

**Synthese, Struktur und CVD-Abscheideverhalten von  
Platin(0)- und neuartigen Platin(II)-Komplexen mit  
Diorganylaminodifluorphosphan-Liganden**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
**Alexander Strätz**  
aus Kronberg im Taunus

Köln 2001

Berichtersteller:

Prof. Dr. G. Meyer

Prof. Dr. U. Ruschewitz

Tag der mündlichen Prüfung:

06. November 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von  
Oktober 1998 bis Februar 2001 unter Leitung von  
Prof. Dr. Th. Kruck am Institut für Anorganische Chemie  
der Universität zu Köln durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

**Herrn Prof. Dr. Th. Kruck**

möchte ich für das interessante Thema und die mir jederzeit  
gewährte Unterstützung und Förderung herzlich danken.

*Für Axel und Franz*

## Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonato-Ligand
bipy	2,2'-Bipyridin
Bsp.	Beispiel
Bu	<i>n</i> -Butyl
bzw.	beziehungsweise
<i>c</i> -Hex	<i>cyclo</i> -Hexyl
ca.	circa
CVD	<u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition
$d_{\text{ber}}$	berechnete Dichte
d.h.	das heißt
EDX	<u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>X</u> -Ray Fluorescence
Et	Ethyl
etc.	et cetera
Gew. %	Gewichtsprozent
h	Stunde
Hex	<i>n</i> -Hexyl
hfac	1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonato-Ligand
i. A.	im Allgemeinen
<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -Butyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
L	neutraler Ligand
$\lambda$	Wellenlänge
Me	Methyl
n. e.	nicht ermittelt
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	<i>n</i> -Propyl
PVD	<u>P</u> hysical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition
R	Organylrest

Reakt.-Gas	Reaktandgas
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
s. S.	siehe Seite
sccm	Standard Kubikzentimeter pro Minute (60 ml/h)
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
TMS	Tetramethylsilan
T <sub>S</sub>	Substrattemperatur
u. a.	unter anderem
Verd.-Gas	Verdünnungsgas
X	anionischer Ligand
Z	Zellbesetzung
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
z. Vgl.	zum Vergleich
Zers.	Zersetzung

## Spektroskopische Symbole

{ <sup>1</sup> H}	protonenkoppeltes NMR-Spektrum
δ	chemische Verschiebung
J	Betrag des Wertes der Kopplungskonstante
M <sup>+</sup>	Molekülion
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis

## Multiplizitätsangaben bei NMR-Spektren

d	Dublett
dd	dublettiertes Dublett
dt	dublettiertes Triplet
m	Multiplet
s	Singulett
t	Triplet
tq	triplettiertes Quartett

## **Anmerkung zur Nomenklatur:**

In der vorliegenden Arbeit werden die Phosphorsubstituenten in den Aminodifluorphosphan-Liganden der allgemeinen Form  $\text{PF}_2\text{NR}_2$  nicht strikt nach der alphabetischen Reihenfolge benannt, sondern im Interesse der besseren Lesbarkeit nach der Notation:

### **Diorganylamino-difluor-phosphan**

Abweichend von der durch die IUPAC empfohlenen Formelschreibweise wird bei der Benennung der Platin(II)-Komplexe aus Gründen der besseren Lesbarkeit der Neutralligand (i. A. Phosphan) vor dem anionischen Liganden genannt. Auf die Angabe "*cis*" wird bei der Beschreibung der Platin(II)-Komplexe weitestgehend verzichtet.

Bsp.:  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$

Die IUPAC-Regel, Komplexe in eckigen Klammern anzugeben, wird bei ionischen Komplexen konsequent angewandt. Neutralkomplexe werden aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne diese Klammern angegeben.

Für das Zentralmetall, die anionischen Liganden und die Neutralliganden werden ihre Formelsymbole und/oder ihr (evtl. abgekürzter) Name verwendet.

Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis kenntlich gemacht.

Alkylreste, die ohne nähere Konfigurationsbezeichnung angegeben werden, bezeichnen immer den entsprechenden *n*-Alkylrest.



# Inhaltsverzeichnis

	Seite:
<b>A Einleitung</b>	1
<b>B Allgemeiner Teil</b>	5
<b>I Platin und seine Verbindungen</b>	5
<u>1 Platin</u>	5
<u>2 Platin als Zentralmetall in Komplexen</u>	6
<u>3 Platin in der NMR-Spektroskopie</u>	9
<b>II Diorganylaminodifluorosphane</b>	11
<b>III Tetrakis(dialkylaminodifluorosphan)platin(0)-Komplexe</b>	13
<b>IV Dimethylbis(diorganylaminodifluorosphan)platin(II)-Komplexe</b>	15
<u>1 Dimethylbis(dimethylaminodifluorosphan)platin(II)</u>	18
1.1 Darstellung und Eigenschaften	18
1.2 Massenspektrometrische Untersuchungen	18
1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen	22
1.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum	22
1.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum	24
1.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum	26
1.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum	28
<u>2 Bis(diethylaminodifluorosphan)dimethylplatin(II)</u>	29
2.1 Darstellung und Eigenschaften	29
2.2 Massenspektrometrische Untersuchungen	30
2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen	33
2.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum	33
2.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum	34
2.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum	36
2.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum	36
<u>3 Dimethylbis(dipropylaminodifluorosphan)platin(II)</u>	37
3.1 Darstellung und Eigenschaften	37
3.2 Massenspektrometrische Untersuchungen	38
3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen	40

3.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektrum</i>	40
3.3.2	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum</i>	42
3.3.3	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum</i>	43
3.3.4	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum</i>	44
<u>4</u>	<u>Bis(dibutylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</u>	44
4.1	Darstellung und Eigenschaften	44
4.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	45
4.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	47
4.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektrum</i>	47
4.3.2	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum</i>	48
4.3.3	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum</i>	50
4.3.4	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum</i>	50
<u>5</u>	<u>Bis(dihexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</u>	51
5.1	Darstellung und Eigenschaften	51
5.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	52
5.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	53
5.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektrum</i>	53
5.3.2	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum</i>	55
5.3.3	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum</i>	56
5.3.4	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum</i>	57
<u>6</u>	<u>Bis(diiso-propylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</u>	57
6.1	Darstellung und Eigenschaften	57
6.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	58
6.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	60
6.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektrum</i>	60
6.3.2	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum</i>	61
6.3.3	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum</i>	63
6.3.4	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum</i>	64
<u>7</u>	<u>Bis(diiso-butylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</u>	64
7.1	Darstellung und Eigenschaften	64
7.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	65
7.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	66
7.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektrum</i>	66
7.3.2	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum</i>	68

7.3.3	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum</i>	69
7.3.4	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum</i>	70
<b>8</b>	<b><u>Bis(dicyclo-hexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</u></b>	<b>71</b>
8.1	Darstellung und Eigenschaften	71
8.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	71
8.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	73
8.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektrum</i>	73
8.3.2	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum</i>	75
8.3.3	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum</i>	76
8.3.4	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum</i>	77
8.4	Ergebnis der Elementaranalyse	78
8.5	Röntgenstrukturanalyse	78
<b>9</b>	<b><u>Dimethylbis(N-piperidinodifluorphosphan)platin(II)</u></b>	<b>82</b>
9.1	Darstellung und Eigenschaften	82
9.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	82
9.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	85
9.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektrum</i>	85
9.3.2	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum</i>	86
9.3.3	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum</i>	87
9.3.4	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum</i>	88
<b>10</b>	<b><u>Dimethylbis(diphenylaminodifluorphosphan)platin(II)</u></b>	<b>89</b>
10.1	Darstellung und Eigenschaften	89
10.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	90
10.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	91
10.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR-Spektrum</i>	91
10.3.2	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum</i>	93
10.3.3	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum</i>	94
10.3.4	<i>{<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum</i>	95
<b>V</b>	<b>CVD-Abscheidungen mit ausgewählten Diorganylaminodifluorphosphan-Platin-Komplexen</b>	<b>96</b>
<b>1</b>	<b><u>Grundlagen des CVD-Verfahrens</u></b>	<b>96</b>
<b>2</b>	<b><u>Apparative Grundlagen</u></b>	<b>97</b>
<b>3</b>	<b><u>Abscheideuntersuchungen unter Verwendung von Pt(PF<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und Pt(PF<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub></u></b>	<b>99</b>

3.1	Untersuchung der Abscheideeigenschaften von Pt(PF <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	99
3.2	Untersuchung der Abscheideeigenschaften von Pt(PF <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	101
<b>C</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	108
<b>I</b>	<b>Allgemeines zur Arbeitstechnik</b>	108
<b>II</b>	<b>Durchführung analytischer Messungen</b>	108
1	<u>Massenspektren</u>	108
2	<u>NMR-Spektren</u>	108
3	<u>Elementaranalysen</u>	109
4	<u>Röntgenstrukturanalysen</u>	109
5	<u>CVD-Abscheidungen am Kaltwand-Staufluß-Reaktor</u>	109
6	<u>REM-Aufnahmen und EDX-Analysen</u>	110
<b>III</b>	<b>Darstellung der Verbindungen</b>	110
1	<u>Diorganylaminodifluorphosphate</u>	110
1.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dialkylaminodifluorphosphanen	110
1.1.1	<i>Dimethylaminodifluorphosphan</i>	110
1.1.2	<i>Diethylaminodifluorphosphan</i>	111
1.1.3	<i>Dipropylaminodifluorphosphan</i>	111
1.1.4	<i>Dibutylaminodifluorphosphan</i>	111
1.1.5	<i>Dihexylaminodifluorphosphan</i>	111
1.1.6	<i>Diiso-propylaminodifluorphosphan</i>	112
1.1.7	<i>Diiso-butylaminodifluorphosphan</i>	112
1.1.8	<i>Dicyclo-hexylaminodifluorphosphan</i>	112
1.1.9	<i>N-piperidinodifluorphosphan</i>	112
1.2	Darstellung von Diphenylaminodifluorphosphan	113
2	<u>Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Verbindungen</u>	113
2.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Verbindungen	113
2.1.1	<i>Tetrakis(diethylaminodifluorphosphan)platin(0)</i>	114
2.1.2	<i>Tetrakis(dipropylaminodifluorphosphan)platin(0)</i>	114
2.1.3	<i>Tetrakis(dihexylaminodifluorphosphan)platin(0)</i>	114
2.1.4	<i>Tetrakis(dicyclo-hexylaminodifluorphosphan)platin(0)</i>	115
3	<u>Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen</u>	115
3.1	Darstellung von Dichlorobis(dimethylsulfan)platin(II)	115

3.2	Darstellung von Bis(dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan))platin(II)	115
3.3	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Bis(dialkylaminodifluor- phosphan)dimethylplatin(II)-Komplexen	116
3.3.1	<i>Dimethylbis(dimethylaminodifluorphosphan)platin(II)</i>	116
3.3.2	<i>Bis(diethylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</i>	116
3.3.3	<i>Dimethylbis(dipropylaminodifluorphosphan)platin(II)</i>	117
3.3.4	<i>Bis(dibutylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</i>	117
3.3.5	<i>Bis(dihexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</i>	117
3.3.6	<i>Bis(diiso-propylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</i>	117
3.3.7	<i>Bis(diiso-butylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</i>	118
3.3.8	<i>Bis(dicyclo-hexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)</i>	118
3.3.9	<i>Dimethylbis(N-piperidinodifluorphosphan)platin(II)</i>	118
3.4	Darstellung von Dimethylbis(diphenylaminodifluorphosphan)platin(II)	118
<b>D</b>	<b>Zusammenfassung</b>	120
<b>E</b>	<b>Literatur</b>	126
<b>F</b>	<b>Anhang</b>	129

## A Einleitung

Mehr noch als das Gold steht Platin heute landläufig für das "edelste" und "teuerste" aller Edelmetalle. Dabei ist gerade dieses Metall in seiner Entdeckungsgeschichte zunächst verkannt worden.

Alchemisten in Europa beschrieben es als "unreifes Gold"<sup>[1]</sup> und die Indianer Südamerikas warfen es zunächst zurück in die Lagerstätten, um ihm die nötige Zeit zum Reifen zu geben<sup>[2]</sup>.

Zwar wird Platin in altägyptischen Schmuckstücken sowohl in Legierung mit anderen Edelmetallen, als auch z. T. in eigenständiger Verwendung nachgewiesen<sup>[2]</sup>, doch ist anzunehmen, daß das Platin nur zufällig unter die bearbeiteten Werkstoffe geraten und den Ägyptern als eigenständiges Metall nicht bekannt gewesen ist.

Eine erste bewußte Verwendung des Platins läßt sich nach *P. Bergsøe*<sup>[3]</sup> bei den präcolumbianischen Indianern nachweisen. Diese mischten die sehr kleinen Körner des natürlichen Platins, die mit deren primitiver Technik nicht zu schmelzen waren, mit Goldstaub und erhitzen dieses Gemisch in kleinen Anteilen auf einem Stück Holzkohle. Das Gold schmilzt dabei, legt sich um die Platinkörner und schweißt diese etwas zusammen. Erhitzt man nun mit der Lötrohrflamme, so diffundieren die Metalle teilweise ineinander, bis eine eutektische Mischung entsteht, in die die Platinkörner eingebettet sind. Das Werkstück läßt sich nun durch Schmieden und Erhitzen bearbeiten, wobei eine Platin-Gold-Legierung mit etwa 55 bis 60 % Platin entsteht.

Den spanischen Eroberern muß diese Art der Verarbeitung jedoch unbekannt gewesen sein. Erste Berichte beschreiben das Platin unter dem Namen "chumpi" als einen schmirgelähnlichen Stein, der etwas glänzt und nur sehr schwer zu bearbeiten ist<sup>[4]</sup>.

Der Name "Platin" geht schließlich auf den Spanier *A. de Ulloa*<sup>[5]</sup> zurück, der 1748 Gold- und Silbervorkommen der Provinz Quito beschreibt, "welche einen Stein enthalten, von solcher Widerstandskraft, daß es nicht leicht sei, ihn zu zerbrechen oder zu zerkleinern". Auch das Feuer bezwinde ihn nicht. Er bezeichnet diesen Stein als "Platina"; ein von *J. C. Scaliger*<sup>[6]</sup> geprägter Begriff, der sich auf das "platina del Pinto", das „Silberlein“ des Flusses Pinto, bezieht.

In den Blick des wissenschaftlichen Interesses gelangte das Platin erst, als es dem Engländer *W. G. Wood* 1741 in Jamaika auffiel und dieser Proben des Metalls an *W. Brownrigg* in London sandte. *Brownrigg* ergänzte den Bericht *Woods* durch eigene Anmerkungen und leitet

ihn *W. Watson* zu, welcher den ersten dieser Berichte „über ein neues Halbmetall namens Platina“ dann am 13. Dezember 1750 vor der Royal Society<sup>[7]</sup> in London verlas.

Die einsetzende wissenschaftliche Beschäftigung mit dem neuen Metall führte schon bald dessen wertvolle Eigenschaften zutage. Bereits 1758 empfahl *M. Baumé*, Platin wegen seines chemisch edlen Charakters und seiner Resistenz gegenüber Hitze, für den Bau von chemischen Gerätschaften einzusetzen<sup>[8]</sup>. Ein umfassender Einsatz als Gebrauchsmetall scheiterte jedoch an dessen Seltenheit.

1813 beschrieb *L. F. Thénard* erstmals die katalytische Wirkung des Platin-Metalls<sup>[9]</sup>. So glüht dünner Platindraht beispielsweise in Methanoldampf auf, da er diesen katalytisch in Formaldehyd und Wasserstoff spaltet<sup>[10]</sup>.

Heute wird Platin beispielsweise bei der technischen Darstellung von Salpetersäure verwendet (Ostwald-Verfahren), wobei Ammoniak bei 600 °C katalytisch mit Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid umgesetzt wird.

Auf der Fähigkeit, große Mengen an Wasserstoff zu adsorbieren und für chemische Reaktionen zu aktivieren, beruht der Einsatz des Platins als Hydrierungskatalysator.

Schließlich wird das, im medizinischen Sprachgebrauch als "Cisplatin" bezeichnete cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] in der Chemotherapie als Antitumormittel eingesetzt<sup>[11]</sup>.

Auch die Anfänge der metallorganischen Chemie sind untrennbar mit dem Element Platin verbunden. 1827 stellte *C. H. Zeise* die erste platinorganische Verbindung, das nach ihm benannte Zeise'sche Salz (K[Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>3</sub>]), dar<sup>[12]</sup>. Bei diesem Kaliumtrichloro(η<sup>2</sup>-ethen)-platinat(II) handelt es sich auch um den insgesamt ersten bekannten Olefinkomplex, welcher zugleich als erste metallorganische Verbindung überhaupt aufgefaßt werden kann. *C. H. Zeise* bezeichnete die Verbindung noch als Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Chlorkalium. Erst 1971 gelang es *J. A. Jarvis*, die Struktur des Zeise'schen Salzes vollständig aufzuklären<sup>[13]</sup>.

Den ersten Carbonyl-Metall-Komplex konnte *P. Schützenberger* 1868 mit Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> darstellen<sup>[14]</sup> und über das [Pt(CO)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> konnte er zwei Jahre später die Brücke zum ersten Phosphan-Metall-Komplex, dem [Pt(PCl<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, schlagen<sup>[15]</sup>. Beide Komplexe wurden von *Schützenberger* jedoch noch als einkernige Verbindungen formuliert. Aufbauend auf diesen Arbeiten konnte dann im Jahre 1891 *H. Moissan* mit [Pt(PF<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>]<sub>2</sub> nicht nur den ersten Trifluorphosphan-Metall-Komplex darstellen<sup>[16]</sup>, sondern er erkannte auch den zweikernigen Charakter dieser Verbindungen. Ein Jahr zuvor war es *L. Mond* gelungen, mit Ni(CO)<sub>4</sub> den ersten binären Carbonyl-Metall-Komplex zu synthetisieren<sup>[17]</sup>.

Obwohl *W. Hieber* 1928, mit der systematischen Erforschung der Carbonyl-Metall-Komplexe, die Reihe der bekannten binären Carbonyl-Metall-Verbindungen um zahlreiche Vertreter erweiterte<sup>[18]</sup> und mit der Untersuchung ihrer Bindungsverhältnisse den Grundstein der modernen Komplexchemie legte, gelang es nicht, einen dem  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  analogen Platinkomplex darzustellen.

Durch die Entwicklung des Verfahrens der reduktiven Fluorosphanierung konnte *Th. Kruck* 1967 dem System der Carbonyl-Metall-Komplexe ein analoges System der Trifluorosphan-Metall-Komplexe gegenüberstellen<sup>[19]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeiten gelang es 1965, mit dem  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$  einen ersten binären Neutralkomplex des Platins darzustellen<sup>[20]</sup>.

Heutzutage findet Platin eine immer größere Verwendung in der Mikroelektronik und der Katalysatortechnik<sup>[21,22]</sup>. Dabei konzentriert sich das Interesse auf die Erzeugung möglichst dünner und gleichmäßiger Platinschichten, die eine möglichst große Oberflächenaktivität aufweisen. Ein großes Potential für die Abscheidung möglichst dünner, gleichmäßiger Materialschichten bietet das Verfahren der chemischen Dampfabscheidung (Chemical Vapour Deposition). Hierbei wird eine möglichst leicht flüchtige Verbindung (der Precursor) im Vakuum verdampft und mittels eines Trägergases zu einem beheizten Substrat transportiert, an dessen heißer Oberfläche er sich zersetzt und dabei die funktionelle Schicht abscheidet<sup>[23]</sup>. Eine schematische Darstellung des Prozesses zeigt Abbildung 1.

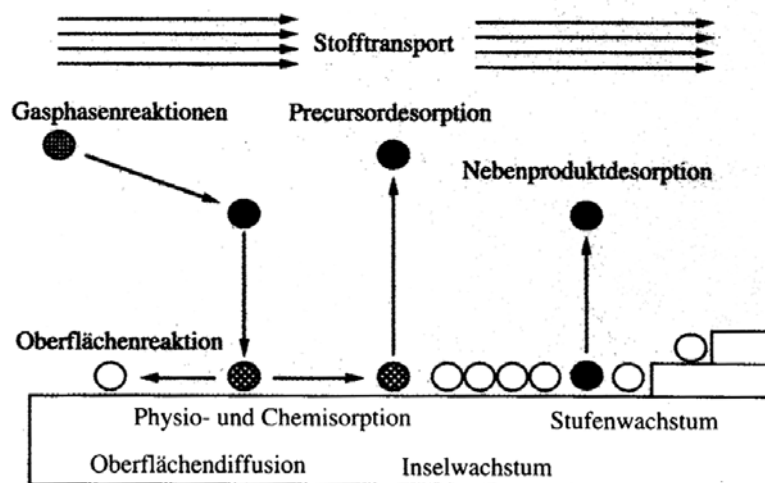


Abb. 1: Schematische Darstellung des CVD-Prozesses<sup>[23]</sup>



Anwendungen für dieses Verfahren finden sich beispielsweise bei der Beschichtung von Quarz- oder Aluminiumträgern in der Katalysatortechnik<sup>[24]</sup> sowie bei der Fertigung von Platinkontakten zwischen Dioden, Widerständen und dem Basismaterial Silicium in der Mikroelektronik<sup>[25]</sup>. Auch für die, in letzter Zeit immer stärker in den Blickpunkt des Interesses geratene, Fertigung von Brennstoffzellen bietet das CVD-Verfahren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten<sup>[26,27,28,29]</sup>.

Grundlage für den CVD-Prozeß ist ein für die Abscheidung geeigneter Precursor. Diese Verbindung sollte möglichst leicht zu handhaben sein (d.h. möglichst luftstabil, hydrolyseunempfindlich, ungiftig etc.); sie sollte eine gute Flüchtigkeit aufweisen und die Abscheidetemperatur sollte für das Substrat unbedenklich sein.

Das 1965 von *Th. Kruck* erstmals dargestellte  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ <sup>[20]</sup> ist bis heute einer der bedeutendsten Precursoren für das laserinduzierte CVD-Verfahren<sup>[30]</sup>. Die Verbindung zeichnet sich durch ihre Luftstabilität sowie ihre bemerkenswerte Flüchtigkeit aus. So läßt sie sich bereits bei Raumtemperatur im Prozeßvakuum verdampfen. Negativ zu vermerken ist jedoch die Tatsache, daß die Verbindung nur im Druckautoklaven bei 100 °C und 40 bar darstellbar ist. Ferner ist sie, wie auch der freie Ligand  $\text{PF}_3$ , außerordentlich giftig und führt, aufgrund der großen Affinität des  $\text{PF}_3$  zum Hämoglobin des Blutes, zum Erstickungstod.

Ähnliche Ligandeneigenschaften wie  $\text{PF}_3$  besitzt Diethylaminodifluorphosphan ( $\text{PF}_2\text{NEt}_2$ ). Der analoge Platin(0)-Komplex  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_4$  konnte 1993 von *Th. Kruck* und *S. Puttkamer-Weingart* erstmals in einer druckfreien Reaktion dargestellt werden<sup>[31]</sup>. Aufbauend auf dieser Reaktion wurden in den darauffolgenden Jahren zahlreiche Komplexe des Typs  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NR}_2)_4$  bzw.  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NR}_2)_2\text{Cl}_2$  von *Th. Kruck* und *I. Thate* dargestellt<sup>[32,33]</sup>. Mit Ausnahme einiger Vorversuche<sup>[32]</sup> im Zweizonen-Heißwandreaktor sind jedoch bis heute keine eingehenden Untersuchungen bezüglich der Abscheideeigenschaften dieser Verbindungen durchgeführt worden.

Diese Untersuchungen sollen nun im Rahmen dieser Arbeit erstmals vorgenommen werden. Da die bereits von *I. Thate* durchgeführten Vorversuche, insbesondere für die Komplexe des Typs  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NR}_2)_2\text{Cl}_2$ , positive Ergebnisse erwarten lassen, diese jedoch im technischen CVD-Prozeß substratkorrodierendes HCl-Gas abscheiden, soll in der vorliegenden Arbeit ferner die bislang unbekannte Substanzklasse der Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)-platin(II)-Verbindungen ( $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NR}_2)_2\text{Me}_2$ ) erschlossen und ebenfalls auf ihre Abscheideeigenschaften hin überprüft werden.

## B Allgemeiner Teil

### I Platin und seine Verbindungen

#### 1 Platin

Das an 78-ster Stelle des Periodensystems stehende Platin kommt in der Natur zumeist gediegen<sup>[34]</sup> aber auch in gebundener Form als Sulfid (PtS "Cooperit"), Arsenid (PtAs<sub>2</sub> "Sperrylith") bzw. Selenid oder Tellurid<sup>[35]</sup> vor. Dabei tritt es fast immer vergesellschaftet mit den übrigen "Platinmetallen" Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium und Palladium sowie den "Münzmetallen" Silber und Gold auf. Die Abtrennung von diesen geschieht in Scheideanstalten. In einem ersten Schritt werden dabei die leichter oxidierbaren Metalle Au, Pd und Pt mit Königswasser herausgelöst, anschließend wird zuerst das Gold durch Zugabe von FeCl<sub>2</sub> in elementarer Form ausgefällt. Schließlich kann auch das Platin durch Zugabe von Ammoniumchlorid als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] ausgefällt werden.

Mit einem Anteil von 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-7</sup> Gew.-% am Aufbau der Erdkruste gehört Platin zu den seltensten Elementen. Sein Name leitet sich vom spanischen "platina" ab, was "Silberchen" bedeutet. Diesen geringschätzenden Namen verdankt Platin seiner äußerlichen Ähnlichkeit zum Silber und seinem, im Vergleich zu diesem, hohen Schmelzpunkt von 1772 °C<sup>[35]</sup>, der einer Verarbeitung dieses Metalls lange entgegenstand. Der Siedepunkt liegt bei 3830 °C.

Bei Raumtemperatur hat Platin eine Dichte von 21,45 g/cm<sup>3</sup> und liegt in kubisch-dichtester Kugelpackung vor.

Trotz seines hohen Normalpotentials von +1,60 V, löst sich Platin, aufgrund seiner großen Neigung zur Komplexbildung, bereitwillig in Königswasser. Selbst in Salzsäure ist Platin, in Gegenwart von Luft, unter Bildung von [Pt<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> löslich. Auch geschmolzene Hydroxide, Cyanide und Sulfide lösen Platin, weshalb diese Stoffe nicht in Platintiegeln erhitzt werden dürfen.

In seinen Verbindungen überwiegen die Oxidationsstufen **+II** (z.B. PtCl<sub>2</sub>, PtO) und **+IV** (z.B. PtCl<sub>4</sub>, PtO<sub>2</sub>), die gleichermaßen stabil sind. Doch sind auch eine Reihe von Verbindungen bekannt, in denen Platin die Oxidationsstufen **0** (z.B. Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), **+I** (z.B. [Pt<sub>2</sub>(CNMe)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>), **+III** (z.B. [Pt(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]) und **+V** (z.B. [PtF<sub>6</sub>]) einnimmt. Auch in der Oxidationsstufe **+VI**

existieren einige Verbindungen (z.B.  $\text{PtF}_6$ ,  $\text{PtO}_3$ ), die jedoch stark oxidativen Charakter haben.  $\text{PtF}_6$  ist so beispielsweise in der Lage, Xenon zu  $\text{XeF}_2$  oder Sauerstoff zu  $\text{O}_2^+$  zu oxidieren<sup>[35]</sup>. Die Platinhalogenide des Typs  $\text{PtX}_3$  dagegen sind keine Verbindungen des dreiwertigen Platins, sondern gemischt valente Halogenide der Form  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{X}_2 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}\text{X}_4$ .

Eine der wichtigsten Ausgangssubstanzen für die Darstellung von Verbindungen des zweiwertigen Platins ist Platindichlorid ( $\text{PtCl}_2$ ), das sich einerseits durch Erhitzen von Platin im Chlorstrom ( $\alpha$ - $\text{PtCl}_2$ ), andererseits durch Thermolyse der Hexachloroplatin(IV)-Säure<sup>[35]</sup> ( $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\beta$ - $\text{PtCl}_2$ ) darstellen läßt. Während die Struktur des  $\alpha$ - $\text{PtCl}_2$  nach wie vor unbekannt ist<sup>[81]</sup>, bildet  $\beta$ - $\text{PtCl}_2$  hexamere Moleküle  $[\text{PtCl}_2]_6$  mit quadratisch-ebener Cl-Koordination der Pt-Atome (siehe Abb. 2).

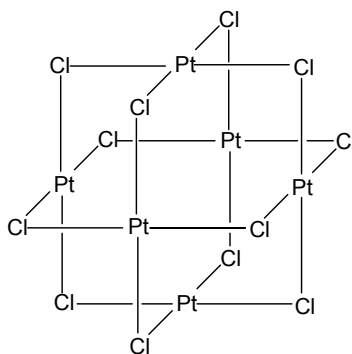


Abb. 2: Struktur von  $\beta$ - $\text{PtCl}_2$

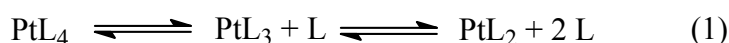
## 2 Platin als Zentralmetall in Komplexen

Platin bildet, insbesondere in den Oxidationsstufen **+II** und **+IV**, eine Vielzahl thermodynamisch und kinetisch stabiler Komplexe. Ferner sind, neben Verbindungen mit Platin in den Oxidationsstufen **+V** und **+VI**, auch zahlreiche Komplexe mit Platin in der Oxidationsstufe **0** bekannt.

Mit einem van der Waals-Radius von nur 170-180 pm (z. Vgl.: He: 180 pm)<sup>[36]</sup> weist das Platin(0)-Atom eine außerordentlich hohe Elektronendichte auf. Komplexe des Platins in dieser Oxidationsstufe existieren daher nur mit  $\text{PR}_3$ , CO oder anderen Liganden mit extrem hoher  $\pi$ -Akzeptorstärke, wie z.B.  $\text{PF}_3$ .

In ihren chemischen Eigenschaften gleichen die Platin(0)-Komplexe den analogen Nickel(0)-Komplexen. Die geringere Neigung des Platins zur Ausbildung von  $\pi$ -Rückbindungen<sup>[37]</sup> führt jedoch dazu, daß beispielsweise kein, dem  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  analoges, Tetrakis(carbonyl)-platin(0) existiert. Der Austausch einer oder mehrerer Carbonylgruppen gegen Triphenylphosphan, welches ein stärkerer  $\sigma$ -Donor, aber ein schlechterer  $\pi$ -Akzeptor als das Kohlenmonoxid ist, führt dagegen zu den recht beständigen Carbonyltriphenylphosphinplatin(0)-Verbindungen. Erwartungsgemäß weisen alle diese Verbindungen mit  $d^{10}$ -Konfiguration eine tetraedrische Struktur auf.

Alle Verbindungen des Typs  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$  zeigen ähnliche chemische Eigenschaften. Charakteristisch ist hier die Neigung,  $\text{PR}_3$ -Liganden abzugeben. Die daraus resultierenden  $\text{PtL}_3$ - bzw.  $\text{PtL}_2$ -Verbindungen neigen anschließend zu oxidativen Additionsreaktionen, aus denen Pt(II)-Komplexe entstehen.



Die Tendenz zur Abspaltung scheint dabei stark von der Größe des Phosphanliganden abhängig zu sein. Dabei kann die Dissoziation bei den meisten Triaryl- und Alkyldiarylphosphanplatin(0)-Komplexen bis zum  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$  fortschreiten. Zwar ist das Ausmaß der Dissoziation für einen Nachweis mittels NMR-Spektroskopie zu gering<sup>[38]</sup>, doch kann, anhand kinetischer Messungen, für einige Reaktionen eine Beteiligung des  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$  postuliert werden<sup>[39]</sup>. Bei  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$ -Komplexen mit sterisch weniger anspruchsvollen  $\text{PR}_3$ -Liganden, wie Trialkyl- und Dialkylarylphosphanplatin(0)-Komplexen, kann dagegen keine Dissoziation nachgewiesen werden.

In der Oxidationsstufe +II bildet Platin eine Reihe stabiler Neutralkomplexe des Typs  $\text{PtL}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{H}^-$ , Alkyl- oder Arylgruppe etc.;  $\text{L} = \text{NR}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{SR}_2$ , Alkene etc.). Ebenso treten auch die entsprechenden zweikernigen Komplexe der Struktur  $[\text{PtLX}_2]_2$  auf. Ferner sind eine beträchtliche Anzahl an kationischen und anionischen Komplexen bekannt (z.B.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  bzw.  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ).

Im Allgemeinen sind die Komplexe des zweiwertigen Platins vierfach koordiniert und zeigen, als Komplexe mit Platin in  $d^8$ -Konfiguration, eine quadratisch-planare Struktur. Im Falle der  $\text{PtL}_2\text{X}_2$ -Verbindungen existieren daher immer jeweils ein *cis*- und ein *trans*-Isomer. In Gegenwart von überschüssigem Neutralliganden L isomerisieren diese Verbindungen jedoch

sehr schnell über einen fünffach koordinierten Übergangszustand, so daß man präparativ i.A. immer das thermodynamisch stabilere Konfigurationsisomer erhält.

Im Kristall neigen einige Platin(II)-Komplexe zur Ausbildung axialer Pt-Pt-Wechselwirkungen. Daraus resultierend kann es zur Ausbildung langer, aus Platinatomen bestehender Ketten kommen. Noch häufiger ist die Bildung zweikerniger Komplexe des Typs  $[\text{PtLX}_2]_2$ , in denen beide Kerne über  $\text{X}^-$ -Anionen verbrückt sind. Meistens weisen diese Komplexe noch eine direkte Platin-Platin-Bindung auf. Die Brückenbildungstendenzen der  $\text{X}^-$ -Anionen können dabei in der Reihe  $\text{SnCl}_3^- < \text{RSO}_2^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{SR}^- < \text{PR}_2^-$  geordnet werden. Dabei zeigen  $\text{SR}^-$ - und  $\text{PR}_2^-$ -Gruppen ferner eine ausgeprägte Neigung zur Ausbildung viergliedriger Ringe. Diese Ringbildung läßt sich durch die Überlappung besetzter  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale des Platins mit den unbesetzten d-Orbitalen des Schwefels bzw. des Phosphors erklären (delokalisierte Bindung).

Neben den vierfach koordinierten Platin(II)-Verbindungen, sind eine Reihe von Komplexen des zweiwertigen Platins mit fünffacher Koordination bekannt, die sowohl mit trigonal-bipyramidaler Struktur (z.B.  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ ), als auch quadratisch-pyramidal (z.B.  $[\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4\text{I}]^+$ ) auftreten können. Schließlich sind auch einige sechsfach koordinierte, oktaedrische Platin(II)-Komplexe, wie zum Beispiel  $[\text{Pt}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ , bekannt.

Ebenso wie in der Oxidationsstufe **+II**, bildet Platin auch in der Oxidationsstufe **+IV** eine Vielzahl äußerst stabiler Verbindungen, die ausnahmslos sechsfach koordiniert sind und in oktaedrischer Struktur vorliegen. In erster Linie ist hier das  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ -Anion zu nennen, das beim Auflösen von Platinmetall in Königswasser entsteht. Die Hexachloroplatin(IV)-Säure, bzw. deren Kalium- oder Ammoniumsalz, sind Ausgangsverbindungen für die Darstellung der meisten Platinverbindungen.

Die Neigung zu oktaedrischer Koordination ist dabei so ausgeprägt, daß sie in einigen Komplexen zu ungewöhnlichen Bindungszuständen führt. So wird der Acetylacetonat-Ligand im  $\text{Pt}(\text{acac})(\text{bipy})\text{Me}_3$  nur über ein Sauerstoffatom gebunden, obwohl die  $\beta$ -Diketonat-Liganden in der Regel sehr stabile Chelatkomplexe bilden<sup>[37]</sup>.

Ein anderes Beispiel stellt die monomere Arylverbindung  $\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4$  dar<sup>[40]</sup>, in der die sechsfache Koordination durch Wechselwirkung mit zwei ortho-ständigen Chloratomen erreicht wird. Diese Verbindung ist zugleich auch die erste homoleptische metallorganische Verbindung mit Platin(IV).

Eine herausragende Stellung innerhalb der Platin(IV)-Komplexe nehmen Komplexe mit Ammin-Liganden ein. So umfaßt die Reihe der bekannten Verbindungen beispielsweise vom

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]X<sub>4</sub> bis zum M<sup>I</sup>[Pt(NH<sub>3</sub>)X<sub>5</sub>] sämtliche Zwischenprodukte. Im Gegensatz zu den Ammin-Komplexen sind dagegen nur wenige Verbindungen mit Phosphan- oder Arsan-Liganden bekannt, da an diesen häufig Reduktion zu Platin(II) erfolgt.

Komplexverbindungen mit Platin in der Oxidationsstufe +I sind ausschließlich dimer und weisen meistens eine direkte Platin-Platin-Bindung auf<sup>[37]</sup>. Ebenso gibt es einige zweikernige Komplexe mit Platin-Platin-Bindung, in denen Platin die Oxidationsstufe +III aufweist. Dabei ist jedoch strittig, ob und welche dieser Verbindungen als Platin(III)-Platin(III)- und welche als Platin(II)-Platin(IV)-Verbindungen aufgefaßt werden dürfen. Daneben sind noch einige wenige monomere Komplexe wie z. B. das [Pt(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> mit Platin in der Oxidationsstufe +III bekannt. Auch diese Verbindungen haben quadratisch-planare Struktur.

Verbindungen des Platin(V) sind nur mit Fluoridionen bekannt. PtF<sub>5</sub> ist dabei ein so starker Fluor-Akzeptor, daß das oktaedrische [PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, im Gegensatz zum leicht hydrolysierbaren PtF<sub>5</sub>, unzersetzt in Wasser löslich ist.

### 3 Platin in der NMR-Spektroskopie

Bis zum heutigen Tag sind 36 Isotope des Platins bekannt, von denen jedoch nur sechs in der Natur vorkommen<sup>[35]</sup>. Eine Zusammenfassung dieser Nuklide zeigt Tabelle 1.

Tab. 1: Natürliche Isotope des Platins

Nuklid	Natürliche Häufigkeit	Halbwertszeit $\tau_{1/2}$	Kernspin
<sup>190</sup> Pt	0,01 %	6,9 × 10 <sup>11</sup> a α-Strahler	0
<sup>192</sup> Pt	0,79 %	10 <sup>15</sup> a α-Strahler	0
<sup>194</sup> Pt	32,9 %	stabil	0
<sup>195</sup> Pt	33,8 %	stabil	½
<sup>196</sup> Pt	25,3 %	stabil	0
<sup>198</sup> Pt	7,2 %	stabil	0

Von diesen Isotopen ist lediglich das mit 33,8 %iger Häufigkeit auftretende  $^{195}\text{Pt}$  NMR-aktiv. Daraus folgt, daß nur 33,8 % der dargestellten, monomeren Komplexmoleküle einen NMR-aktiven Kern beinhalten. Für die durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen hat dies zur Folge, daß für diese Moleküle eine Kopplung mit dem  $^{195}\text{Pt}$ -Kern zu beobachten ist, die zu einer Dublettierung des Signals führt. Die übrigen 66,2 % der Moleküle enthalten dagegen keinen NMR-aktiven Kern, der die Aufnahmen anderer aktiver Kerne beeinflusst. Als Resultat ergibt sich damit für die aufgenommenen Spektren, daß ein mit Platin koppelndes Signal im Spektrum als Pseudotriplett erscheint. Ein zentrales Signal mit 66,2 %iger Intensität, sowie zwei Satelliten mit insgesamt 33,8 % Intensitätsanteil.

Neben dem Kopplungsmuster lassen sich aus den chemischen Verschiebungen und den Kopplungskonstanten der aufgenommenen Spektren Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Komplexe ziehen.

Beispielsweise ist in den  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -Spektren die  $^1\text{J}_{\text{PPt}}$ -Kopplungskonstante maßgeblich vom dem Phosphor transständigen Liganden abhängig. Entscheidend ist hier der Transeffekt dieses Liganden. Dabei lockert ein starker Transeffekt die Phosphor-Platin-Bindung und reduziert dadurch den Betrag der Kopplung. So beträgt die  $^1\text{J}_{\text{PPt}}$ -Kopplungskonstante im *trans*-Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2457 Hz, während sie in der analogen *cis*-Verbindung 3560 Hz beträgt<sup>[41]</sup>. Noch größere Auswirkungen kann zudem ein Austausch des anionischen Liganden mit sich bringen. Innerhalb des Komplexes *cis*-Pt(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>ClMe beobachtet man beispielsweise für das dem Chlor gegenüberstehende Phosphoratom eine  $^1\text{J}_{\text{PPt}}$ -Kopplungskonstante von 4250 Hz, während für das der Methylgruppe transständige Phosphoratom nur eine Kopplungskonstante von 1730 Hz gefunden werden kann<sup>[42]</sup>.

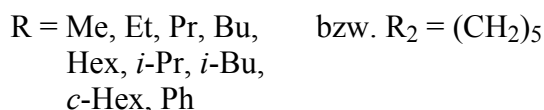
Im Falle von Diphosphanplatin(II)-Komplexen ist nur bei den transständigen Verbindungen eine  $^2\text{J}_{\text{PP}}$ -Kopplung zu beobachten<sup>[42]</sup>. Sie liegt dann bei etwa 400-500 Hz. Bei den entsprechenden *cis*-ständigen Verbindungen ist diese Kopplung dagegen sehr klein.

In den  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -Spektren von Platin(II)-Komplexen mit platingebundenen Methylgruppen ist die  $^1\text{J}_{\text{CPt}}$ -Kopplung oft nur schwer zu beobachten. Eine Untersuchung von *H. C. Clark et al.*<sup>[43]</sup> stellt jedoch auch hier fest, daß der Betrag der  $^1\text{J}_{\text{CPt}}$ -Kopplungskonstante, wie auch bei der  $^1\text{J}_{\text{PPt}}$ -Kopplung, stark durch den transständigen Liganden beeinflusst wird. So wird für die Verbindung *cis*-Pt(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> eine  $^1\text{J}_{\text{CPt}}$ -Kopplungskonstante von 594 Hz gefunden. Ein stärkerer Transeffekt des transständigen Liganden reduziert auch hier den Betrag der Kopplungskonstante.

## II Diorganylaminodifluorphosphane

Die Gruppe der Diorganylaminodifluorphosphane läßt sich auf das von *H. Moissan* 1885 erstmals dargestellte Trifluorphosphan zurückführen<sup>[44]</sup>. Ebenso wie Kohlenmonoxid gehört Trifluorphosphan zur Klasse der  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor-Liganden. Aufgrund der Möglichkeit, neben der  $\sigma$ -Bindung zum Zentralmetall auch eine  $\pi$ -Rückbindung mit diesem einzugehen, sind diese Liganden in der Lage, Elektronendichte vom Zentralmetall aufzunehmen. Sie eignen sich daher besonders zur Stabilisierung von Übergangsmetallkomplexen in niedrigen Oxidationsstufen<sup>[18]</sup>.

Gegenüber dem Trifluorphosphan weisen Diorganylaminodifluorphosphane deutlich bessere  $\sigma$ -Donor- und deutlich schlechtere  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften auf. Die Elektronendichte am Phosphor ist hier merklich durch den Austausch eines Fluoratoms gegen eine wesentlich elektropositivere Diorganylaminogruppe erhöht. Zudem ergibt sich eine  $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Phosphoratom, welche die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Phosphoratoms weiter einschränkt. Diese Beeinträchtigung kann durch die Verwendung einer Diphenylaminogruppe teilweise reduziert werden. Der -M-Effekt der Phenylgruppe mindert die Basizität des Stickstoffatoms und damit auch die Stärke der  $p\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Phosphoratom. Aufgrund des höheren Molekulargewichtes sowie der erhöhten Polarität liegen die Siedepunkte dieser Verbindungen deutlich über denen des  $\text{PF}_3$ . So sind sie, im Gegensatz zum Trifluorphosphan, alle bei Raumtemperatur flüssig.



Die Darstellung der Liganden erfolgt gemäß den Gleichungen (2) und (3). Dabei wird das entsprechende Diorganylamin bzw. Piperidin mit der stöchiometrischen Menge  $\text{PCl}_3$  umgesetzt. Das nach Abfiltrieren der entstandenen Ammoniumsalze und Abkondensieren des Pentans erhaltene Rohprodukt wird mit einem doppelten Überschuß an wasserfreiem

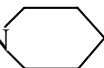


Zinkfluorid vermengt und auf etwa 130 °C erhitzt. Die Zielverbindung kann dabei abdestilliert werden, wenn, je nach Verbindung, ein leichtes Vakuum angelegt wird.

Nach abschließender Trocknung über Calciumhydrid und erneuter Destillation erhält man die Diorganylaminodifluorphosphane als farblose, luftempfindliche Flüssigkeiten, welche sich ausgezeichnet in unpolaren Lösemitteln lösen.

Eine Zusammenfassung der so dargestellten Verbindungen zeigt Tabelle 2:

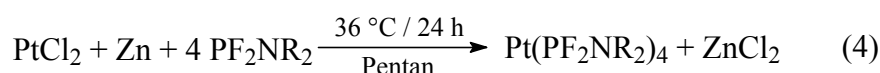
Tab. 2: Im Rahmen der Arbeit eingesetzte Diorganylaminodifluorphosphane

Verbindung	Ausbeute	Siedepunkt
$\text{PF}_2\text{NMe}_2$ <sup>[45]</sup>	23 %	47 °C
$\text{PF}_2\text{NEt}_2$ <sup>[46]</sup>	61 %	69 °C
$\text{PF}_2\text{NPr}_2$ <sup>[46]</sup>	46 %	109 °C
$\text{PF}_2\text{NBu}_2$ <sup>[46]</sup>	12 %	179 °C
$\text{PF}_2\text{NHex}_2$ <sup>[33]</sup>	37 %	77 °C / 24 mbar
$\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2$ <sup>[47]</sup>	29 %	129 °C
$\text{PF}_2\text{Ni-Bu}_2$ <sup>[47]</sup>	59 %	166 °C
$\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2$ <sup>[33]</sup>	44 %	96 °C / 15 mbar
$\text{PF}_2\text{N}$  <sup>[47]</sup>	25 %	134 °C
$\text{PF}_2\text{NPh}_2$ <sup>[48]</sup>	47 %	11 °C (Smp.)

### III Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Komplexe

Seit der erstmaligen Darstellung von Tetrakis(diethylaminodifluorphosphan)platin(0) durch *Th. Kruck* und *W. Teich*<sup>[49]</sup> im Jahr 1981, sind zahlreiche weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert worden. Aufbauend auf der Arbeit von *I. Thate*<sup>[33]</sup> wurden im Rahmen dieser Arbeit vier dieser Verbindungen dargestellt, um sie auf ihre Verwendbarkeit im CVD-Prozeß zu überprüfen.

Die Darstellung erfolgt analog Gleichung (4):



Platinchlorid wird dabei mit einem etwa dreifachen Überschuß an Zinkpulver versetzt und in Pentan, mit der stöchiometrischen Menge an Ligand, etwa 24 Stunden im Rückfluß erhitzt.

Im Falle der *cyclo*-Hexylverbindung erweist es sich als notwendig, die Reaktion in Toluol, bei einer entsprechend höheren Reaktionstemperatur von 110 °C durchzuführen, da in Pentan keine Umsetzung festgestellt werden konnte. Es zeigte sich, daß eine solche Erhöhung der Reaktionstemperatur zu keiner nachweisbaren Zersetzung der Zielverbindung führt.

Nach beendeter Reaktion dekantiert man die klare Lösung vom unlöslichen Bodensatz ab und wäscht diesen noch mehrmals mit Pentan aus. Die vereinigten Lösungen werden schließlich vom Lösemittel befreit und man erhält die durch Spuren von überschüssigem Ligand verunreinigte Zielverbindung als farblosen Feststoff bzw. Flüssigkeit. Im Falle der flüchtigeren Liganden  $\text{PF}_2\text{NEt}_2$  bzw.  $\text{PF}_2\text{NPr}_2$  kann diese Verunreinigung durch längeres Aufbewahren im Ölpumpenvakuum allmählich abkondensiert werden. Dabei sollte der Komplex jedoch nicht zu stark erwärmt werden, da bei allen Komplexen, mit Ausnahme der *cyclo*-Hexylverbindung, bei einer thermischen Dauerbelastung im Ölpumpenvakuum ab ca. 70 °C eine beginnende Zersetzung unter Gelbfärbung zu beobachten ist. Es ist daher nicht möglich, den schwer flüchtigen Liganden  $\text{PF}_2\text{NHex}_2$  auf diese Weise zu entfernen. Im Falle des Tetrakis(*dicyclo*-hexylaminodifluorphosphan)platin(0) kann der Ligand durch Erhitzen auf 115 °C im Ölpumpenvakuum abkondensiert werden.

Das so erhaltene Rohprodukt, das nach dem Abkondensieren des Liganden geringfügig mit Zersetzungsprodukten verunreinigt ist, wird abschließend in Pentan gelöst und über eine Mischung gleicher Volumina von Florisil<sup>®</sup>, Celite<sup>®</sup> und SiO<sub>2</sub> filtriert.

Nach Abkondensieren des Pentans erhält man die so dargestellten Tetrakis(dialkylamino-difluorphosphan)platin(0)-Komplexe allesamt als farblose Feststoffe bzw. Flüssigkeiten, die eine im Vergleich zum freien Liganden außergewöhnliche Luftstabilität besitzen. Die Ethyl- und Propylverbindungen sind vorzugsweise in polaren, die Hexylverbindungen besser in unpolaren Solventien löslich.

Tabelle 3 faßt die Ausbeuten und Schmelzpunkte der so dargestellten Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Komplexe zusammen.

*Tab. 3: Im Rahmen der Arbeit dargestellte Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)-platin(0)Komplexe*

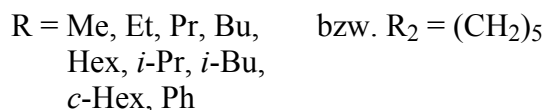
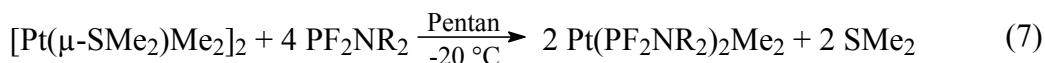
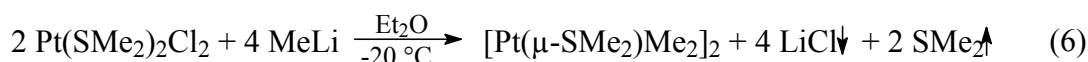
Komplex	Ausbeute	Schmelzpunkt
Pt(PF <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[31]</sup>	28 %	39 °C
Pt(PF <sub>2</sub> NPr <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[32]</sup>	68 %	41 °C
Pt(PF <sub>2</sub> NHex <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[33]</sup>	83 %	< -30 °C
Pt(PF <sub>2</sub> Nc-Hex <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>[33]</sup>	42 %	196 °C

#### IV Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Komplexe

Die positiven Abscheideergebnisse, die *I. Thate* mit Bis(dialkylaminodifluorphosphan)-dichloroplatin(II)-Verbindungen im Zweizonen-Heißwandreaktor erzielen konnte<sup>[32]</sup>, rückten diese Verbindungsklasse in das Feld näherer Untersuchungen. Obwohl in den so abgeschiedenen Platinschichten kein meßbarer Einbau von Phosphor oder Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte, sind diese Verbindungen jedoch, aufgrund des bei der Abscheidung entstehenden Chlorwasserstoffs, für die technische Anwendung ungeeignet. Es sollte daher versucht werden, die Chloroliganden durch Methylgruppen auszutauschen. Ferner ist, durch den Austausch der polaren Chloratome gegen unpolare Methylgruppen, eine Verbesserung der Flüchtigkeit der Komplexe zu erwarten.

Da kein dem Platindichlorid analoges Dimethylplatin existiert, sollte die Darstellung der bisher unbekanntem Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Komplexe über das 1983 von *J. D. Scott* und *J. Puddephatt* synthetisierte Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)]<sup>[50], [51]</sup> erfolgen.

Den vollständigen Reaktionsweg zeigen die Gleichungen (5) - (7):



In einer einfachen Substitutionsreaktion wird dabei der Dimethylsulfidligand durch das Phosphan ersetzt. Anschließend werden das Lösemittel, das freigewordene Dimethylsulfid und überschüssiger Ligand abkondensiert, wobei eine leichte Zersetzung des Produkts im Ölpumpenvakuum in Kauf zu nehmen ist. Man erhält ein grau bis schwarzes Rohprodukt, das durch Spuren kolloiden Platins sowie Zersetzungsprodukten des Zielkomplexes verunreinigt ist. Man löst daher erneut in Pentan und filtriert die Lösung über eine Mischung gleicher

Volumina von Florisil<sup>®</sup>, Celite<sup>®</sup> und SiO<sub>2</sub>. Nach Abkondensieren des Pentans aus dem Filtrat erhält man die Zielverbindung als farblosen Feststoff bzw. farblose Flüssigkeit. Alle so dargestellten Komplexe sind luftstabil und zeigen, auch nach mehrwöchiger Exposition, keine Zersetzungserscheinungen. Sie sind, mit Ausnahme der Phenyl-Verbindung, welche sich nur in polaren Lösemitteln gut löst, sowohl in polaren wie auch in unpolaren Solventien gut löslich; lediglich in Wasser konnte keine Löslichkeit beobachtet werden. In protischen Solventien, wie Alkoholen, zersetzen sie sich nach einigen Tagen. Obwohl die Siedepunkte der Verbindungen z. T. deutlich höher liegen, tritt bei thermischer Dauerbelastung ab etwa 100 °C ebenfalls Zersetzung ein.

Die auf diese Weise dargestellten flüssigen Verbindungen Pt(PF<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, Pt(PF<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, Pt(PF<sub>2</sub>NPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, Pt(PF<sub>2</sub>NBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, Pt(PF<sub>2</sub>NHex<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> und Pt(PF<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> sind sechs neue Vertreter der bislang kleinen Gruppe flüssiger Platinkomplexe, die außer dem Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bislang lediglich zwei, 1999 von *M. Gianini et al.* dargestellte Bis(O, O'-dialkyldithiophosphato)platin(II)-Verbindungen<sup>[52]</sup> enthält.

Tabelle 4 faßt die Ergebnisse zusammen:

Tab. 4: *Eigenschaften der erstmalig dargestellten Komplexe des Typs Pt(PF<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>*

Komplex	Ausbeute	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Pt(PF <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	87 %	-22 °C	26 °C / 1 mbar
Pt(PF <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	60 %	-27 °C	75 °C / 1 mbar
Pt(PF <sub>2</sub> NPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	85 %	-33 °C	85 °C / 1 mbar
Pt(PF <sub>2</sub> NBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	82 %	-38 °C	~110 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> NHex <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	93 %	~ -60 °C	~100 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> Ni-Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	90 %	79 °C	~170 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> Ni-Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	77 %	88 °C	~170 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> Nc-Hex <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	98 %	167 °C	~195 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	47 %	11 °C	~110 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	31 %	51 °C	~160 °C (Zers.)

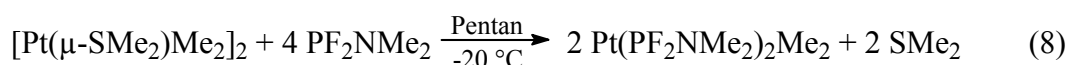
Bei den *n*-Alkylverbindungen fällt auf, daß mit steigender Kettenlänge des *n*-Alkyls die Schmelzpunkte der Verbindungen absinken, während die Siedepunkte ansteigen. Letzteres ist klar durch die steigende Molmasse der Verbindungen zu erklären.

Eine steigende Kettenlänge an den Phosphanliganden scheint hingegen zu einer Störung der Kristallstruktur zu führen, die in einer Verringerung der Schmelztemperatur resultiert. Dieser Effekt scheint auch bei dem N-Piperidinodifluorphosphanderivat eine Rolle zu spielen. Verzweigungen im Alkylrest des Phosphanliganden scheinen diesen Effekt hingegen zu kompensieren. So ist die *iso*-Propylverbindung bereits fest und die Schmelztemperatur steigt zum *iso*-Butylderivat noch an. Im Falle der *cyclo*-Hexylverbindung ist der Schmelzpunkt hingegen mit 167 °C besonders hoch. Die *cyclo*-Hexylreste haben hier keine kristalldestabilisierende Wirkung mehr. Wie eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung zeigt (s. S. 81), bilden sich hier vielmehr annähernd planare Schichten entlang einer der Kristallebenen aus, die aus je einem *cyclo*-Hexylrest pro Komplexmolekül bestehen.

# 1 Dimethylbis(dimethylaminodifluorosphan)platin(II)

## 1.1 Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit Dimethylaminodifluorosphan gelang erstmalig die Darstellung von Dimethylbis(dimethylaminodifluorosphan)platin(II) in einer Ausbeute von 87 %.



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die Zielverbindung als farblose Flüssigkeit von öliger Konsistenz. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-22^\circ\text{C}$ , der Siedepunkt bei  $26^\circ\text{C} / 1 \text{ mbar}$ . Die Verbindung ist luftstabil und sowohl in polaren, wie auch in unpolaren Lösemitteln gut löslich.

## 1.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

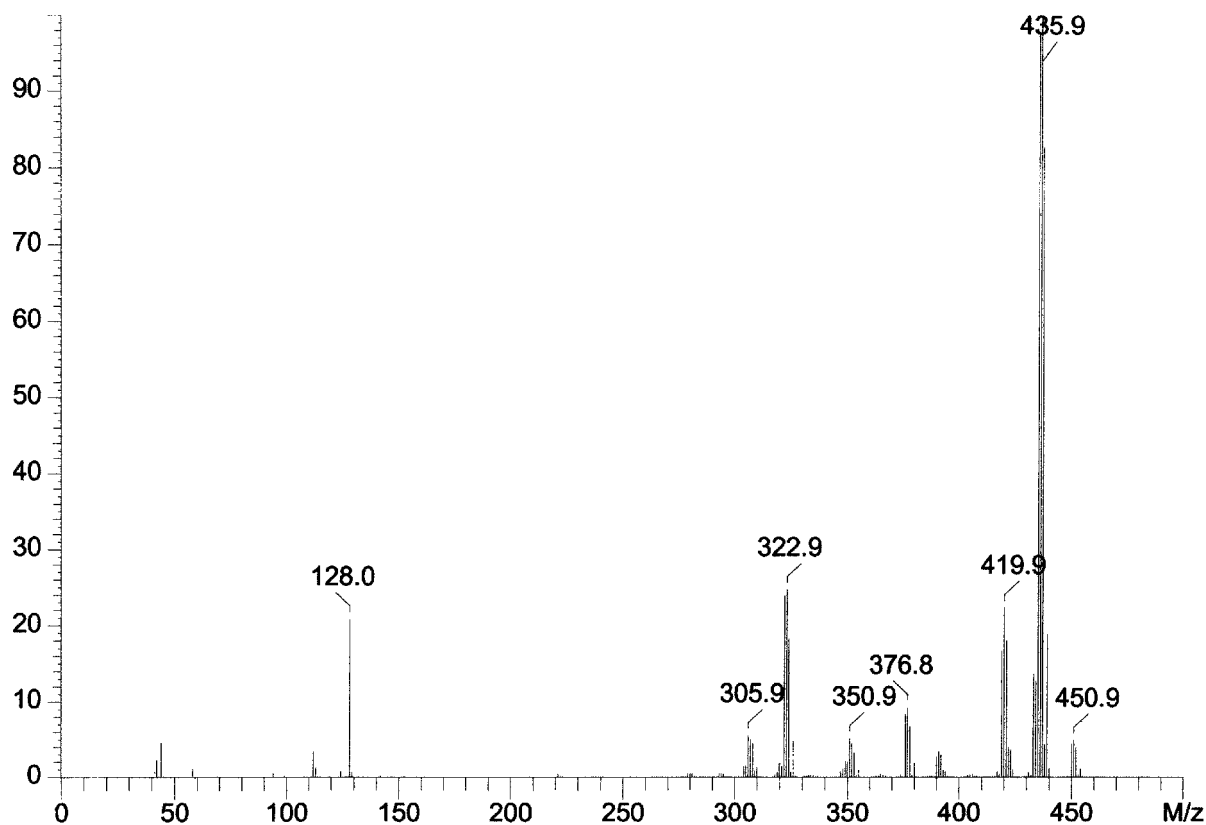


Abb. 3: Massenspektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$  ( $40^\circ\text{C} / 20 \text{ eV}$ )

Die Existenz der Verbindung wird durch einen Molekülionenpeak bei  $m/z$  451 belegt. Das Hauptsignal bei  $m/z$  436 entsteht durch die Abspaltung einer platingebundenen Methylgruppe. Nach Abspaltung der zweiten Methylgruppe ergibt sich das Signal bei  $m/z$  420. Da kein Signal für die direkte Abspaltung eines Phosphanliganden existiert ( $m/z$  338 für  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)\text{Me}_2^+$ ), wird also zuerst mindestens ein Methyligand abstrahiert, bevor die Abspaltung eines Phosphanliganden erfolgt. Die hohe Stabilität der Phosphor-Platin-Bindung ist ferner dadurch belegt, daß eine Zersetzung des Phosphanliganden noch im platingebundenen Zustand zu beobachten ist. So zeugt das Signal bei  $m/z$  377 von der Abspaltung eines  $\text{NMe}_2$ -Fragments aus dem platinkoordinierten Phosphanliganden. Ebenso kann für dieses Fragment ein Signal bei  $m/z$  44 detektiert werden.

Die gegenüber den Platin(0)-Verbindungen verstärkte Phosphor-Platin-Bindung läßt sich durch die erhöhte Elektronegativität des Platin(II)-Kerns erklären, der eine verstärkte Anziehung auf die freien Phosphan-Elektronenpaare ausübt.

Eine vollständige Darstellung des Fragmentierungsweges zeigt Abbildung 4:

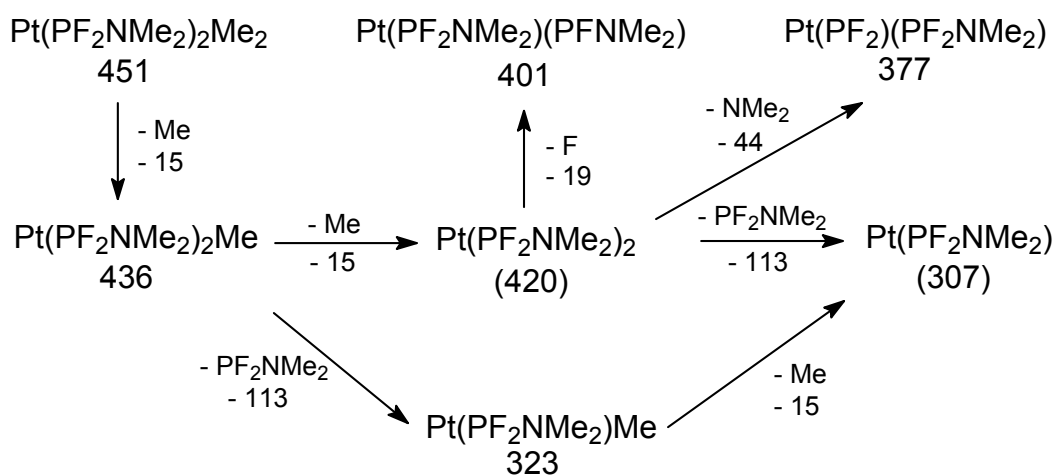


Abb. 4: Fragmentierungsweg vom  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$

Das Signal bei  $m/z$  351 scheint durch die Abspaltung eines  $\text{PF}_2$ -Fragments aus dem Phosphanliganden zu entstehen. Eine solche Abspaltung wäre über einen cyclischen Übergangszustand möglich, wie ihn Abbildung 5 (s. S. 20) zeigt.



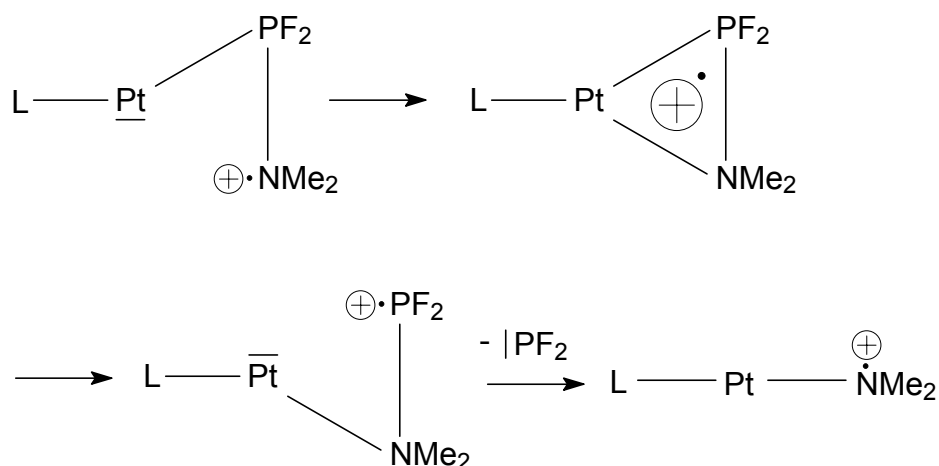


Abb. 5: Möglicher Mechanismus zur Abspaltung eines  $PF_2$ -Fragments

Ein solches Fragment konnte nur bei der Verwendung des methylsubstituierten Phosphanliganden beobachtet werden. Bei längerkettigen oder verzweigten Resten am Stickstoff ist der cyclische Übergangszustand wahrscheinlich sterisch gehindert.

Die Signale bei  $m/z$  307, 351 und 420 liegen um jeweils einen Massenpunkt niedriger, als es aus dem Fragmentierungsmuster zu erwarten wäre (Werte im Fragmentierungsweg in Klammern). Dies ist durch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus dem Phosphanliganden, gemäß Abbildung 6 zu erklären.

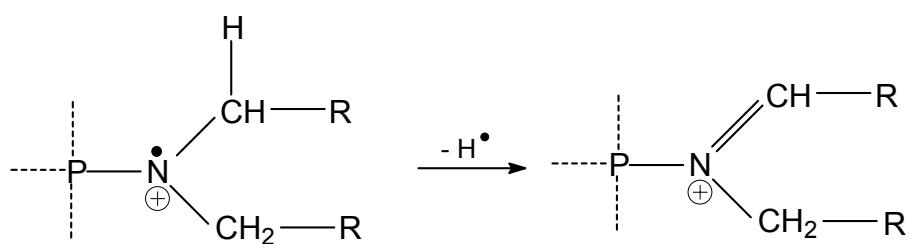


Abb. 6: Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus einem Phosphanliganden

Dieses Verhalten ist bei allen aufgenommenen Massenspektren mit Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Komplexen zu beobachten.

Eine komplette Aufstellung der ermittelten massenspektrometrischen Daten gibt Tabelle 5:

Tab. 5: Massenspektrometrische Daten von  $Pt(PF_2NMe_2)_2Me_2$  (40 °C / 20 eV)

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
451	5	$M^+$
436	100	$[Pt(PF_2NMe_2)_2Me]^+$
420	22	$[Pt(PF_2NMe_2)_2]^+ - H$
401	3	$[Pt(PF_2NMe_2)(PFNMe_2)]^+ - H$
377	9	$[Pt(PF_2NMe_2)(PF_2)]^+ - H$
351	5	$[Pt(PF_2NMe_2)(NMe_2)]^+ - H$
323	24	$[Pt(PF_2NMe_2)Me]^+$
307	5	$[Pt(PF_2NMe_2)]^+ - H$
128	21	Verunreinigung
113	3	$[PF_2NMe_2]^+$
44	4	$[NMe_2]^+$

## 1.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

### 1.3.1 $^1\text{H}$ -NMR Spektrum

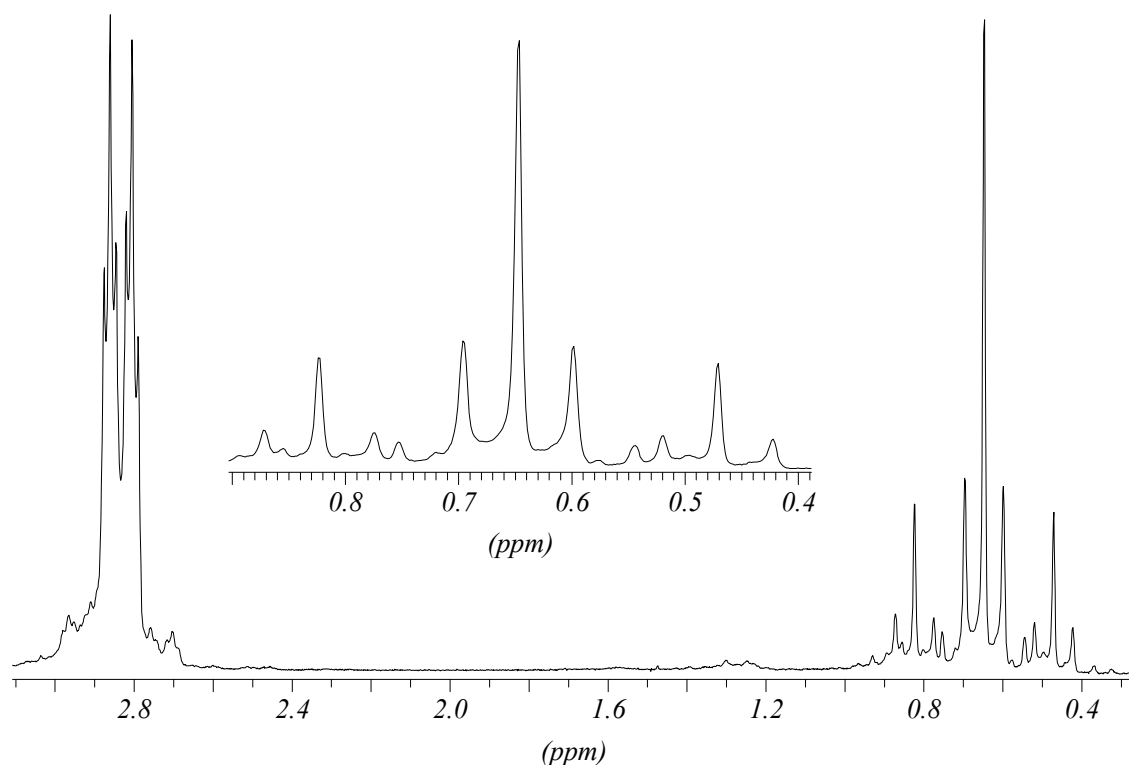


Abb. 7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

In den vorliegenden Komplexen besitzt das Platin in der Oxidationsstufe +II eine  $d^8$ -Konfiguration. Die daraus resultierenden Verbindungen sollten also bei vierfacher Koordination eine quadratisch-planare Struktur aufweisen. Da die einzelnen Signalgruppen nur jeweils einmal auftauchen, kann davon ausgegangen werden, daß die Verbindung bei der Synthese isomerenrein anfällt; es wurde also entweder ausschließlich das *cis*-Produkt oder ausschließlich das *trans*-Produkt gebildet.

Das Spektrum (Abb. 7) zeigt zwei Signalgruppen, die den jeweiligen Typen von Methylgruppen zugeordnet werden können. Die Methylgruppen des Phosphanliganden erscheinen zwischen 2,65 und 3,00 ppm. Sie bilden ein triplettiertes Dublett mit kleinen Satelliten am Rande des Signals, die durch eine weitreichende  $^4\text{J}$ -Kopplung mit dem Platinkern entstehen. Die Dublettierung des Signals ergibt sich durch die  $^3\text{J}$ -Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern des Phosphans. Sie ist erstaunlicherweise auch über das Quadrupolmoment des Stickstoffs hin sichtbar. Die  $^3\text{J}_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 11,15 Hz. Weiterhin koppeln

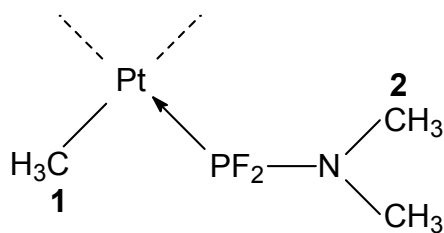
die Wasserstoffkerne mit den beiden phosphorgebundenen Fluoratomen. Die zu dieser Tripletterung führende  $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplung hat eine Kopplungskonstante von 2,93 Hz.

Die zweite Signalgruppe zwischen 0,35 und 0,95 ppm ist auf die platingebundenen Methylgruppen zurückzuführen. Durch Kopplung mit dem  $^{195}\text{Pt}$ -Kern entsteht ein Dublett; andere Platinisotope koppeln nicht, woraus sich optisch eine Tripletterung des Hauptsignals mit einer  $^2J_{\text{HPt}}$ -Kopplungskonstante von 70,71 Hz ergibt. Die erneute Tripletterung der Signale ist auf die vicinale Kopplung mit den Phosphorkernen zurückzuführen.

Der Theorie nach müßte hier eine Unterscheidung der jeweiligen *cis*- und *trans*-Isomere möglich sein. Im Falle des *trans*-Komplexes stünden beide Phosphanliganden *cis*-ständig zur platingebundenen Methylgruppe, woraus sich im Kopplungsbild ein Triplett ergeben müßte. Im Falle der *cis*-Verbindung gäbe es je einen *cis*- sowie einen *trans*-ständigen Phosphanliganden. Es müßten sich also zwei unterschiedliche  $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten für die beiden magnetisch inäquivalenten Phosphoratome ergeben. Daraus resultieren würde ein dublettiertes Dublett, also insgesamt vier Kopplungssignale. Untersuchungen von *J. D. Kennedy et al.*<sup>[42]</sup> an *cis*-[Pt(PMe<sub>2</sub>PH)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>] zeigen jedoch, daß bei Verwendung von zwei Methylgruppen diese Kopplungskonstanten auch identische Werte annehmen können (dort: 1,8 Hz)<sup>[42]</sup>. Eine Aussage zugunsten einer *trans*-Konfiguration des Komplexes kann also anhand dieses Spektrums noch nicht getroffen werden, zumal das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -Spektrum (s. S. 24) der Verbindung ein gänzlich anderes Bild ergibt. Aus einer Röntgenstrukturanalyse, die an der analogen Cyclohexylverbindung durchgeführt wurde (s. S. 79), geht hervor, daß es sich tatsächlich um eine *cis*-Verbindung handelt. Es trifft also zu, daß auch hier die  $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten sowohl für die *cis*- als auch für die *trans*-Kopplung identische Werte haben. Dies ist bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen festgestellt worden.

Es fallen ferner noch zwei Signale bei 0,75 bzw. 0,54 ppm auf, die als  $^{13}\text{C}$ -Trabanten des Hauptsignals interpretiert werden. Eine vollständige Zusammenfassung der Werte zeigt Tabelle 6 / s. S. 24).

Tab. 6:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,65 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,71 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,68
2,83 dt	<b>2</b>	$^3J_{\text{HP}}$ : 11,15 $^4J_{\text{HF}}$ : 2,93

### 1.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

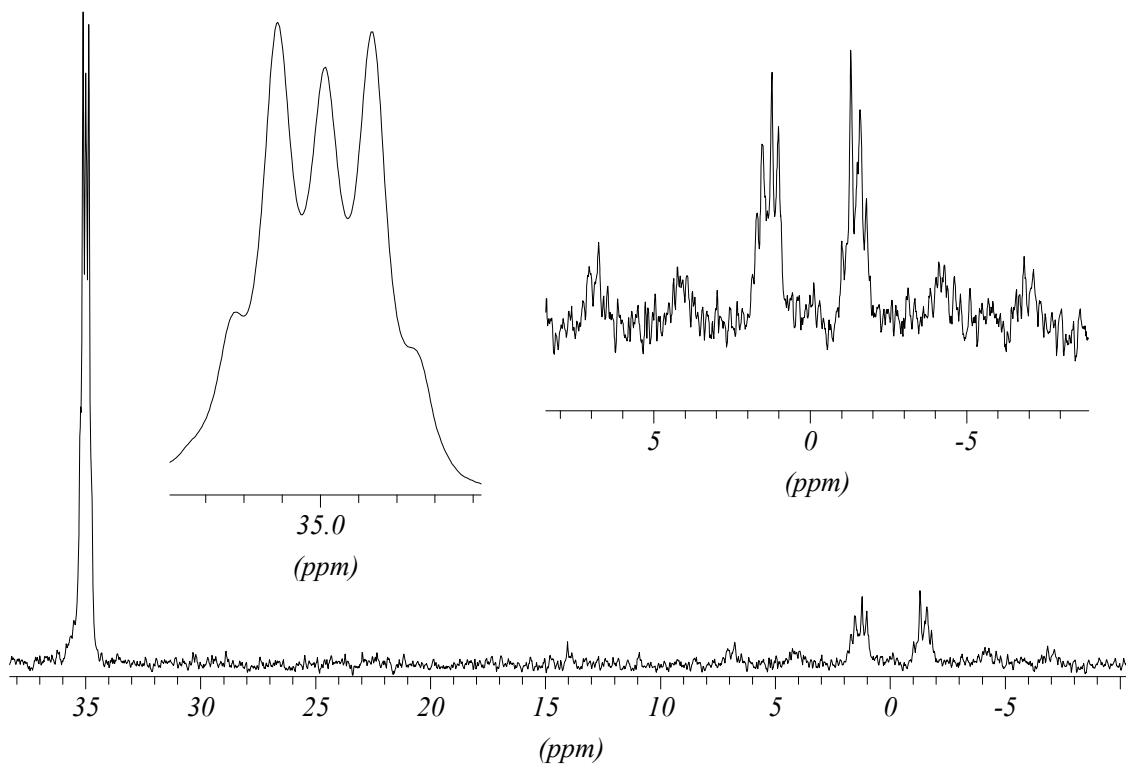


Abb. 8:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Wie auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, läßt sich das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 8) in zwei Signalgruppen aufteilen. Die Signale zwischen 34 und 36 ppm stammen von den

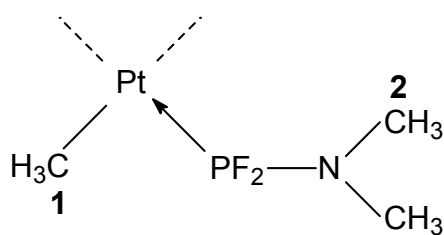
Methylgruppen des Phosphanliganden. Sie bilden ein triplettiertes Dublett; dabei fallen die beiden innersten Signale aufeinander, wodurch sich optisch eine Verteilung von 1:2:2:2:1 ergibt. Die Dublettierung entsteht durch eine  $^2J_{CP}$ -Kopplung mit dem Phosphoratom. Die entsprechende Kopplungskonstante beträgt 12,65 Hz. Dieses Dublett triplettiert durch eine  $^3J_{CF}$ -Kopplung mit den beiden Fluoratomen. Die Kopplungskonstante beträgt hier 5,62 Hz. Sowohl hier als auch im  $^1H$ -Spektrum sind die Kopplungen der stickstoffgebundenen Methylgruppen mit dem Phosphor- bzw. den Fluorkernen über den Stickstoff hin sichtbar.

Die platingebundenen Methylgruppen zwischen  $-8$  und  $8$  ppm sind nur schlecht aufgelöst. Sie erscheinen als drei Paare von Signalgruppen. Das Erscheinen von drei Signalen ist durch eine Dublettierung im Falle der Kopplung mit  $^{195}Pt$ -Kernen zu erklären. Die  $^1J_{CPt}$ -Kopplungskonstante beträgt hier 547,31 Hz und entspricht damit, in seiner Größenordnung, der des Edukts  $[Pt(\mu-SMe_2)Me_2]_2$  ( $^1J_{CPt} = 773,90$  Hz). Die geringere Kopplungskonstante ist durch den stärkeren Transeffekt des Phosphanliganden zu erklären, welcher die Platin-Kohlenstoff-Bindung schwächt. Schwerer ist die weitere Dublettierung des Signals zu erklären. Sie läßt sich voraussichtlich auf die Kopplung mit einem der beiden magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkerne zurückführen. Die Kopplungskonstante ist jedoch mit 137,23 Hz für eine solche  $^2J_{CP}$ -Kopplung außerordentlich groß. Ein ähnlicher Wert wird allerdings von *J. Cheney et al.* für *cis*- $Pt(PMe_2Ph)_2Me_2$  angegeben (104 Hz)<sup>[53]</sup>. Dabei handelt es sich vermutlich um die Kopplung mit dem *trans*-ständigen Phosphorkern, da auch  $^{31}P$ -NMR-Untersuchungen an Platin-Phosphan-Komplexen zeigen, daß die  $^2J_{PPtP(trans)}$ -Kopplungen i.A. deutlich größer als die entsprechenden  $^2J_{PPtP(cis)}$ -Kopplungen sind<sup>[54], [55]</sup>. Schließlich ist eine Feinaufspaltung dieser sechs Signale zu beobachten, die auf vicinale Kopplungen mit den Fluorkernen zurückgeführt wird. Auch die geminale Kopplung mit dem *cis*-ständigen Phosphorkern geht in dieses Multiplett mit ein.

Die Dublettierung des Signals durch die Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung macht klar, daß es sich bei der dargestellten Verbindung um das *cis*-Isomer handeln muß, da im Falle des *trans*-Isomers, auch für das  $^{13}C$ -Spektrum, eine Tripletterierung des Signals, durch Kopplung mit zwei magnetisch äquivalenten Phosphorkernen, zwingend wäre. Letzte Zweifel über die Konfiguration der dargestellten Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)-platin(II)-Verbindungen konnten jedoch erst durch die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse (s. S. 79) beseitigt werden.

Eine Zusammenfassung der Daten zeigt Tabelle 7 (s. S. 26):

Tab. 7:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-0,05 m	<b>1</b>	$^1J_{\text{CPt}}$ : 547,31 $^2J_{\text{CP}}$ : 137,23
34,99 td	<b>2</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 12,65 $^3J_{\text{CF}}$ : 5,62

### 1.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Da alle  $^{19}\text{F}$ -Spektren der dargestellten Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen den selben Habitus aufweisen, soll das hier dargestellte Spektrum exemplarisch für alle aufgenommenen  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren dieser Substanzklasse abgebildet werden.

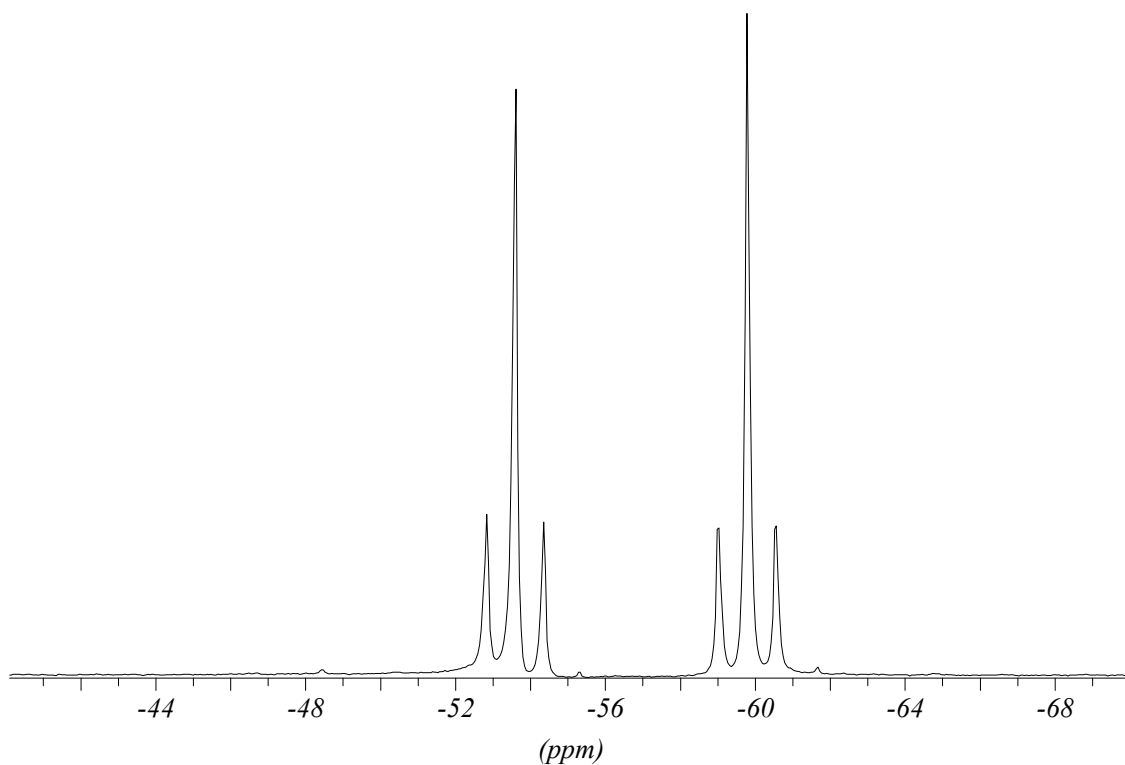


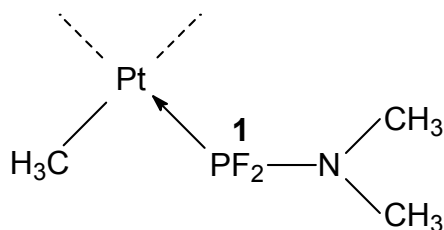
Abb. 9:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (s. S. 26) zeigt insgesamt sechs Signale, die sich eindeutig den Fluoratomen des Phosphanliganden zuordnen lassen. Durch die  $^1\text{J}$ -Kopplung mit dem Phosphorkern der Phosphangruppe entsteht ein Dublett. Die Kopplung mit dem Platin führt zur Bildung von jeweils zwei Satelliten, die durch die Kopplung mit dem  $^{195}\text{Pt}$ -Kern entstehen. Die chemische Verschiebung des Signals liegt bei  $-56,70$  ppm. Die  $^1\text{J}_{\text{FP}}$ -Kopplungskonstante beträgt  $1162,07$  Hz und liegt damit in dem Bereich, der bei den analogen Bis(dialkylaminodifluorphosphan)dichloroplatin(II)-Verbindungen beobachtet worden ist (z. B.  $1121,49$  Hz für  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$ )<sup>[31]</sup>. Ein deutlicher Unterschied ist jedoch in der Größe der  $^2\text{J}_{\text{FPt}}$ -Kopplungskonstante festzustellen. Sie beträgt hier lediglich  $287,50$  Hz und ist damit nur etwa halb so groß, wie in den entsprechenden Chlorokomplexen ( $594,83$  Hz für  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$ )<sup>[31]</sup>. Diese Beeinträchtigung ist eine Folge der ebenfalls deutlich geringeren Phosphor-Platin-Kopplung, die sich durch den stärkeren Transeffekt des *trans*-ständigen Methyl liganden erklären läßt.

Besonders deutlich zeigt sich im Fluorspektrum die Isomerenreinheit der Verbindung, da die Fluoratome der einzelnen Isomere unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen müßten. Es tritt jedoch nur eine einzige Form von Fluoratomen auf.

Eine Zusammenfassung der Daten zeigt Tabelle 8:

Tab.8:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
$-56,70$ d, dd	<b>1</b>	$^1\text{J}_{\text{FP}}$ : $1162,07$ $^2\text{J}_{\text{FPt}}$ : $287,50$



### 1.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Da alle  $^{31}\text{P}$ -Spektren der dargestellten Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen den selben Habitus aufweisen, soll das hier dargestellte Spektrum exemplarisch für alle aufgenommenen  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren dieser Substanzklasse abgebildet werden.

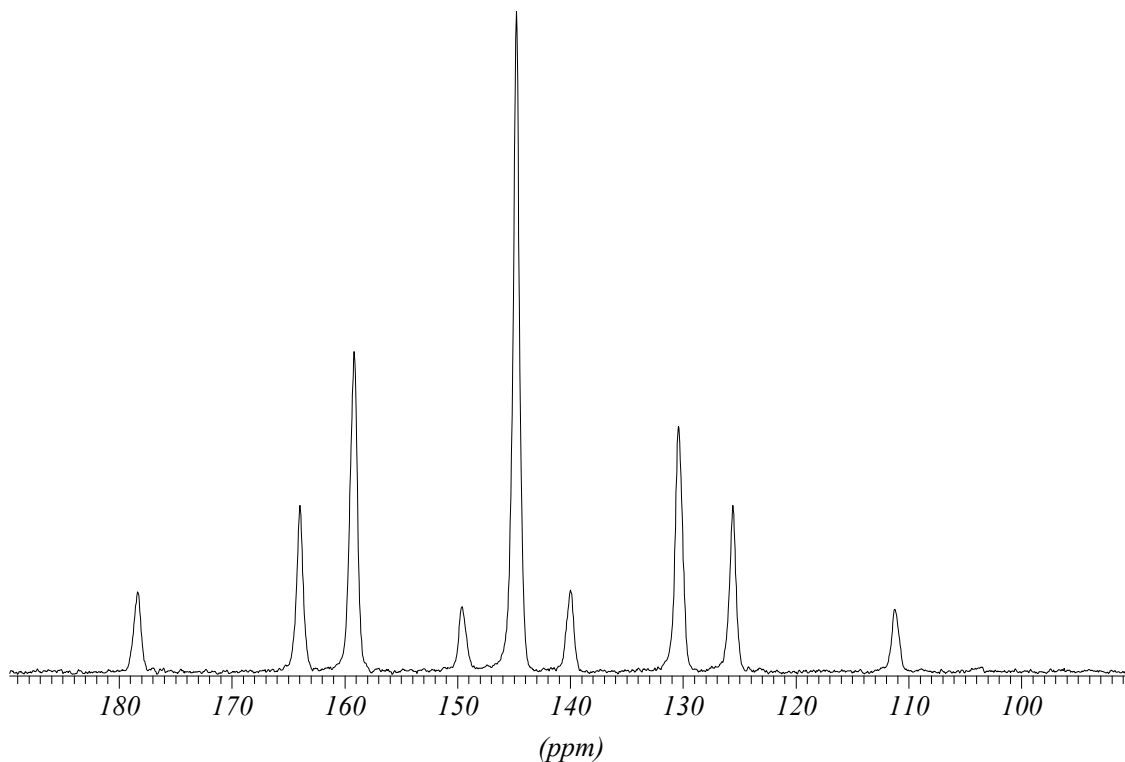


Abb. 10:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

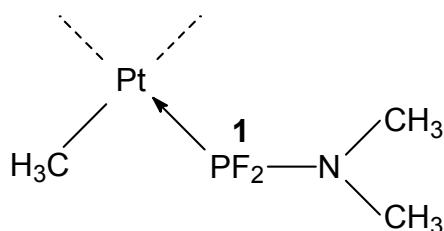
Abbildung 10 zeigt das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$ . Dabei zeigt sich das aus Platin- und Fluorkopplungen zu erwartende Muster. Neben einem zentralen Singulett führt die Kopplung mit den NMR-aktiven  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen zu einer Dublettierung des Signals. Diese insgesamt drei Signale tripllettieren durch die Kopplung mit zwei äquivalenten Fluoratomen erneut, so daß sich insgesamt neun Signale ergeben. Die chemische Verschiebung liegt mit 144,76 ppm bei deutlich tieferem Feld, als in den analogen Chlorverbindungen (z.B. 88,13 ppm für  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$ )<sup>[31]</sup>. Damit entspricht der Wert in etwa dem des freien Liganden (142,42 ppm). Die Kopplungskonstante der  $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$ -Kopplung beträgt 3108,58 Hz und liegt damit deutlich unter dem Wert der entsprechenden Chlorverbindungen (5698,57 Hz für  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$ )<sup>[31]</sup>. Hier spielt der größere Transeffekt des Methyliganden gegenüber einem Chloroliganden die entscheidende Rolle. Der starke  $\sigma$ -Donor bewirkt, daß innerhalb der Methyl-Platin-Bindung der Beitrag des 6s-Orbitals des

Platins steigt. Im selben Maße geht der s-Charakter der transständigen Phosphor-Platin-Bindung zurück, was sich in einer Reduzierung der  $^1J_{\text{Pt}}$ -Kopplungskonstante bemerkbar macht<sup>[56]</sup>.

Die  $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstante beträgt 1162,07 Hz und entspricht damit in etwa der des freien Liganden (1198,12 Hz).

Eine Zusammenfassung der Daten zeigt Tabelle 9.

Tab. 9:  $\{^1H\}$ - $^{31}P$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NMe}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

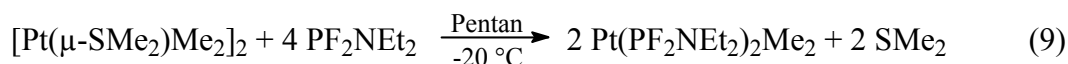


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
144,76 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{Pt}}$ : 3108,58 $^1J_{\text{PF}}$ : 1162,07

## 2 Bis(diethylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

### 2.1 Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit Diethylaminodifluorphosphan gelang die erstmalige Darstellung von Bis(diethylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) in einer Ausbeute von 60 %.



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die Zielverbindung in Form eines farblosen Öls. Die Verbindung ist luftstabil und sowohl in polaren wie auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. In protischen Lösemitteln neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Die Verbindung hat einen Siedepunkt von 75 °C / 1 mbar; der Schmelzpunkt konnte mit -27 °C ermittelt werden.

## 2.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

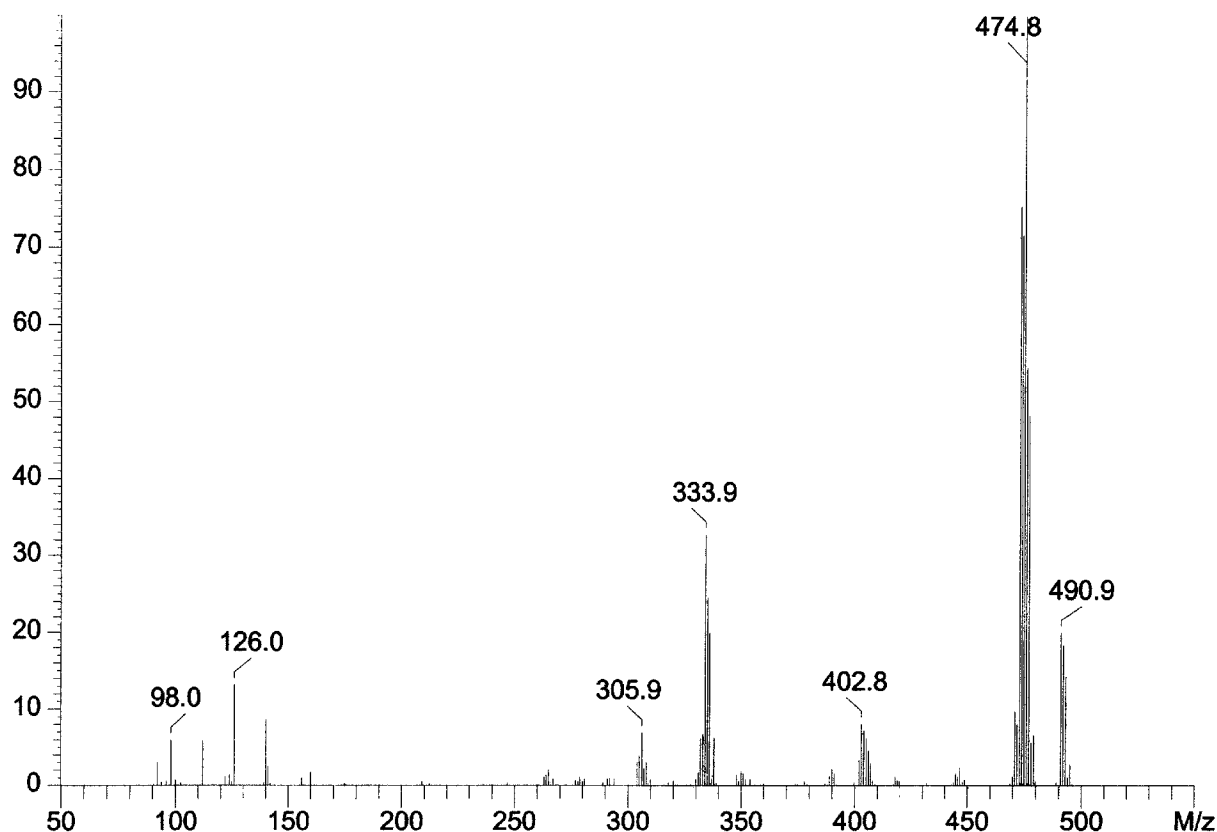


Abb. 11: Massenspektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$  (120 °C / 20 eV)

Obwohl das Spektrum keinen Molekülionenpeak aufweist, kann die Verbindung durch das Signal bei  $m/z$  491 charakterisiert werden. Das Signal entsteht durch Abspaltung einer der beiden platingebundenen Methylgruppen und kann durch einen Vergleich der Isotopenmuster (s. S. 31) eindeutig identifiziert werden. Durch Abspaltung der zweiten Methylgruppe ergibt sich das Hauptsignal bei  $m/z$  475. Da kein Signal für die direkte Abspaltung eines Phosphanliganden existiert ( $m/z$  366 für  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)\text{Me}_2^+$ ), werden also zuerst beide Methylgruppen abstrahiert, bevor die Abspaltung eines Phosphanliganden erfolgt. Die Zersetzung des Diethylaminodifluorphosphans tritt bereits im platingebundenen Zustand auf. So entstehen die Signale bei  $m/z$  447 und  $m/z$  306 durch Abspaltung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  aus einem platinkoordinierten Phosphanliganden. Ebenfalls ist, wie auch bei der analogen Methyl-Verbindung, bei  $m/z$  403 die Abspaltung eines  $\text{NEt}_2$ -Fragments zu beobachten.

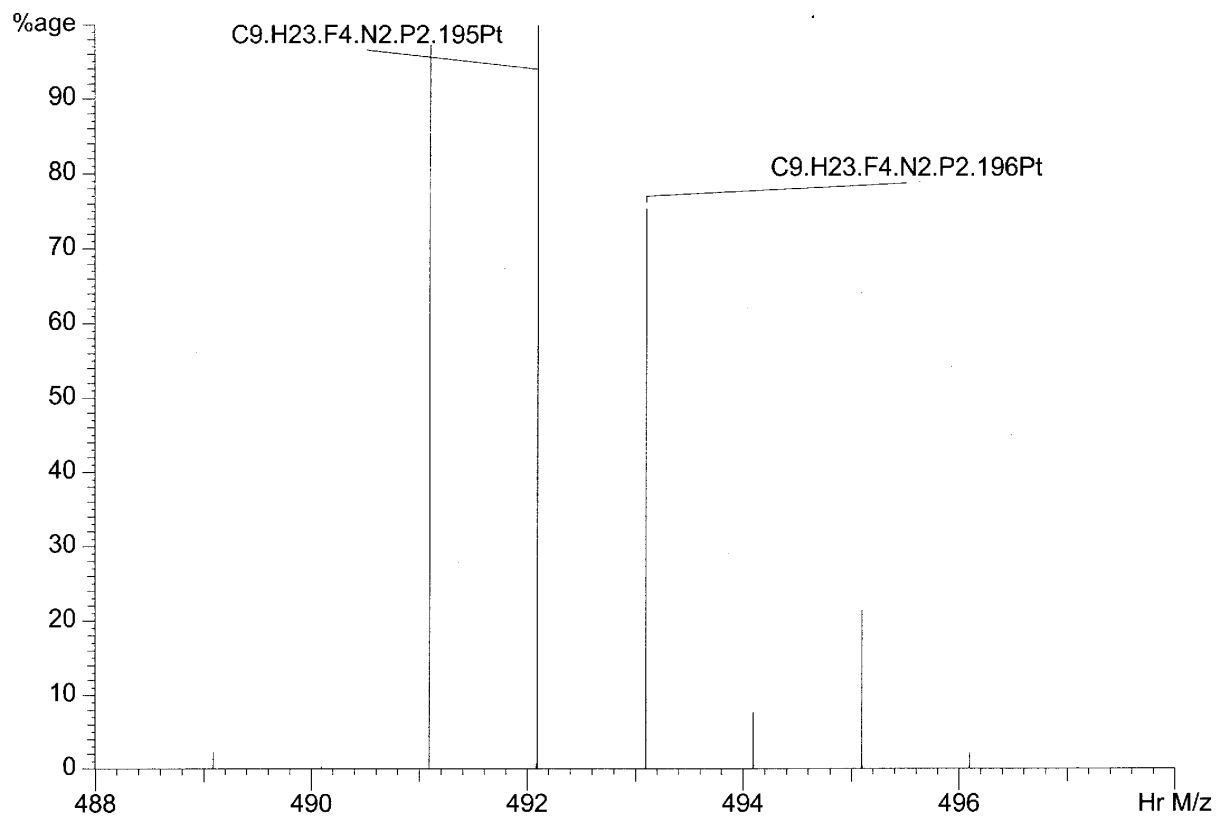
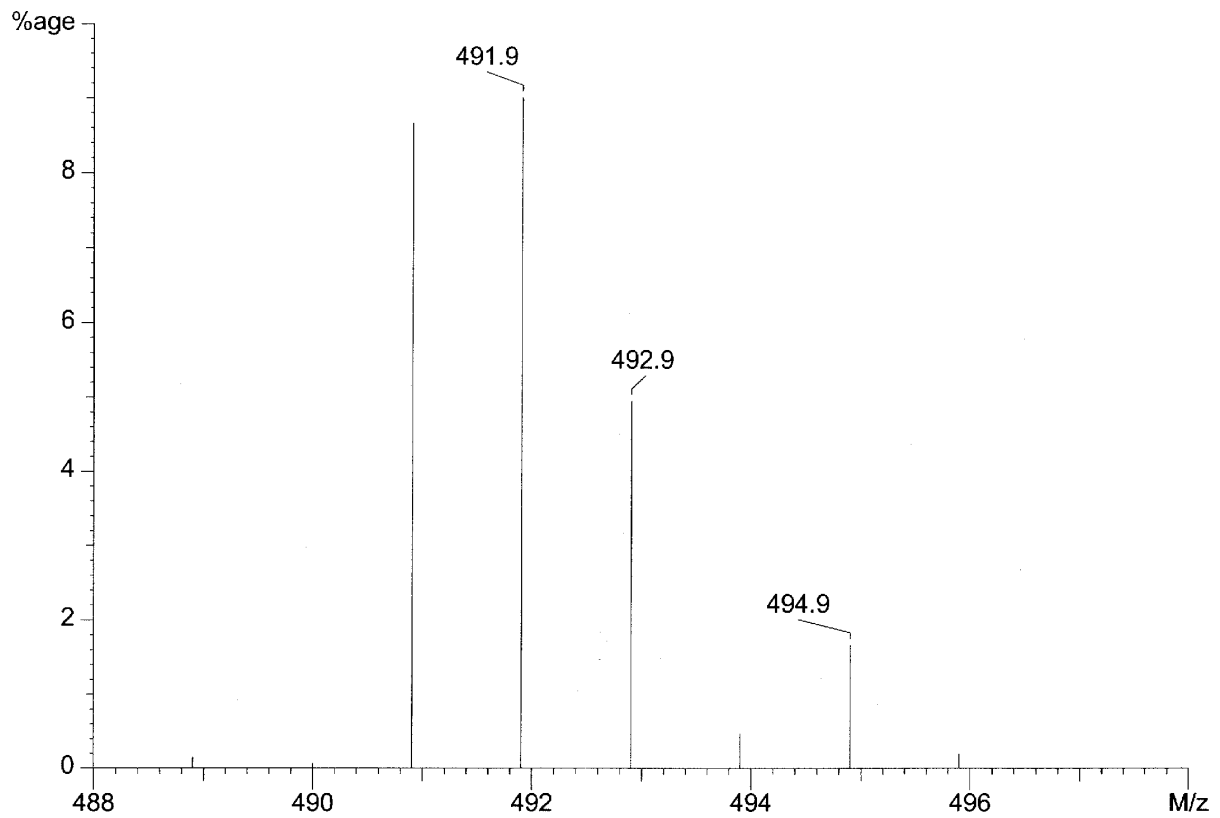


Abb. 12: Vergleich des Fragments  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}^+$  (oben) mit einem berechneten Isotopenmuster für die Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{F}_4\text{P}_2\text{N}_2\text{Pt}$  (unten)

Unterhalb m/z 141 ist das Abbaumuster des Liganden zu beobachten.

Abbildung 13 zeigt das Fragmentierungsmuster der Verbindung.

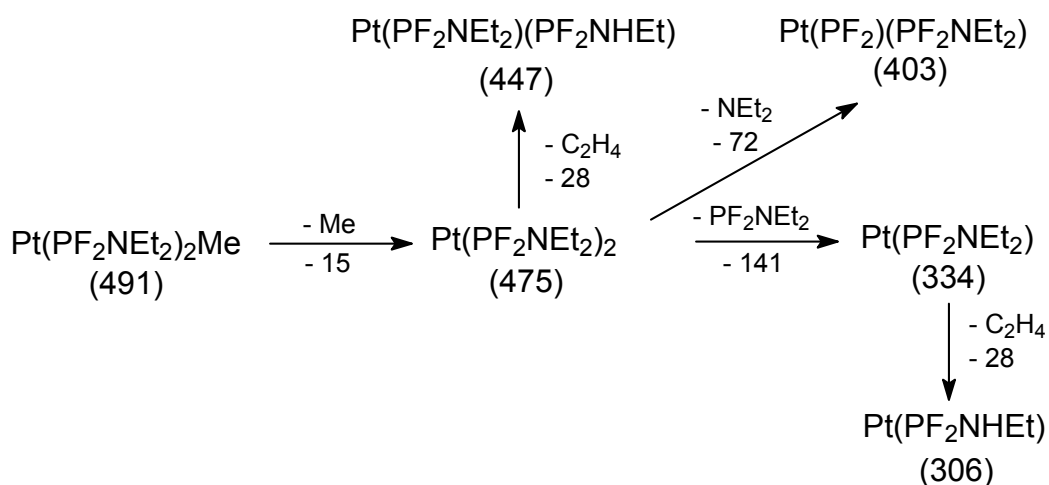


Abb. 13: Fragmentierungsweg vom  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$

Werte in Klammern geben auch hier wieder Signale an, die durch Abspaltung von Wasserstoffatomen (Abbildung 6 / Seite 20) um ein bzw. zwei Masseneinheiten niedriger erscheinen. Eine tabellarische Zusammenfassung der Signale zeigt Tabelle 10.

Tab. 10: Massenspektrometrische Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$  (120 °C / 20 eV)

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
491	20	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}]^+ - \text{H}$
475	100	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2]^+ - 2\text{H}$
447	2	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)(\text{PF}_2\text{NHet})]^+ - 2\text{H}$
403	8	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)(\text{PF}_2)]^+ - 2\text{H}$
334	32	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)]^+ - 2\text{H}$
306	7	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NHet})]^+ - 2\text{H}$
140	9	$[\text{PF}_2\text{NEt}_2]^+ - \text{H}$
126	13	$[\text{PF}_2\text{NEt}(\text{CH}_2)]^+$
112	6	$[\text{PF}_2\text{NEt}]^+$
98	6	$[\text{PF}_2\text{NCH}_3]^+$

## 2.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

### 2.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

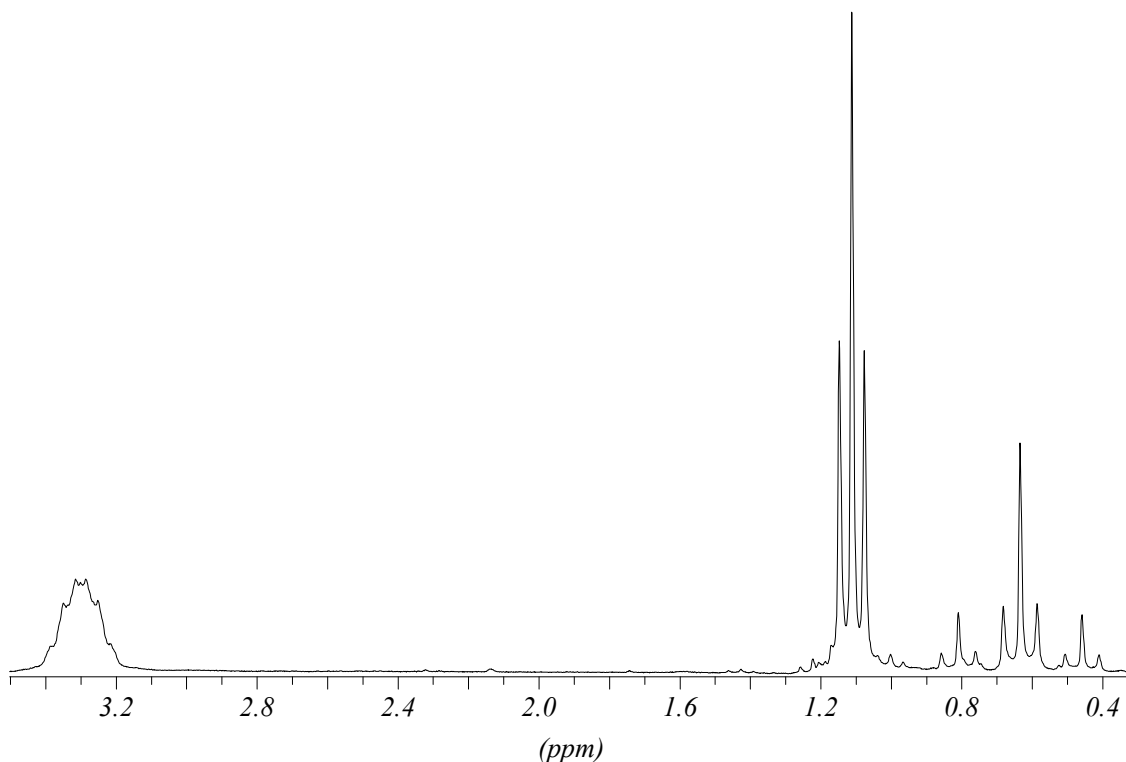
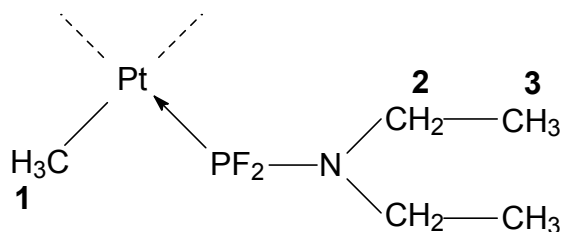


Abb. 14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung besteht aus drei Signalgruppen, die sich den drei chemisch verschiedenen Wasserstoffgruppen zuordnen lassen. Zwischen 3,2 und 3,4 ppm erscheinen die Wasserstoffatome der stickstoffgebundenen Methylengruppe. Durch Kopplung mit dem Phosphor- und den beiden Fluorkernen erscheint ein triplettiertes Dublett. Ferner koppelt die Methylengruppe mit den drei Wasserstoffatomen der benachbarten Methylgruppe. Durch die Bindung an den Quadrupolkern Stickstoff tritt eine Linienverbreiterung auf, so daß die Signale zu einem Multiplett zusammenlaufen. Die endständige Methylgruppe des Ethylliganden erscheint bei 1,11 ppm und bildet, durch Kopplung mit der Methylengruppe, ein ideales Triplet. Die  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 7,04 Hz. Zwischen 0,4 und 0,9 ppm erscheinen die platingebundenen Methylgruppen. Wie auch bei der analogen Methylverbindung, entstehen durch die Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen ( $^2\text{J}_{\text{HPt}}$ : 70,10 Hz) und den zwei Phosphorkernen ( $^3\text{J}_{\text{HP}}$ : 9,68 Hz) neun Signale. Auch hier sind die Kopplungskonstanten

mit dem *cis*- und dem *trans*-ständigen Phosphorkern annähernd gleich groß. Eine Zusammenfassung der Daten zeigt Tabelle 11.

Tab. 11:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,63 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,10 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,68
3,30 m	<b>2</b>	—
1,11 t	<b>3</b>	$^3J_{\text{HH}}$ : 7,04

### 2.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

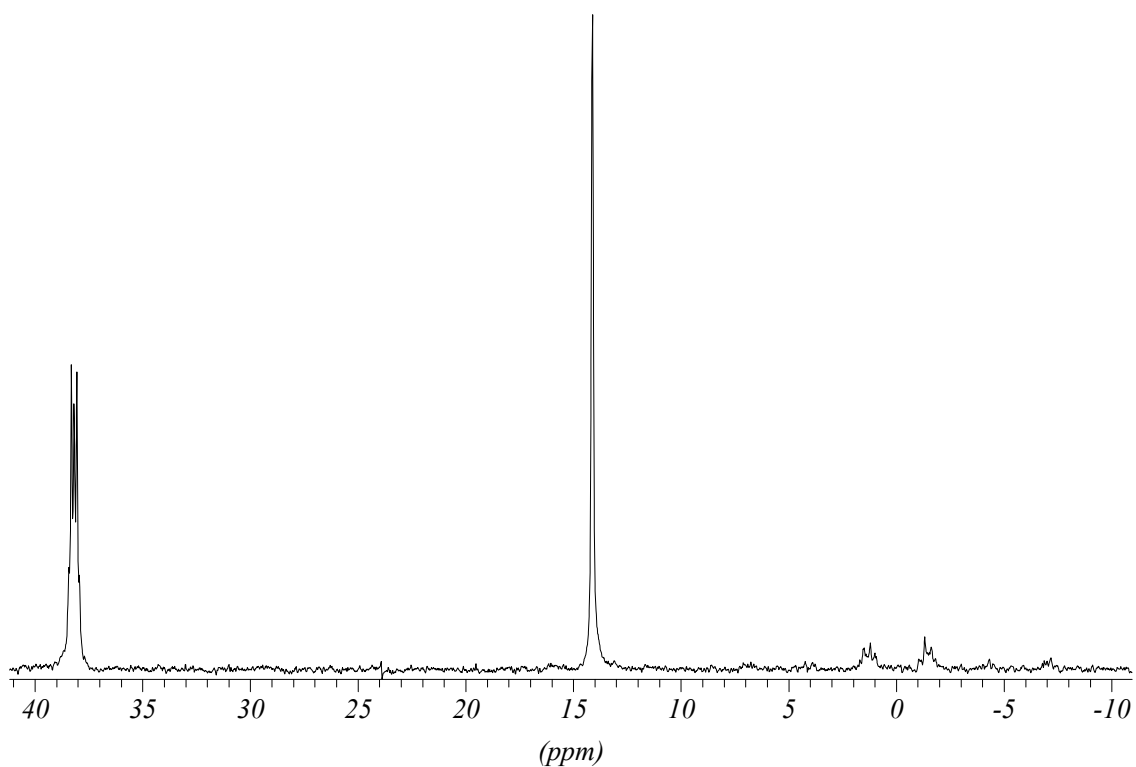


Abb. 15:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

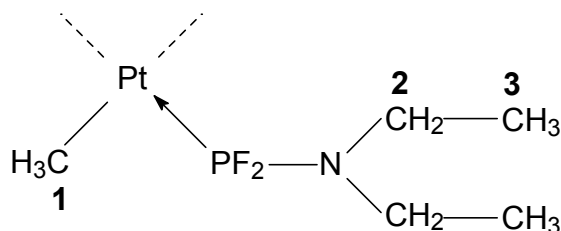
Wie das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, ist auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in drei Signalgruppen aufgeteilt. Die stickstoffgebundenen Methylgruppen erscheinen bei 38,19 ppm. Auch sie bilden ein triplettiertes Dublett, bei dem die beiden inneren Signale aufeinander fallen. Die Gruppe koppelt über das Stickstoffatom mit dem Phosphorkern (Dublettierung;  $^2J_{\text{CP}}$ : 13,04 Hz) sowie mit den zwei Fluorkernen der Phosphangruppe (Triplettierung;  $^3J_{\text{CF}}$ : 6,22 Hz).

Bei 14,11 ppm findet sich die endständige Methylgruppe des Ethylrests als Singulett.

Zwischen  $-8,0$  und  $+8,0$  ppm befinden sich die Signale der platingebundenen Methylgruppe. Sie werden mit sinkendem Anteil an der Gesamtsignalintensität immer schlechter aufgelöst. Wie auch in der analogen Methylverbindung, sind jedoch auch hier sechs Signalgruppen zu erkennen, die aus der Kopplung mit dem  $^{195}\text{Pt}$ -Kern ( $^1J_{\text{CPt}}$ : 574,42 Hz) sowie der Kopplung mit einem der beiden Phosphorkerne ( $^2J_{\text{CP}}$ : 127,20 Hz) entstehen.

Eine vollständige Zusammenfassung der Daten zeigt Tabelle 12:

Tab. 12:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$

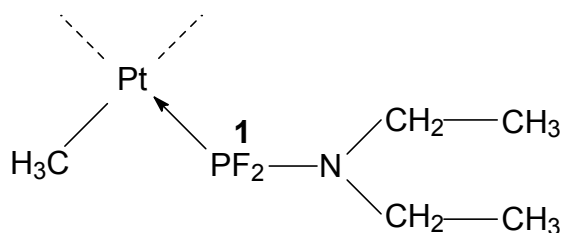


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-0,06 m	<b>1</b>	$^1J_{\text{CPt}}$ : 574,42
38,19 dt	<b>2</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 127,20 $^2J_{\text{CP}}$ : 13,04
14,11 s	<b>3</b>	$^3J_{\text{CF}}$ : 6,22 —



### 2.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Tab. 13:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$

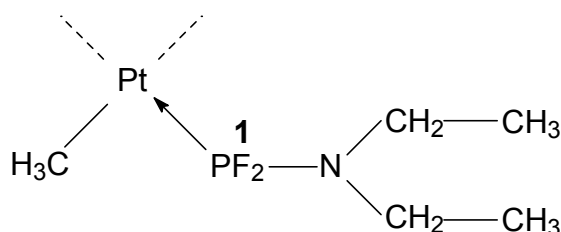


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-55,41 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1157,72 $^2J_{\text{FPt}}$ : 291,85

Das Spektrum gleicht in seinem Habitus dem der analogen Methylverbindung. Gegenüber dem von *Th. Kruck* und *S. Puttkamer-Weingart* dargestellten Dichlorbis(diethylamino-difluorphosphan)platin(II) fällt auf, daß der Betrag der  $^1J_{\text{FP}}$ -Kopplungskonstante mit 291,85 Hz deutlich niedriger ausfällt, als bei der Chloroverbindung (594,83 Hz)<sup>[31]</sup>. Dies ist auf die Schwächung der Phosphan-Platin-Bindung durch den *trans*-ständigen Methylgruppen zurückzuführen, der einen deutlich stärkeren Transseffekt als der Chloroligand besitzt.

### 2.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Tab. 14:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$



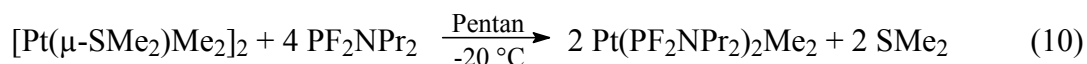
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
144,97 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{PPt}}$ : 3119,51 $^1J_{\text{PF}}$ : 1157,72

Der Habitus des  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$  entspricht dem der analogen Methylverbindung. Wie auch im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum fällt auf, daß der Betrag der  $^1\text{J}_{\text{Pt}}$ -Kopplungskonstante deutlich geringer ist, als bei dem von *Th. Kruck* und *S. Puttkamer-Weingart* dargestellten  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2$  (3119,51 Hz gegenüber 5698,57 Hz)<sup>[31]</sup>. Dies ist wieder durch den stärkeren Transeffekt des Methylliganden zu erklären.

### 3 Dimethylbis(dipropylaminodifluorphosphan)platin(II)

#### 3.1 Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit Dipropylaminodifluorphosphan konnte Dimethylbis(dipropylaminodifluorphosphan)platin(II) in einer Ausbeute von 85 % erstmalig dargestellt werden.



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die Zielverbindung in Form eines farblosen Öls. Die Verbindung ist luftstabil und sowohl in polaren wie auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. In protischen Lösemitteln neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Die Verbindung hat einen Siedepunkt von 85 °C / 1 mbar; der Schmelzpunkt konnte mit -33 °C ermittelt werden.

### 3.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

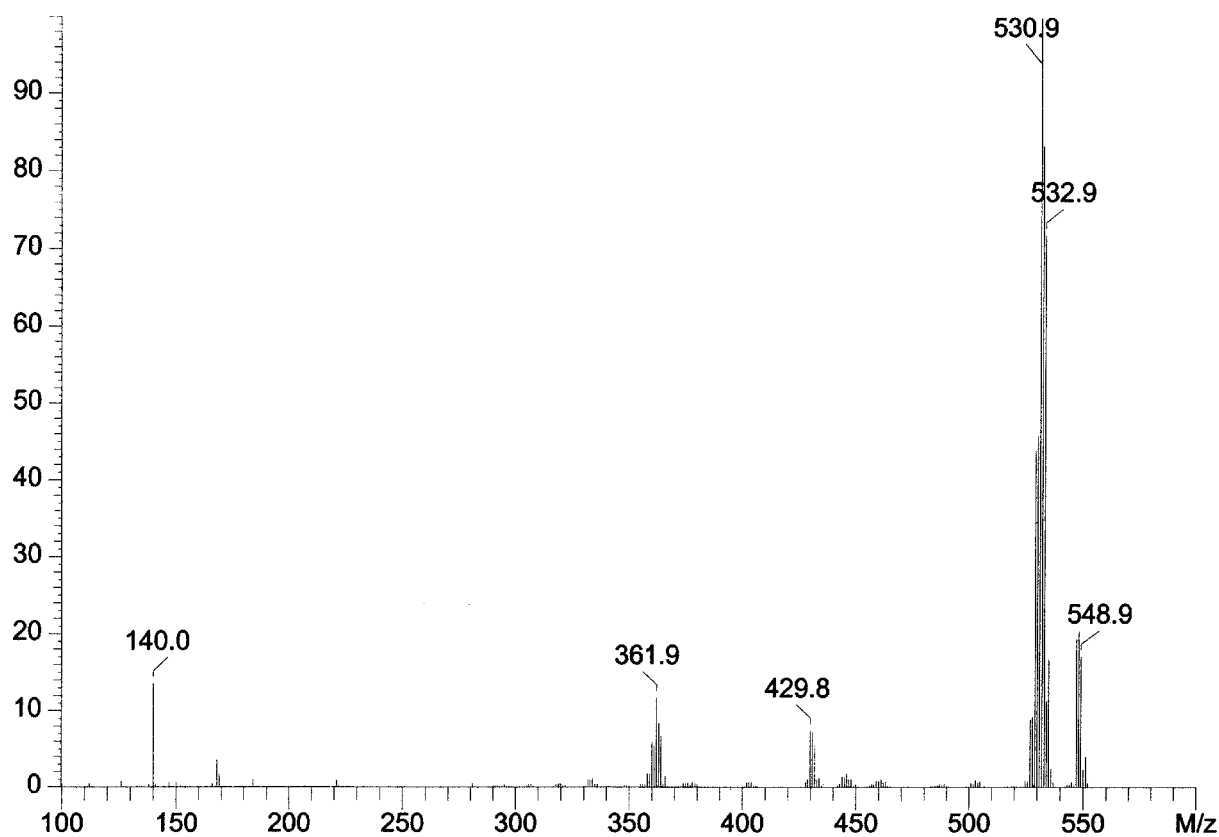


Abb. 16: Massenspektrum von  $Pt(PF_2NPr_2)_2Me_2$  (60 °C / 20 eV)

Wie auch das Massenspektrum der Ethylverbindung, zeigt das Spektrum keinen Molekülionenpeak ( $m/z$  563). Das Signal bei  $m/z$  548 entsteht durch Abspaltung einer platingebundenen Methylgruppe. Die Signalgruppe bei  $m/z$  531 entsteht durch Abstraktion der zweiten Methylgruppe und bis zu zwei Wasserstoffatomen. Ein sehr schwaches Signal bei  $m/z$  448 sowie das Signal bei  $m/z$  431 entsteht jeweils durch Abspaltung einer  $NPr_2$ -Gruppe aus einem noch platingebundenen Phosphanliganden der Fragmente  $m/z$  548 und  $m/z$  531. Lediglich das Signal bei  $m/z$  362 entsteht durch die Abstraktion eines vollständigen Phosphanliganden und auch dies geschieht erst nach vollständiger Abspaltung der platingebundenen Methylgruppen; auch hier zeigt sich also wieder die Stabilität der Platin-Phosphor-Bindung. Das Signal bei  $m/z$  168 entsteht durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus dem freien Phosphanliganden. Die Abspaltung von Ethen aus diesem Fragment führt zu dem Signal bei  $m/z$  140.

Abbildung 17 zeigt den Fragmentierungsweg der Verbindung. Signale, die durch Abspaltung von Wasserstoff um eine bzw. zwei Masseneinheiten niedriger ausfallen, sind in Klammern gesetzt.

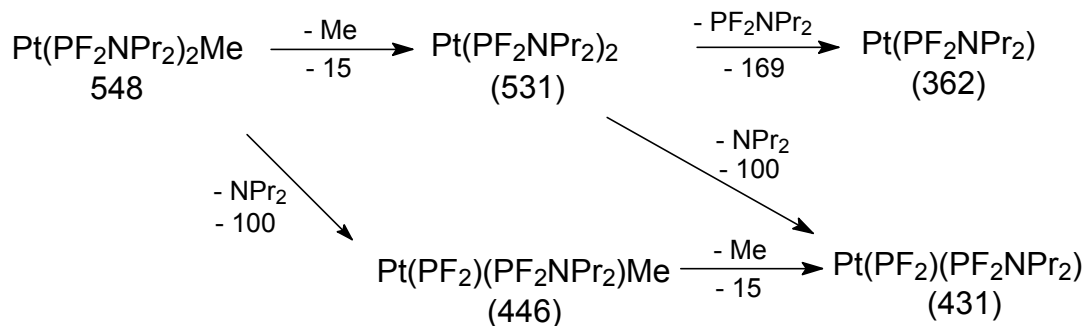


Abb. 17: Fragmentierungsweg von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}_2$

Tabelle 15 faßt die Werte zusammen:

Tab. 15: Massenspektrometrische Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}_2$

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
548	20	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}]^+$
531	100	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2]^+ - 2\text{H}$
446	2	$[\text{Pt}(\text{PF}_2)(\text{PF}_2\text{NPr}_2)\text{Me}]^+ - 2\text{H}$
431	7	$[\text{Pt}(\text{PF}_2)(\text{PF}_2\text{NPr}_2)]^+ - 2\text{H}$
362	11	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)]^+ - 2\text{H}$
168	4	$[\text{PF}_2\text{NPr}_2]^+ - \text{H}$
140	13	$[\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_2)(\text{C}_3\text{H}_7)]^+$

### 3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

#### 3.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

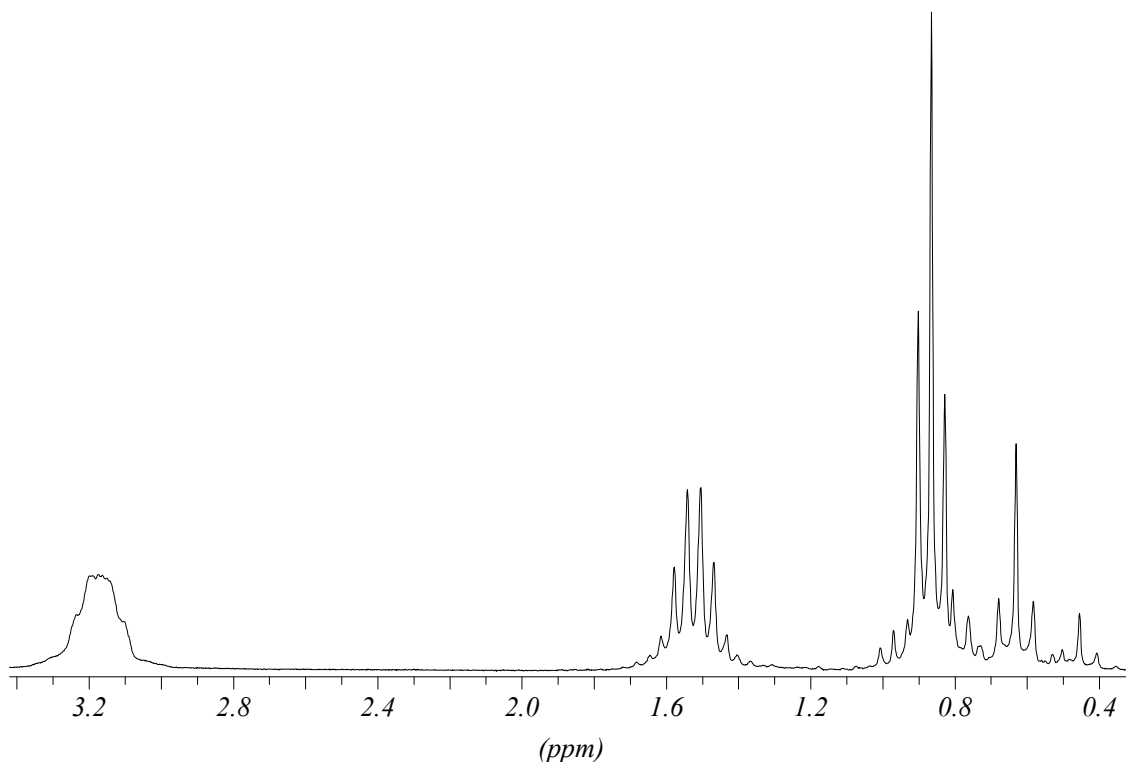


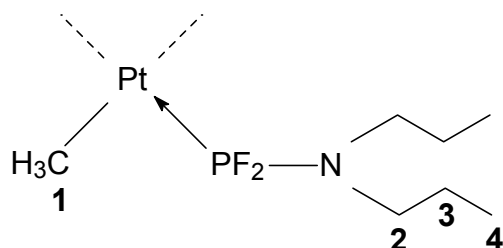
Abb. 18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum löst die vier Gruppen chemisch verschiedener Protonen gut auf. Zwischen 3,1 und 3,3 ppm finden sich die Protonen der stickstoffgebundenen Methylengruppen. Die Linien des mit den Phosphor- und Fluor- und benachbarten Wasserstoffkernen des Phosphanliganden koppelnden Signals erscheinen durch das Quadrupolmoment des Stickstoffkerns verbreitert, so daß nur ein sehr breites Signal detektiert werden kann. Zwischen 1,4 und 1,6 ppm findet sich das Signal der zweiten Methylengruppe. Es bildet idealerweise ein triplettiertes Quartett, durch Kopplung mit einer Methylen- und einer Methylgruppe. Die endständige Methylgruppe findet sich bei 0,86 ppm. Sie wird durch Kopplung mit der benachbarten Methylengruppe triplettiert. Die Kopplungskonstante dieser vicinalen Kopplung beträgt 7,32 Hz. Daneben sind noch einige  $^{13}\text{C}$ -Trabanten zu beobachten. Die platingebundenen Methylgruppen erscheinen wieder als neun Signale ( $\delta_{\text{CH}_3}$ : 0,63 ppm). Durch Dublettierung mit den  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen entstehen zwei Platintrabanten ( $^2J_{\text{HPt}}$ : 70,38 Hz). Die so entstandenen drei Signale triplettieren erneut, durch  $^3\text{J}$ -Kopplung mit den zwei

Phosphorkernen; die Kopplungskonstanten der *cis*- und der *trans*-Kopplung scheinen auch hier in etwa identisch zu sein und betragen etwa 9,38 Hz.

Eine Zusammenfassung der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zeigt Tabelle 16.

Tab. 16:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,63 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,38 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,38
3,18 m	<b>2</b>	—
1,52 tq	<b>3</b>	—
0,86 t	<b>4</b>	$^3J_{\text{HH}}$ : 7,32

### 3.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

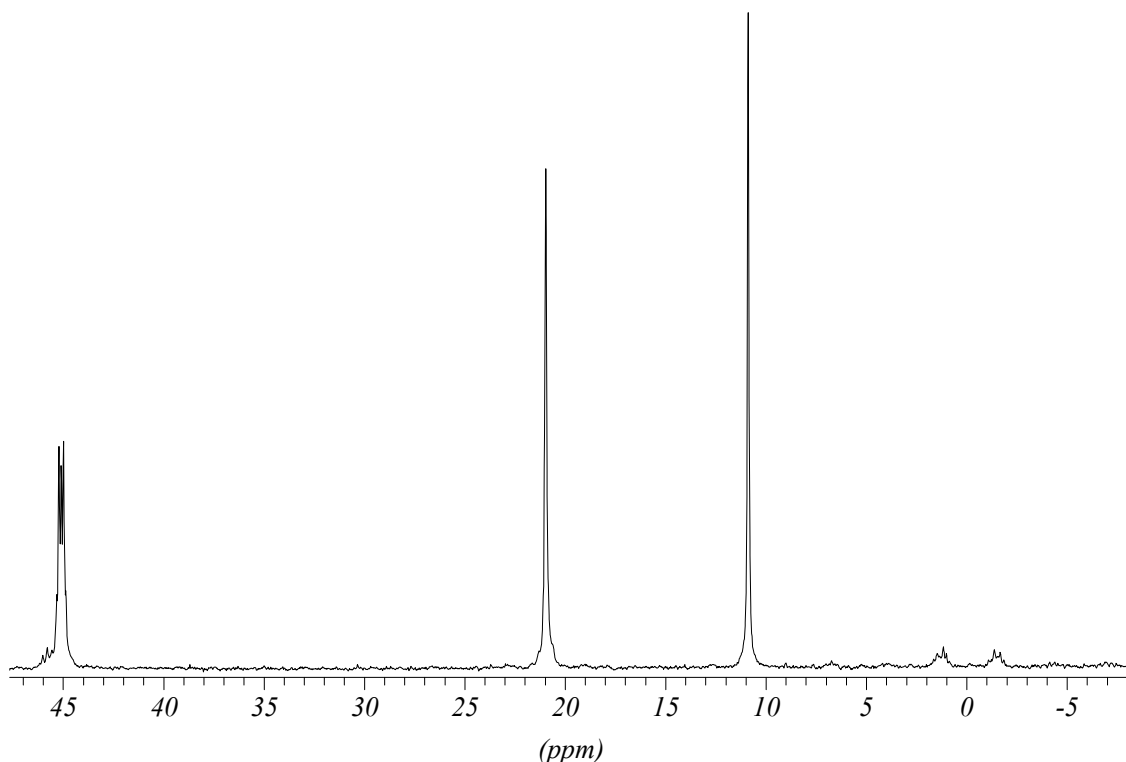


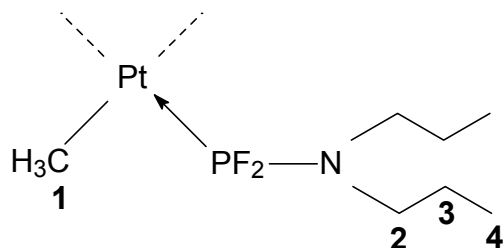
Abb. 19:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Die vier chemisch inäquivalenten Kohlenstoffatome werden durch das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum deutlich aufgelöst. Bei 45,10 ppm erscheint die stickstoffgebundene Methylengruppe. Durch Kopplung mit dem Phosphor- und den zwei Fluorkernen des Phosphanliganden entsteht ein dublettirtes Triplet. Die beiden inneren Signale fallen dabei zusammen. Die beiden anderen Kohlenstoffatome der Propylgruppe bilden Singulets bei 20,97 bzw. 10,89 ppm.

Die platingebundenen Methylgruppen sind noch zwischen  $-2$  und  $2$  ppm zu erkennen. Das beobachtete Dublett entsteht durch die geminale Kopplung mit einem der beiden Phosphorkerne ( $^2J_{\text{CP}}$ : 129,10 Hz). Die Kopplung mit Platin ist nicht mehr zu beobachten, da die  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten nicht mehr aufgelöst werden können.

Eine Zusammenfassung der Daten zeigt Tabelle 17 (s. S. 43).

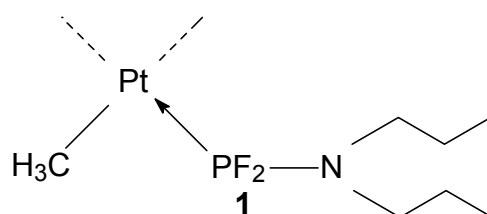
Tab. 17:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-0,09 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 129,10
45,10 dt	<b>2</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 11,52 $^3J_{\text{CF}}$ : 5,76
20,97 s	<b>3</b>	—
10,89 s	<b>4</b>	—

### 3.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Tab. 17:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}_2$



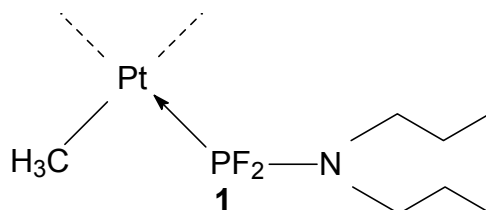
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-54,96 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1160,98 $^2J_{\text{FPt}}$ : 296,21

Das Fluorspektrum zeigt das zu erwartende Dublett mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten bei  $-54,96$  ppm. Die Beträge der Kopplungskonstanten entsprechen denen der anderen Bis(dialkylamino-difluorphosphan)dimethylplatin(II)-Verbindungen. Gegenüber den analogen Komplexen mit platingebundenen Chloroliganden ist wieder eine Beeinträchtigung der Fluor-Platin-Kopplung durch den stärkeren Transeffekt des Methyliganden zu beobachten.



### 3.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Tab. 18:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_2\text{Me}_2$



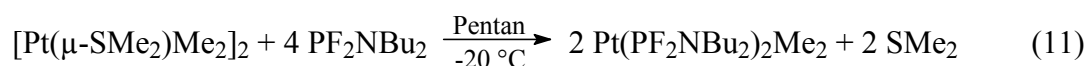
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
144,38 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{Pt}}: 3134,71$ $^1J_{\text{PF}}: 1160,98$

Das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt das zu erwartende Bild von neun Signalen. Die chemische Verschiebung liegt bei 144,38 ppm. Die  $^1J_{\text{Pt}}$ - und die  $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstante entspricht betragsmäßig den Werten der anderen Bis(dialkylaminodifluorphosphan)-dimethylplatin(II)-Verbindungen.

## 4 Bis(dibutylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

### 4.1 Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit Dibutylaminodifluorphosphan gelingt die Darstellung von Bis(dibutylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) mit einer Ausbeute von 82 % (Gleichung 11).



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die Zielverbindung in Form eines farblosen Öls. Die luftstabile Verbindung ist sowohl in polaren wie auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. In protischen Lösemitteln neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Bei dem Versuch der Sublimation zersetzt sich die Verbindung ab etwa 110 °C im Ölpumpenvakuum. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei -38 °C.

## 4.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

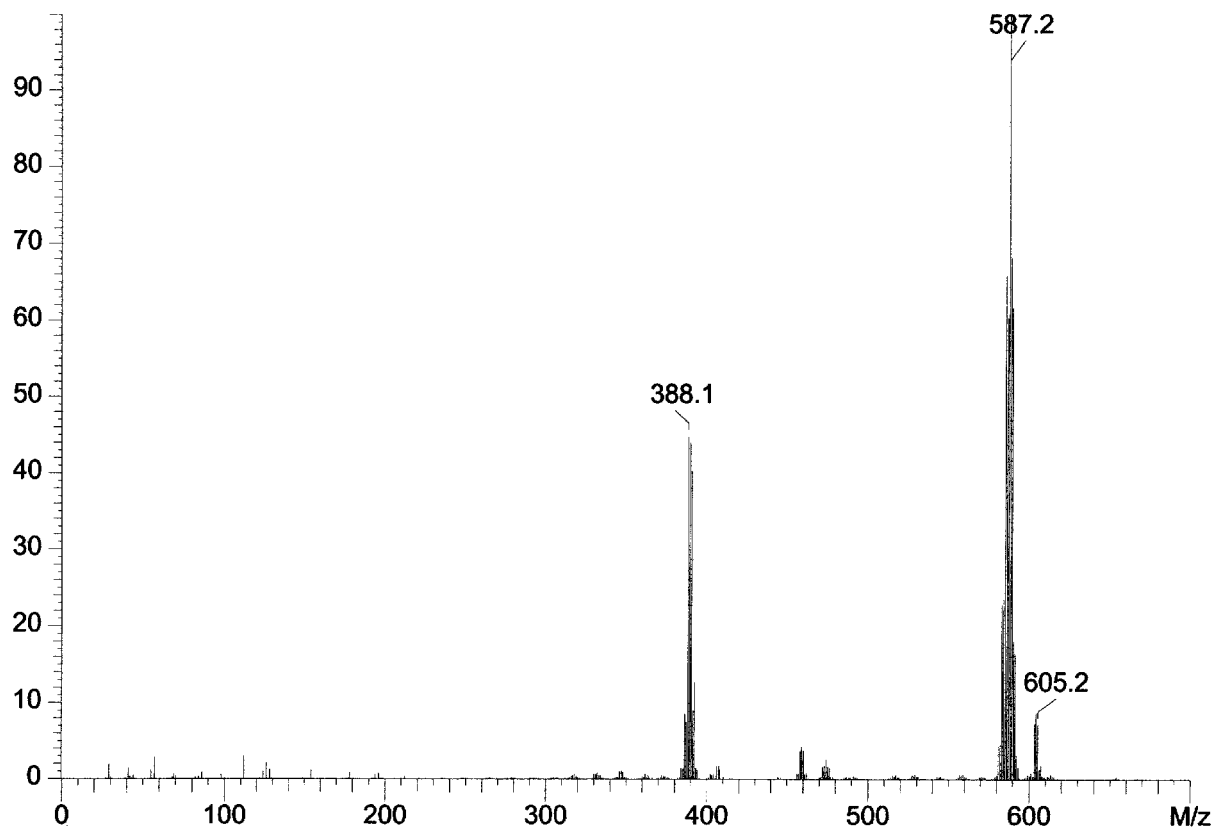


Abb. 20: Massenspektrum von  $Pt(PF_2NBu_2)_2Me_2$  (140 °C / 20 eV)

Das Massenspektrum zeigt keinen Molekülionenpeak. Das schwerste detektierte Fragment bei  $m/z$  604 entsteht durch die Abspaltung einer platingebundenen Methylgruppe. Durch Abspaltung der zweiten Methylgruppe sowie zwei Wasserstoffatomen entsteht das Hauptsignal bei  $m/z$  587. Die anschließende vollständige Abspaltung eines Phosphanliganden führt zu dem Signal bei  $m/z$  388. Die katalytische Wirkung des Platinkerns unterstützt anscheinend die Abspaltung von Wasserstoff aus den Fragmenten. So liegt das Gewicht dieses Fragments bereits vier Masseneinheiten unter dem Wert, welcher sich aus der Summe der Gewichte eines Liganden und des Platinkerns ergibt.

Zusätzlich sind noch zwei kleine Signale bei  $m/z$  459 und  $m/z$  474 zu erkennen. Sie entstehen durch Abspaltung von  $NBu_2$  aus den Fragmenten bei  $m/z$  587 bzw.  $m/z$  604.

Abbildung 21 (s. S. 46) verdeutlicht den Fragmentierungsweg der Verbindung.

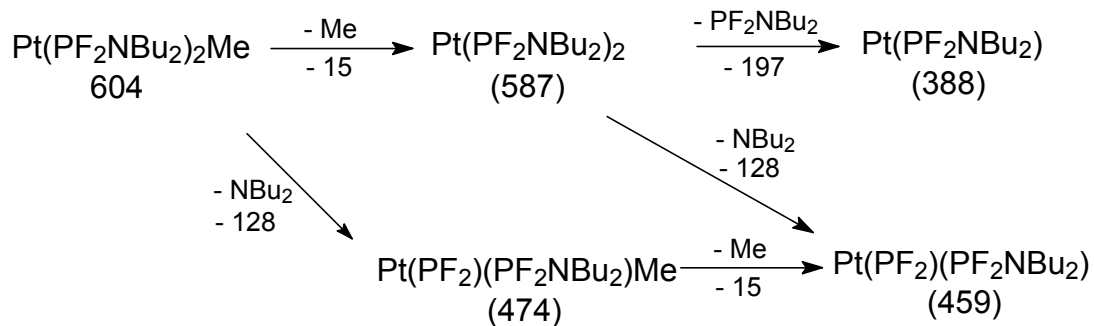


Abb. 21: Fragmentierungsweg von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}_2$

Werte in Klammern bezeichnen Fragmente, deren Masse durch die Abspaltung von Wasserstoff unter dem zu erwartenden Wert liegt.

Tabelle 19 faßt die massenspektrometrischen Daten zusammen.

Tab. 19: Massenspektrometrische Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}_2$

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
604	12	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}]^+$
587	100	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2]^+ - 2\text{H}$
474	3	$[\text{Pt}(\text{PF}_2)(\text{PF}_2\text{NBu}_2)\text{Me}]^+ - 2\text{H}$
459	4	$[\text{Pt}(\text{PF}_2)(\text{PF}_2\text{NBu}_2)]^+ - 2\text{H}$
388	44	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)]^+ - 4\text{H}$

## 4.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

### 4.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

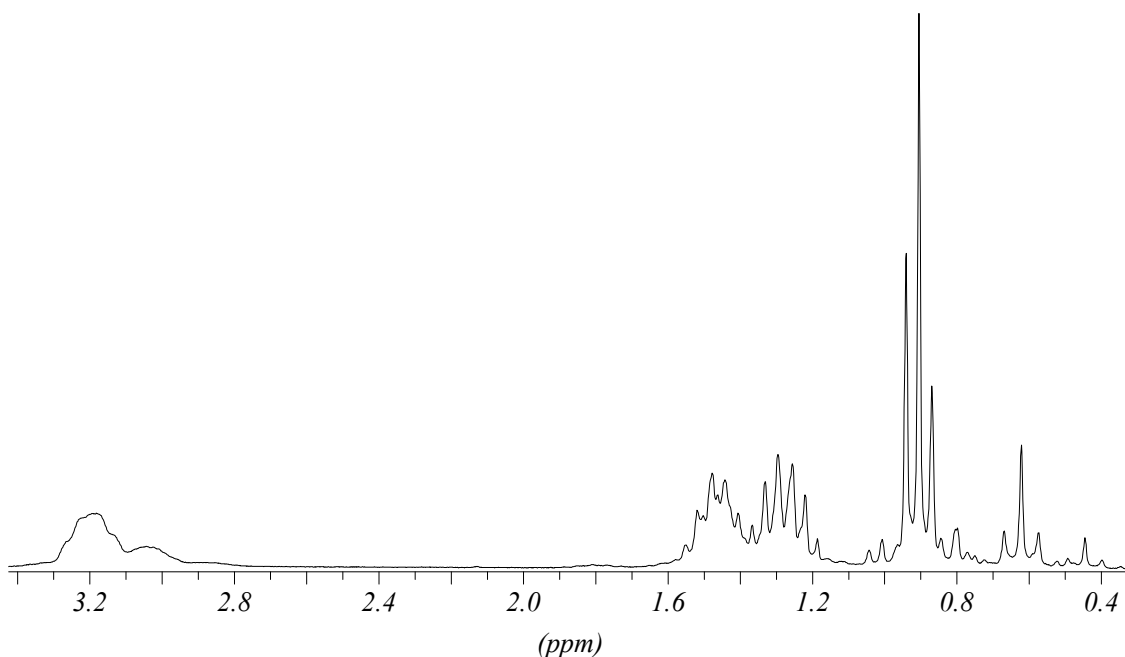
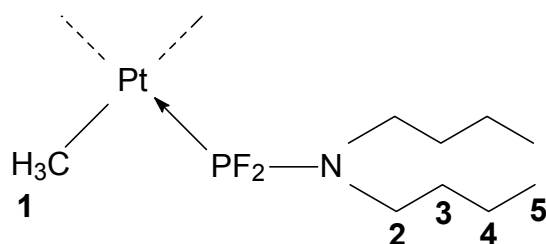


Abb. 22:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Die stickstoffgebundenen Methylengruppe bei 3,20 ppm koppeln mit dem Phosphor-, den zwei Fluorkernen des Phosphanliganden und den Wasserstoffatomen der benachbarten Methylengruppe. Die einzelnen Signale sind durch das Quadrupolmoment des Stickstoffkerns verbreitert und laufen zu einem breiten Multiplett zusammen. Die endständigen Methylgruppen des Butylrests finden sich bei 0,90 ppm. Sie triplettieren durch Kopplung mit den benachbarten Methylengruppen. Die vicinale Kopplungskonstante der Wasserstoff-Wasserstoff-Kopplung beträgt dabei 7,18 Hz. Die Signale der beiden mittleren Methylengruppen befinden sich zwischen 1,2 und 1,6 ppm. Sie bilden, durch die Kopplung mit den benachbarten Methyl- bzw. Methylengruppen, zwei Multipletts bei 1,46 bzw. 1,28 ppm. Im Hochfeldbereich des Spektrums befinden sich wieder die Signale der platingebundenen Methylgruppen. Durch Kopplung mit dem Platin- ( $^2J_{\text{HPt}}$ : 70,40 Hz) und den zwei Phosphorkernen ( $^3J_{\text{HP}}$ : 9,54 Hz) entstehen wieder neun Signale.

Tabelle 20 (s. S. 48) faßt die gefundene Daten zusammen.

Tab. 20:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,62 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,40 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,54
3,20 m	<b>2</b>	—
1,46 m / 1,28 m	<b>3 / 4</b>	—
0,90 t	<b>5</b>	$^3J_{\text{HH}}$ : 7,18

#### 4.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

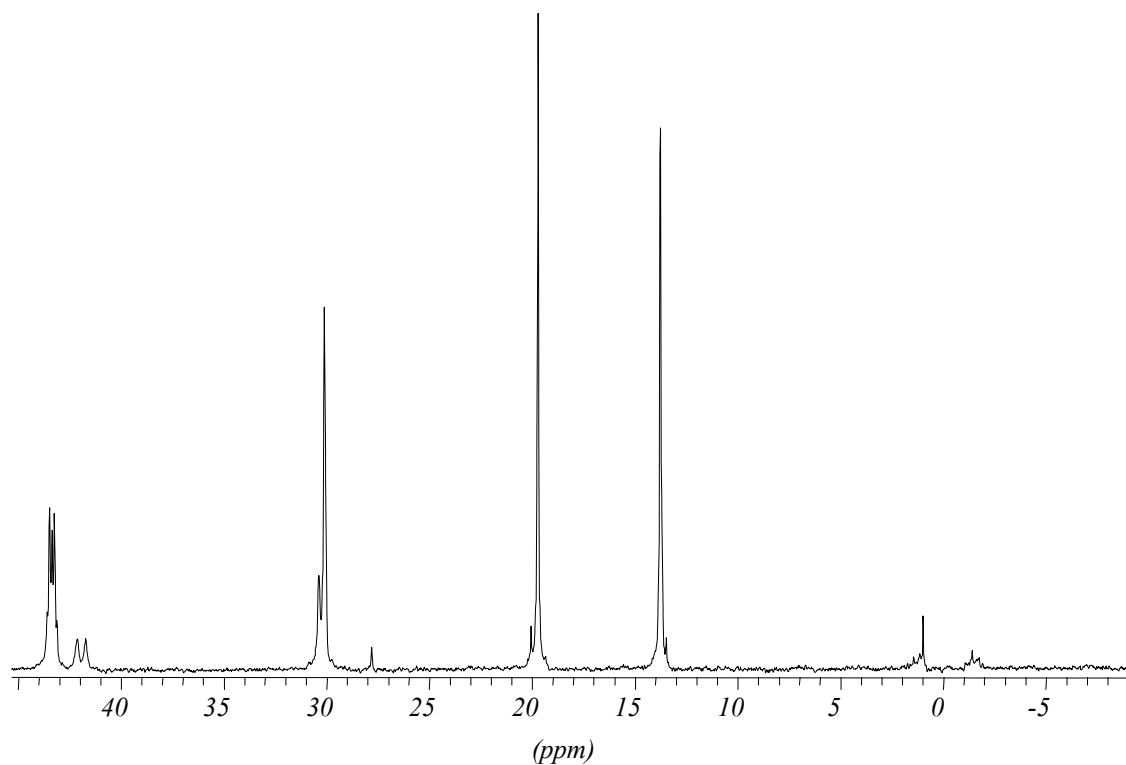


Abb. 23:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

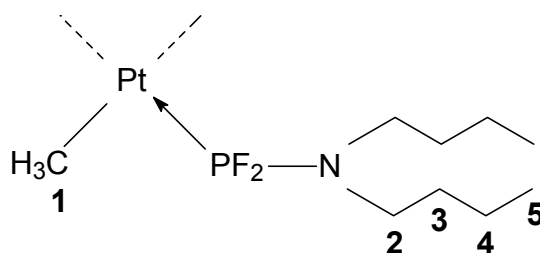
Sowohl die vier Kohlenstoffatome des Butylrests als auch die platingebundenen Methylgruppen sind im Spektrum gut zu erkennen. Die stickstoffgebundenen Methylengruppen des Butylrests erscheinen bei 43,37 ppm. Durch Kopplung mit einem Phosphor- und zwei Fluorkernen ergibt sich ein dublettiertes Triplet. Die restlichen Kohlenstoffatome des Butylrests bilden Singulets bei 30,10, 19,71 und 13,79 ppm.

Das Signal der platingebundenen Methylgruppen dublettiert durch Kopplung mit einem der beiden magnetisch inäquivalenten Phosphorkernen ( $^2J_{CP}$ : 127,41 Hz). Durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen bilden sich je zwei Platinsatelliten, die jedoch nur schwach aufgelöst werden können ( $^1J_{CPt}$ :  $\sim 560$  Hz).

Das Spektrum ist geringfügig durch freies Dibutylaminodifluorophosphan verunreinigt.

Eine Zusammenfassung der Daten zeigt Tabelle 21.

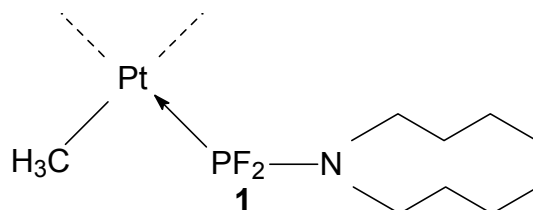
Tab. 21:  $\{^1H\}$ - $^{13}C$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-0,13 m	<b>1</b>	$^1J_{CPt}$ : $\sim 560$ $^2J_{CP}$ : 127,41
43,37 dt	<b>2</b>	$^2J_{CP}$ : 11,86 $^3J_{CF}$ : 5,76
30,10 s / 19,71 s	<b>3 / 4</b>	—
13,78 s	<b>5</b>	—

### 4.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Tab. 22:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}_2$

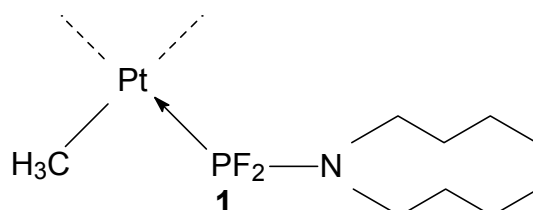


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-55,16 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1160,41 $^2J_{\text{FPt}}$ : 293,61

Tabelle 22 gibt die Daten des aufgenommenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums wieder. Das Spektrum zeigt das zu erwartende Dublett mit je zwei  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten. Sowie die chemische Verschiebung, als auch die Kopplungskonstanten entsprechen betragsmäßig den Werten der anderen Bis(dialkylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)-Komplexe.

### 4.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Tab. 23:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NBu}_2)_2\text{Me}_2$



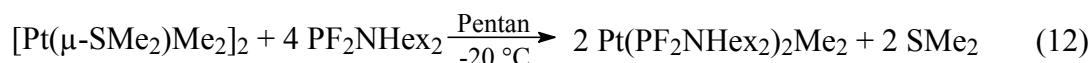
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
144,57 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{PPt}}$ : 3134,71 $^1J_{\text{PF}}$ : 1160,41

Das Spektrum zeigt die zu erwartenden neun Signale. Die Kopplungskonstanten entsprechen fast exakt denen der analogen Propylverbindung. Ein Zeichen dafür, daß beide Verbindungen nahezu identische Bindungsverhältnisse aufweisen müssen.

## 5 Bis(dihexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

### 5.1 Darstellung und Eigenschaften

Durch Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit Dihexylaminodifluorphosphan gelingt die Darstellung von Bis(dihexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) mit einer Ausbeute von 93 % (Gleichung 12).



Nach mehrmaligem Filtrieren des Reaktionsgemisches über eine Mischung gleicher Volumen von Florisil<sup>®</sup>, Celite<sup>®</sup> und SiO<sub>2</sub>, erhält man die Zielverbindung in Form eines blaßgelben Öls. Die luftstabile Verbindung ist sowohl in polaren wie auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. In protischen Lösemitteln neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Bei dem Versuch der Sublimation zersetzt sich die Verbindung ab etwa 100 °C im Ölpumpenvakuum. Der Schmelzpunkt der Verbindung konnte bei etwa –60 °C gefunden werden.



## 5.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

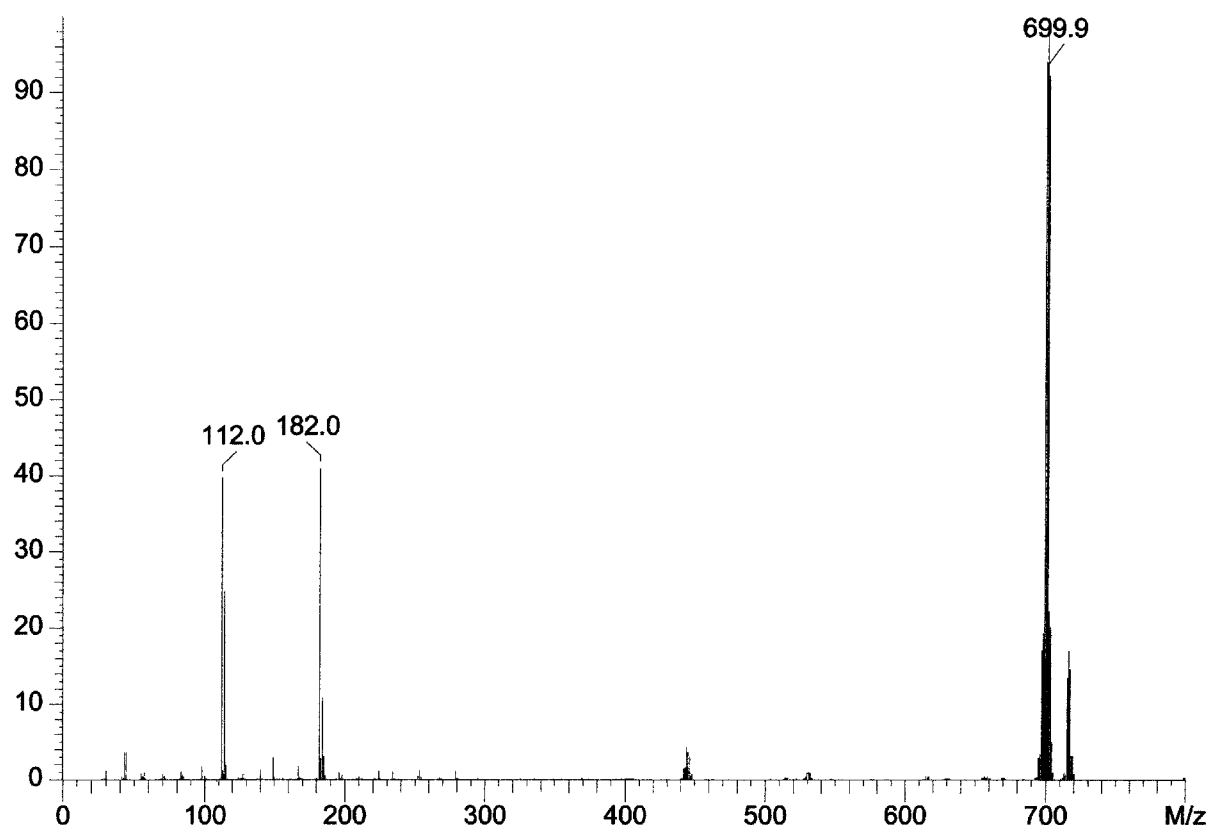


Abb. 24: Massenspektrum von  $Pt(PF_2NHex_2)_2Me_2$  (140 °C / 20 eV)

Wie auch bei den anderen Komplexen mit *n*-alkylsubstituierten Phosphanliganden, kann kein Molekülionenpeak ( $m/z$  731) im Massenspektrum gefunden werden. Schwerstes Signal ist das durch Abspaltung einer Methylgruppe erhaltene Fragment bei  $m/z$  715. Die Abstraktion der zweiten platingebundenen Methylgruppe führt zu dem Hauptfragment bei  $m/z$  700. Ein weiteres Signal bei  $m/z$  446 entsteht durch die weitere Abspaltung eines Phosphanliganden. Die Signale bei  $m/z$  112 bzw.  $m/z$  182 entstehen durch die Fragmentierung des freien Dihexylaminodifluorphosphans. Abbildung 25 zeigt den Fragmentierungsweg des Komplexes. Massenzahlen in Klammern geben Signale an, die durch Abspaltung von Wasserstoff unterhalb des zu erwartenden Wertes liegen.

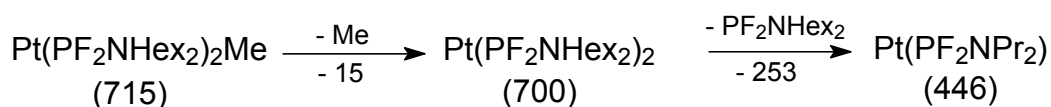


Abb. 25: Fragmentierungsweg von  $Pt(PF_2NHex_2)_2Me_2$

Die massenspektrometrischen Daten sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.

Tab. 24: Massenspektrometrische Daten von  $Pt(PF_2NHex_2)_2Me_2$

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
715	18	$[Pt(PF_2NHex_2)_2Me]^+ - H$
700	100	$[Pt(PF_2NHex_2)_2]^+ - H$
446	5	$[Pt(PF_2NHex_2)]^+ - 2H$
182	43	$[PF_2NHex(CH_2)]^+$
112	42	$[PF_2N(CH_2)(CH_3)]^+$

### 5.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

#### 5.3.1 $^1H$ -NMR-Spektrum

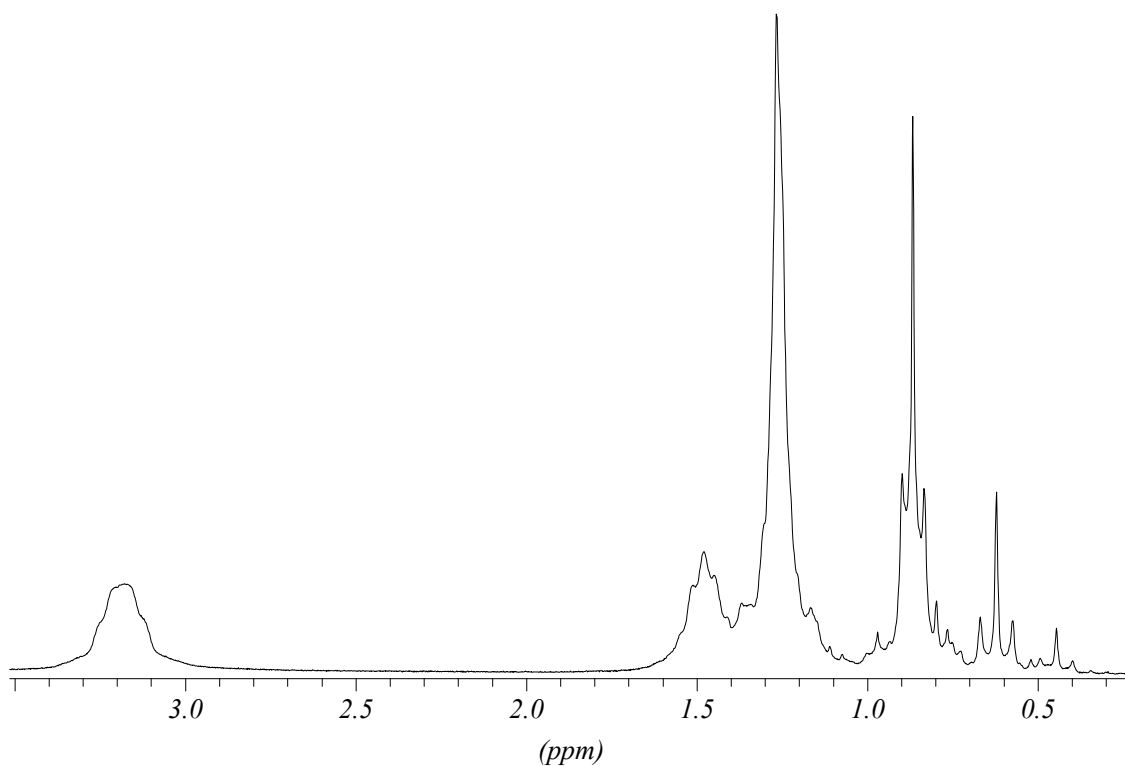


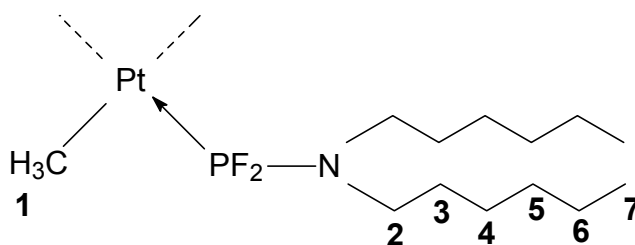
Abb. 26:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $Pt(PF_2NHex_2)_2Me_2$  in  $CDCl_3$

Ein sehr breites Signal zwischen 3,1 und 3,3 ppm lässt sich den Wasserstoffatomen der stickstoffgebundenen Methylengruppen zuordnen. Es koppelt sowohl mit den Phosphor- und Fluorkernen des Phosphanliganden wie auch mit den Wasserstoffatomen der benachbarten Methylengruppe. Die Linien sind durch das Quadrupolmoment des benachbarten Stickstoffkerns stark verbreitert.

Ein Triplett bei 0,87 ppm ist der endständigen Methylgruppe des Hexylrests zuzuordnen. Das Signal koppelt mit zwei Wasserstoffprotonen der benachbarten Methylengruppe. Die vicinale Kopplungskonstante beträgt 6,15 Hz. Eine große Signalgruppe mit zwei Maxima bei 1,48 bzw. 1,27 ppm beinhaltet die restlichen Wasserstoffatome des Hexylrests. Die platingebundenen Methylgruppen finden sich wieder in Form von neun Signalen bei hohem Feld. Diese Signale erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 0,62 ppm. Durch Kopplung mit zwei Phosphoratomen entsteht ein Triplett ( $^3J_{HP}$ : 9,38 Hz); jeweils zwei Satellitentripletts entstehen durch Kopplung mit den  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen. Die geminale Kopplungskonstante beträgt dabei 70,38 Hz.

Eine Zusammenfassung der Daten gibt Tabelle 25.

Tab. 25:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NHex}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,62 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,38 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,38
3,19 m	<b>2</b>	—
1,48 m / 1,27 m	<b>3 / 4 / 5 / 6</b>	—
0,87 t	<b>7</b>	$^3J_{\text{HH}}$ : 6,15

### 5.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

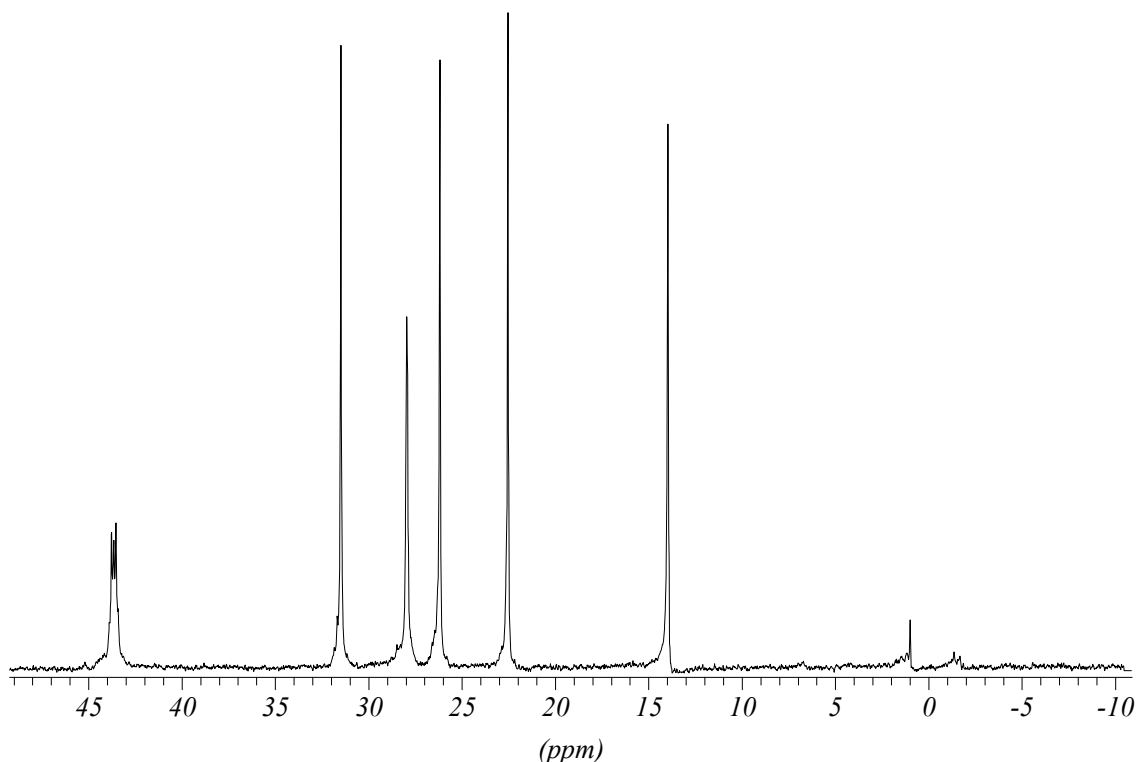
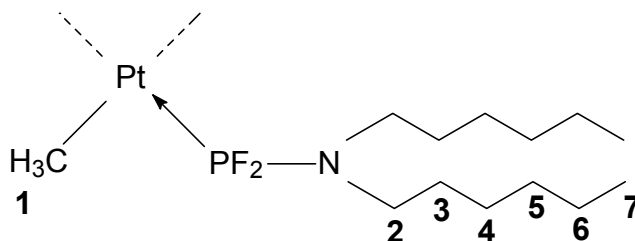


Abb. 27:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NHex})_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt deutlich sechs Signale für die sechs Kohlenstoffatome des Hexylrests. Das Signal bei 43,59 ppm läßt sich der stickstoffgebundenen Methylengruppe zuordnen. Durch Kopplung mit einem Phosphor- und zwei Fluorkernen des Phosphanliganden bildet sich ein triplettiertes Dublett. Die restlichen Kohlenstoffatome des Hexylrests erscheinen als Singulett. Bei  $-0,35$  ppm zeigt sich ein Dublett, das durch Kopplung der platingebundenen Methylgruppen mit einem der beiden Phosphorkerne entsteht. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 118,90 Hz. Die zu erwartenden Platinsatelliten können im Spektrum nicht aufgelöst werden.

Eine Zusammenfassung der Daten zeigt Tabelle 26 (s. S. 56).

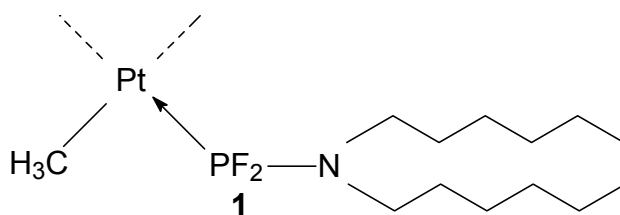
Tab. 26:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NHex}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-0,35 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 118,90
43,59 dt	<b>2</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 9,30 $^3J_{\text{CF}}$ : 4,65
31,50 s / 27,96 s / 26,20 s / 22,55 s	<b>3 / 4 / 5 / 6</b>	—
13,97 s	<b>7</b>	—

### 5.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Tab. 27:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NHex}_2)_2\text{Me}_2$

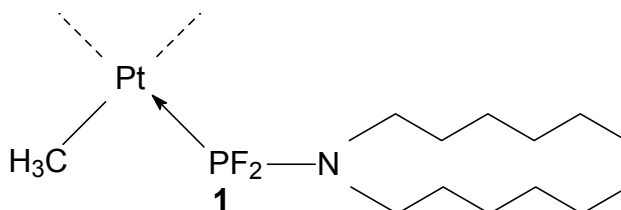


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-55,14 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1163,16 $^2J_{\text{FPt}}$ : 291,85

Wieder zeigen sich die zu erwartenden sechs Signale. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die Beträge der Kopplungskonstante entsprechen den Werten der analogen *n*-Alkylverbindungen.

### 5.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Tab. 28:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NHex}_2)_2\text{Me}_2$



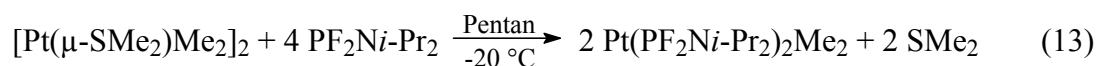
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
144,49 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{PPt}}$ : 3132,53 $^1J_{\text{PF}}$ : 1163,16

Tabelle 28 zeigt die Daten des aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums. Das Spektrum entspricht dem zu erwartenden Habitus. Die Beträge der Kopplungskonstanten gleichen denen der analogen Propyl- und Butylverbindungen.

## 6 Bis(diisopropylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

### 6.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit Diisopropylaminodifluorphosphan führt zu Bis(diisopropylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) in einer Ausbeute von 90 % (Gleichung 13)



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die Zielverbindung in Form eines farblosen Feststoffs. Die Verbindung ist luftstabil und sowohl in polaren wie auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. In protischen Lösemitteln neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Bei dem Versuch der Sublimation zersetzt sich die Verbindung ab etwa 170 °C im Ölpumpenvakuum. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 79 °C.

## 6.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Abbildung 28 zeigt das Massenspektrum der Verbindung

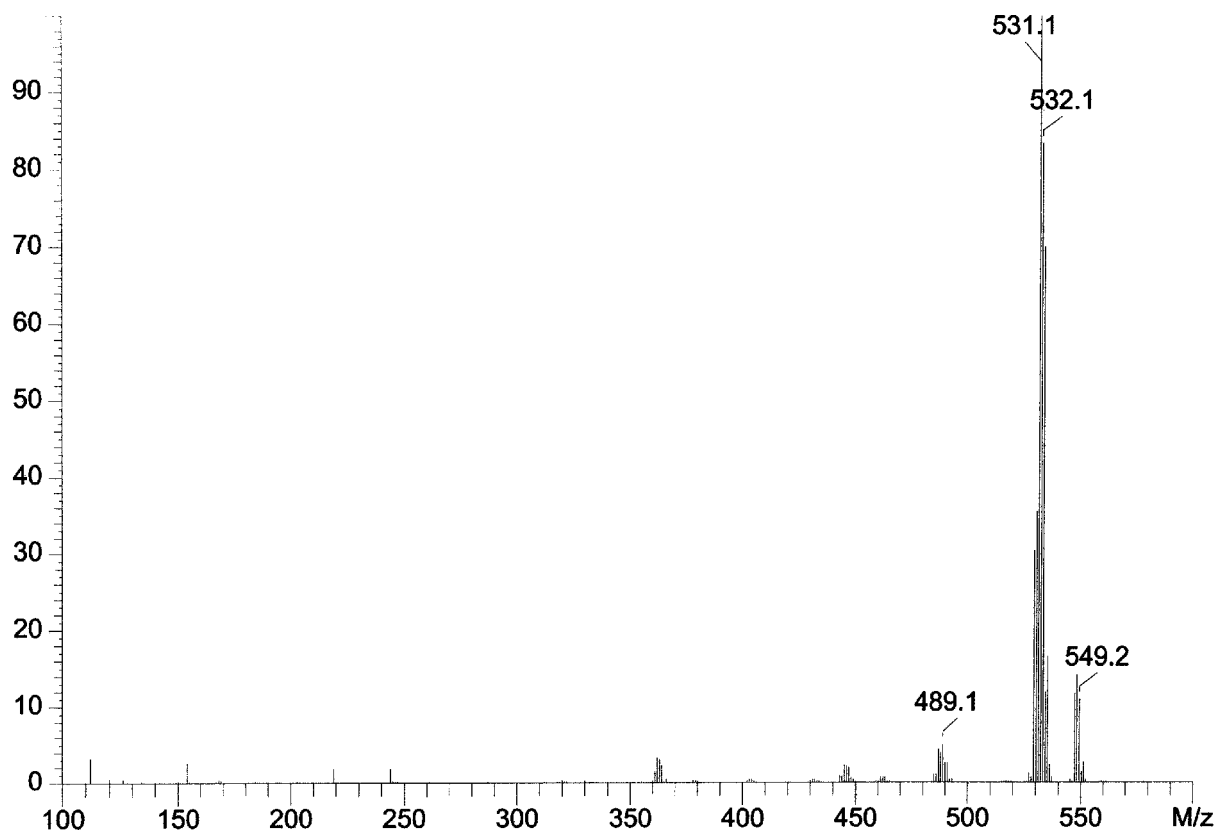


Abb. 28: Massenspektrum von  $Pt(PF_2Ni-Pr_2)_2Me_2$  (70 °C / 20 eV)

Wie auch bei den Komplexen mit *n*-alkylsubstituierten Aminodifluorphosphanen (mit Ausnahme der Methylverbindung), zeigt das Massenspektrum keinen Molekülionenpeak (m/z 563). Das Signal bei m/z 548 entsteht wieder durch Abspaltung der ersten platingebundenen Methylgruppe; das Signal bei m/z 531 durch Abspaltung der zweiten Methylgruppe sowie Wasserstoff. Wie auch bei den *n*-alkylsubstituierten Verbindungen, kann wieder die Abspaltung eines Ni-Pr<sub>2</sub>-Restes aus dem noch platingebundenen Phosphanliganden festgestellt werden (m/z 446). Jedoch ist dieses Signal mit einer Intensität von 2 nur sehr schwach.

Aus der Abstraktion beider Methylgruppen und eines vollständigen Phosphanliganden resultiert das Signal bei m/z 363; der Peak bei m/z 489 ist schließlich auf die Abspaltung von Propen aus einem der *Diiso*-propylaminodifluorphosphan-Liganden zurückzuführen.

Ein Schema des Fragmentierungsweges zeigt Abbildung 29. Signale, bei denen zusätzlich die Abspaltung von Wasserstoff festgestellt werden konnte, sind in Klammern angegeben.

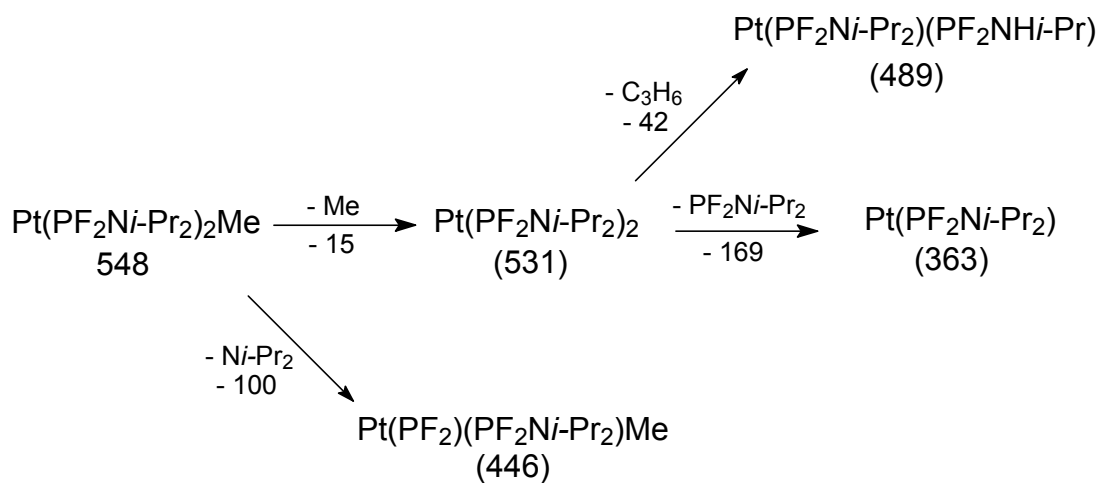


Abb. 29: Fragmentierungsweg von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}_2$

Tabelle 29 faßt die massenspektrometrischen Daten zusammen.

Tab. 29: Massenspektrometrische Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}_2$

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
548	14	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}]^+$
531	100	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2]^+ - 2\text{H}$
489	5	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)(\text{PF}_2\text{NH}i\text{-Pr})]^+ - 2\text{H}$
446	2	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)(\text{PF}_2)\text{Me}]^+ - 2\text{H}$
363	3	$[\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)]^+ - \text{H}$



## 6.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

### 6.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

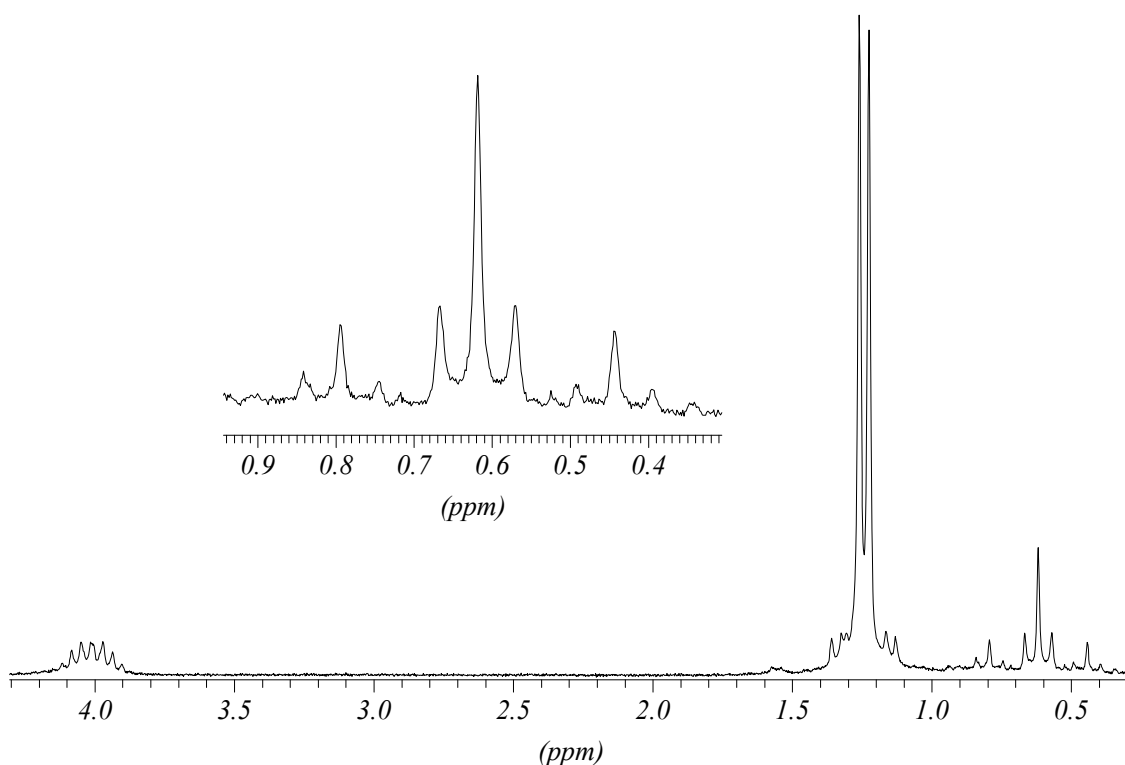
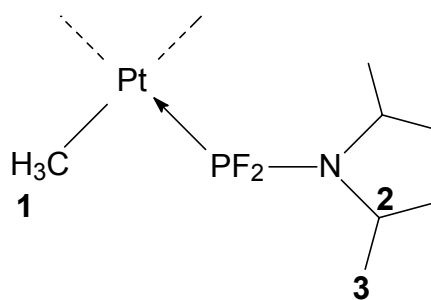


Abb. 30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Die drei Arten chemisch inäquivalenter Wasserstoffatome sind durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gut aufgelöst. Zwischen 3,9 und 4,1 ppm finden sich die Wasserstoffatome der stickstoffgebundenen Methingruppen. Grob ist ein Septett zu erkennen, das durch Kopplung mit sechs magnetisch äquivalenten Wasserstoffkernen des *iso*-Propylrests entsteht. Ferner ist eine Feinstruktur der Signale erkennbar, die sich auf Kopplung mit den Phosphor- und Fluorkernen des Phosphanliganden gründet. Dominiert wird das Spektrum durch das Signal der endständigen *iso*-Propylprotonen. Durch Kopplung mit dem einzelnen Wasserstoffkern der Methingruppe entsteht ein Dublett. Die Kopplungskonstante beträgt hier 6,74 Hz. Schließlich finden sich wieder die neun Signale der platingebundenen Methylgruppen. Die Kopplungskonstanten betragen hier 70,52 Hz für die  $^2\text{J}_{\text{HPt}}$ - bzw. 9,84 Hz für die  $^3\text{J}_{\text{HP}}$ -Kopplung.

Die Ergebnisse faßt Tabelle 30 (s. S. 61) zusammen.

Tab. 30:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,62 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,52 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,84
4,01 m	<b>2</b>	—
1,24 d	<b>3</b>	$^3J_{\text{HH}}$ : 6,74

### 6.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

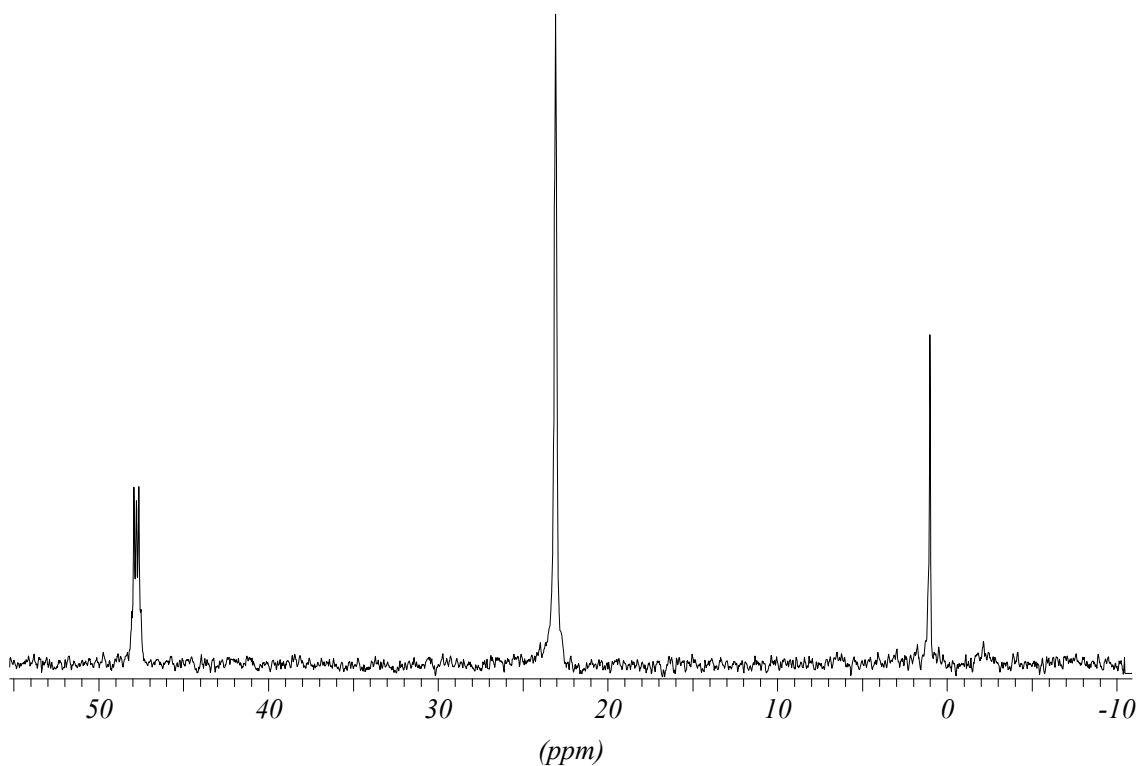
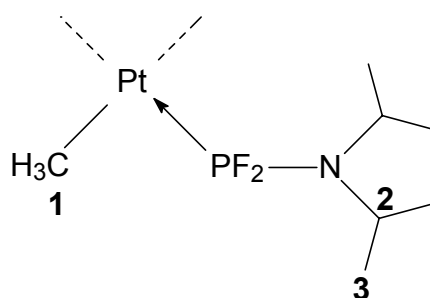


Abb. 31:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die tertiären Kohlenstoffatome der *iso*-Propylgruppen bei 47,78 ppm. Das Signal ist durch Kopplung mit einem Phosphor- und zwei Fluorkernen des Phosphanliganden zu einem dublettierten Triplet aufgespalten. Bei 23,08 ppm finden sich die endständigen Kohlenstoffatome der *iso*-Propylreste. Die platingebundenen Kohlenstoffatome finden sich bei etwa  $-0,5$  ppm und sind nur sehr schwach aufgelöst. Ihr Signal ist durch Kopplung mit einem der beiden Phosphoratome zu einem Dublett aufgespalten. Die Satellitensignale, die durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen entstehen, sind aus dem Untergrundrauschen des Spektrums nicht aufzulösen. Eine leichte Verunreinigung der Probe durch Schliffett verursacht ein Singulett bei 1,01 ppm und überlagert das Signal der platingebundenen Kohlenstoffatome.

Eine Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindung gibt Tabelle 31.

Tab. 31:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}_2$

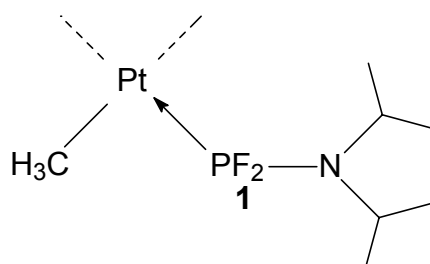


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
$\sim -0,5$ m	<b>1</b>	—
47,78 dt	<b>2</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 13,55 Hz $^3J_{\text{CF}}$ : 6,77 Hz
23,08 s	<b>3</b>	—

### 6.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Tabelle 32 gibt die spektroskopischen Daten des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums wieder.

Tab. 32:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}_2$

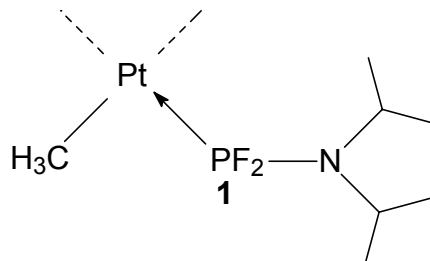


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-46,90 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1160,44 $^2J_{\text{FPt}}$ : 307,18

Das Spektrum zeigt die zu erwartenden Dublettierung durch Kopplung mit dem Phosphorkern ( $^1J_{\text{FP}}$ : 1160,44 Hz). Die Signale weisen jeweils zwei Satelliten auf, welche durch Kopplung mit den  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen hervorgerufen werden. Die geminale Kopplungskonstante hat einen Betrag von 307,18 Hz und ist damit um etwa 15 Hz stärker, als bei den analogen *n*-Alkylverbindungen. Auch die chemische Verschiebung unterscheidet sich mit  $-46,90$  ppm gegenüber den Verbindungen mit *n*-alkylsubstituierten Aminodifluorosphanen; sie ist um etwa 9 ppm zu tiefem Feld verschoben. Diese Abweichungen sind auch bei der analogen *cyclo*-Hexylverbindung sowie, in geringerem Umfang, bei der Phenylverbindung festzustellen und liegen voraussichtlich an dem tertiären Charakter der stickstoffgebundenen Kohlenstoffatome.

### 6.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Tab. 33:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Pr}_2)_2\text{Me}_2$



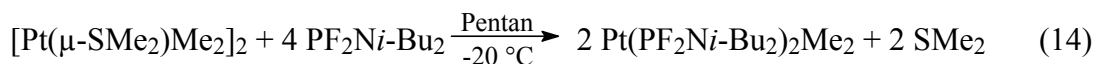
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
151,12 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{PPt}}$ : 3173,93 $^1J_{\text{PF}}$ : 1160,44

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt die gewohnten neun Signale bei einer chemischen Verschiebung von 151,12 ppm, die durch Tripletterung durch die benachbarten Fluorkerne sowie durch die Bildung zweier Platinsatelliten entstehen. Die Kopplungskonstanten betragen 3173,93 Hz für die Phosphor-Platin- bzw. 1160,44 Hz für die Phosphor-Fluor-Kopplung.

## 7 Bis(*diiso*-butylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

### 7.1 Darstellung und Eigenschaften

Bis(*diiso*-butylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) entsteht aus der Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit *Diiso*-butylaminodifluorphosphan in einer Ausbeute von 77 % (Gleichung 14).



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die Zielverbindung in Form eines farblosen Feststoffs. Die Verbindung ist luftstabil und sowohl in polaren wie auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. In protischen Lösemitteln neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Bei dem Versuch der Sublimation zersetzt sich die Verbindung ab etwa 170 °C im

Ölpumpenvakuum. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 88 °C und damit, aufgrund der etwas höheren Molekülmasse, knapp über dem der *iso*-Propylverbindung.

## 7.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Abbildung 32 zeigt das aufgenommene Massenspektrum der Verbindung.

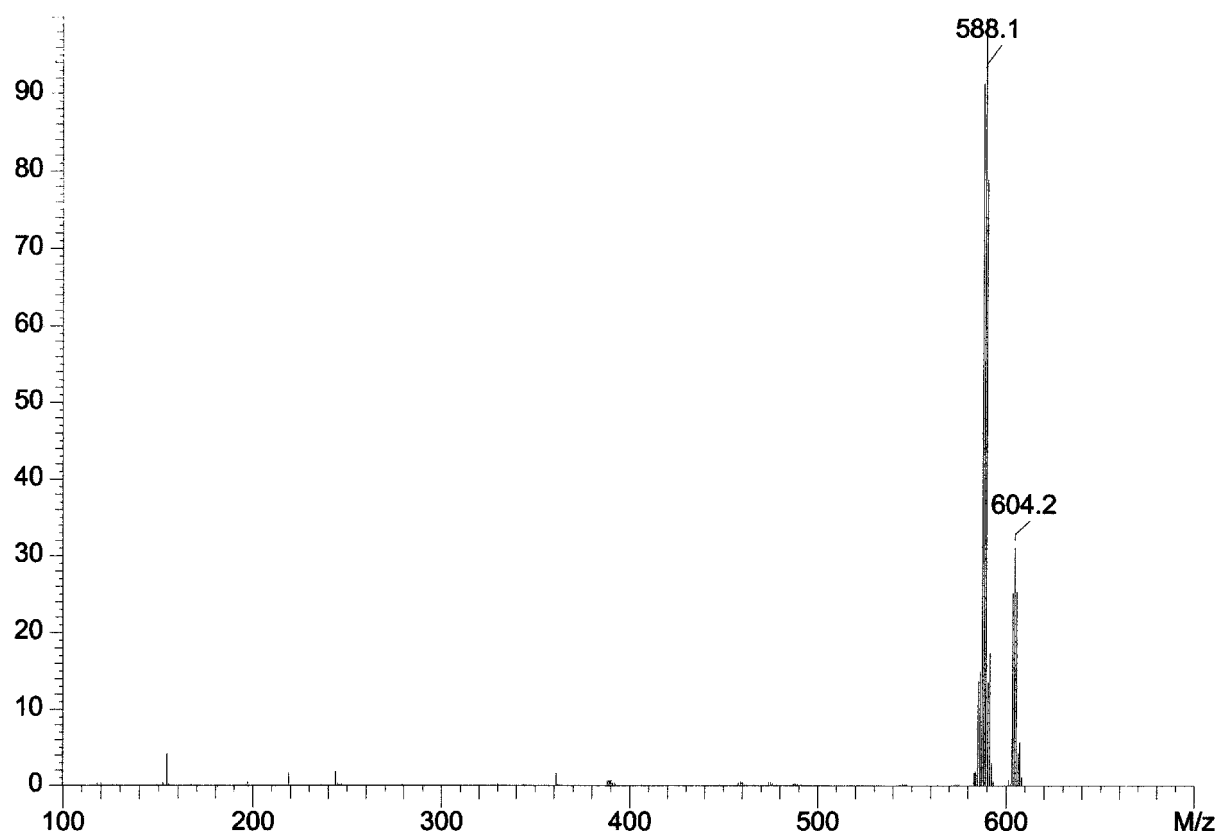


Abb. 32: Massenspektrum von  $Pt(PF_2Ni-Bu_2)_2Me_2$  (70 °C / 20 eV)

Das Spektrum zeigt lediglich zwei Signale, aus denen sich die Zielverbindung jedoch eindeutig ableiten läßt. Ein Molekülionenpeak ( $m/z$  619) ist nicht zu detektieren. Das Signal bei  $m/z$  604 ist durch den Verlust einer Methylgruppe zu erklären. Analog zu der *iso*-Propylverbindung, entsteht das Hauptsignal bei  $m/z$  588 durch Abstraktion der zweiten platingebundenen Methylgruppe sowie zweier Wasserstoffatome. Ein schwaches Signal bei  $m/z$  154 ist auf den Phosphanliganden zurückzuführen, welcher durch  $\alpha$ -Spaltung einen Propylrest abgegeben hat.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Tabelle 34 (s. S. 66).

Tab. 34: Massenspektrometrische Daten von  $Pt(PF_2Ni-Bu_2)_2Me_2$

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
604	31	$[Pt(PF_2Ni-Bu_2)_2Me]^+$
588	100	$[Pt(PF_2Ni-Bu_2)_2]^+ - 2H$
154	4	$[PF_2N(CH_2)i-Bu]^+$

### 7.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

#### 7.3.1 $^1H$ -NMR-Spektrum

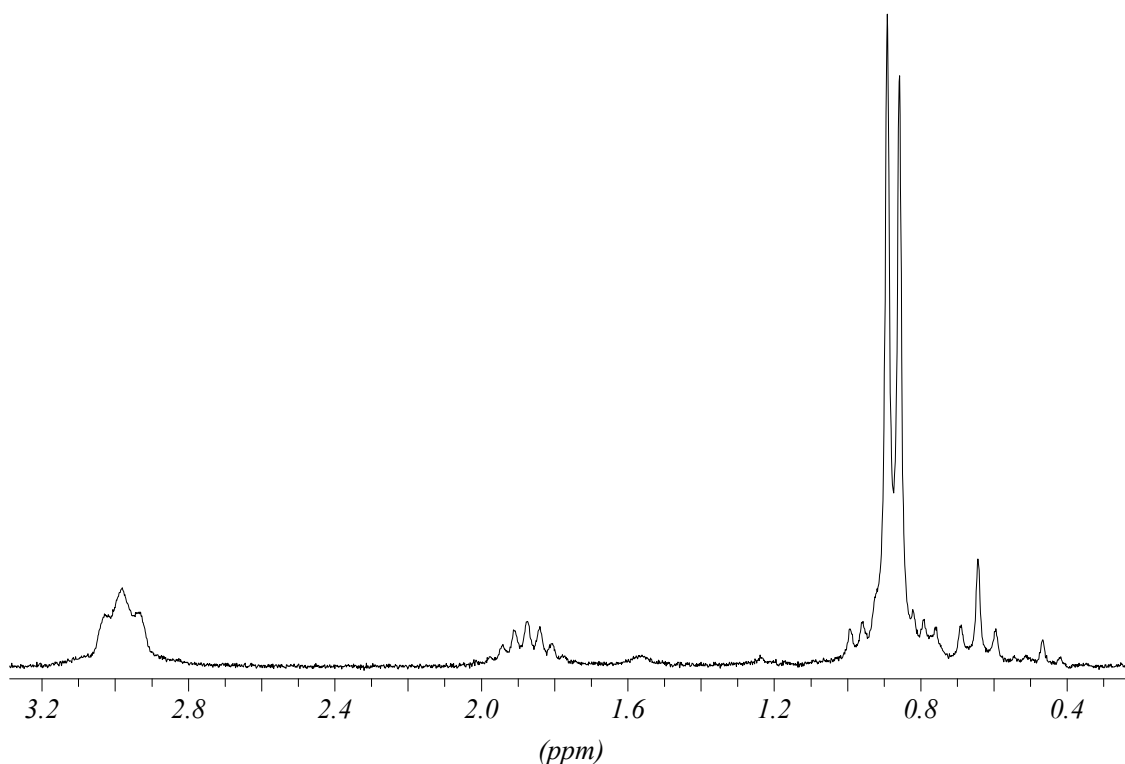


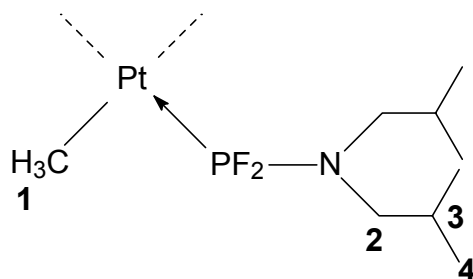
Abb. 33:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $Pt(PF_2Ni-Bu_2)_2Me_2$  in  $CDCl_3$

Alle vier chemisch inäquivalenten Arten von Wasserstoffatomen können im  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung genau zugeordnet werden. Zwischen 2,9 und 3,1 ppm finden sich die stickstoffgebundenen Methylengruppen des *iso*-Butylrests. Die zahlreichen Kopplungen des Signals mit den Fluor- und Phosphoratomen des Phosphanliganden einerseits und mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Methingruppe andererseits verschmelzen, aufgrund der

Nähe des benachbarten Quadrupolkerns Stickstoff, zu einem breiten Multipllett. Zwischen 1,8 und 2,0 ppm findet sich das Signal der tertiären Methingruppe des *iso*-Butylliganden. Idealerweise bildet diese ein triplettiertes Septett durch die Kopplung mit einer benachbarten Methylengruppe sowie zwei benachbarter, magnetisch äquivalenter Methylgruppen. Die Signale können jedoch nicht vollständig aufgelöst werden. Die endständigen Methylgruppen der Phosphanliganden bei 0,87 ppm bilden, durch Kopplung mit der benachbarten Methingruppe, ein Dublett ( $^3J_{\text{HH}}$ : 6,74 Hz). Dabei sind zu beiden Seiten des Dubletts  $^{13}\text{C}$ -Satelliten zu beobachten, die den zu tieferem Feld liegenden  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten der platingebundenen Methylgruppen überlagern. Das Signal dieser Methylgruppen findet sich bei einer chemischen Verschiebung von 0,64 ppm. Durch betragsmäßig ähnliche Kopplung mit beiden Phosphoratomen bilden sie ein Triplet ( $^3J_{\text{HP}}$ : 9,38 Hz). Ferner entstehen zwei Satellitentriplets, durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen. Die geminale Kopplungskonstante beträgt hierbei 70,36 Hz.

Eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten gibt Tabelle 35.

Tab. 35:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Bu}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,64 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,36 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,38
2,98 m	<b>2</b>	—
1,46 m	<b>3</b>	—
0,87 d	<b>4</b>	$^3J_{\text{HH}}$ : 6,74



### 7.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

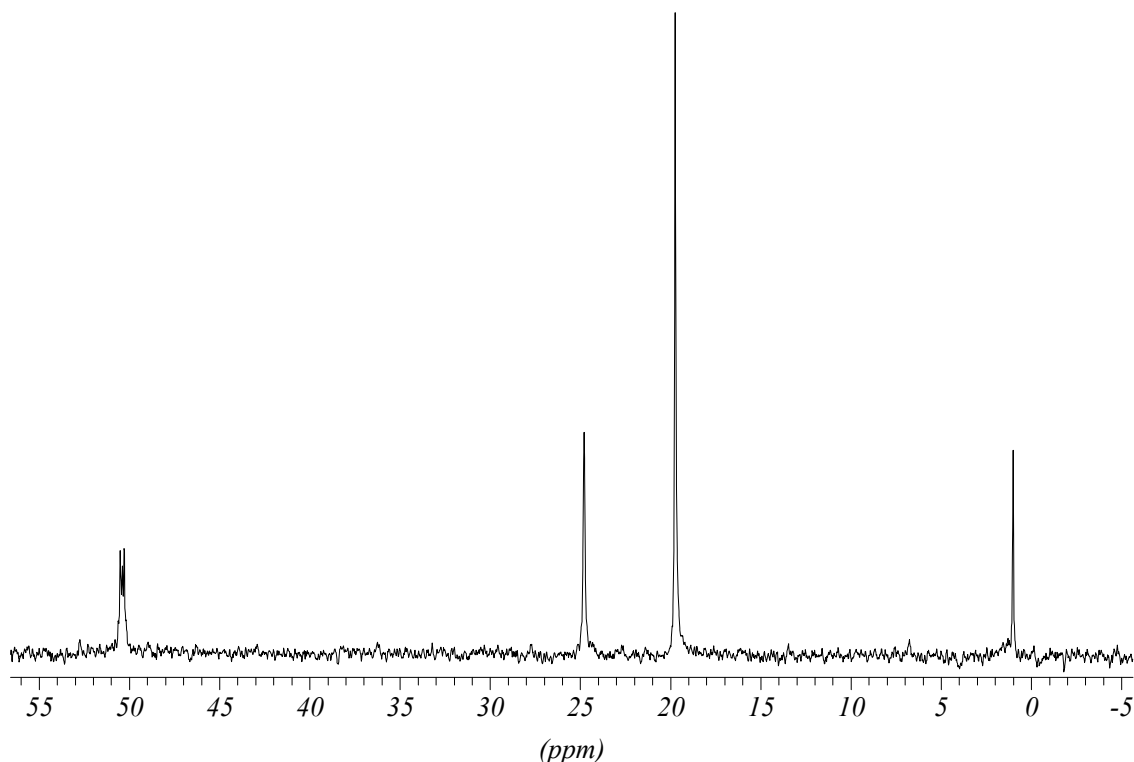
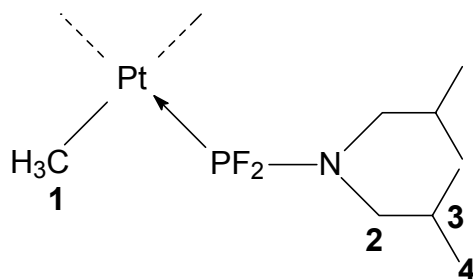


Abb. 34  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Bu}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Das Signal der stickstoffgebundenen Kohlenstoffatome der *iso*-Butylreste findet sich bei 50,39 ppm. Es spaltet durch Kopplung mit einem Phosphor- und zwei Fluorkernen des Phosphanliganden in ein dublettirtes Triplet auf. Die Kopplungskonstanten betragen 10,84 Hz für die geminale Kohlenstoff-Phosphor- bzw. 5,42 Hz für die vicinale Kohlenstoff-Fluor-Kopplung. Die restlichen Kohlenstoffatome der *iso*-Butylreste geben Singulettssignale bei 24,79 ppm für das tertiäre Kohlenstoffatom bzw. 19,73 ppm für die beiden endständigen, primären Kohlenstoffatome. Das Signal der platingebundenen Methylgruppen kann nicht vom Untergrundrauschen der Aufnahme aufgelöst werden. Ein Singulett bei etwa 1,0 ppm ist auf eine Verunreinigung durch Schliffett zurückzuführen.

Eine Zusammenfassung der NMR-spektroskopischen Daten gibt Tabelle 36 (s. S. 69).

Tab. 36:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Bu}_2)_2\text{Me}_2$

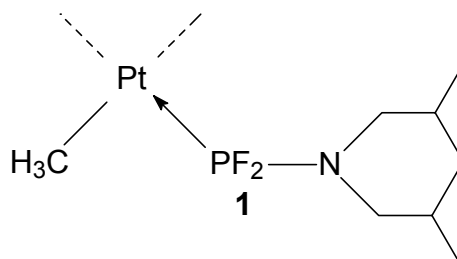


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
—	<b>1</b>	—
50,39 dt	<b>2</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 10,84 Hz $^3J_{\text{CF}}$ : 5,42 Hz
24,79 s	<b>3</b>	—
19,73 s	<b>4</b>	—

### 7.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Das Spektrum zeigt das gewohnte Dublett, welches durch Kopplung mit dem benachbarten Phosphorkern entsteht sowie jeweils zwei, durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen entstehende, Satelliten. Die chemische Verschiebung des Signals beträgt  $-53,77$  ppm. Damit liegt das Signal wieder im Bereich derer der *n*-alkylsubstituierten Dimethylbis(diorganylamino-difluorphosphan)platin(II)-Verbindungen. Im Gegensatz zu der analogen *iso*-Propylverbindung, sind hier, wie auch in den *n*-Alkylderivaten, wieder sekundäre Kohlenstoffatome an den Stickstoff gebunden. Die Kopplungskonstanten betragen hier 1162,66 Hz für die  $^1J_{\text{FP}}$ -Kopplung bzw. 293,63 Hz für die geminale Fluor-Platin-Kopplung, wobei auch letzterer Wert wieder denen der Komplexe mit *n*-alkylsubstituierten Phosphanliganden entspricht. Eine Zusammenfassung der Daten gibt Tabelle 37 (s. S. 70).

Tab. 37:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Bu}_2)_2\text{Me}_2$



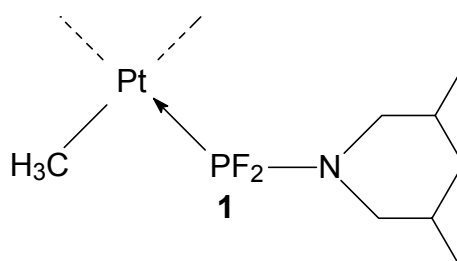
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-53,77 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1162,66 $^2J_{\text{FPt}}$ : 293,63

### 7.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Das Phosphorspektrum zeigt ein Triplett und ein dublettirtes Triplett. Das Triplett entsteht durch Kopplung mit den zwei Fluorkernen des Phosphanliganden. Ein Teil dieses Signals dublettirt zusätzlich durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen. Die chemische Verschiebung der Phosphorkerne beträgt 143,17 ppm. Die Kopplungskonstanten betragen 3149,94 Hz für die Phosphor-Platin-Kopplung bzw. 1162,66 Hz für die Phosphor-Fluor-Kopplung.

Tabelle 38 faßt die gefundenen Daten zusammen.

Tab. 38:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Ni-Bu}_2)_2\text{Me}_2$

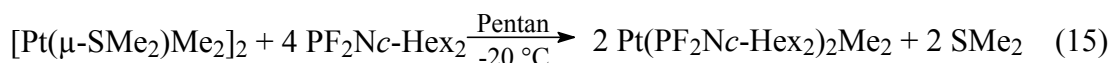


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
143,17 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{PPt}}$ : 3149,94 $^1J_{\text{PF}}$ : 1162,66

## 8 Bis(*dicyclo*-hexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

### 8.1 Darstellung und Eigenschaften

Aus der Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit *Dicyclo*-hexylaminodifluorphosphan erhält man Bis(*dicyclo*-hexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) in einer Ausbeute von 98 % (Gleichung 15).



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die Zielverbindung in Form eines farblosen Feststoffs. Die Verbindung ist luftstabil und sowohl in polaren wie auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. In protischen Lösemitteln neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Bei dem Versuch der Sublimation zersetzt sich die Verbindung ab etwa 195 °C im Ölpumpenvakuum. Der Schmelzpunkt der Verbindung beträgt 167 °C und liegt damit deutlich über denen der restlichen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen.

### 8.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Abbildung 35 (s. S. 72) zeigt das Massenspektrum der Verbindung.

Die beiden Hauptsignale des Spektrums bei  $m/z$  708 bzw.  $m/z$  691 entstehen durch die sukzessive Abspaltung der beiden platingebundenen Methylgruppen. Im zweiten Fall werden wieder zusätzlich zwei Wasserstoffatome abgespalten. Aus diesem  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2$ -Fragment können nun nacheinander *cyclo*-Hexylgruppen mit jeweils 83 Masseneinheiten abgespalten werden, was zu der Entstehung der Signale bei  $m/z$  608,  $m/z$  525 und  $m/z$  442 führt. Der freie *Dicyclo*-hexylaminodifluorphosphanligand erscheint bei  $m/z$  249. Aus diesem entstehen nun weitere Fragmente, wie das Signal bei  $m/z$  206 ( $[\text{L} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ ),  $m/z$  180 ( $[\text{Nc-Hex}_2]^+$ ),  $m/z$  166 ( $[\text{L} - c\text{-Hex}]^+$ ) und  $m/z$  124 ( $[\text{PF}_2\text{NC}_3\text{H}_5]^+$ ).

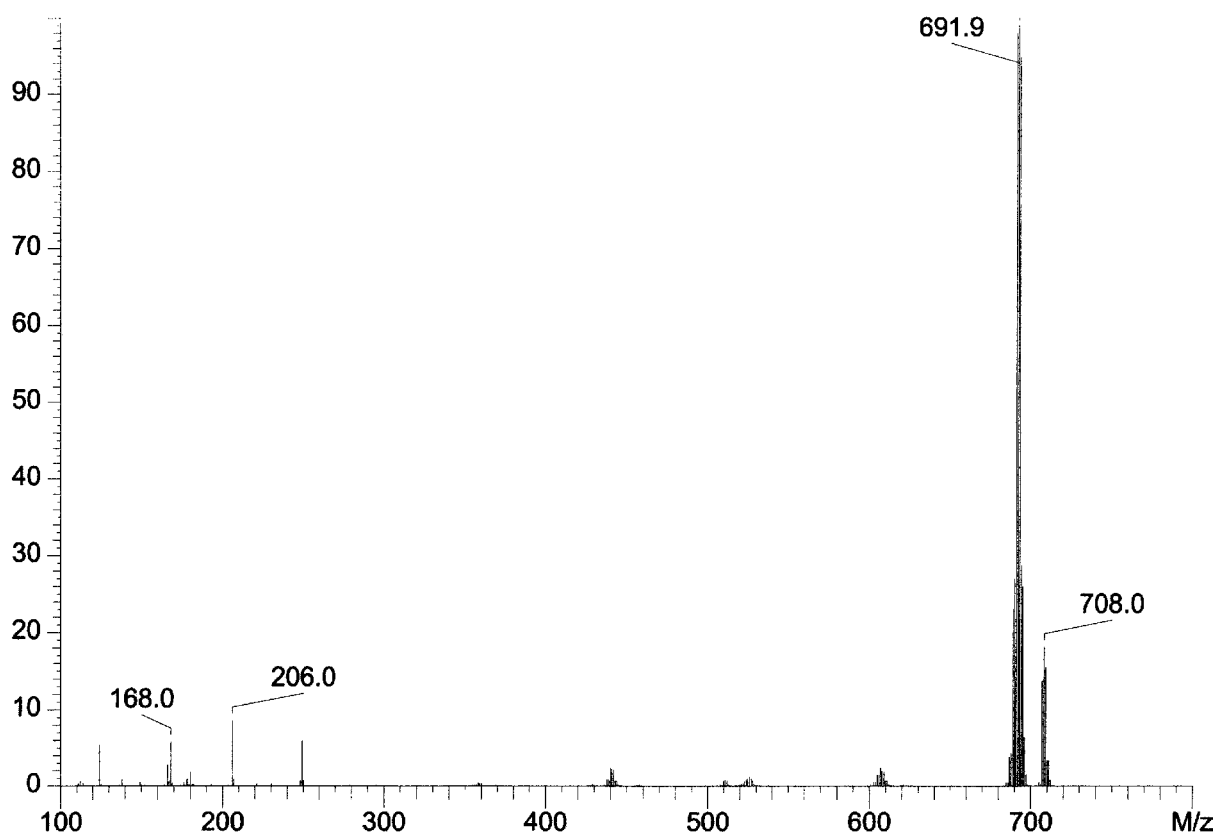


Abb. 35: Massenspektrum von  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$  ( $170\text{ }^\circ C / 20\text{ eV}$ )

Das Fragmentierungsmuster der Verbindung zeigt Abbildung 36. Werte in Klammern geben Signale an, die durch zusätzliche Abspaltung von Wasserstoff bei niedrigerer Masse erscheinen.

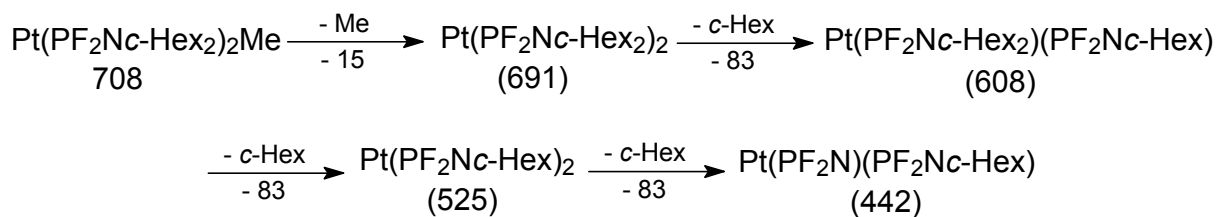


Abb. 36: Fragmentierungsweg von  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$

Eine Zusammenfassung der massenspektrometrischen Daten gibt Tabelle 39 (s. S. 73).

Tab. 39: Massenspektrometrische Daten von  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
708	18	$[Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me]^+$
691	100	$[Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2]^+ - 2H$
608	3	$[Pt(PF_2Nc-Hex_2)(PF_2Nc-Hex)]^+ - 2H$
525	2	$[Pt(PF_2Nc-Hex)_2]^+ - 2H$
442	3	$[Pt(PF_2N)(PF_2Nc-Hex)_2]^+ - 2H$
249	6	$[PF_2Nc-Hex_2]^+$
206	9	$[PF_2Nc-Hex_2]^+ - C_3H_7$
180	2	$[Nc-Hex_2]^+$
166	6	$[PF_2Nc-Hex]^+$
124	6	$[PF_2NC_3H_5]^+$

### 8.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

#### 8.3.1 $^1H$ -NMR-Spektrum

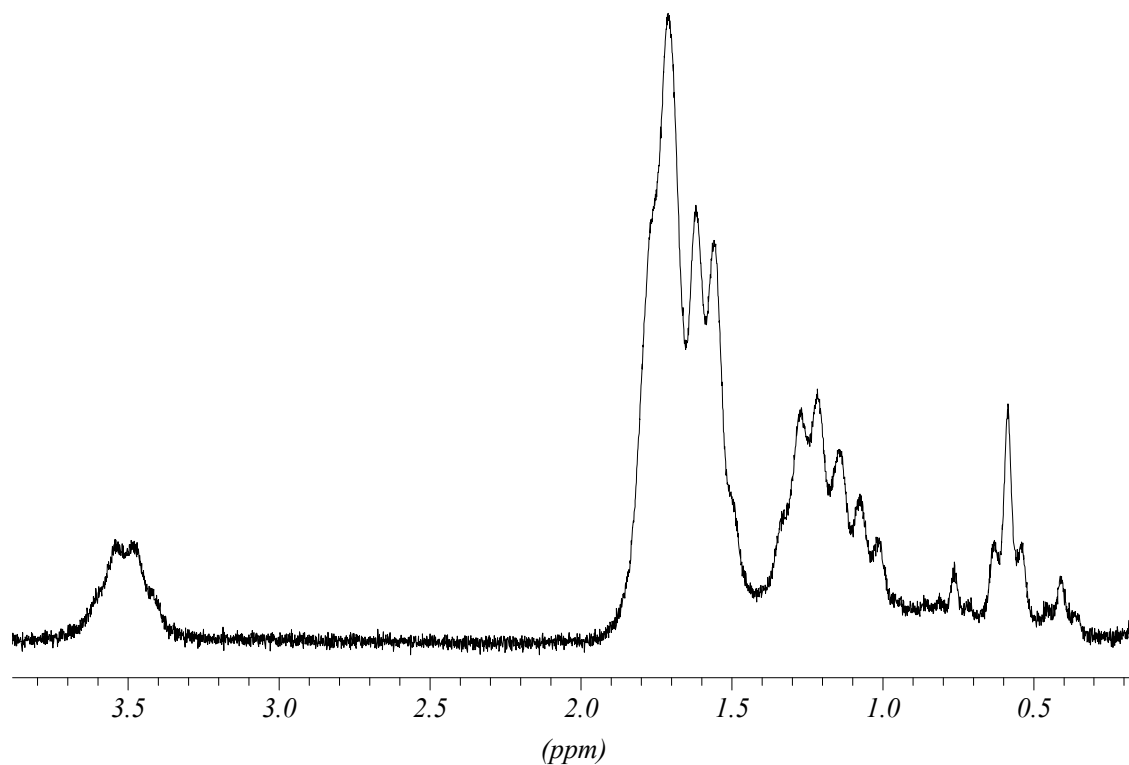
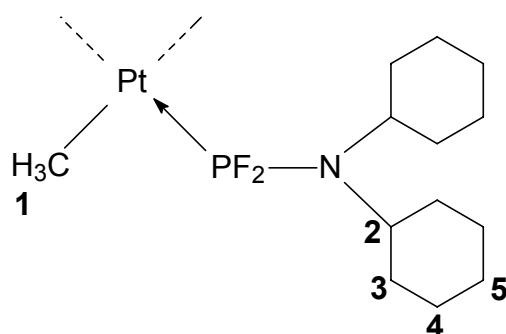


Abb. 37:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$  in  $CDCl_3$

Ein sehr breites Multiplett zwischen 3,40 und 3,65 ppm ist den stickstoffgebundenen Methingruppen zuzuordnen. Die zahlreichen Kopplungen zu den benachbarten Wasserstoff-, Phosphor- und Fluorkernen können durch das Spektrum nicht aufgelöst werden. Die restlichen Methylengruppen des *cyclo*-Hexylrests laufen zu zwei breiten Multipletts zwischen 1,0 und 1,9 ppm zusammen. Die zu erwartenden neun Signale der platingebundenen Methylgruppen sind bei einer chemischen Verschiebung von 0,59 ppm zu erkennen. Durch Kopplung mit den zwei Phosphorkernen entsteht ein Triplett. Die  $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten haben für die *cis*- und die *trans*-Kopplung ähnliche Werte von etwa 8,66 Hz. Die Konstante der geminalen Wasserstoff-Platin-Kopplung beträgt etwa 70,66 Hz.

Eine Zusammenfassung der Daten gibt Tabelle 40.

Tab. 40:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,59 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,66 $^3J_{\text{HP}}$ : 8,66
3,51 m	<b>2</b>	—
1,0 – 1,9 m	<b>3, 4, 5</b>	—

### 8.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

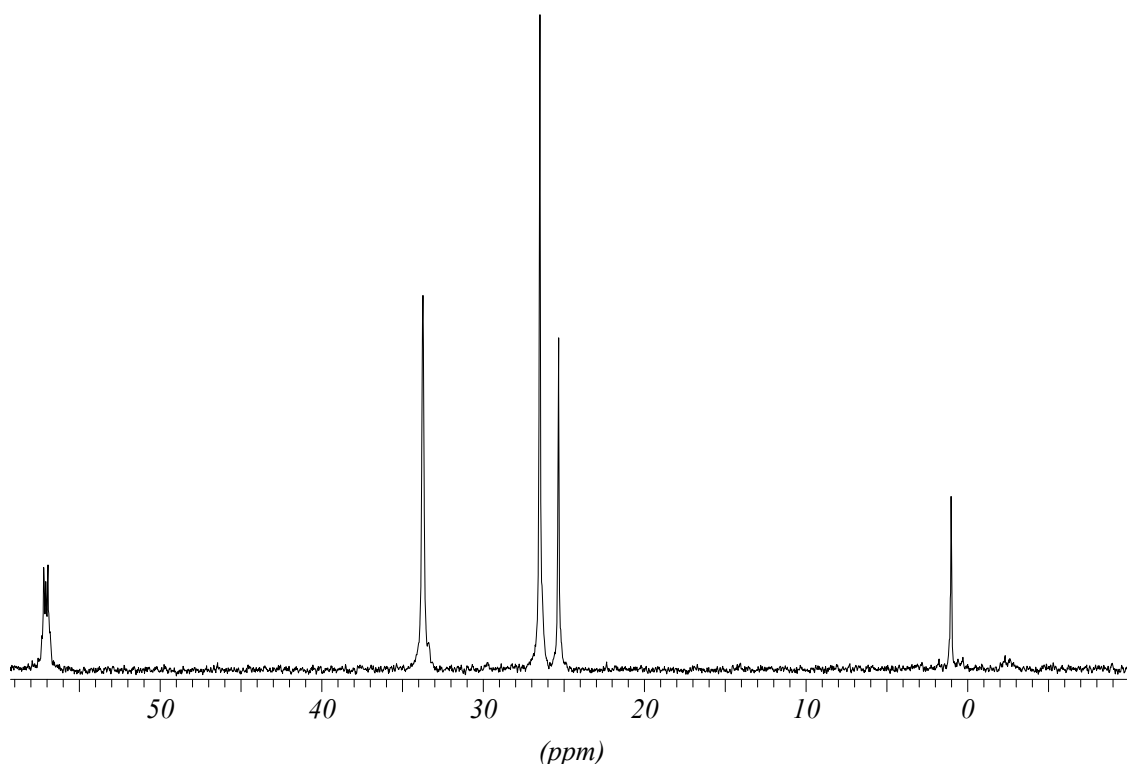


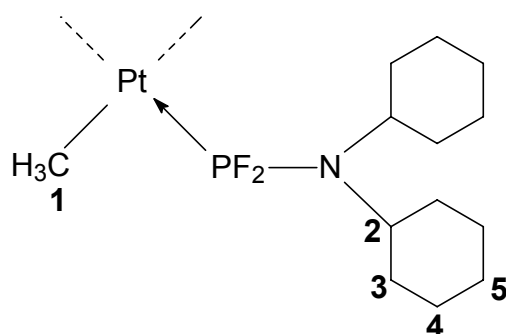
Abb. 38:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt genau fünf Signale, wie es für die Verbindung zu erwarten ist. Die stickstoffgebundenen Kohlenstoffatome des *cyclo*-Hexylliganden finden sich bei 57,05 ppm und bilden wieder ein dublettirtes Triplet. Die Kopplungskonstante der geminalen Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung beträgt 12,78 Hz, die der vicinalen Kohlenstoff-Fluor-Kopplung 6,62 Hz. Die restlichen Kohlenstoffatome der *cyclo*-Hexylreste werden durch drei Singulets bei 33,73; 26,48 und 25,32 ppm wiedergegeben. Das davon schwächste Signal bei 25,32 ppm ist dabei wahrscheinlich der, dem Stickstoff am entferntesten stehenden, einzelnen Methylengruppe zuzuordnen. Die platingebundenen Methylgruppen sind durch zwei schwache Signale zwischen -3,0 und 1,0 ppm vertreten. Die Dublettierung entsteht durch Kopplung mit einem der beiden Phosphoratome. Die  $^2\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante dieser Kopplung beträgt etwa 150 Hz. Die zu erwartenden Platintrabanten können durch das Spektrum nicht aufgelöst werden.

Tabelle 41 (s. S. 76) faßt die gefundenen Daten zusammen.



Tab. 41:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2\text{Me}_2$



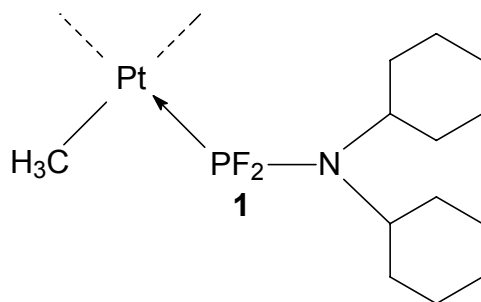
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
$\sim -1,0$ m	<b>1</b>	—
57,05 dt	<b>2</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 12,78 $^3J_{\text{CF}}$ : 6,62
33,73 s / 26,48 s	<b>3 / 4</b>	—
25,32 s	<b>5</b>	—

### 8.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung hat den gewohnten Habitus. Die chemische Verschiebung der Fluorgruppen beträgt  $-46,19$  ppm. Das Signal dublettiert, durch Kopplung mit dem Phosphorkern, wobei die entsprechende Kopplungskonstante hat einen Betrag von  $1163,16$  Hz aufweist. Die beiden Signale verfügen ferner über je zwei Trabanten, welche durch Kopplung mit den  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen entstehen. Die entsprechende Fluor-Platin-Kopplungskonstante hat einen Betrag von  $313,62$  Hz. Sowohl der Wert für die chemische Verschiebung als auch der Betrag der Fluor-Platin-Kopplung entspricht dabei wieder denen, der analogen *iso*-Propylverbindung. Ebenso wie diese, weist auch die *cyclo*-Hexylverbindung eine den Stickstoffkernen benachbarte tertiäre CH-Gruppe auf. Diese scheint im Falle der Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen für die Verschiebung des Fluorsignals zu tiefem Feld sowie der betragslichen Erhöhung der Fluor-Platin-Kopplungskonstante verantwortlich zu sein.

Tabelle 42 (s. S. 77) faßt die Daten des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums zusammen.

Tab. 42:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2\text{Me}_2$



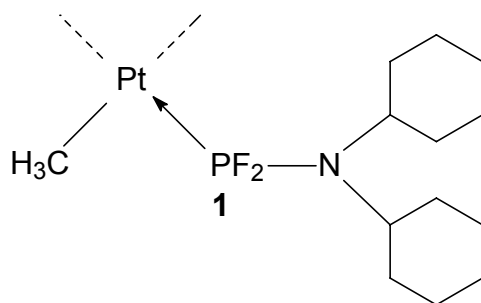
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-46,19 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1163,16 $^2J_{\text{FPt}}$ : 313,62

#### 8.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt das gewohnte Bild von neun Signalen. Die chemische Verschiebung der Signalgruppe beträgt 149,57 ppm. Das Signal triplettiert durch Kopplung mit den zwei Fluoratomen des Phosphanliganden; die  $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstante beträgt dabei 1163,16 Hz. Ferner entstehen, durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen, zwei Satellitentriplets. Diese Kopplung hat einen Betrag von 3191,35 Hz.

Tabelle 43 faßt die gefundenen Werte zusammen.

Tab. 43:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
149,57 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{PPt}}$ : 3191,35 $^1J_{\text{PF}}$ : 1163,16

#### 8.4 Ergebnis der Elementaranalyse

Da die Ergebnisse von Elementaranalysen flüssiger Proben gewöhnlich, aus apparativen Gründen, mit hohen Fehlern behaftet sind, war es erst mit der Darstellung des Bis(*dicyclo*-hexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) möglich, eine hinreichend genaue Elementaranalyse anzufertigen (Tabelle 44), welche die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung eindeutig belegt.

Tab. 44: *Elementaranalyse von Pt(PF<sub>2</sub>Nc-Hex<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>*

Element	berechnet [%]	gefunden [%]	Abweichung [%]
C	43,15	43,03	0,3
H	6,96	7,28	4,6
N	3,87	3,85	0,5

Da sowohl das Massen- als auch die NMR-Spektren der Verbindung keine charakteristischen Unterschiede zu denen der anderen dargestellten Verbindungen des Typs Pt(PF<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> aufweisen, kann das Ergebnis auf die anderen Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)-platin(II)-Komplexe übertragen werden.

#### 8.5 Röntgenstrukturanalyse

Die schwer deutbaren Ergebnisse der NMR-Spektren (Kopplung mit zwei Phosphoratomen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren; Kopplung mit nur einem Phosphoratom in den {<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren) machten die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse wünschenswert, um die tatsächliche Konfiguration der Komplexe eindeutig aufzuklären. Durch langsames Eindunsten einer Lösung von Bis(*dicyclo*-hexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) in Pentan konnten einige Einkristalle gewonnen werden, von denen einer für eine röntgenographische Untersuchung ausgewählt wurde. Da das NMR-Spektrum eine isomerenreine Verbindung bestätigt, wurde auf eine Überprüfung der Phasenreinheit mittels Röntgenpulvermethoden verzichtet. Die wichtigsten bei dieser Untersuchung gewonnenen Daten und Ergebnisse gibt Tabelle 45 (s. S. 79) wieder. Abbildung 39 (s. S. 79) zeigt die ermittelte Molekülstruktur. Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet.

Tab. 45: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$

$C_{26}H_{50}F_4N_2P_2Pt$	Molmasse: 723,72 g/mol
Kristallsystem: triklin	Raumgruppe: $\bar{P}1$
a = 941,94(4) pm	$\alpha = 82,975(2)^\circ$
b = 1246,97(3) pm	$\beta = 89,027(2)^\circ$
c = 1415,14(5) pm	$\gamma = 69,215(2)^\circ$
Zellbesetzung: Z = 2	Meßtemperatur: 293(2) K
Zellvolumen: 1,54171(9) nm <sup>3</sup>	Absorptionskoeffizient: 4,695 mm <sup>-1</sup>
d <sub>ber</sub> : 1,559 g/cm <sup>3</sup>	F(000): 728
Meßbereich: 1,45 ° < 2θ < 27,93 °	Reflexe (symmetrieunabhängig): 38258 (4527)
Indexbereich: -12 ≤ h ≤ 12	Interner R-Wert: 0,1344
: -15 ≤ k ≤ 15	R-Werte [I > 2σ(I)]: R1 = 0,0635, wR2 = 0,1030
: -18 ≤ l ≤ 18	R-Werte [alle Daten]: R1 = 0,1266, wR2 = 0,1190
Strahlung: Mo K <sub>α</sub>	Goodness-of-fit [F <sup>2</sup> ]: 1,095
λ = 71,073 pm	

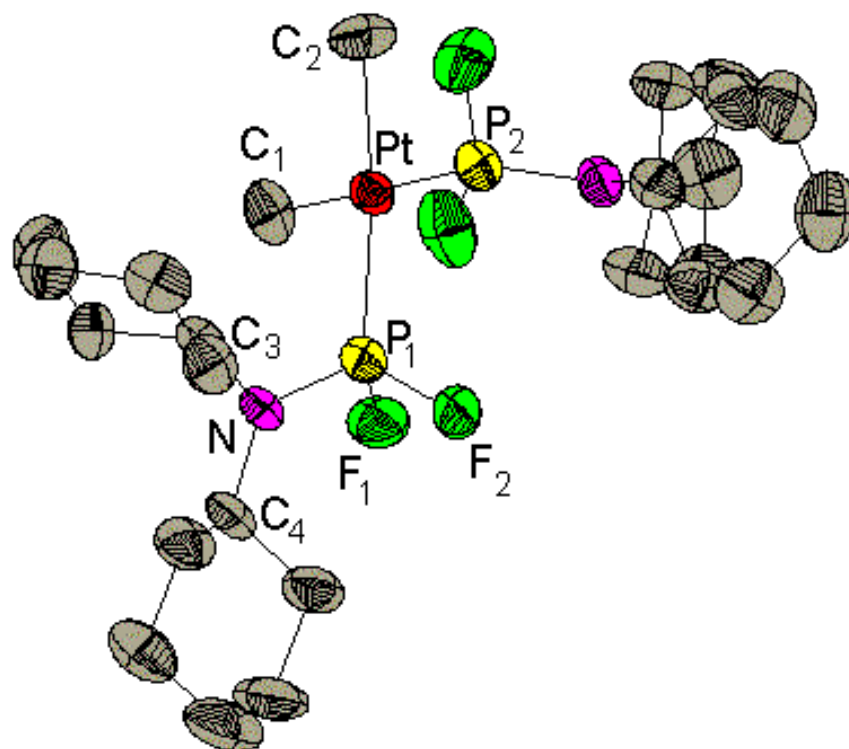


Abb. 39: Molekülstruktur mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit) von  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$

Die durch Röntgenbeugungsmethoden ermittelte Molekülstruktur (Abbildung 39 / s. S. 79) bestätigt, daß es sich um einen monomeren Platinkomplex handelt, bei dem die Liganden quadratisch-planar um das Zentralmetall koordinieren. Der  $P_1PtP_2$ -Winkel ist, wahrscheinlich durch den sterischen Anspruch der Phosphanliganden, auf  $96,24^\circ$  aufgeweitet. Auch beweist die ermittelte Struktur die *cis*-Konfiguration des Komplexes. Da alle neu dargestellten Verbindungen des Typs  $Pt(PF_2NR_2)_2Me_2$  denselben Habitus ihrer NMR-Spektren aufweisen, kann dieses Ergebnis auf die anderen Komplexe dieses Typs übertragen werden.

Die Platin-Phosphor-Bindungslänge beträgt 223,1 bzw. 223,6 pm und liegt damit in der zu erwartenden Größenordnung für quadratisch-planare Platinkomplexe mit Phosphanliganden (z.B. 223,9 pm für *cis*- $Pt(PMe_3)_2Cl_2$ <sup>[59]</sup>). Gegenüber den analogen Dichlorobis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen ist dieser Abstand um etwa 5 pm aufgeweitet (z.B. 218,9 pm im  $Pt(PF_2N(Et)(Bu))_2Cl_2$ <sup>[33]</sup>). Dies ist durch den stärkeren Transeffekt des Methyl- gegenüber dem Chloroliganden zu erklären.

Die Molekülstruktur zeigt weiter, daß die Stickstoffatome, wie auch im freien Liganden<sup>[57]</sup>,  $sp^2$ -hybridisiert sind. Dabei spannt die Phosphor-Stickstoff-Bindung mit den  $C_3$ - und  $C_4$ -Atomen eine fast ideale Ebene auf. Die Winkelsumme um das Stickstoffatom beträgt dabei  $359,7^\circ$ , d. h. es findet so gut wie keine Abweichung aus der Ebene statt. Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslänge beträgt 163,0 bzw. 162,6 pm. Damit ist dieser Wert nahezu identisch mit dem Abstand im freien Liganden (z.B. 162,8 pm für  $PF_2NMe_2$ <sup>[57]</sup>).

Dieser Wert ist substantiell kleiner als die Summe der kovalenten Radien (184 pm)<sup>[58]</sup> und weist damit auf einen Doppelbindungscharakter hin. Dabei wechselwirkt das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit einem leeren d-Orbital des Phosphors. Diese Wechselwirkung steht in Konkurrenz mit einer Aufnahme von Elektronendichte aus dem Zentralmetall des Komplexes mittels einer  $\pi$ -Rückbindung. Die Tatsache, daß weder die Bindungslänge der Stickstoff-Phosphorbindung, noch die Hybridisierung des Stickstoffatoms durch die Phosphor-Platin-Bindung beeinträchtigt werden, verdeutlicht, daß der Phosphanligand in den vorliegenden Verbindungen nahezu ausschließlich als  $\sigma$ -Donor fungiert.

Eine Betrachtung der Kristallstruktur zeigt ferner (Abbildung 40 / s. S. 81), daß jedes Molekül je einen *cyclo*-Hexylrest entlang der a-b-Ebene der Elementarzelle ausrichtet. Dabei scheint die a-b-Ebene gewissermaßen aus *cyclo*-Hexylringen aufgebaut zu sein. Dieser Packungseffekt ermöglicht wahrscheinlich stärkere van der Waals-Wechselwirkungen, als sie bei den Verbindungen mit *n*-Alkylresten auftreten, was den hohen Schmelzpunkt von  $167^\circ C$  erklären würde. Im Falle der *n*-alkylsubstituierten Dimethylbis(diorganylaminodifluor-

phosphan)platin(II)-Verbindungen ist der niedrige Schmelzpunkt möglicherweise auf ungünstige Packungseffekte im Kristall zurückzuführen, die sich durch aus der Komplexebene herausragende *n*-Alkylreste ergeben. Ein solches Verhalten wurde bereits von *M. Gianini et al.* bei ebenfalls flüssigen Vertretern von Bis(O,O'-dialkyldithiophosphato)platin(II)-Komplexen beschrieben<sup>[52]</sup>.

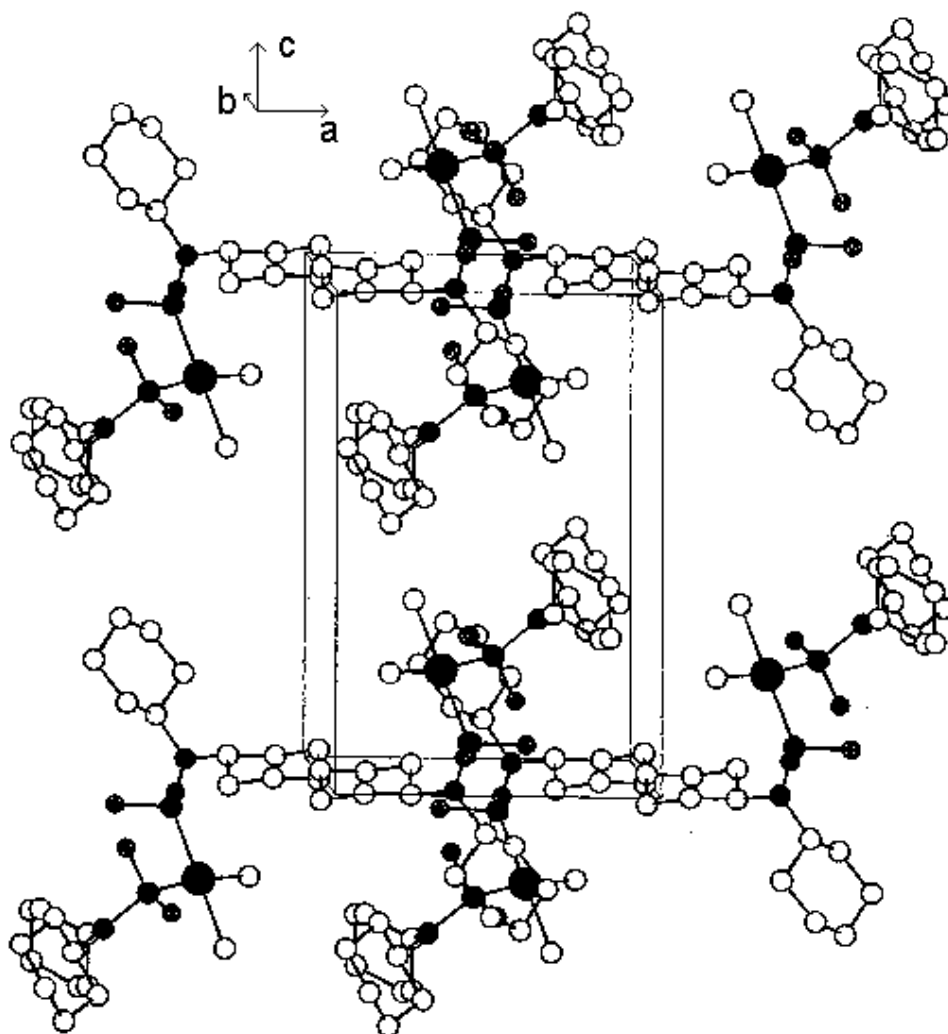


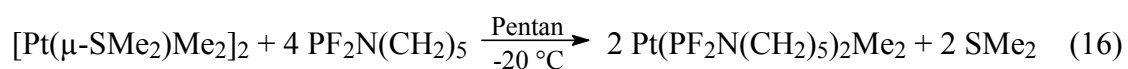
Abb. 40: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$

Eine umfassende Auflistung der Atomlagen, thermischen Auslenkungsparameter, Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, Bindungslängen und -winkel sowie der Torsionswinkel findet sich im Anhang F.

## 9 Dimethylbis(N-piperidinodifluorphosphan)platin(II)

### 9.1 Darstellung und Eigenschaften

Dimethylbis(N-piperidinodifluorphosphan)platin(II) entsteht aus der Umsetzung von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit N-Piperidinodifluorphosphan in einer Ausbeute von 47 % (Gleichung 16).



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die Zielverbindung in Form einer farblosen Flüssigkeit. Die Verbindung ist luftstabil und sowohl in polaren wie auch in apolaren Lösemitteln gut löslich. In protischen Lösemitteln neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Bei dem Versuch der Sublimation zersetzt sich die Verbindung ab etwa 110 °C im Ölpumpenvakuum. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 11 °C.

### 9.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

Das Massenspektrum (Abbildung 41 / s. S. 83) zeigt einen Molekülionenpeak bei  $m/z$  531. Durch sukzessive Abspaltung der beiden platingebundenen Methylgruppen entstehen die Signale bei  $m/z$  516 und  $m/z$  501. Durch die katalytisch begünstigte Abspaltung von Wasserstoff entsteht zudem noch das Signal bei  $m/z$  497. Wie auch in den vorher besprochenen Verbindungen, ist auch hier eine Trennung der Phosphor-Stickstoff-Bindung im noch platingebundenen Zustand zu beobachten. Durch Abspaltung eines Piperidinylrests aus dem Fragment bei  $m/z$  516 entsteht das Signal bei  $m/z$  431. Ein sehr schwaches Signal bei  $m/z$  363 ist auf die Abstraktion eines vollständigen Phosphanliganden aus dem Fragment bei  $m/z$  516 zurückzuführen. Schließlich erscheint bei  $m/z$  153 der freie Phosphanligand sowie ein Piperidinfragment bei  $m/z$  84.

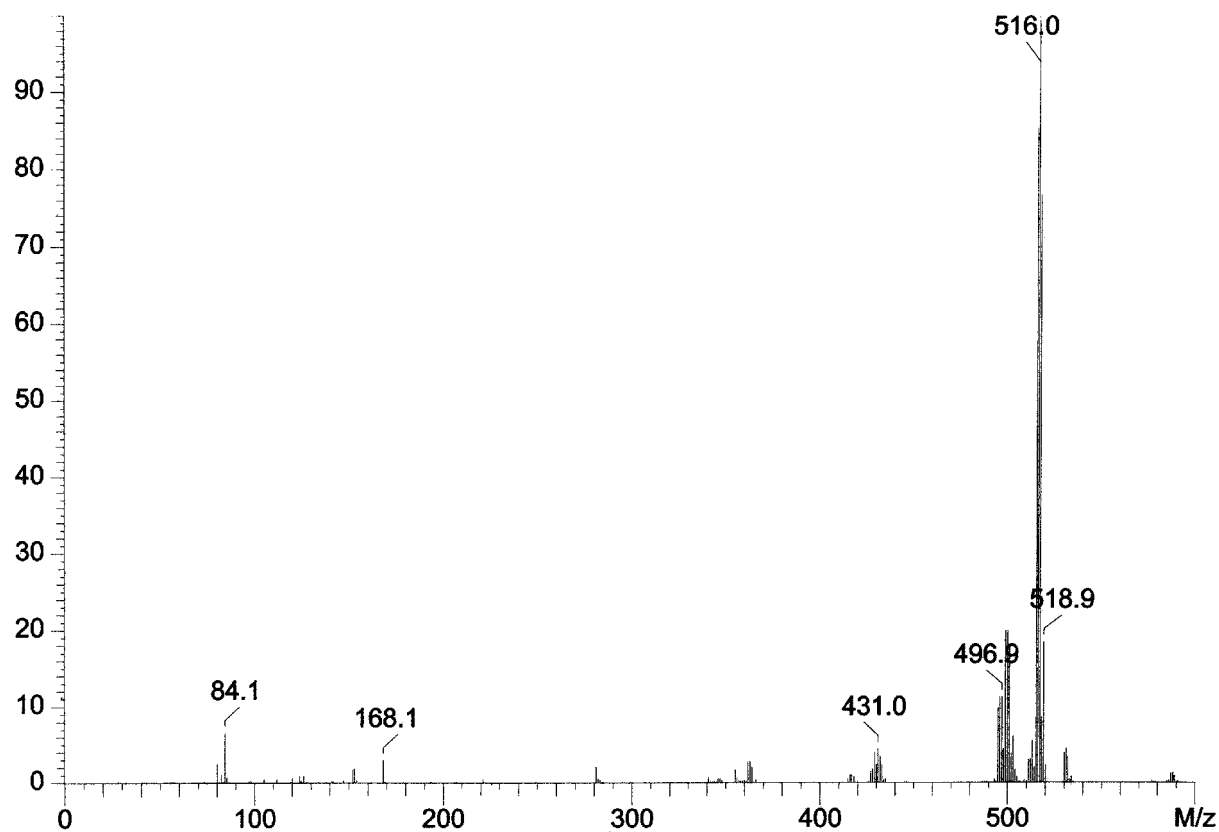


Abb. 41: Massenspektrum von  $Pt(PF_2N(CH_2)_5)_2Me_2$  ( $50^\circ C / 20 eV$ )

Abbildung 42 zeigt das Fragmentierungsmuster der Verbindung. Fragmente, aus denen zusätzlich Wasserstoffatome abgespalten wurden, sind in Klammern dargestellt.

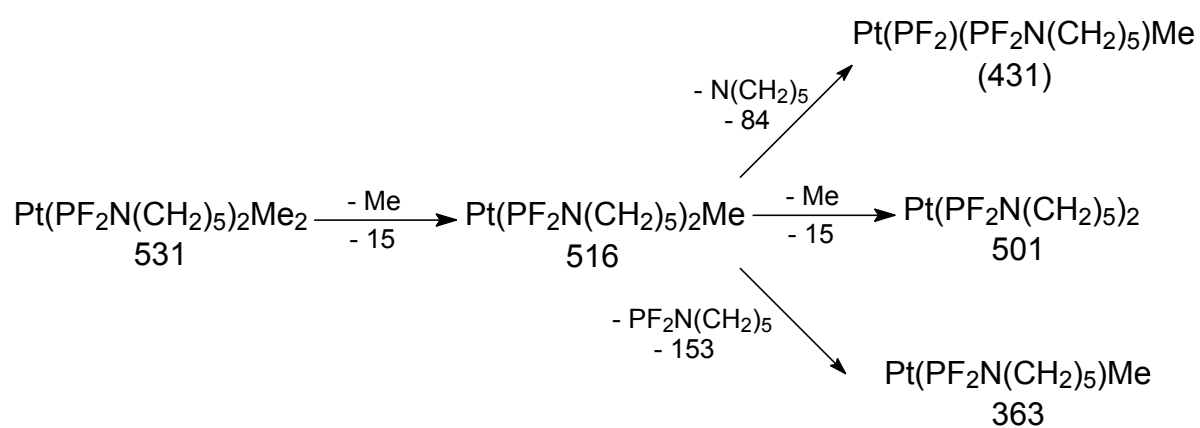


Abb. 42: Fragmentierungsweg von  $Pt(PF_2N(CH_2)_5)_2Me_2$



Die ermittelten massenspektrometrischen Daten sind in Tabelle 46 zusammengefaßt.

Tab. 46: Massenspektrometrische Daten von  $Pt(PF_2N(CH_2)_5)_2Me_2$

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
531	4	$M^+$
516	100	$[Pt(PF_2N(CH_2)_5)_2Me]^+$
501	22	$[Pt(PF_2N(CH_2)_5)_2]^+$
497	11	$[Pt(PF_2N(CH_2)_5)_2]^+ - 4H$
431	4	$[Pt(PF_2)(PF_2N(CH_2)_5)Me]^+ - H$
363	3	$[Pt(PF_2N(CH_2)_5)Me]^+$
153	2	$[PF_2N(CH_2)_5]^+$
84	7	$[N(CH_2)_5]^+$

## 9.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

### 9.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

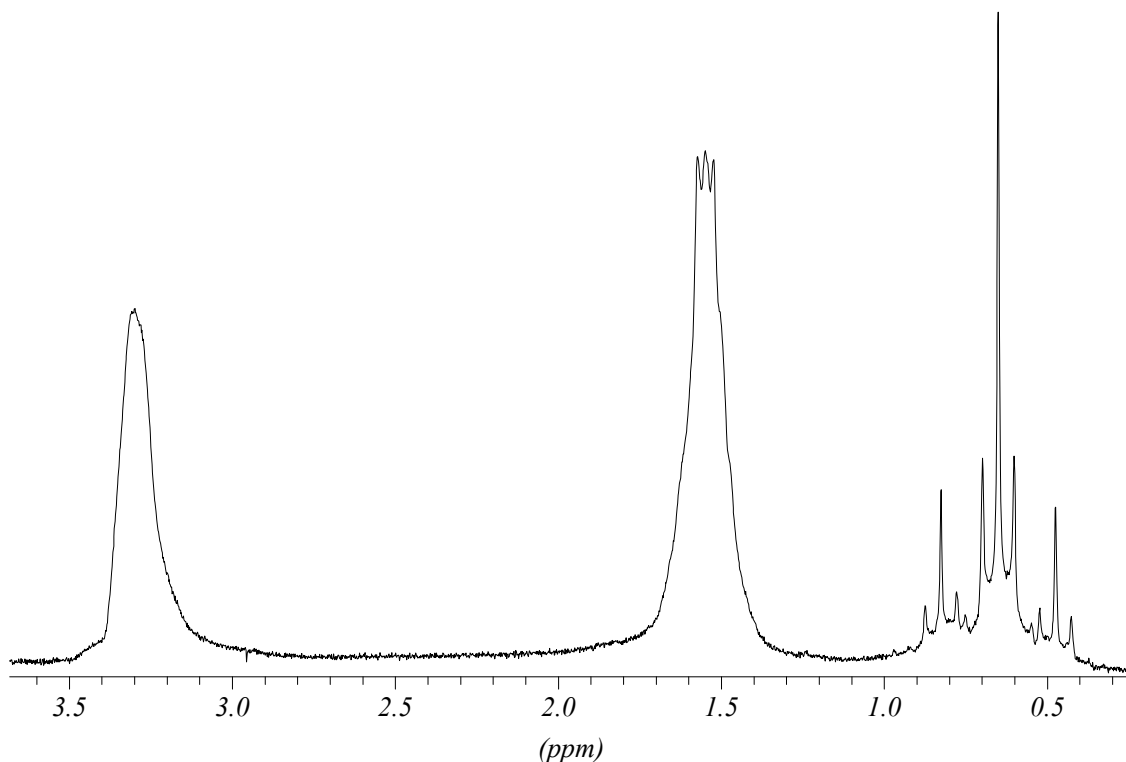
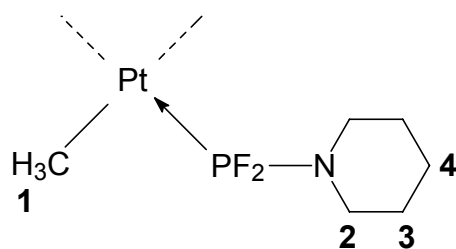


Abb. 43:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt drei Signalgruppen, denen sich alle Wasserstoffatome der Verbindung zuordnen lassen. Zwischen 3,1 und 3,4 ppm finden sich die Signale der  $\alpha$ -ständigen Methylengruppen der Piperidinyreste. Sie laufen, durch das Quadrupolmoment des benachbarten Stickstoffkerns, zu einem breiten Multiplett zusammen. Ein ebenso breites Multiplett zwischen 1,4 und 1,7 ppm beinhaltet die Signale der  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Methylengruppen des Piperidinyrestes. Eine Integration der Signale ergibt ein Intensitätenverhältnis der beiden Signale von 2:3. Die letzte Signalgruppe bei 0,64 ppm zeigt das gewohnte Bild der platingebundenen Methylgruppen. Durch Kopplung mit den beiden Phosphorkernen entsteht ein Triplet ( $^3J_{\text{HP}}$ : 9,52 Hz). Das Signal bildet zwei Satelliten aus, welche durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen entstehen. Die geminale Kopplungskonstante dieser Kopplung beträgt 70,26 Hz.

Tabelle 47 (s. S. 86) gibt eine Zusammenfassung der spektroskopischen Daten.

Tab. 47:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,64 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 70,26 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,52
3,30 m	<b>2</b>	—
1,54 m	<b>3 / 4</b>	—

### 9.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

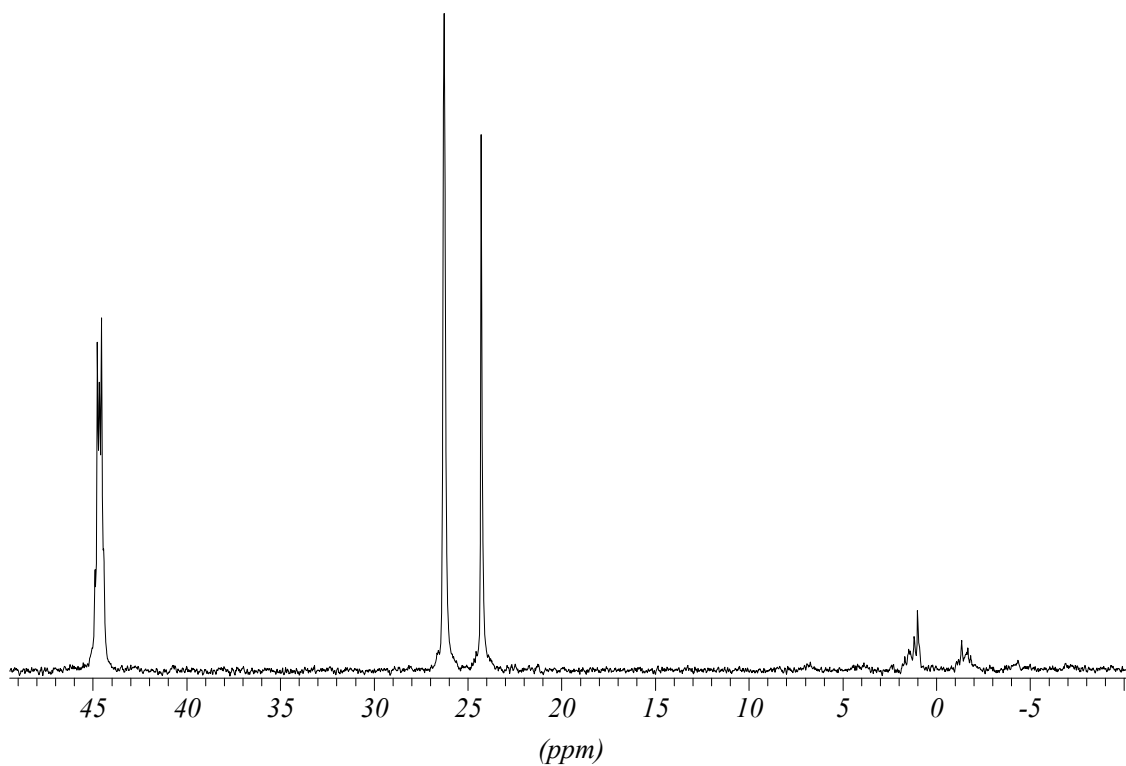
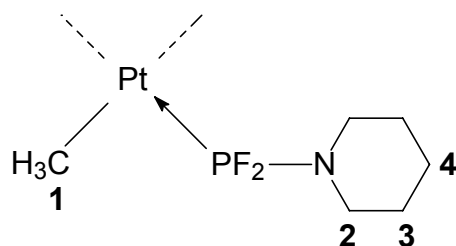


Abb. 44:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Abbildung 44 (s. S. 86) zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung. Das Signal bei 44,66 ppm wird durch die stickstoffgebundenen Methylengruppen verursacht. Durch Kopplung mit einem Phosphor- und zwei Fluorkernen des Phosphanliganden entsteht ein dublettisiertes Triplet. Die Kopplungskonstanten betragen 10,63 Hz für die Kohlenstoff-Phosphor- bzw. 6,47 Hz für die Kohlenstoff-Fluor-Kopplung. Zwei Singulets bei 26,25 und 24,29 ppm stehen für die  $\beta$ - und  $\gamma$ -ständigen Methylengruppen des Piperidinylrestes. Die platingebundenen Methylgruppen erscheinen bei  $-0,07$  ppm. Durch Kopplung mit einem der beiden Phosphoratome dublettiert das Signal ( $^2J_{\text{CP}}$ : 126,84 Hz). Ferner existieren zwei Satellitendubletts, die durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen entstehen ( $^1J_{\text{CPt}}$ : 557,49 Hz). Tabelle 48 faßt die gewonnenen Daten zusammen.

Tab. 48:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-0,07 m	<b>1</b>	$^1J_{\text{CPt}}$ : 557,49
44,66 dt	<b>2</b>	$^2J_{\text{CP}}$ : 126,84 $^3J_{\text{CF}}$ : 6,47
24,29 s / 26,25 s	<b>3 / 4</b>	—

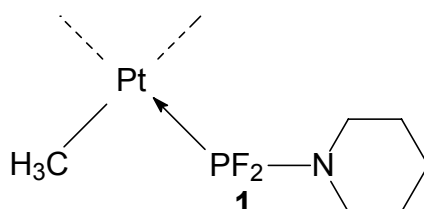
### 9.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt wieder ein Dublett mit je zwei Platinsatelliten. Die chemische Verschiebung des Signals beträgt  $-56,63$  ppm. Damit liegt das Signal im Bereich derer der analogen  $n$ -Alkylverbindungen. Die Fluor-Platin-Kopplungskonstante hat einen Betrag von 291,38 Hz. Auch dieser Wert entspricht denen der  $n$ -Alkylverbindungen. Dies bestätigt die Beobachtung, daß eine Tieffeldverschiebung des Signals sowie eine Verstärkung der Fluor-Platin-Kopplung nur bei solchen Verbindungen beobachtet wird, die

über eine tertiäre stickstoffgebundene Methingruppe verfügen. Im Falle der vorliegenden Piperidinyilverbindung ist dies nicht der Fall.

Tabelle 49 faßt die ermittelten spektroskopischen Daten zusammen.

Tab. 49:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5)_2\text{Me}_2$



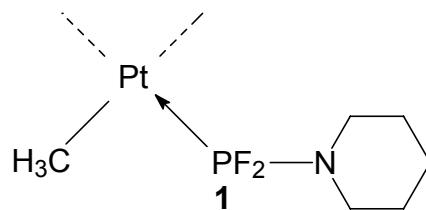
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-56,63 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1158,48 $^2J_{\text{FPt}}$ : 291,38

#### 9.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt den für die Verbindungsklasse typischen Habitus. Die chemische Verschiebung des Signals beträgt 140,70 ppm. Durch Kopplung mit den zwei benachbarten Fluoratomen, spaltet das Phosphorsignal zu einem Triplett auf. Die  $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstante beträgt 1158,48 Hz. Ferner führt eine Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen zur Ausbildung zweier Satellitentriplets. Die Phosphor-Platin-Kopplung hat dabei einen Betrag von 3113,22 Hz.

Tabelle 50 (s. S. 89) faßt die Daten zusammen.

Tab. 50:  $\{^1H\}$ - $^{31}P$ -NMR-Daten von  $Pt(PF_2N(CH_2)_5)_2Me_2$

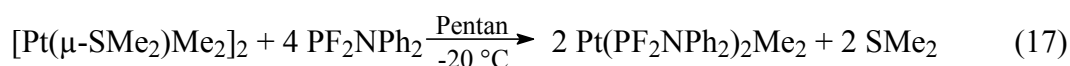


$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
140,70 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{Pt}$ : 3113,22 $^2J_{PF}$ : 1158,48

## 10 Dimethylbis(diphenylaminodifluorphosphan)platin(II)

### 10.1 Darstellung und Eigenschaften

Dimethylbis(diphenylaminodifluorphosphan)platin(II) konnte erstmalig durch Reaktion von Bis[dimethyl( $\mu$ -dimethylsulfan)platin(II)] mit Diphenylaminodifluorphosphan in einer Ausbeute von 31 % dargestellt werden. Die Umsetzung erfolgt nach Gleichung 17.



Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, erhält man die Zielverbindung in Form eines farblosen Feststoffs. Die Verbindung ist luftstabil und in polaren, aprotischen Lösemitteln wie Toluol oder Chloroform gut löslich. In unpolaren Lösemitteln wie Pentan zeigt sie nur geringe Löslichkeit. In protischem Milieu neigt sie nach einiger Zeit zur Zersetzung. Bei dem Versuch der Sublimation zersetzt sich die Zielverbindung ab einer Temperatur von 160 °C im Ölpumpenvakuum. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 51 °C.

## 10.2 Massenspektrometrische Untersuchungen

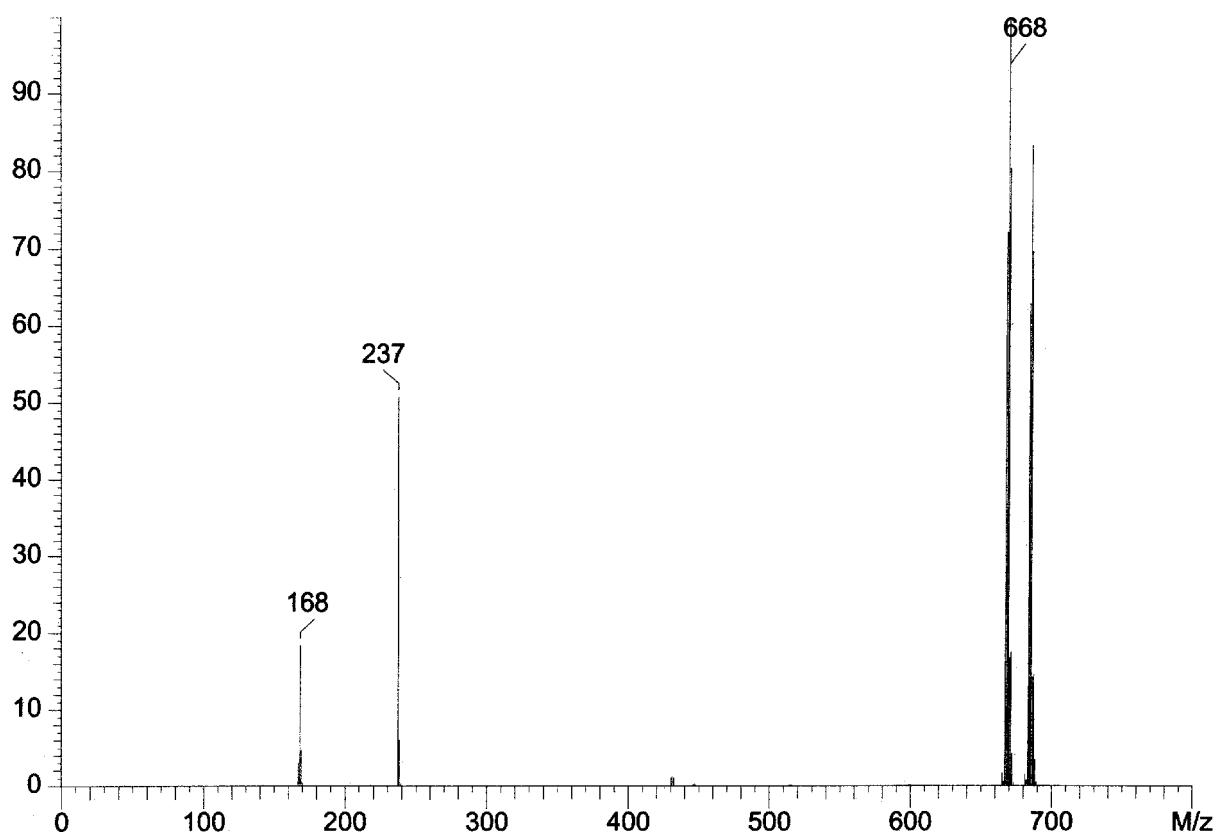


Abb. 45: Massenspektrum von  $Pt(PF_2NPh_2)_2Me_2$  (160 °C / 20 eV)

Wie auch bei den aliphatischen Verbindungen dieses Typs, zeigt das Massenspektrum keinen Molekülionenpeak ( $m/z$  699). Zwei sehr intensive Signale bei  $m/z$  684 und  $m/z$  668 entstehen durch sukzessive Abspaltung der beiden platingebundenen Methylliganden. Die weitere Abspaltung eines vollständigen Phosphanliganden führt zu einem sehr schwachen Signal bei  $m/z$  431. Die Signale bei  $m/z$  237 und  $m/z$  168 sind auf den freien Phosphanliganden bzw. einen  $NPh_2$ -Rest zurückzuführen. Die Abspaltung einer solchen  $NPh_2$ -Gruppe aus einem noch platingebundenen Phosphanliganden kann in diesem Spektrum nicht beobachtet werden.

Abbildung 46 verdeutlicht den Fragmentierungsweg der Komplexverbindung. Massenzahlen in Klammern sind durch zusätzliche Abspaltung von Wasserstoff niedriger, als der angegebenen Summenformel entsprechend.

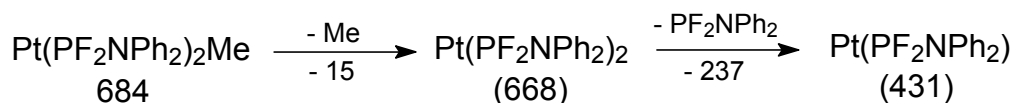


Abb. 46: Fragmentierungsweg von  $Pt(PF_2NPh_2)_2Me_2$

Die einzelnen Signale mit ihren Intensitäten sind in Tabelle 51 zusammengefaßt.

Tab. 51: Massenspektrometrische Daten von  $Pt(PF_2NPh_2)_2Me_2$

m/z	rel. Intensität [%]	Zuordnung
684	84	$[Pt(PF_2NPh_2)_2Me]^+$
668	100	$[Pt(PF_2NPh_2)_2]^+$
431	1	$[Pt(PF_2NPh_2)]^+$
237	51	$[PF_2NPh_2]^+$
168	18	$[NPh_2]^+$

### 10.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

#### 10.3.1 $^1H$ -NMR-Spektrum

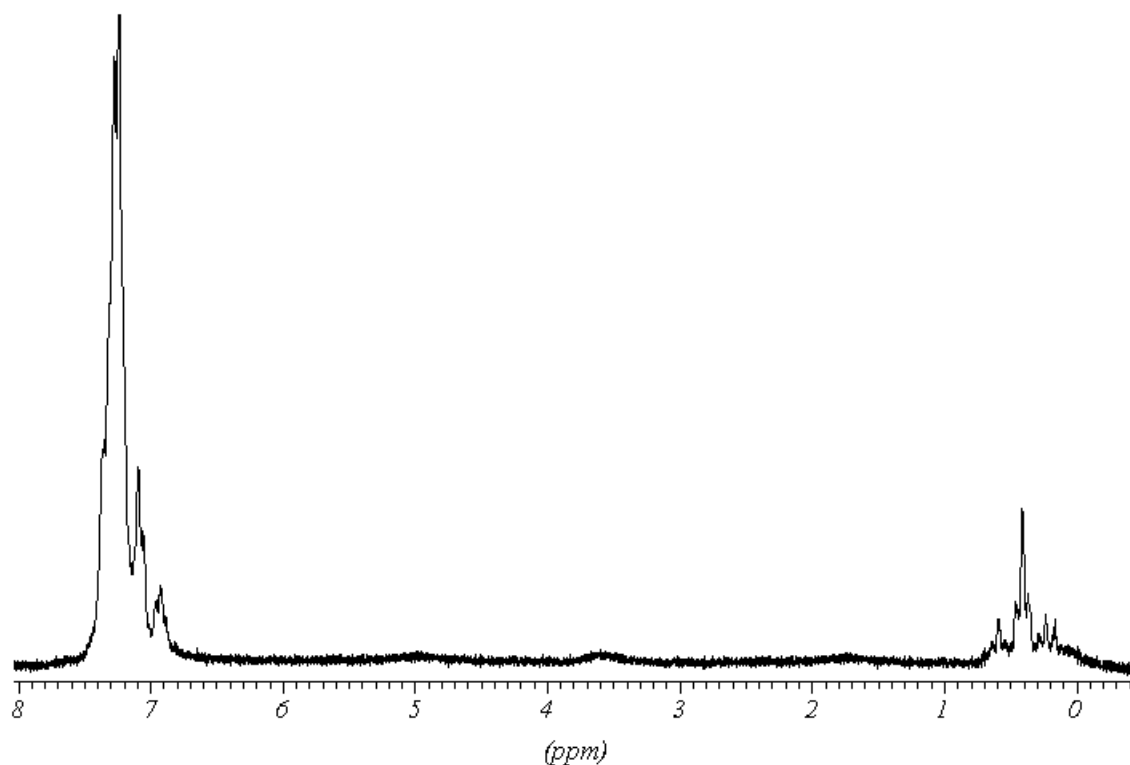


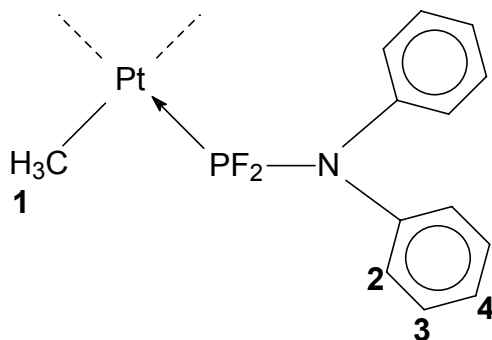
Abb. 47:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $Pt(PF_2NPh_2)_2Me_2$  in  $CDCl_3$



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 47 / Seite 91) zeigt zwei Signalgruppen. Zwischen 6,8 und 7,5 ppm befinden sich die Signale der aromatischen Phenylringe. Sie verschmelzen zu einem großen Multiplett. Die Signale der platingebundenen Methylgruppen sind 0,1 und 0,7 ppm zu finden und zeigen den bekannten Habitus. Das Hauptsignal bei 0,41 ppm tripliziert durch die Kopplung mit den beiden Phosphorkernen. Die vicinale Kopplungskonstante hat einen Betrag von 9,68 Hz. Ferner bilden sich zwei Satellitentriplets, welche durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen entstehen. Die Kopplungskonstante beträgt hier 71,26 Hz.

Tabelle 52 faßt die experimentell bestimmten Daten zusammen.

Tab. 52:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPh}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
0,41 m	<b>1</b>	$^2J_{\text{HPt}}$ : 71,26 $^3J_{\text{HP}}$ : 9,68
6,8 – 7,5 m	<b>2, 3, 4</b>	—

### 10.3.2 $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

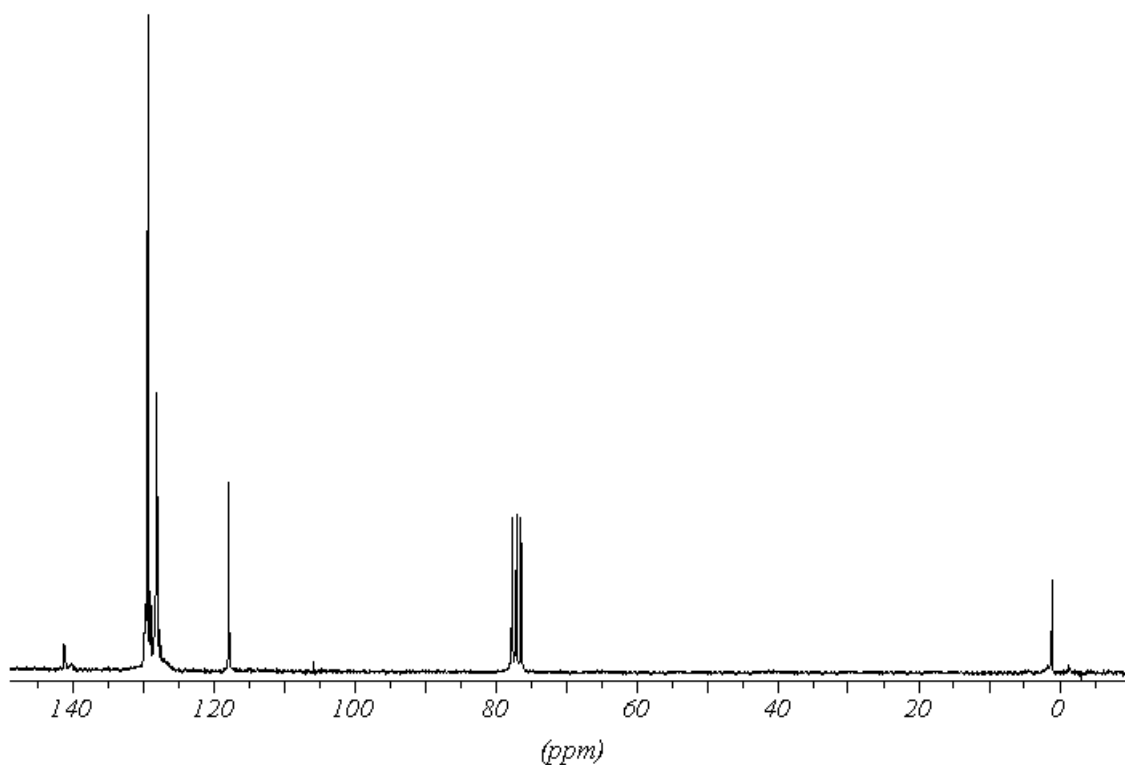
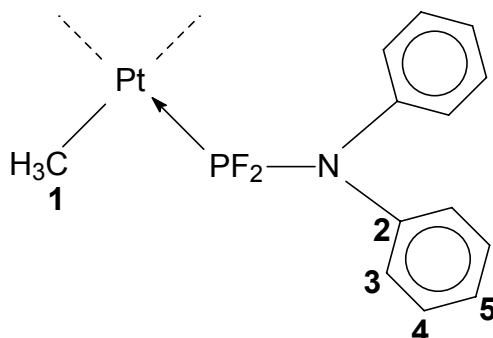


Abb. 48:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPh}_2)_2\text{Me}_2$  in  $\text{CDCl}_3$

Im aromatischen Bereich zeigt das Spektrum vier Signale, die den Phenylliganden zugeordnet werden können. Die stickstoffgebundenen Kohlenstoffatome erscheinen dabei bei 141,05 ppm. Das Signal ist nur schwach zu erkennen, was auf den quartären Charakter des Kohlenstoffatoms zurückzuführen ist. Drei weitere Signale bei 129,3, 128,0 und 117,7 ppm sind auf die ortho-, meta- und paraständigen Kohlenstoffatome der Phenylgruppe zurückzuführen. Die Signale der platingebundenen Methylgruppen sind nur sehr schwach zwischen 1,5 und -1,5 ppm zu erkennen. Die chemische Verschiebung liegt etwa bei 0,0 ppm. Das Signal dublettiert durch Kopplung mit einem der beiden Phosphorkerne. Die  $^2\text{J}_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstante beträgt etwa 120 Hz. Die zu erwartenden Platinsatelliten können nicht mehr vom Untergrundrauschen aufgelöst werden.

Tabelle 53 (s. S. 94) faßt die Ergebnisse zusammen.

Tab. 53:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPh}_2)_2\text{Me}_2$



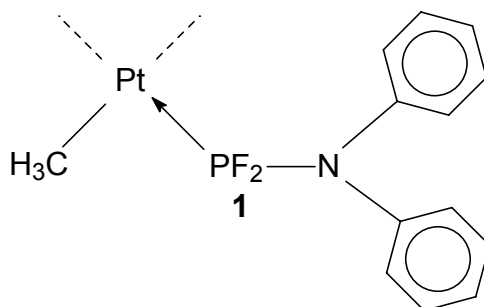
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
$\sim 0,0$ m	<b>1</b>	$^2J_{\text{CP}}: \sim 120$
141,05 s	<b>2</b>	—
117,73 s / 128,01 s / 129,30 s	<b>3 / 4 / 5</b>	—

### 10.3.3 $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum

Das Fluorspektrum der Verbindung zeigt, wie gewohnt, ein Dublett und ein dublettiertes Dublett. Das Fluorsignal dublettiert durch die Kopplung mit dem Phosphorkern ( $^1J_{\text{FP}}: 1195,84$  Hz). Durch Kopplung mit  $^{195}\text{Pt}$ -Kernen entstehen zusätzlich zwei Satellitendubletts. Die Kopplungskonstante der geminalen Fluor-Platin-Kopplung beträgt 287,50 Hz. Der Wert für die chemische Verschiebung liegt mit  $-50,37$  ppm etwa zwischen den bisher gefundenen Werten für Dimethylbis(diorganylaminodifluorophosphan)platin(II)-Verbindungen mit tertiären stickstoffgebundenen Kohlenstoffatomen einerseits und solchen, mit primären oder sekundären Kohlenstoffatomen andererseits. Der Betrag der  $^2J_{\text{FP}}$ -Kopplungskonstante entspricht hingegen denen der Verbindungen mit primären und sekundären stickstoffgebundenen Kohlenstoffatomen.

Eine Zusammenfassung der Daten gibt Tabelle 54 (s. S. 95).

Tab. 54:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPh}_2)_2\text{Me}_2$



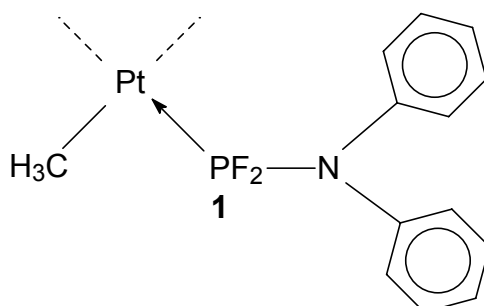
$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
-50,37 d, dd	<b>1</b>	$^1J_{\text{FP}}$ : 1195,84 $^2J_{\text{FPt}}$ : 287,50

#### 10.3.4 $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt das zu erwartende Bild eines Triplets und eines dublettierten Triplets. Das Hauptsignal liegt bei 133,38 ppm. Durch Kopplung mit zwei Fluorkernen triplettiert das Signal ( $^1J_{\text{PF}}$ : 1195,84 Hz). Die Kopplung mit dem Platinkern führt zur Ausbildung von  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten. Die Kopplungskonstante beträgt hier 3158,68 Hz.

Eine Zusammenfassung der Daten gibt Tabelle 55.

Tab. 55:  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPh}_2)_2\text{Me}_2$



$\delta$ [ppm] / Multiplizität	Zuordnung	J [Hz]
133,38 t, dt	<b>1</b>	$^1J_{\text{PPt}}$ : 3158,68 $^1J_{\text{PF}}$ : 1195,84

## **V CVD-Abscheidungen mit ausgewählten Diorganylaminodifluor-phosphan-Platin-Komplexen**

### **1 Grundlagen des CVD-Verfahrens**

Die heutzutage in der Dünnschichttechnologie angewendeten Verfahren stützen sich in erster Linie auf Methoden, die auf eine Abscheidung der gewünschten Materialschicht aus der Gasphase abzielen. Hierbei sind grundsätzlich physikalische (PVD = "Physical Vapour Deposition") und chemische (CVD = "Chemical Vapour Deposition") Verfahren zu unterscheiden. PVD-Verfahren umfassen Prozesse wie z.B. Sputtern, Molecular Beam Epitaxy, Laser-Ablation und Metallverdampfung und führen im Allgemeinen zu Schichten sehr guter Qualität<sup>[60]</sup>. Ein großer Nachteil dieser physikalischen Verfahren liegt jedoch darin, daß auf diese Weise Oberflächen nur zweidimensional beschichtet werden können. Das CVD-Verfahren ermöglicht hingegen auch eine dreidimensionale Beschichtung, wie sie den wachsenden Anforderungen der Mikroelektronik entspricht.

Liegt die Substrattemperatur im CVD-Prozeß innerhalb des kinetisch kontrollierten Bereichs, so bestimmt die Kinetik der Zersetzungsreaktion die Abscheidegeschwindigkeit. Auf diese Weise kann eine ausreichend langsame Reaktion gewährleistet werden, die dem Precursor genügend Zeit läßt, sich über die Substratoberfläche zu verteilen, und die so eine ausreichende Kantenbedeckung auf dem Substrat gewährleistet. So können auch Gräben im sub- $\mu\text{m}$ -Bereich mit großem Tiefe/Breite-Verhältnis oder Faserbündel gleichmäßig beschichtet werden.<sup>[61], [62]</sup>

Bei zu hoher Substrattemperatur wird der diffusionskontrollierte Bereich der Abscheidung erreicht. Die Precursormoleküle zersetzen sich dann unmittelbar mit dem Auftreffen auf die Substratoberfläche. Eine gleichmäßige Beschichtung der Oberfläche ist dann nicht mehr möglich.

Grundsätzlich unterscheidet man folgende CVD-Verfahren<sup>[63-66]</sup>:

1. Thermisches CVD
  - bei Atmosphärendruck (APCVD)
  - bei Niederdruck (LPCVD)

## 2. Plasma- und Mikrowellen-CVD

Ein Plasma wird mittels eines Hochfrequenzfeldes über dem Substrat erzeugt.

- Plasma mit Kontakt zum Substrat (PECVD)
- Plasma ohne Kontakt zum Substrat (Remote-PECVD)

## 3. Laser induzierte CVD

Die Abscheidung wird durch fokussiertes Laserlicht induziert.

## 4. Photochemische CVD

Die Zersetzung wird durch Licht geeigneter Wellenlänge initiiert.

## 2 Apparative Grundlagen

Für die Überprüfung der Abscheideeigenschaften der dargestellten Verbindungen diente ein Kaltwand-Staflußreaktor der Firma ABB AG, Heidelberg (Abb. 49 / Seite 98).

In der Verdampfeinheit (4) wird der Precursor in die Gasphase überführt und durch einen Trägergasstrom (1) von oben in die vertikale, axialsymmetrische Reaktorkammer transportiert. Die Temperatur der Verdampfeinheit läßt sich mit Hilfe eines thermostatisierten Ölbad es genau einstellen. Über die Zugänge (2) und (3) können ein Reaktand- und ein Verdünnungsgas eingeleitet werden. Das Verdünnungsgas entspricht dabei üblicherweise dem Trägergas. Die Zuführungen von der Verdampferkammer in den Reaktorraum werden durch ein Heizband thermostatisiert, um ein Resublimieren des Precursors in den Zuleitungen zu verhindern. Die Zersetzung des Precursors findet auf dem Substrathalter (5) statt, der mittels einer Induktionsheizung (6) temperiert wird. Die Temperatur des Substrathalters wird dabei durch ein Thermoelement (7) gemessen. Flüchtige Zersetzungsprodukte können in einer Kühlfalle (8) aufgefangen werden.

Die Flußrate der Träger-, Reaktand- und Verdünnungsgase kann über "Mass-Flow-Controller" eingestellt werden.

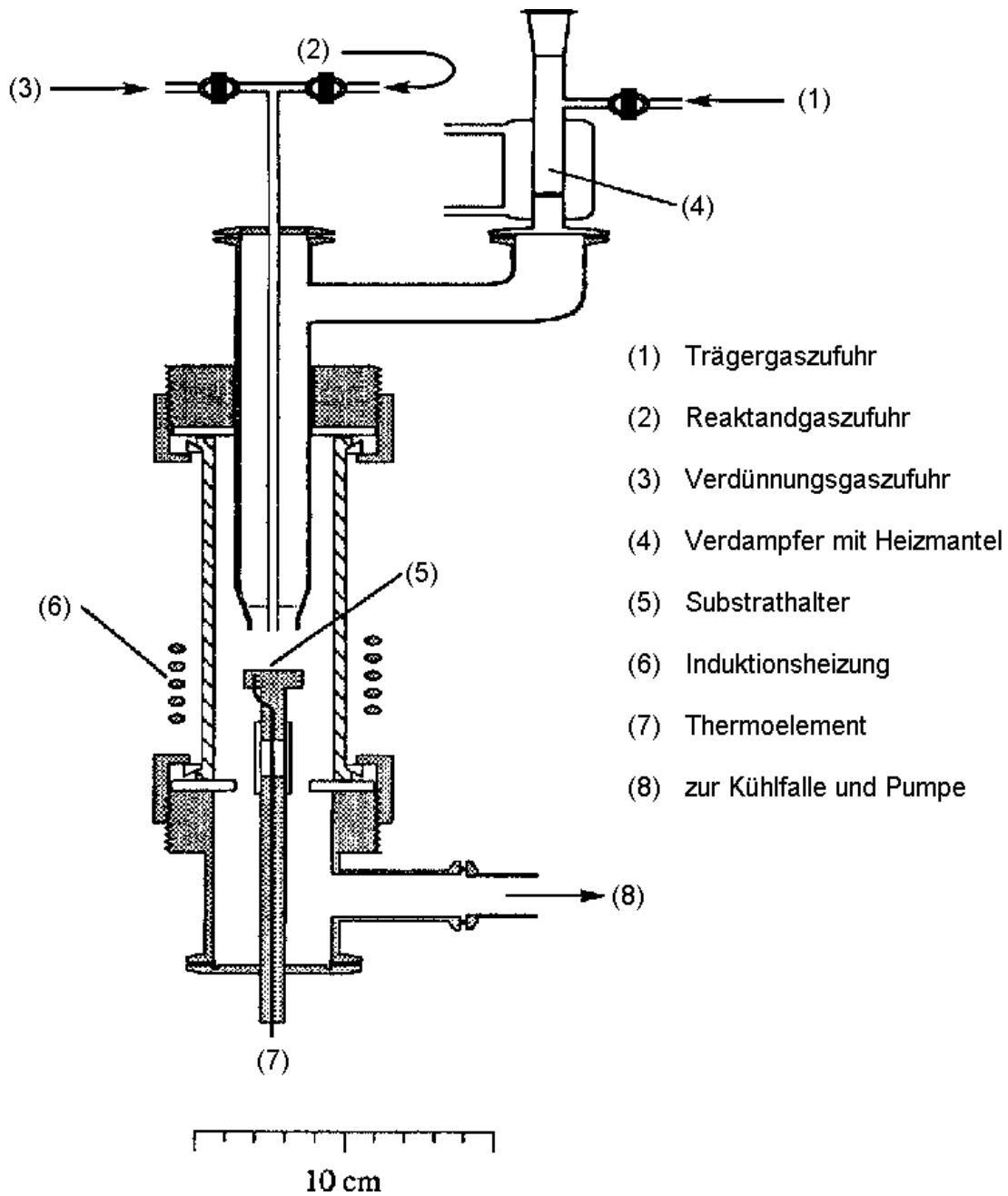


Abb. 49: Schematischer Aufbau des Kaltwand-Staflußreaktors<sup>[82]</sup>

### 3 Abscheideuntersuchungen unter Verwendung von $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_4$ und $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$

Ziel der Arbeit war u. A. die Entwicklung neuer Precursoren für den Einsatz im technischen CVD-Prozeß. Aus den beiden Substanzklassen wurde deshalb je ein Vertreter ausgewählt und auf seine Eignung als möglicher Precursor hin untersucht. Potentiell geeignet sind alle Verbindungen, die sich im Vakuum verdampfen bzw. sublimieren lassen und die in ausreichender Menge und Reinheit dargestellt werden können. Bei den Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Komplexen sind dies die Ethyl- und die *n*-Propylverbindung, da die *n*-Hexylverbindung nicht vollständig von überschüssigem Phosphanliganden befreit werden konnte und der Sublimationspunkt der Cyclohexylverbindung mit weit über 120 °C für eine technische Anwendung nicht geeignet ist. Im Falle der Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen sind dies die Methyl-, Ethyl und *n*-Propylverbindungen. Alle anderen Vertreter dieser Substanzklasse zersetzten sich beim Versuch der Destillation bzw. Sublimation.

Die Abscheidungen wurden in einem Kaltwand-Stauflußreaktor der ABB AG auf quadratischen, titannitridbeschichteten Siliciumwafern durchgeführt. Von den so abgeschiedenen Platinschichten wurden REM-Aufnahmen angefertigt; eine Untersuchung der Schichtzusammensetzung erfolgte mittels EDX-Analyse.

#### 3.1 Untersuchung der Abscheideeigenschaften von $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_4$

Für die Untersuchung der CVD-Eignung von Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Verbindungen wurde exemplarisch  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_4$  ausgewählt, da es sich um die flüchtigste der dargestellten Verbindungen handelt. Sie hat einen Schmelzpunkt von 39 °C und läßt sich bei 60 °C / 1 mbar sublimieren<sup>[31]</sup>. Die Verbindung ist gut in polaren, aprotischen Lösemitteln wie Methylenchlorid und mäßig in unpolaren Lösemitteln löslich. Sie ist luftstabil und zeigt auch nach mehrtägiger Exposition keine Zersetzung.  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_4$  kann unter Stickstoffatmosphäre unbegrenzt bei Raumtemperatur gelagert werden.



Es wurde lediglich eine einzige Abscheidung mit folgenden Prozeßparametern durchgeführt:

Prozeßdruck:	1 mbar
Verdampfertemperatur:	60 °C
Substrattemperatur:	350 °C
Trägergasstrom:	15 sccm N <sub>2</sub>
Reaktandgasstrom:	20 sccm H <sub>2</sub>
Verdünnungsgasstrom:	15 sccm N <sub>2</sub>

Es konnte keine abgeschiedene Schicht nachgewiesen werden. Statt dessen war eine vollständige Zersetzung des Precursors im Porzellanschiffchen zu beobachten. Ein aufgenommenes Massenspektrum des Rückstands gibt Hinweise auf die Bildung eines mehrkernigen Clusters. So konnte beispielsweise bei  $m/z = 585$  ein Pt<sub>3</sub><sup>+</sup>-Fragment detektiert werden. Schon *S. Puttkamer-Weingart* beschreibt eine Instabilität der Verbindung gegenüber anhaltender thermischer Belastung<sup>[31]</sup>. Gemäß Gleichung (18) zersetzt sich der Komplex unter Abspaltung von PF<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub> zu einem vierkernigen Cluster.



Eine Isolierung dieses Clusters ist nicht möglich, da er gemäß den Gleichungen (19) und (20) weiter zerfällt.

Während die Vakuumdestillation des Precursors noch gelingt, ist die Zersetzung im CVD-Reaktor stark beschleunigt, da durch den Trägergasstrom der weitaus flüchtigere Ligand PF<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub> abtransportiert und aus dem Gleichgewicht gemäß Gleichung (18) entfernt wird.

In Anbetracht dieser Ergebnisse müssen die Tetrakis(dialkylaminodifluorophosphan)platin(0)-Verbindungen als für den thermischen CVD-Prozeß nicht geeignet eingestuft werden.

### 3.2 Untersuchung der Abscheideeigenschaften von $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$

Trotz seiner etwas geringeren Flüchtigkeit wurde das Bis(diethylaminodifluorphosphan)-dimethylplatin(II) der analogen Methylverbindung vorgezogen, da die Darstellung des Dimethylaminodifluorphosphan-Liganden aufgrund der Gasförmigkeit des Dimethylamin erschwert ist und daher weitaus geringere Mengen des Komplexes vorlagen.

Bis(diethylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) ist eine farblose Flüssigkeit von bemerkenswerter Stabilität. Sie ist an der Luft unbegrenzt haltbar, wurde aber unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$  ist in fast allen gängigen Lösemitteln, mit Ausnahme von Wasser, gut löslich, zeigt jedoch in protischen Solventien, wie z. B. Methanol, nach einigen Tagen Zersetzungserscheinungen. Der Komplex ist bei  $75\text{ °C} / 1\text{ mbar}$  sublimierbar.

Es wurden vier Meßreihen durchgeführt (Tabelle 56 / Seite 102), um die Eignung von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$  als Precursor für die Abscheidung von Platinschichten zu bewerten. Bei allen Abscheidungen wurde eine Verdampfer Temperatur von  $75\text{ °C}$  gewählt. Die Abscheidungen wurden jeweils für 30 Minuten bei einem Druck von 1 mbar durchgeführt. Bei allen Messungen wurde mit einem Trägergasstrom von 15 sccm gearbeitet. Innerhalb der Meßreihen wurde die Substrattemperatur um jeweils  $50\text{ °C}$  erhöht.

In Meßreihe **1** wurde mit Stickstoff als Verdünnungs- und Trägergas sowie Wasserstoff als Reaktandgas gearbeitet. Dabei wurden Abscheidungen mit Substrattemperaturen von 300 bis  $400\text{ °C}$  durchgeführt. Die Abscheidung setzt bei einer Substrattemperatur von etwa  $350\text{ °C}$  ein, jedoch konnten keine Schichten mit einem Platingehalt von über 35 Atomprozent erhalten werden.

Daher wurde in Meßreihe **2** der Reaktandgasstrom von 20 sccm  $\text{H}_2$  auf 40 sccm  $\text{H}_2$  erhöht. Die Qualität der Schichten konnte so jedoch nicht beeinflußt werden. Die Schichten der Meßreihen **1** und **2** weisen jeweils starke Kontaminationen mit Kohlenstoff und Phosphor auf, die jeweils um 30 Atomprozent betragen.

Abweichend von diesen beiden Reihen wurde in Meßreihe **3** Argon als Träger- und Verdünnungsgas eingesetzt. Argon soll durch intermolekulare Stöße die intermediär gebildeten, hochreaktiven Metallatome desaktivieren. In der Tat läßt sich so der Platinanteil der erhaltenen Schichten auf etwa 40 Atomprozent erhöhen. Dennoch ist dieser Wert von einer angestrebten Platinschicht noch weit entfernt.

In Anlehnung an die positiven Ergebnisse, die *T. H. Baum*<sup>[67]</sup> bei der Abscheidung von  $\text{Pt}(\text{hfac})_2$  unter Verwendung von Sauerstoff als Reaktandgas erzielen konnte, sollte in Meßreihe 4 untersucht werden, eine oxidative Abscheidung mit Sauerstoff als Reaktandgas durchzuführen, um so den Kohlenstoffeinbau durch die Bildung von leicht abzuführendem  $\text{CO}_2$  zu unterdrücken. Erfahrungsgemäß müssen dabei höhere Abscheidetemperaturen verwendet werden, da die thermische Spaltung von  $\text{O}_2$  und die damit verbundene Aktivierung für die Abscheidung mehr Energie erfordert, als die Spaltung der  $\text{H}_2$ -Moleküle. Zudem kann Wasserstoff von abgeschiedenem Platin adsorbiert werden, wodurch die reduktive Zersetzung des Precursors am Platin katalysiert wird. So wurden innerhalb dieser Meßreihe Abscheidungen mit Substrattemperaturen von 400, 450 und 500 °C durchgeführt. Es konnten jedoch auch hier keine Schichten mit Platingehalten von über 40 Atomprozent erhalten werden.

Von den abgeschiedenen Schichten wurden REM-Aufnahmen angefertigt; ihre Zusammensetzung wurde mittels EDX-Analyse bestimmt. Tabelle 56 faßt das gemessene Schichtwachstum und die Ergebnisse der EDX-Analysen zusammen. Die Daten sind jeweils in Atomprozent angegeben.

Tab. 56: Ergebnisse der CVD-Abscheidungen von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$

Meßreihe		Substrat- temperatur $T_s$	Schicht- wachstum [nm/h]	P [%]	C [%]	Pt [%]
<b>1</b>	Verdünnungsgas: 15 sccm $\text{N}_2$	300 °C	0	-	-	-
	Reaktandgas: 20 sccm $\text{H}_2$	350 °C	200	52,8	12,9	34,3
		400 °C	n. e.	27,6	25,4	31,5
<b>2</b>	Verdünnungsgas: 5 sccm $\text{N}_2$	300 °C	0	-	-	-
	Reaktandgas: 40 sccm $\text{H}_2$	350 °C	140	27,5	34,4	29,1
<b>3</b>	Verdünnungsgas: 5 sccm Ar	300 °C	0	-	-	-
	Reaktandgas: 40 sccm $\text{H}_2$	350 °C	160	32,0	23,5	42,4
<b>4</b>	Verdünnungsgas: 15 sccm $\text{N}_2$	400 °C	n. e.	30,6	29,4	33,3
	Reaktandgas: 20 sccm $\text{O}_2$	450 °C	1060	24,6	26,9	34,4
		500 °C	n. e.	32,3	19,8	37,3

Keine der abgeschiedenen Schichten weist einen Platingehalt von über 50 Atomprozent auf. Weder durch eine Veränderung der Substrattemperatur, noch durch den Wechsel von Reaktand- bzw. Trägergas läßt sich der Platinanteil der Schichten nennenswert verbessern.

Die Verwendung von Sauerstoff als Reaktandgas scheint keinen bedeutenden Einfluß auf die Schichtzusammensetzung zu haben; entgegen der Erwartung scheint der Kohlenstoffeinbau sogar noch höher zu liegen als bei der Verwendung von Wasserstoff. Allerdings kann bei diesen Schichten auch kein Sauerstoffeinbau detektiert werden. Lediglich die Abscheiderate liegt mit 1060 nm/h etwa fünfmal höher, als bei der Verwendung von Wasserstoff, was jedoch wohl auf die höhere Abscheidetemperatur zurückzuführen ist.

Die Verwendung von Argon als Träger- und Verdünnungsgas scheint sich dagegen positiv auf den Platingehalt auszuwirken, allerdings liegt dieser immer noch unter 50 Atomprozent.

Wie schon die Massenspektren nahelegen, scheint die Stärke der Platin-Phosphor-Bindung für die mindere Qualität der Schichten verantwortlich zu sein. Die Bindung ist außerordentlich stabil, weshalb noch vor der Dissoziation des Liganden vom Zentralmetall eine Zersetzung desselben auftritt. Abbildung 50 zeigt einen möglichen Zerfallsmechanismus.

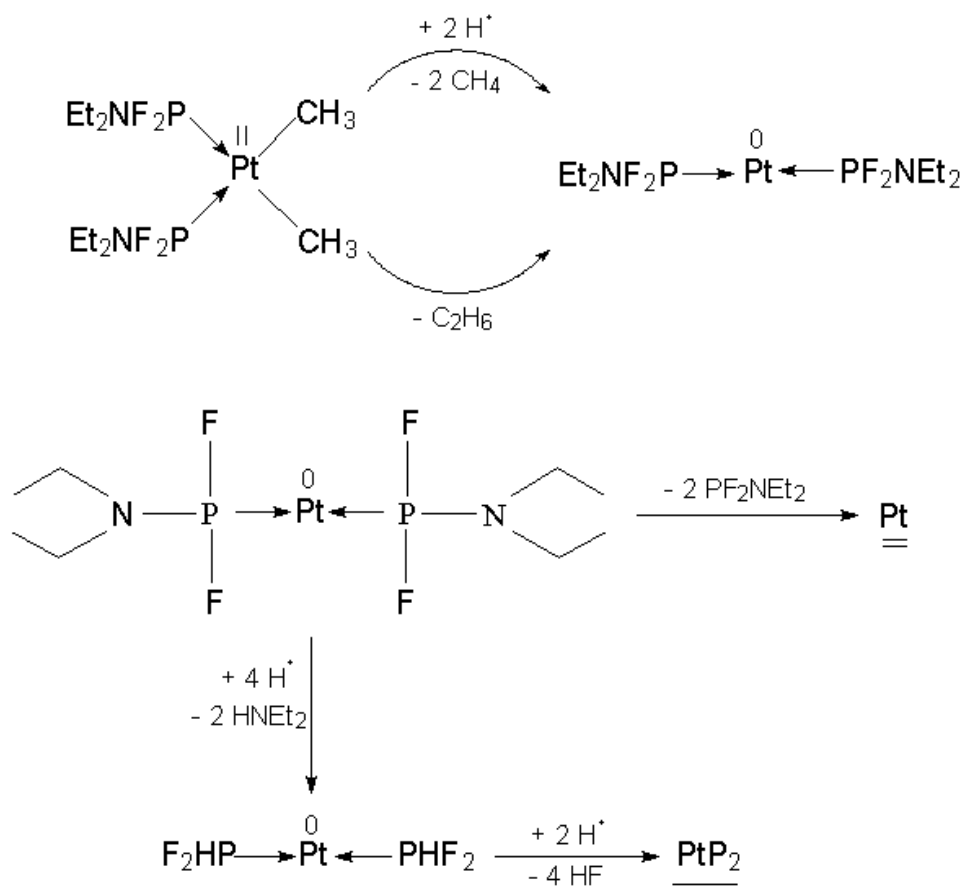


Abb. 50: Möglicher Zerfallsmechanismus bei der Abscheidung von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_2\text{Me}_2$

Wie das Zustandsdiagramm des Systems Pt-P belegt (Abbildung 51)<sup>[68]</sup>, scheidet sich PtP<sub>2</sub> bis zum monotektischen Punkt bei 683 °C aus Schmelzen mit mehr als 52 Atomprozent Phosphor auf der PtP<sub>2</sub>-Seite primär aus. Durch die Kinetik des Abscheidungsprozesses entstehendes PtP<sub>2</sub> ist also unter den Bedingungen der Abscheidung thermodynamisch stabil, wird sich also nicht weiter zersetzen und kontaminiert so die angestrebte Platinschicht.

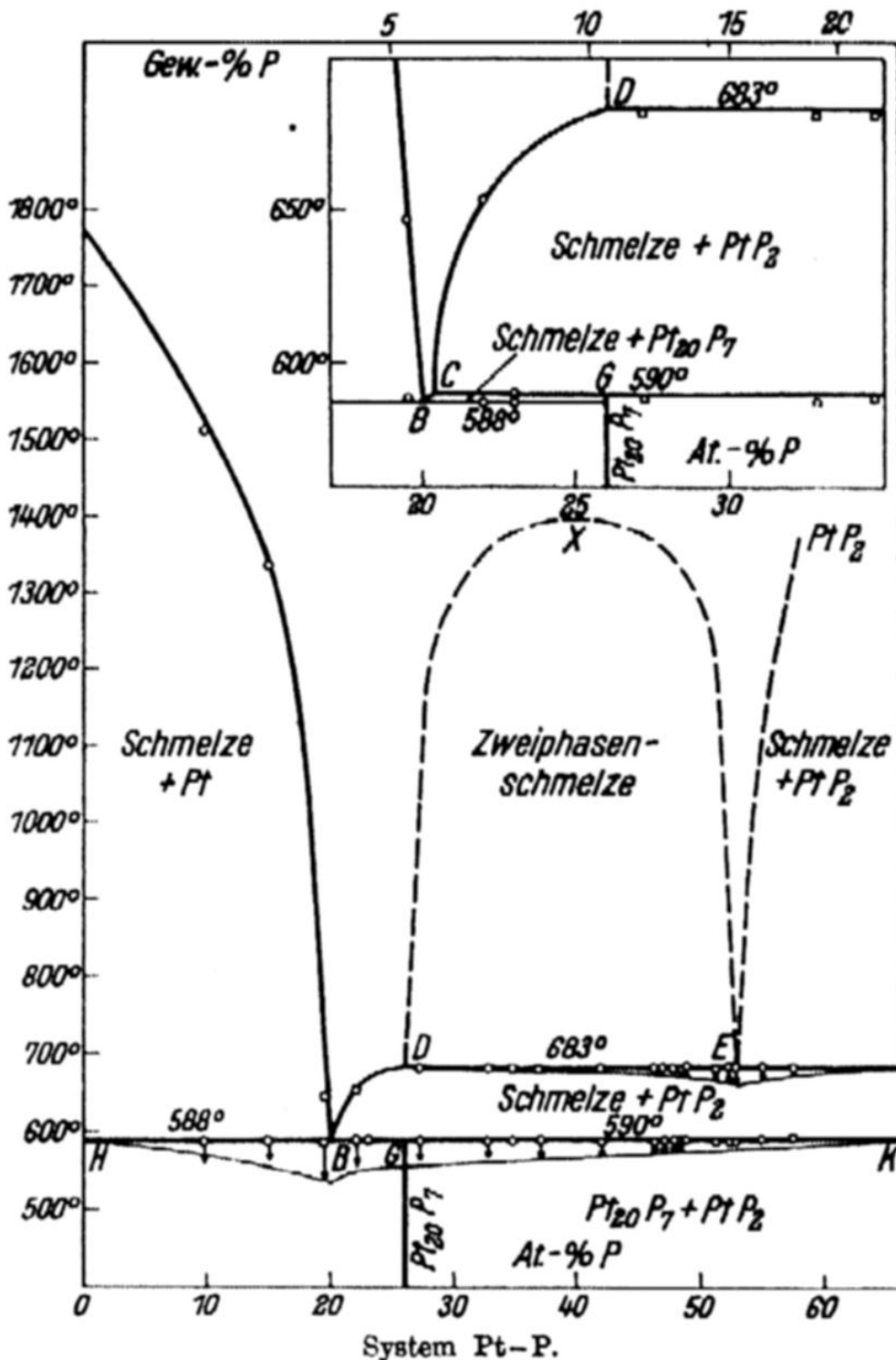


Abb. 51: Zustandsdiagramm des Systems Pt-P<sup>[68]</sup>

Die so erhaltenen Schichten weisen unter dem Rasterelektronenmikroskop eine amorphe Oberfläche auf, die einem Streuselkuchen ähnelt. Die Abbildungen 52 – 57 zeigen jeweils eine Aufsicht und eine Schnittkante der jeweils besten Schichten der Meßreihen 1,3 und 4.

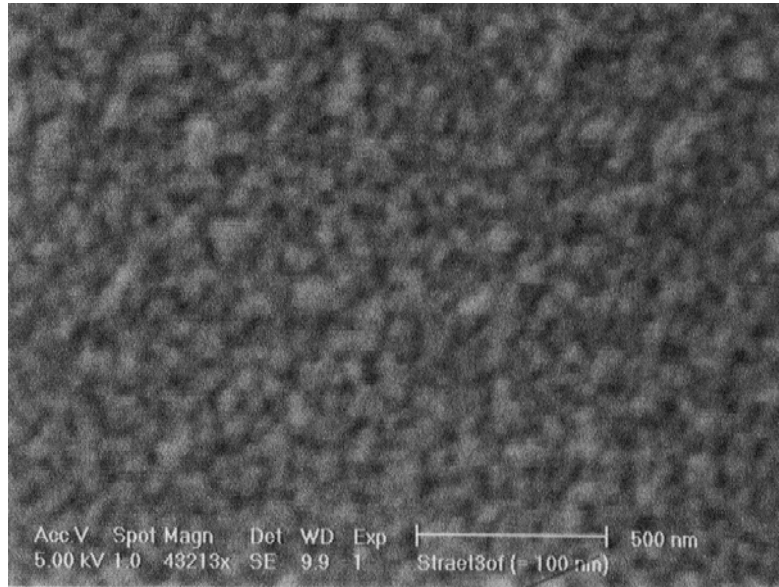


Abb. 52: Oberfläche einer "Platinschicht" ( $T_s = 350\text{ °C}$  / Verd.-Gas: 15 sccm  $N_2$  / Reakt.-Gas: 20 sccm  $H_2$  / Meßreihe 1)

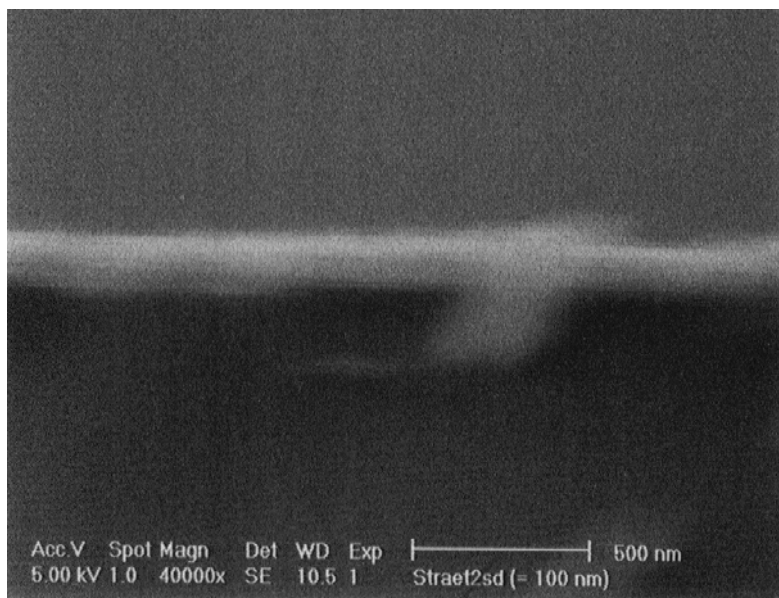


Abb. 53: Querschnitt einer "Platinschicht" ( $T_s = 350\text{ °C}$  / Verd.-Gas: 15 sccm  $N_2$  / Reakt.-Gas: 20 sccm  $H_2$  / Meßreihe 1)

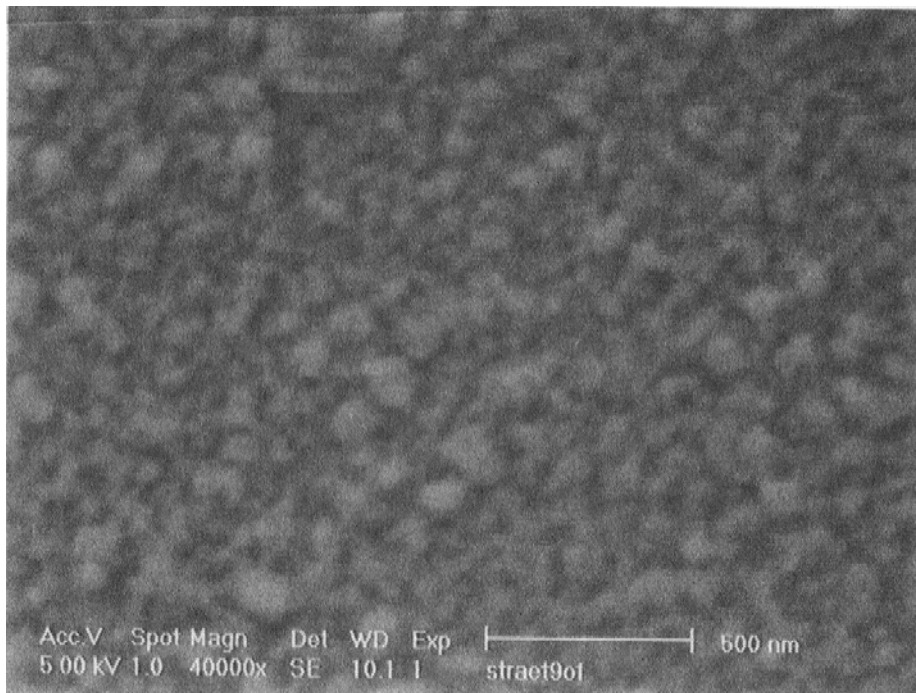


Abb. 54: Oberfläche einer "Platinschicht" ( $T_s = 350\text{ °C}$  / Verd.-Gas: 5 sccm Ar / Reakt.-Gas: 40 sccm  $H_2$  / Meßreihe 3)

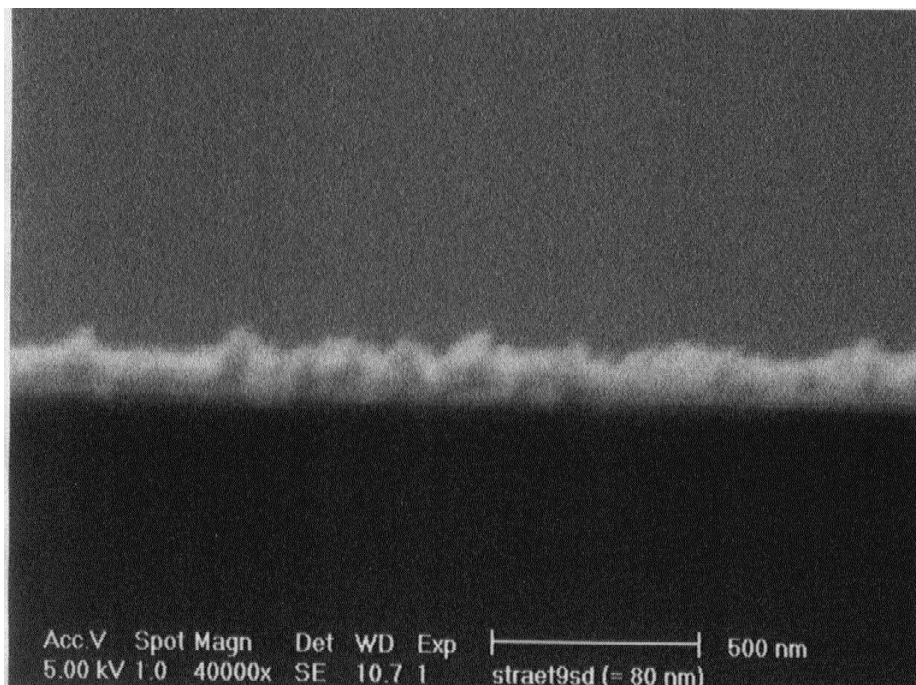


Abb. 55: Querschnitt einer "Platinschicht" ( $T_s = 350\text{ °C}$  / Verd.-Gas: 5 sccm Ar / Reakt.-Gas: 40 sccm  $H_2$  / Meßreihe 3)

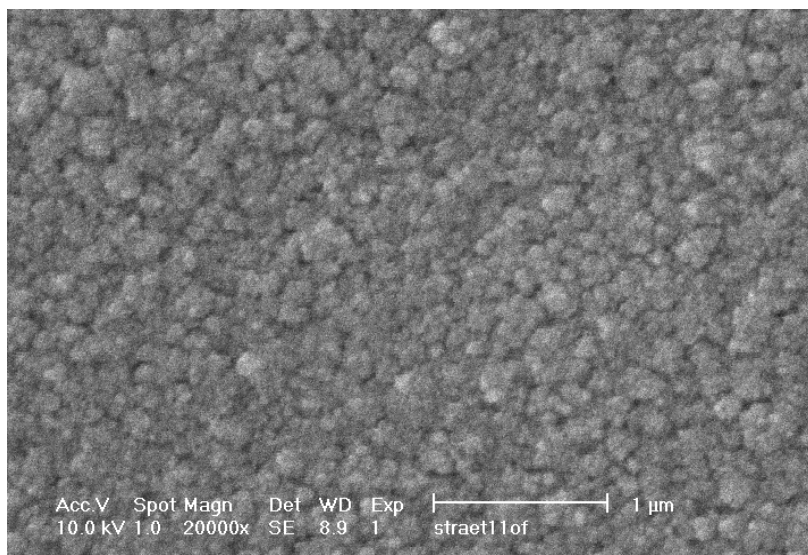


Abb. 56: Oberfläche einer "Platinschicht" ( $T_s = 450\text{ °C}$  / Verd.-Gas: 15 sccm  $N_2$  / Reakt.-Gas: 20 sccm  $O_2$  / Meßreihe 4)

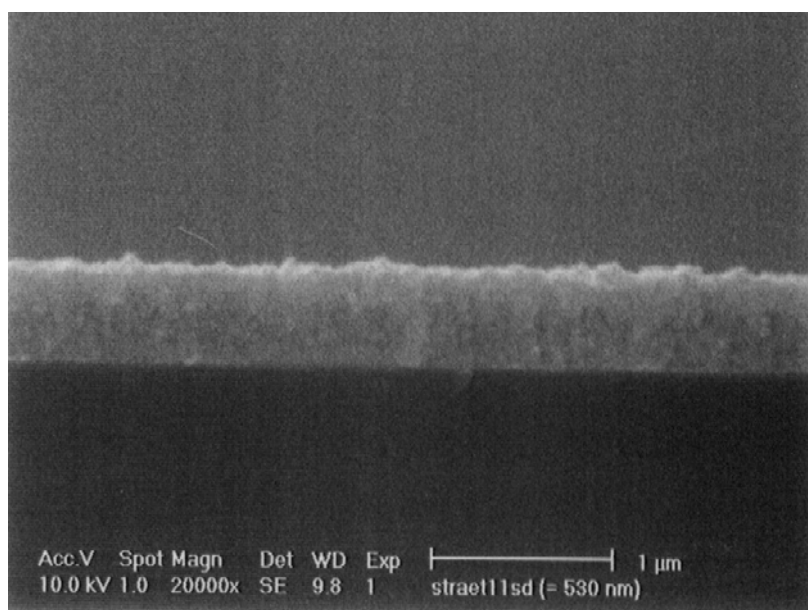


Abb. 57: Querschnitt einer "Platinschicht" ( $T_s = 450\text{ °C}$  / Verd.-Gas: 15 sccm  $N_2$  / Reakt.-Gas: 20 sccm  $O_2$  / Meßreihe 4)

Auch die Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen scheinen damit nicht als Precursoren für die Abscheidung von Platinschichten im CVD-Verfahren geeignet zu sein. Die Phosphor-Platin-Bindung erweist sich, gegenüber einer Zersetzung des Liganden, als zu stabil, um den Einbau nicht tolerierbarer Phosphormengen in die Schicht zu vermeiden.



## C Experimenteller Teil

### I Allgemeines zur Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden unter Verwendung der *Schlenk*- und Kanülentechnik in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierzu diente handelsüblicher 5.0-Bombenstickstoff, der über einen auf 160 °C erhitzten BTS-Katalysator der BASF AG von Restsauerstoff befreit und mit konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid getrocknet wurde.

Lösemittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt<sup>[69]</sup>.

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden unkorrigiert mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Gallenkamp bzw. durch Abkühlen der Substanz in einem thermostatisierten *iso*-Propanolbad ermittelt.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich immer auf das im Unterschluß eingesetzte Edukt.

### II Durchführung analytischer Messungen

#### 1 Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 90 – Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation durchgeführt<sup>[70]</sup>.

#### 2 NMR-Spektren

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker AC 200 – Spektrometer durchgeführt<sup>[71]</sup>.

Die Meßfrequenzen betragen für <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: 200,0 MHz, für {<sup>1</sup>H}-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren: 50,3 MHz, für {<sup>1</sup>H}-<sup>19</sup>F-NMR-Spektren: 188,2 MHz und für {<sup>1</sup>H}-<sup>31</sup>P-NMR-Spektren: 81,0 MHz.

### **3 Elementaranalysen**

Zur Durchführung der Elementaranalysen diente ein Heraeus CHN-O-Rapid<sup>[72]</sup>.

### **4 Röntgenstrukturanalysen**

Die Röntgenbeugungsdaten wurde mit einem STOE-Diffraktometer (IPDS-Flächenzähler, MoK $\alpha$ -Strahlung:  $\lambda = 71,073$  pm, Graphitmonochromator, Steuerrechner DEC Alpha) ermittelt<sup>[73]</sup>. Die Erfassung der Messdaten, die Bestimmung der Metrik, die Integration der Reflexe und die Datenreduktion wurden mit dem STOE-Programmsystem (EXPOSE, DISPLAY, INDEX, CELL, SELECT, PROFILE, EMS, INTEGRATE, DECAY, ABSENT, MERGE) durchgeführt<sup>[76]</sup>. Die Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen wurden den Internationalen Tabellen entnommen<sup>[77]</sup>. Die Strukturlösung gelang mit Direkten Methoden (SIR92)<sup>[78]</sup>, die Ergänzung des Strukturmodells mit Fouriermethoden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Für chemisch äquivalente H-Lagen wurde jeweils ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter mitverfeinert. Die Berechnungen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit  $|F_o|^2$  unter Verwendung der vollständigen Matrix (SHEXL93)<sup>[79]</sup>. Die strukture geometrischen Daten wurden zusätzlich mit PARST95 berechnet<sup>[80]</sup>.

### **5 CVD-Abscheidungen am Kaltwand-Stafluß-Reaktor**

Die CVD-Abscheidungen wurden in einem Kaltwand-Staflußreaktor der Firma ABB AG durchgeführt<sup>[74]</sup>. Die Verdampfereinheit wird durch eine Ölheizung mit Thermostaten beheizt. Die Beheizung des Substrathalters erfolgt außerhalb des Glaskörpers über eine Induktorspule. Die Gasströme werden über mechanische "Mass-Flow-Controller" gesteuert.

## 6 REM-Aufnahmen und EDX-Analysen

Hierfür diente ein Philips XL 40-Rasterelektronenmikroskop mit EDAX PV 9800-Analyseeinheit. EDAX-Analysen bei 85 ° Kippwinkel des Tisches, Beschleunigungsspannung 5-10 kV<sup>[75]</sup>. Die Aufnahmen sind nicht elementspezifisch und geben einen Topographiekontrast, der mittels Detektion der Sekundär-Elektronen aufgenommen wurde. Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind flächenintegriert.

## III Darstellung der Verbindungen

### 1 Diorganylaminodifluorosphane

#### 1.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dialkylaminodifluorosphanen

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührwerk und Tropftrichter werden unter Eiskühlung 68,5 g (0,5 mol) Phosphortrichlorid in 600 ml Pentan mit 1,0 Mol Dialkylamin versetzt. Man rührt noch eine Stunde und filtriert anschließend das ausgefallene Ammoniumsalz ab. Das Filtrat wird vom Lösemittel befreit und in einem Einhalskolben mit Destillationsbrücke mit 103,4 g (1,0 mol) wasserfreiem ZnF<sub>2</sub> versetzt. Man erhitzt auf 130 °C und destilliert die Zielverbindung in einen Vorlagekolben ab. Das Rohprodukt wird über CaH<sub>2</sub> getrocknet und erneut fraktioniert. Man erhält die Zielverbindung als farblose Flüssigkeit.

#### 1.1.1 Dimethylaminodifluorosphan

Abänderungen: Gasförmiges HNMe<sub>2</sub> wurde im Überschuß zugesetzt

Ansatz: 77,78 g (0,57 mol) PCl<sub>3</sub>; 56,74 g (1,26 mol) HNMe<sub>2</sub>;  
130,26 g (1,26 mol) ZnF<sub>2</sub>

Ausbeute: 32,7 g (23 % bezogen auf PCl<sub>3</sub>)

Siedepunkt: 47 °C / 1013 mbar

Molmasse: 113,00 g/mol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>F<sub>2</sub>NP)

### 1.1.2 Diethylaminodifluorphosphan

Ansatz: 102,7 g (0,75 mol)  $\text{PCl}_3$ ; 109,7 g (1,5 mol)  $\text{HNEt}_2$ ; 155,1 g (1,5 mol)  $\text{ZnF}_2$   
Ausbeute: 64,4 g (61 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )  
Siedepunkt: 69 °C / 1013 mbar  
Molmasse: 141,10 g/mol ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_2\text{NP}$ )

### 1.1.3 Diproylaminodifluorphosphan

Ansatz: 102,7 g (0,75 mol)  $\text{PCl}_3$ ; 151,8 g (1,5 mol)  $\text{HNPr}_2$ ; 155,1 g (1,5 mol)  $\text{ZnF}_2$   
Ausbeute: 58,2 g (46 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )  
Siedepunkt: 109 °C / 1013 mbar  
Molmasse: 169,15 g/mol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{F}_2\text{NP}$ )

### 1.1.4 Dibutylaminodifluorphosphan

Ansatz: 70,7 g (0,51 mol)  $\text{PCl}_3$ ; 133,0 g (1,03 mol)  $\text{HNBu}_2$ ; 106,5 g (1,03 mol)  $\text{ZnF}_2$   
Ausbeute: 12,2 g (12 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )  
Siedepunkt: 179 °C / 1013 mbar  
Molmasse: 197,21 g/mol ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_2\text{NP}$ )

### 1.1.5 Dihexylaminodifluorphosphan

Ansatz: 29,8 g (0,22 mol)  $\text{PCl}_3$ ; 80,5 g (0,43 mol)  $\text{HNHex}_2$ ; 44,9 g (0,43 mol)  $\text{ZnF}_2$   
Ausbeute: 20,2 g (37 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )  
Siedepunkt: 77 °C / 24 mbar  
Molmasse: 253,31 g/mol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{NP}$ )

### 1.1.6 Diiso-propylaminodifluorphosphan

Ansatz: 50,0 g (0,36 mol)  $\text{PCl}_3$ ; 73,7 g (0,73 mol)  $\text{HNi-Pr}_2$ ; 75,5 g (0,73 mol)  $\text{ZnF}_2$   
Ausbeute: 18,0 g (29 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )  
Siedepunkt: 129 °C / 1013 mbar  
Molmasse: 169,15 g/mol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{F}_2\text{NP}$ )

### 1.1.7 Diiso-butylaminodifluorphosphan

Ansatz: 50,0 g (0,36 mol)  $\text{PCl}_3$ ; 94,1 g (0,73 mol)  $\text{HNi-Bu}_2$ ; 75,5 g (0,73 mol)  $\text{ZnF}_2$   
Ausbeute: 42,6 g (59 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )  
Siedepunkt: 166 °C / 1013 mbar  
Molmasse: 197,21 g/mol ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{F}_2\text{NP}$ )

### 1.1.8 Dicyclo-hexylaminodifluorphosphan

Ansatz: 36,3 g (0,26 mol)  $\text{PCl}_3$ ; 95,8 g (0,53 mol)  $\text{HNc-Hex}_2$ ; 54,7 g (0,53 mol)  $\text{ZnF}_2$   
Ausbeute: 28,8 g (44 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )  
Siedepunkt: 96 °C / 15 mbar  
Molmasse: 249,28 g/mol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{F}_2\text{NP}$ )

### 1.1.9 N-Piperidinodifluorphosphan

Ansatz: 30,0 g (0,22 mol)  $\text{PCl}_3$ ; 37,2 g (0,44 mol)  $\text{HN}(\text{CH}_2)_5$ ; 45,5 g (0,44 mol)  $\text{ZnF}_2$   
Ausbeute: 8,3 g (25 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )  
Siedepunkt: 134 °C / 1013 mbar  
Molmasse: 153,11 g/mol ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_2\text{NP}$ )

## 1.2 Darstellung von Diphenylaminodifluorphosphan

In einem getönten 500 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und KPG-Rührwerk werden 17,1 g (101 mmol)  $\text{HNPh}_2$  in 400 ml Pentan mit 20,4 g (202 mmol) Triethylamin versetzt. Unter Eiskühlung tropft man zu der Lösung 13,87 g (101 mmol)  $\text{PCl}_3$  und rührt über Nacht. Man filtriert den farblosen Rückstand ab und befreit das Filtrat vom Lösemittel. Das Rohprodukt wird mit 20,9 g (202 mmol)  $\text{ZnF}_2$  vermengt und auf  $130\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Im Ölpumpenvakuum destilliert dabei die Zielverbindung ab. Man trocknet über  $\text{CaH}_2$  und fraktioniert. Man erhält  $\text{PF}_2\text{NPh}_2$  als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 11,2 g (47 % bezogen auf  $\text{PCl}_3$ )

Schmelzpunkt:  $11\text{ }^\circ\text{C}$

Molmasse: 237,19 g/mol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{NP}$ )

## **2 Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Verbindungen**

### 2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Komplexen

In einem Schlenkrohr mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 0,5 g (1,88 mmol)  $\text{PtCl}_2$  in 10 ml Pentan suspendiert und mit 0,39 g (5,64 mmol) Zinkpulver versetzt. Unter Rühren werden 7,52 mmol Dialkylaminodifluorphosphan hinzugegeben und anschließend 24 Stunden unter Rückfluß gerührt. Die Lösung über dem Rückstand wird abdekantiert und der Rückstand noch zweimal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organische Phasen werden vom Lösemittel befreit und, zur Entfernung von überschüssigem Liganden, noch weitere 24 Stunden bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum aufbewahrt. Das so erhaltene Rohprodukt wird erneut in 50 ml Pentan aufgenommen und über ein Gemisch aus gleichen Volumen von Florisil<sup>®</sup>, Celite<sup>®</sup> und  $\text{SiO}_2$  filtriert.

Man erhält die Zielverbindung als farblosen Feststoff bzw. Flüssigkeit.

### 2.1.1 Tetrakis(diethylaminodifluorphosphan)platin(0)

Ansatz: 0,63 g (2,36 mmol) PtCl<sub>2</sub>; 0,52 g (7,95 mmol) Zn;  
1,33 g (9,43 mmol) PF<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>  
Ausbeute: 0,51 g (28 % bezogen auf PtCl<sub>2</sub>)  
Schmelzpunkt: 39 °C  
Siedepunkt: 60 °C / 1 mbar  
Molmasse: 759,50 g/mol (C<sub>16</sub>H<sub>40</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pt)

### 2.1.2 Tetrakis(dipropylaminodifluorphosphan)platin(0)

Ansatz: 0,58 g (2,17 mmol) PtCl<sub>2</sub>; 0,43 g (6,52 mmol) Zn;  
1,47 g (8,69 mmol) PF<sub>2</sub>NPr<sub>2</sub>  
Ausbeute: 1,30 g (68 % bezogen auf PtCl<sub>2</sub>)  
Schmelzpunkt: 41 °C  
Zers.-Pkt.: 193 °C  
Molmasse: 871,69 g/mol (C<sub>24</sub>H<sub>56</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pt)

### 2.1.3 Tetrakis(dihexylaminodifluorphosphan)platin(0)

Ansatz: 0,45 g (1,71 mmol) PtCl<sub>2</sub>; 0,33 g (5,45 mmol) Zn;  
1,73 g (6,83 mmol) PF<sub>2</sub>NHex<sub>2</sub>  
Ausbeute: 1,70 g (83 % bezogen auf PtCl<sub>2</sub>)  
Schmelzpunkt: < -30 °C  
Zers.-Pkt.: 170 °C  
Molmasse: 1208,33 g/mol (C<sub>48</sub>H<sub>104</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pt)

#### 2.1.4 Tetrakis(dicyclo-hexylaminodifluorphosphan)platin(0)

Abänderungen: Reaktion in 10 ml Toluol; Abkondensieren von überschüssigem Liganden bei 115 °C / 1 mbar

Ansatz: 0,50 g (1,88 mmol) PtCl<sub>2</sub>; 0,37 g (5,64 mmol) Zn;  
1,83 g (7,34 mmol) PF<sub>2</sub>Nc-Hex<sub>2</sub>

Ausbeute: 1,49 g (68 % bezogen auf PtCl<sub>2</sub>)

Schmelzpunkt: 196 °C

Molmasse: 1192,21 g/mol (C<sub>48</sub>H<sub>88</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Pt)

### 3 Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen

#### 3.1 Darstellung von Dichlorobis(dimethylsulfan)platin(II)<sup>[50]</sup>

3,83 g (9,23 mmol) K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] werden in 70 ml Wasser gelöst. Dazu tropft man 1,62 g (26,0 mmol) Dimethylsulfid und erhitzt 45 Minuten lang auf 80 °C. Nach dem Abkühlen extrahiert man dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid, vereinigt die organischen Phasen und kondensiert das Lösemittel ab. Man erhält die Zielverbindung als orange-gelben Feststoff.

Ausbeute: 3,16 g (88 % bezogen auf K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>])

Molmasse: 390,26 g/mol (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>)

#### 3.2 Darstellung von Bis[dimethyl(μ-dimethylsulfan)platin(II)]<sup>[51]</sup>

Zu einer Suspension von 3,16 g (8,10 mmol) Pt(SMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 150 ml Diethylether werden bei -20 °C 13,0 ml einer 1,6 molaren Lösung von Methyllithium in Diethylether (≈ 20 mmol MeLi) zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolisiert mit 30 ml einer gesättigten, wäßrigen Ammoniumchloridlösung. Man trennt die Etherphase im Scheidetrichter ab, extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Diethylether, trocknet die vereinigten etherischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> und zieht das Lösemittel ab. Man erhält die Zielverbindung als farbloses bis beiges Pulver.



Ausbeute: 1,95 g (84 % bezogen auf  $\text{Pt}(\text{SMe}_2)_2\text{Cl}_2$ )

Molmasse: 574,58 g/mol ( $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Pt}_2\text{S}_2$ )

### 3.3 Allgemeine Vorschrift zu Darstellung von Bis(dialkylaminodifluorphosphan)-dimethylplatin(II)-Komplexen

Zu einer Suspension von 0,57 g (1,00 mmol)  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$  in 50 ml Pentan tropft man bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  4,00 mmol Dialkylaminodifluorphosphan und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Man zieht das Lösemittel ab und entfernt überschüssigen Liganden im Ölpumpenvakuum. Das so erhaltene Rohprodukt wird erneut in 50 ml Pentan aufgenommen und über ein Gemisch aus gleichen Volumen von Florisil<sup>®</sup>, Celite<sup>®</sup> und  $\text{SiO}_2$  filtriert. Nach Abziehen des Lösemittels aus dem farblosen Filtrat, erhält man die Zielverbindung als farblose Flüssigkeit bzw. Feststoff.

#### 3.3.1 Dimethylbis(dimethylaminodifluorphosphan)platin(II)

Ansatz: 0,69 g (1,20 mmol)  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ ; 0,54 g (4,80 mmol)  $\text{PF}_2\text{NMe}_2$

Ausbeute: 0,94 g (87 % bezogen auf  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ )

Schmelzpunkt:  $-22\text{ }^\circ\text{C}$

Siedepunkt:  $26\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ mbar}$

Molmasse: 451,16 g/mol ( $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ )

#### 3.3.2 Bis(diethylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

Ansatz: 1,48 g (2,58 mmol)  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ ; 1,45 g (10,28 mmol)  $\text{PF}_2\text{NEt}_2$

Ausbeute: 1,57 g (60 % bezogen auf  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ )

Schmelzpunkt:  $-27\text{ }^\circ\text{C}$

Siedepunkt:  $75\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ mbar}$

Molmasse: 507,36 g/mol ( $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ )

### 3.3.3 Dimethylbis(dipropylaminodifluorphosphan)platin(II)

Ansatz: 1,06 g (1,84 mmol) [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; 1,25 g (7,38 mmol) PF<sub>2</sub>NPr<sub>2</sub>  
Ausbeute: 1,77 g (85 % bezogen auf [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)  
Schmelzpunkt: -33 °C  
Siedepunkt: 85 °C / 1 mbar  
Molmasse: 563,46 g/mol (C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt)

### 3.3.4 Bis(dibutylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

Ansatz: 0,41 g (0,71 mmol) [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; 0,56 g (2,84 mmol) PF<sub>2</sub>NBu<sub>2</sub>  
Ausbeute: 0,72 g (82 % bezogen auf [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)  
Schmelzpunkt: -38 °C  
Zers.-Pkt.: ~ 110 °C  
Molmasse: 619,58 g/mol (C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt)

### 3.3.5 Bis(dihexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

Ansatz: 0,74 g (1,29 mmol) [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; 1,31 g (5,15 mmol) PF<sub>2</sub>NHex<sub>2</sub>  
Ausbeute: 1,76 g (93 % bezogen auf [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)  
Schmelzpunkt: ~ -60 °C  
Zers.-Pkt.: ~ 100 °C  
Molmasse: 731,79 g/mol (C<sub>26</sub>H<sub>58</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt)

### 3.3.6 Bis(*diiso*-propylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

Ansatz: 0,42 g (0,73 mmol) [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>; 0,49 g (2,92 mmol) PF<sub>2</sub>N*i*-Pr<sub>2</sub>  
Ausbeute: 0,74 g (90 % bezogen auf [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)  
Schmelzpunkt: 79 °C  
Zers.-Pkt.: ~ 170 °C  
Molmasse: 563,46 g/mol (C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt)

### 3.3.7 Bis(*diiso*-butylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

Ansatz: 0,24 g (0,42 mmol)  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ ; 0,33 g (1,67 mmol)  $\text{PF}_2\text{Ni-Bu}_2$   
Ausbeute: 0,40 g (77 % bezogen auf  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ )  
Schmelzpunkt: 88 °C  
Zers.-Pkt.: ~ 170 °C  
Molmasse: 619,58 g/mol ( $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ )

### 3.3.8 Bis(*dicyclo*-hexylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II)

Ansatz: 0,20 g (0,35 mmol)  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ ; 0,35 g (1,39 mmol)  $\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2$   
Ausbeute: 0,49 g (98 % bezogen auf  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ )  
Schmelzpunkt: 167 °C  
Zers.-Pkt.: ~ 195 °C  
Molmasse: 723,72 g/mol ( $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ )

### 3.3.9 Dimethylbis(*N*-piperidinodifluorphosphan)platin(II)

Ansatz: 0,48 g (0,84 mmol)  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ ; 0,51 g (3,34 mmol)  $\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5$   
Ausbeute: 0,42 g (47 % bezogen auf  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$ )  
Schmelzpunkt: 11 °C  
Zers.-Pkt.: ~ 110 °C  
Molmasse: 531,38 g/mol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ )

## 3.4 Darstellung von Dimethylbis(diphenylaminodifluorphosphan)platin(II)

Zu einer Suspension von 0,40 g (0,70 mmol)  $[\text{Pt}(\mu\text{-SMe}_2)\text{Me}_2]_2$  in 30 ml Pentan tropft man bei -20 °C 0,66 g (2,78 mmol) Diphenylaminodifluorphosphan und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Man zieht das Lösemittel ab und erhält ein braun bis schwarz gefärbtes Rohprodukt. Dieses wird in 50 ml Toluol aufgenommen und über ein Gemisch aus gleichen

Volumen von Florisil<sup>®</sup>, Celite<sup>®</sup> und SiO<sub>2</sub> filtriert. Nach Abziehen des Lösemittels aus dem farblosen Filtrat erhält man die Zielverbindung in Form eines farblosen Feststoffs.

Ausbeute: 0,30 g (31 % bezogen auf [Pt( $\mu$ -SMe<sub>2</sub>)Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>)

Schmelzpunkt: 51 °C

Zers.-Pkt.: ~ 160 °C

Molmasse: 699,54 g/mol (C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt)

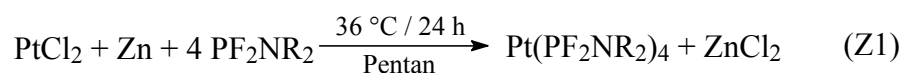
## D Zusammenfassung

Platinkomplexe mit Diorganylaminodifluorphosphan-Liganden waren bereits Gegenstand von Untersuchungen im Arbeitskreis von Prof. Th. Kruck. So gelang die Darstellung zahlreicher Komplexe der Typen  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NR}_2)_4$  und  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NR}_2)_2\text{Cl}_2$  im Rahmen der Arbeiten von *W. Teich*<sup>[49]</sup>, *S. Puttkamer-Weingart*<sup>[31]</sup> und *I. Thate*<sup>[32], [33]</sup>. Eine Untersuchung dieser Verbindungen bezüglich ihrer Verwendbarkeit im CVD-Prozeß blieb jedoch, mit Ausnahme einiger Vorversuche<sup>[32]</sup>, aus.

Diese Untersuchungen sollten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.

Da bei der Abscheidung der Dichlorobis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen substratkorrodierendes Chlorwasserstoffgas frei wird, sollte ferner versucht werden, die bislang unbekannte Substanzklasse der Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen zu erschließen. Im Erfolgsfall sollte auch hier die Eignung dieser Substanzen im CVD-Prozeß untersucht werden.

Entsprechend den Literaturvorschriften wurden so vier Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)platin(0)-Komplexe dargestellt (Gleichung Z1).



R = Et, Pr, Hex, *c*-Hex

Die Eigenschaften der so dargestellten Verbindungen sind in Tabelle Z1 zusammengefaßt.

*Tab. Z1: Im Rahmen der Arbeit dargestellte Tetrakis(dialkylaminodifluorphosphan)-platin(0)Komplexe*

Komplex	Ausbeute	Schmelzpunkt
$\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NEt}_2)_4$ <sup>[31]</sup>	28 %	39 °C
$\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NPr}_2)_4$ <sup>[32]</sup>	68 %	41 °C
$\text{Pt}(\text{PF}_2\text{NHex}_2)_4$ <sup>[33]</sup>	83 %	< -30 °C
$\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_4$ <sup>[33]</sup>	42 %	196 °C

Von diesen Verbindungen wurde das Tetrakis(diethylaminodifluorphosphan)platin(0) für erste Abscheideuntersuchungen ausgewählt.

Es wurde lediglich eine einzige Abscheidung durchgeführt, die jedoch zeigte, daß sich die Verbindung bereits im Verdampfer zersetzt, bevor ein merklicher Stofftransport in die Reaktorkammer festzustellen ist. Eine massenspektrometrische Untersuchung der Zersetzungsprodukte legt nahe, daß sich die Verbindung entsprechend der Gleichungen (Z2) unter Abspaltung des Phosphanliganden zu einem vierkernigen Cluster zersetzt.

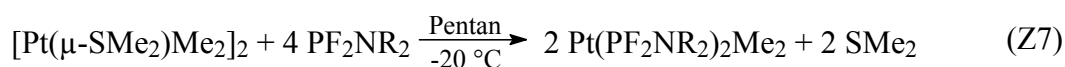
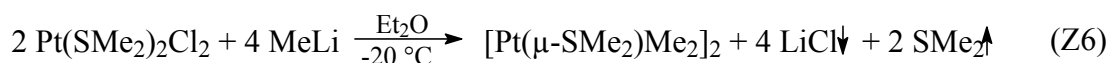
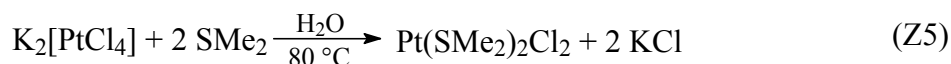


Die Zersetzung schreitet entsprechend den Gleichungen (Z3) und (Z4) fort, so daß sich einzelne Zersetzungsprodukte nicht isolieren lassen.

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Verbindungen für thermische CVD-Abscheidungen nicht geeignet sind.

Der zweite Teil der Arbeit umfaßte die Erschließung der neuen Substanzklasse der Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen sowie deren Überprüfung hinsichtlich einer Eignung im CVD-Prozeß.

Entsprechend den Gleichungen (Z5)-(Z7) konnten so zehn neue Verbindungen dieser Substanzklasse dargestellt werden.



R = Me, Et, Pr, Bu,      bzw. R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>  
 Hex, *i*-Pr, *i*-Bu,  
*c*-Hex, Ph

Die so dargestellten, neuen Komplexe sind in Tabelle Z2 zusammengefaßt.

Tab. Z2: *Eigenschaften der erstmalig dargestellten Komplexe des Typs Pt(PF<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>*

Komplex	Ausbeute	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Pt(PF <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	87 %	-22 °C	26 °C / 1 mbar
Pt(PF <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	60 %	-27 °C	75 °C / 1 mbar
Pt(PF <sub>2</sub> NPr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	85 %	-33 °C	85 °C / 1 mbar
Pt(PF <sub>2</sub> NBu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	82 %	-38 °C	~110 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> NHex <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	93 %	~ -60 °C	~100 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> Ni-Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	90 %	79 °C	~170 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> Ni-Bu <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	77 %	88 °C	~170 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> Nc-Hex <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	98 %	167 °C	~195 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	47 %	11 °C	~110 °C (Zers.)
Pt(PF <sub>2</sub> NPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub>	31 %	51 °C	~160 °C (Zers.)

Die Verbindungen konnten vollständig mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Es handelt sich um monomere quadratisch-planare Komplexe, die eine *cis*-Konfiguration aufweisen. Mit den auf diese Weise dargestellten flüssigen Verbindungen Pt(PF<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, Pt(PF<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, Pt(PF<sub>2</sub>NPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, Pt(PF<sub>2</sub>NBu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>, Pt(PF<sub>2</sub>NHex<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> und Pt(PF<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> konnten ferner sechs neue Vertreter der bislang kleinen Gruppe bei Raumtemperatur flüssiger Platinkomplexe gefunden werden.

Alle Verbindungen fallen als farblose Flüssigkeiten bzw. Feststoffe an, die eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und Hydrolyse aufweisen. So konnten an einer Pt(PF<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>-Probe auch nach mehrwöchiger Lagerung an der Luft keine Zersetzungserscheinungen festgestellt werden.

Bei den *n*-Alkylderivaten dieses Typs steigt der Siedepunkt der Verbindung entsprechend dem steigenden Molekulargewicht an. Analog dazu sinkt der Schmelzpunkt der Verbindungen, was voraussichtlich auf eine Störung der Packung durch die aus der Komplexebene herausragenden Alkylketten zurückzuführen ist. Diese Störung scheint bei den Derivaten mit verzweigten oder cyclischen Alkylresten bzw. dem Phenylderivaten nicht so stark ins Gewicht zu fallen.

Eine herausragende Stellung nimmt dabei  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2\text{Me}_2$  ein, dessen Schmelzpunkt mit  $167\text{ }^\circ\text{C}$  außerordentlich hoch ausfällt. Von dieser Substanz konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, die, neben dem Beweis für die *cis*-Konfiguration der Verbindung, auch eine mögliche Erklärung für den hohen Schmelzpunkt der Verbindung liefert.

Die so ermittelte Molekülstruktur zeigt Abbildung Z1.

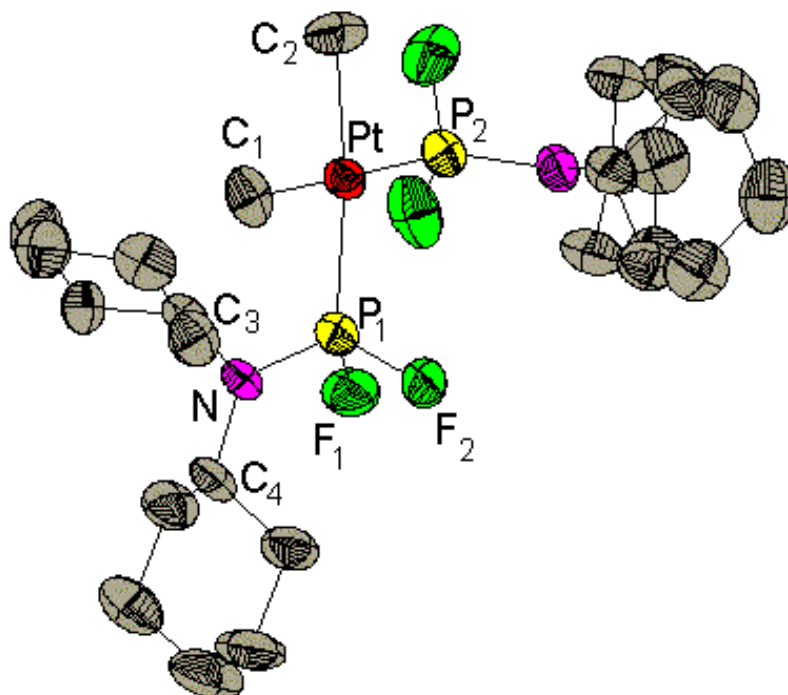


Abb. Z1: Molekülstruktur mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit) von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2\text{Me}_2$

Das so ermittelte *cis*-Konfiguration ist auf die anderen Komplexe dieses Typs übertragbar, da die NMR-Spektren der unterschiedlichen Verbindungen jeweils einen gleichen Habitus aufweisen.

Der ermittelten Struktur ist ferner zu entnehmen, daß die Stickstoffatome der Phosphanliganden auch im platingebundenen Zustand  $\text{sp}^2$ -hybridisiert sind. Der Phosphor-Stickstoff-Abstand ist dabei mit  $\sim 163\text{ pm}$  substantiell kleiner als die Summe der kovalenten Radien ( $184\text{ pm}$ )<sup>[58]</sup> und weist damit auf einen Doppelbindungscharakter hin. Die Wechselwirkung des freien Elektronenpaars des Stickstoffs mit einem leeren d-Orbital des Phosphors steht dabei in Konkurrenz mit einer Aufnahme von Elektronendichte aus dem



Zentralmetall mittels einer  $\pi$ -Rückbindung. Dies legt den Schluß nahe, daß der Phosphanligand in diesen Verbindungen nahezu ausschließlich als  $\sigma$ -Donor fungiert.

Hinweise auf eine Begründung für den hohen Schmelzpunkt der *cyclo*-Hexylverbindung liefert die Kristallstruktur (Abbildung Z2), die mit Hilfe eines Einkristalls der Verbindung ermittelt werden konnte.

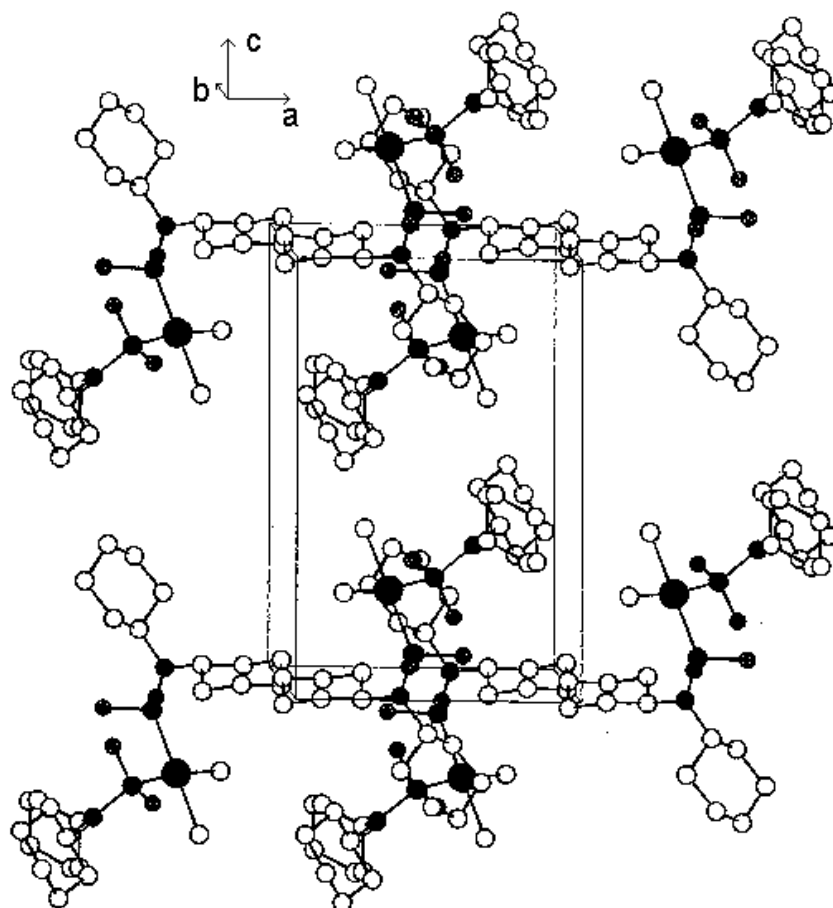


Abb. Z2: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Pt}(\text{PF}_2\text{Nc-Hex}_2)_2\text{Me}_2$

Die Abbildung zeigt, daß von jedem Komplexmolekül je ein *cyclo*-Hexylrest entlang der a-b-Ebene der Elementarzelle ausgerichtet ist. Dabei scheint die a-b-Ebene gewissermaßen aus *cyclo*-Hexylringen aufgebaut zu sein. Während es bei den analogen *n*-Alkylderivaten offensichtlich zu ungünstigen Packungseffekten durch die aus der Komplexebene herausragenden *n*-Alkylreste kommt, scheinen die aus den *cyclo*-Hexylresten aufgebauten Schichten eher zu einer Stabilisierung des Kristalls beizutragen.

Die Massenspektren der Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Verbindungen werden bestimmt durch das Fragment, welches durch Abspaltung einer der

beiden platingebundenen Methylgruppen entsteht. Molekülionenpeaks können nur im Falle der Methyl- und der N-Piperidino-Verbindung festgestellt werden. Die Massenspektren zeigen ferner, daß es verstärkt zu einer Abspaltung von  $\text{NR}_2$ -Gruppen aus dem noch platingebundenen Diorganylaminodifluorphosphan-Liganden kommt. Übertragen auf den thermischen CVD-Prozeß kann dies zu Problemen bei der Abführung der Phosphanliganden im Laufe der Abscheidung und damit zu einer verstärkten Kontamination der Schichten mit Phosphor führen. Dies wird durch die durchgeführten Abscheideuntersuchungen bestätigt.

Im Rahmen dieser CVD-Abscheidungen wurden insgesamt vier Versuchsreihen unter Verwendung von Bis(diethylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) als Precursor durchgeführt. Dabei wurden in einem Temperaturintervall von 300 – 400 °C Abscheidungen mit Wasserstoff als Reaktandgas bei zwei unterschiedlichen Reaktandgaskonzentrationen durchgeführt. In einer dritten Versuchsreihe wurde mit Argon als Verdünnungsgas gearbeitet; eine vierte Versuchsreihe beinhaltete den Einsatz von Sauerstoff als Reaktandgas.

In keinem Fall konnten dabei Schichten erzielt werden, die einen Platingehalt von über 50 Atomprozent aufweisen. Statt dessen werden Phosphorkontaminationen von 25 - 50 Atomprozent sowie Kohlenstoffkontaminationen von 15 – 35 Atomprozent detektiert. Die Schichten enthalten wohl in nicht unbedeutender Konzentration die Platin-Phosphor-Legierung  $\text{PtP}_2$ .

Die Abscheideversuche zeigen, daß auch die Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)-platin(II)-Verbindungen für den Einsatz im thermischen CVD-Prozeß ungeeignet sind. Die leichte Flüchtigkeit dieser zum Teil flüssigen Verbindungen macht die Dimethylbis(diorganylaminodifluorphosphan)platin(II)-Komplexe jedoch zu einem reizvollen Untersuchungsobjekt für alternative Verfahren, wie beispielsweise laserinduzierte CVD, in denen unter Umständen andere Zerfallsmechanismen zum Tragen kommen.

## E Literatur

- [1] E. P. C. Meyer, *Science* **75** (1932) 438.
- [2] Ch. G. Gmelin, "Handbuch der Anorganischen Chemie", Syst. Nr. 68, Teil A: "Geschichtliches, Vorkommen, Legierungen der Platinmetalle".
- [3] P. Bergsøe, *Nature* **137** (1936) 29.
- [4] A. A. Barba, "El Arte de los Metales", Madrid (1640).
- [5] A. de Ulloa, "Relacion Historica del Viage a la America Medional", Bd. 1, Madrid (1748) 606.
- [6] J. C. Scaliger, "Exotericarum exorcitationum liber quintus decimus, de subtilitate, ad Hieronymum Cardanum", Lutetiae (Paris) (1557) 134.
- [7] W. Watson, *Phil. Trans.* **46** (1749/50) 584.
- [8] M. Baumé, *Hist. Acad. Sci. Paris Mém. Math. Phys.* (1758) 133.
- [9] L. J. Thénard, *Ann. Chim.* **85** (1813) 61.
- [10] H. Breuer, "dtv-Atlas zur Chemie", Deutscher Taschenbuch Verlag dtv **1** (1981).
- [11] W. Forth et al., "Pharmakologie und Toxikologie", B-I-Wissenschaftsverlag Mannheim / Leipzig / Wien / Zürich, 6. Auflage (1992) 734.
- [12] C. H. Zeise, *Chem. Zentralblatt* **2** (1831) 677.
- [13] J. A. Jarvis, *Acta Crystallogr.* **27** (1971) 366.
- [14] P. Schützenberger, *Ann. Chim. (Paris)* **15** (1868) 100.
- [15] P. Schützenberger, *Compt. Rend.* **70** (1870) 1287.
- [16] H. Moissan, *Bull. Soc. chim. de Paris* **5** (1891) 454.
- [17] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1** (1890) 749.
- [18] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, "Organometallchemie", B. G. Teubner, Stuttgart (1990).
- [19] Th. Kruck, *Angew. Chem.* **79** (1967) 27.
- [20] Th. Kruck, K. Baur, *Angew. Chem.* **77** (1965) 505.
- [21] T. Kodas, M. Hampden-Smith, "The Chemistry of Metal CVD", VCH Weinheim (1994).
- [22] S. Schiller, *Spektrum der Wissenschaft* **4** (1996) 94.
- [23] R. A. Fischer, *Chem. i. u. Zeit* **29** (1995) 141.
- [24] *CA* **100** (1984) 105834m.
- [25] R. A. Haefler, "Oberflächen- und Dünnschichttechnologie I", Springer-Verlag (1987).
- [26] H. Endres et al., *Z. Naturforsch.* **33.B** (1976) 843.
- [27] W. Gajewski, *Spektrum der Wissenschaft* **7** (1995) 88.

- [28] K.-D. Kreuzer, J. Maier, *Spektrum der Wissenschaft* **7** (1995) 92.
- [29] U. Benz, M. Reindl, W. Tillmetz, *Spektrum der Wissenschaft* **7** (1995) 97.
- [30] M. J. Rand, *J. Electrochem. Soc.* **120,5** (1973) 686.
- [31] S. Puttkamer-Weingart, Dissertation, Universität zu Köln (1993).
- [32] I. Thate, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1993).
- [33] I. Thate, Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [34] J. Emsley, "Die Elemente", WdeG Berlin · New York (1994) 138.
- [35] A. F. Holleman, E. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", Walter de Gruyter Berlin · New York, Auflage 91-100 (1985) 1587 – 1604.
- [36] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441.
- [37] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Wiley & Sons New York, Weinheim, 6th Edition (1999).
- [38] W. Gajewski, *Spektrum der Wissenschaft* **7** (1995) 88.
- [39] J. Halpern, T. A. Weil, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1973) 631.
- [40] J. Fourniés et al., *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 4295.
- [41] W. Duncan et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1973) 2370.
- [42] J. D. Kennedy et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 874.
- [43] H. C. Clark et al., *Can. J. Chem.* **52** (1974) 1165.
- [44] H. Moissan, *Ann. Chim. (Paris)* **6** (1885) 433.
- [45] J. G. Morse et al., *Inorg. Synth.* **10** (1967) 147.
- [46] S. Senges et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1971) 351.
- [47] Zh. M. Ivanova, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **35** (1965) 165.
- [48] H. Falius, M. Babin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420** (1976) 65/68/69.
- [49] W. Teich, Dissertation, Universität zu Köln (1981).
- [50] R. Roulet, C. Barbey, *Helv. Chim. Acta* **56** (1973) 2179.
- [51] J. D. Scott, J. Puddephatt, *Organometallics* **2** (1983) 1648.
- [52] M. Gianini et al., *Inorg. Chim. Acta* **299** (1999) 199-208.
- [53] J. Cheney et al., *Chem. Comm.* (1971) 431.
- [54] J. F. Nixon, A. Pidcock, *Ann. Rev. N.M.R. Spectroscopy* **2** (1969) 345.
- [55] F. B. Ogilvie et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **92** (1970) 1916.
- [56] M. H. Chisholm et al., *Chem. Comm.* (1971) 1629.
- [57] E. D. Morris, C. E. Nordman, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 1673.
- [58] J. F. Nixon, "Recent Progress in the Chemistry of Fluorophosphines", *Advances* **13** (1970) 364 – 469.

- [59] G. G. Messmer et al., *Inorg. Chem.* **6** (1967) 725.
- [60] S. Schiller, *Spektrum der Wissenschaft* **4** (1996) 94.
- [61] F. Schmaderer, G. Wahl, *J. Mat. Sc.* **24** (1989) 141.
- [62] B. Waschke, Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [63] E. Unger, *Chemie in unserer Zeit* **25** (1991) 148.
- [64] T. S. Cale, G. B. Raupp, *Chem. Mater.* **1** (1989) 207.
- [65] I. P. Herman, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1323.
- [66] D. B. Beach et al., *Chem. Mater.* **1** (1989) 16.
- [67] T. H. Baum et al., US Patent 5,783,716 (1998).
- [68] W. Biltz et al., *Z. anorg. Chem.* **223** (1935) 133.
- [69] E. O. Fischer, K. S. Brenner, *Z. Naturforsch.* **17b** (1962) 774.
- [70] Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Danis Isik und Herrn Dipl. Chem. Michael Rommerskirchen.
- [71] Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn Danis Isik.
- [72] Für die Durchführung der C,H,N-Messungen danke ich Frau Constanza Breilkopf.
- [73] Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn Dr. Ingo Pantenburg.
- [74] Für Aufbau, Wartung und Betreuung des Reaktors danke ich Herrn Dipl. Chem. Hack-Min Kim.
- [75] Für die Durchführung der REM-Aufnahmen, sowie der EDX-Analysen danke ich Herrn Dipl. Chem. Thomas Rief.
- [76] Stoe, IPDS-Bedienungsanleitung, Stoe Darmstadt (1997).
- [77] A. J. C. Wilson (ed.), *International Tables for Crystallography*, Vol. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables, IUCR, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- [78] A. Altomare et al., *J. Appl. Crystallog.* **27** (1994) 435.
- [79] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. Göttingen (1993).
- [80] M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **28** (1995) 659.
- [81] Römpp, *Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Thieme, Stuttgart (1995) 3385.
- [82] T. Mewis, Dissertation, Universität zu Köln (1994).

Bei allen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere bei Herrn Dipl. Chem. Hack-Min Kim, möchte ich mich für die stets gewährte Unterstützung sowie für die vielen konstruktiven Diskussionen und Anregungen herzlich bedanken.

## F Anhang

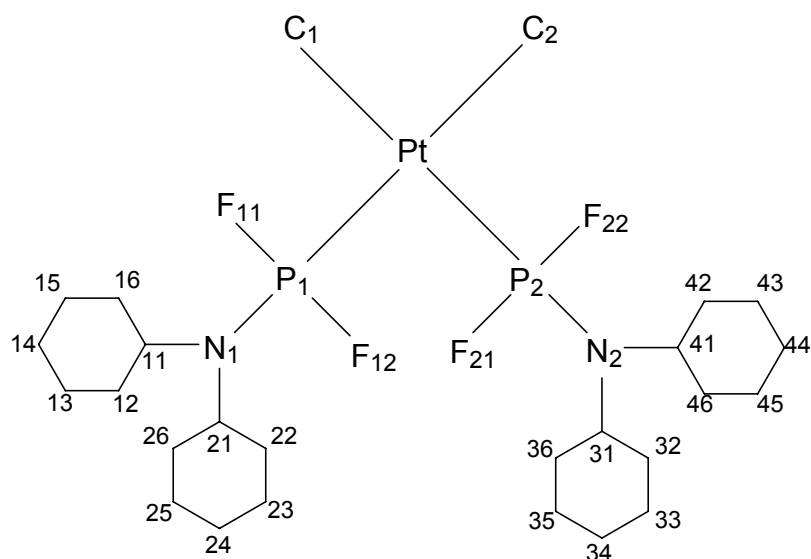


Abb. A1:  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$  / Numerierung der Atome

Tab. A1:  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$  / Atomlagen und isotrope, thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichungen). Für die anisotrop verfeinerten Atome Pt, C, F, N und P wird  $U$  als  $1/3\Sigma_i\Sigma_jU_{ij}a_i a_j$  berechnet, wobei  $A_{ij}$  das Scalarprodukt des  $i$ -ten mit dem  $j$ -ten Einheitsvektor im direkten Raum ist.

Atom	x	y	z	$U_{(eq)} [10^{-4} \text{ pm}^2]$
Pt	0,66114(3)	0,16562(2)	1,23649(2)	0,03721(21)
C <sub>1</sub>	0,8326(11)	0,0006(7)	1,2417(7)	0,067(3)
C <sub>2</sub>	0,7437(9)	0,1703(8)	1,3739(5)	0,054(2)
P <sub>1</sub>	0,5774(2)	0,1514(2)	1,09368(14)	0,0424(5)
F <sub>11</sub>	0,3998(5)	0,1906(5)	1,0872(3)	0,0740(15)
F <sub>12</sub>	0,6034(7)	0,0240(4)	1,0738(3)	0,0712(15)
P <sub>2</sub>	0,4875(2)	0,3389(2)	1,25266(14)	0,0423(5)
F <sub>21</sub>	0,5517(6)	0,4289(4)	1,2856(4)	0,0658(14)
F <sub>22</sub>	0,4121(6)	0,4188(4)	1,1576(3)	0,071(2)
N <sub>1</sub>	0,6144(7)	0,2134(5)	0,9929(4)	0,044(2)

C <sub>11</sub>	0,5225(10)	0,2184(7)	0,9061(5)	0,053(2)
C <sub>12</sub>	0,4212(10)	0,3395(7)	0,8736(6)	0,061(2)
C <sub>13</sub>	0,3193(11)	0,3462(9)	0,7888(7)	0,078(3)
C <sub>14</sub>	0,4062(13)	0,2858(10)	0,7102(7)	0,087(3)
C <sub>15</sub>	0,5100(14)	0,1633(9)	0,7452(6)	0,085(3)
C <sub>16</sub>	0,6149(12)	0,1568(8)	0,8270(6)	0,074(3)
C <sub>21</sub>	0,7433(9)	0,2539(7)	0,9814(6)	0,054(2)
C <sub>22</sub>	0,7343(10)	0,3523(7)	1,0341(7)	0,061(2)
C <sub>23</sub>	0,8675(10)	0,3944(7)	1,0150(7)	0,061(2)
C <sub>24</sub>	1,0173(11)	0,2984(9)	1,0246(8)	0,080(3)
C <sub>25</sub>	1,0256(11)	0,2016(9)	0,9716(8)	0,082(3)
C <sub>26</sub>	0,8963(10)	1,1597(7)	0,9893(7)	0,061(2)
N <sub>2</sub>	0,3496(6)	0,3461(5)	1,3252(4)	0,0379(14)
C <sub>31</sub>	0,3121(9)	0,2392(6)	1,3444(5)	0,042(2)
C <sub>32</sub>	0,3175(10)	0,1953(7)	1,4498(5)	0,049(2)
C <sub>33</sub>	0,3008(10)	0,0765(8)	1,4607(7)	0,064(2)
C <sub>34</sub>	0,1564(11)	0,0811(8)	1,4109(7)	0,066(3)
C <sub>35</sub>	0,1476(10)	0,1302(8)	1,3063(7)	0,064(2)
C <sub>36</sub>	0,1663(10)	0,2486(7)	1,2954(6)	0,056(2)
C <sub>41</sub>	0,2469(9)	0,4503(6)	1,3635(5)	0,048(2)
C <sub>42</sub>	0,1793(11)	0,5545(7)	1,2895(6)	0,067(3)
C <sub>43</sub>	0,0672(13)	0,6562(8)	1,3360(7)	0,088(4)
C <sub>44</sub>	0,1388(15)	0,6850(9)	1,4180(9)	0,102(4)
C <sub>45</sub>	0,2078(13)	0,5816(9)	1,4915(7)	0,080(3)
C <sub>46</sub>	0,3210(11)	0,4818(7)	1,4459(6)	0,061(2)

Tab. A2:  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$  / Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  
(Standardabweichung) [ $10^{-2} nm^2$ ]

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Pt	0,0311(2)	0,0393(2)	0,0401(2)	-0,00711(12)	0,00590(12)	-0,01074(12)
C <sub>1</sub>	0,060(6)	0,042(5)	0,084(7)	-0,006(4)	-0,004(5)	0,002(4)
C <sub>2</sub>	0,043(5)	0,087(6)	0,030(4)	-0,009(4)	-0,009(4)	-0,020(4)
P <sub>1</sub>	0,0399(12)	0,0492(12)	0,0413(11)	-0,0101(9)	0,0047(9)	-0,0183(10)
F <sub>11</sub>	0,042(3)	0,127(4)	0,056(3)	-0,011(3)	0,005(2)	-0,035(3)
F <sub>12</sub>	0,112(5)	0,055(3)	0,064(3)	-0,009(2)	-0,007(3)	-0,051(3)
P <sub>2</sub>	0,0381(12)	0,0420(11)	0,0423(11)	-0,0055(9)	0,0067(9)	-0,0087(9)
F <sub>21</sub>	0,071(4)	0,044(3)	0,091(4)	-0,017(2)	0,023(3)	-0,029(2)
F <sub>22</sub>	0,070(4)	0,063(3)	0,049(3)	0,011(2)	0,014(3)	0,009(3)
N <sub>1</sub>	0,050(4)	0,047(4)	0,043(4)	-0,011(3)	0,012(3)	-0,022(3)
C <sub>11</sub>	0,061(6)	0,048(5)	0,049(5)	-0,010(4)	0,004(4)	-0,015(4)
C <sub>12</sub>	0,058(6)	0,062(6)	0,060(6)	-0,016(4)	-0,004(5)	-0,014(5)
C <sub>13</sub>	0,066(7)	0,087(7)	0,074(7)	-0,007(6)	-0,015(6)	-0,017(6)
C <sub>14</sub>	0,091(9)	0,114(9)	0,057(6)	0,002(6)	-0,015(6)	-0,043(7)
C <sub>15</sub>	0,128(10)	0,091(8)	0,053(6)	-0,028(5)	0,003(6)	-0,054(7)
C <sub>16</sub>	0,093(8)	0,068(6)	0,055(6)	-0,022(5)	-0,002(5)	-0,016(6)
C <sub>21</sub>	0,045(5)	0,055(5)	0,069(6)	-0,019(4)	0,023(4)	-0,022(4)
C <sub>22</sub>	0,049(6)	0,054(5)	0,084(6)	-0,029(5)	0,012(5)	-0,017(4)
C <sub>23</sub>	0,046(6)	0,056(5)	0,086(7)	-0,010(5)	0,012(5)	-0,024(4)
C <sub>24</sub>	0,047(6)	0,100(8)	0,093(8)	-0,011(6)	-0,007(6)	-0,027(6)
C <sub>25</sub>	0,047(6)	0,075(7)	0,116(9)	-0,023(6)	0,030(6)	-0,009(5)
C <sub>26</sub>	0,052(6)	0,051(5)	0,071(6)	-0,018(4)	0,005(5)	-0,005(4)
N <sub>2</sub>	0,032(4)	0,042(3)	0,038(3)	-0,012(3)	0,010(3)	-0,009(3)
C <sub>31</sub>	0,037(5)	0,047(4)	0,046(5)	-0,017(3)	0,010(4)	-0,014(4)
C <sub>32</sub>	0,049(5)	0,058(5)	0,045(5)	-0,003(4)	0,005(4)	-0,026(4)
C <sub>33</sub>	0,049(6)	0,070(6)	0,074(6)	0,009(5)	0,003(5)	-0,027(5)
C <sub>34</sub>	0,061(6)	0,067(6)	0,080(7)	-0,007(5)	0,010(5)	-0,036(5)
C <sub>35</sub>	0,049(6)	0,073(6)	0,080(7)	-0,023(5)	0,002(5)	-0,030(5)
C <sub>36</sub>	0,057(6)	0,070(6)	0,045(5)	-0,013(4)	-0,003(4)	-0,024(5)



C <sub>41</sub>	0,041(5)	0,053(5)	0,045(5)	-0,019(4)	0,017(4)	-0,009(4)
C <sub>42</sub>	0,061(6)	0,058(5)	0,055(5)	-0,010(4)	-0,003(5)	0,013(5)
C <sub>43</sub>	0,087(8)	0,055(6)	0,091(8)	-0,027(5)	0,008(6)	0,017(5)
C <sub>44</sub>	0,120(11)	0,069(7)	0,112(10)	-0,053(7)	0,033(8)	-0,017(7)
C <sub>45</sub>	0,086(8)	0,088(8)	0,073(7)	-0,044(6)	0,019(6)	-0,028(6)
C <sub>46</sub>	0,076(7)	0,058(5)	0,048(5)	-0,023(4)	-0,001(5)	-0,015(5)

Tab. A3:  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$  / Wasserstofflagen (Standardabweichung)

Atom	x	y	z
H1A	0,8284(11)	-0,0313(7)	1,1839(7)
H1B	0,8171(11)	-0,0493(7)	1,2950(7)
H1C	0,9302(11)	0,0073(7)	1,2486(7)
H2A	0,6849(9)	0,2421(8)	1,3965(5)
H2B	0,8483(9)	0,1638(8)	1,3706(5)
H2C	0,7353(9)	0,1072(8)	1,4169(5)
H11	0,4548(10)	0,1763(7)	0,9266(5)
H12A	0,4829(10)	0,3863(7)	0,8559(6)
H12B	0,3584(10)	0,3711(7)	0,9258(6)
H13A	0,2466(11)	0,3118(9)	0,8098(7)
H13B	0,2651(11)	0,4267(9)	0,7651(7)
H14A	0,4667(13)	0,3290(10)	0,6809(7)
H14B	0,3357(13)	0,2836(10)	0,6620(7)
H15A	0,4482(14)	0,1172(9)	0,7653(6)
H15B	0,5706(14)	0,1299(9)	0,6928(6)
H16A	0,6876(12)	0,1928(8)	0,8053(6)
H16B	0,6708(12)	0,0766(8)	0,8508(6)
H21	0,7346(9)	0,2872(7)	0,9144(6)
H22A	0,7320(10)	0,3286(7)	1,1018(7)
H22B	0,6401(10)	0,4159(7)	1,0159(7)
H23A	0,8556(10)	0,4355(7)	0,9512(7)
H23B	0,8652(10)	0,4484(7)	1,0595(7)

H24A	1,0952(11)	0,3287(9)	1,0020(8)
H24B	1,0394(11)	0,2693(9)	1,0915(8)
H25A	1,1200(11)	0,1380(9)	0,9894(8)
H25B	1,0278(11)	0,2261(9)	0,9040(8)
H26A	0,9096(10)	0,1170(7)	1,0526(7)
H26B	0,8995(10)	0,1066(7)	0,9439(7)
H31	0,3930(9)	0,1793(6)	1,3160(5)
H32A	0,2359(10)	0,2490(7)	1,4818(5)
H32B	0,4134(10)	0,1889(7)	1,4786(5)
H33A	0,3880(10)	0,0215(8)	1,4340(7)
H33B	0,2987(10)	0,0497(8)	1,5279(7)
H34A	0,0689(11)	0,1286(8)	1,4428(7)
H34B	0,1531(11)	0,0037(8)	1,4157(7)
H35A	0,0503(10)	0,1383(8)	1,2785(7)
H35B	0,2268(10)	0,0773(8)	1,2723(7)
H36A	0,1679(10)	0,2760(7)	1,2284(6)
H36B	0,0808(10)	0,3041(7)	1,3231(6)
H41	0,1613(9)	0,4305(6)	1,3902(5)
H42A	0,1265(11)	0,5347(7)	1,2399(6)
H42B	0,2599(11)	0,5773(7)	1,2603(6)
H43A	0,0305(13)	0,7237(8)	1,2886(7)
H43B	-0,0194(13)	0,6363(8)	1,3580(7)
H44A	0,0626(15)	0,7455(9)	1,4475(9)
H44B	0,2172(15)	0,7143(9)	1,3946(9)
H45A	0,1281(13)	0,5575(9)	1,5204(7)
H45B	0,2592(13)	0,6024(9)	1,5411(7)
H46A	0,3603(11)	0,4149(7)	1,4936(6)
H46B	0,4057(11)	0,5035(7)	1,4226(6)

Tab. A4:  $Pt(PF_2Nc-Hex_2)_2Me_2$  / Bindungslängen (Standardabweichung)

Atome	Bindungslänge [Å]
Pt – C <sub>1</sub>	2,111(8)
Pt – C <sub>2</sub>	2,122(7)
Pt – P <sub>1</sub>	2,231(2)
Pt – P <sub>2</sub>	2,236(2)
P <sub>1</sub> – F <sub>11</sub>	1,569(5)
P <sub>1</sub> – F <sub>12</sub>	1,580(5)
P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub>	1,630(6)
P <sub>2</sub> – F <sub>21</sub>	1,569(5)
P <sub>2</sub> – F <sub>22</sub>	1,584(5)
P <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	1,626(6)
N <sub>1</sub> – C <sub>11</sub>	1,497(10)
N <sub>1</sub> – C <sub>21</sub>	1,471(10)
C <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	1,491(11)
C <sub>11</sub> – C <sub>16</sub>	1,517(11)
C <sub>12</sub> – C <sub>13</sub>	1,525(12)
C <sub>13</sub> – C <sub>14</sub>	1,488(14)
C <sub>14</sub> – C <sub>15</sub>	1,519(14)
C <sub>15</sub> – C <sub>16</sub>	1,512(13)
C <sub>21</sub> – C <sub>22</sub>	1,488(11)
C <sub>21</sub> – C <sub>26</sub>	1,297(11)
C <sub>22</sub> – C <sub>23</sub>	1,532(11)
C <sub>23</sub> – C <sub>24</sub>	1,487(12)
C <sub>24</sub> – C <sub>25</sub>	1,475(13)
C <sub>25</sub> – C <sub>26</sub>	1,493(13)
N <sub>2</sub> – C <sub>31</sub>	1,489(9)
N <sub>2</sub> – C <sub>41</sub>	1,477(8)
C <sub>31</sub> – C <sub>36</sub>	1,509(11)
C <sub>31</sub> – C <sub>32</sub>	1,520(10)
C <sub>32</sub> – C <sub>33</sub>	1,534(11)
C <sub>33</sub> – C <sub>34</sub>	1,522(12)

C <sub>34</sub> – C <sub>35</sub>	1,524(12)
C <sub>35</sub> – C <sub>36</sub>	1,537(12)
C <sub>41</sub> – C <sub>42</sub>	1,514(11)
C <sub>41</sub> – C <sub>46</sub>	1,529(11)
C <sub>42</sub> – C <sub>43</sub>	1,544(11)
C <sub>43</sub> – C <sub>44</sub>	1,494(15)
C <sub>44</sub> – C <sub>45</sub>	1,506(14)
C <sub>45</sub> – C <sub>46</sub>	1,527(12)

Tab. A5: *Pt(PF<sub>2</sub>Nc-Hex<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> / Bindungswinkel (Standardabweichung)*

Atome	Bindungswinkel [°]
C <sub>1</sub> - Pt - C <sub>2</sub>	86,0(3)
C <sub>1</sub> - Pt - P <sub>1</sub>	91,6(3)
C <sub>2</sub> - Pt - P <sub>1</sub>	177,2(2)
C <sub>1</sub> - Pt - P <sub>2</sub>	171,9(3)
C <sub>2</sub> - Pt - P <sub>2</sub>	86,1(2)
P <sub>1</sub> - Pt - P <sub>2</sub>	96,24(7)
F <sub>11</sub> - P <sub>1</sub> - F <sub>12</sub>	93,8(3)
F <sub>11</sub> - P <sub>1</sub> - N <sub>1</sub>	101,9(3)
F <sub>12</sub> - P <sub>1</sub> - N <sub>1</sub>	104,1(3)
F <sub>11</sub> - P <sub>1</sub> - Pt	112,3(2)
F <sub>12</sub> - P <sub>1</sub> - Pt	114,8(2)
N <sub>1</sub> - P <sub>1</sub> - Pt	124,9(2)
F <sub>21</sub> - P <sub>2</sub> - F <sub>22</sub>	93,6(3)
F <sub>21</sub> - P <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	102,6(3)
F <sub>22</sub> - P <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	106,3(3)
F <sub>21</sub> - P <sub>2</sub> - Pt	115,3(2)
F <sub>22</sub> - P <sub>2</sub> - Pt	116,7(2)
N <sub>2</sub> - P <sub>2</sub> - Pt	118,7(2)
C <sub>21</sub> - N <sub>1</sub> - C <sub>11</sub>	118,4(6)

$C_{21} - N_1 - P_1$	123,0(6)
$C_{11} - N_1 - P_1$	118,3(5)
$C_{12} - C_{11} - N_1$	110,9(6)
$C_{12} - C_{11} - C_{16}$	113,5(7)
$N_1 - C_{11} - C_{16}$	114,3(7)
$C_{11} - C_{12} - C_{13}$	112,0(7)
$C_{14} - C_{13} - C_{12}$	112,5(9)
$C_{13} - C_{14} - C_{15}$	111,9(8)
$C_{16} - C_{15} - C_{14}$	113,2(8)
$C_{15} - C_{16} - C_{11}$	109,5(8)
$N_1 - C_{21} - C_{22}$	115,6(6)
$N_1 - C_{21} - C_{26}$	114,7(7)
$C_{22} - C_{21} - C_{26}$	113,6(8)
$C_{21} - C_{22} - C_{23}$	113,0(7)
$C_{24} - C_{23} - C_{22}$	112,7(7)
$C_{25} - C_{24} - C_{23}$	113,9(9)
$C_{24} - C_{25} - C_{26}$	113,6(8)
$C_{25} - C_{26} - C_{21}$	114,1(7)
$C_{41} - N_2 - C_{31}$	117,1(6)
$C_{41} - N_2 - P_2$	126,8(5)
$C_{31} - N_2 - P_2$	115,6(4)
$N_2 - C_{31} - C_{36}$	113,3(6)
$N_2 - C_{31} - C_{32}$	113,2(6)
$C_{36} - C_{31} - C_{32}$	112,2(6)
$C_{31} - C_{32} - C_{33}$	108,8(7)
$C_{34} - C_{33} - C_{32}$	111,6(7)
$C_{33} - C_{34} - C_{35}$	111,9(7)
$C_{34} - C_{35} - C_{36}$	110,7(7)
$C_{31} - C_{36} - C_{35}$	110,2(7)
$N_2 - C_{41} - C_{42}$	114,5(6)
$N_2 - C_{41} - C_{46}$	112,2(6)
$C_{42} - C_{41} - C_{46}$	110,6(7)

C <sub>41</sub> – C <sub>42</sub> – C <sub>43</sub>	110,3(7)
C <sub>44</sub> – C <sub>43</sub> – C <sub>42</sub>	112,2(9)
C <sub>43</sub> – C <sub>44</sub> – C <sub>45</sub>	112,0(9)
C <sub>44</sub> – C <sub>45</sub> – C <sub>46</sub>	110,6(8)
C <sub>45</sub> – C <sub>46</sub> – C <sub>41</sub>	111,4(8)

Tab. A6: *Pt(PF<sub>2</sub>Nc-Hex<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> / Torsionswinkel (Standardabweichung)*

Atome	Torsionswinkel [°]
C <sub>1</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – F <sub>11</sub>	134,7(4)
C <sub>2</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – F <sub>11</sub>	102,2(47)
P <sub>2</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – F <sub>11</sub>	-43,6(3)
C <sub>1</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – F <sub>12</sub>	29,1(4)
C <sub>2</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – F <sub>12</sub>	-3,4(47)
P <sub>2</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – F <sub>12</sub>	-149,2(3)
C <sub>1</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub>	-101,5(4)
C <sub>2</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub>	-134,0(47)
P <sub>2</sub> – Pt – P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub>	80,2(3)
C <sub>1</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – F <sub>21</sub>	59,8(19)
C <sub>2</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – F <sub>21</sub>	49,2(3)
P <sub>1</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – F <sub>21</sub>	-132,4(2)
C <sub>1</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – F <sub>22</sub>	168,2(19)
C <sub>2</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – F <sub>22</sub>	157,5(3)
P <sub>1</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – F <sub>22</sub>	-24,1(3)
C <sub>1</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	-62,5(20)
C <sub>2</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	-73,1(3)
P <sub>1</sub> – Pt – P <sub>2</sub> – N <sub>2</sub>	105,3(3)
F <sub>11</sub> – P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub> – C <sub>21</sub>	148,4(6)
F <sub>12</sub> – P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub> – C <sub>21</sub>	-114,5(6)
Pt – P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub> – C <sub>21</sub>	20,2(7)
F <sub>11</sub> – P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub> – C <sub>11</sub>	-38,0(6)
F <sub>12</sub> – P <sub>1</sub> – N <sub>1</sub> – C <sub>11</sub>	59,1(6)

$Pt - P_1 - N_1 - C_{11}$	-166,2(4)
$C_{21} - N_1 - C_{11} - C_{12}$	-75,1(9)
$P_1 - N_1 - C_{11} - C_{12}$	111,0(7)
$C_{21} - N_1 - C_{11} - C_{16}$	54,7(9)
$P_1 - N_1 - C_{11} - C_{16}$	-119,2(7)
$N_1 - C_{11} - C_{12} - C_{13}$	-176,5(7)
$C_{16} - C_{11} - C_{12} - C_{13}$	53,3(11)
$C_{11} - C_{12} - C_{13} - C_{14}$	-51,6(12)
$C_{12} - C_{13} - C_{14} - C_{15}$	51,3(13)
$C_{13} - C_{14} - C_{15} - C_{16}$	-53,6(13)
$C_{14} - C_{15} - C_{16} - C_{11}$	53,5(12)
$C_{12} - C_{11} - C_{16} - C_{15}$	-53,8(11)
$N_1 - C_{11} - C_{16} - C_{15}$	177,7(7)
$C_{11} - N_1 - C_{21} - C_{22}$	119,6(8)
$P_1 - N_1 - C_{21} - C_{22}$	-66,8(9)
$C_{11} - N_1 - C_{21} - C_{26}$	-105,3(8)
$P_1 - N_1 - C_{21} - C_{26}$	68,3(8)
$N_1 - C_{21} - C_{22} - C_{23}$	-176,9(7)
$C_{26} - C_{21} - C_{22} - C_{23}$	47,5(11)
$C_{21} - C_{22} - C_{23} - C_{24}$	-48,5(12)
$C_{22} - C_{23} - C_{24} - C_{25}$	49,5(12)
$C_{23} - C_{24} - C_{25} - C_{26}$	-49,5(13)
$C_{24} - C_{25} - C_{26} - C_{21}$	48,2(13)
$N_1 - C_{21} - C_{26} - C_{25}$	176,5(8)
$C_{22} - C_{21} - C_{26} - C_{25}$	-47,6(11)
$F_{21} - P_2 - N_2 - C_{41}$	35,7(7)
$F_{22} - P_2 - N_2 - C_{41}$	-61,9(6)
$Pt - P_2 - N_2 - C_{41}$	164,2(5)
$F_{21} - P_2 - N_2 - C_{31}$	-152,7(5)
$F_{22} - P_2 - N_2 - C_{31}$	109,7(5)
$Pt - P_2 - N_2 - C_{31}$	-24,3(6)
$C_{41} - N_2 - C_{31} - C_{36}$	66,4(8)
$P_2 - N_2 - C_{31} - C_{36}$	-106,1(6)

$C_{41} - N_2 - C_{31} - C_{32}$	-62,9(8)
$P_2 - N_2 - C_{31} - C_{32}$	124,6(6)
$N_2 - C_{31} - C_{32} - C_{33}$	-171,7(6)
$C_{36} - C_{31} - C_{32} - C_{33}$	58,5(9)
$C_{31} - C_{32} - C_{33} - C_{34}$	-55,9(9)
$C_{32} - C_{33} - C_{34} - C_{35}$	55,2(10)
$C_{33} - C_{34} - C_{35} - C_{36}$	-54,0(10)
$N_2 - C_{31} - C_{36} - C_{35}$	171,6(6)
$C_{32} - C_{31} - C_{36} - C_{35}$	-58,6(8)
$C_{34} - C_{35} - C_{36} - C_{31}$	55,1(9)
$C_{31} - N_2 - C_{41} - C_{42}$	-123,5(8)
$P_2 - N_2 - C_{41} - C_{42}$	47,9(10)
$C_{31} - N_2 - C_{41} - C_{46}$	109,4(8)
$P_2 - N_2 - C_{41} - C_{46}$	-79,1(8)
$N_2 - C_{41} - C_{42} - C_{43}$	176,8(8)
$C_{46} - C_{41} - C_{42} - C_{43}$	-55,3(11)
$C_{41} - C_{42} - C_{43} - C_{44}$	54,9(13)
$C_{42} - C_{43} - C_{44} - C_{45}$	-55,0(13)
$C_{43} - C_{44} - C_{45} - C_{46}$	55,2(13)
$C_{44} - C_{45} - C_{46} - C_{41}$	-56,2(12)
$N_2 - C_{41} - C_6 - C_{45}$	-173,8(7)
$C_{42} - C_{41} - C_{46} - C_{45}$	57,0(10)



## Kurzzusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, neue Precursoren für die Abscheidung dünner Platinschichten zu finden. Hierzu wurden mit zwei unterschiedlichen Verbindungsklassen Abscheidungen im ABB-Kaltwand-Staflußreaktor durchgeführt:

- Tetrakis(diorganylaminodifluorosphan)platin(0)-Komplexe
- Dimethylbis(diorganylaminodifluorosphan)platin(II)-Komplexe

Erstere Verbindungsklasse wurde von *S. Puttkamer-Weingart* und *I. Thate* bereits eingehend untersucht, letztere war bislang in der Literatur unbekannt.

Im Falle der Tetrakis(diorganylaminodifluorosphan)platin(0)-Verbindungen wurden die Ethyl-, Propyl-, Hexyl- sowie die *cyclo*-Hexylverbindung dargestellt und mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert.

Ferner konnte die bislang unbekannte Substanzklasse der Dimethylbis(diorganylaminodifluorosphan)platin(II)-Verbindungen erschlossen werden. Durch die Darstellung von Derivaten mit sowohl verzweigten, cyclischen und *n*-Alkylresten, wie auch mit aromatischen und heterocyclischen Resten konnte die Substanzklasse umfassend charakterisiert werden.

Insgesamt konnten folgende zehn Verbindungen erstmalig dargestellt werden:

- Dimethylbis(dimethylaminodifluorosphan)platin(II)
- Bis(diethylaminodifluorosphan)dimethylplatin(II)
- Dimethylbis(dipropylaminodifluorosphan)platin(II)
- Bis(dibutylaminodifluorosphan)dimethylplatin(II)
- Bis(dihexylaminodifluorosphan)dimethylplatin(II)
- Dimethylbis(*diiso*-propylaminodifluorosphan)platin(II)
- Bis(*diiso*-butylaminodifluorosphan)dimethylplatin(II)
- Bis(*dicyclo*-hexylaminodifluorosphan)dimethylplatin(II)
- Dimethylbis(N-piperidinodifluorosphan)platin(II)
- Dimethylbis(diphenylaminodifluorosphan)platin(II)

Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -NMR,  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR,  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR,  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie, CHN- und Röntgenstrukturanalyse.

Dabei konnte nachgewiesen werden, daß alle Verbindungen isomerenrein mit *cis*-Konfiguration anfallen.

Im Falle der *n*-alkylsubstituierten Derivate bzw. dem N-Piperidinoderivat konnte die bislang sehr kleine Gruppe bei Raumtemperatur flüssiger Platinkomplexe um weitere Vertreter erweitert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit sollten die beiden Substanzklassen mittels Abscheidungen in ABB-Kaltwand-Stauflußreaktor auf ihre Verwendbarkeit im CVD-Prozeß hin untersucht werden. Dafür wurden Abscheidungen mit den jeweiligen Ethylderivaten durchgeführt.

Im Falle des Tetrakis(diethylaminodifluorphosphan)platin(0) konnte dabei jedoch keine Abscheidung erzielt werden. Wie massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, zersetzt sich der Precursor unter Prozeßbedingungen zu einem mehrkernigen Cluster.

Bei Verwendung von Bis(diethylaminodifluorphosphan)dimethylplatin(II) als Precursor konnten bei einer Verdampfertemperatur von 75 °C, einer Abscheidetemperatur von 350 °C und einem Prozeßdruck von 1 mbar platinhaltige Schichten erlangt werden, die neben Verunreinigungen von Phosphor und Kohlenstoff etwa 40 Atomprozent Platin enthalten. Dabei wurde ein Trägergasstrom von 5 sccm Ar bzw. N<sub>2</sub> sowie ein Reaktandgasstrom von 40 sccm H<sub>2</sub> verwendet.

## Abstract

Object of this dissertation was the development of new precursors for the deposition of platinum via chemical vapour deposition (CVD). In order to fulfill this goal, deposition experiments with the following two different classes of precursors have been carried out:

- Tetrakis(diorganylaminodifluorophosphine)platinum(0)-complexes
- Dimethylbis(diorganylaminodifluorophosphine)platinum(II)-complexes

The former class has already been closely investigated by *S. Puttkamer-Weingart* and *I. Thate*, the latter has not been described in literature to date.

For the Tetrakis(diorganylaminodifluorophosphine)platinum(0)-compounds the ethyl, propyl, hexyl and *cyclo*-hexyl derivatives have been synthesized. All these compounds could unambiguously be identified by their mass and NMR spectra.

Furthermore, the to date unknown class of Dimethylbis(diorganylaminodifluorophosphine)-platinum(II) compounds could be obtained. The development of derivatives with branched, cyclic and *n*-alkylic organic residues on the one hand, as well as aromatic and heterocyclic residues on the other hand allowed an extensive characterisation of this class of compounds.

Altogether, the following ten compounds could be obtained for the first time:

- Dimethylbis(dimethylaminodifluorophosphine)platinum(II)
- Bis(diethylaminodifluorophosphine)dimethylplatinum(II)
- Dimethylbis(dipropylaminodifluorophosphine)platinum(II)
- Bis(dibutylaminodifluorophosphine)dimethylplatinum(II)
- Bis(dihexylaminodifluorophosphine)dimethylplatinum(II)
- Bis(*diiso*-propylaminodifluorophosphine)dimethylplatinum(II)
- Bis(*diiso*-butylaminodifluorophosphine)dimethylplatinum(II)
- Bis(*dicyclo*-hexylaminodifluorophosphine)dimethylplatinum(II)
- Dimethylbis(N-piperidinodifluorophosphine)platinum(II)
- Dimethylbis(diphenylaminodifluorophosphine)platinum(II)

The compounds were characterized by  $^1\text{H}$ -NMR,  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR,  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR and  $\{^1\text{H}\}$ - $^{31}\text{P}$ -NMR spectra as well as mass spectrometry, elemental analyses and X-ray diffraction.

It could be proved, that all compounds could be purely obtained as their *cis*-isomeres.

Derivatives with *n*-alkylic residues at the phosphine as well as the N-piperidine derivative are liquid at room temperature. Thus, the yet small group of liquid platinum compounds could be extended by six further representatives.

The second part of this work contained the investigation of the two compound classes' usability in the CVD process. Therefore, depositions were carried out with the respective ethyl derivatives.

However, in the case of the tetrakis(diethylaminedifluorophosphine)platinum(0) no noticeable platinum layers could be obtained. As mass spectra show, the precursor already decomposes in the vaporisation chamber in order to form a polynuclear cluster.

With the usage of bis(diethylaminedifluorophosphine)dimethylplatinum(II) as precursor and hydrogen gas as reactand, layers could be obtained, that contained up to 40 atomic percent of platinum.

All achieved layers are still strongly contaminated with phosphorus and carbon.

## ***Erklärung:***

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Herrn Prof. Dr. Th. Kruck betreut worden.

**keine Teilpublikationen**

## ***Lebenslauf:***

Name:	Strätz
Vornamen:	Alexander Michael
Geburtsdatum:	21.09.1973
Geburtsort:	Kronberg im Taunus
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig
Eltern:	Dr. Axel Strätz; Gabriele Strätz, geb. Pardon
1979 - 1992	Absolvieren der Schulzeit an folgenden Schulen: - Grund- und Hauptschule Eidengesäß (1979-'83) - Grimmelshausen Gymnasium Gelnhausen (1983-'84) - Freiherr vom Stein Schule Rösrath (1984-'92) - Woodinville High School USA (1989-'90) letztere bedingt durch einen Schüleraustausch
Mai 1992	Abiturprüfung an der Freiherr vom Stein Schule in Rösrath
Okt. 1992 – Okt. 1993	Ableisten des Grundwehrdienstes
Okt. 1993	Immatrikulation an der Universität Köln im Fachbereich Chemie Diplom
Okt. 1995	Absolvieren der Diplom-Chemiker-Vorprüfung an der Universität zu Köln
Sept. 1997	mündlicher Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Okt. 1997 – Juli 1998	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Th. Kruck
Okt. 1998 – Juli 2001	Dissertation bei Herrn Prof. Dr. Th. Kruck
Juli 2001	Formale Übernahme der Betreuung der Dissertation durch Herrn Prof. Dr. G. Meyer nach Erkrankung von Herrn Prof. Dr. Th. Kruck