合モードで結合された、La、Y、Sc、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなるランタニド元素から選択され；Aは、独立して、N、Si、B、PまたはOであり；各Eは、独立して、C、Si、BまたはPであり；mおよびnは、独立して、0、1または2であり； $m + n > 1$ であり；各Rは、独立して、Hまたは $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ヒドロカルビル基であり；隣接するRは、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；Lは、 $\text{NR}'_2$ 、 $\text{OR}'$ 、Cp、アミジナート、 $\pi$ -ジケトネート、またはケト-イミンからなる群から選択される-1アニオン性リガンドであり、ここで、R'は、Hまたは $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 炭化水素基であり；隣接するR'は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；L'は、 $\text{NR}''$ またはOであり、ここで、R''は、Hまたは $\text{C}_4$ 炭化水素基である）で表されるランタニド前駆体を含むランタニド含有膜形成組成物が開示される。蒸着プロセスによって1つまたは複数の基板上にランタニド含有膜を堆積するために、開示される前駆体を合成および使用する方法も開示される。

#### 【背景技術】

#### 【0003】

産業界が直面する課題の1つは、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ（DRAM）およびコンデンサ用の新たなゲート誘電体材料を開発することである。数十年間、二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）が、信頼性の高い誘電体であったが、トランジスタが、小さくなり続けており、技術が「フルSi」トランジスタから「金属ゲート/高誘電率」トランジスタへと移行したため、 $\text{SiO}_2$ 系ゲート誘電体の信頼性は、その物理的限界に達している。現在の技術のサイズが小さくなっているため、新たな高誘電率材料およびプロセスに

10

20

30

40

50

対する必要性は、高まっており、ますます重要になっている。特にランタニド含有材料をベースとした新世代の酸化物は、従来の誘電体材料と比較して、電気容量の著しい優位性を与えると考えられている。

#### 【 0 0 0 4 】

それにもかかわらず、ランタニド含有層の堆積は難しく、新たな材料およびプロセスがますます必要とされている。例えば、原子層堆積 (ALD) は、マイクロエレクトロニクスの製造にとって重要な薄膜成長技術として確認されており、不活性ガスパージによって分離された、交互に適用される前駆体の一連の飽和表面反応に依存している。ALDの表面制御された性質は、正確な厚さ制御により高い共形性 (conformality) および均一性を有する薄膜の成長を可能にする。希土類材料のための新たなALDプロセスを開発する必要性は明らかである。

10

#### 【 0 0 0 5 】

残念ながら、堆積プロセスへの化合物の良好な組み込みは難しいことが分かっている。ランタンの場合、 $\beta$ -ジケトネート、ビス(トリメチルシリル)アミドおよびシクロペンタジエニルという3種類の分子が、典型的に、提案される。最初の2つの系統の化合物は安定しているが、融点が90℃を超え得るため、非実用的である。ランタン2,2'-6,6'-テトラメチルヘプタンジオネート [ $\text{La}(\text{tmhd})_3$ ] の融点は、230℃もの高さであり、ランタントリス(ビス(トリメチルシリル)アミド) [ $\text{La}(\text{tmsa})_3$ ] の融点は150℃である。さらに、それらの前駆体の送達効率は、制御するのが非常に難しい。非置換シクロペンタジエニル化合物も、高い融点と低い揮発性を示す。分子設計は、揮発性を向上させることと、融点を低下させることの両方に役立ち得る。しかしながら、プロセス条件において、これらの種類の材料は、使用が限られることが分かっている。例えば、 $\text{La}(\text{iPrCp})_3$  は、225℃超でALDレジームを許容しない。

20

#### 【 0 0 0 6 】

本出願と所有者が共通のPCT国際公開第2009/149372号パンフレットには、シクロペンタジエニルおよびアミジナートリガンドを含有する希土類金属前駆体が開示されている。しかしながら、この例は、 $\text{La}(\text{EtCp})_2(\text{N}^{\text{iPr}}\text{-amd})$ 、 $\text{La}(\text{EtCp})(\text{N}^{\text{iPr}}\text{-amd})_2$ 、 $\text{La}(\text{iPrCp})_2(\text{N}^{\text{iPr}}\text{-amd})$ 、および $\text{La}(\text{iPrCp})(\text{N}^{\text{iPr}}\text{-amd})_2$ の合成が失敗したことを明らかにしている。

#### 【 0 0 0 7 】

いくつかのCp架橋YおよびLu化合物が合成され、希土類酸化物の薄膜のための触媒または前駆体に使用され得る。例えば、F. Edelmannは、Cp-1リガンド架橋Y化合物 $\text{Me}_4\text{Cp-SiMe}_2\text{-N}(\text{ph})\text{-Y}$ を開示している(F. Edelmann, "Lanthanide Aamidates and guanidinate s: from laboratory curiosities to efficient homogeneous catalysts and precursors for rare-earth oxide thin films", Chem. Soc. Rev., 2009, 38, p2253-2268)。日本理化学研究所(Japan RIKEN research institute)のウェブページ([www.riken.jp/lab-www/organometallic/engl/research\\_\\_1\\_\\_e.html](http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/engl/research__1__e.html))には、有機金属触媒として使用するための $\text{Me}_4\text{Cp-SiMe}_2\text{-N}(\text{Ar})\text{-Lu}$ の合成が開示されている。

30

40

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 0 8 】

現在入手可能なランタニド前駆体のいくつかは、堆積プロセスに使用されるとき、多くの欠点を示す。その結果、ランタニド含有膜の堆積のための別の前駆体に対する必要性が存在する。

#### 【課題を解決するための手段】

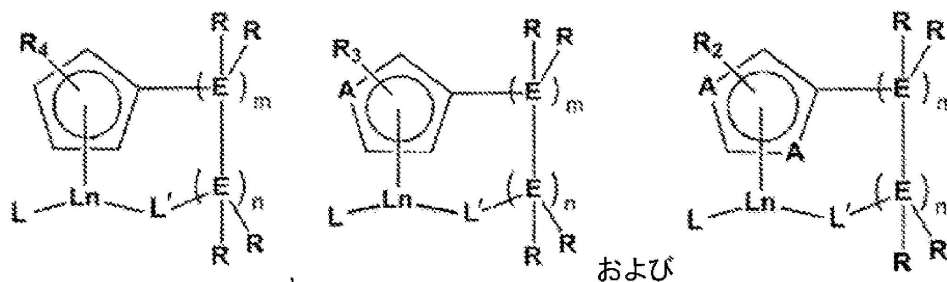
#### 【 0 0 0 9 】

50

それぞれ以下の構造式：

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



10

【 0 0 1 1 】

を示す一般式：

$L - Ln - C_5R_4 - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$

$L - Ln - C_4AR_3 - 3 - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$

$L - Ln - C_3(m - A_2)R_2 - 4 - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$

(式中、Lnは、芳香環基に<sup>5</sup>結合モードで結合された、La、Y、Sc、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなるランタニド元素から選択され；Aは、独立して、N、Si、B、PまたはOであり；各Eは、独立して、C、Si、BまたはPであり；mおよびnは、独立して、0、1または2であり；m+n>1であり；各Rは、独立して、HまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ヒドロカルビル基であり；隣接するRは、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；Lは、NR'<sub>2</sub>、OR'、Cp、アミジナート、 $\beta$ -ジケトネート、またはケト-イミンからなる群から選択される-1アニオン性リガンドであり、ここで、R'は、HまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>炭化水素基であり；隣接するR'は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；L'は、NR''またはOであり、ここで、R''は、HまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>炭化水素基である)で表されるランタニド前駆体を含むランタニド含有膜形成組成物が、本明細書に開示される。

20

【 0 0 1 2 】

開示されるランタニド含有膜形成組成物は、以下の態様の1つまたは複数をさらに含む得る：

30

- ・ LnはLaであり；
- ・ LnはYであり；
- ・ LnはScであり；
- ・ LnはCeであり；
- ・ LnはPrであり；
- ・ LnはNdであり；
- ・ LnはSmであり；
- ・ LnはEuであり；
- ・ LnはGdであり；
- ・ LnはTbであり；
- ・ LnはDyであり；
- ・ LnはHoであり；
- ・ LnはErであり；
- ・ LnはTmであり；
- ・ LnはYbであり；
- ・ LnはLuであり、
- ・ 各Aは、N、Si、B、PまたはOであり；
- ・ AはNであり；
- ・ AはSiであり；

40

50

- ・ A は B であり ;
- ・ A は P であり ;
- ・ A は O であり ;
- ・ 各 E は、C、S i、B または P であり ;
- ・ E は C であり ;
- ・ E は S i であり ;
- ・ E は B であり ;
- ・ E は P であり ;
- ・ m は、0、1、または 2 であり ;
- ・ m は 0 であり ;
- ・ m は 1 であり ;
- ・ m は 2 であり ;
- ・ n は、0、1、または 2 であり ;
- ・ n は 0 であり ;
- ・ n は 1 であり ;
- ・ n は 2 であり ;
- ・ m + n は > 1 であり ;
- ・ m は 1 であり、n は 1 であり ;
- ・ m は 2 であり、n は 1 であり ;
- ・ 各 R は、独立して、H、Me、Et、<sup>n</sup>Pr、<sup>i</sup>Pr、<sup>n</sup>Bu、<sup>s</sup>Bu、<sup>i</sup>Bu、また  
は <sup>t</sup>Bu であり ;
- ・ R は H であり ;
- ・ R は Me であり ;
- ・ R は Et であり ;
- ・ R は <sup>n</sup>Pr であり ;
- ・ R は <sup>i</sup>Pr であり ;
- ・ R は <sup>n</sup>Bu であり ;
- ・ R は <sup>i</sup>Bu であり ;
- ・ R は <sup>s</sup>Bu であり ;
- ・ R は <sup>t</sup>Bu であり ;
- ・ L は NH<sub>2</sub> であり ;
- ・ L は NMe<sub>2</sub> であり ;
- ・ L は NEt<sub>2</sub> であり、
- ・ L は N<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub> であり ;
- ・ L は N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> であり ;
- ・ L は N<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub> であり ;
- ・ L は N<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub> であり ;
- ・ L は N<sup>s</sup>Bu<sub>2</sub> であり ;
- ・ L は N<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> であり ;
- ・ L は NHMe であり ;
- ・ L は NHEt であり ;
- ・ L は NH<sup>n</sup>Pr であり ;
- ・ L は NH<sup>i</sup>Pr であり ;
- ・ L は NH<sup>n</sup>Bu であり ;
- ・ L は NH<sup>i</sup>Bu であり ;
- ・ L は NH<sup>s</sup>Bu であり ;
- ・ L は NH<sup>t</sup>Bu であり ;
- ・ L は NMeEt であり ;
- ・ L は NMe<sup>n</sup>Pr であり ;
- ・ L は NMe<sup>i</sup>Pr であり ;

10

20

30

40

50

- ・ L は  $NMe^nBu$  であり ;
- ・ L は  $NMe^iBu$  であり ;
- ・ L は  $NMe^sBu$  であり ;
- ・ L は  $NMe^tBu$  であり ;
- ・ L は  $NEt^nPr$  であり ;
- ・ L は  $NEt^iPr$  であり ;
- ・ L は  $NEt^nBu$  であり ;
- ・ L は  $NEt^iBu$  であり ;
- ・ L は  $NEt^sBu$  であり ;
- ・ L は  $NEt^tBu$  であり ;
- ・ L は  $N^nPr^iPr$  であり ;
- ・ L は  $N^nPr^nBu$  であり ;
- ・ L は  $N^nPr^iBu$  であり ;
- ・ L は  $N^nPr^sBu$  であり ;
- ・ L は  $N^nPr^tBu$  であり ;
- ・ L は  $N^iPr^nBu$  であり ;
- ・ L は  $N^iPr^iBu$  であり ;
- ・ L は  $N^iPr^sBu$  であり ;
- ・ L は  $N^iPr^tBu$  であり ;
- ・ L は  $N^nBu^iBu$  であり ;
- ・ L は  $N^nBu^sBu$  であり ;
- ・ L は  $N^nBu^tBu$  であり ;
- ・ L は  $N^iBu^sBu$  であり ;
- ・ L は  $N^iBu^tBu$  であり ;
- ・ L は  $N^sBu^tBu$  であり ;
- ・ L は  $OH$  であり ;
- ・ L は  $OMe$  であり ;
- ・ L は  $OEt$  であり ;
- ・ L は  $ONPr$  であり ;
- ・ L は  $O^iPr$  であり ;
- ・ L は  $ONBu$  であり ;
- ・ L は  $O^iBu$  であり ;
- ・ L は  $OsBu$  であり ;
- ・ L は  $O^tBu$  であり ;
- ・ L は  $Cp$  であり ;
- ・ L は アミジナート であり ;
- ・ L は - ジケトネート であり ;
- ・ L は ケト - イミン であり ;
- ・ L' は  $NH$  であり ;
- ・ L' は  $NMe$  であり ;
- ・ L' は  $NEt$  であり ;
- ・ L' は  $N^oPr$  であり ;
- ・ L' は  $N^iPr$  であり ;
- ・ L' は  $N^oBu$  であり ;
- ・ L' は  $N^iBu$  であり ;
- ・ L' は  $N^oBu$  であり ;
- ・ L' は  $N^iBu$  であり ;
- ・ L' は  $O$  であり ;
- ・ 芳香族基は、1, 2 位に 2 つの A を含有し ;
- ・ 芳香族基は、1, 3 位に 2 つの A を含有し ;

10

20

30

40

50

- ・芳香族基は、N、Si、B、PまたはOを含有する複素環式基であり；
- ・芳香族基は、対称または非対称構造を有する複素環式基であり；
- ・芳香族基は、ピロールであり；
- ・芳香族基は、ピラゾールであり；
- ・芳香族基は、イミダゾールであり；
- ・芳香族基は、シラシクロペンタジエニド (silacyclopentadienide) であり；
- ・芳香族基は、ボロールであり；
- ・芳香族基は、ホスホールであり；
- ・芳香族基は、メチル置換ピロールであり；
- ・芳香族基は、イソプロピル置換ピロールであり；
- ・芳香族基は、tertブチル置換ピロールであり；
- ・芳香族基は、メチル置換ピラゾールであり；
- ・芳香族基は、イソプロピル置換ピラゾールであり；
- ・芳香族基は、tertブチル置換ピラゾールであり；
- ・芳香族基は、メチル置換イミダゾールであり；
- ・芳香族基は、イソプロピル置換イミダゾールであり；
- ・芳香族基は、tertブチル置換イミダゾールであり；
- ・芳香族基は、メチル置換シラシクロペンタジエニドであり；
- ・芳香族基は、イソプロピル置換シラシクロペンタジエニドであり；
- ・芳香族基は、tertブチル置換シラシクロペンタジエニドであり；
- ・芳香族基は、メチル置換ボロールであり；
- ・芳香族基は、イソプロピル置換ボロールであり；
- ・芳香族基は、tertブチル置換ボロールであり；
- ・芳香族基は、メチル置換ホスホールであり；
- ・芳香族基は、イソプロピル置換ホスホールであり；
- ・芳香族基は、tertブチル置換ホスホールであり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - La - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Y - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Sc - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Ce - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Pr - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Nd - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Sm - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Eu - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Gd - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Tb - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Dy - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Ho - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - であり；



- NMe ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Er - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- NMe ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Tm - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- NMe ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Yb - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- NMe ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Lu - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- NMe ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - La - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 10
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Y - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Sc - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Ce - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Pr - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Nd - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 20
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Sm - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Eu - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Gd - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Tb - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Dy - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 30
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Ho - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Er - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Tm - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Yb - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>
- O ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、(Me<sub>2</sub>N) - Lu - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 40
- O ] - である。
- ・ランタニド前駆体は、Cp - La - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe
- ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、Cp - Y - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ]
- であり ;
- ・ランタニド前駆体は、Cp - Sc - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe
- ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、Cp - Ce - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe
- ] - であり ;
- ・ランタニド前駆体は、Cp - Pr - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe 50

- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Nd - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Sm - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Eu - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Gd - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Tb - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$  10
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Dy - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Ho - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Er - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Tm - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Yb - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$  20
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Lu - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - NMe]$
- ] - であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - La - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Y - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 あり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Sc - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Ce - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$  30  
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Pr - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Nd - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Sm - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Eu - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Gd - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$  40  
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Tb - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Dy - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Ho - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Er - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$   
 であり ;  
 ・ランタニド前駆体は、 $Cp - Tm - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$  50

であり；

・ランタニド前駆体は、 $Cp - Yb - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$ であり；または

・ランタニド前駆体は、 $Cp - Lu - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CH_2)_2 - O] -$ である。

#### 【0013】

半導体基板上にランタニド含有膜を堆積するための方法も開示される。上に開示されるランタニド前駆体は、基板が中に配置された反応器中に導入される。蒸着プロセスを用いて、ランタニド前駆体の少なくとも一部が、基板上に堆積されて、基板上にランタニド含有膜を形成する。開示される方法は、以下の態様の1つまたは複数を任意選択的に含み得る；

- 約150 ～ 約600 の温度で、基板上にランタニド含有膜を堆積し；
- 約0.5 Torr ～ 約20 Torr の圧力で、基板上にランタニド含有膜を堆積し；
- 基板は、 $GeO_2$  膜であり；
- 基板は、高誘電率ゲート誘電体膜であり；
- ランタニド前駆体は、70 未満の温度で液体であり；
- ランタニド前駆体は、40 未満の温度で液体であり；
- ランタニド含有膜は、 $Ln_2O_3$ 、 $(LnLn')_3O_3$ 、 $Ln_2O_3 - Ln'_2O_3$ 、 $LnSi_xO_y$ 、 $LnGe_xO_y$ 、 $(Al, Ga, Mn)LnO_3$ 、 $HfLnO_x$ 、および  $ZrLnO_x$ 、 $LnSrCoO_4$ 、 $LnSrMnO_4$  からなる群から選択され、ここで、 $Ln'$  は、 $Ln$  と異なるランタニドであり、 $x$  および  $y$  はそれぞれ、1 ～ 5（両端値を含む）から選択される数であり；
- ランタニド含有膜をアニールする。
- 反応剤種を反応器中に導入し；
- 反応剤種は、 $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、酢酸、ホルマリン、パラ - ホルムアルデヒド、およびそれらの組合せからなる群から選択され；
- 反応剤種は、 $O_3$  であり；
- 反応剤種は、 $H_2O$  であり；
- 化学蒸着プロセスなどで、ランタニド前駆体および反応剤種を、少なくとも部分的に同時に導入し；
- 原子層堆積プロセスなどで、ランタニド前駆体および反応剤種を連続的に導入し；
- 前駆体を反応器中に導入し、ここで、前駆体は、ランタニド前駆体と異なり、前駆体の少なくとも一部を堆積して、1つまたは複数の基板上にランタニド含有層を形成し；
- 前駆体は、 $Hf$ 、 $Si$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $Mn$ 、 $Ti$ 、 $Ta$ 、 $Bi$ 、 $Zr$ 、 $Pb$ 、 $Nb$ 、 $Mg$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Ca$ 、およびそれらの組合せからなる群から選択される元素を含有し；
- 前駆体は、 $Ge$  を含有し；
- 前駆体は、 $Hf$  を含有し；
- 蒸着プロセスは、化学蒸着プロセスであり；
- 蒸着プロセスは、原子層堆積プロセスであり；
- 蒸着プロセスは、空間的ALDプロセスであり；
- 蒸着プロセスは、プラズマプロセスを含み；
- 蒸着プロセスは、プラズマプロセスを含まず；
- 蒸着プロセスは、熱的プロセスである。

#### 【0014】

開示される方法の生成物を含むランタニド含有膜被覆基板も開示される。

#### 【0015】

表記および用語

いくつかの略語、記号、および用語が、以下の説明および特許請求の範囲を通して使用され、これらとしては、以下のものが挙げられる；

#### 【0016】

10

20

30

40

50

開示される実施形態において使用される際、不定冠詞「a」または「an」は、1つまたは複数を意味する。

【0017】

開示される実施形態において使用される際、本文または特許請求の範囲における「約 (about)」または「およそ (around)」または「約 (approximately)」は、記載される値の $\pm 10\%$ を意味する。

【0018】

開示される実施形態において使用される際、R基を説明する文脈において使用されるとき「独立して」という用語は、対象のR基が、同じかまたは異なる下付き文字または上付き文字を有する他のR基に対して独立して選択されるだけでなく、その同じR基の任意のさらなる種に対して独立して選択されることを示すことが理解されるべきである。例えば式  $MR^1_x(NR^2R^3)_{(4-x)}$  中、 $x$  は、2または3であり、2つまたは3つの  $R^1$  基は、互いにまたは  $R^2$  もしくは  $R^3$  と同一であってもよいが、同一である必要はない。さらに、特に記載されない限り、R基の値は、異なる式に使用されるとき、互いに独立していることが理解されるべきである。

【0019】

開示される実施形態において使用される際、「ヒドロカルビル基」という用語は、炭素および水素を含有する官能基を指し；「アルキル基」という用語は、炭素および水素原子のみを含有する飽和官能基を指す。ヒドロカルビル基は、飽和または不飽和であり得る。いずれの用語も、直鎖状、分枝鎖状、または環状基を指す。直鎖状アルキル基の例としては、限定はされないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。分枝鎖状アルキル基の例としては、限定はされないが、*t*-ブチルが挙げられる。環状アルキル基の例としては、限定はされないが、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0020】

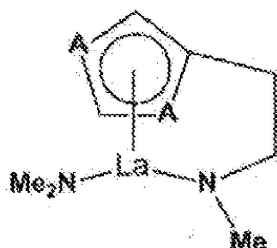
開示される実施形態において使用される際、略語「Me」は、メチル基を指し；略語「Et」は、エチル基を指し；略語「Pr」は、プロピル基を指し；略語「*n*Pr」は、「ノルマル」または直鎖状プロピル基を指し；略語「*i*Pr」は、イソプロピル基を指し；略語「Bu」は、ブチル基を指し；略語「*n*Bu」は、「ノルマル」または直鎖状ブチル基を指し；略語「*t*Bu」は、1, 1-ジメチルエチルとしても知られている *tert*-ブチル基を指し；略語「*s*Bu」は、1-メチルプロピルとしても知られている *sec*-ブチル基を指し；略語「*i*Bu」は、2-メチルプロピルとしても知られているイソ-ブチル基を指し；略語「Cp」は、シクロペンタジエニルを指し；略語「Cp<sup>\*</sup>」は、ペンタメチルシクロペンタジエニルを指す。

【0021】

開示される実施形態において使用される際、略語「オルト - 」または「*o* - 」は、1, 2位に炭素置換を有する芳香環を指し；略語「メタ - 」または「*m* - 」は、1, 3位に炭素置換を有する芳香環を指し；略語「パラ - 」または「*p* - 」は、1, 4位に炭素置換を有する6員の芳香環を指す。例えば、以下の構造式に示される化合物は、 $(Me_2N) - La - C_3(m - A_2)H_2 - 4 - (CH_2 - CH_2 - NMe) -$

【0022】

【化2】



10

20

30

40

50

## 【0023】

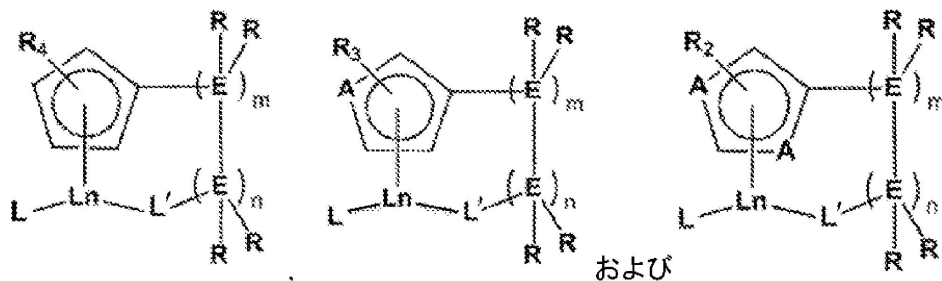
(式中、 $L_a$ は、芳香環基に<sup>5</sup>結合モードで結合され； $A$ は、独立して、 $N$ 、 $Si$ 、 $B$ または $P$ である)によって表される。本明細書において、<sup>5</sup>は、 $L_a$ 原子に結合された芳香環基の5つの隣接する原子を表す、上記の前駆体のハプト数である。

## 【0024】

開示される実施形態において使用される際、化学式、 $L - L_n - C_5R_4 - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$ 、 $L - L_n - C_4AR_3 - 3 - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$ および $L - L_n - C_3(m - A_2)R_2 - 4 - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$ は、それぞれ以下の構造式：

## 【0025】

## 【化3】



## 【0026】

(式中、 $L_n$ は、芳香環基に<sup>5</sup>結合モードで結合された、 $L_a$ 、 $Y$ 、 $Sc$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ および $Lu$ からなるランタニド元素から選択され； $A$ は、独立して、 $N$ 、 $Si$ 、 $B$ 、 $P$ または $O$ であり；各 $E$ は、独立して、 $C$ 、 $Si$ 、 $B$ または $P$ であり； $m$ および $n$ は、独立して、0、1または2であり； $m + n > 1$ であり；各 $R$ は、独立して、 $H$ または $C_1 - C_4$ ヒドロカルビル基であり；隣接する $R$ は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；各 $L$ は、独立して、 $NR'_2$ 、 $OR'$ 、 $Cp$ 、アミジナート、 $\beta$ -ジケトネート、またはケト-イミンからなる群から選択される-1アニオン性リガンドであり、ここで、 $R'$ は、 $H$ または $C_1 - C_4$ 炭化水素基であり；隣接する $R'$ は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；各 $L'$ は、独立して、 $NR''$ または $O$ であり、ここで、 $R''$ は、 $H$ または $C_1 - C_4$ 炭化水素基であり、隣接する $R''$ は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成し得る)で表される化合物を指す。本明細書において、<sup>5</sup>は、 $L_n$ 原子に結合された芳香環基の5つの隣接する原子を表す、上記の前駆体のハプト数である。

## 【0027】

本明細書において使用される際、略語「 $L_n$ 」は、以下の元素：ランタン(「 $L_a$ 」)、イットリウム(「 $Y$ 」)、スカンジウム(「 $Sc$ 」)、セリウム(「 $Ce$ 」)、プラセオジウム(「 $Pr$ 」)、ネオジウム(「 $Nd$ 」)、サマリウム(「 $Sm$ 」)、ユウロピウム(「 $Eu$ 」)、ガドリニウム(「 $Gd$ 」)、テルビウム(「 $Tb$ 」)、ジスプロシウム(「 $Dy$ 」)、ホルミウム(「 $Ho$ 」)、エルビウム(「 $Er$ 」)、ツリウム(「 $Tm$ 」)、イッテルビウム(「 $Yb$ 」)、またはルテチウム(「 $Lu$ 」)を含むランタニド族を指し；略語「 $Cp$ 」は、シクロペンタジエニルを指し；略語「 $\beta$ 」は、オングストロームを指し；ダッシュ(「 $'$ 」)は、第1の成分と異なる成分を示すのに使用され、例えば( $L_n L_n'$ )<sub>3</sub>は、2つの異なるランタニド元素を含有するランタニド酸化物を指し；「脂肪族」という用語は、 $C_1 - C_4$ の直鎖状または分枝鎖状アルキル基を指し；「アルキル基」という用語は、炭素および水素原子のみを含有する飽和官能基を指し；略語「 $CVD$ 」は、化学蒸着を指し；略語「 $LPCVD$ 」は、低压化学蒸着を指し；略語「 $ALD$ 」は、原子層堆積を指し；略語「 $P-CVD$ 」は、パルス化学蒸着を指し；略語「 $PE-ALD$ 」は、プラズマ増強原子層堆積を指し；略語「 $MIM$ 」は、金属-絶縁体-金属(Metal Insulator Metal)(コンデンサに使用される構造)を指し；略語「

DRAM」は、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリを指し；略語「FeRAM」は、強誘電体メモリを指し；略語「CMOS」は、相補型金属酸化膜半導体を指し；略語「THF」は、テトラヒドロフランを指し；略語「TGA」は、熱重量分析を指し；および略語「TMA」は、トリメチルアルミニウムを指す。

#### 【0028】

元素周期表からの元素の標準的な略語が本明細書において使用される。元素が、これらの略語によって示され得ることが理解されるべきである（例えば、Laは、ランタンを指し、Nは、窒素を指し、Oは、酸素を指し、Cは、炭素を指すなど）。さらに、第3族は、周期表の第3族（すなわち、Sc、Y、La、またはAc）を指す。同様に、第4族は、周期表の第4族（すなわち、Ti、Zr、またはHf）を指し、第5族は、周期表の第5族（すなわち、V、Nb、またはTa）を指す。

10

#### 【0029】

開示される実施形態において列挙されるあらゆる範囲は、「両端値を含む（inclusively）」という用語が使用されているかどうかにかかわらず、それらの端点を含む（すなわち、「 $x = 1 \sim 4$ または $x$ は $1 \sim 4$ の範囲である」は、 $x = 1$ 、 $x = 4$ 、および $x$  = その間の任意の数を含む）。

#### 【0030】

酸化ケイ素または窒化ケイ素などの、堆積される膜または層は、それらの適切な化学量論に言及せずに、本明細書および特許請求の範囲を通して列挙され得ることに留意されたい。層は、純粋な（Si）層、炭化物（Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>）層、窒化物（Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>）層、酸化物（Si<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>）層、またはそれらの混合物を含んでもよく、ここで、 $x$ は、 $0 \sim 1$ の範囲であり、 $m$ は、 $1 \sim 3$ の範囲である。より好ましくは、酸化ケイ素層は、SiO<sub>2</sub>である。これらの膜は、典型的に0原子%～15原子%の水素も含有し得る。しかしながら、通常測定されないため、特に明記されない限り、示されるいずれの膜組成物も、それらのH含量を無視する。

20

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0031】

好ましい実施形態の説明

ランタニド含有膜形成組成物が開示される。ランタニド含有膜形成組成物は、一般式、

30

$$L - L_n - C_5H_4 - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$$

$$L - L_n - (A \text{ 含有芳香族基}) - [(ER_2)_m - (ER_2)_n - L'] -$$

（式中、 $L_n$ は、芳香族基に<sup>5</sup>結合モードで結合された、La、Y、Sc、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなるランタニド元素から選択され；A含有芳香族基は、1つまたは2つのAを含有し、ここで、2つのAは、オルト位またはメタ位にあり；Aは、独立して、N、Si、B、PまたはOであり；各Eは、独立して、C、Si、BまたはPであり； $m$ および $n$ は、独立して、0、1または2であり； $m + n > 1$ であり；各Rは、独立して、HまたはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>ヒドロカルビル基であり；隣接するRは、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；各Lは、独立して、NR'<sub>2</sub>、OR'、Cp、アミジナート、 $\beta$ -ジケトネート、またはケトイミンからなる群から選択される $-1$ アニオン性リガンドであり、ここで、R'は、HまたはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>炭化水素基であり；隣接するR'は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；各L'は、独立して、NR''またはOであり、ここで、R''は、HまたはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>炭化水素基であり；隣接するR''は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成し得る）で表されるランタニド前駆体を含む。当業者は、A含有芳香族基が、N、Si、B、PまたはOを含有する複素環式基であり、対称または非対称構造を有し得ることを認識するであろう。

40

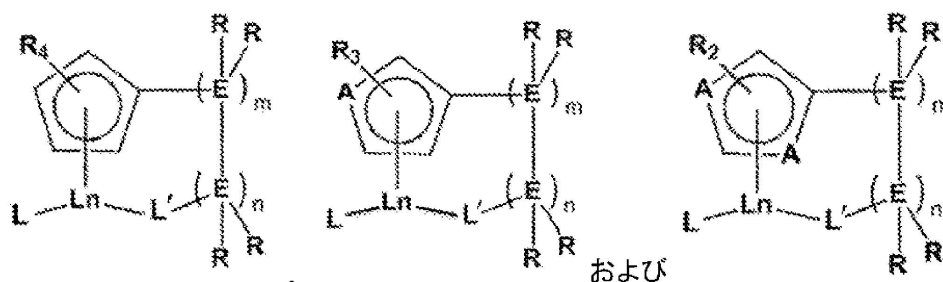
#### 【0032】

ランタニド含有膜形成組成物は、それぞれ以下の構造式：

#### 【0033】

50

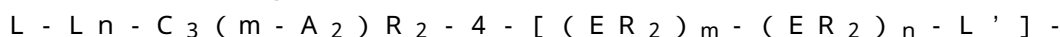
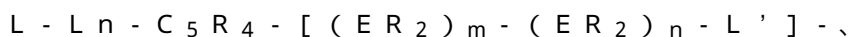
## 【化 4】



10

## 【0034】

を示す以下の式：



(式中、Lnは、芳香族基に<sup>5</sup>結合モードで結合された、La、Y、Sc、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなるランタニド元素から選択され；Aは、独立して、N、Si、B、PまたはOであり；各Eは、独立して、C、Si、BまたはPであり；mおよびnは、独立して、0、1または2であり；m+n>1であり；各Rは、独立して、HまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>ヒドロカルビル基であり；隣接するRは、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；各Lは、独立して、NR'<sub>2</sub>、OR'、Cp、アミジナート、シジケトネート、またはケト-イミンからなる群から選択される-1アニオン性リガンドであり、ここで、R'は、HまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>炭化水素基であり；隣接するR'は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成してもよく；各L'は、独立して、NR''またはOであり、ここで、R''は、HまたはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>炭化水素基であり、隣接するR''は、結合されて、ヒドロカルビル環を形成し得る)で表されるランタニド前駆体をさらに含む。

20

## 【0035】

例示的なLn含有前駆体(ここで、EはCであり；AはNであり；m+n=2であり；各Rは、独立して、水素または最大で4個の炭素原子を有する炭化水素基である)としては、限定はされないが、(H<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(Et<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(nPr<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(iPr<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(nBu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(iBu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(sBu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(tBu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(Cp)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(HO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(MeO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(EtO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(nPrO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(iPrO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(nBuO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(iBuO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(sBuO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(tBuO)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(H<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Et<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(nPr<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(iPr<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(nBu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(iBu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(sBu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(tBu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Cp)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-[

30

40

50

50



50

Bu] -, (<sup>i</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>t</sup>Bu] -, (<sup>n</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>t</sup>Bu] -, (<sup>i</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>t</sup>Bu] -, (<sup>s</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>t</sup>Bu] -, (<sup>t</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>t</sup>Bu] -, (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (Cp) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (HO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (MeO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (EtO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>n</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>i</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>n</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>i</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>s</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (<sup>t</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] -, (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (Cp) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (HO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (MeO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (EtO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>n</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>i</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>n</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>i</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>s</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>t</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (Cp) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (HO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (MeO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (EtO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>n</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>i</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>n</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>i</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>s</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>t</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> - [(CMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -,

50

50





$(CH_2)_2 - N^i Bu] -$ ,  $(MeO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^i Bu]$  -  
 $(EtO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^i Bu] -$ ,  $(nPrO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^i Bu]$  -  
 $(iPrO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^i Bu] -$ ,  $(nBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^i Bu]$  -  
 $(iBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^i Bu] -$ ,  $(sBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^i Bu] -$ ,  $(tBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^i Bu] -$ ,  $(H_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu]$  -  
 $(Me_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(Et_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(nPr_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(iPr_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu]$  -  
 $(nBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(iBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(sBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(tBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(Cp) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(HO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(MeO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(EtO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(nPrO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(iPrO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(nBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(iBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(sBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(tBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^s Bu] -$ ,  $(H_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(Me_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(Et_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(nPr_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(iPr_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(nBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(iBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(sBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(tBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(Cp) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(HO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(MeO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(EtO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(nPrO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(iPrO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(nBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(iBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(sBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(tBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - N^t Bu] -$ ,  $(H_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(Me_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(Et_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(nPr_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(iPr_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(nBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(iBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(sBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(tBu_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(Cp) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(HO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(MeO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(EtO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(nPrO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(iPrO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(nBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(iBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(sBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(tBuO) - Ln - C_5Me_4 - [(CH_2)_2 - O] -$ ,  $(H_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CMe_2)_2 - NH] -$ ,  $(Me_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CMe_2)_2 - NH] -$ ,  $(Et_2N) - Ln - C_5Me_4 - [(CMe_2)_2 - NH] -$ ,  $(n$

50



[illegible]

50

50

[illegible]

50

50

[illegible]

50



$O) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^sBu] - , (tBuO) -$   
 $Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^sBu] - , (H_2N) - Ln - C_5H_3 -$   
 $1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (Me_2N) - Ln - C_5H_3 -$   
 $1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (Et_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 -$   
 $Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (nPr_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me$   
 $- 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (iPr_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3$   
 $- [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (nBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [$   
 $(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (iBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(C$   
 $Me_2)_2 - N^tBu] - , (sBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe$   
 $2)_2 - N^tBu] - , (tBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2$   
 $- N^tBu] - , (Cp) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu$   
 $] - , (HO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (M$   
 $eO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (EtO) -$   
 $Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (nPrO) - Ln -$   
 $C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (iPrO) - Ln - C_5H$   
 $3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (nBuO) - Ln - C_5H_3 - 1$   
 $- Me - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (iBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me$   
 $- 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (sBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 -$   
 $[(CMe_2)_2 - N^tBu] - , (tBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(C$   
 $Me_2)_2 - N^tBu] - , (H_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)$   
 $2 - O] - , (Me_2N) - Ln -$   
 $C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (Et_2N) - Ln - C_5H_3 - 1$   
 $- Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (nPr_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3$   
 $- [(CMe_2)_2 - O] - , (iPr_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CM$   
 $e_2)_2 - O] - , (nBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 -$   
 $O] - , (iBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , ($   
 $sBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (tBu_2N$   
 $) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (Cp) - Ln - C_5H$   
 $3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (HO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3$   
 $- [(CMe_2)_2 - O] - , (MeO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)$   
 $)_2 - O] - , (EtO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - ,$   
 $(nPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (iPrO)$   
 $- Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (nBuO) - Ln - C_5$   
 $H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (iBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - M$   
 $e - 3 - [(CMe_2)_2 - O] - , (sBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [($   
 $CMe_2)_2 - O] - , (tBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CMe_2)_2$   
 $- O] - , (H_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , ($   
 $Me_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (Et_2N)$   
 $- Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (nPr_2N) - Ln -$   
 $C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (iPr_2N) - Ln - C_5H_3$   
 $- 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (nBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - M$   
 $e - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (iBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 -$   
 $[(CEt_2)_2 - NH] - , (sBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CE$   
 $t_2)_2 - NH] - , (tBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2$   
 $- NH] - , (Cp) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , ($   
 $HO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (MeO) - Ln$   
 $- C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (EtO) - Ln - C_5H_3 -$   
 $1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (nPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me -$   
 $3 - [(CEt_2)_2 - NH] - , (iPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(C$   
 $Et_2)_2 - NH] - , (nBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - Me - 3 - [(CEt_2)_2$

- NH] -, (<sup>i</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -  
 、 (<sup>s</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (<sup>t</sup>Bu  
 O) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -, (H<sub>2</sub>N) - Ln -  
 C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>  
 - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me  
 - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3  
 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(  
 CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt  
 2)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 - NMe] -, (<sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NM  
 e] -, (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -  
 、 (Cp) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (HO) -  
 Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (MeO) - Ln - C<sub>5</sub>  
 H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (EtO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 -  
 Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>n</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3  
 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>i</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(C  
 Et<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (<sup>n</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)  
 2 - NMe] -, (<sup>i</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NM  
 e] -, (<sup>s</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -,  
 (<sup>t</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] -, (H<sub>2</sub>N  
 ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (Me<sub>2</sub>N) - Ln  
 - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H  
 3 - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1  
 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me  
 - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 -  
 [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(C  
 Et<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>  
 )<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -  
 NEt] -, (Cp) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -,  
 (HO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (MeO) -  
 Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (EtO) - Ln - C<sub>5</sub>  
 H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>n</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1  
 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>i</sup>PrO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me -  
 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>n</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(  
 CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -, (<sup>i</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)  
 2 - NEt] -, (<sup>s</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N  
 Et] -, (<sup>t</sup>BuO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] -  
 、 (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (Me  
 2N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (Et<sub>2</sub>N)  
 - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (<sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N) - L  
 n - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N) - Ln -  
 C  
 5H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>  
 - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1  
 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (<sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - M  
 e - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me -  
 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (Cp) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(C  
 Et<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (HO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 - N<sup>n</sup>Pr] -, (MeO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>P  
 r] -, (EtO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -,

50



50



50





50

50

50

50

Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - 、 ( <sup>t</sup>BuO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3  
- [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - 、 (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH  
2) 2 - NEt ] - 、 (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -  
NEt ] - 、 (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ]  
- 、 ( <sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>  
N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N ) -  
Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - Ln -  
C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>  
- 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( Cp ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr  
- 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
- NEt ] - 、 (HO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] -  
、 (MeO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 (EtO  
) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>n</sup>PrO ) - Ln  
- C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>i</sup>PrO ) - Ln - C<sub>5</sub>H  
3 - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>n</sup>BuO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 -  
<sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>i</sup>BuO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr -  
3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>s</sup>BuO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt ] - 、 ( <sup>t</sup>BuO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)  
2 - NEt ] - 、 (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr  
r ] - 、 (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] -  
、 (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>n</sup>  
Pr<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>  
N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N )  
- Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - L  
n - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - Ln -  
C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H  
3 - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( Cp ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>  
Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 (HO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 -  
[ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 (MeO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH  
2) 2 - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 (EtO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -  
N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>n</sup>PrO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>P  
r ] - 、 ( <sup>i</sup>PrO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] -  
、 ( <sup>n</sup>BuO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>i</sup>  
BuO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>s</sup>BuO  
) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 ( <sup>t</sup>BuO ) - L  
n - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr ] - 、 (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>  
H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> -  
1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>  
Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( <sup>n</sup>Pr<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr  
- 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3  
- [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( <sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( <sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (C  
H<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( <sup>s</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)  
2 - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>N ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N  
<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( Cp ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] -  
、 (HO) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 (MeO  
) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 (EtO) - Ln  
- C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( <sup>n</sup>PrO ) - Ln - C<sub>5</sub>  
H<sub>3</sub> - 1 - <sup>i</sup>Pr - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr ] - 、 ( <sup>i</sup>PrO ) - Ln - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> -

10

20

30

40

50

50

[illegible]

50



$C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nPr] - , ({}^sBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1$   
 $- iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nPr] - , ({}^tBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - i$   
 $Pr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nPr] - , (Cp) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3$   
 $- [(CMe_2)_2 - N^nPr] - , (HO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(C$   
 $Me_2)_2 - N^nPr] - , (MeO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2$   
 $)_2 - N^nPr] - , (EtO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 -$   
 $N^nPr] - , ({}^nPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^n$   
 $Pr] - , ({}^iPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nPr$   
 $] - , ({}^nBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nPr] -$   
 $, ({}^iBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nPr] - , ($   
 ${}^sBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nPr] - , ({}^tB$   
 $uO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nPr] - , (H_2N)$   
 $- Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , (Me_2N) - L$   
 $n - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , (Et_2N) - Ln -$   
 $C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , ({}^nPr_2N) - Ln - C_5$   
 $H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , ({}^iPr_2N) - Ln - C_5H_3$   
 $- 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , ({}^nBu_2N) - Ln - C_5H_3 -$   
 $1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , ({}^iBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1$   
 $- iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , ({}^sBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - i$   
 $Pr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , ({}^tBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - iP$   
 $r - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , (Cp) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 -$   
 $[(CMe_2)_2 - N^iPr] - , (HO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CM$   
 $e_2)_2 - N^iPr] - , (MeO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)$   
 $_2 - N^iPr] - , (EtO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N$   
 $^iPr] - , ({}^nPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iP$   
 $r] - , ({}^iPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr]$   
 $- , ({}^nBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - ,$   
 $({}^iBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , ({}^s$   
 $BuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , ({}^tBu$   
 $O) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iPr] - , (H_2N) -$   
 $Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , (Me_2N) - Ln$   
 $- C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , (Et_2N) - Ln - C$   
 $5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , ({}^nPr_2N) - Ln - C_5H$   
 $3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , ({}^iPr_2N) - Ln - C_5H_3$   
 $- 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , ({}^nBu_2N) - Ln - C_5H_3 -$   
 $1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , ({}^iBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1$   
 $- iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , ({}^sBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - i$   
 $Pr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , ({}^tBu_2N) - Ln - C_5H_3 - 1 - iP$   
 $r - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , (Cp) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 -$   
 $[(CMe_2)_2 - N^nBu] - , (HO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CM$   
 $e_2)_2 - N^nBu] - , (MeO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)$   
 $_2 - N^nBu] - , (EtO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N$   
 $^nBu] - , ({}^nPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nB$   
 $u] - , ({}^iPrO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu]$   
 $- , ({}^nBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - ,$   
 $({}^iBuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , ({}^s$   
 $BuO) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , ({}^tBu$   
 $O) - Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^nBu] - , (H_2N) -$   
 $Ln - C_5H_3 - 1 - iPr - 3 - [(CMe_2)_2 - N^iBu] - , (Me_2N) - Ln$

10

20

30

40

50

50

50

50

[illegible]

$N^s Bu]$  -,  $(^n Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^i Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^s Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^t Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(Cp)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(HO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(MeO)$  -  $Ln - C$   
 $5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(EtO)$  -  $Ln - C_5 H_3$   
 $- 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^n PrO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1$   
 $- ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^i PrO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i$   
 $Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^n BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr$   
 $- 3 - [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^i BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3$   
 $- [(C Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^s BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C$   
 $Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(^t BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C$   
 $Et_2)_2 - N^s Bu]$  -,  $(H_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2$   
 $)_2 - N^t Bu]$  -,  $(Me_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2$   
 $- N^t Bu]$  -,  $(Et_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N$   
 $t Bu]$  -,  $(^n Pr_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t$   
 $Bu]$  -,  $(^i Pr_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t B$   
 $u]$  -,  $(^n Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu$   
 $]$  -,  $(^i Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$   
 $-$ ,  $(^s Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  
 $(^t Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  
 $(Cp)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(HO)$   
 $- Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(MeO)$  -  $Ln$   
 $- C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(EtO)$  -  $Ln - C_5$   
 $H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(^n PrO)$  -  $Ln - C_5 H_3$   
 $- 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(^i PrO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1$   
 $- ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(^n BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i$   
 $Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(^i BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr$   
 $- 3 - [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(^s BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3$   
 $- [(C Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(^t BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C$   
 $Et_2)_2 - N^t Bu]$  -,  $(H_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C E$   
 $t_2)_2 - O]$  -,  $(Me_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 -$   
 $O]$  -,  $(Et_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $($   
 $n Pr_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^i Pr_2$   
 $N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^n Bu_2 N)$  -  $L$   
 $n - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^i Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5$   
 $H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^s Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1$   
 $- ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^t Bu_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr$   
 $- 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(Cp)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C E$   
 $t_2)_2 - O]$  -,  $(HO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$   
 $-$ ,  $(MeO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(EtO$   
 $) - Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^n PrO)$  -  $Ln -$   
 $C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^i PrO)$  -  $Ln - C_5 H_3 -$   
 $1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^n BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr$   
 $- 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  $(^i BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C$   
 $Et_2)_2 - O]$  -,  $(^s BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)$   
 $2 - O]$  -,  $(^t BuO)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C Et_2)_2 - O]$  -,  
 $(H_2 N)$  -  $Ln - C_5 H_3 - 1 - ^i Pr - 3 - [(C^i Pr_2)_2 - NH]$  -,  $(Me$

10

20

30

40

50

50

[illegible]



50

50

[illegible]

50

[illegible]

$-N^iBu]-$ 、 $(Cp)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]$   
 $-$ 、 $(HO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]$   
 $-$ 、 $(MeO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]-$ 、  
 $(EtO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]-$ 、 $(nPrO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]-$ 、 $(iPrO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]-$ 、 $(nBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]-$ 、 $(iBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]-$ 、 $(sBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]-$ 、 $(tBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^iBu]-$ 、 $(H_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(Me_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(Et_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(nPr_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(iPr_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(nBu_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(iBu_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(sBu_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(tBu_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(Cp)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(HO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(MeO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(EtO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(nPrO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(iPrO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(nBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(iBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(sBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(tBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^sBu]-$ 、 $(H_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(Me_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(Et_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(nPr_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(iPr_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(nBu_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(iBu_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(sBu_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(tBu_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(Cp)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(HO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(MeO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(EtO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(nPrO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(iPrO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(nBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(iBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(sBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(tBuO)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-N^tBu]-$ 、 $(H_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-O]-$ 、 $(Me_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-O]-$ 、 $(Et_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-3-[(C^tBu_2)_2-O]-$ 、 $(nPr_2N)-Ln-C_5H_3-1-iPr-$

50

[illegible]

$-N^nBu]-、(^nPrO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^nBu]-、$   
 $(^iPrO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^nBu]-、(^nBuO)-Ln-$   
 $n-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^nBu]-、(^iBuO)-Ln-C_4NH_3-$   
 $3-[(CH_2)_2-N^nBu]-、(^sBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)$   
 $2-N^nBu]-、(^tBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^nBu]-$   
 $、(H_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(Me_2N)-Ln-$   
 $n-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(Et_2N)-Ln-C_4NH_3-$   
 $3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(^nPr_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)$   
 $)_2-N^iBu]-、(^iPr_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu$   
 $]-、(^nBu_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(^iBu_2$   
 $N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(^sBu_2N)-Ln-C$   
 $4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(^tBu_2N)-Ln-C_4NH_3-3-$   
 $[(CH_2)_2-N^iBu]-、(Cp)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^i$   
 $Bu]-、(HO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(MeO)$   
 $-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(EtO)-Ln-C_4NH_3$   
 $-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(^nPrO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)$   
 $)_2-N^iBu]-、(^iPrO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]$   
 $-、(^nBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(^iBuO)$   
 $-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(^sBuO)-Ln-C_4NH$   
 $3-3-[(CH_2)_2-N^iBu]-、(^tBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH$   
 $2)_2-N^iBu]-、(H_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]$   
 $-、(Me_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(Et_2N)$   
 $-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(^nPr_2N)-Ln-C_4N$   
 $H_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(^iPr_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[($   
 $CH_2)_2-N^sBu]-、(^nBu_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^s$   
 $Bu]-、(^iBu_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(^s$   
 $Bu_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(^tBu_2N)-L$   
 $n-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(Cp)-Ln-C_4NH_3-3-$   
 $[(CH_2)_2-N^sBu]-、(HO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^s$   
 $Bu]-、(MeO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(EtO)$   
 $-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(^nPrO)-Ln-C_4N$   
 $H_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(^iPrO)-Ln-C_4NH_3-3-[(C$   
 $H_2)_2-N^sBu]-、(^nBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sB$   
 $u]-、(^iBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(^sBu$   
 $O)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(^tBuO)-Ln-C_4$   
 $NH_3-3-[(CH_2)_2-N^sBu]-、(H_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(C$   
 $H_2)_2-N^tBu]-、(Me_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tB$   
 $u]-、(Et_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(^nPr$   
 $_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(^iPr_2N)-Ln-$   
 $C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(^nBu_2N)-Ln-C_4NH_3-3$   
 $-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(^iBu_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2$   
 $-N^tBu]-、(^sBu_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-$   
 $、(^tBu_2N)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(Cp)-L$   
 $n-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(HO)-Ln-C_4NH_3-3-$   
 $[(CH_2)_2-N^tBu]-、(MeO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N$   
 $tBu]-、(EtO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(^nP$   
 $rO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(^iPrO)-Ln-C$   
 $4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(^nBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[($   
 $CH_2)_2-N^tBu]-、(^iBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^t$   
 $Bu]-、(^sBuO)-Ln-C_4NH_3-3-[(CH_2)_2-N^tBu]-、(^tB$



[illegible]

10

20

30

40

50

50

[illegible]

$2 - N^tBu] -$ 、 $(^nPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu]$   
 $-$ 、 $(^iPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^nBuO)$   
 $- Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^iBuO) - Ln - C_4$   
 $NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^sBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [$   
 $(CMe_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^tBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2$   
 $- N^tBu] -$ 、 $(H_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(Me$   
 $_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(Et_2N) - Ln - C_4N$   
 $H_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(^nPr_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CM$   
 $e_2)_2 - O] -$ 、 $(^iPr_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、  
 $(^nBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(^iBu_2N) - L$  10  
 $n - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(^sBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3$   
 $- [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(^tBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2$   
 $- O] -$ 、 $(Cp) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(HO) - Ln$   
 $- C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(MeO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [($   
 $CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(EtO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、  
 $(^nPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(^iPrO) - Ln -$   
 $C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(^nBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [($   
 $CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(^iBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$   
 $-$ 、 $(^sBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(^tBuO) - Ln$   
 $- C_4NH_3 - 3 - [(CMe_2)_2 - O] -$ 、 $(H_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [($  20  
 $CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(Me_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH$   
 $] -$ 、 $(Et_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(^nPr_2N$   
 $) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(^iPr_2N) - Ln - C_4N$   
 $H_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(^nBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C$   
 $Et_2)_2 - NH] -$ 、 $(^iBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH$   
 $] -$ 、 $(^sBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(^tBu_2$   
 $N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(Cp) - Ln - C_4NH_3$   
 $- 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(HO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2$   
 $- NH] -$ 、 $(MeO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(EtO$   
 $) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(^nPrO) - Ln - C_4NH$  30  
 $3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(^iPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt$   
 $2)_2 - NH] -$ 、 $(^nBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、  
 $(^iBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(^sBuO) - Ln$   
 $- C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(^tBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 -$   
 $[(CEt_2)_2 - NH] -$ 、 $(H_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - N$   
 $Me] -$ 、 $(Me_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(Et$   
 $_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(^nPr_2N) - Ln -$   
 $C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(^iPr_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3$   
 $- [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(^nBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2$   
 $)_2 - NMe] -$ 、 $(^iBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe]$  40  
 $-$ 、 $(^sBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(^tBu_2$   
 $N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(Cp) - Ln - C_4NH$   
 $3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(HO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2$   
 $)_2 - NMe] -$ 、 $(MeO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、  
 $(EtO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(^nPrO) - Ln$   
 $- C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(^iPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3$   
 $- [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(^nBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)$   
 $_2 - NMe] -$ 、 $(^iBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、  
 $(^sBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(^tBuO) - L$   
 $n - C_4NH_3 - 3 - [(CEt_2)_2 - NMe] -$ 、 $(H_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3$  50

50

50

NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(<sup>*s*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-  
-[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(C*p*)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-  
、(HO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(MeO)-Ln  
-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(E*t*O)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-  
-[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(<sup>*n*</sup>P*r*O)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]  
-、(<sup>*i*</sup>P*r*O)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]  
-、(<sup>*n*</sup>BuO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(<sup>*i*</sup>Bu  
O)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(<sup>*s*</sup>BuO)-Ln-C  
4NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(<sup>*t*</sup>BuO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-  
-[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N<sup>*t*</sup>Bu]-、(H<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-  
-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(E*t*<sub>2</sub>N  
)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*n*</sup>P*r*<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH  
3-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t  
2)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*n*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*i*</sup>  
Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*s*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-  
C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[  
(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(C*p*)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、  
(HO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(MeO)-Ln-C<sub>4</sub>N  
H<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(E*t*O)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>  
2)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*n*</sup>P*r*O)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*i*</sup>P  
rO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*n*</sup>BuO)-Ln-C<sub>4</sub>N  
H<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*i*</sup>BuO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t  
2)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*s*</sup>BuO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(<sup>*t*</sup>  
BuO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C*E*t<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(H<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>N  
H<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C  
<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(E*t*<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N  
H]-、(<sup>*n*</sup>P*r*<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*i*</sup>P  
r<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*n*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln  
-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*i*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-  
3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*s*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P  
r<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH  
]-、(C*p*)-Ln  
-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(HO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[  
(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(MeO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-  
NH]-、(E*t*O)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*n*</sup>P*r*  
O)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*i*</sup>P*r*O)-Ln-C<sub>4</sub>  
NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*n*</sup>BuO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(  
C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*i*</sup>BuO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-  
NH]-、(<sup>*s*</sup>BuO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(<sup>*t*</sup>B  
uO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH]-、(H<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>  
NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[  
(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(E*t*<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-  
NMe]-、(<sup>*n*</sup>P*r*<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-  
、(<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(<sup>*n*</sup>Bu<sub>2</sub>  
N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(<sup>*i*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-  
C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(<sup>*s*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-  
3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>  
P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(C*p*)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe  
]-、(HO)-Ln-C<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>-3-[[(C<sup>*i*</sup>P*r*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(MeO)-

[illegible]



$-N^iPr] - , ({}^nPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iPr]$   
 $- , ({}^iPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iPr] - , ({}^nBuO) - Ln -$   
 $C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iPr] - , ({}^iBuO) - Ln -$   
 $C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iPr] - , ({}^sBuO) - Ln - C_4NH_3 -$   
 $3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iPr] - , ({}^tBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^i$   
 $Pr_2)_2 - N^iPr] - , (H_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^n$   
 $Bu] - , (Me_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , ($   
 $Et_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^nPr_2N)$   
 $- Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^iPr_2N) - Ln - C_4$   
 $NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^nBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3$   
 $- [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^iBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^i$   
 $Pr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^sBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2$   
 $- N^nBu] - , ({}^tBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu$   
 $] - , (Cp) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , (HO) -$   
 $Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , (MeO) - Ln - C_4NH$   
 $3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , (EtO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C$   
 $iPr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^nPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2$   
 $- N^nBu] - , ({}^iPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu]$   
 $- , ({}^nBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^iBu$   
 $O) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^sBuO) - Ln -$   
 $C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , ({}^tBuO) - Ln - C_4NH_3 -$   
 $3 - [(C^iPr_2)_2 - N^nBu] - , (H_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iP$   
 $r_2)_2 - N^iBu] - , (Me_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^i$   
 $Bu] - , (Et_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ($   
 ${}^nPr_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^iPr_2N$   
 $) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^nBu_2N) - Ln -$   
 $C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^iBu_2N) - Ln - C_4NH_3$   
 $- 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^sBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [($   
 $C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^tBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)$   
 $_2 - N^iBu] - , (Cp) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] -$   
 $, (HO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , (MeO) - L$   
 $n - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , (EtO) - Ln - C_4NH_3$   
 $- 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^nPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C$   
 $iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^iPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2$   
 $- N^iBu] - , ({}^nBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu]$   
 $- , ({}^iBuO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^sBu$   
 $O) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , ({}^tBuO) - Ln -$   
 $C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^iBu] - , (H_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3$   
 $- [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , (Me_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iP$   
 $r_2)_2 - N^sBu] - , (Et_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^s$   
 $Bu] - , ({}^nPr_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - ,$   
 $({}^iPr_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , ({}^nBu_2$   
 $N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , ({}^iBu_2N) - Ln$   
 $- C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , ({}^sBu_2N) - Ln - C_4NH_3$   
 $- 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , ({}^tBu_2N) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [($   
 $C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , (Cp) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N$   
 $^sBu] - , (HO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , (M$   
 $eO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , (EtO) - Ln -$   
 $C_4NH_3 - 3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , ({}^nPrO) - Ln - C_4NH_3 -$   
 $3 - [(C^iPr_2)_2 - N^sBu] - , ({}^iPrO) - Ln - C_4NH_3 - 3 - [(C^i$

[illegible]

[illegible]

[illegible]

50

$(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(^tBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(Cp)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(HO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(MeO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(EtO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(^nPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(^iPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(^nBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(^iBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(^sBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(^tBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NH]-$ 、 $(H_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(Me_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(Et_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^nPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^iPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^nBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^iBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^sBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^tBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(Cp)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(HO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(MeO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(EtO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^nPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^iPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^nBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^iBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^sBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(^tBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NMe]-$ 、 $(H_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(Me_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(Et_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^nPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^iPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^nBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^iBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^sBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^tBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(Cp)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(HO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(MeO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(EtO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^nPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^iPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^nBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^iBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^sBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(^tBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-NEt]-$ 、 $(H_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-N^nPr]-$ 、 $(Me_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-N^nPr]-$ 、 $(Et_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-N^nPr]-$ 、 $(^nPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-N^nPr]-$ 、 $(^iPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-N^nPr]-$ 、 $(^nBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(CH_2)_2-N^nPr]-$

[illegible]

50



50

[illegible]

[illegible]

50

50

Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (nPr<sub>2</sub>N)  
r<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (iPr<sub>2</sub>  
N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (nBu<sub>2</sub>N  
) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (iBu<sub>2</sub>N)  
- Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (sBu<sub>2</sub>N) - L  
n - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (tBu<sub>2</sub>N) - L  
n - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (Cp) - Ln - C<sub>3</sub>  
(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (HO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N  
2)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (MeO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H  
2 - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (EtO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4  
- [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (nPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [  
(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (iPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C  
Et<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Pr] -, (nBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt  
2) - N<sup>n</sup>Pr] -, (iBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
- N<sup>n</sup>Pr] -, (sBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N  
<sup>n</sup>Pr] -, (tBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>P  
r] -, (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -  
, (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (E  
t<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (nP  
r<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (iPr<sub>2</sub>  
N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (nBu<sub>2</sub>N  
) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (iBu<sub>2</sub>N)  
- Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (sBu<sub>2</sub>N) - L  
n - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (tBu<sub>2</sub>N) - L  
n - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (Cp) - Ln - C<sub>3</sub>  
(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (HO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N  
2)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (MeO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H  
2 - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (EtO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4  
- [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (nPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [  
(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (iPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C  
Et<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N  
<sup>i</sup>Pr] -, (nBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>P  
r] -, (iBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr]  
-, (sBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -,  
(tBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>i</sup>Pr] -, (H  
2N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (Me<sub>2</sub>N  
) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (Et<sub>2</sub>N) -  
Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (nPr<sub>2</sub>N) - L  
n - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (iPr<sub>2</sub>N) - Ln  
- C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (nBu<sub>2</sub>N) - Ln -  
C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (iBu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>  
(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (sBu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(  
m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (tBu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m  
- N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (Cp) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)  
H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (HO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4  
- [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (MeO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(  
CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>Bu] -, (EtO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt  
2) - N<sup>n</sup>Bu] -, (nPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
- N<sup>n</sup>Bu] -, (iPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N  
<sup>n</sup>Bu] -, (nBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(CEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N<sup>n</sup>B

$u] - , (iBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^nBu]$   
 $- , (sBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^nBu] - ,$   
 $(tBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^nBu] - , (H$   
 $_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (Me_2N$   
 $) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (Et_2N) -$   
 $Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (nPr_2N) - L$   
 $n - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (iPr_2N) - Ln$   
 $- C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (nBu_2N) - Ln -$   
 $C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (iBu_2N) - Ln - C_3$   
 $(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (sBu_2N) - Ln - C_3$  10  
 $(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (tBu_2N) - Ln - C_3(m$   
 $- N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (Cp) - Ln - C_3(m - N_2)$   
 $H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (HO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4$   
 $- [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (MeO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [($   
 $CEt_2)_2 - N^iBu] - , (EtO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt$   
 $_2)_2 - N^iBu] - , (nPrO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2$   
 $- N^iBu] - , (iPrO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N$   
 $^iBu] - , (nBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iB$   
 $u] - , (iBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu]$   
 $- , (sBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - ,$  20  
 $(tBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^iBu] - , (H$   
 $_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (Me_2N$   
 $) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (Et_2N) -$   
 $Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (nPr_2N) - L$   
 $n - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (iPr_2N) - Ln$   
 $- C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (nBu_2N) - Ln -$   
 $C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (iBu_2N) - Ln - C_3$   
 $(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (sBu_2N) - Ln - C_3$   
 $(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (tBu_2N) - Ln - C_3(m$   
 $- N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (Cp) - Ln - C_3(m - N_2)$  30  
 $H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (HO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4$   
 $- [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (MeO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [($   
 $CEt_2)_2 - N^sBu] - , (EtO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt$   
 $_2)_2 - N^sBu] - , (nPrO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2$   
 $- N^sBu] - , (iPrO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N$   
 $^sBu] - , (nBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sB$   
 $u] - , (iBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu]$   
 $- , (sBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - ,$   
 $(tBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^sBu] - , (H$   
 $_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (Me_2N$  40  
 $) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (Et_2N) -$   
 $Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (nPr_2N) - L$   
 $n - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (iPr_2N) - Ln$   
 $- C_3(m - N_2$   
 $)H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (nBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)$   
 $H_2 - 4 - [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (iBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2$   
 $- 4 - [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (sBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 -$   
 $4 - [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (tBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4$   
 $- [(CEt_2)_2 - N^tBu] - , (Cp) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C$   
 $Et_2)_2 - N^tBu] - , (HO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(CEt_2)$  50

2 - N <sup>t</sup> Bu] -、(MeO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - N <sup>t</sup> Bu] -、(EtO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - N <sup>t</sup> Bu] -、(nPrO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - N <sup>t</sup> Bu] -、(iPrO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - N <sup>t</sup> Bu] -、(nBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - N <sup>t</sup> Bu] -、(iBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - N <sup>t</sup> Bu] -、(sBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - N <sup>t</sup> Bu] -、(tBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - N <sup>t</sup> Bu] -、(H <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(Me <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(Et <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(nPr <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(iPr <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(nBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(iBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(sBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(tBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(Cp) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(HO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(MeO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(EtO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(nPrO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(iPrO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(nBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(iBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(sBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(tBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(CEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - O] -、(H <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(Me <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(Et <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(nPr <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(iPr <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(nBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(iBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(sBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(tBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(Cp) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(HO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(MeO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(EtO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(nPrO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(iPrO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(nBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(iBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(sBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(tBuO) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NH] -、(H <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NMe] -、(Me <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NMe] -、(Et <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NMe] -、(nPr <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NMe] -、(iPr <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NMe] -、(nBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NMe] -、(iBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NMe] -、(sBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m - N <sub>2</sub> )H <sub>2</sub> - 4 - [(C <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - NMe] -、(tBu <sub>2</sub> N) - Ln - C <sub>3</sub> (m -	10
	20
	30
	40
	50



50

50

50

(EtO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] - 、 (nPrO)  
 ) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] - 、 (iPrO) - Ln  
 - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] - 、 (nBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(  
 m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] - 、 (iBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)  
 )H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] - 、 (sBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> -  
 4 - [(C<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] - 、 (tBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(  
 C<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O] - 、 (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)  
 2 - NH] - 、 (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N  
 H] - 、 (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] -  
 、 (nPr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (i  
 Pr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (nBu<sub>2</sub>  
 N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (iBu<sub>2</sub>N)  
 - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (sBu<sub>2</sub>N) - L  
 n - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (tBu<sub>2</sub>N) - Ln -  
 C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (Cp) - Ln - C<sub>3</sub>(m -  
 N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (HO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>  
 - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (MeO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(  
 C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (EtO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>B  
 u<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (nPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 - NH] - 、 (iPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH  
 ] - 、 (nBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、  
 (iBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (sB  
 uO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (tBuO)  
 - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NH] - 、 (H<sub>2</sub>N) - Ln -  
 C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>  
 (m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (Et<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m -  
 N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (nPr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m -  
 N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (iPr<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)  
 )H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (nBu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)  
 H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (iBu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>  
 - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (sBu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> -  
 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (tBu<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4  
 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (Cp) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C  
 tBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (HO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>  
 )<sub>2</sub> - NMe] - 、 (MeO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -  
 NMe] - 、 (EtO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe  
 ] - 、 (nPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(  
 C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (iPrO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>  
 Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe] - 、 (nBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu  
 2) - NMe] - 、 (iBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 - NMe] - 、 (sBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - N  
 Me] - 、 (tBuO) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe  
 ] - 、 (H<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] - 、  
 (Me<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] - 、 (E  
 t<sub>2</sub>N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] - 、 (nPr<sub>2</sub>  
 N) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] - 、 (iPr<sub>2</sub>N  
 ) - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] - 、 (nBu<sub>2</sub>N)  
 - Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] - 、 (iBu<sub>2</sub>N) -  
 Ln - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] - 、 (sBu<sub>2</sub>N) - L  
 n - C<sub>3</sub>(m - N<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> - 4 - [(C<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NEt] - 、 (tBu<sub>2</sub>N) - Ln

$-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(Cp)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(HO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(MeO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(EtO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(nPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(iPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(nBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(iBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(sBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(tBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-NEt]-、(H_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(Me_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(Et_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(nPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(iPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(nBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(iBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(sBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(tBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(Cp)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(HO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(MeO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(EtO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(nPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(iPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(nBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(iBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(sBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(tBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nPr]-、(H_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(Me_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(Et_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(nPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(iPr_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(nBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(iBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(sBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(tBu_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(Cp)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(HO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(MeO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(EtO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(nPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(iPrO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(nBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(iBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(sBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(tBuO)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^iPr]-、(H_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nBu]-、(Me_2N)-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[(C^tBu_2)_2-N^nBu]-、(Et_2N)$

$-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^nPr_2N )$   
 $-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^iPr_2N )$   
 $-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^nBu_2N )$   
 $-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^iBu_2N )$   
 $-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^sBu_2N )$   
 $-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^tBu_2N )$   
 $-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( Cp )-Ln$   
 $-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( HO )-Ln-C_3$   
 $(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( MeO )-Ln-C_3(m$   
 $-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( EtO )-Ln-C_3(m-N$  10  
 $-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^nPrO )-Ln-C_3(m-N_2)$   
 $H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^iPrO )-Ln-C_3(m-N_2)$   
 $H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^nBuO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2$   
 $-4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^iBuO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-$   
 $4-[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^sBuO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4$   
 $- [ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( ^tBuO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-$   
 $[ (C^tBu_2)_2-N^nBu ]-、( H_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^t$   
 $Bu_2)_2-N^iBu ]-、( Me_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^t$   
 $Bu_2)_2-N^iBu ]-、( Et_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tB$   
 $u_2)_2-N^iBu ]-、( ^nPr_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu$  20  
 $_2)_2-N^iBu ]-、( ^iPr_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)$   
 $_2-N^iBu ]-、( ^nBu_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)$   
 $_2-N^iBu ]-、( ^iBu_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2$   
 $-N^iBu ]-、( ^sBu_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2$   
 $-N^iBu ]-、( ^tBu_2N )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2$   
 $-N^iBu ]-、( Cp )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^i$   
 $Bu ]-、( HO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]$   
 $-、( MeO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]-、$   
 $( EtO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]-、( ^n$   
 $PrO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]-、( ^iP$  30  
 $rO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]-、( ^nBu$   
 $O )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]-、( ^iBuO$   
 $) -Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]-、( ^sBuO )$   
 $-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]-、( ^tBuO )-$   
 $Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^iBu ]-、( H_2N )-Ln$   
 $-C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( Me_2N )-Ln-$   
 $C_3(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( Et_2N )-Ln-C_3$   
 $(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^nPr_2N )-Ln-C_3$   
 $(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^iPr_2N )-Ln-C_3$   
 $(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^nBu_2N )-Ln-C_3$  40  
 $(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^iBu_2N )-Ln-C_3$   
 $(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^sBu_2N )-Ln-C_3$   
 $(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^tBu_2N )-Ln-C_3$   
 $(m-N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( Cp )-Ln-C_3(m-$   
 $N_2)H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( HO )-Ln-C_3(m-N_2)$   
 $H_2-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( MeO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2$   
 $-4-[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( EtO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4$   
 $- [ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^nPrO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-$   
 $[ (C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^iPrO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[$   
 $(C^tBu_2)_2-N^sBu ]-、( ^nBuO )-Ln-C_3(m-N_2)H_2-4-[ ($  50

$(C^tBu_2)_2 - N^sBu] -$ 、 $(^iBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^sBu] -$ 、 $(^sBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^sBu] -$ 、 $(^tBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^sBu] -$ 、 $(H_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(Me_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(Et_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^nPr_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^iPr_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^nBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^iBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^sBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^tBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(Cp) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(HO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(MeO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(EtO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^nPrO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^iPrO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^nBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^iBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^sBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(^tBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - N^tBu] -$ 、 $(H_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(Me_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(Et_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^nPr_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^iPr_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^nBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^iBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^sBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^tBu_2N) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(Cp) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(HO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(MeO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(EtO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^nPrO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^iPrO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^nBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^iBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、 $(^sBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$ 、および $(^tBuO) - Ln - C_3(m - N_2)H_2 - 4 - [(C^tBu_2)_2 - O] -$  (式中、 $Ln$ は、芳香族基に<sup>5</sup>結合モードで結合された、 $La$ 、 $Y$ 、 $Sc$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ および $Lu$ からなるランタニド元素から選択され； $N$ は、 $Si$ 、 $B$ 、 $P$ または $O$ で置換されてもよく；架橋 $C$ は、 $Si$ 、 $B$ または $P$ で置換され得る)が挙げられる。

【0036】

好ましいランタニド前駆体は、それぞれ以下の構造式：

【0037】

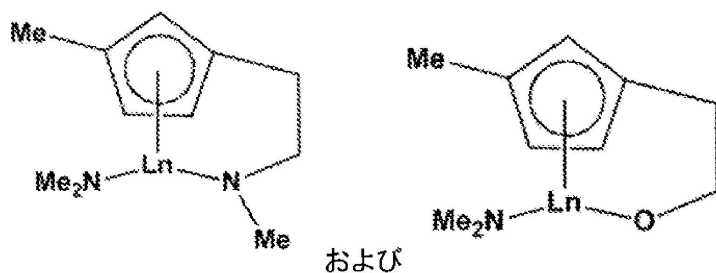
10

20

30

40

## 【化 5】



10

## 【0038】

(式中、Lnは、芳香族基に<sup>5</sup>結合モードで結合された、La、Y、Sc、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなるランタニド元素から選択される)に対応する(Me<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NMe)-および(Me<sub>2</sub>N)-Ln-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)-を含む。具体的な化合物としては、

(Me<sub>2</sub>N)-La-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Y-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Sc-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ce-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Pr-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Nd-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Sm-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Eu-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Gd-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Tb-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Dy-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ho-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Er-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Tm-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Yb-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-Lu-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-、(Me<sub>2</sub>N)-La-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Y-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Sc-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ce-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Pr-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Nd-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Sm-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Eu-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Gd-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Tb-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Dy-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Ho-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Er-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Tm-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、(Me<sub>2</sub>N)-Yb-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-、および(Me<sub>2</sub>N)-Lu-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]-が挙げられる。

20

30

40

## 【0039】

あるいは、この化合物としては、Cp-La-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-；Cp-Y-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-；Cp-Sc-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-；Cp-Ce-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-；Cp-Pr-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-；Cp-Nd-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-1-Me-3-[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NMe]-

50



- ; Cp - Sm - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Eu - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Gd - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Tb - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Dy - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Ho - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Er - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Tm - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Yb - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - Lu - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NMe ] - ; Cp - La - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Y - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Sc - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Ce - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Pr - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Nd - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Sm - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Eu - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Gd - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Tb - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Dy - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Ho - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Er - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Tm - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; Cp - Yb - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - ; および Cp - Lu - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> - 1 - Me - 3 - [ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - O ] - が挙げられる。

10

20

#### 【0040】

本発明者らは、上記の構造を有する、すなわち、非対称構造を有する1つの芳香族基を有する開示されるランタニド含有前駆体が、液体であり、粘性が低いかまたは非粘性であり得ることを認識する。より小さいリガンドの場合、上記の構造を有する、開示されるランタニド含有前駆体は、高蒸気圧を有し得、ダイレクト・リキッド・インジェクション(DLI)に使用され得、ダイレクト・リキッド・インジェクション(DLI)では、前駆体は、液体状態で供給され、次に、蒸発されてから、反応器中に導入される。さらに、架橋芳香族基、例えば、シクロペンタジエニル(Cp)/アミノまたは架橋Cp/アルコキシは、化合物を安定させるのに役立ち得る。

#### 【0041】

30

ランタニド前駆体は、トリス・置換シクロペンタジエニルランタン化合物、La(RCp)<sub>3</sub>、トリス・アセトアミジナート化合物、La(R-N-C(R')=N-R)<sub>3</sub>、またはトリス・ホルムアミジナート化合物、La(R-N-C(H)=N-R)<sub>3</sub>を含む、それらの対応するホモレプティック化合物と比較した際に、独自の物理的および化学的特性を提供する。このような特性は、金属中心の周りの立体的な混み合いのより良好な制御を含み、これにより、基板上の表面反応および第2の反応剤(酸素源など)との反応を制御する。独立して、リガンド上の置換基の微調整は、揮発性および熱安定性を高め、液体または低融点固体のいずれかを生じるように融点を低下させる。

#### 【0042】

40

蒸着プロセスに適した特性を有する安定したランタニド前駆体(すなわち、揮発性であるが、熱的に安定な、液体または低融点固体(約105 未満の融点を有する))を合成するために、中心金属イオン(配位数)およびリガンドの特性(立体効果、2つのヘテロレプティックリガンドの比率)の間の直接的相関が、観察された。好ましくは、金属化合物は、3+電荷および6の配位数を有する。好ましくは、mは2であり、nは1である。好ましくは、ランタニド前駆体は、約105 未満、好ましくは、約80 未満、より好ましくは、約70 未満、さらにより好ましくは、約40 未満の融点を有する。

#### 【0043】

ランタニド前駆体の合成は、以下の方法によって行われ得る：

##### 方法A

低温で、Ln(RCp)<sub>2</sub>X(X=Cl、BrまたはIである)を、対応するアルカノ

50

ールアミンおよび／またはアルキルアミンと、ジクロロメタン、THFまたはエーテルなどの好適な溶媒と反応させることによる（ここで、Rは、上に定義される）。アルカノールアミンおよびアルキルアミンは、市販されている。添加の完了の後、混合物を撹拌しながら室温に温める。溶媒を減圧下で除去する。残渣を、トルエンなどの溶媒に溶解させる。得られた混合物をろ過する。溶媒の除去により、ランタニド前駆体が生成される。

#### 【0044】

##### 方法B

低温で、 $\text{Ln}(\text{RCp})_3$ を、対応するアルカノールアミンと、ヘプタン、ジクロロメタン、THFまたはエーテルなどの好適な溶媒と反応させることによる（ここで、Rは、上に定義される）。アルカノールアミンは、市販されている。添加の完了の後、混合物を撹拌しながら室温に温める。溶媒を減圧下で除去して、ランタニド前駆体を生成する。

10

#### 【0045】

##### 方法C

$\text{LnX}_3$ （ここで、 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ である）を（中間生成物の単離なしの段階反応において）、化学量論量の $\text{RCpM}$ （ここで、Rは、Hまたは $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル鎖から選択され； $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ である）とインサイチュで反応させた後、ろ過し、ろ液を、アルカノールアミンおよび／またはアルキルアミンを反応させて、ランタニド前駆体を得る。

#### 【0046】

開示される前駆体化合物（以後、「ランタニド前駆体」）の一部が、当業者に公知の任意の蒸着方法を用いて、堆積されて、ランタニド含有膜を形成し得る。好適な蒸着方法の例としては、限定はされないが、従来の化学蒸着（CVD）、原子層堆積（ALD）、またはそれらの変形である他のタイプの蒸着、例えば、プラズマ増強ALD（PEALD）、プラズマ増強CVD（PECVD）、低圧CVD（LPCVD）、パルス化学蒸着（P-CVD）、低圧CVD（LPCVD）、準常圧（sub-atmospheric）CVD（SACVD）、常圧CVD（APCVD）、ホットワイヤーCVD（HWCVD、cat-CVDとしても知られており、ホットワイヤーが、堆積プロセスのためのエネルギー源として働く）、熱的ALD、熱的CVD、空間的ALD、ホットワイヤーALD（HWAALD）、ラジカル組み込み堆積（radicals incorporated deposition）、および超臨界流体堆積、またはそれらの組合せが挙げられる。堆積方法は、好適な段差被覆および膜厚の制御を提供するために、好ましくは、ALD、PEALD、または空間的ALDである。

20

30

#### 【0047】

ランタニド含有膜が堆積される基板のタイプは、意図される最終用途に応じて変化するであろう。ある実施形態において、基板は、MIM、DRAM、FeRam技術における誘電体材料として、もしくはCMOS技術におけるゲート誘電体として使用される酸化物（例えば、 $\text{HfO}_2$ 系材料、 $\text{TiO}_2$ 系材料、 $\text{GeO}_2$ 系材料、 $\text{ZrO}_2$ 系材料、希土類酸化物系材料、三元酸化物系材料など）から、または銅と低誘電率層との間の酸素バリアとして使用される窒化物系膜（例えば、 $\text{TaN}$ ）から選択され得る。他の基板は、半導体、光起電技術、LCD-TFT、またはフラットパネルデバイスの製造において使用され得る。このような基板の例としては、限定はされないが、固体基板、例えば、金属基板（例えば、Au、Pd、Rh、Ru、W、Al、Ni、Ti、Co、Ptおよび金属ケイ化物、例えば、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、および $\text{NiSi}_2$ ）；金属窒化物含有基板（例えば、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{WN}$ 、 $\text{TaCN}$ 、 $\text{TiCN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、および $\text{TiSiN}$ ）；半導体材料（例えば、Si、SiGe、GaAs、InP、ダイヤモンド、GaN、およびSiC）；絶縁体（例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、およびチタン酸バリウムストロンチウム）；またはこれらの材料の任意の数の組合せを含む他の基板が挙げられる。プラスチック基板、例えば、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスルホネート）[PEDOT：PSS]も使用され得る。用いられる実際の基板はまた、用いられる特定の前駆体の実施形

40

50

態に応じて決まり得る。しかしながら、多くの場合、用いられる好ましい基板は、TiN、Ru、およびSi型基板から選択されるであろう。

【0048】

ランタニド前駆体の蒸気が、少なくとも1つの基板を含む反応器中に導入される。反応器内の温度および圧力ならびに基板の温度は、基板上へのランタニド前駆体の少なくとも一部の蒸着に好適な条件に保持される。言い換えると、反応器中への蒸発した前駆体の導入の後、チャンバ内の条件は、蒸発した前駆体の少なくとも一部が基板上に堆積されて、ランタニド含有膜を形成するようなものである。反応器は、堆積方法が行われるデバイスの任意のエンクロージャまたはチャンバ、例えば、限定はされないが、平行板型反応器、コールドウォール型反応器、ホットウォール型反応器、枚葉式反応器、マルチウエハ反応器、または他のタイプの堆積システムであり得る。

10

【0049】

反応器は、約0.5 mTorr ~ 約20 Torrの範囲の圧力に維持され得る。さらに、反応器内の温度は、約250 ~ 約600 の範囲であり得る。当業者は、温度が、所望の結果を達成するために、単なる実験によって最適化され得ることを認識するであろう。

【0050】

基板は、十分な成長速度でならびに所望の物理的状態および組成で所望のランタニド含有膜を得るのに十分な温度に加熱され得る。基板が加熱され得る非限定的な例示的な温度範囲としては、150 ~ 600 が挙げられる。好ましくは、基板の温度は、450 以下に保たれる。

20

【0051】

ランタニド前駆体は、液体状態で気化器に供給され得、ここで、それは、反応器中に導入される前に蒸発される。その蒸発の前、ランタニド前駆体は、任意選択的に、1つまたは複数の溶媒、1つまたは複数の金属源、および1つまたは複数の溶媒と1つまたは複数の金属源との混合物と混合され得る。溶媒は、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、デカン、ドデカン、オクタン、ヘキサン、ペンタン、またはその他からなる群から選択され得る。得られる濃度は、約0.05 M ~ 約2 Mの範囲であり得る。金属源は、現在知られているかまたは今後開発される任意の金属前駆体を含み得る。

【0052】

あるいは、ランタニド前駆体は、ランタニド前駆体を含む容器中にキャリアガスを通すことによって、またはキャリアガスをランタニド前駆体中にバブリングすることによって蒸発され得る。さらに、キャリアガスとしては、限定はされないが、Ar、He、N<sub>2</sub>、およびそれらの混合物が挙げられる。次に、キャリアガスおよびランタニド前駆体は、反応器中に導入される。必要な場合、容器は、ランタニド前駆体とその液相にあり、十分な蒸気圧を有することを可能にする温度に加熱され得る。キャリアガスとしては、限定はされないが、Ar、He、N<sub>2</sub>、およびそれらの混合物が挙げられる。ランタニド前駆体は、任意選択的に、容器中で、溶媒、別の前駆体、またはそれらの混合物と混合され得る。容器は、例えば、0 ~ 100 の範囲の温度に維持され得る。当業者は、容器の温度が、蒸発されるランタニド前駆体の量を制御するために公知の方法で調整され得ることを認識する。

30

40

【0053】

反応器中への導入の前の、ランタニド前駆体と、溶媒、金属前駆体、および安定剤との任意選択の混合に加えて、ランタニド前駆体は、反応器の内部で、反応剤種と混合され得る。例示的な反応剤種としては、限定はされないが、H<sub>2</sub>、金属前駆体、例えば、TMAまたは他のアルミニウム含有前駆体、他のランタニド前駆体、TBTD E T、T A T - D M A E、P E T、T B T D E N、P E N、およびそれらの任意の組合せが挙げられる。

【0054】

所望のランタニド含有膜が、例えばおよび限定はされないが、酸化ランタンなど、酸素も含有する場合、反応剤種としては、限定はされないが、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、酢酸、ホルマリン、パラ-ホルムアルデヒド、およびそれらの組合せから選択される酸素

50

源が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

所望のランタニド含有膜が、例えばおよび限定はされないが、窒化ランタンまたは炭窒化ランタンなど、窒素も含有する場合、反応剤種としては、限定はされないが、窒素 ( $N_2$ )、アンモニアおよびそのアルキル誘導体、ヒドラジンおよびそのアルキル誘導体、N 含有ラジカル (例えば  $N\cdot$ 、 $NH\cdot$ 、 $NH_2\cdot$ )、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、アミン、およびそれらの任意の組合せから選択される窒素源が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

所望のランタニド含有膜が、例えばおよび限定はされないが、炭化ランタンまたは炭窒化ランタンなど、炭素も含有する場合、反応剤種としては、限定はされないが、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、*t*-ブチレン、イソブチレン、 $CCl_4$ 、およびそれらの任意の組合せから選択される炭素源が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

所望のランタニド含有膜が、例えばおよび限定はされないが、ケイ化ランタン、ケイ窒化ランタン、ケイ酸ランタン、ケイ炭窒化 (*silico-carbo-nitride*) ランタンなど、ケイ素も含有する場合、反応剤種としては、限定はされないが、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $Si_3H_8$ 、*TriDMS*、*BDMAS*、*BDEAS*、*TDEAS*、*TDMS*、*TEMAS*、 $(SiH_3)_3N$ 、 $(SiH_3)_2O$ 、トリシリルアミン、ジシロキサン、トリシリルアミン、ジシラン、トリシラン、アルコキシシラン  $SiH_x(OR^1)_{4-x}$ 、シラノール  $Si(OH)_x(OR^1)_{4-x}$  (好ましくは、 $Si(OH)(OR^1)_3$ ; より好ましくは、 $Si(OH)(OtBu)_3$ ; アミノシラン  $SiH_x(NR^1R^2)_{4-x}$  (ここで、 $x$  は、1、2、3、または4であり;  $R^1$  および  $R^2$  は、独立して、H または直鎖状、分枝鎖状もしくは環状  $C1-C6$  炭素鎖であり; 好ましくは、*TriDMA*、*BTBAS*、および/または *BDEAS*)、およびそれらの任意の組合せから選択されるケイ素源が挙げられる。あるいは、目的とする膜は、ゲルマニウム (*Ge*) を含有してもよく、その場合、上記の *Si* 含有反応剤種は、*Ge* 含有反応剤種で置き換えられ得る。

【 0 0 5 8 】

所望のランタニド含有膜が、例えばおよび限定はされないが、*Ge*、*Ti*、*Ta*、*Hf*、*Zr*、*Nb*、*Mg*、*Al*、*Sr*、*Y*、*Ba*、*Ca*、*As*、*Sb*、*Bi*、*Sn*、*Pb*、またはそれらの組合せなどの別の元素も含有する場合、反応剤種としては、限定はされないが、 $SbR^i_3$  または  $SnR^i_4$  などのアルキル (ここで、各  $R^i$  は、独立して、H または直鎖状、分枝鎖状もしくは環状  $C1-C6$  炭素鎖である)、 $Sb(OR^i)_3$  または  $Sn(OR^i)_4$  などのアルコキシド (ここで、各  $R^i$  は、独立して、H または直鎖状、分枝鎖状もしくは環状  $C1-C6$  炭素鎖である)、および  $Sb(NR^1R^2)(NR^3R^4)(NR^5R^6)$  または  $Ge(NR^1R^2)(NR^3R^4)(NR^5R^6)(NR^7R^8)$  などのアミン (ここで、各  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、および  $R^8$  は、独立して、H、 $C1-C6$  炭素鎖、またはトリアルキルシリル基であり、炭素鎖およびトリアルキルシリル基はそれぞれ、直鎖状、分枝鎖状もしくは環状である)、およびそれらの任意の組合せから選択される前駆体が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

ランタニド前駆体および1つまたは複数の反応剤種は、反応器中に同時に導入されてもよく (化学蒸着)、連続的に導入されてもよく (原子層堆積)、または他の組合せで導入されてもよい。例えば、ランタニド前駆体は、1つのパルスで導入されてもよく、2つのさらなる金属源が、別のパルスで一緒に導入されてもよい [改良原子層堆積]。あるいは、反応器は、ランタニド前駆体の導入の前に、反応剤種を既に含み得る。反応剤種は、反応器から離れて配置されたプラズマシステムに通されて、ラジカルへと分解され得る。あるいは、ランタニド前駆体は、他の反応剤種がパルスによって導入される間、連続的に反応器に導入され得る (パルス化学蒸着)。各例において、パルスの後、導入された過剰な量の成分を除去するためにパージまたは排気工程が続き得る。各例において、パルスは、約0.01秒~約10秒、あるいは約0.3秒~約3秒、あるいは0.5秒~約2秒の範

10

20

30

40

50

囲の期間にわたって続き得る。

【 0 0 6 0 】

1つの非限定的な例示的な原子層堆積型プロセスにおいて、ランタニド前駆体の気相が、反応器中に導入され、ここで、ランタニド前駆体の少なくとも一部が、自己制限的に好適な基板と反応する。次に、過剰なランタニド前駆体が、反応器をパージおよび/または排気することによって、反応器から除去され得る。オゾンなどの酸素源が、反応器中に導入され、ここで、それは、吸収されたランタニド前駆体と反応する。過剰な酸素源が、反応器をパージおよび/または排気することによって、反応器から除去される。所望の膜がランタニド酸化物膜である場合、この二段階プロセスは、所望の膜厚を提供し得るか、または必要な厚さを有する膜が得られるまで繰り返され得る。

10

【 0 0 6 1 】

$\text{LaGeO}_x$  (ここで、 $x$  は、1 ~ 5 (両端値を含む) の範囲の数である) は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が  $\text{Ge}$  または  $\text{GeO}_2$  基板上に堆積されるとき、自然に生じ得る。 $\text{LaGeO}_x$  膜は、高い正孔移動度および低いドーパント活性化温度のため、金属酸化物半導体 ( $\text{MOS}$ ) デバイスにおけるチャンネル材料として働き得る。

【 0 0 6 2 】

あるいは、 $\text{LaO}_x$  膜は、 $\text{HfO}_x$  または  $\text{ZrO}_x$  高誘電率ゲート誘電体膜上のキャッピング層として堆積されてもよく、ここで、 $x$  は、1 ~ 5 (両端値を含む) の範囲の数である。 $\text{LaO}_x$  キャッピング層は、ゲート誘電体層と金属ゲートとの間のフェルミ準位のピン留め効果を低減する。

20

【 0 0 6 3 】

別の代替例において、所望の膜が、別の元素を含有するランタニド酸化物膜である場合、上記の二段階プロセスの後、反応器中への前駆体の蒸気の導入が続き得る。前駆体は、堆積されるランタニド金属酸化物膜の性質に基づいて選択されることになり、異なるランタニド前駆体を含み得る。反応器中への導入の後、前駆体は、基板と接触される。過剰な前駆体が、反応器をパージおよび/または排気することによって、反応器から除去される。もう一度、酸素源が、反応器中に導入されて、前駆体と反応し得る。過剰な酸素源が、反応器をパージおよび/または排気することによって、反応器から除去される。所望の膜厚が得られた場合、プロセスは終了され得る。しかしながら、より厚い膜が所望される場合、四段階プロセス全てが繰り返され得る。ランタニド前駆体、前駆体、および酸素源の提供を交互に行うことによって、所望の組成および厚さの膜を堆積することができる。

30

【 0 0 6 4 】

上述されるプロセスから得られるランタニド含有膜またはランタニド含有層は、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{LaLn})\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaSi}_x\text{O}_y$ 、 $\text{LaGe}_x\text{O}_y$ 、 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{Mn})\text{LnO}_3$ 、 $\text{HfLaO}_x$  または  $\text{ZrLaO}_x$ 、 $\text{LaSrCoO}_4$ 、 $\text{LaSrMnO}_4$  を含んでもよく、ここで、 $\text{Ln}$  は、異なるランタニドであり、 $x$  は、1 ~ 5 (両端値を含む) である。好ましくは、ランタニド含有膜は、 $\text{HfLaO}_x$  または  $\text{ZrLaO}_x$  を含み得る。当業者は、適切なランタニド前駆体および反応剤種の賢明な選択によって、所望の膜組成が得られることを認識するであろう。

【 0 0 6 5 】

40

所望の膜厚を得たら、膜は、さらなる処理、例えば、熱アニール、ファーンズアニール、高速熱アニール、紫外線または電子線硬化、および/またはプラズマガス照射に供され得る。当業者は、これらのさらなる処理工程を行うのに用いられるシステムおよび方法を認識する。例えば、ランタン含有膜は、不活性雰囲気、H含有雰囲気、N含有雰囲気、O含有雰囲気下、またはそれらの組合せで、約0.1秒 ~ 約7200秒の範囲の時間にわたって、約200 ~ 約1000の範囲の温度に曝され得る。最も好ましくは、温度は、アルゴンの不活性雰囲気下で1800秒間にわたって350である。得られた膜は、より少ない不純物を含有し得るため、改善された密度を有し、リーク電流の改善が得られる。アニール工程は、堆積プロセスが行われる同じ反応器中で行われ得る。あるいは、基板は、反応器から取り出されてもよく、アニール/フラッシュアニールプロセスが、別の装

50

置中で行われる。上記の後処理方法のいずれも（特に、熱アニールであるが）、ランタニド含有膜の炭素および窒素汚染を減少させるのに有効であることが分かった。これは、ひいては、膜のリーク電流および界面トラップ密度（ $D_{it}$ ）を改善する傾向がある。

【 0 0 6 6 】

本発明の実施形態が、示され、記載されているが、本発明の趣旨または教示から逸脱せずに、本発明の変更を、当業者によって行うことができる。本明細書に記載される実施形態は、例示的なものに過ぎず、限定的なものではない。組成物および方法の多くの変形および変更が、可能であり、本発明の範囲内である。したがって、保護範囲は、本明細書に記載される実施形態に限定されず、以下の特許請求の範囲によってのみ限定され、その範囲は、特許請求の範囲の主題の全ての均等物を含むものとする。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 L 21/318(2006.01)

F I

H 0 1 L 21/318

B

アベニュー 1 9 7

(72)発明者 デヒョン・キム

大韓民国 ソウル 0 3 7 2 2 ソデムン - ク ヨンセイ - ロ 5 0 ヨンセイ・エンジニアリング・  
パーク スイート 1 7 6

(72)発明者 ウンテ・ノ

大韓民国 ソウル 1 2 0 - 7 4 9 ソデムン - ク ヨンセイ - ロ 5 0 ヨンセイ・エンジニアリン  
グ・パーク スイート 1 7 6

(72)発明者 ジャン・マルク・ジラード

フランス共和国 パリ 7 5 0 0 7 カイ・ドルセイ 7 5 レール・リキード - ソシエテ・アノニム  
・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード内

審査官 宮崎 園子

(56)参考文献 特表 2 0 0 9 - 5 2 9 5 7 9 ( J P , A )

特開平 0 3 - 1 6 3 0 8 8 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 5 9 6 7 4 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 2 3 C 1 6 / 1 8

C 0 7 F 5 / 0 0

C 2 3 C 1 6 / 4 0

C 2 3 C 1 6 / 4 5 5

H 0 1 L 2 1 / 3 1 6

H 0 1 L 2 1 / 3 1 8

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )