

**Synthese und Charakterisierung neuartiger
Diazabutadienkomplexe des Platin(II)
sowie CVD-Evaluierung ausgewählter
Platinkomplexe**

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

vorgelegt von
Hack-Min Kim
aus Köln

Köln 2001

Druck: Copy Team Köln

Berichtersteller:

Prof. Dr. G. Meyer

Prof. Dr. F. Wasgestian

Tag der letzten mündlichen Prüfung:

06.11.2001

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

Meinem hochgeschätzten und verehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. Th. Kruck
möchte ich an dieser Stelle für das interessante Thema,
das mir stets entgegengebrachte große Vertrauen
und die mir jederzeit gewährte fachliche und persönliche Unterstützung herzlich danken.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

Abb.	Abbildung
at%	Atomprozent, Stoffmengenanteil
ca.	circa
CVD	Chemical Vapour Deposition
d.h.	das heißt
EDX	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
h	Stunde
IR	Infrarot
kJ	Kilojoule
l	Liter
Lit.	Literatur
M	Molmasse
mbar	Millibar
min	Minute
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapour Deposition
MS	Massenspektrum
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz)
PVD	Physical Vapour Deposition
ppm	parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Rückfluß
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
Subp.	Sublimationspunkt
Tab.	Tabelle

T_s	Substrattemperatur
T_v	Verdampfertemperatur
v_d	Abscheiderate
z.B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzungspunkt

Abkürzungen für Reagentien, Lösemittel, organische Reste und gebräuchliche Liganden

acac	Acetylacetonato-Ligand
bipy	2,2'-Bipyridin
<i>c</i> -Hex	<i>cyclo</i> Hexyl
COD	1,5-Cyclooctadien
DAB	Diazabutadien: unter diesen Begriff fallen 1,4-Diaza-1,3-butadiene und Pyridin-2-carb(alkylimine)
diars	<i>o</i> -Phenylenbis(dimethylarsin)
2,6-Dimeph	2,6-Dimethylphenyl
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
hfac	1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonato-Ligand
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> Propyl
L	Ligand (allgemein)
Me	Methyl
2-Meph	2-Methylphenyl
2-MeOme-	
4,6-di <i>t</i> buph	2-Methoxymethyl-4,6-di <i>tert</i> butylphenyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
<i>n</i> -Pr	<i>normal</i> Propyl bzw. <i>n</i> -Propyl
Ph	Phenyl
Phen	1,10-Phenanthrolin
R	organischer Rest
<i>t</i> -Butylamin	<i>tertiär</i> Butylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

Spektroskopische Symbole

δ	Chemische Verschiebung im NMR
J	Betrag der Kopplungskonstanten
M^+	Molekülion
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	Protonenbreitbandenkoppelte $^{13}\text{C-NMR}$

Multiplizitäten bei NMR-Spektren

D	Dublett
H	Heptett
M	Multipllett
Q	Quartett
S	Singulett
T	Triplet
D/S	Überlagerung von Singulett und Dublett

Meßparameter

NMR-Meßparameter

^1H -NMR:	Spektrometerfrequenz: 200 MHz Standard (extern): TMS	Lock: Lösemittel
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:	Spektrometerfrequenz: 50 MHz Standard (extern): TMS	Lock: Lösemittel
^{19}F -NMR:	Spektrometerfrequenz: 188 MHz Standard (extern): CFCl_3	Lock: Lösemittel

Die Daten beziehen sich auf das NMR-Spektrometer „AC 200P“ der Fa. Bruker GmbH.

Signallagen und Multiplizitäten der verwendeten Lösemittel:

Aceton- d_6	^1H -NMR:	2,04 ppm
	$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:	29,8 ppm, 206,0 ppm
CD_2Cl_2	^1H -NMR:	5,32 ppm
	$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:	58,8 ppm
CD_3CN	^1H -NMR:	1,93 ppm
	$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR:	1,3 ppm, 118,2 ppm

Massenspektrometrische Meßparameter

Ionisierungsart:	Elektronenstoß
Ionenquellentemperatur:	180°C

Die jeweils eingestellte Tiegeltemperatur und Ionisierungsenergie ist bei den Massenspektren in Klammern angegeben.

Die Zuordnung beziehen sich auf folgende Isotope:

^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{19}F , ^{195}Pt

Anmerkung zur Nomenklatur

Die Namensgebung aller in dieser Arbeit aufgeführten Metallkomplexe erfolgt in Anlehnung an die von der IUPAC empfohlene Formelschreibweise:

Metall-(anionische/r Ligand/en)-(Neutralligand/en)

z.B.: **Pt(CH₃)₂(C₈H₁₂)**

Die IUPAC-Regel, Komplexe in eckige Klammern zu schreiben, wird bei ionischen Komplexen konsequent angewendet. Neutralkomplexe werden aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne Klammern angegeben.

Für das Zentralmetall und die Liganden werden ihre Formelsymbole und/oder ihr (eventuell abgekürzter) Name verwendet.

Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis angegeben.

Die Benennung der Diazabutadienliganden erfolgt hauptsächlich nach der von H. tom Dieck benutzten Nomenklatur:

Name des Eduktdiketons-bis(Name des Alkyl-/Arylrestes des Eduktamins-imin)

z.B.: **Diacetylbis(isopropylimin)**

Die Benennung der Pyridin-Derivate, die bei der Umsetzung von Pyridin-2-carbaldehyd mit einem primären Amin gebildet werden, soll der Übersicht wegen nach ähnlicher Nomenklatur erfolgen:

Pyridin-2-carb(Name des Alkylrestes des Eduktamins-imin)

z.B.: **Pyridin-2-carb(isopropylimin)**

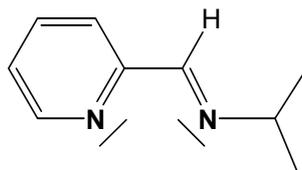
Für den Alkyl-/Arylrest wird gegebenenfalls eine im Abkürzungsverzeichnis angegebene Abkürzung verwendet.

In einigen Fällen wird bei der Benennung der DAB auf eine vereinfachende Formelschreibweise zurückgegriffen, die an folgendem Beispiel erläutert wird:

((R)DAB(H,H)) = 1,4-Diaza-1,3-butadien, das bei der Umsetzung von Glyoxal und einem primären Amin gebildet wird, also Glyoxalbis(alkyl/arylimin). (H,H) bezieht sich auf die Wasserstoffatome in 2,3-Stellung des DAB. R steht für die organischen Reste in 1,4-Stellung. Die Abkürzungen für 1,4-Diaza-1,3-butadiene, die sich von Methylglyoxal bzw. Diacetyl ableiten, ergeben sich entsprechend.

((R)Pyca) = Pyridin-Derivat, das bei der Umsetzung von Pyridin-2-carbaldehyd mit einem primären Amin gebildet wird, also Pyridin-2-carb(alkylimin). R steht für den organischen Rest am Stickstoffatom der Imingruppe.

z.B.:



Pyridin-2-carb(*isopropylimin*)

bzw. (*i*-Pr)Pyca

In dieser Arbeit verwendete besondere Begriffe

Komplexebene: Ebene, die das zentrale Platinatom mit den direkt verbundenen Ligandatomen aufspannt. Dieser Begriff wird im Zusammenhang mit den hier besprochenen Platin(II)-Komplexen verwendet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite:
A Einleitung	1
B Allgemeiner Teil	5
1 Platin	5
1.1 Gewinnung und Anwendung	5
1.2 Chemische Eigenschaften des Platins	6
1.3 Platin in der NMR-Spektroskopie	8
2 1,4-Diaza-1,3-butadiene	10
2.1 Allgemeines	10
2.2 Synthese	11
2.3 Struktur und Bindungseigenschaften	12
2.4 σ -Donor- π -Akzeptorverhalten	13
2.5 Diazabutadienkomplexe mit Übergangsmetallen	14
2.6 Übersicht über bekannte Diazabutadienkomplexe des Platins in der Oxidationsstufe +II	16
2.7 Ausgangsverbindungen zur Synthese von Platin(II)-Diazabutadienkomplexen	18
3 Darstellung und Eigenschaften der Zielkomplexe Pt(CF₃)₂(DAB)	20
3.1 Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (glyoxalbis(<i>isopropylimin</i>))	23
3.2 Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (glyoxalbis(<i>cyclohexylimin</i>))	30
3.3 Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (glyoxalbis(2-methylphenylimin))	36
3.4 Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (glyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))	41
3.5 Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (methylglyoxalbis(<i>isopropylimin</i>))	46
3.6 Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))	52
3.6.1 Röntgenstrukturanalyse von Pt(CF ₃) ₂ (methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))	58

3.7	Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (diacetylbis(<i>n</i> -propylimin))	61
3.8	Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (diacetylbis(phenylimin))	65
3.9	Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (diacetylbis(2-methylphenylimin))	70
3.10	Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (diacetylbis(2,6-dimethylphenylimin))	76
3.11	Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (pyridin-2-carb(<i>n</i> -propylimin))	81
3.12	Analytische Daten von Pt(CF ₃) ₂ (pyridin-2-carb(<i>isopropylimin</i>))	87
4	CVD-Evaluierung ausgewählter Platinkomplexe	93
4.1	Grundlagen des CVD-Verfahrens	93
4.2	Apparative Grundlagen	95
4.3	CVD-Evaluierung von Pt(hfac) ₂ mit Sauerstoff als Reaktandgas	97
4.4	Abscheideuntersuchungen unter Verwendung von Pt(CF ₃) ₂ (methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))	103
C	Experimenteller Teil	107
1	Bemerkungen zur Arbeitstechnik	107
2	Durchführung analytischer Messungen	107
2.1	Massenspektren	107
2.2	NMR-Spektren	107
2.3	Elementaranalysen	108
2.4	Röntgenstrukturanalysen	108
2.5	REM-Aufnahmen und EDX-Analysen	108
3	Darstellung der Ausgangsverbindungen	109
3.1	Glyoxalbis(alkylimine)	109
3.1.1	Glyoxalbis(<i>isopropylimin</i>)	109
3.1.2	Glyoxalbis(<i>cyclohexylimin</i>)	109
3.2	Glyoxalbis(arylimine)	110

3.3	Methylglyoxalbis(alkyl/arylimine)	110
3.3.1	Methylglyoxalbis(<i>isopropylimin</i>)	110
3.3.2	Methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)	111
3.4	Diacetylbis(alkylimine)	111
3.4.1	Diacetylbis(<i>n</i> -propylimin)	111
3.5	Diacetylbis(arylimine)	111
3.6	Pyridin-2-carb(alkylimine)	112
3.7	Weitere Ausgangsverbindungen	112
3.8	Dichloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II)	113
3.9	(η^4 -1,5-Cyclooctadien)diiodoplatin(II)	113
3.10	(η^4 -1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II)	113
3.11	(η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis(trifluormethyl)platin(II)	114
3.12	Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoracetylacetonato)platin(II) für CVD-Evaluierung	114
4	Synthese der Komplexe des Typs Pt(CF₃)₂(DAB)	115
4.1	Pt((CF ₃) ₂ (glyoxalbis(<i>isopropylimin</i>)))	115
4.2	Pt((CF ₃) ₂ (glyoxalbis(<i>cyclohexylimin</i>)))	116
4.3	Pt((CF ₃) ₂ (glyoxalbis(2-methylphenylimin)))	116
4.4	Pt((CF ₃) ₂ (glyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)))	117
4.5	Pt(CF ₃) ₂ (methylglyoxalbis(<i>isopropylimin</i>)))	117
4.6	Pt(CF ₃) ₂ (methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)))	118
4.7	Pt(CF ₃) ₂ (diacetylbis(<i>n</i> -propylimin)))	118
4.8	Pt(CF ₃) ₂ (diacetylbis(phenylimin)))	119
4.9	Pt(CF ₃) ₂ (diacetylbis(2-methylphenylimin)))	119
4.10	Pt(CF ₃) ₂ (diacetylbis(2,6-dimethylphenylimin)))	120
4.11	Pt(CF ₃) ₂ (pyridin-2-carb(<i>n</i> -propylimin)))	120
4.12	Pt(CF ₃) ₂ (pyridin-2-carb(<i>isopropylimin</i>)))	121

D	Zusammenfassung	122
E	Literaturverzeichnis	128
F	Anhang	133

A Einleitung

Das Platin, der Inbegriff des "Edelmetalls" schlechthin, ist wohl das am längsten bekannte und bedeutendste aller Platinmetalle. Die Spanier entdeckten es bei ihrer Eroberung Südamerikas gediegen im Sand der Flüsse Kolumbiens. Eher abfällig bezeichneten sie es nach seiner dem Silber ähnlichen, etwas matteren Farbe als "Platina", was übersetzt „Silberlein“ bedeutet^[1].

Viele Jahre lang ist dieses edle Metall in seiner Bedeutung für technische Anwendungen unterschätzt worden. Es hat sich jedoch von dem unscheinbaren "Silberlein" zum wichtigen High-Tech-Metall entwickelt. Das vermehrte Wissen über die Eigenschaften von Platin führte zunehmend dazu, daß es in vielfältiger Weise technisch eingesetzt wurde. Die Tatsache, daß es trotz seines hohen Preises für viele industrielle Anwendungen genutzt wird, zeigt, welche Bedeutung Platin heute eingenommen hat^[2].

Bei vielen technischen Anwendungen wird die Fähigkeit des Platins ausgenutzt, Moleküle an seiner Oberfläche zu adsorbieren. So sind in jedem Autoabgaskatalysator etwa 1,5 g Platinmetall enthalten, die auf einem oxidkeramischen Träger aufgebracht sind^[3]. Im Ostwald-Verfahren dient Platin als Katalysator zur Verbrennung von Ammoniak zu Stickoxiden, die letztlich mit Wasser zu Salpetersäure umgesetzt werden^[4]. Ferner dient Platin als Katalysator zum Hydrieren, Dehydrieren und Oxidieren in der Petrochemie, wodurch es eine tragende Rolle zur Herstellung von Kunststoff- und Gummiprodukten erhält^[6].

Wegen seines hohen Schmelzpunkts und seiner chemischen Beständigkeit findet Platin vielfältige Anwendung im Apparatebau und in der Elektrotechnik^[5]. Da Platin fast denselben Ausdehnungskoeffizienten wie Glas hat, lassen sich leicht Metall-Glas-Einschmelzungen herstellen^[6]. Desweiteren werden auch Legierungen von Platin mit anderen Edelmetallen wegen ihrer Härte und chemischen Resistenz genutzt^[6]. So bilden Platin-Gold-Legierungen den besten Werkstoff für Spinddüsen zur Herstellung von Zellwolle und Kunstseide. Große Mengen Platin werden auch in der Schmuckindustrie und der Zahntechnik verarbeitet^[7].

Platinverbindungen, wie das „Cisplatin“ (Diammindichloroplatin(II)), werden in der Medizin als sehr wirksame Medikamente in der Tumor-Therapie eingesetzt. In den letzten Jahren hat das Interesse an der Synthese neuer Platinverbindungen vor dem Hintergrund eines möglichen Einsatzes in der Krebstherapie stark zugenommen^[8].

Die Anfänge der metallorganischen Chemie sind untrennbar mit der Darstellung der ersten platinorganischen Verbindung durch **C.H. Zeise** verknüpft^[9]. Das 1827 erstmals hergestellte Zeise-Salz, das Kaliumtrichloro(η^2 -ethen)platinat(II), war der erste bekannte Olefinkomplex überhaupt. ($\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$) kann zudem, im engeren Sinne, als die erste metallorganische Verbindung betrachtet werden.

Ebenso erfolgte auch die Synthese der ersten Carbonylmetall-Komplexe in Form von Platin-Verbindungen. **P. Schützenberger**^[10] gelang 1868 mit der Darstellung des $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$ die Synthese des ersten Carbonylmetall-Komplexes.

In den letzten Jahren haben dünne Platinschichten zunehmend in Katalyse, Elektrochemie und Mikroelektronik an Bedeutung gewonnen^[11,12]. Dünne Platinschichten auf Trägermaterialien wie beispielsweise Quarz oder Aluminiumoxid finden verstärkt Anwendung in der Katalysatortechnik und verdrängen die aus massivem Platin hergestellten Katalysatoren^[13-16]. Auch in der Veredlung von Oberflächen werden zunehmend dünne Schichten aus Platin eingesetzt^[17, 18].

Seit der Einführung der Miniaturisierung richtet sich das besondere Interesse der Materialforschung auf die Mikroelektronik. Die Zielsetzung, immer kleinere Mikrochips mit größerer Leistung zu entwickeln, stellt die Materialforschung und die Anorganische Chemie vor immer neue Herausforderungen. Dabei spielen auch hier dünne Platinschichten eine wichtige Rolle. Sie ermöglichen die Fertigung kleinster Strukturen von Leiterbahnen und Kontakten zwischen Dioden, Widerständen und dem Basismaterial Silicium^[19-21]. Ein weiteres zukunftsorientiertes Anwendungsgebiet stellt die mit Platin beschichtete Elektrode in Hochtemperatur-Brennstoffzellen zur alternativen Energieversorgung dar^[22-25].

Großes Potential in der Auftragung dünner, gleichmäßiger Metallschichten bietet die chemische Dampfabscheidung (Chemical Vapor Deposition).

Im CVD-Verfahren wird eine flüchtige Verbindung, der sogenannte Precursor, im Vakuum verdampft und mittels eines Trägergases zu einem beheizten Substrat transportiert, an dessen heißer Oberfläche die Zersetzung erfolgt. Dabei wird die funktionelle Schicht abgeschieden^[26]. Die Vorteile des Verfahrens liegen in der Möglichkeit, dreidimensionale Strukturen, wie sie in modernen Chipgenerationen vorzufinden sind, mit isotropen und gleichmäßigen Schichten zu bedecken.

Bedeutenden Anteil am Aufschwung der CVD hat in diesem Zusammenhang das von **Th. Kruck** entwickelte Konzept des "Molecular Engineering"^[27-29]. Darunter versteht man das Maßschneiden des Precursors für den jeweiligen Anwendungszweck, wobei dessen physikalische und chemische Eigenschaften für den Abscheideprozeß und damit zur Generierung der gewünschten Schicht optimiert werden.

Metallorganische Verbindungen sind aus Sicht der CVD aufgrund ihrer relativ niedrigen Verdampfungs- und Zersetzungstemperaturen besonders interessant. Bisher sind einige dieser Verbindungen bekannt, die zur Herstellung dünner Platinschichten verwendet werden.

Einer der wichtigsten Precursoren für Platin-CVD ist das von **Th. Kruck** und **K. Baur** synthetisierte Tetrakis(trifluorophosphan)platin(0)^[30]. Der äußerst flüchtige Komplex wurde unter pyrolytischen CVD-Bedingungen unter Verwendung von Wasserstoff als Reaktandgas zu reinen Platinschichten umgesetzt. Dabei wurden Abscheideraten von bis zu 0,5 µm/h erzielt. Negativ zu vermerken ist jedoch der Einbau von etwa 1 Atomprozent Phosphor in der Platinschicht, der zu unerwünschten Dotierungseffekten des Untergrundmaterials Silicium führt^[31]. Zudem wird bei dem Abscheideprozeß das außerordentlich giftige PF₃ freigesetzt.

Aus den metallorganischen Komplexen (η^5 -Cyclopentadienyl)trimethylplatin(IV) und Trimethyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)platin(IV), die alle flüchtig und auch luftstabil sind, konnten ebenfalls in Gegenwart von Wasserstoff hochreine Platinschichten abgeschieden werden^[32].

Eine wichtige Rolle als CVD-Precursoren zur Abscheidung von Platinschichten spielen auch Bis(β -diketonato)platin(II)-Komplexe^[31,33]. Diese zeichnen sich durch ihre hohe Beständigkeit an der Luft aus^[34,35]. Durch den Einsatz von Wasserstoff als Reaktandgas konnte in CVD-Experimenten der Kohlenstoffeinbau in den abgeschiedenen Schichten deutlich herabgesetzt werden^[28]. Neueste Entwicklungen zeigen, daß erst der Einsatz von Sauerstoff als Reaktandgas in diesem System zu reinen Platinschichten führt^[36,37].

Metallorganische Komplexe sollten auch das Syntheseziel der vorliegenden Arbeit sein. Im Mittelpunkt stand daher die Darstellung und Charakterisierung neuer Platinkomplexe. Dabei fiel das Augenmerk auf die Substanzklasse der 1,4-Diaza-1,3-butadiene und ihrer Pyridin-Derivate. Diese Verbindungen bilden mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen stabile Komplexe, von denen bisher lediglich Verbindungen des Kupfers, Rhodiums und Iridiums im CVD-Prozeß erprobt worden sind^[38-40]. Zwar ist eine Reihe von Platinkomplexen dieser Ligandenklasse bekannt^[41-45], doch sind bis heute mit ihnen noch keine CVD-Untersuchungen

durchgeführt worden. Da (Diazabutadien)diorganylplatin(II)-Komplexe ($\text{PtR}_2(\text{DAB})$) als durchaus vielversprechende Platin-Precursoren erscheinen, sollte in der vorliegenden Arbeit die bislang unbekannte Klasse der (Diazabutadien)bis(trifluormethyl)platin(II)-Komplexe erschlossen und deren Eignung im CVD-Prozeß zur Erzeugung von Platinschichten untersucht werden.

Zudem sollte das CVD-Abscheideverhalten von $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ mit Sauerstoff als Reaktandgas genauer untersucht werden, um einen tieferen Einblick in den Abscheideprozeß zu erhalten.

B Allgemeiner Teil

1 Platin

1.1 Gewinnung und Anwendung

Platin stellt das schwerste Element der zehnten Gruppe („Nickelgruppe“) des Periodensystems dar, die zudem die Elemente Nickel und Palladium umfaßt. Es ist am Aufbau der Erdkruste mit etwa 10^{-6} Gewichtsprozent beteiligt, wobei größere Mengen des Metalls im Erdkern vermutet werden. Der Name Platin leitet sich von dem spanischen Wort *platina* für Silberchen ab, da es eine dem Silber ähnliche Farbe aufweist. Platin ist ein grauweißes, relativ mattes und dehnbare Metall, welches die Wärme und den elektrischen Strom gut leitet (spezifischer Widerstand $\rho = 10 \mu\Omega\text{cm}$). Es schmilzt bei $1772 \text{ }^\circ\text{C}$ und siedet bei $3830 \text{ }^\circ\text{C}$.

In der Natur kommt Platin wie die meisten anderen Platinmetalle gediegen vor und ist häufig mit diesen vergesellschaftet. Die wichtigsten Platinvorkommen finden sich in Nickel- und Kupfersulfiderzen aus Südafrika und Kanada. Ferner befinden sich noch bedeutende Lagerstätten im Ural.

Die Gewinnung des Rohplatin geschieht bei den gediegenen Vorkommen durch Wasch- und Sedimentationsprozesse, bei der das spezifisch schwerere Rohplatin vom leichteren Sand und Geröll getrennt wird. Bei den gebundenen Vorkommen fällt das Rohplatin im Zuge der Erzaufarbeitung auf Kupfer bzw. Nickel an, wobei sich das Rohplatin bei der elektrolytischen Reinigung des Kupfers im Anodenschlamm, bei der Reinigung des Nickels nach dem Mondverfahren im Rückstand der CO-Behandlung ansammelt.

Das erhaltene Rohplatin enthält neben anderen Platinmetallen meistens noch die Edelmetalle Silber und Gold, die zunächst elektrolytisch abgetrennt werden. Anschließend wird der platinhaltige Rest mit Königswasser versetzt, wobei Platin zusammen mit Palladium gelöst wird. Durch Zusatz von Ammoniumchlorid wird gelöstes Platin als $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ gefällt und dann thermisch oder durch Reduktion in elementares Platin überführt.

Die Weltjahresproduktion an Platin beträgt um die hundert Tonnen. Davon wird der größte Teil als Katalysatoren für verschiedenste Anwendungen in Industrie und Technik verwendet^[6]. Zudem werden auch große Mengen Platin in der Schmuckindustrie verbraucht^[7].

1.2 Chemische Eigenschaften des Platins

Platin bildet mit Palladium, Ruthenium, Osmium, Rhodium und Iridium die Gruppe der Platinmetalle. Es besitzt im Elementarzustand die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^8 6s^2$. Platin gilt aufgrund seiner Reaktionsträgheit als ein sehr edles Metall, doch ist es mit Ausnahme von Palladium reaktiver als die anderen Platinmetalle. Platin wird von heißer Salpetersäure nicht angegriffen, und auch mit Sauerstoff und Halogenen setzt es sich nur in der Hitze um. Es löst sich jedoch in Königswasser unter Bildung von $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ und $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Von geschmolzenen Hydroxiden, Cyaniden und Sulfiden der Alkalimetalle wird das Metall wegen seiner großen Neigung zur Komplexbildung ebenfalls aufgelöst.

In anorganischen Verbindungen tritt Platin meistens in den Oxidationsstufen +II (z.B. PtO , PtCl_2) und +IV (z.B. PtO_2 , PtCl_4) auf^[6]. Verbindungen mit der Oxidationsstufe +I, +III, +V und +VI werden dagegen nur sehr selten beobachtet. In einigen Zweikernverbindungen wird für das Platin die Oxidationsstufe +I (z.B. $[\text{Pt}_2(\text{CNMe})_6]^{2+}$) und +III (z.B. $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$) angenommen^[46]. Daneben sind zwar noch einige Verbindungen bekannt, deren Zusammensetzung die Existenz von Platin(III) vermuten läßt, doch handelt es sich hierbei um gemischtvalente Platin(II,IV)-Verbindungen (z.B. $\text{Pt}^{\text{II}}\text{X}_2 \cdot \text{Pt}^{\text{IV}}\text{X}_4$)^[47].

Platin in der Oxidationsstufe +V tritt nur als tiefrotes PtF_5 , als $[\text{PtF}_5]_4$ und in $[\text{PtF}_6]^-$ -Salzen auf. Dabei erweist sich Platin(V)-fluorid als ein so starker F^- -Akzeptor, daß $[\text{PtF}_6]^-$, im Gegensatz zum neutralen, leicht hydrolysierbaren PtF_5 , in Wasser unzerstört löslich ist.

Die Sechswertigkeit des Platins ist im dunkelroten, oktaedrischen PtF_6 realisiert. Dabei handelt es sich um eines der stärksten bekannten Oxidationsmittel, das sogar Xenon zu XeF_2 und Sauerstoff zu O_2^+ oxidiert^[6].

In Komplexen stellen die zwei- und die vierwertige Stufe des Platins die wichtigsten Oxidationsstufen dar. Daneben sind noch eine Reihe von Komplexen bekannt, in denen Platin in der nullwertigen Stufe auftritt.

Zur Stabilisierung der Oxidationsstufe 0, bei der das Platin eine außerordentlich hohe Elektronendichte aufweist, sind in den entsprechenden Komplexen tertiäre Phosphane, CO oder andere stark π -azide Liganden notwendig. Zwar existiert kein dem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ analoges Tetracarbonylplatin(0), doch konnten bereits recht beständige Carbonylphosphanplatin(0)-Verbindungen erhalten werden. Eine wichtige Gruppe der Platin(0)-Komplexe wird von

Verbindungen des Typs $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$ gestellt. Typisch für diese Klasse ist, daß mit zunehmender Größe der PR_3 -Liganden die Komplexe verstärkt dazu neigen, PR_3 -Liganden abzuspalten. Dieses Verhalten konnte beispielsweise bei Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0) in benzolischer Lösung bereits bei 25 °C beobachtet werden. Die hierbei gebildeten PtL_3 - bzw. PtL_2 -Fragmente können anschließend oxidativen Additionsreaktionen unterliegen, aus denen $\text{Pt}(\text{II})$ -Komplexe hervorgehen.

Die Komplexe des zweiwertigen Platins (d^8 -Komplexe) sind im allgemeinen vierfach koordiniert und weisen bevorzugt eine quadratisch-planare Struktur auf. Aus der cis- und trans-Anordnung der Liganden ergibt sich für quadratisch-planare Komplexe des Typs PtX_2L_2 eine Konfigurations-Isomerie. Das Platin bildet in der Oxidationsstufe +II eine Vielzahl von Neutralkomplexen des Typs PtX_2L_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^- , R^- usw.; $\text{L} = \text{NR}_3$, PR_3 , SR_2 , Alkene usw.). Daneben treten auch noch die entsprechenden zweikernigen Verbindungen des Typs $[\text{PtX}_2\text{L}]_2$ auf. Darüber hinaus ist noch eine stattliche Anzahl kationischer sowie anionischer Platin(II)-Komplexe bekannt, wie zum Beispiel $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ oder $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Viele Platin(II)-Komplexe erweisen sich als kinetisch stabil. Aufgrund dieser Eigenschaft werden die Platin(II)-Komplexe bevorzugt zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen herangezogen. Gerade an quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen wurde schon früh das Substitutionsverhalten verschiedener Liganden untersucht. Dies ermöglichte unter anderem die genauere Untersuchung des trans-Effekts und verschiedener Substitutionsmechanismen^[47,48,49].

Neben den vierfach koordinierten ist noch eine ganze Reihe beständiger, isolierbarer Platin(II)-Komplexe bekannt, in denen das Zentralmetall die Koordinationszahl fünf einnimmt. Ein Beispiel für diese Verbindungsklasse stellt der 1978 synthetisierte anionische $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ -Komplex dar. Untersuchungen ergaben, daß der Komplex, der nur im festen Zustand existiert, eine trigonal-bipyramidale Struktur aufweist. Daneben sind noch einige sechsfach koordinierte, oktaedrische Platin(II)-Komplexe bekannt, wie zum Beispiel $\text{PtI}_2(\text{diars})_2$ ^[47].

Platin in der vierwertigen Stufe bildet eine Vielzahl thermodynamisch und kinetisch stabiler Komplexe. Diese treten alle, soweit bisher untersucht, hexakoordiniert auf und liegen ausnahmslos in oktaedrischer Struktur vor. Die Neigung zu oktaedrischer Koordination ist dabei so stark ausgeprägt, daß der Acetylacetonat-Ligand, der in der Regel stabile Chelatkomplexe bildet, im $\text{Pt}(\text{acac})\text{Me}_3(\text{bipy})$ nur über ein Sauerstoffatom gebunden wird.

Eine überragende Stellung innerhalb der Platin(IV)-Komplexe nehmen Komplexe mit Ammin-Liganden ein. So umfaßt die bekannteste Reihe von Platin(IV)-Amminkomplexen von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$ bis $\text{M}^I[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{X}_5]$ alle Zwischenstufen. **A. Werner** gelang durch Untersuchungen an einigen dieser Komplexe der Nachweis, daß Platin in der Oxidationsstufe +IV die Koordinationszahl sechs aufweist. Der großen Zahl der Platin(IV)-Amminkomplexe stehen nur wenige Komplexe mit Phosphan- oder Arsan-Liganden entgegen, da an diesen häufig Reduktion zu Platin(II) stattfindet.

1.3 Platin in der NMR-Spektroskopie

Von den sechs natürlich vorkommenden Isotopen des Platins ist nur der ^{195}Pt -Kern NMR-aktiv. Er hat eine natürliche Häufigkeit von 33,8 % und den Kernspin $I=1/2$ ^[6]. Die relative Empfindlichkeit beträgt 0,35 % der Empfindlichkeit des ^1H -Kernes und ist damit um den Faktor 19,2 größer als die des ^{13}C -Kernes. Tab. 1 zeigt die natürlich vorkommenden Isotope des Platins^[50].

Tab. 1: natürliche Isotope des Platins

Nuklid	Atommasse [u]	Natürliche Häufigkeit [%]	Halbwertszeit $T^{1/2}$	Kernspin
^{190}Pt	189,960	0,01	$6,9 \cdot 10^{11}$ a	0
^{192}Pt	191,961	0,79	ca. 10^{15} a	0
^{194}Pt	193,963	32,90	stabil	0
^{195}Pt	194,965	33,80	stabil	$1/2$
^{196}Pt	195,965	25,30	stabil	0
^{198}Pt	195,968	7,2	stabil	0

Durch Kopplung mit den NMR-aktiven ^{195}Pt -Kernen findet man sowohl im ^1H -NMR-, im ^{13}C -NMR als auch im ^{19}F -NMR-Spektrum der im Rahmen dieser Arbeit besprochenen Platinkomplexe neben dem Hauptsignal ein Dublett von Signalen mit der relativen Intensität von 33,8 %. Diese Satelliten kommen im ^1H -NMR-Spektrum durch $^3J_{\text{H-Pt}}$, im ^{13}C -NMR-Spektrum durch $^1J_{\text{C-Pt}}$ bzw. $^2J_{\text{C-Pt}}$, und im ^{19}F -NMR-Spektrum durch $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplung zustande. Die Intensität dieser Satelliten entspricht genau der relativen Häufigkeit des NMR-aktiven ^{195}Pt -Kerns, da sie den Anteil an Molekülen mit dem NMR-aktiven ^{195}Pt -Kern repräsentiert.

Die Dublettierung wird durch den Kernspin des ^{195}Pt -Kernes $I=1/2$ bewirkt, da für die Multiplizität M gilt: $M=2nI+1$. Satelliten und Hauptsignal überlagern somit zu einem "Pseudotriplett" ähnlichen Signal^[51,52].

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Abhängigkeit der $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplungskonstante der platingebundenen CF_3 -Gruppe von dem trans-Effekt des gegenüberliegenden Liganden L ^[53,54]. Daraus lassen sich direkt Rückschlüsse auf die Stärke des trans-Effektes der Liganden ziehen. Beispielhaft läßt sich dies anhand der Platinkomplexe des Typs $\text{cis-Pt}(\text{CF}_3)_2\text{L}_2$ veranschaulichen. Erwartungsgemäß wird bei stärker trans-dirigierenden Liganden L die C-Pt-Bindung der CF_3 -Gruppe zum Platin gelockert, so daß kleinere $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplungskonstanten beobachtet werden. So beträgt im $\text{cis-Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{SbPh}_3)_2$ die $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplungskonstante 791 Hz, während sie im $\text{cis-Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$, in Anwesenheit wesentlich stärker trans-dirigierender PMe_2Ph -Liganden, nur 627 Hz beträgt^[53,54].

2 1,4-Diaza-1,3-butadiene

2.1 Allgemeines

Bereits um 1888 konnten von **F. Blau** durch Umsetzung der heteroaromatischen Liganden 2,2'-Bipyridin (bipy) und 1,10-Phenanthrolin (phen) mit Eisen(III)-Salzen die ersten α -Diimin-Komplexe, das $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+}$ und das $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, dargestellt werden^[55].

Man erkannte schnell, daß diese und die ihnen strukturell verwandten 1,4-Diaza-1,3-butadiene (kurz DAB) der allgemeinen Formel $\text{RN}=\text{C}(\text{R}')-\text{C}(\text{R}'')=\text{NR}$ die Fähigkeit besitzen, Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Daraus ergab sich für diese Ligandenklasse ein weites Einsatzfeld^[56-58].

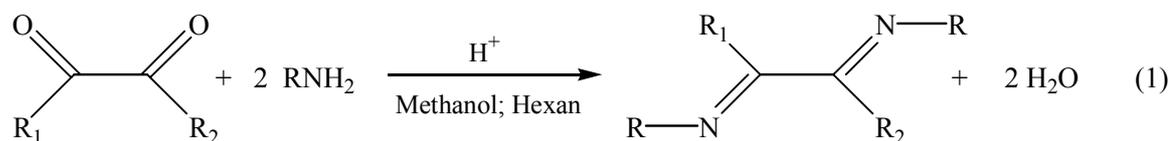
Die ersten Eisen(II)-Komplexe mit den DAB-Liganden Glyoxalbis(methylimin) und Diacetylbis(methylimin) erhielt **P. Krumholz** durch Umsetzung eines Eisen(II)-Halogenids mit Glyoxal bzw. Diacetyl und Methylamin, wobei sich in einer Templatsynthese am Fe^{2+} -Ion die gewünschten α -Diimine bilden. Die auf diesem Weg erhaltenen Komplexe der allgemeinen Formel $\text{FeX}_2(\text{DAB})_2$ lassen sich dann durch Reduktion mit Natrium in THF in die $\text{Fe}(\text{DAB})_2$ -Komplexe mit Eisen in der Oxidationsstufe 0 überführen^[59].

In den darauffolgenden Jahren konnten mit fast allen Hauptgruppenmetallen α -Diimin-Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen synthetisiert werden. **H. tom Dieck** gelang die Synthese von Diazabutadien-Komplexen mit Cu, Ni, Mo, Cr, V, Co und Ti, während **G. van Koten** Diazabutadien-Komplexe mit Metallen wie Pt, Pd und Rh generieren konnte^[60-72]. Die oftmals intensive Farbe dieser Komplexe kann auf MLCT-Übergänge im Bereich sichtbarer Wellenlängen zurückgeführt werden.

2.2 Synthese

Zur Synthese von Diazabutadienen gibt es zwei unterschiedliche Verfahren:

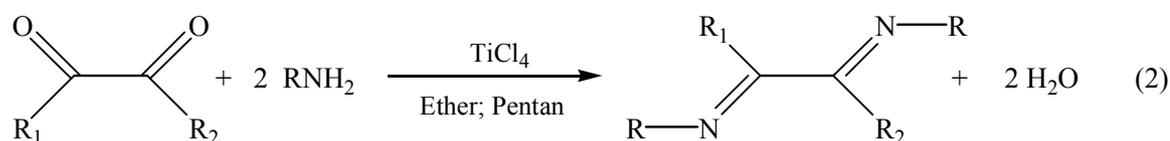
- Umsetzung eines α -Diketons bzw. eines α -Dialdehyds mit einem primären Amin unter Verwendung von Ameisensäure als Katalysator^[62-64,73-78]:



$\text{R}_1 = \text{z.B. H, CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{z.B. H, CH}_3$; $\text{R} = \text{Alkyl/Arylreste}$

Dieses sehr milde Verfahren läßt sich zur Synthese der meisten Diazabutadiene verwenden. Am Beispiel der Umsetzung von Methylglyoxal mit *t*-Butylamin konnte gezeigt werden, daß die Umsetzung in zwei Stufen erfolgt, da ein α -Iminoketon als Zwischenprodukt isoliert werden konnte.

- Umsetzung von Diacetyl mit primären Amin mit TiCl_4 als Katalysator^[79]:



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{Alkyl/Arylreste}$

Das zweite Verfahren liefert im Allgemeinen bessere Ausbeuten, hat jedoch den entscheidenden Nachteil, daß das Amin im dreifachen Überschuß zugegeben werden muß, da zwei Drittel als Aminhydrochlorid gebunden werden. Daher kommt diese Methode bei Verwendung teurer Amine nicht in Frage.

2.3 Struktur und Bindungseigenschaften

Diazabutadiene können in sechs unterschiedlichen Konformationen vorliegen, die im folgenden dargestellt sind:

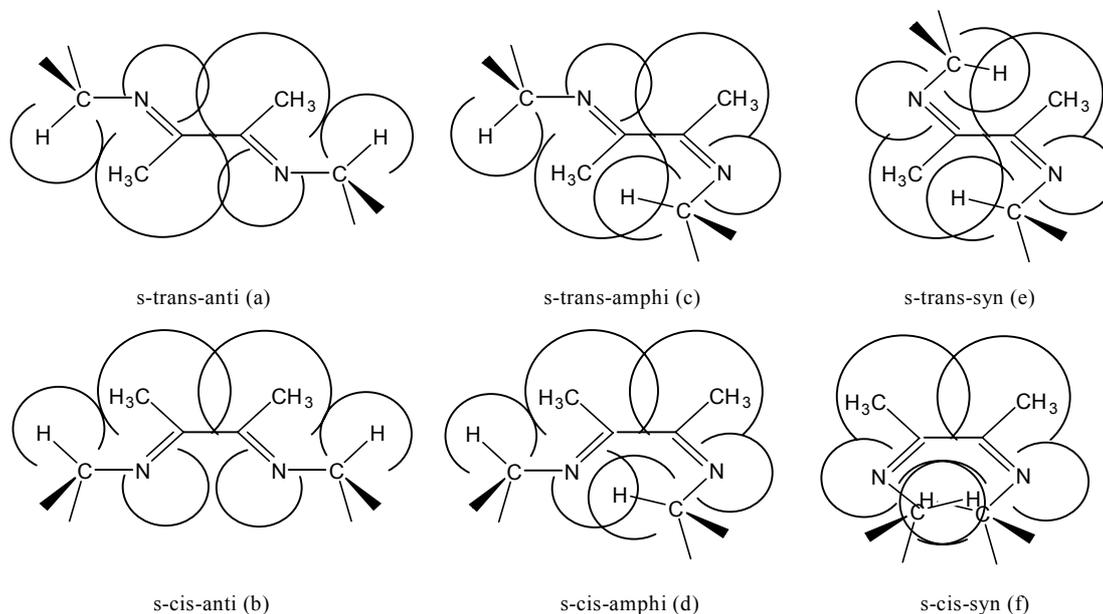


Abb. 1: Wirkungsradienmodelle formal planarer Konfigurationen tetrasubstituierter Diazabutadiene

Entgegen der in Abb.1 gemachten Vereinfachung sind nur die Konformere a und b planar, während dies für die Konformeren c-f nicht zutrifft, da die $N=C-C=N$ -Einheit nicht mehr eben ist. Durch die Verdrillung bedingt, ist die Überlappung der p-Orbitale, die das π -System der Liganden bilden, im Vergleich zu den Formen a und b verschlechtert. Somit besitzen die Konformere c-f einen weitaus größeren Energiegehalt als a und b, so daß man sie für die weitere Betrachtung vernachlässigen und nur ein Gleichgewicht zwischen den anti-Formen a und b annehmen kann. Dieses Gleichgewicht liegt weitgehend auf der Seite von a, da diese Struktur gegenüber b sterisch weniger gehindert und somit energetisch günstiger ist^[80-83]. Die Energiedifferenz zwischen beiden Formen und damit die Lage des Gleichgewichts hängt vor allem von der Größe der Substituenten in 2,3-Stellung ab. Je voluminöser sie sind, um so weiter liegt das Gleichgewicht auf der Seite von a.

Die berechneten Energien zur Überwindung der Rotationsenergie liegen zwischen 20 und 28 kJ/mol. Diese Energie muß aufgewendet werden, um die s-cis-anti-Konformation zu erreichen, die in der Chelat-Form vieler Diazabutadien-Komplexe realisiert ist. Die benötigte Energie wird durch den Entropieeffekt der Chelatbildung gewonnen^[84].

2.4 σ -Donor- π -Akzeptorverhalten

Diazabutadiene stellen im Falle einer Komplexbildung gute σ -Donoren dar. Dabei kommt es einerseits zwischen Liganden und Zentralatom zur Ausbildung von σ -Bindungen über die freien Elektronenpaare des Stickstoffs, wobei Elektronendichte zum Zentralatom überführt wird. Umgekehrt kann es gleichzeitig zur Ausbildung von π -Rückbindung kommen, indem besetzte d-Orbitale des Zentralatoms mit antibindenden π -Orbitalen des Diazabutadiens, welche die dafür geeignete Symmetrie aufweisen, überlappen (Abb. 2). So kommt es andererseits zur Überführung von Elektronendichte in den Liganden. Durch die Fähigkeit Elektronendichte aufzunehmen, können Diazabutadiene auch Zentralatome in niedrigen Oxidationsstufen stabilisieren.

Im Vergleich zu heteroaromatischen α -Diiminen, wie dem 2,2'-Bipyridin oder dem 1,10-Phenanthrolin, sind Diazabutadiene bessere π -Akzeptoren. Die für die π -Rückbindung benötigten Orbitale liegen in den Diazabutadienen energetisch günstiger zu den besetzten d-Orbitalen der Zentralatome, so daß die Überlappung zwischen den π^* -Orbitalen der Liganden mit den d-Orbitalen des Zentralatoms verbessert ist^[62,65,85].

In die spektrochemische Reihe lassen sich Diazabutadiene wie folgt einordnen:

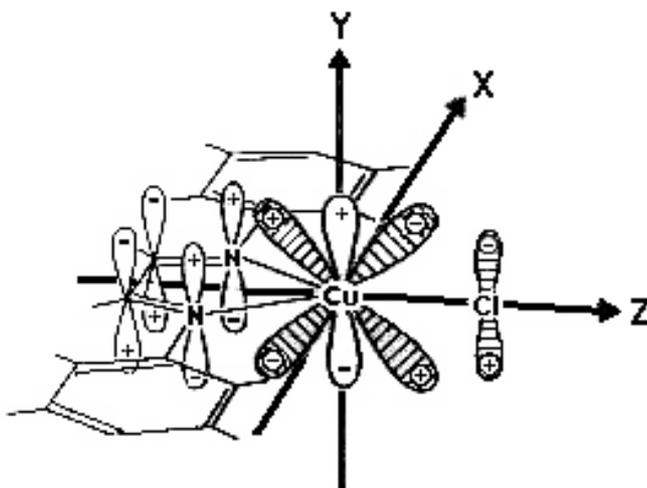


Abb. 2: Molekül eines 1,4-Diaza-1,3-butadien-Kupfer(I)-Komplexes mit eingezeichneten Orbitalen der Rasse B_2 in C_{2v} ^[85].

2.5 Diazabutadienkomplexe mit Übergangsmetallen

Diazabutadiene können auf unterschiedliche Weise als Liganden in Komplexen fungieren. Am häufigsten liegen Diazabutadiene als Chelatliganden vor, wie es auch bei den bereits erwähnten Eisen(II)-Komplexen der allgemeinen Formel $\text{FeX}_2(\text{DAB})_2$ der Fall ist^[59].

Als Chelatliganden müssen Diazabutadiene aus der s-trans-anti Form a (Abb. 1, S. 12), in der sie in ungebundener Form hauptsächlich vorliegen, in die energetisch höhere s-cis-anti-Konformation b überführt werden.

Zur Bildung eines DAB-Chelatkomplexes koordiniert zunächst ein Diazabutadienligand mit einem Stickstoffatom an das Zentralatom. Dann tritt der Wechsel in die s-cis-anti-Konformation b ein und der Ligand kann auch mit dem zweiten Stickstoffatom an das Zentralmetall binden. Die für den Konformationswechsel benötigte Energie wird bei der Koordination des Diazabutadiens an das Zentralatom aufgebracht.

Thermodynamisch ist die Bildung eines DAB-Chelatkomplexes aus folgenden Gründen begünstigt:

- Die Chelatbildung ist entropisch vorteilhaft.
- In der s-cis-anti-Konformation besitzen die antibindenden Orbitale des DAB-Liganden eine besonders geeignete Symmetrie für eine Überlappung mit besetzten d-Orbitalen des Zentralmetalls.
- Die Wechselwirkung zwischen zwei konjugierenden C=N-Systemen erreicht in der Konformation b ein Maximum. Dadurch werden auch die π -Akzeptoreigenschaften eines DAB-Liganden in der Konformation b verbessert, da der Energieunterschied zwischen den π^* -Orbitalen und den besetzten d-Orbitalen des Zentralatoms hier kleiner ist als bei Vorliegen der Konformation a^[65].

Andere Koordinationsmöglichkeiten wurden erst 1978 von **H. W Frühauf** entdeckt^[86,87]. Die Koordinationsform wird dabei meist durch die Stabilität der N=C-C=N-Konformation und dem Raumanpruch der Substituenten an den Stickstoffatomen bestimmt. Daneben spielen auch die Art des Zentralmetalls und die der anderen Liganden eine Rolle. In Komplexen, in denen die zum Konformationswechsel benötigte Energie nicht aufgebracht werden kann, wirken Diazabutadiene dann häufig als einzähnige oder verbrückende Liganden.

In sehr seltenen Fällen können Diazabutadiene neben der Koordination über die Stickstoffatome über eines der beiden Kohlenstoffatome des DAB-Grundgerüsts an ein Metallatom binden.

Ebenfalls selten sind η^2 -Bindungen über die C=N-Doppelbindungen an ein Metallzentrum anzutreffen. So kommt es in einigen zweikernigen Ru-DAB-Komplexen neben der σ -Bindung über die freien Elektronenpaare des Stickstoffs zu zwei η^2 -Bindungen über die C=N-Doppelbindungen zum benachbarten Rutheniumatom. In Abb. 3 sind die beschriebenen Koordinationsmöglichkeiten aufgeführt:

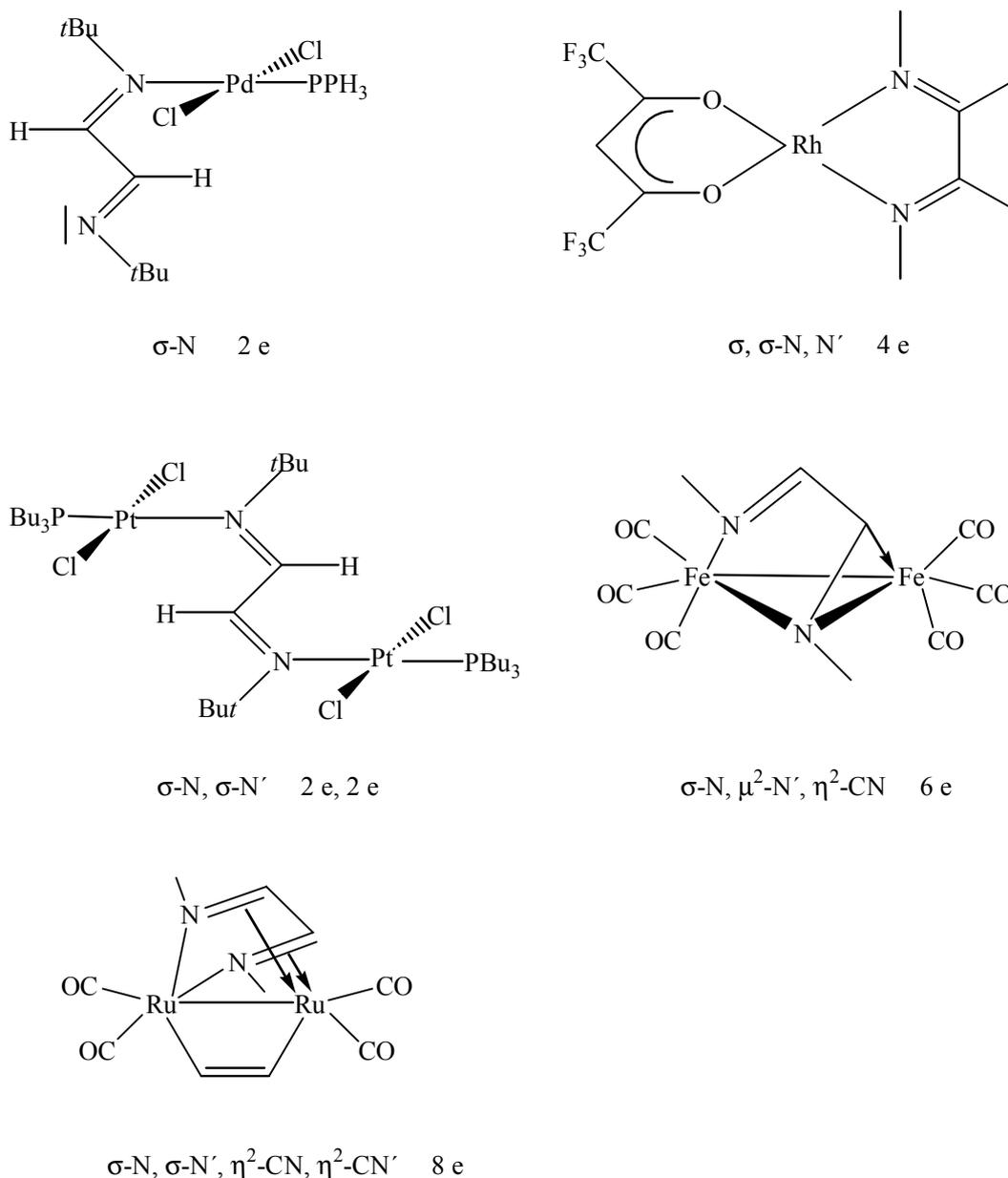


Abb 3: Beispiele für die Koordinationsformen von DAB-Komplexen^[88].

2.6 Übersicht über bekannte Diazabutadienkomplexe des Platins in der Oxidationsstufe +II

Bis heute ist in der Literatur eine Reihe von DAB-Komplexen des Platins in der Oxidationsstufe +II aufgeführt, in denen Diazabutadiene als Liganden verschiedene Koordinationsmöglichkeiten realisieren. 1975 berichtete **L. Cattalini et al.** erstmals über Komplexe der allgemeinen Formel $\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)(\text{DAB})$ ^[89]. Es handelt sich hierbei um fünffach koordinierte Platin(II)-Komplexe mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur, bei denen der DAB-Ligand als Chelat fungiert (Abb. 4).

In den folgenden Jahren konnten **G. van Koten et al.** weitere Vertreter desselben Typs $\text{PtX}_2(\eta^2\text{-Olefin})(\text{DAB})$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erhalten, wobei anstelle des Ethylens auch andere Monoolefine zum Einsatz kamen^[71,88].

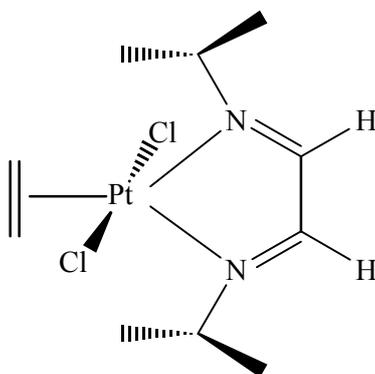


Abb. 4: $\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

Daneben konnte **G. van Koten** Platin(II)-Komplexe erhalten, die Diazabutadiene als verbrückende Liganden enthalten (Abb.5)^[90]. Eine Koordination des Diazabutadiens als Chelatligand tritt vermutlich aus sterischen Gründen nicht auf, da in diesem Fall die zum Konformationswechsel des Liganden (S. 12) benötigte Energie nicht aufgebracht werden kann.

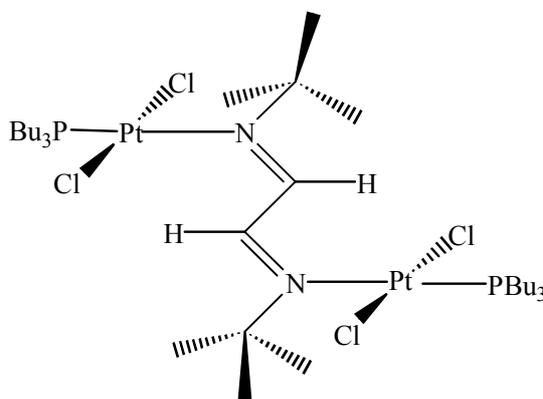


Abb. 5: $\text{Pt}_2\text{Cl}_4((\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P})(\text{glyoxalbis(tertbutylimin)})$

Bereits 1977 wird von **J. Kuypers**^[91] die Darstellung der ersten Komplexe des Typs $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\alpha\text{-Diimin})$ mit heteroaromatischen α -Diimininen wie z.B. 2,2'-Bipyridin (bipy) beschrieben. Seitdem konnten verschiedene Arbeitsgruppen eine Vielzahl neuer $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\alpha\text{-Diimin})$ -Komplexe mit Diazabutadienen als α -Diimine erhalten^[41-45] (Abb. 6).

In den folgenden Jahren wurde die Gruppe der $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DAB})$ -Komplexe durch Einführen stark substituierter Diazabutadiene erheblich erweitert^[41,42]. 1998 gelang es **W. Kaim** zudem, den $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DAB})$ -Verbindungen analoge $\text{PtMes}_2(\text{DAB})$ -Komplexe (Mes= 2,4,6-Trimethylphenyl) zu erhalten, woraus sich die Möglichkeit zur Erschließung einer großen Zahl neuer (Diazabutadien)diorganylplatin(II)-Komplexe ergab^[44]. Die große Stabilität dieser Komplexe erlaubt eine umfassende Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Cyclovoltametrie sowie Röntgenstrukturanalyse.

Die oftmals intensive Farbe der Komplexe wird auf MLCT-Übergänge im Bereich sichtbarer Wellenlängen zurückgeführt. MO-theoretische Betrachtungen zeigen, gestützt durch Elektronenabsorptionsspektren, daß sich eine starke Überlappung zwischen den π^* -Orbitalen des DAB-Liganden mit den besetzten d-Orbitalen des Platins ergibt^[43,44].

Der durch die Methylgruppen bedingte „Elektronenreichtum“ am Platinzentrum prädestiniert $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DAB})$ -Komplexe dazu, mit oxidativen Reagenzien, wie z.B. Me_3SiCl , transoxidative Additionsreaktionen einzugehen. Die beschriebene Eigenschaft macht daher diese Komplexklasse für eine katalytische Anwendung besonders interessant^[42].

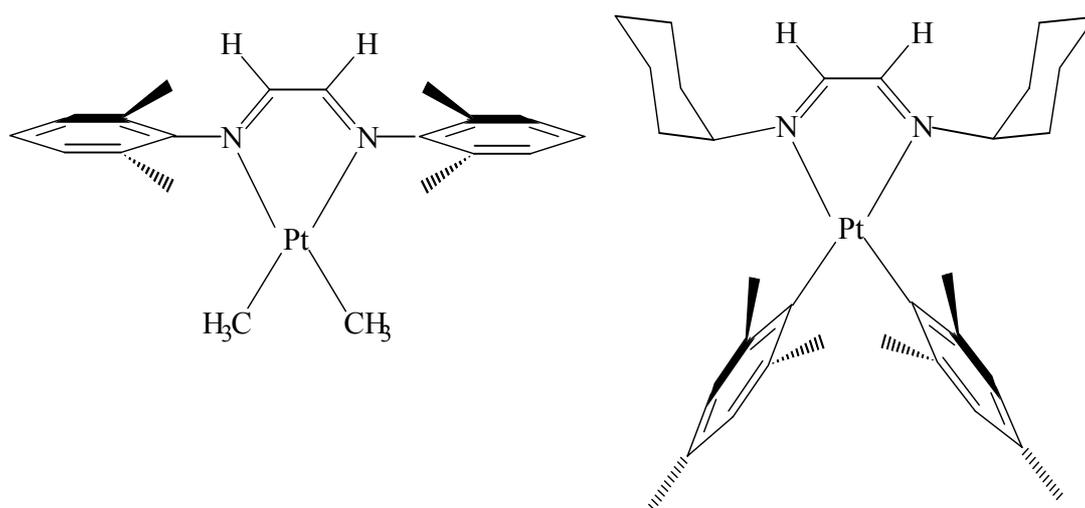


Abb. 6: Beispiele bereits dargestellter (Diazabutadien)diorganylplatin(II)-Komplexe

2.7 Ausgangsverbindungen zur Synthese von Platin(II)-Diazabutadienkomplexen

Zum Erhalt möglichst reiner Zielverbindungen in hoher Ausbeute sollte eine Substitutionsreaktion zur Einführung der Diazabutadienliganden gewählt werden. Auf diese Weise sollten sich milde Reaktionsbedingungen verwirklichen lassen, so daß die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten unterdrückt wird.

Für die Synthese von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{DAB})$ -Komplexen diene das $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{COD})$ als Ausgangskomplex. Dieses erweist sich aus mehreren Gründen als ideales Edukt. Zum einen ist die Verbindung aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität und Luftstabilität äußerst einfach zu handhaben. Zum anderen stellt das an Platin koordinierte 1,5-Cyclooctadien eine relativ gute Abgangsgruppe dar, was auf den starken Transeffekt der CF_3 -Gruppen zurückzuführen ist.

Die hohe Elektronegativität der CF_3 -Gruppen bewirkt zudem (bedingt durch die daraus resultierende Erniedrigung der Elektronendichte am Platin) eine Kontraktion der 5d-Orbitale des Platins, was zu einer Schwächung der π -Rückbindungskomponente der Platin-COD-Bindung führt. Insgesamt wird somit die ansonsten starke Bindung des COD zum Platin, wie sie zum Beispiel in $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ vorliegt, synergetisch geschwächt^[53,54]. Der Austausch des 1,5-Cyclooctadiens durch Diazabutadienliganden sollte daher bereits bei relativ niedrigen Temperaturen möglich sein.

Hinweise für die Schwächung der Bindung des COD zum Platin durch den Transeffekt der CF_3 -Gruppen geben $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[53,54]. Entscheidend dabei ist, daß die $^2\text{J}_{\text{HPt}}$ -Kopplung der olefinischen Protonen H_α des Cyclooctadiens (Abb. 7) zum Platin maßgeblich von dem COD transständigen Liganden abhängt. Ein starker Transeffekt dieser Liganden würde die COD-Platin-Bindung lockern und zugleich den Betrag dieser Kopplung senken. So beträgt die $^2\text{J}_{\text{HPt}}$ -Kopplungskonstante im $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{COD})$ nur 42 Hz, während sie im $\text{PtCl}_2(\text{COD})$, mit deutlich schwächer trans-dirigierenden Chloroliganden, 80 Hz beträgt^[54].

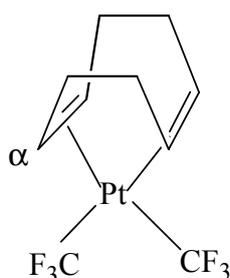
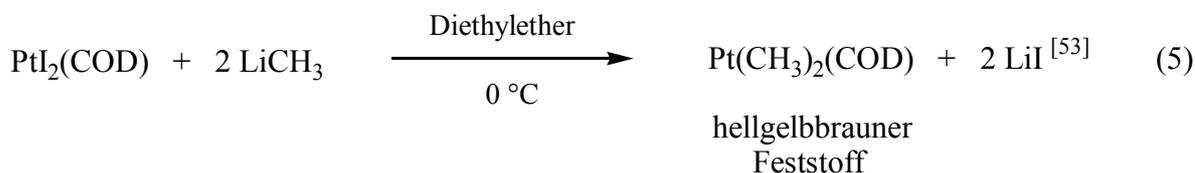
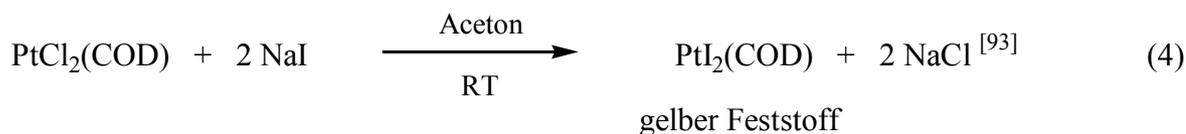
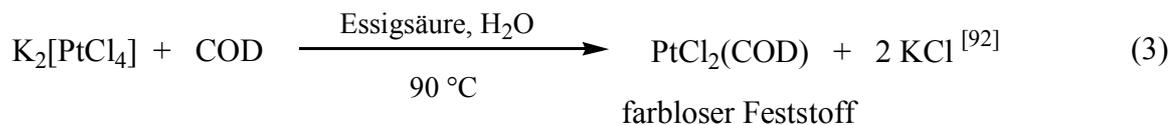


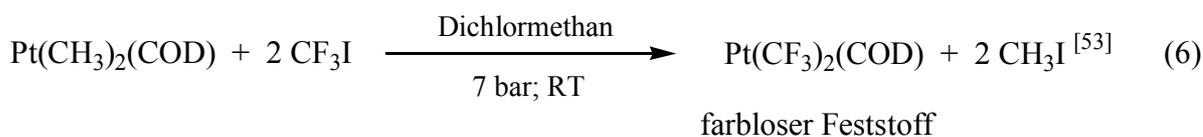
Abb. 7: (η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis(trifluormethyl)platin(II)

Pt(CF₃)₂(COD) läßt sich nach literaturbekannter Synthese darstellen (Gleichungen (3) - (6)):



Im letzten Schritt (Gleichung (6)) wird Pt(CF₃)₂(COD) durch direkte Umsetzung von Pt(CH₃)₂(COD) mit CF₃I nach der Methode von **H. Clark** und **L. Manzer**^[53] in zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten. Diese Methode stellt eine unkomplizierte und zugleich ergiebige Synthese dar.

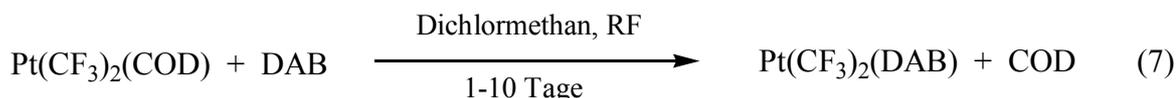
Hierbei wird zunächst Pt(CH₃)₂COD mit etwas Dichlormethan in einer Druckampulle vorgelegt und anschließend ein dreifacher Überschuß von CF₃I einkondensiert. Nach Verschließen der Ampulle wird der Reaktionsansatz vier Tage unter Lichtausschluß gerührt.



Als Nebenprodukt wird zu geringem Anteil [Pt(CH₃)₃I]₄ erhalten, welches durch Umsetzung des gebildeten CH₃I mit noch vorhandenem Pt(CH₃)₂(COD) entsteht. Das in Dichlormethan schwerlösliche Nebenprodukt läßt sich durch Filtration vom löslichen Hauptprodukt trennen. Zur Reinigung wird das gelöste Produkt durch eine ®Florasil-Säule eluiert und nach Entfernen des Lösemittels und Waschen mit Pentan als weißer, kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 61 % erhalten.

3 Darstellung und Eigenschaften der Zielkomplexe Pt(CF₃)₂(DAB)

Durch Umsetzung von Pt(CF₃)₂(COD) mit Diazabutadienen konnten erstmals Komplexe des Typs Pt(CF₃)₂(DAB) in Ausbeuten von 65-85 % synthetisiert werden. Die Reaktionen wurden dabei in Dichlormethan unter Rückfluß durchgeführt.



Der Ausgangskomplex wird mit einer dreifachen Menge des Diazabutadiens umgesetzt, wobei der COD-Ligand vollständig durch Diazabutadien substituiert wird. Anschließend wird die erhaltene Reaktionsmischung auf ein kleines Volumen eingeeengt und in Pentan aufgenommen. Das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert und mehrfach mit Pentan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt durch eine [®]Florisol/[®]Celite/Silicagel-Säule mit Dichlormethan eluiert, wodurch es nach Entfernen des Lösemittels analysenrein erhalten wird.

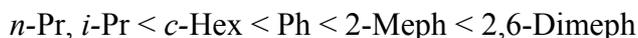
Die dargestellten Komplexe sind gelbe bis orangene Feststoffe und an der Luft unbegrenzt haltbar. Sie lösen sich gut in polaren organischen Lösemitteln wie Aceton oder Dichlormethan, während sie in unpolaren Lösemitteln wie Pentan unlöslich sind. Alle dargestellten Komplexe zeigen eine große thermische sowie chemische Stabilität, so daß sie einer umfassenden Analyse zugänglich waren.

Die Umsetzung, bei der durch Cyclooctadien/Diazabutadien-Substitution der thermodynamisch stabilere Pt(CF₃)₂(DAB)-Komplex gebildet wird, verläuft quantitativ. Aufgrund der starken Transeffekte der CF₃-Gruppen wird die Bindung des Cyclooctadiens an das Platin geschwächt, wodurch der Austausch des COD durch das Diazabutadien erleichtert wird. Die Reaktion setzt daher bereits bei relativ niedriger Reaktionstemperatur ein.

Es ist anzunehmen, daß die Koordination des Diazabutadiens an das Platinatom bei der Umsetzung mit Pt(CF₃)₂(COD) in zwei Stufen erfolgt:

Zunächst koordiniert das Diazabutadien nur mit einem Stickstoffatom an das Platin, während das COD eine Koordinationsbindung zum Platin einbüßt. Erst nach erfolgtem Wechsel in die cis-anti-Konformation (Abb. 1, S. 12) tritt die Koordination als Chelatligand ein, wobei COD vollständig verdrängt wird.

Die kinetische Stabilität der Komplexe nimmt mit der Größe des Alkyl- bzw. Arylsubstituenten R zu (Abb. 8). Je voluminöser dieser ist, desto besser wird das zentrale Platinatom von seiner Umgebung abgeschirmt. Die Inertheit der Komplexe steigt daher in folgender Reihenfolge:



Die „thermischen“ Daten der erhaltenen Komplexe zeigen (Tab. 2, S. 22), daß die Sublimationstemperaturen mit zunehmender Größe des DAB-Liganden ansteigen, was einfach durch die steigende Molmasse der Verbindungen zu erklären ist. Gleichzeitig ist bei verzweigten Alkylsubstituenten R (Abb. 8) bzw. unsymmetrischen DAB-Liganden (wegen Symmetrieebnenminderung) erwartungsgemäß ein leichtes Absinken der Sublimationstemperaturen zu beobachten.

Die erhaltenen Komplexe waren sowohl der massenspektrometrischen als auch der NMR-spektroskopischen Analyse zugänglich. Auf die analytischen Daten wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen. Fußend auf den erhaltenen Ergebnissen kann folgende allgemeine Struktur (Abb. 8) für die dargestellten, quadratisch-planar koordinierten $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{DAB})$ -Komplexe angenommen werden, bei der Diazabutadienliganden als Chelate auftreten. Diese Struktur ist zudem durch eine Röntgenstrukturanalyse eines erhaltenen $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{DAB})$ -Komplexes gesichert.

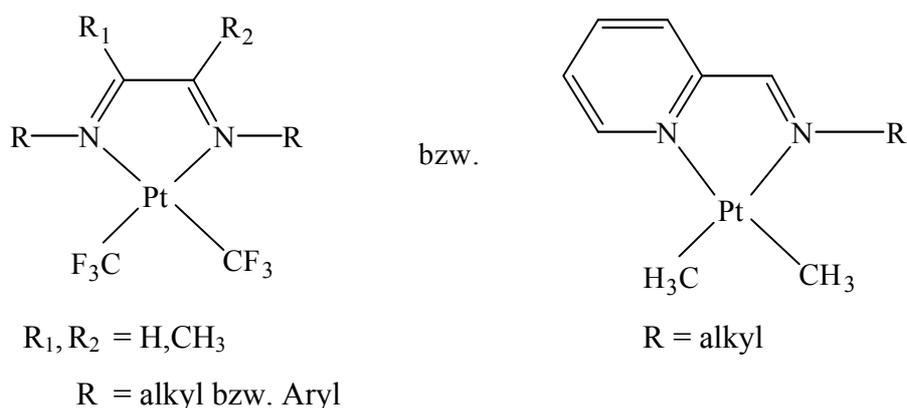


Abb. 8: Im Rahmen der Arbeit erhaltene $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{DAB})$ -Komplexe

Alle $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{DAB})$ -Komplexe mit Glyoxalbis(alkyl/arylimin)- bzw. Diacetylbis(alkyl/arylimin)-Liganden besitzen neben einer C_2 -Achse zwei vertikale Symmetrieebenen, die durch das Platinatom verlaufen und die Liganden jeweils in zwei symmetrische Hälften teilen. Diese Verbindungen besitzen somit C_{2v} -Symmetrie.

Charakteristische Eigenschaften und Ausbeuten der dargestellten Komplexe sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: Charakteristische Daten der dargestellten Komplexe

Pt(CF₃)₂(DAB) DAB =	Farbe	Schmp. [°C]	Subp. (10⁻² mbar) [°C]	Ausbeute [%]
Glyoxalbis- (<i>isopropylimin</i>)	gelb	*	124	81
Glyoxalbis- (<i>cyclohexylimin</i>)	orange	*	158	76
Glyoxalbis- (2-methylphenylimin)	orange	*	176	73
Glyoxalbis- (2,6-dimethylphenylimin)	orange	*	174	83
Methylglyoxalbis- (<i>isopropylimin</i>)	rot- orange	*	132	76
Methylglyoxalbis- (2,6-dimethylphenylimin)	orange	*	198	85
Diacetylbis- (<i>n-propylimin</i>)	hellgelb	*	156	71
Diacetylbis- (phenylimin)	orange	*	218	65
Diacetylbis- (2-methylphenylimin)	orange	*	192	85
Diacetylbis- (2,6-dimethylphenylimin)	orange	*	212	73
Pyridin-2-carb(<i>n-propylimin</i>)	orange	*	152	76
Pyridin-2-carb(<i>isopropylimin</i>)	gelb	188,4	144	72

* vorher Zersetzung

3.1 Analytische Daten von Pt(CF₃)₂(glyoxalbis(*isopropylimin*))

Die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung wird durch die NMR-Spektren belegt. Alle beobachteten Signale lassen sich eindeutig zuordnen. Die Signale des an Platin gebundenen Diazabutadiens sind gegenüber jenen des freien Liganden deutlich verschoben. Da die einzelnen Signalgruppen nur einmal auftauchen, kann angenommen werden, daß die Zielverbindung isomerenrein erhalten wurde. Dies gilt, mit Ausnahme des Pt(CF₃)₂(diacetylbis-(2-methylphenylimins)) (S. 70f.), auch für alle anderen in dieser Arbeit erhaltenen Komplexe.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 9, 10, S. 24, 25; Tab. 3, S. 24) werden nur drei verschiedene Signale detektiert, was das Vorliegen eines symmetrischen Komplexes der C_{2v}-Symmetrie anzeigt. Das Signal der Methinprotonen A in 2,3-Stellung des DAB, die aufgrund der Symmetrie des Moleküls chemisch äquivalent sind, erscheint bei 8,93 ppm. Es ist im Vergleich zu seiner Lage im Spektrum des ungebundenen Liganden um 1,08 ppm nach tiefem Feld verschoben. Das Singulett ist von einem Dublett überlagert, das aus der Kopplung der mit 33,8 %iger Häufigkeit vorkommenden NMR-aktiven ¹⁹⁵Pt-Kerne mit dem Kernspin I=1/2 resultiert. Die ³J_{H-Pt}-Kopplungskonstante beträgt 43,7 Hz. Das Auftreten dieser Kopplung stellt einen Beweis für die Bindung des Glyoxalbis(*isopropylimin*) an das Platinatom dar. Überraschend dabei ist, daß die Kopplung über das Quadrupolmoment des Stickstoffs hin sichtbar ist. Das Quadrupolmoment des Stickstoffs bewirkt jedoch eine leichte Verbreiterung des Signals.

Das Signal der Methinprotonen B erscheint bei 4,53 ppm und erfährt im Vergleich zu seiner Lage im Spektrum des freien Diazabutadiens eine Tieffeldverschiebung von 1,05 ppm. Es ist durch Kopplung mit den H-Atomen der benachbarten Methylgruppen D zu einem Heptett mit der Kopplungskonstanten ³J_{H-H} = 6,5 Hz aufgespalten. Das Signal dieser Methylprotonen bei 1,39 ppm erscheint deshalb als Dublett mit gleicher Kopplungskonstante. Seine Verschiebung nach tiefem Feld beträgt 0,23 ppm.

Das {¹H}¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 11, 12, S. 25, 26; Tab. 4, S. 25) zeigt ebenfalls das Vorliegen eines symmetrischen Komplexes an, da nur drei verschiedene Signale detektiert werden. Das Signal der äquivalenten Methinkohlenstoffatome 1 erscheint bei 166,95 ppm. Es ist im Vergleich zu seiner Lage im Spektrum des freien Liganden um 6,79 ppm nach tiefem Feld verschoben. Das Hauptsignal ist durch eine ²J_{C-Pt}-Kopplung von einem Dublett überlagert, dessen Kopplungskonstante 21,0 Hz beträgt. Die Methin- und Methylkohlenstoffatome der

*iso*Propylgruppen zeigen bei 59,30 bzw. 22,48 ppm Resonanz und sind damit um 2,53 bzw. 1,80 ppm nach hohem Feld verschoben. Das Signal der Methinkohlenstoffatome 2 ist ebenfalls durch $^2J_{C-Pt}$ -Kopplung von einem Dublett überlagert, dessen Kopplungskonstante 40,7 Hz beträgt. Die Kohlenstoffe 1 und 2 zeigen aufgrund der Nähe zum ^{14}N -Kern eine leichte Verbreiterung ihrer Signale. Die 2J -Kopplungen zum Platin sind auch in diesen Fällen trotz des Quadrupolmoments des dazwischen liegenden Stickstoffs sichtbar. Das Signal der quartären C-Atome 4 der CF_3 -Gruppen ist wie erwartet sehr schwach und kann von dem Untergrundrauschen nicht unterschieden werden. In allen anderen $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektren der erhaltenen Komplexe kann dieses Signal ebenfalls nicht beobachtet werden.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 11, 13, S. 25, 26; Tab. 4, S. 25) zeigt erwartungsgemäß nur ein Signal der F-Atome α bei -25,01 ppm, das durch $^2J_{F-Pt}$ -Kopplung ein das Hauptsignal überlagerndes Dublett mit einer Kopplungskonstante von 767,3 Hz aufweist. Im Vergleich zu der Ausgangsverbindung $Pt(CF_3)_2COD$ ($^2J_{F-Pt} = 736,0 \text{ Hz}^{[53]}$) weist die Zielverbindung eine etwas höhere Kopplungskonstante auf, was auf einen kleineren trans-Effekt des Diazabutadiens gegenüber jenem des Cyclooctadiens auf die CF_3 -Gruppen schließen läßt. Das gleiche gilt auch für die Diazabutadiene in den übrigen $Pt(CF_3)_2(DAB)$ -Komplexen ($^2J_{F-Pt}$: 741,1- 784,7 Hz).

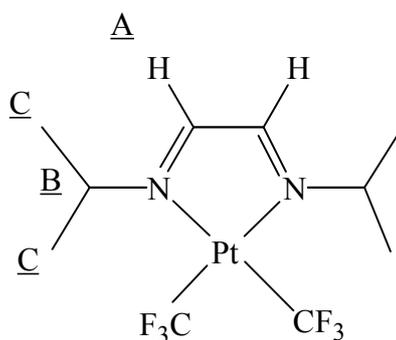


Abb. 9: Numerierung der H-Atome in $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

Tab. 3: 1H -NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
1H	8,93 (7,85)	D/S ($^3J_{H-Pt} = 43,7$)	<u>A</u>
	4,53 (3,48)	H ($^3J_{H-H} = 6,5$)	<u>B</u>
	1,39 (1,16)	D ($^3J_{H-H} = 6,5$)	<u>C</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

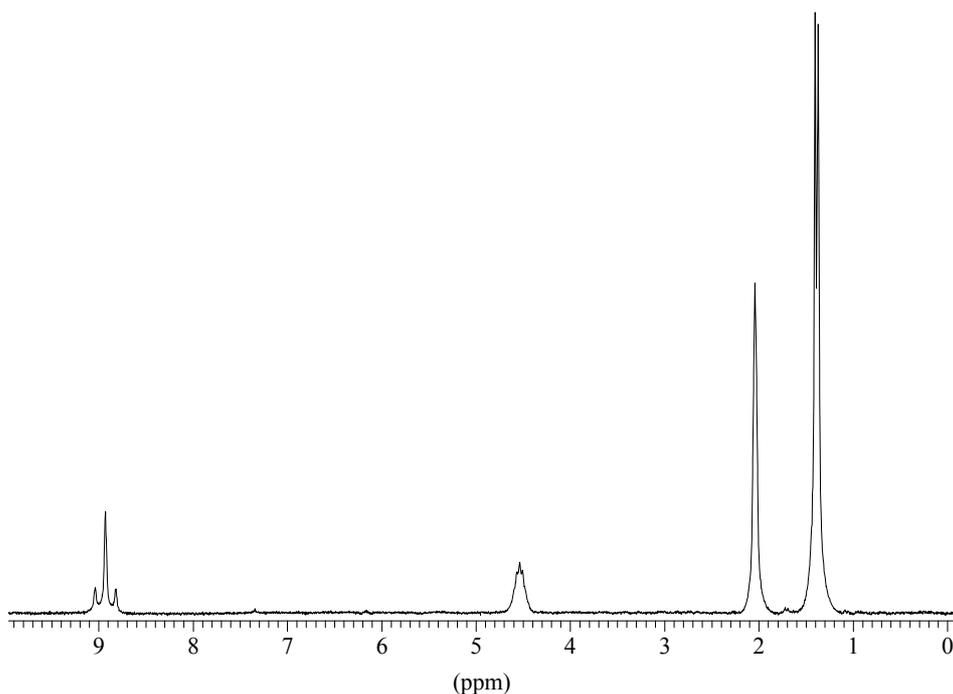


Abb. 10: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

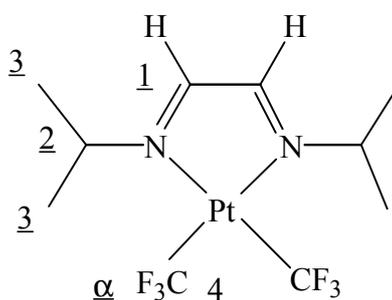


Abb. 11: Numerierung der C- und F-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

Tab. 4: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	166,95 (160,16)	D/S ($^2J_{\text{C-Pt}} = 21,0$)	<u>1</u>
	59,30 (61,83)	D/S ($^2J_{\text{C-Pt}} = 40,7$)	<u>2</u>
	22,48 (24,28)	S	<u>3</u>
^{19}F	-25,01	D/S ($^2J_{\text{F-Pt}} = 767,3$)	<u>alpha</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

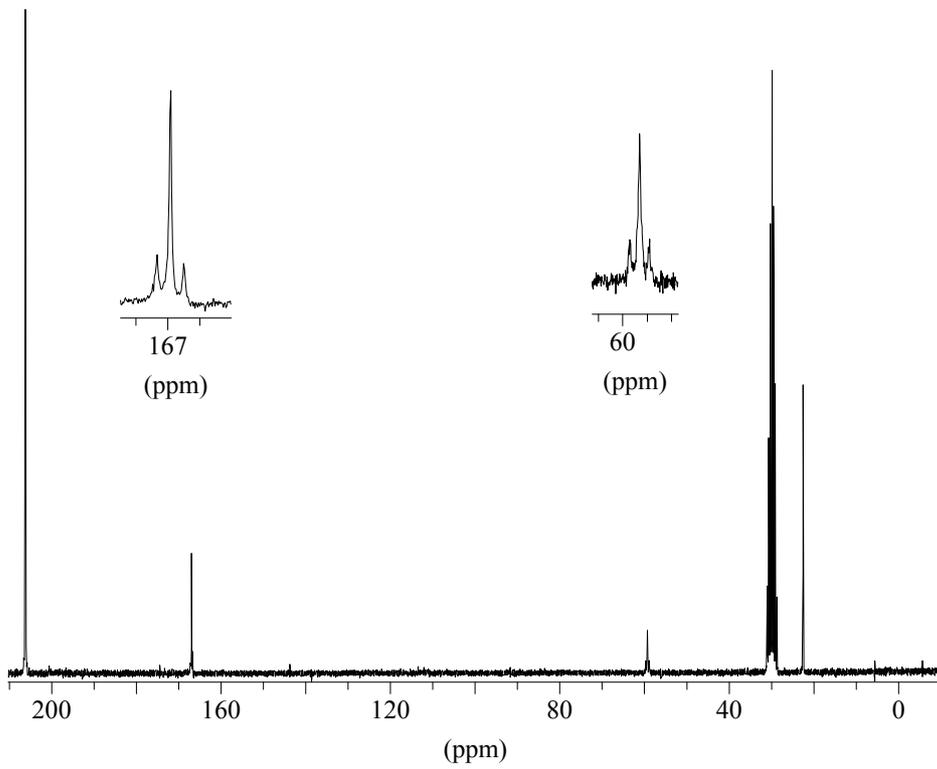


Abb. 12: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

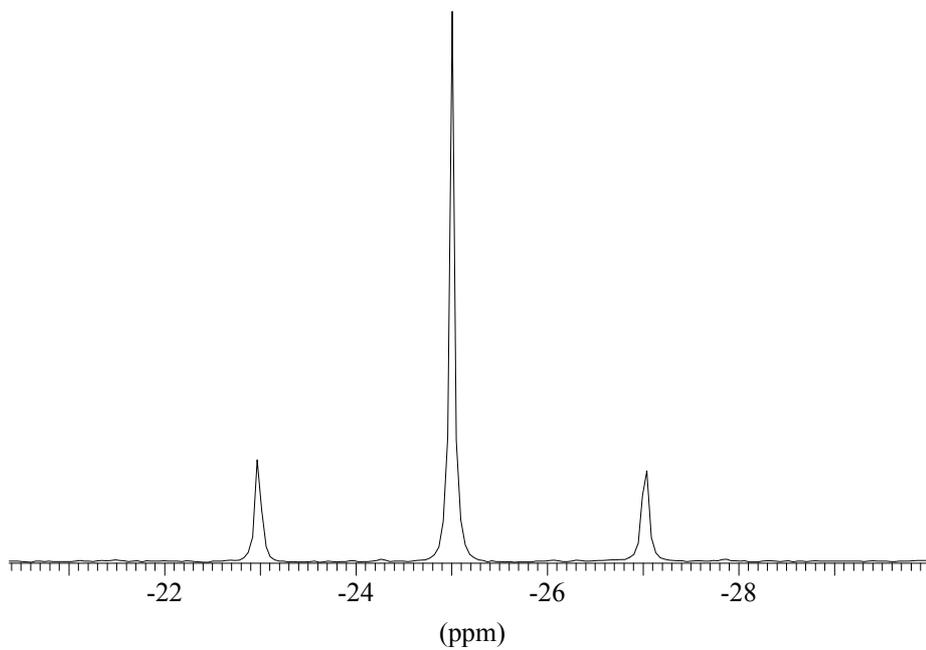


Abb. 13: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

Im Massenspektrum (Abb. 14, S. 28; Tab. 5) wird die Existenz der Zielverbindung durch den Molekülionenpeak bei $m/z = 473$ belegt. Da dies gleichzeitig der Peak mit der größten registrierten Masse ist, folgt daraus, daß der dargestellte Komplex monomer vorliegt. Daneben werden einige Peaks geringerer Masse detektiert, die typischen Fragmentationen des Moleküls zuzuordnen sind. So entsteht das Hauptsignal bei $m/z = 454$ durch Abspaltung eines Fluoratoms, während das Fragment bei $m/z = 404$ durch Abspaltung einer CF_3 -Gruppe entsteht. Das Signal bei $m/z = 334$ ergibt sich nach Abspaltung der zweiten CF_3 -Gruppe und eines Wasserstoffatoms. Dieses Signal liegt somit um eine Masseneinheit unter der aus dem Fragmentierungsmuster erwarteten Masse. Da solche Fragmente bei allen hier behandelten Komplexen beobachtet werden, unabhängig von der Art der DAB-Liganden (mit R= Alkyl bzw. Aryl), ist dies nur durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus dem DAB-Grundgerüst oder aus einem der Methylsubstituenten in 2,3-Stellung des Diazabutadiens zu erklären. Diese Wasserstoff-Abspaltung kann mit keinem bisher bekannten Abspaltungsmechanismus erklärt werden. Auffällig ist, daß Fragmente durch direkte Abspaltung des DAB-Liganden vom Molekülion fehlen. Zudem werden Signale detektiert, die aus dem Zerfall des noch platingebundenen DAB-Liganden hervorgehen ($m/z = 291$). Dies belegt eindeutig die starke Bindung des Diazabutadiens zum Platin. Dieser Sachverhalt kann auch auf die anderen Komplexe übertragen werden, da diesbezüglich gleiche Beobachtungen gemacht werden.

Tab.5: Massenspektrometrische Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
473	4,9	M^+
454	100,0	$[M-F]^+$
404	24,4	$[M-CF_3]^+$
334	21,1	$[Pt(DAB-H)]^+$
291	6,2	$[Pt(DAB-C_3H_7)]^+$
139	6,1	$[DAB-H]^+$
125	4,3	$[DAB-CH_3]^+$
97	5,9	$[DAB-C_3H_7]^+$
83	5,0	$[C_3H_7NC_2H_2]^+$
70	4,0	$[DAB/2]^+$

Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

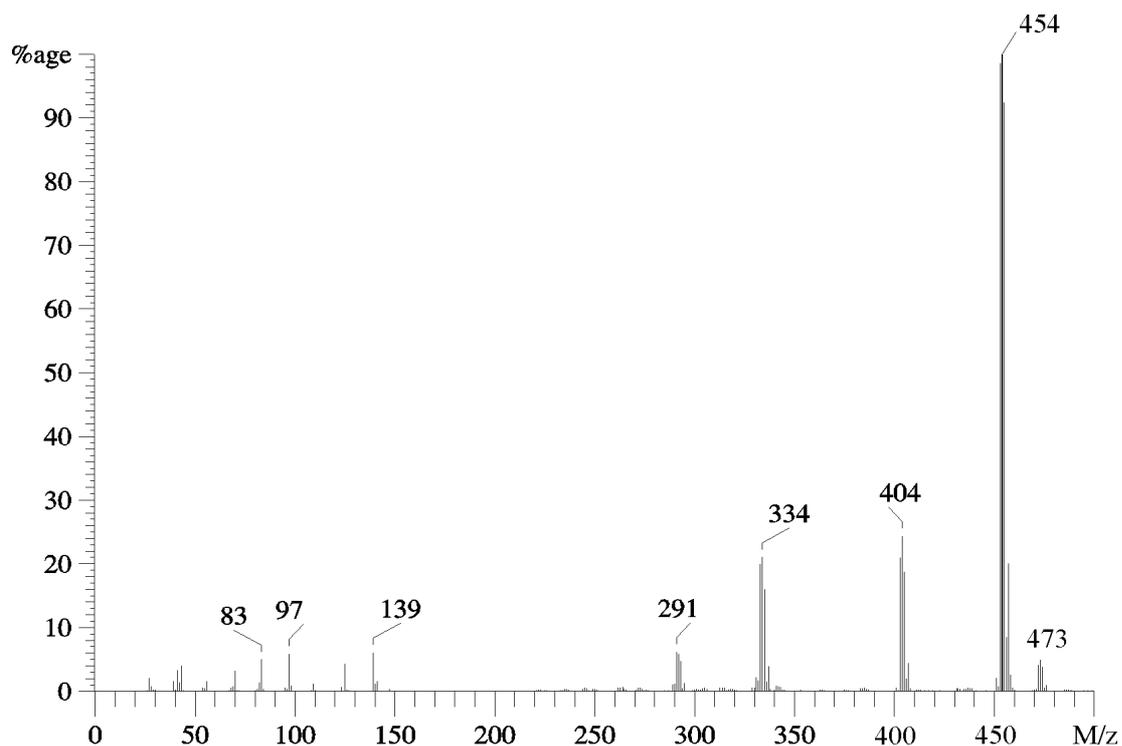


Abb. 14: Massenspektrum von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

Ein Isotopenmustervergleich des detektierten Molekülpeaks im Bereich von $m/z = 473$ mit der berechneten Isotopenmustersimulation der entsprechenden Summenformel $C_{10}H_{16}F_6N_2Pt$ zeigt gute Übereinstimmung (Abb. 15). Dies untermauert die Existenz der Zielverbindung.

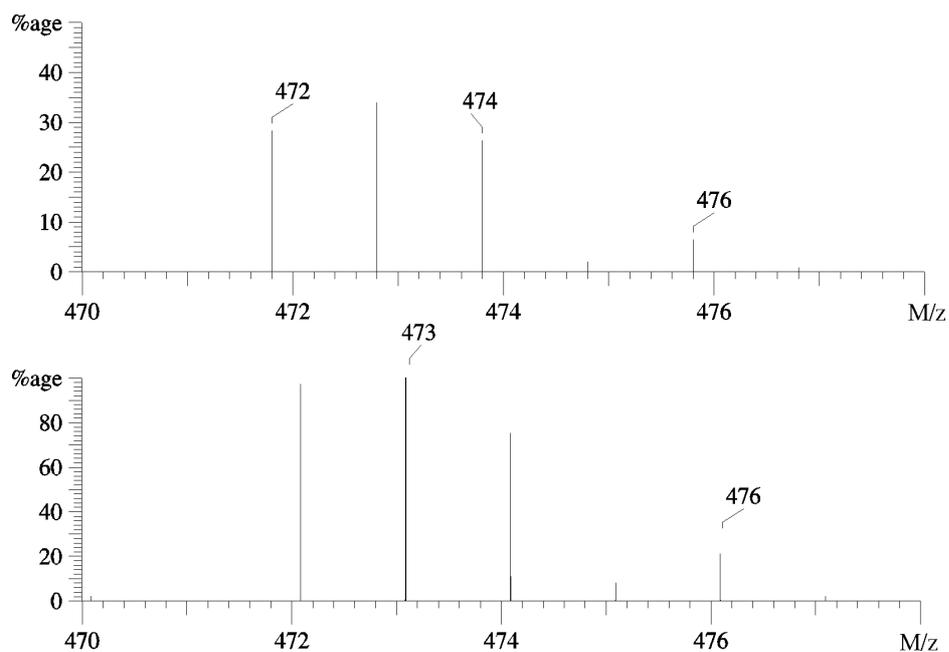


Abb. 15: Isotopenmustervergleich des Molekülpeaks bei $m/z = 473$

oben: gemessen, unten: berechnet

Das Massenspektrum zeigt, daß Fluor und CF_3 typische Abspaltungsgruppen sind. Beziehend auf die erhaltenen massenspektrometrischen Daten kann daher für den erhaltenen Komplex gemäß Abb. 16 folgender Fragmentierungsweg formuliert werden. Der hier angegebene Zerfallsweg ist auch für die anderen dargestellten $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{DAB})$ -Komplexe typisch.

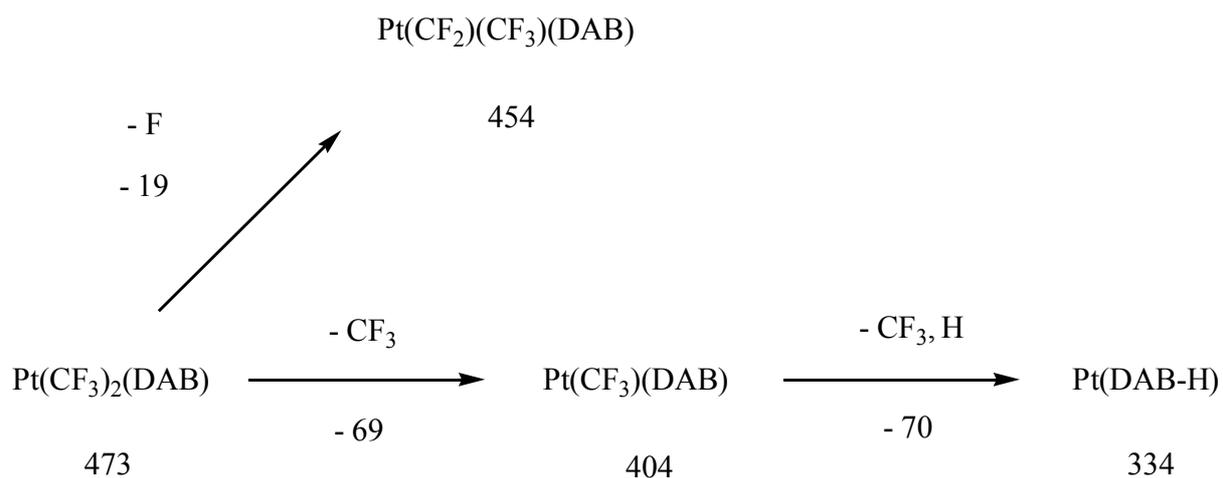


Abb. 16: Fragmentierungsweg von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$

3.2 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 17, 19, S. 30, 32; Tab. 6) treten die für den Komplex erwarteten Signale auf. Das Signal der Methinprotonen A des Diazabutadiengrundgerüsts erscheint bei 8,54 ppm und ist durch $^3\text{J}_{\text{H-Pt}}$ -Kopplung mit den NMR-aktiven ^{195}Pt -Kern von einem Dublett überlagert, dessen Kopplungskonstante 45,2 Hz beträgt. Die Tieffeldverschiebung gegenüber seiner Lage im freien Liganden beträgt 0,67 ppm. Die Methinprotonen C des *cyclo*Hexylringes zeigen bei 4,04 ppm Resonanz und sind somit um 0,90 ppm nach tiefem Feld verschoben. Die anderen H-Atome der *cyclo*Hexylringe erzeugen ein Multiplett höherer Ordnung, so daß eine Zuordnung einzelner Peaks zu den verschiedenen CH_2 -Gruppen der Ringe nicht möglich ist.

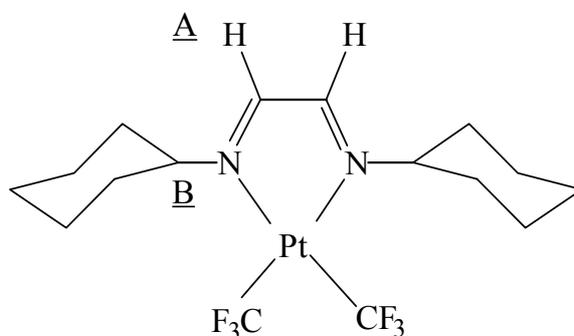


Abb. 17: Numerierung der H-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

Tab. 6: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	8,54 (7,87)	D/S ($^3\text{J}_{\text{H-Pt}} = 45,2$)	<u>A</u>
	4,04 (3,14)	M	<u>B</u>
	2,15-1,29 (1,64-1,37)	M	cHex-H-Atome

Lösemittel: Acetonitril- d_3 ; Meßtemperatur: RT

Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 18, 20, S. 31, 32; Tab. 7) erscheinen die Signale der Methinkohlenstoffatome 1 und 2 bei 167,02 ppm bzw. 67,53 ppm. Im Vergleich zu ihrer Lage im Spektrum des freien Liganden erfahren diese Signale eine deutliche Verschiebung nach tiefem Feld um 6,74 ppm bzw. nach hohem Feld um 2,19 ppm. Die ^{195}Pt -Satelliten der $^2J_{\text{C-Pt}}$ -Kopplung gehen bei den Methinkohlenstoffatomen 2 im Untergrundrauschen verloren, so daß das entsprechende Signal als Singulett erscheint. Das Signal bei 33,71 ppm kann dem Methylenkohlenstoff 3 des *cyclo*Hexylringes zugeordnet werden, während die Signale bei 26,22 ppm bzw. 25,86 ppm den übrigen Kohlenstoffatomen des *cyclo*Hexylringes angehören. Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 18, 21, S. 31, 33; Tab. 7) zeigt ein Signal der CF_3 -Fluoratome α bei -25,77 ppm, das durch $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplung ein das Hauptsignal überlagerndes Dublett mit einer Kopplungskonstante von 762,9 Hz aufweist.

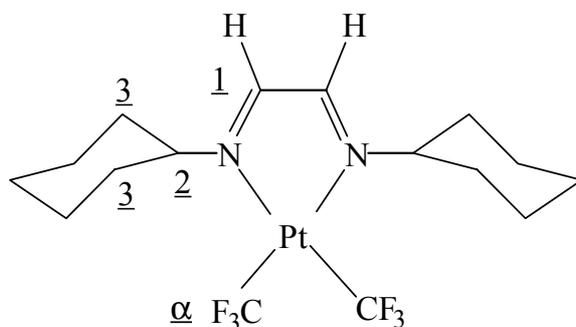


Abb. 18: Numerierung der C- und F-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

Tab. 7: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	167,02 (160,28)	D/S ($^2J_{\text{C-Pt}} = 21,4$)	<u>1</u>
	67,53 (69,72)	S	<u>2</u>
	33,71 (34,33)	S	<u>3</u>
	26,22 (26,27)	S	<i>c</i> Hex-C-Atome
	25,86 (25,01)	S	<i>c</i> Hex-C-Atome
^{19}F	-25,77	D/S ($^2J_{\text{F-Pt}} = 762,9$)	α

Lösemittel: Acetonitril- d_3 ; Meßtemperatur: RT

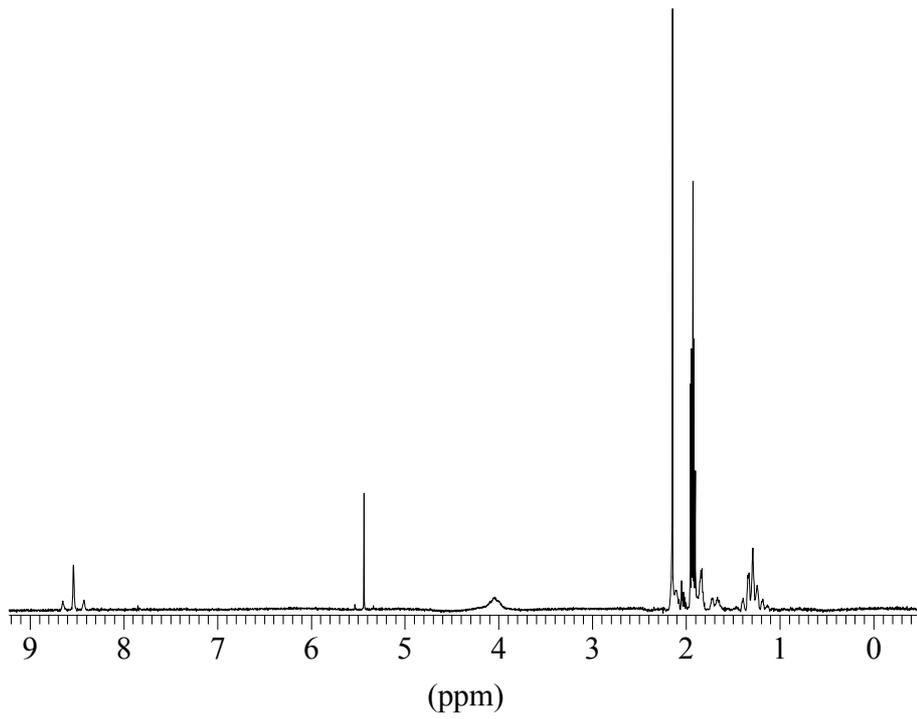


Abb. 19: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

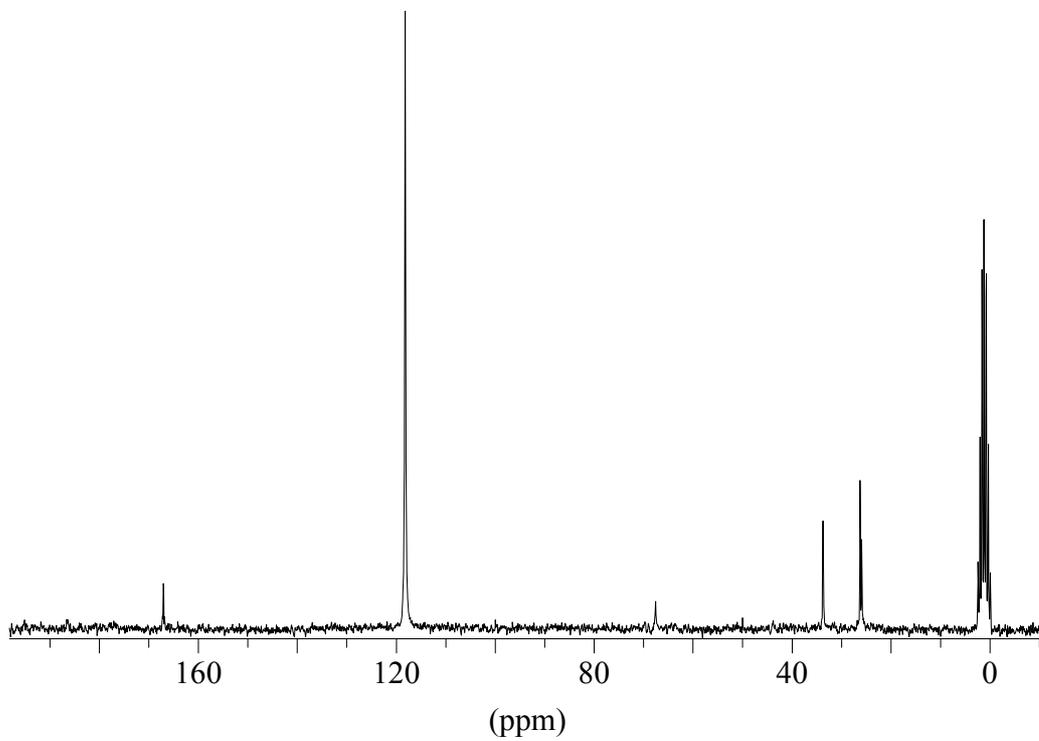


Abb. 20: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

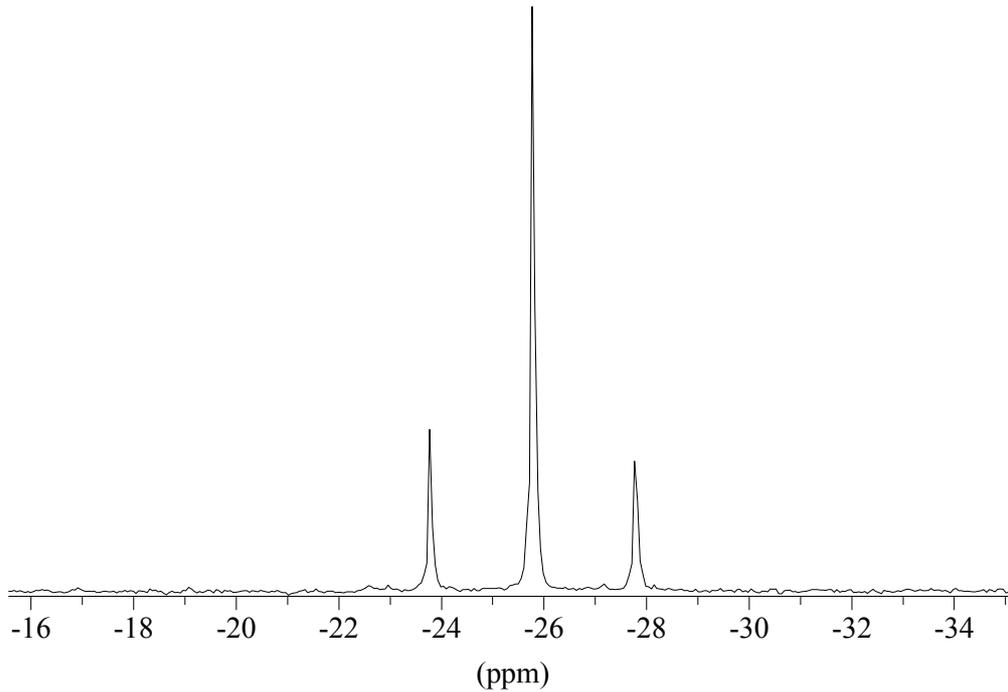


Abb. 21: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

Das Massenspektrum des Komplexes (Abb. 22, S. 34; Tab. 8) zeigt bei $m/z = 553$ das Signal des Molekülions als Peak mit der größten Masse. Daneben zeigen sich Signale, die aus dem Zerfall des Ions hervorgehen.

Tab.8: Massenspektrometrische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
553	1,9	M^+
534	6,2	$[\text{M-F}]^+$
484	15,8	$[\text{M-CF}_3]^+$
464	7,9	$[\text{PtCF}_2(\text{DAB-H})]^+$
414	100,0	$[\text{Pt}(\text{DAB-H})]^+$
137	2,5	$[\text{DAB-C}_6\text{H}_{11}]^+$
83	3,2	$[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$
82	4,0	$[\text{C}_6\text{H}_{10}]^+$

Tiegeltemperatur: 200 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

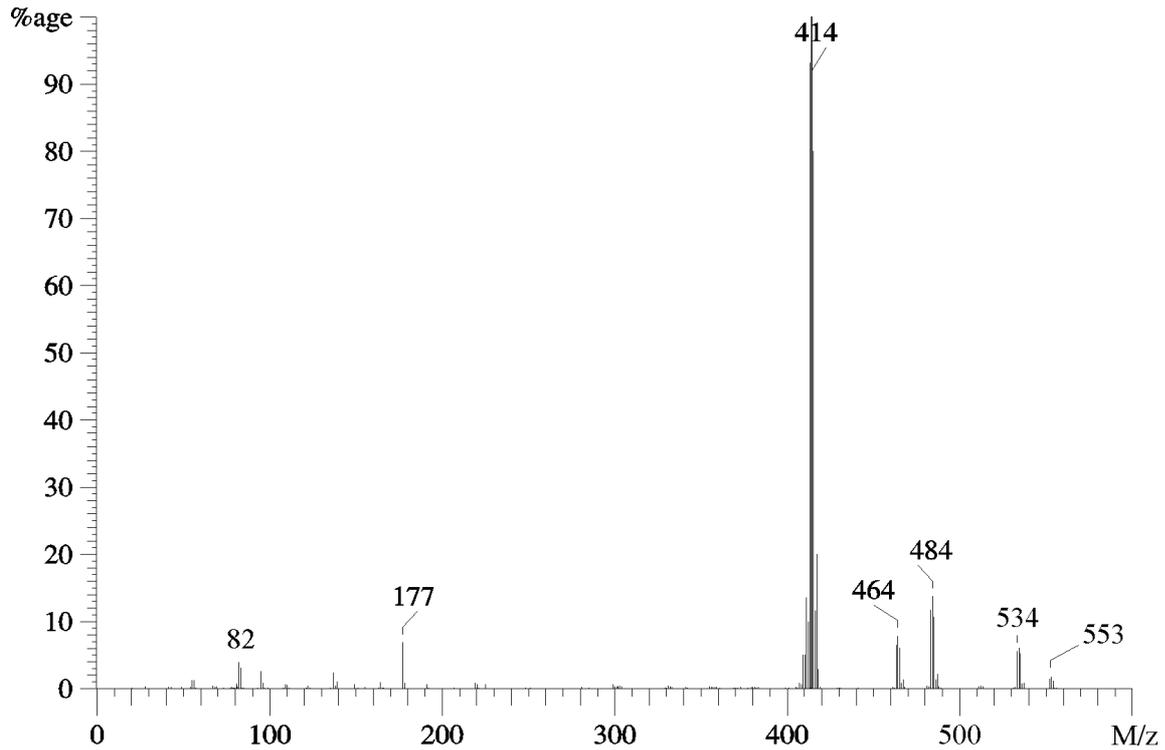


Abb. 22: Massenspektrum von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

Ein Isotopenmustervergleich des detektierten Molekülpeaks im Bereich von $m/z = 553$ mit der berechneten Isotopenmustersimulation (Abb. 23) belegt die Existenz der Zielverbindung mit der Summenformel $C_{16}H_{24}F_6N_2Pt$.

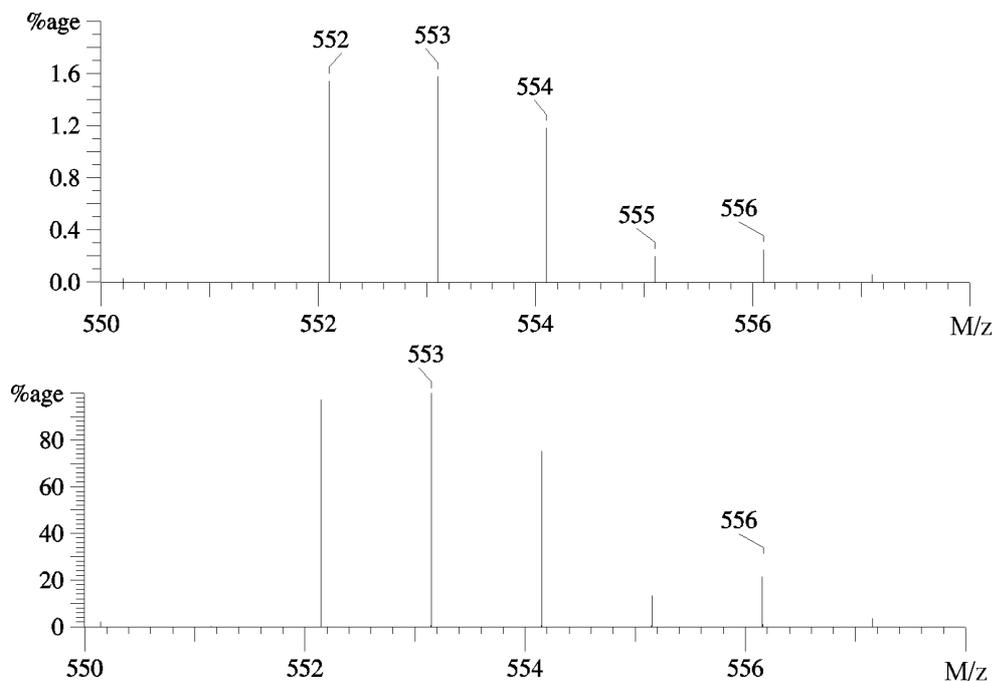


Abb. 23: Isotopenmustervergleich des Molekülpeaks bei $m/z = 553$

oben: gemessen, unten: berechnet

Im Massenspektrum der Zielverbindung liegen Fluor und CF_3 als typische Abspaltungsgruppen vor. Die Auswertung der erhaltenen massenspektrometrischen Daten ergibt folgenden Fragmentierungsweg (Abb. 24).

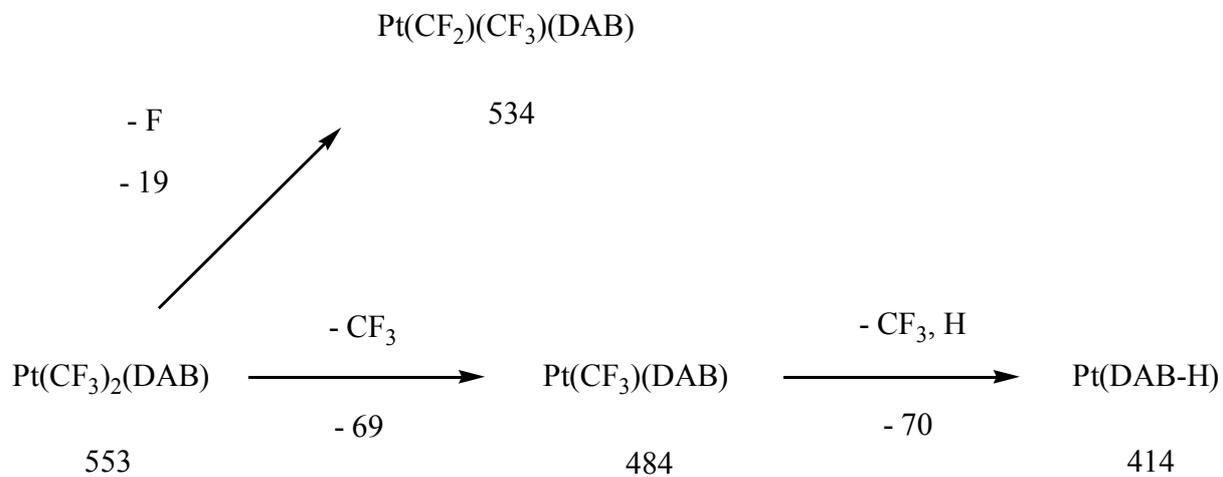


Abb. 24: Fragmentierungsweg von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\text{cyclohexylimin}))$

3.3 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verbindungen trägt dieser Komplex an den Stickstoffatomen in 1,4-Stellung des DAB keine Alkyl-, sondern Arylsubstituenten. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 25, 27, S. 36, 38; Tab. 9) der Verbindung erkennt man die erwarteten Signale. Das Signal der Methinprotonen A erscheint bei 9,02 ppm. Es ist im Vergleich zu seiner Lage im Spektrum des freien Liganden um 0,73 ppm nach tiefem Feld verschoben. Die ^{195}Pt -Satelliten der $^3\text{J}_{\text{H-Pt}}$ -Kopplung weisen eine Kopplungskonstante von 41,4 Hz auf. Die Signale der aromatischen Protonen erscheinen in einem Bereich von 7,40-7,13 ppm. Eine genaue Zuordnung zu den einzelnen Ringprotonen ist aufgrund des komplizierten Spinsystems (ABCD) nicht möglich. Die Methylprotonen B in 2-Stellung der aromatischen Reste zeigen bei 2,44 ppm ein Singulett, das lediglich eine Tieffeldverschiebung von 0,05 ppm aufweist.

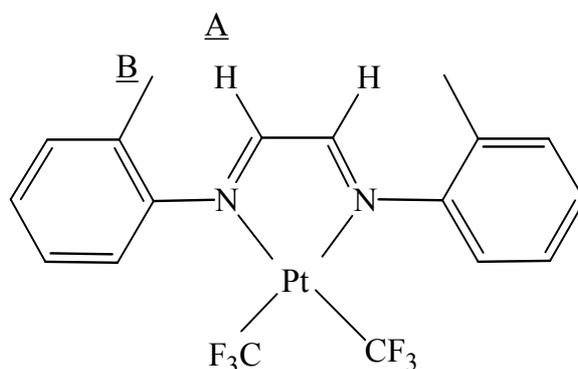


Abb. 25: Numerierung der H-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Tab. 9: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	9,02 (8,29)	D/S ($^3\text{J}_{\text{H-Pt}} = 41,4$)	<u>A</u>
	7,40-7,13 (7,28-7,15)	M	aromatische H-Atome
	2,44 (2,39)	S	<u>B</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 26, 28, S. 37, 38; Tab. 10) des Komplexes können alle auftretenden Signale eindeutig zugeordnet werden. Mit Ausnahme der aromatischen Kohlenstoffatome, die kaum eine Verschiebung erfahren, sind die Signale aller anderen Kohlenstoffatome des DAB im Vergleich zu ihrer Lage im Spektrum des freien Liganden nach tiefem Feld verschoben. So werden die Signale der Methinkohlenstoffatome 1 und 2 bei 171,41 ppm bzw. 150,78 ppm detektiert, was einer Tieffeldverschiebung von 11,70 ppm bzw. 1,26 ppm entspricht. Aufgrund der begrenzten Auflösung des Spektrums erscheinen diese Kohlenstoffe als leicht verbreiterte Signale ohne erkennbare ^{195}Pt -Satelliten. In fast unveränderter Lage erscheint das Signal der Methylkohlenstoffatome 3 in 2-Stellung der aromatischen Reste bei 17,92 ppm.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 26, 29, S. 37, 39; Tab. 10) erkennt man bei -25,74 ppm das Signal der CF_3 -Fluoratome α mit ^{195}Pt -Satelliten. Diese weisen eine $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplungskonstante von 784,7 Hz auf.

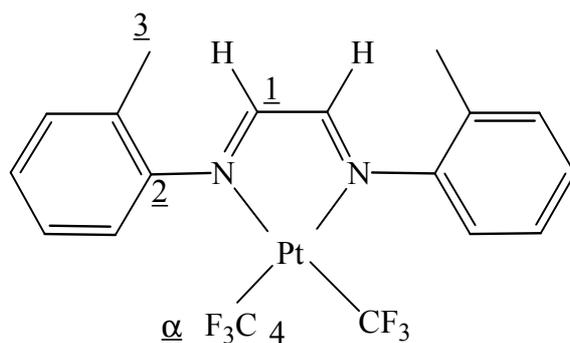


Abb. 26: Numerierung der C- und F-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Tab. 10: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	171,41 (159,71)	S	<u>1</u>
	150,78 (149,52)	S	<u>2</u>
	131,20-122,09 (132,84-117,29)	S	aromatische C-Atome
	17,92 (17,83)	S	<u>3</u>
^{19}F	-25,74	D/S ($^2J_{\text{F-Pt}} = 784,7$)	α

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

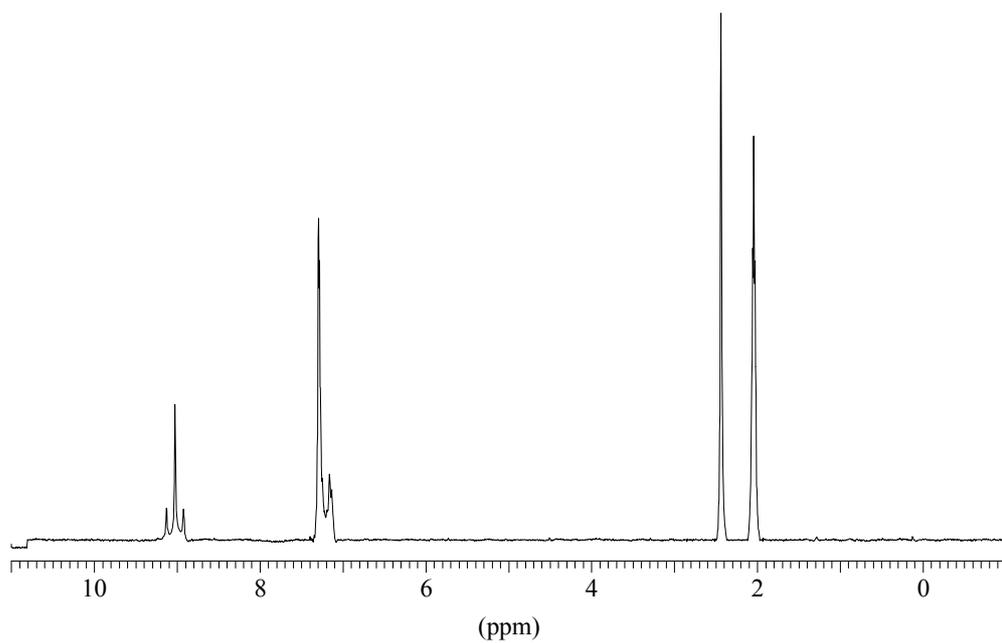


Abb. 27: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

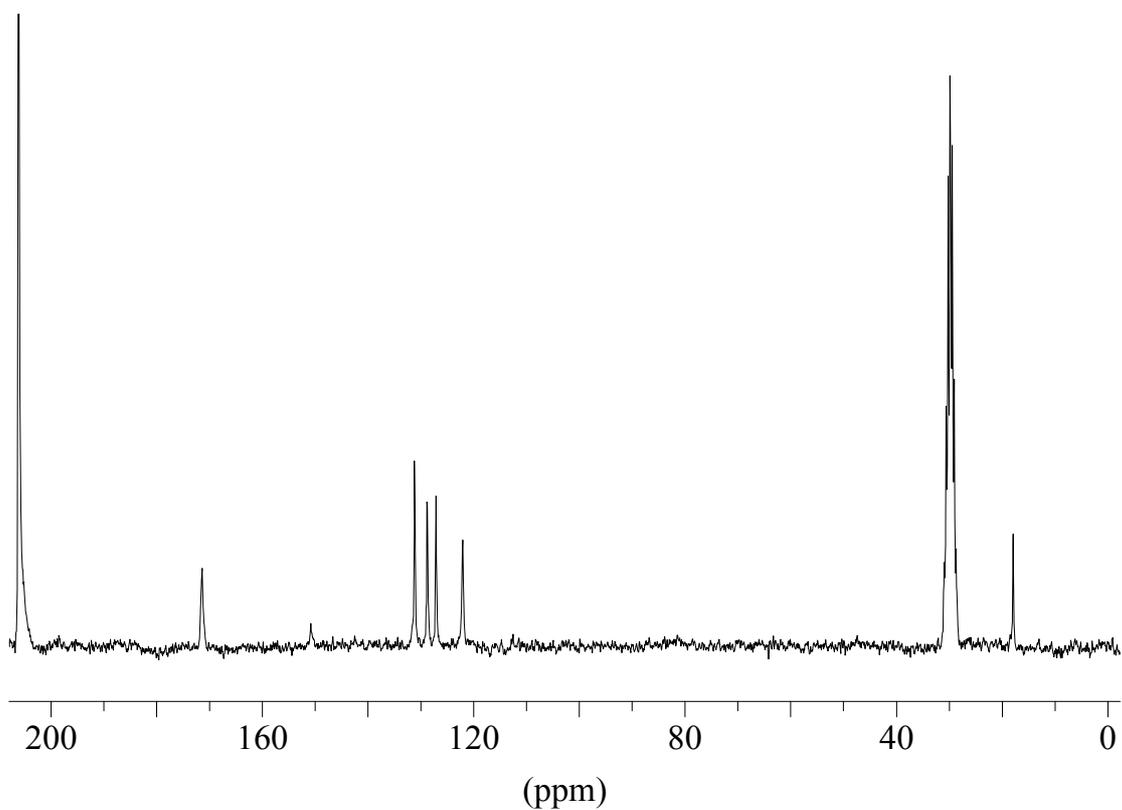


Abb. 28: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

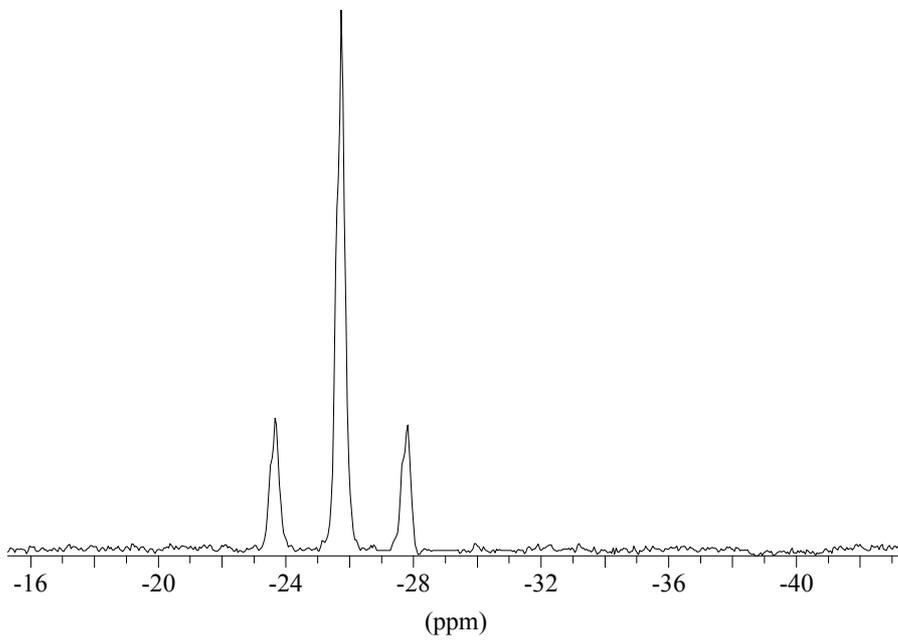


Abb. 29: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

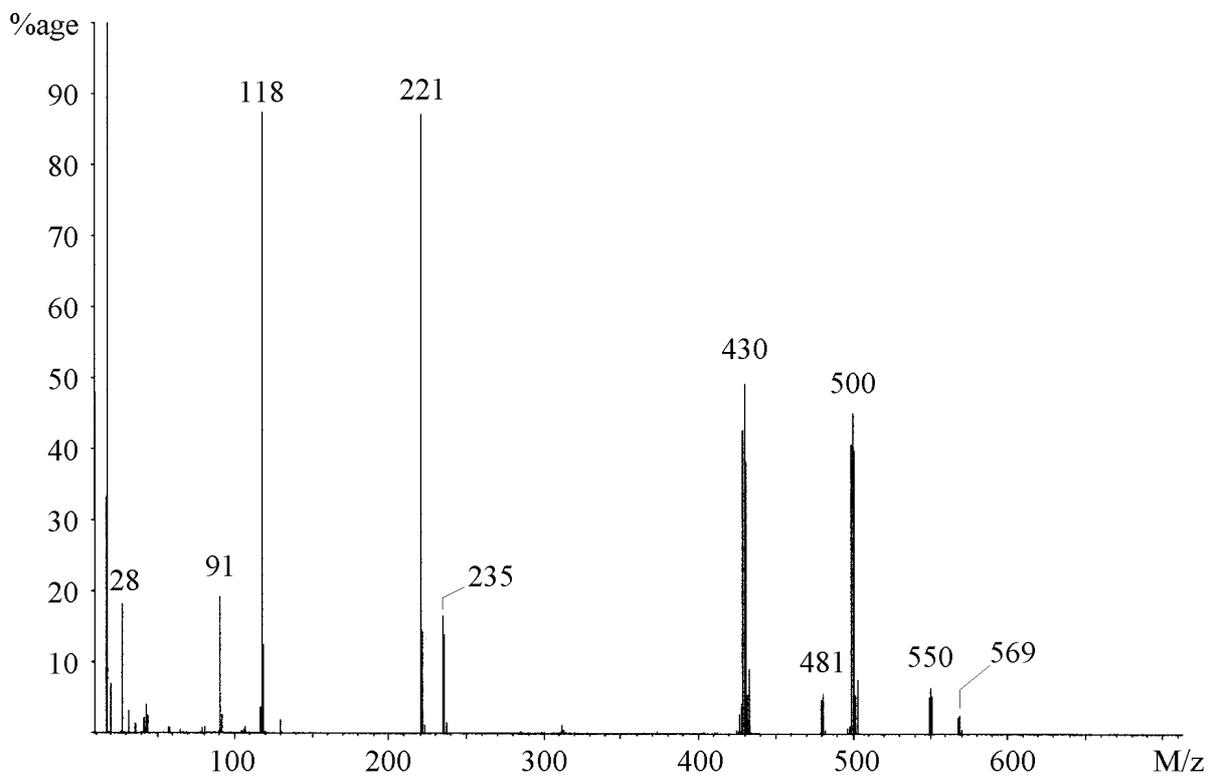


Abb. 30: Massenspektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Im Massenspektrum dieser Verbindung (Abb. 30, S. 39; Tab. 11) wird bei $m/z = 569$ das Signal des Molekülions als Peak mit der größten Masse detektiert. Zu sehen sind ebenfalls Signale, die aus dem Zerfall des Ions hervorgehen.

Tab.11: Massenspektrometrische Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
569	2,9	M^+
550	6,8	$[M-F]^+$
500	45,9	$[M-CF_3]^+$
481	4,9	$[PtCF_2(DAB)]^+$
430	49,2	$[Pt(DAB-H)]^+$
236	16,3	$[DAB]^+$
235	17,5	$[DAB-H]^+$
221	86,4	$[DAB-CH_3]^+$
118	88,6	$[DAB/2]^+$
91	18,7	$[2\text{-Meph}]^+$

Tiegeltemperatur: 190 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

Fußend auf den erhaltenen massenspektrometrischen Daten kann für diesen Komplex folgender Fragmentierungsweg (Abb. 31) angenommen werden.

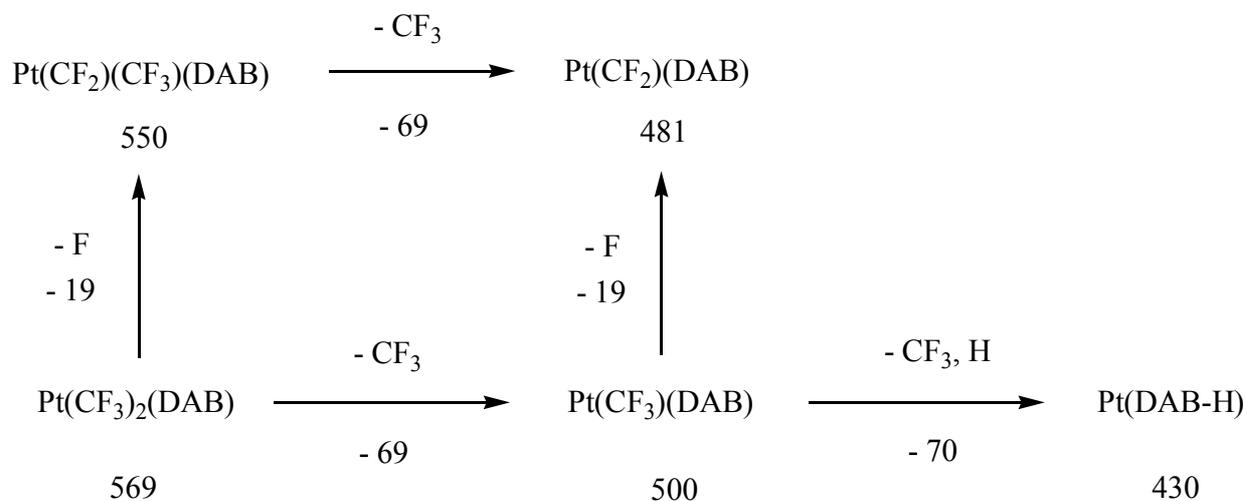


Abb. 31: Fragmentierungsweg von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

3.4 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 32, 34, S. 41, 43; Tab. 12) des Komplexes erscheint das Signal der Methinprotonen A bei 9,03 ppm. Es ist von ^{195}Pt -Satelliten mit der Kopplungskonstante $^3J_{\text{H-Pt}} = 44,0$ Hz überlagert. Im Vergleich zu seiner Lage im Spektrum des freien Liganden ist es um 0,91 ppm nach tiefem Feld verschoben. Die Signale der aromatischen Protonen, welche ein AB_2 -Spinsystem darstellen, zeigen bei 7,14 ppm als verbreitertes Signal Resonanz. Die Methylprotonen B in 2,6-Stellung der aromatischen Reste erscheinen als ein einziges Singulett bei 2,34 ppm, das eine Tieffeldverschiebung von 0,20 ppm aufweist. Dies legt den Schluß nahe, daß die Arylsubstituenten senkrecht zur Komplexebene angeordnet sind, da alle Methylgruppen äquivalent sind (vgl. Abb. 33, S. 42).

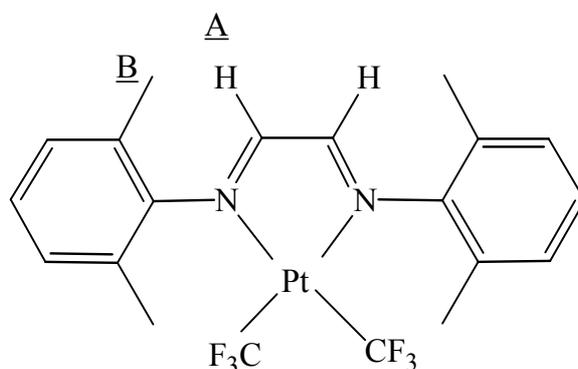


Abb. 32: Numerierung der H-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Tab. 12: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	9,03 (8,12)	D/S ($^3J_{\text{H-Pt}} = 44,0$)	<u>A</u>
	7,14 (7,24-6,91)	M	aromatische H-Atome
	2,34 (2,14)	S	<u>B</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 33, 35, S. 42, 43; Tab. 13) des Komplexes werden die zu erwartenden Signale detektiert. Die Signale der Methinkohlenstoffatome 1 und 2 erscheinen bei 173,12 ppm bzw. 149,56 ppm. Bei beiden Signalen sind ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen, deren $^2J_{\text{C-Pt}}$ -Kopplungskonstanten 17,0 Hz bzw. 22,4 Hz betragen. Die Methylkohlenstoffatome 3 in 2,6-Stellung der aromatischen Reste zeigen bei 17,97 ppm ein einziges Singulett, was die Äquivalenz der Methylgruppen und somit die senkrechte Lage der Arylsubstituenten zur Komplexebene bestätigt. Die C_2 -N-Achse liegt dabei in der Komplexebene (Abb. 33).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 33, 36, S. 42, 44; Tab. 13) ist bei -26,77 ppm das Signal der Fluoratome α der CF_3 -Gruppen mit ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen, deren $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplungskonstante 776,0 Hz beträgt.

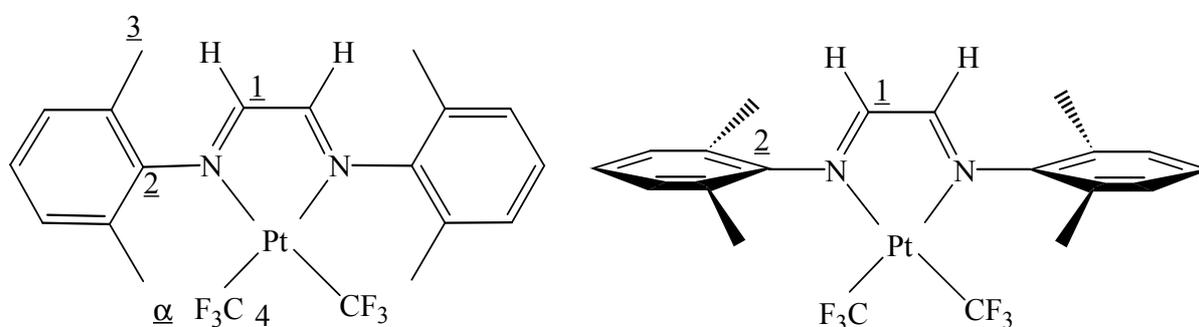


Abb. 33: Numerierung der C- und F-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$ und Lage der 2,6-Dimethylphenylreste zur Komplexebene

Tab. 13: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	173,12 (164,45)	D/S ($^2J_{\text{C-Pt}} = 17,0$)	<u>1</u>
	149,56 (150,99)	D/S ($^2J_{\text{C-Pt}} = 22,4$)	<u>2</u>
	130,25-128,18 (128,99-125,37)	S	aromatische C-Atome
	17,97 (18,19)	S	<u>3</u>
^{19}F	-26,77	D/S ($^2J_{\text{F-Pt}} = 776,0$)	α

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

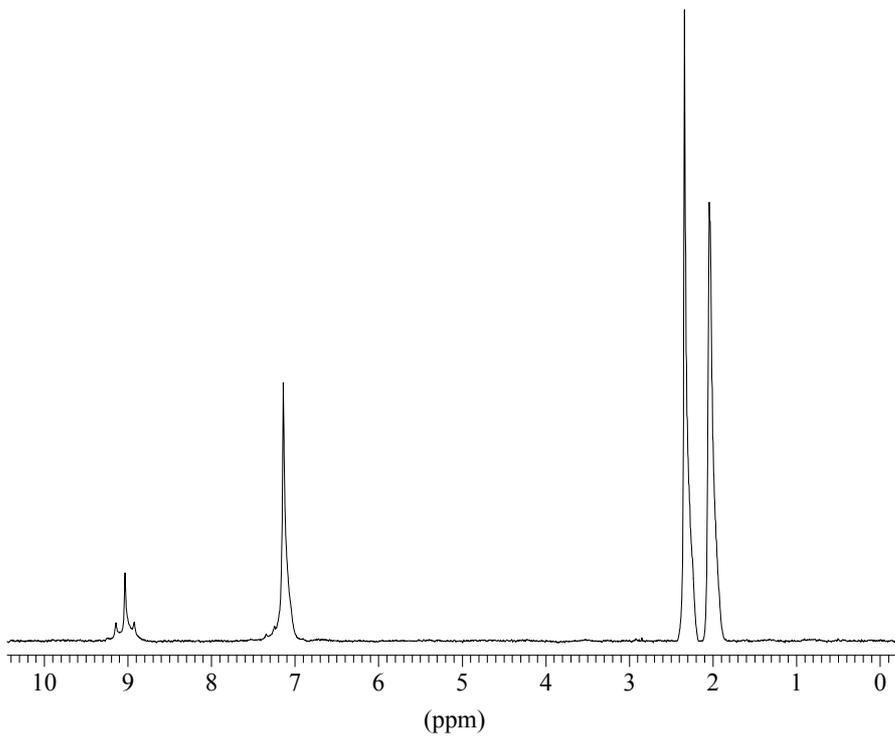


Abb. 34: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

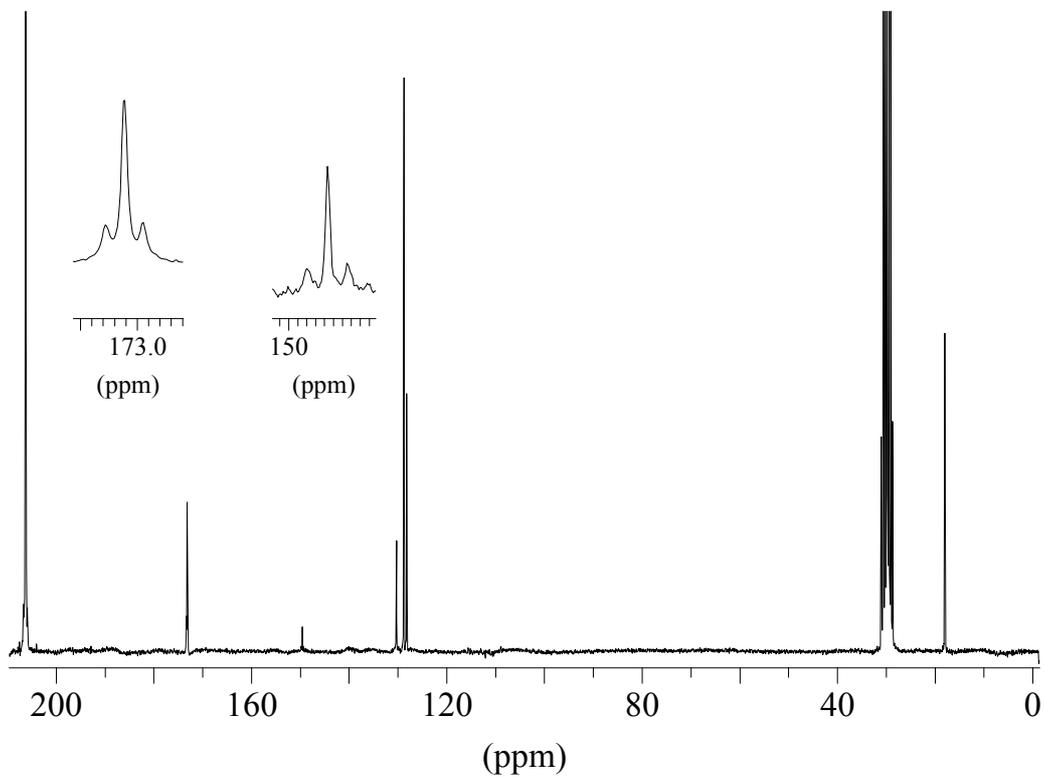


Abb. 35: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

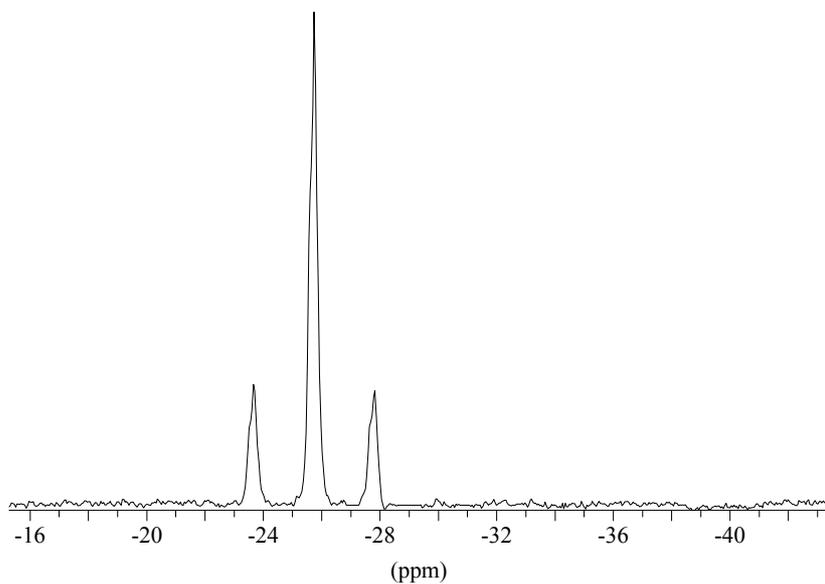


Abb. 36: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Im Massenspektrum des Komplexes (Abb. 37, S. 45; Tab. 14) erscheint bei $m/z = 597$ das Signal des Molekülions als Peak mit der größten Masse. Zu sehen sind zudem typische Fragmente, die aus dem Zerfall des Molekülions hervorgehen.

Tab.14: Massenspektrometrische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
597	3,8	M^+
578	3,6	$[\text{M-F}]^+$
528	20,1	$[\text{M-CF}_3]^+$
458	71,1	$[\text{Pt}(\text{DAB-H})]^+$
249	16,4	$[\text{DAB-CH}_3]^+$
132	15,6	$[\text{DAB}/2]^+$
105	17,9	$[\text{2,6-Dimeph}]^+$

Tiegeltemperatur: 185 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

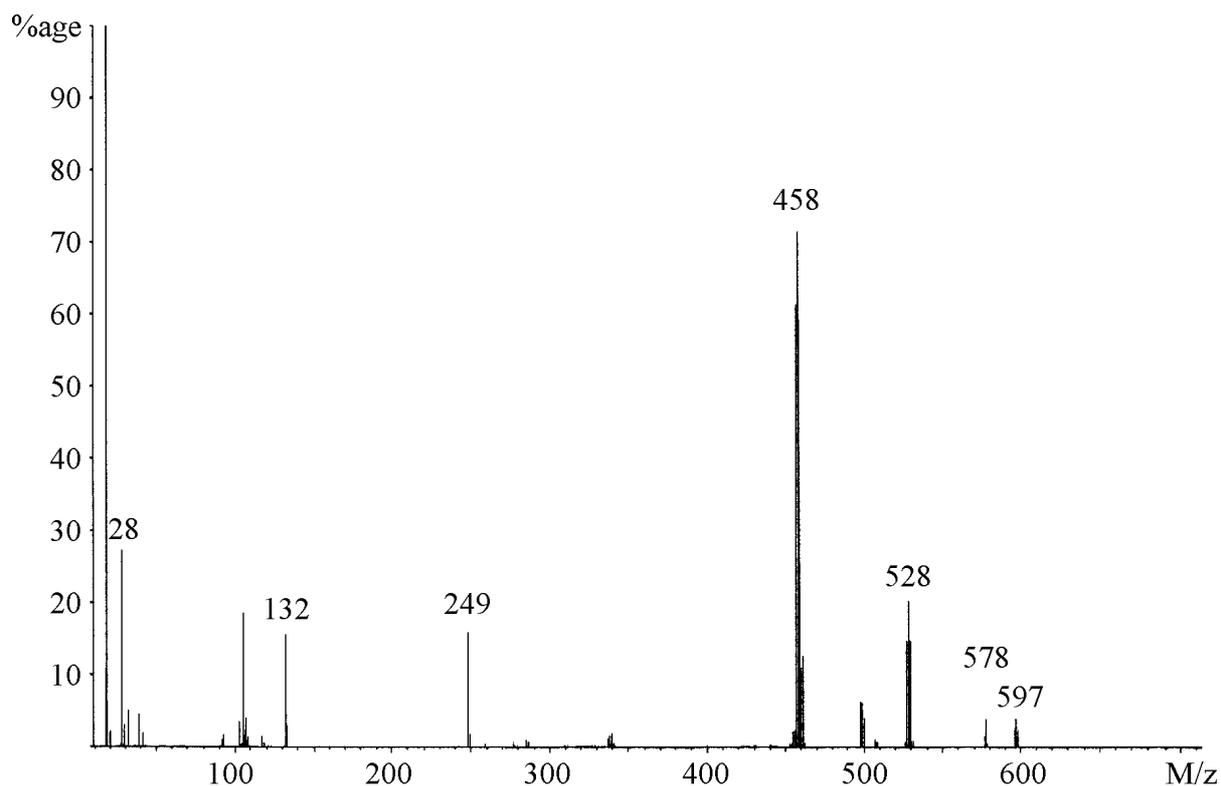


Abb. 37: Massenspektrum von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Wie bei den vorher besprochenen Komplexen liegen auch im Massenspektrum dieser Zielverbindung Fluor und CF_3 als typische Abspaltungsgruppen vor. Daraus kann folgender Fragmentierungsweg formuliert werden (Abb. 38).

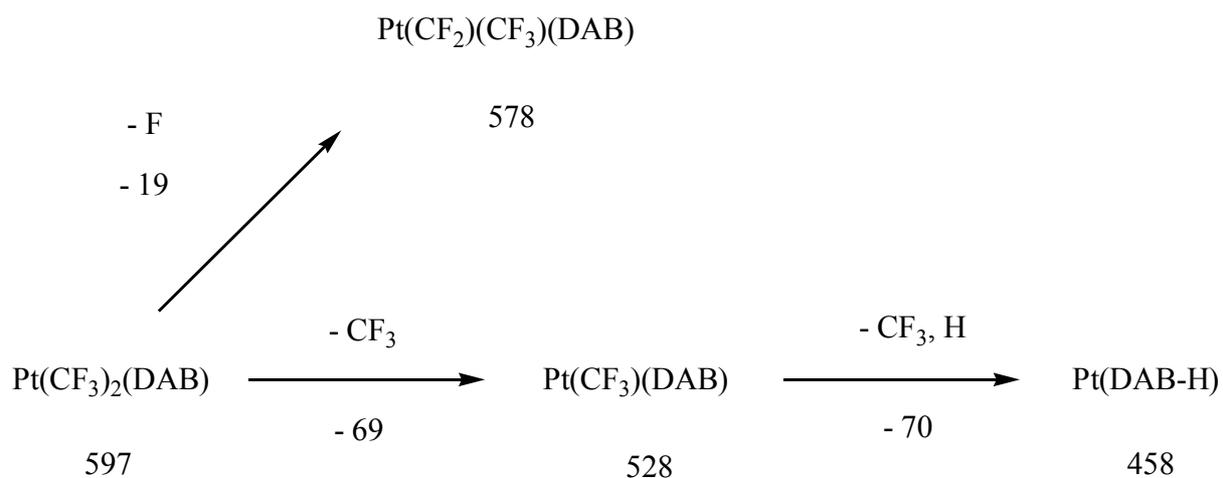


Abb. 38: Fragmentierungsweg von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

3.5 Analytische Daten von Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(isopropylimin))

Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Komplexen handelt es sich hierbei um einen DAB-Komplex mit unsymmetrischen Diazabutadienliganden. Auch in diesem Fall wird die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung durch die NMR-Spektren belegt. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 39, 40, S. 47; Tab. 15, S. 47) ist bei 8,93 ppm deutlich das Signal des Methinprotons A mit den ¹⁹⁵Pt-Satelliten zu erkennen, deren ³J_{H-Pt}-Kopplungskonstante 47,2 Hz beträgt. Seine Tieffeldverschiebung zu seiner Lage im freien Liganden beträgt 1,21 ppm. Die Methinprotonen B und C der *iso*Propylreste zeigen bei 4,52 ppm als ineinander überlagerte Signale Resonanz, so daß eine genaue Zuordnung derselben nicht möglich ist. Um 0,55 ppm nach tiefem Feld verschoben erscheint bei 2,55 ppm das Signal der Methylprotonen D als scharfes Singulett, während die Signale der Methylprotonen E und F der *iso*Propylreste bei 1,40 ppm bzw. 1,37 ppm erscheinen. Diese sind durch Kopplung mit den Methinprotonen B und C zu Dubletts mit ³J_{H-H} = 7,3 Hz bzw. 6,7 Hz aufgespalten.

Im {¹H}¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 41, 42, S. 48, 49; Tab. 16, S. 48) sind bei 177,90 ppm bzw. 171,67 ppm die Signale der Kohlenstoffatome 1 bzw. 2 mit den ¹⁹⁵Pt-Satelliten zu erkennen. Dabei fällt insbesondere die hohe Tieffeldverschiebung des Kohlenstoffatoms 1 von 13,64 ppm auf. Die ²J_{C-Pt}-Kopplungskonstanten betragen 24,4 Hz bzw. 16,3 Hz. Bei 58,91 ppm bzw. 57,52 ppm erscheinen die Signale der Methinkohlenstoffatome 3 und 4 der *iso*Propylreste, deren ¹⁹⁵Pt-Satelliten ²J_{C-Pt}-Kopplungskonstanten von 38,0 Hz bzw. 39,3 Hz aufweisen. Die Methylkohlenstoffatome 5 und 7 der *iso*Propylreste zeigen bei 22,58 ppm bzw. 20,00 ppm Resonanz, während das Signal des Methylkohlenstoffatoms 6 in 2-Stellung des DAB-Grundgerüst bei 21,23 ppm erscheint. Es ist im Vergleich zu seiner Lage im Spektrum des ungebundenen Liganden deutlich um 9,05 ppm nach tiefem Feld verschoben.

Anhand des ¹⁹F-NMR-Spektrums (Abb. 41, 43, S. 48, 49; Tab. 16, S. 48) erkennt man, daß die beiden Trifluormethylgruppen des Komplexes nicht äquivalent sind. Im Spektrum werden bei -23,29 ppm und -24,59 ppm zwei Signale gleicher Intensität detektiert, die von den Fluoratomen α und β der unterschiedlichen CF₃-Gruppen stammen. Jedes dieser Signale besteht aus einem Singulett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten, die eine ²J_{F-Pt}-Kopplungskonstante von 758,6 Hz aufweisen. Diese Beobachtungen im ¹⁹F-NMR-Spektrum beweisen, daß der Komplex erwartungsgemäß quadratisch-planar sein muß. Eine tetraedrische Konfiguration der Liganden kann ausgeschlossen werden, da in diesen Fall eine Symmetrieebene vorhanden sein müßte, die zur Äquivalenz der CF₃-Gruppen führen würde.

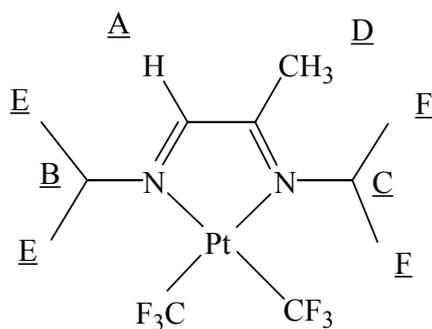


Abb. 39: Numerierung der H-Atome in $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

Tab. 15: 1H -NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
1H	8,93 (7,72)	D/S ($^3J_{H-Pt} = 47,2$)	<u>A</u>
	4,52 (3,85)	M	<u>B</u>
	4,52 (3,47)	M	<u>C</u>
	2,55 (2,00)	S	<u>D</u>
	1,40 (1,16)	D ($^3J_{H-H} = 7,3$)	<u>E</u>
	1,37 (1,12)	D ($^3J_{H-H} = 6,7$)	<u>F</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

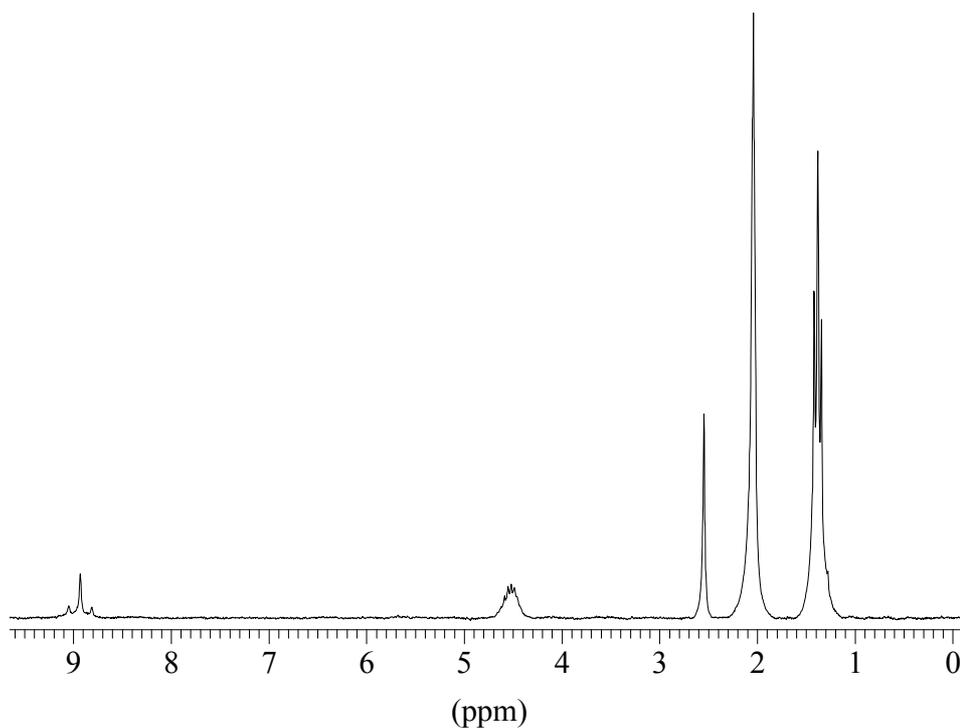


Abb. 40: 1H -NMR-Spektrum von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

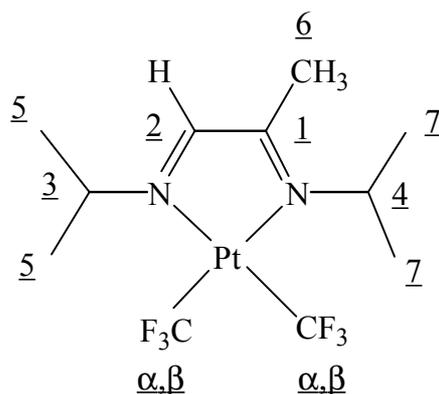


Abb. 41: Numerierung der C- und F-Atome in $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

Tab. 16: $\{^1H\}^{13}C$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1H\}^{13}C$	177,90 (164,26)	D/S ($^2J_{C-Pt} = 24,4$)	<u>1</u>
	171,67 (163,03)	D/S ($^2J_{C-Pt} = 16,3$)	<u>2</u>
	58,91 (61,34)	D/S ($^2J_{C-Pt} = 38,0$)	<u>3</u>
	57,52 (52,03)	D/S ($^2J_{C-Pt} = 39,3$)	<u>4</u>
	22,58 (24,53)	S	<u>5</u>
	21,23 (12,18)	S	<u>6</u>
	20,00 (23,77)	S	<u>7</u>
^{19}F	-23,29	D/S ($^2J_{F-Pt} = 758,6$)	<u>α, β</u>
	-24,59	D/S ($^2J_{F-Pt} = 758,6$)	<u>α, β</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Anmerkung zu den NMR-Daten: Die Zuordnung der Signale zu den Atomen der unterschiedlichen Hälften des DAB erfolgt, soweit möglich und vertretbar, durch Vergleich mit den NMR-Daten des freien Liganden und von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis(isopropylimin)})$.

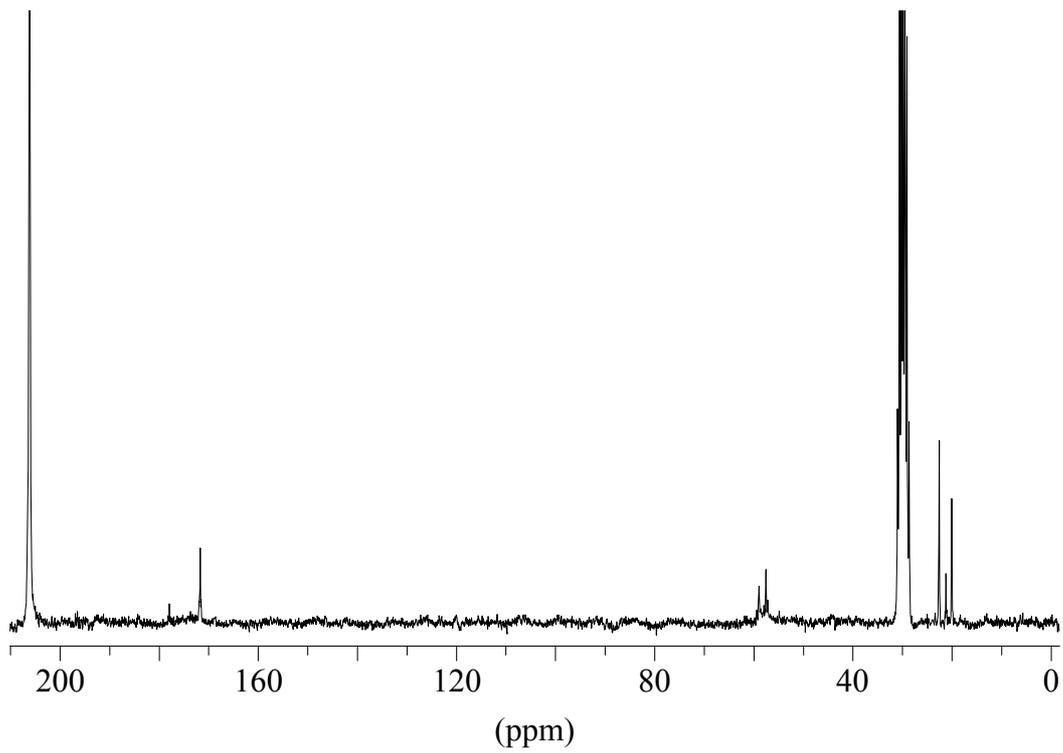


Abb. 42: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

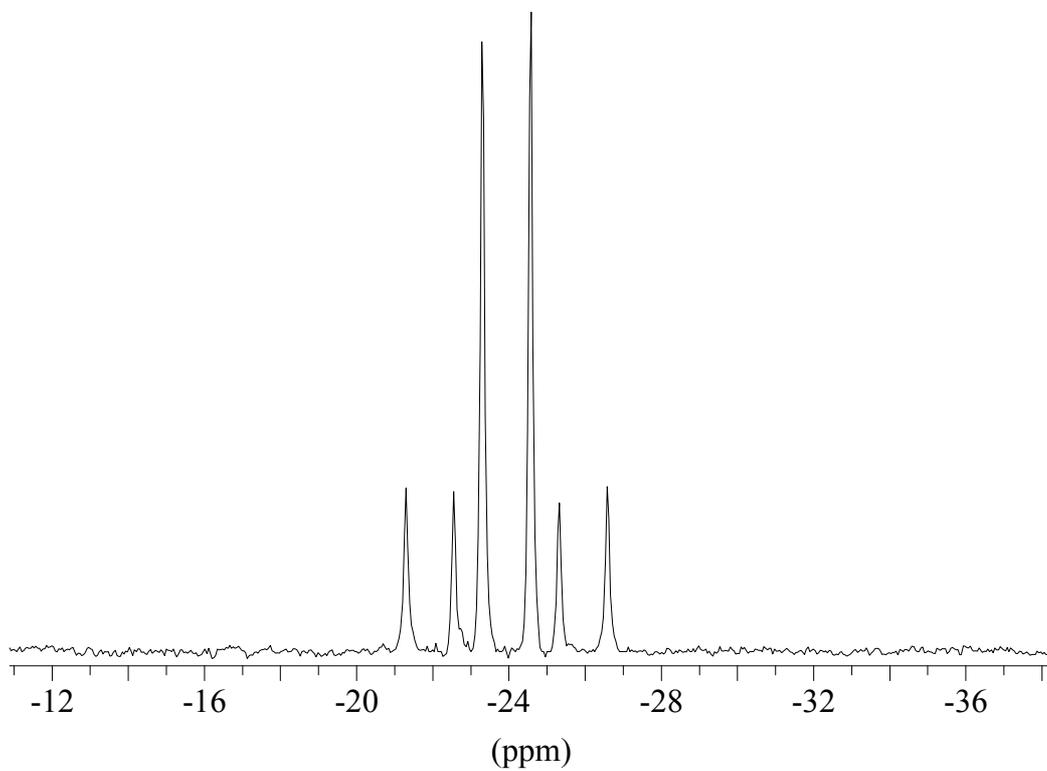


Abb. 43: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

Auch bei dieser Zielverbindung zeigt das Massenspektrum (Abb. 45, S. 51; Tab. 17) das Vorliegen eines monomeren Komplexes an. Bei $m/z = 487$ wird das Signal des Molekülions als Peak mit der größten Masse detektiert. Daneben werden einige Peaks geringerer Masse beobachtet, die aus dem Zerfall des Molekülions hervorgehen.

Tab.17: Massenspektrometrische Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
487	28,5	M^+
468	29,9	$[M-F]^+$
418	100,0	$[M-CF_3]^+$
398	11,0	$[PtCF_2(DAB-H)]^+$
348	80,5	$[Pt(DAB-H)]^+$
264	9,5	$[PtCF_3]^+$
153	24,7	$[DAB-H]^+$
139	14,6	$[DAB-CH_3]^+$
111	13,3	$[DAB-C_3H_7]^+$
97	11,5	$[DAB-C_3H_7N]^+$
84	9,0	$[C_3H_7NCCH_3]^+$
70	6,2	$[C_3H_7NCH]^+$
42	25,9	$[C_3H_6]^+$

Tiegeltemperatur: 170 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

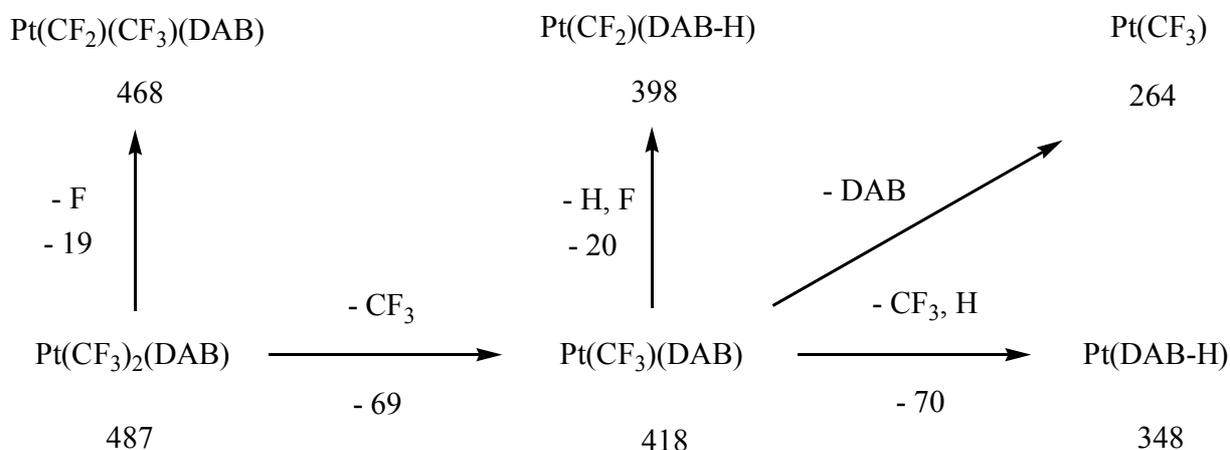


Abb. 44: Fragmentierungsweg von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

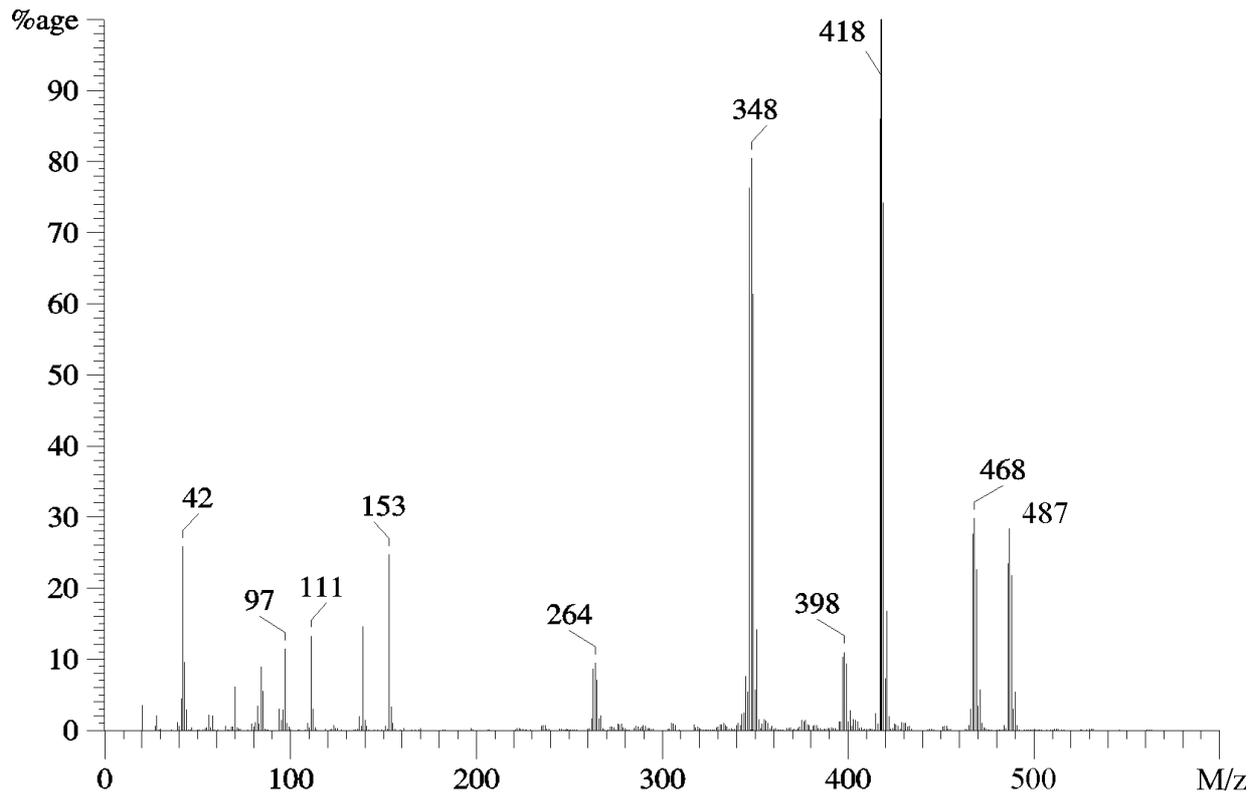


Abb. 45: Massenspektrum von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis(isopropylimin)})$

3.6 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Auch bei dieser Zielverbindung wird die erfolgreiche Synthese durch die NMR-Spektren belegt. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 46, 49, S. 52, 55; Tab. 18) erkennt man die erwarteten Signale. Das Signal des Methinprotons A erscheint bei 9,13 ppm, was einer Tieffeldverschiebung von 1,12 ppm gegenüber seiner Lage im freien Liganden entspricht. Seine ^{195}Pt -Satelliten weisen eine $^3J_{\text{H-Pt}}$ -Kopplungskonstante von 46,7 Hz auf. Die aromatischen Protonen der nicht äquivalenten 2,6-Dimethylphenylreste, welche jeweils AB_2 -Spinsysteme darstellen, zeigen als Multipletts in einem Bereich von 7,25-7,03 ppm Resonanz. Den Methylprotonen B und C in 2,6-Stellung der aromatischen Reste können die zwei Singulets bei 2,34 ppm bzw. 2,29 ppm zugeordnet werden, während das Signal bei 2,17 ppm von den Methylprotonen D stammt.

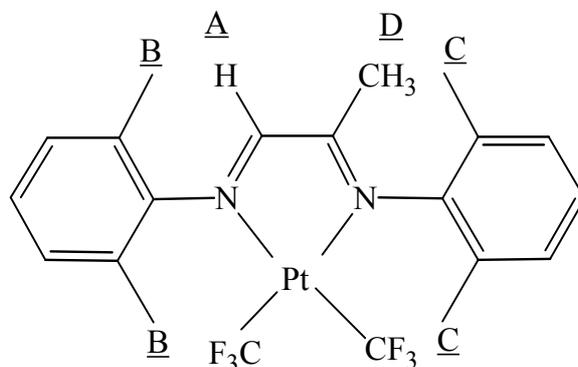


Abb. 46: Numerierung der H-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Tab. 18: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	9,13 (8,02)	D/S ($^3J_{\text{H-Pt}} = 46,7$)	<u>A</u>
	7,25-7,03 (7,10-6,83)	M	aromatische H-Atome
	2,34 (2,00)	S	<u>B</u>
	2,29 (2,00)	S	<u>C</u>
	2,17 (2,14)	S	<u>D</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 48, 50, S. 54, 55; Tab. 19, S. 54) der Verbindung können alle auftretenden Peaks ebenfalls eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der Kohlenstoffatome 1 und 2 erscheinen weit nach tiefem Feld verschoben bei 180,16 ppm bzw. 175,41 ppm. Deren ^{195}Pt -Satelliten lassen eine $^2J_{\text{C-Pt}}$ -Kopplungskonstante von 18,3 Hz bzw. 14,9 Hz erkennen. Ohne erkennbare ^{195}Pt -Satelliten werden bei 149,40 ppm bzw. 146,46 ppm die schwachen Signale der aromatischen Kohlenstoffatome 3 und 4 detektiert, während die übrigen aromatischen Kohlenstoffatome in einen Bereich von 130,36-127,98 ppm Resonanz zeigen. Wie schon im ^1H -NMR-Spektrum werden auch hier durch die Signale 6 und 7 bei 18,01 ppm bzw. 17,78 ppm zwei verschiedenen Methylgruppen an den aromatischen Resten angezeigt.

Im ^{19}F -NMR-Spektrums (Abb. 48, 51, S. 54, 56; Tab. 19, S. 54) werden bei -26,44 ppm und -27,09 ppm für die Fluoratome α und β der nicht äquivalenten CF_3 -Gruppen zwei Signale gleicher Intensität detektiert. Die ^{195}Pt -Satelliten weisen $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplungskonstanten von jeweils 767,3 Hz auf.

Die NMR-Daten der Zielverbindung lassen folgendes erkennen:

- Die Methylgruppen jeweils eines 2,6-Dimethylphenylrestes müssen äquivalent sein, da insgesamt nur zwei verschiedene Methylgruppen an den aromatischen Resten detektiert werden. Für die räumliche Lage der Arylsubstituenten hat dies die Konsequenz, daß die 2,6-Dimethylphenylreste senkrecht zur Komplexebene angeordnet sein müssen (Abb. 47). Eine freie Rotation der Arylreste um die C_{α} -N-Achsen, die in der Komplexebene liegen, kann aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden.
- Die Nichtäquivalenz der CF_3 -Gruppen untermauert die quadratisch-planare Struktur des Komplexes, wie sie für d^8 -Komplexe auch erwartet wird.

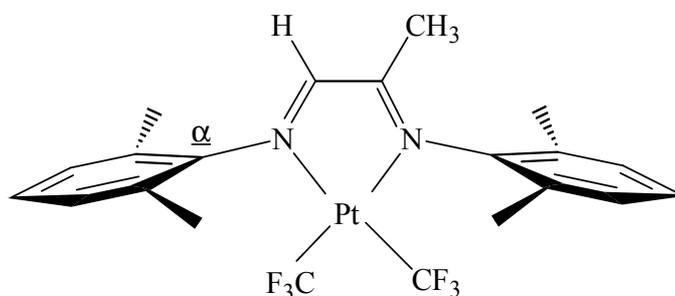


Abb. 47: Strukturvorschlag für $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

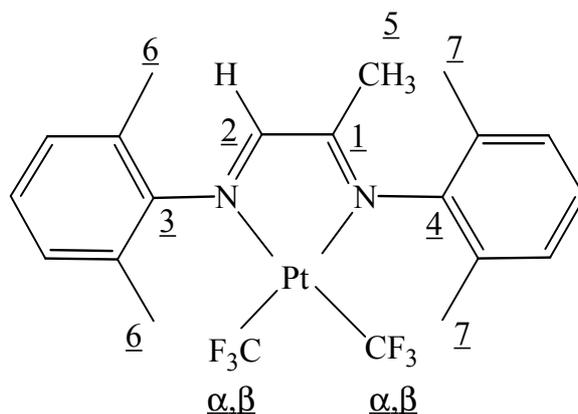


Abb. 48: Numerierung der C- und F-Atome in $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Tab. 19: $\{^1H\}^{13}C$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1H\}^{13}C$	180,16 (167,74)	D/S ($^2J_{C-Pt} = 18,3$)	<u>1</u>
	175,41 (164,45)	D/S ($^2J_{C-Pt} = 14,9$)	<u>2</u>
	149,40 (149,54)	S	<u>3</u>
	146,46 (147,99)	S	<u>4</u>
	130,36-127,98 (128,16-122,57)	S	aromatische C-Atome
	20,00 (14,94)	S	<u>5</u>
	18,01 (18,15)	S	<u>6</u>
	17,78 (17,70)	S	<u>7</u>
^{19}F	-26,44	D/S ($^2J_{F-Pt} = 767,3$)	<u>α,β</u>
	-27,09	D/S ($^2J_{F-Pt} = 767,3$)	<u>α,β</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Anmerkung zu den NMR-Daten: Die Zuordnung der Signale zu den Atomen der unterschiedlichen Hälften des DAB erfolgt, soweit möglich und vertretbar, durch Vergleich mit den NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{glyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$, $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$ und dem freien Liganden.

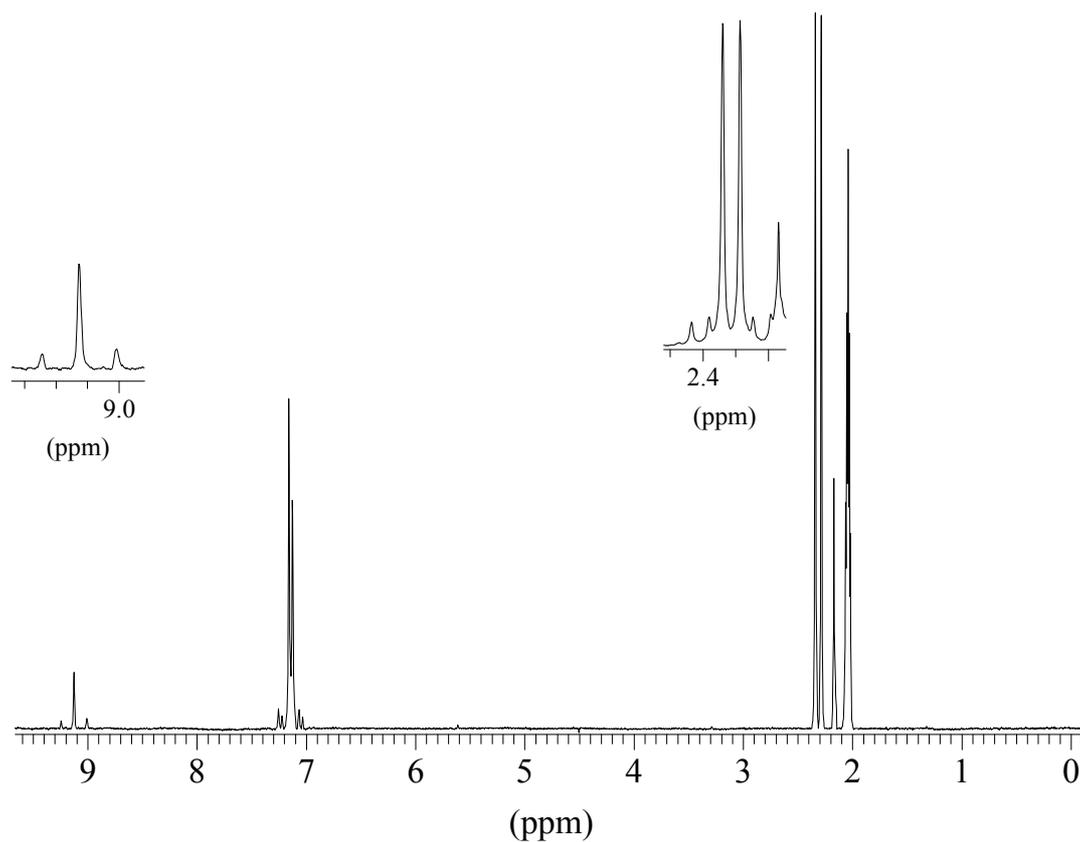


Abb. 49: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

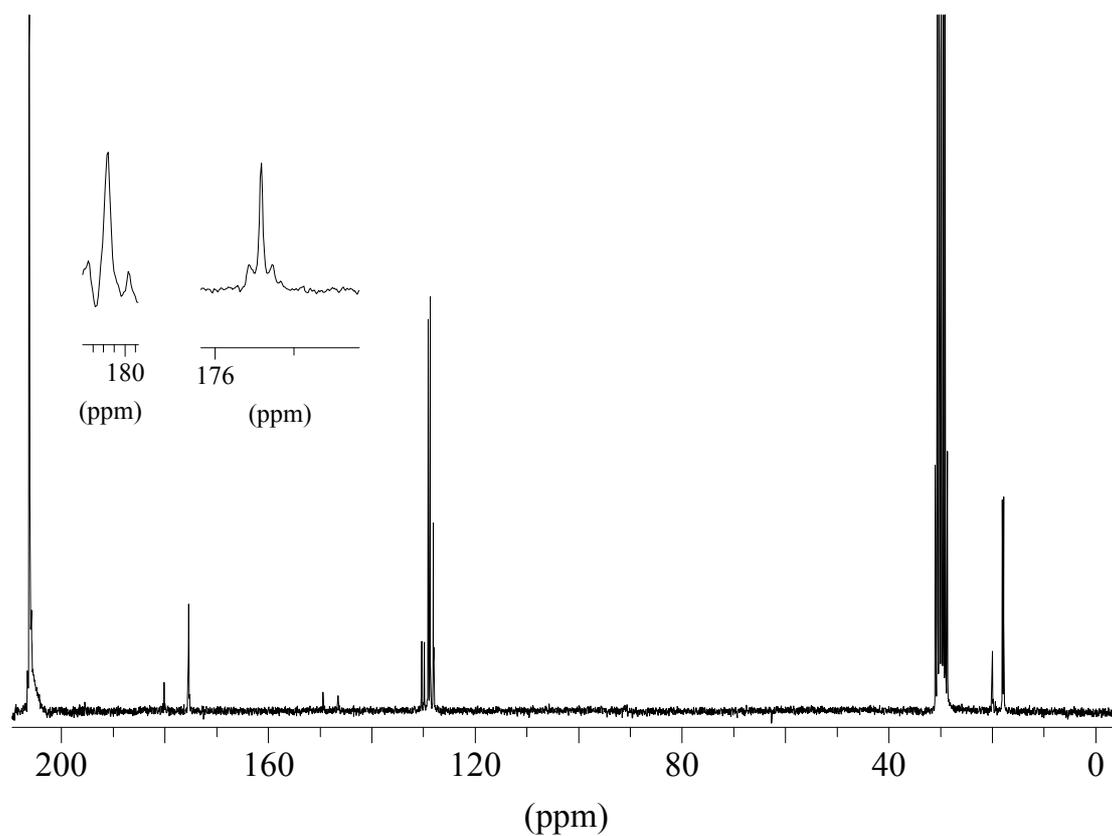


Abb. 50: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

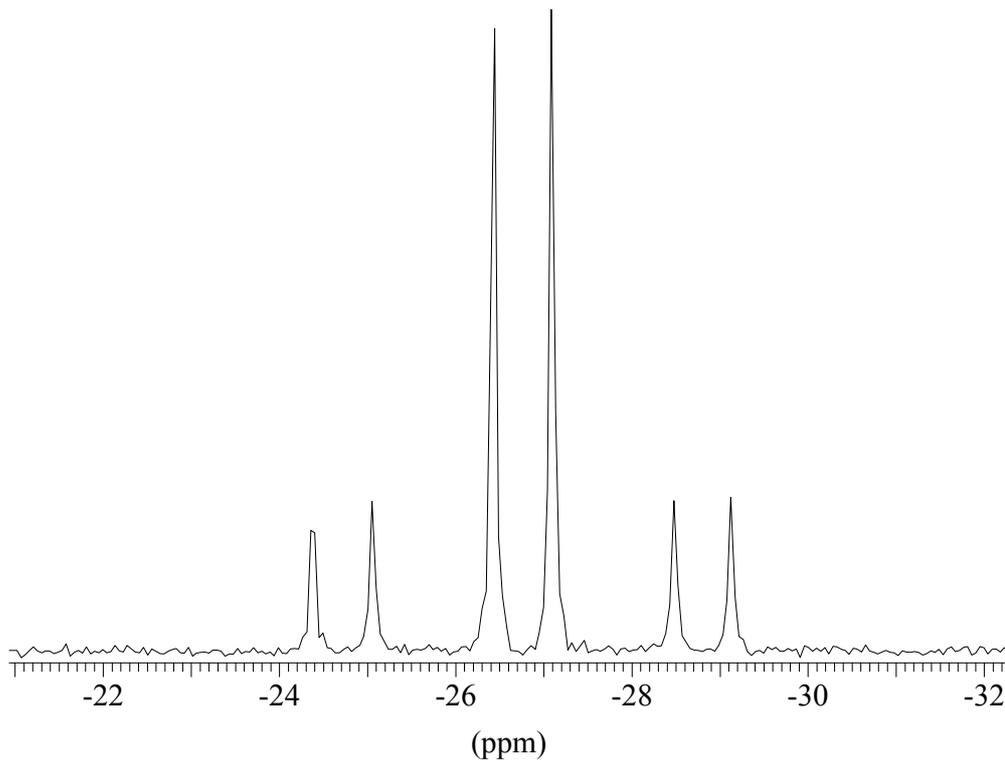


Abb. 51: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

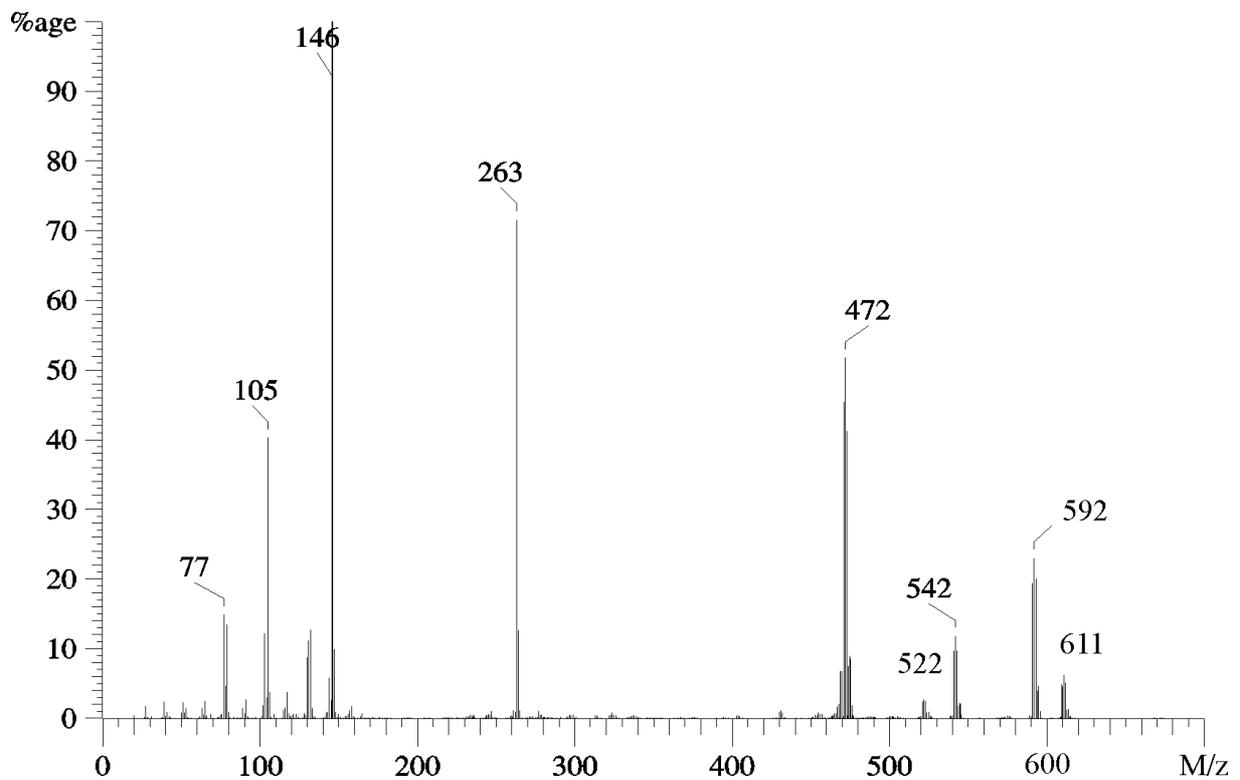


Abb. 52: Massenspektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Das Massenspektrum der Zielverbindung (Abb. 52, S. 56; Tab. 20) zeigt erwartungsgemäß bei $m/z = 611$ das Signal des Molekülions als Peak mit der größten Masse. Daneben zeigen sich Signale, die aus dem Zerfall des Ions hervorgehen. Daraus ergibt sich der in Abb. 53 formulierte Fragmentierungsweg.

Tab. 20: Massenspektrometrische Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
611	6,0	M^+
592	23,0	$[M-F]^+$
542	11,8	$[M-CF_3]^+$
522	2,6	$[PtCF_2(DAB-H)]^+$
472	51,8	$[Pt(DAB-H)]^+$
263	71,6	$[DAB-CH_3]^+$
146	100,0	$[(2,6\text{-Dimeph})NCH_3]^+$
132	12,8	$[(2,6\text{-Dimeph})NCH]^+$
105	40,3	$[2,6\text{-Dimeph}]^+$

Tiegeltemperatur: 240 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

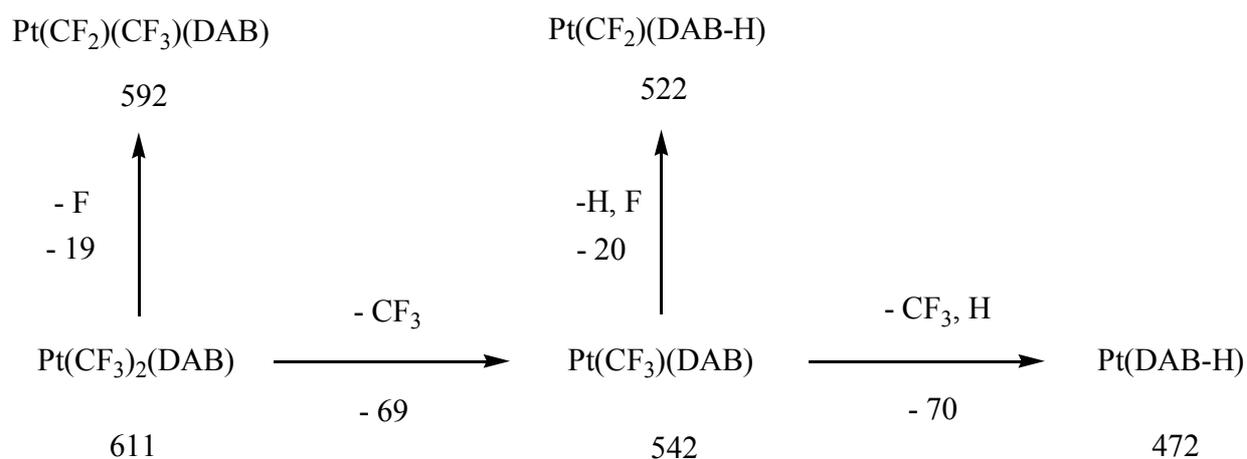


Abb. 53: Fragmentierungsweg von $Pt(CF_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

3.6.1 Röntgenstrukturanalyse von Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))

Zur vollständigen Aufklärung der Struktur von Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)) wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Durch langsames Eindampfen einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan konnten Einkristalle gewonnen werden, von denen einer für die röntgenographische Untersuchung ausgewählt wurde. Die Probe wurde dabei nicht mittels Röntgenpulvermethoden auf Phasenreinheit überprüft. Die wichtigsten kristallographischen Daten gibt Tab. 21 wieder. Abb. 54 (S. 60) zeigt die Struktur des Komplexes mit Angabe der Schwingungsellipsoide. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht mit abgebildet. Lageparameter, Bindungslängen und -winkel sind im Anhang F wiedergegeben.

Tab. 21: Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))

C ₂₁ H ₂₂ F ₆ N ₂ Pt	Molmasse: 611,50 g/mol
Kristallsystem: orthorhombisch	Kristallabmessung [mm]: 0,1 x 0,2 x 0,05
Raumgruppe: Pc2 ₁ /n (Nr. 33)	Strahlung: Mo-K _α
a = 821,73(4) pm	λ = 71,073 pm
b = 1210,11(6) pm	Meßtemperatur: 293(2) K
c = 2215,49(12) pm	Röntgenographische Dichte: 1,844 g/cm ³
Zellbesetzung: Z = 4	Absorptionskoeffizient: 6,428 mm ⁻¹
Zellvolumen: V = 2,2030(2) nm ³	F(000): 1176
Meßbereich: 1,84° < 2θ < 27,87°	Reflexe (symmetrieunabhängig): 14589 (4523)
Indexbereich : -10 ≤ h ≤ 10	Interner R-Wert: 0,1223
: -15 ≤ k ≤ 12	R-Werte [I > 2σ(I)]: R1 = 0,0604, wR2 = 0,1195
: -18 ≤ l ≤ 29	R-Werte [alle Daten]: R1 = 0,1175, wR2 = 0,1453
	Goodness of fit [F ²]: 1,016

Die ermittelte Molekülstruktur (Abb. 54, S. 60) bestätigt das Vorliegen eines monomeren Platinkomplexes, bei dem die Liganden quadratisch-planar an Platin koordinieren. Wie erwartet, spannt das Platin mit den direkt verbundenen Ligandatomen N₁, N₂, C₄ und C₅ eine nahezu ideale Ebene (Komplexebene) auf, bei der die Winkelsumme um das zentrale Platin

360,3° beträgt. Der N₁PtN₂-Winkel, der den "coordination bite angle" des DAB-Chelaten wiedergibt, beträgt 78,5° und ist mit den NPtN-Winkeln bereits bekannter DAB-Platin(II)-Komplexe vergleichbar (z.B. 77,0° für Pt(CH₃)₂((2-MeOme-4,6-di*t*buph)DAB(H,H))^[41]).

Die fast senkrechte Lage der Arylreste zur Komplexebene (dabei liegen die C₁₁-N₁- und C₂₁-N₂-Achsen in der Komplexebene) wird durch die entsprechenden Torsionswinkel $\sigma(C_{12}-C_{11}-N_1-C_1) = 91,5^\circ$ bzw. $\sigma(C_{22}-C_{21}-N_2-C_2) = 88,5^\circ$ bestätigt, wodurch die aus den NMR-Spektren getroffenen Annahmen (vgl. S. 53) untermauert werden. Zudem läßt sich anhand der erhaltenen Daten (siehe Anhang F) abschätzen, daß eine freie Rotation der Arylreste um die C₁₁-N₁- bzw. C₂₁-N₂-Achsen aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden kann. Dieser Sachverhalt kann auch auf die Komplexe Pt(CF₃)₂((2,6-Dimeph)DAB(H,H)) und Pt(CF₃)₂((2,6-Dimeph)DAB(CH₃,CH₃)) übertragen werden, da ihre NMR-Spektren den gleichen Habitus aufweisen (vgl. S. 41f., S. 76f.).

Der Bindungsabstand der CF₃-Gruppe zum Platin beträgt im erhaltenen Komplex $d(\text{Pt}-\text{C}_4) = 197,2 \text{ pm}$ bzw. $d(\text{Pt}-\text{C}_5) = 196,2 \text{ pm}$, während im Vergleich dazu im Pt(CF₃)₂COD ein Abstand von 207,2 pm^[53] gefunden wird. Grund dafür ist der stärkere trans-Effekt des COD gegenüber dem Diazabutadien, weswegen die Pt-CF₃-Bindung in diesem Fall stärker gelockert wird. Belege dafür liefern auch ¹⁹F-NMR-Spektren durch die ²J_{F-Pt}-Kopplungskonstanten (vgl. S. 24). Auf ähnliche Weise kann der trans-Effekt der CF₃-Gruppen auf das gegenüberliegende Diazabutadien anhand der beobachteten Platin-Stickstoff-Bindungslänge gedeutet werden. Während man im PtCl₂((2-MeOme-4,6-di*t*buph)DAB(H,H))^[45] noch eine Bindungslänge von $d(\text{Pt}-\text{N}) = 199,5 \text{ pm}$ vorfindet, ist sie im erhaltenen Pt(CF₃)DAB-Komplex, aufgrund der stärker trans-dirigierenden CF₃-Gruppen, um durchschnittlich 11 pm deutlich aufgeweitet.

Eine Betrachtung der perspektivischen Darstellung der Kristallstruktur (Abb. 55, S. 60) zeigt, daß die zentralen Ebenen aller Komplexmoleküle annähernd parallel zur a-c-Ebene angeordnet sind. Gleichzeitig bilden die nahezu senkrecht dazu ausgerichteten 2,6-Dimethylphenylringe parallel zur b-c-Ebene leicht gewellte Schichten aus. Vermutlich wirkt sich die hier vorliegende kompakte Stapelung stabilisierend auf die Kristallstruktur aus, weshalb die Verbindung eine relativ hohe Sublimationstemperatur (198 °C bei 10⁻²mbar) aufweist.

Ferner wird aus der Betrachtung der Kristallstruktur deutlich, daß eine axiale Pt-Pt-Wechselwirkung, wie sie in einigen Festkörpern von Platin(II)-Verbindungen beobachtet wird^[47], hier ausgeschlossen werden kann, weil der Abstand zweier direkt übereinander folgender Komplexmoleküle mindestens 1200 pm (12 Å) beträgt, während wesentliche Bindungsbeziehungen erst unter 3,5 Å wirksam werden^[6,47].

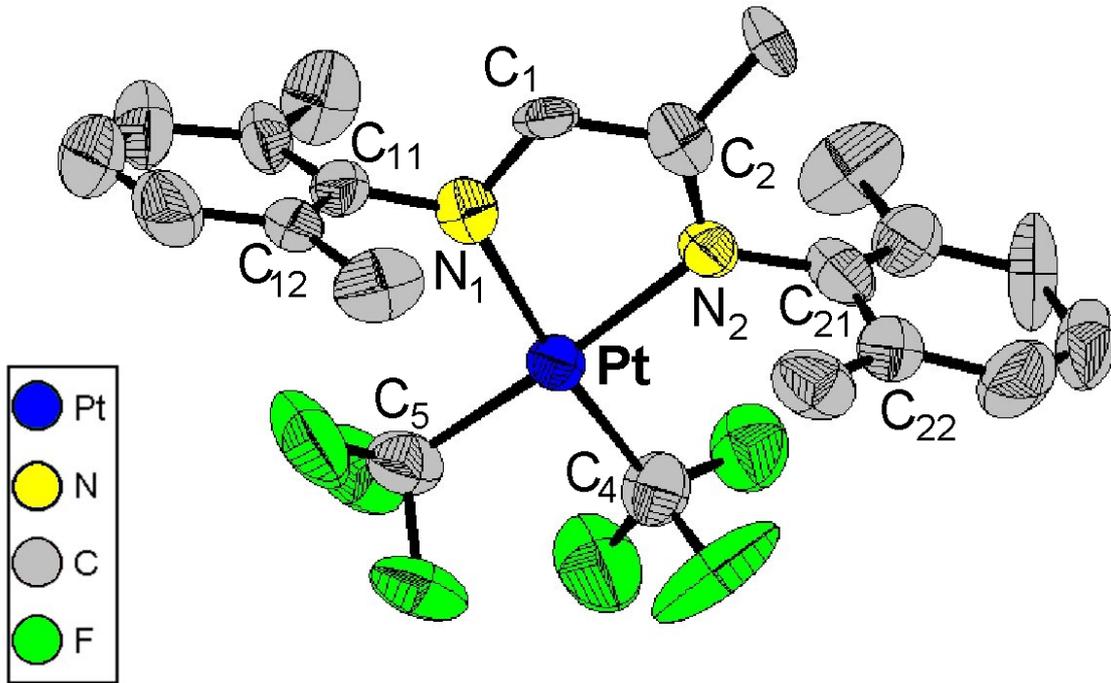


Abb. 54: $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$: Struktur mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit)

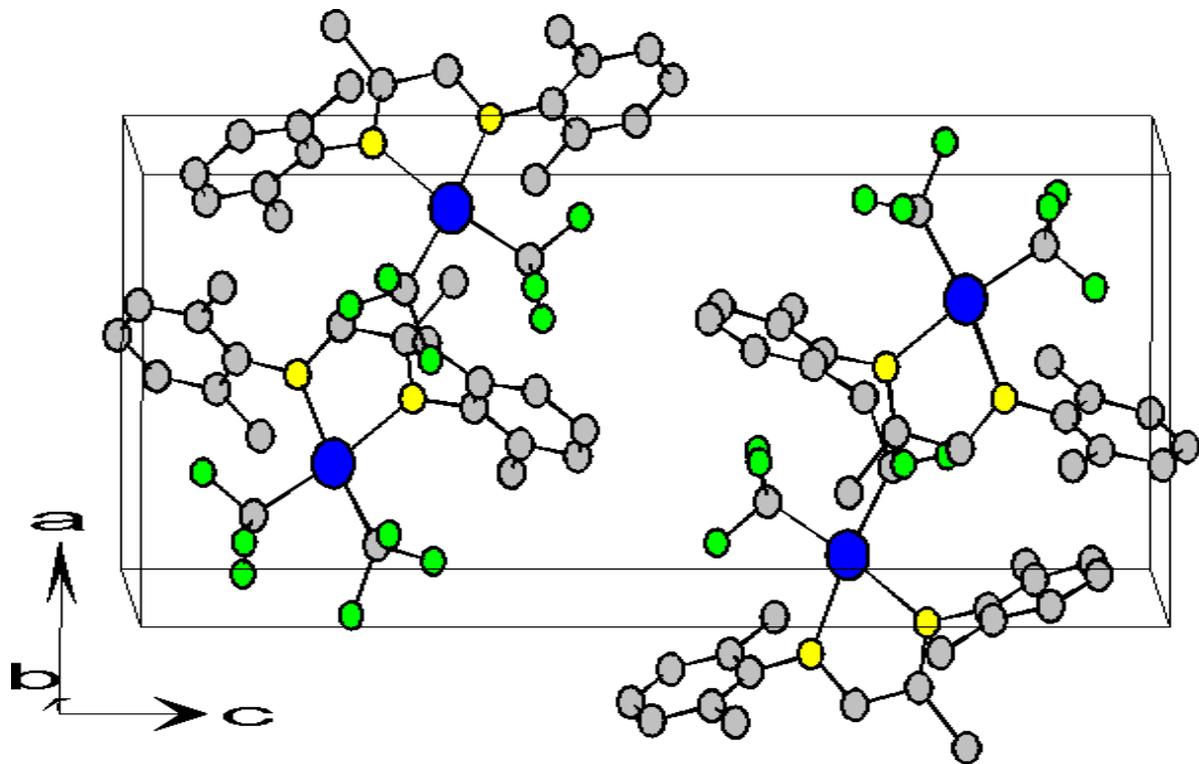


Abb. 55: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

3.7 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(n\text{-propylimin}))$

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 56, 57, S. 61, 62; Tab. 22) der Zielverbindung können alle Signale des symmetrischen DAB-Liganden eindeutig zugeordnet werden. Das zum Triplet aufgespaltene Signal der Methylenprotonen A ist durch weitere $^3\text{J}_{\text{H-Pt}}$ -Kopplung von ^{195}Pt -Satelliten überlagert. Es zeigt daher als Multiplett bei 3,88 ppm Resonanz, welches durch das Quadrupolmoment des benachbarten N-Atoms eine Verbreiterung erfährt. Bei 2,39 ppm erscheint das Signal der Methylprotonen B, das somit um 0,38 ppm gegenüber seiner Lage im freien Liganden nach tiefem Feld verschoben ist. Die Methylenprotonen C der *n*-Propylreste zeigen bei 1,71 ppm ein Signal, das durch $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ -Kopplung mit den Protonen A und D zu einem Triplet von Quartett (12 Linien) aufgespalten ist. Im Spektrum ist es nur als schlecht aufgelöstes Multiplett zu erkennen. Das durch Kopplung mit den Protonen C zum Triplet aufgespaltene Signal D erscheint bei 0,92 ppm. Die $^3\text{J}_{\text{H-Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 7,3 Hz. Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 56, 58, S. 61, 62; Tab. 22) wird erwartungsgemäß ein Signal der äquivalenten CF_3 -Gruppen detektiert. Die entsprechenden ^{195}Pt -Satelliten weisen eine $^2\text{J}_{\text{F-Pt}}$ -Kopplungskonstante von 741,1 Hz auf.

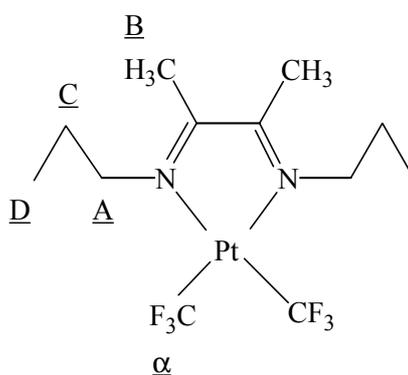


Abb. 56: Numerierung der H- und F-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(n\text{-propylimin}))$

Tab. 22: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(n\text{-propylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	3,88 (3,34)	M ($^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,1$; $^3\text{J}_{\text{H-Pt}} = 38,4$)	<u>A</u>
	2,39 (2,01)	S	<u>B</u>
	1,71 (1,69)	M	<u>C</u>
	0,92 (0,97)	T ($^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,3$)	<u>D</u>
^{19}F	-25,09	D/S ($^2\text{J}_{\text{F-Pt}} = 741,1$)	α

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

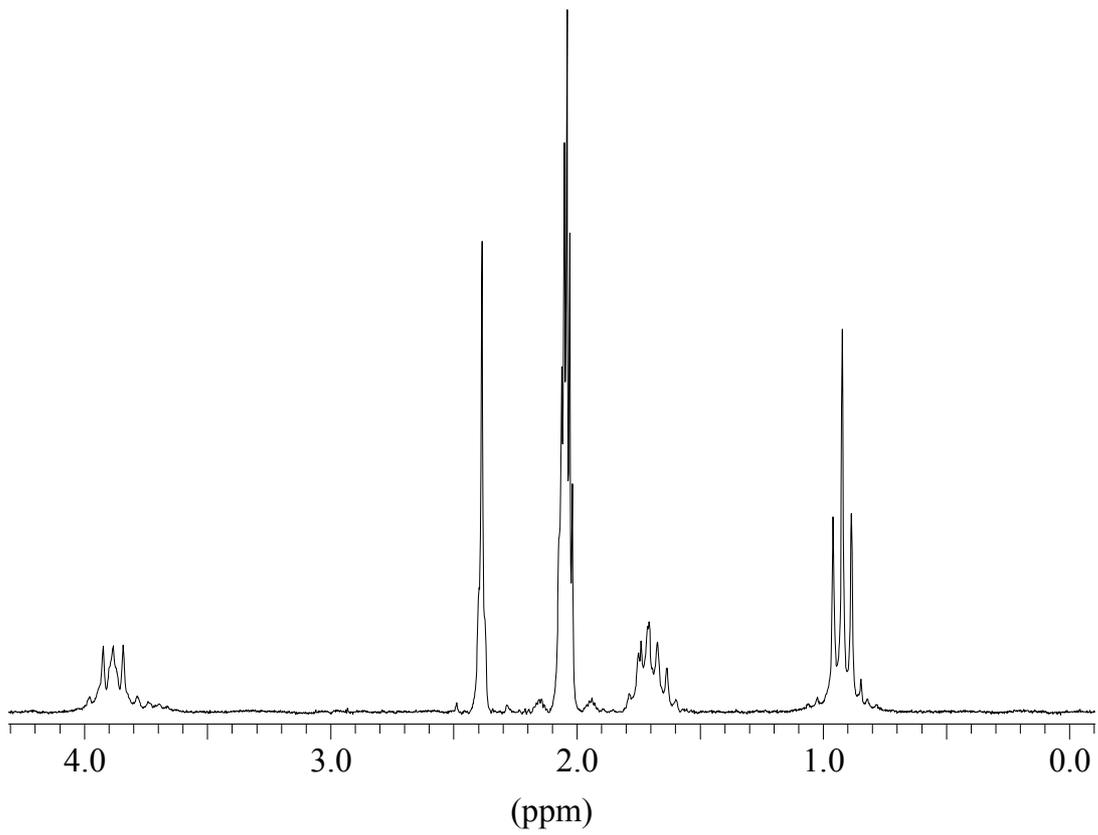


Abb. 57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(n\text{-propylimin}))$

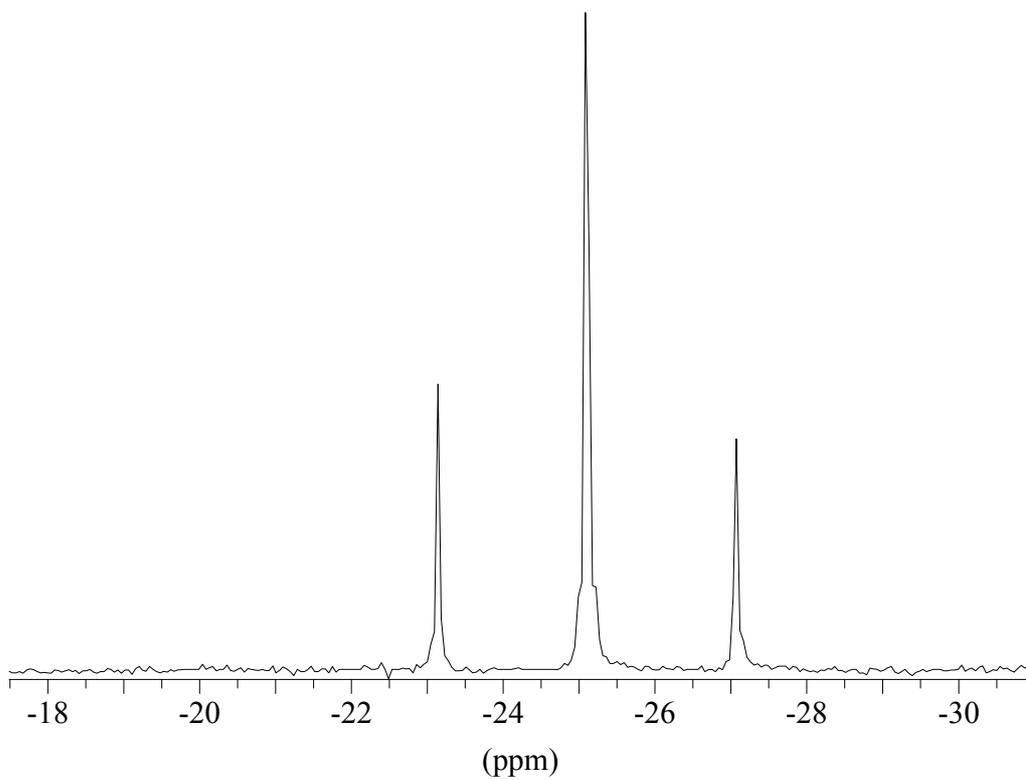


Abb. 58: $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(n\text{-propylimin}))$

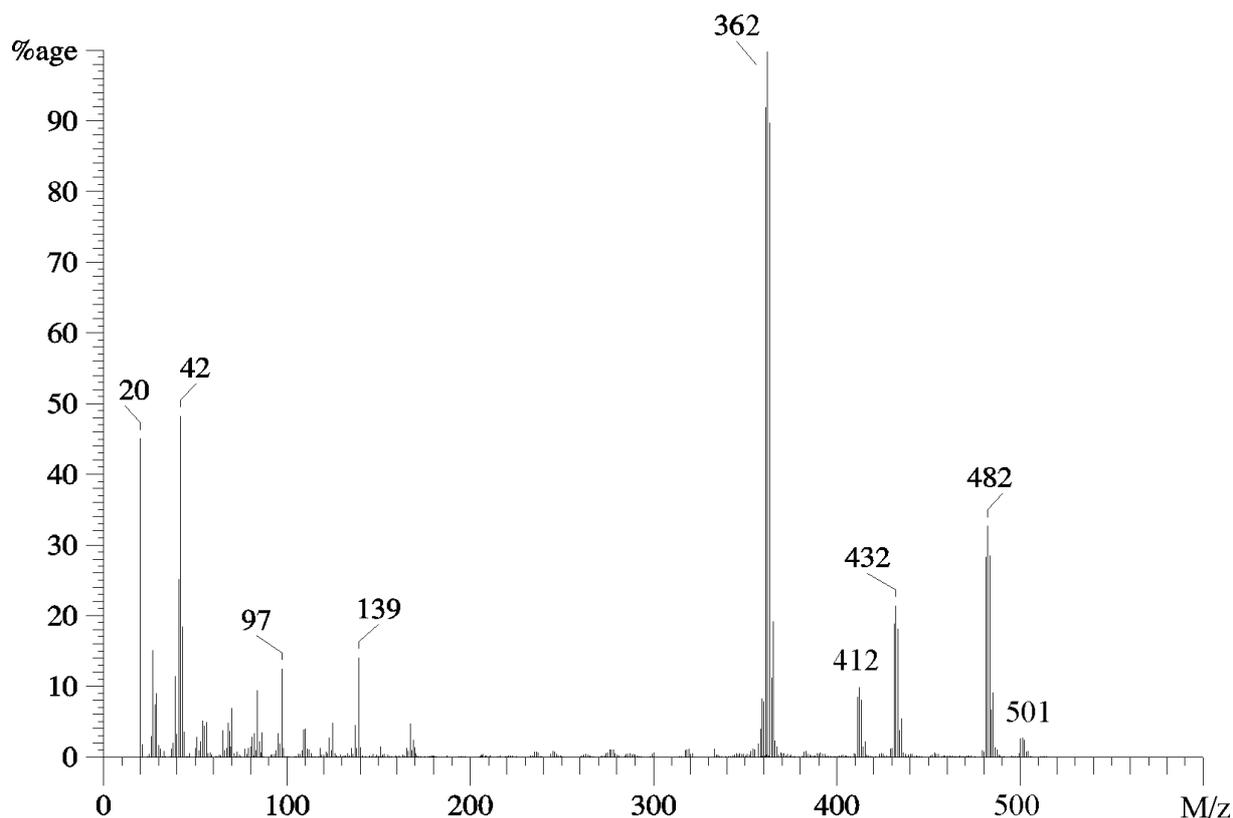


Abb. 59: Massenspektrum von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(n\text{-propylimin}))$

Tab. 23: Massenspektrometrische Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(n\text{-propylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
501	2,6	M^+
482	32,8	$[M-F]^+$
432	21,4	$[M-CF_3]^+$
412	9,9	$[PtCF_2(\text{DAB-H})]^+$
362	100,0	$[Pt(\text{DAB-H})]^+$
139	14,1	$[\text{DAB-C}_2\text{H}_5]^+$
125	4,8	$[\text{DAB-C}_3\text{H}_7]^+$
84	9,5	$[\text{DAB}/2]^+$
42	48,3	$[\text{C}_3\text{H}_6]^+$

Tiegeltemperatur: 260 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

Das Massenspektrum (Abb. 59, S. 63; Tab. 23, S. 63) zeigt den erwarteten Habitus. Als Peak mit der größten Masse wird bei $m/z = 501$ das Signal des Molekülions detektiert. Daneben zeigen sich Signale, die aus dem Zerfall dieses Ions hervorgehen. Fluor und CF_3 liegen als bevorzugte Abspaltungsgruppen vor. Aus den massenspektrometrischen Daten läßt sich der in Abb. 60 dargestellte Fragmentierungsweg formulieren.

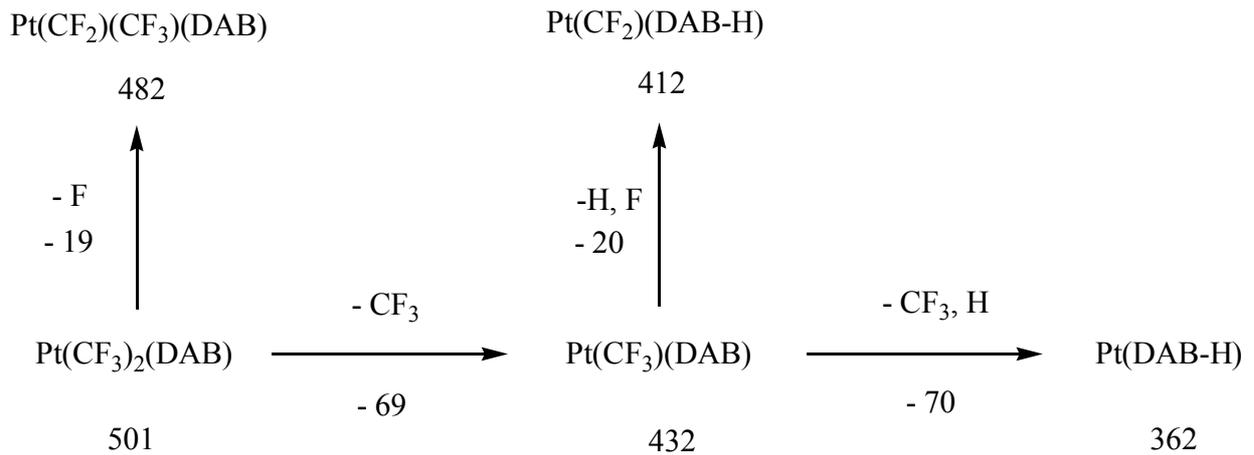


Abb. 60: Fragmentierungsweg von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetyl}bis(n\text{-propylimin}))$

3.8 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetyl}(\text{phenylimin}))$

Die NMR-Spektren zeigen die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung an. Aufgrund der nur mäßigen Löslichkeit des Komplexes in Aceton- d_6 werden relativ schwache Signale detektiert, die jedoch eindeutig zugeordnet werden können. Die Existenz der Substanz wird somit zweifelsfrei belegt.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 61, 63, S. 65, 67; Tab. 24) erscheinen in einem Bereich von 7,42-7,13 ppm die Signale der aromatischen Protonen als Multipllett höherer Ordnung. Das Signal der Methylprotonen A, ein Singulett, wird bei 2,22 ppm detektiert. Es ist gegenüber seiner Lage im freien Liganden um 0,12 ppm nach tiefem Feld verschoben.

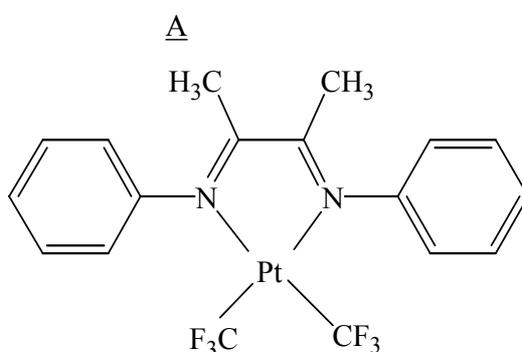


Abb. 61: Numerierung der H-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetyl}(\text{phenylimin}))$

Tab. 24: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetyl}(\text{phenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	7,42-7,13 (7,42-6,79)	M	aromatische H-Atome
	2,22 (2,10)	S	<u>A</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Im $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 62, 64, S. 66, 67; Tab. 25) werden die erwarteten Signale detektiert. Die schwachen Signale der quartären Kohlenstoffatome 1 und 2 erscheinen ohne erkennbare ^{195}Pt -Satelliten bei 180,80 ppm bzw. 149,39 ppm. Die aromatischen Kohlenstoffatome zeigen in einem Bereich von 129,84-122,49 ppm Resonanz. Deutlich um 6,24 ppm nach tiefem Feld verschoben erscheint bei 21,55 ppm das Signal der äquivalenten Methylkohlenstoffatome 3.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 62, 65, S. 66, 68; Tab. 25) zeigt bei -24,77 ppm ein Signal von den Fluoratomen α der äquivalenten CF_3 -Gruppen. Die ^{195}Pt -Satelliten lassen dabei eine $^2J_{\text{F-Pt}}$ -Kopplungskonstante von 767,3 Hz erkennen.

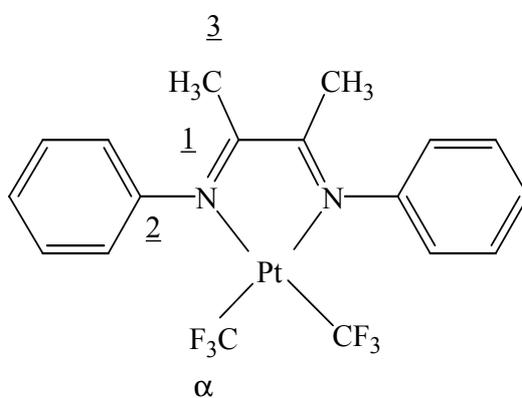


Abb. 62: Numerierung der C- und F-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(\text{phenylimin}))$

Tab. 25: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(\text{phenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	180,80 (168,68)	S	<u>1</u>
	149,39 (152,10)	S	<u>2</u>
	129,84-122,49 (129,81-119,51)	S	aromatische C-Atome
	21,55 (15,31)	S	<u>3</u>
^{19}F	-24,77	D/S ($^2J_{\text{F-Pt}} = 767,3$)	α

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

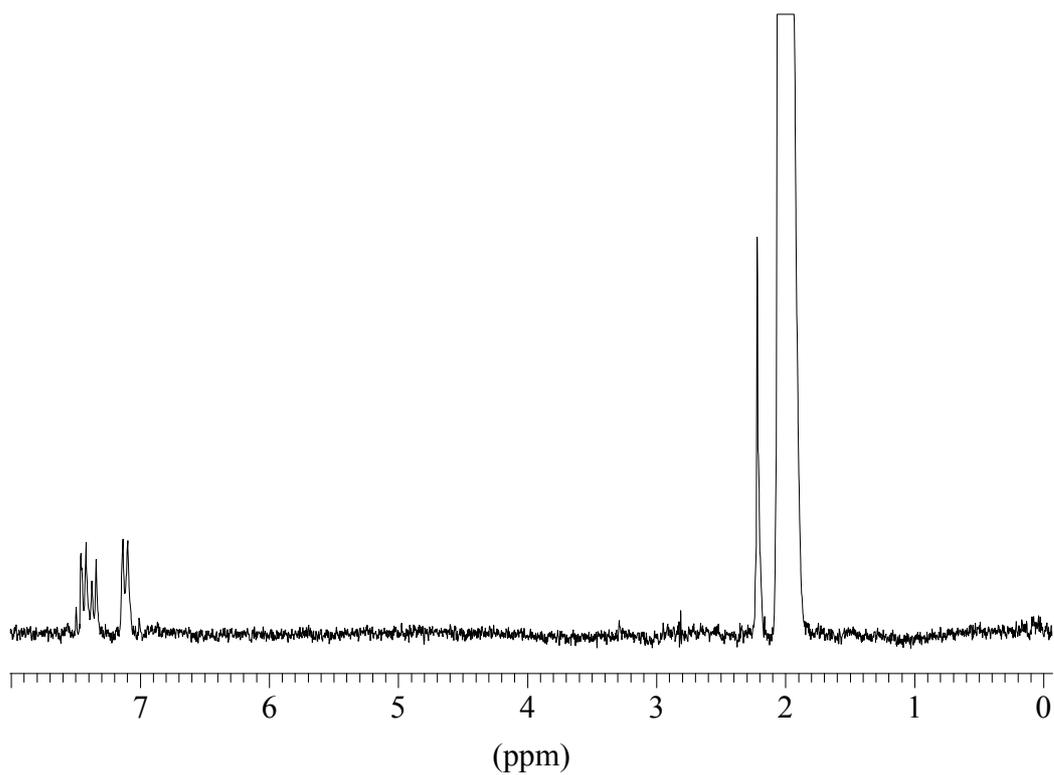


Abb. 63: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(\text{phenylimin}))$

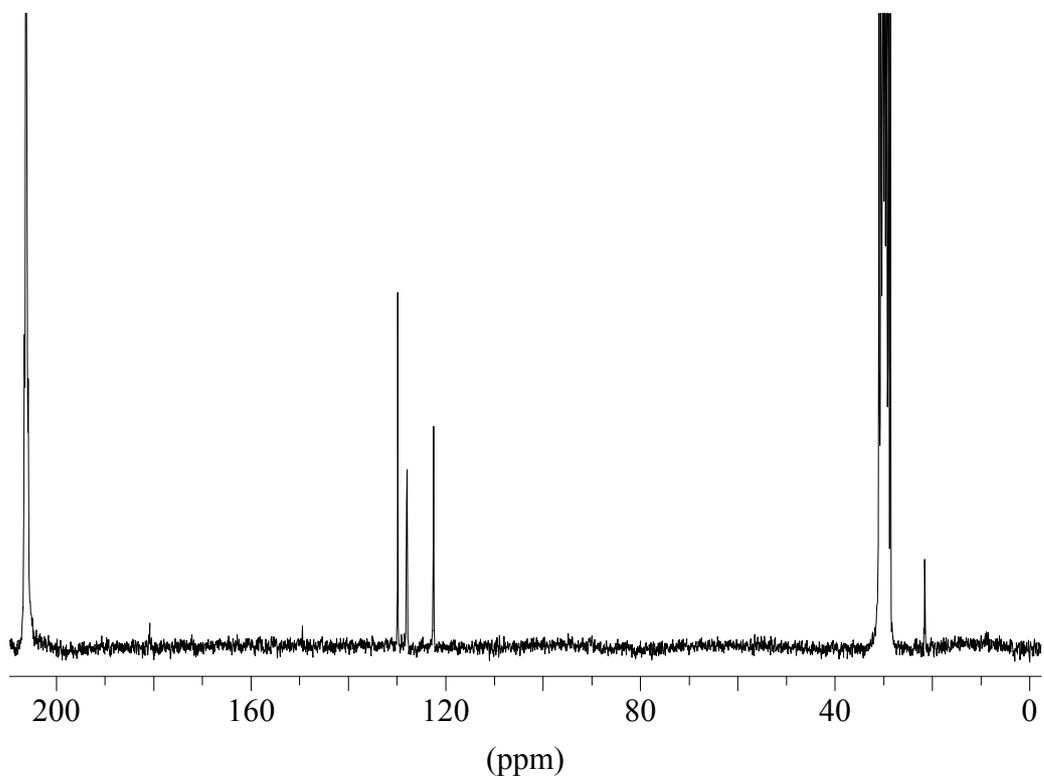


Abb. 64: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(\text{phenylimin}))$

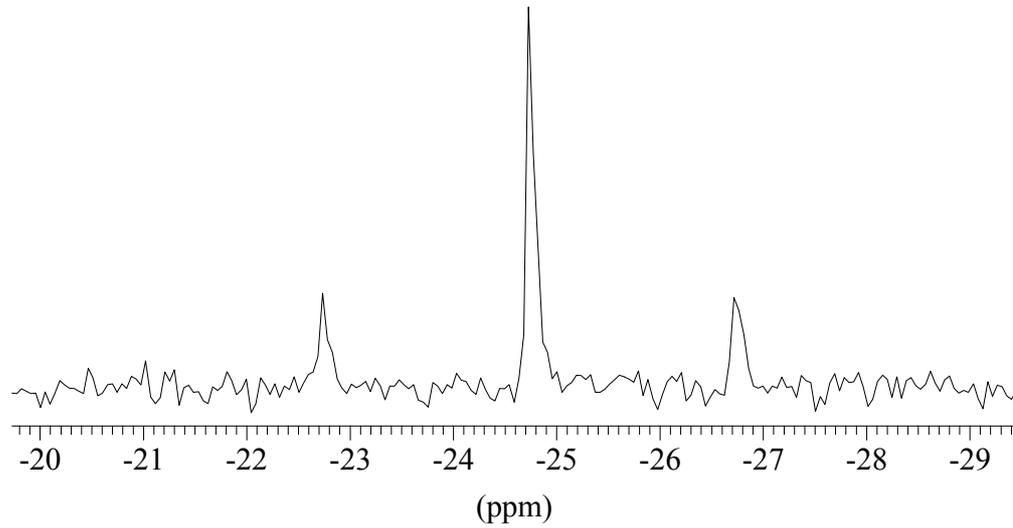


Abb. 65: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(\text{phenylimin}))$

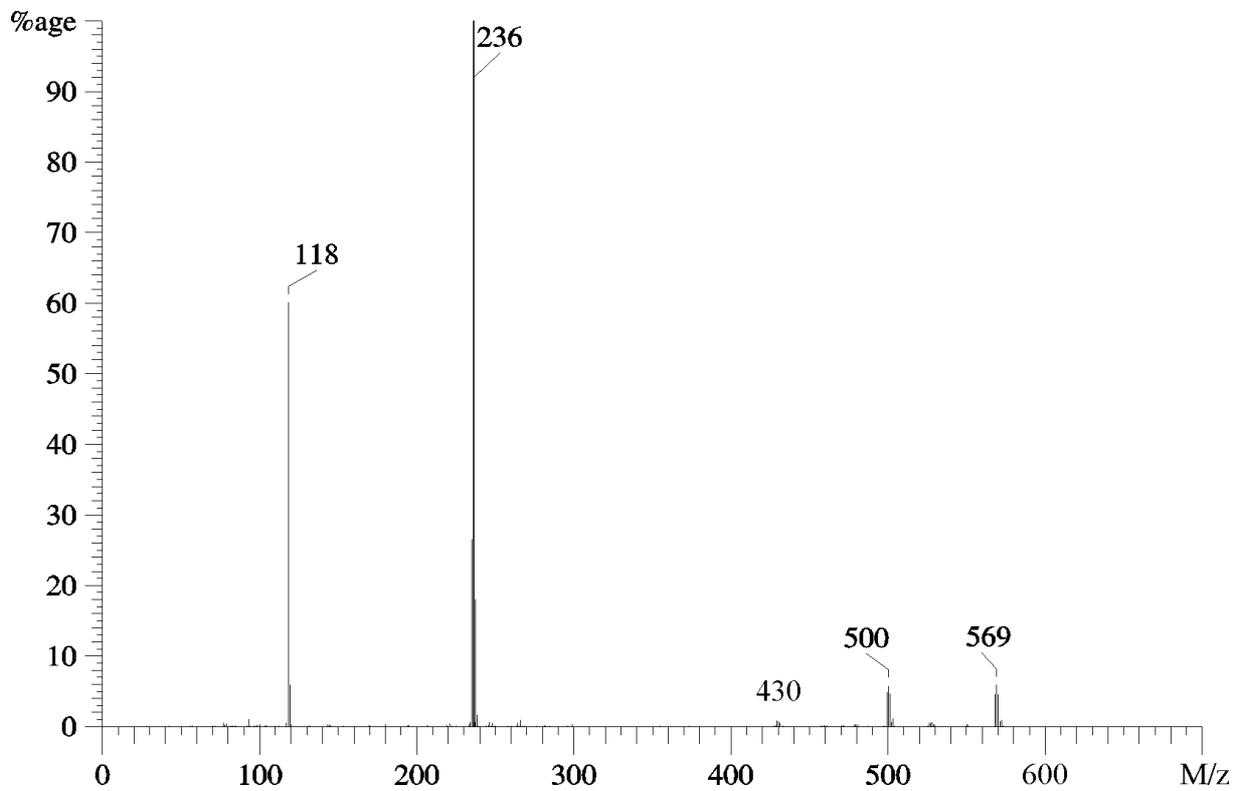


Abb. 66: Massenspektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(\text{phenylimin}))$

Das Massenspektrum (Abb. 66, S. 68; Tab. 26) zeigt die Existenz einer monomeren Verbindung an. Als Peak mit der größten Masse wird bei $m/z = 569$ das Signal des Molekülions detektiert. Daneben werden einige Peaks geringerer Masse beobachtet, die aus dem Zerfall des Molekülions hervorgehen. Auch in diesen Fall liegt das CF_3 als bevorzugte Abspaltungsgruppen vor. Fußend auf die massenspektrometrischen Daten kann der in Abb. 67 dargestellte, sehr einfache Fragmentierungsweg formuliert werden.

Tab. 26: Massenspektrometrische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetyl}(\text{phenylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
569	4,2	M^+
500	4,3	$[\text{M}-\text{CF}_3]^+$
430	0,8	$[\text{Pt}(\text{DAB}-\text{H})]^+$
236	100,0	$[\text{DAB}]^+$
118	61,4	$[\text{DAB}/2]^+$

Tiegeltemperatur: 260 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

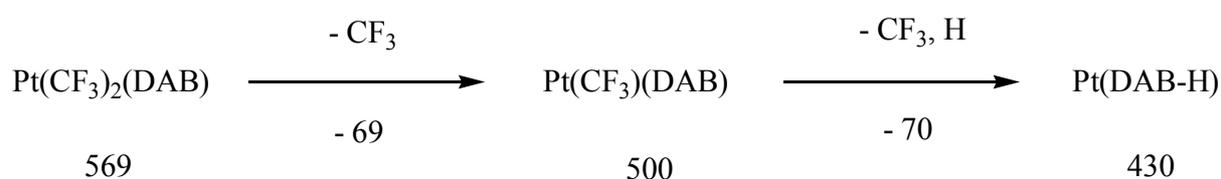


Abb. 67: Fragmentierungsweg von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetyl}(\text{phenylimin}))$

3.9 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Die erhaltenen NMR-Spektren zeigen die Existenz der Zielverbindung an. Alle detektierten Signale weisen scheinbar eine geringfügige Aufspaltung auf, was möglicherweise das Vorliegen eines Isomerengemisches im Verhältnis von etwa 1:1 andeutet. Da ein Positionswechsel der 2-Methylphenylreste bezüglich der Komplexebene durch Rotation um die C-N-Achse aus sterischen Gründen nicht möglich ist, kommen nur die in Abb. 68 vorgeschlagenen Grenzformeln der möglichen Konformationsisomere in Betracht. Da selbst in der Konformation (a) die beiden Methylgruppen der Phenylreste einen genügend großen Abstand voneinander aufweisen (als Vergleich dienen hierfür Röntgenstrukturdaten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2((2,6\text{-Dimeph})\text{DAB}(\text{CH}_3, \text{H}))$, S. 58f.), kann ein annähernd gleicher Energiegehalt für beide Konformere angenommen werden, woraus sich die etwa gleiche Bildungswahrscheinlichkeit erklärt.

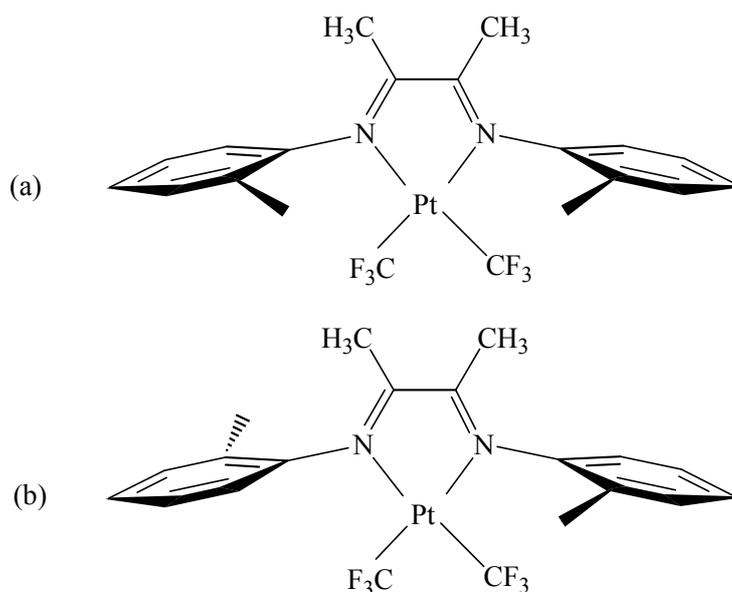


Abb. 68: Zwei mögliche Anordnungen der 2-Methylphenylreste im $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 69, 70, S. 71; Tab. 27, S. 71) erkennt man in einem Bereich von 7,29-6,97 ppm das Multiplett der aromatischen Protonen. Diese bilden ein kompliziertes Spinsystem (ABCD), so daß eine genaue Zuordnung der Signale zu den einzelnen Ringprotonen nicht möglich ist. Die Methylprotonen A in 2-Stellung der aromatischen Reste zeigen bei 2,30 ppm ein Singulett, das im Vergleich zur seiner Lage im freien Liganden um 0,17 ppm nach tiefem Feld verschoben ist. Bei 2,18 ppm erscheint schließlich das Signal der Methylprotonen B des DAB-Grundgerütes.

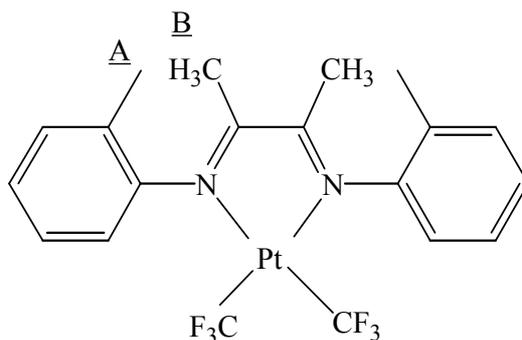


Abb. 69: Numerierung der H-Atome in $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Tab. 27: 1H -NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
1H	7,29-6,97 (7,23-6,65)	M	aromatische H-Atome
	2,30 (2,13)	S	<u>A</u>
	2,18 (2,11)	S	<u>B</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

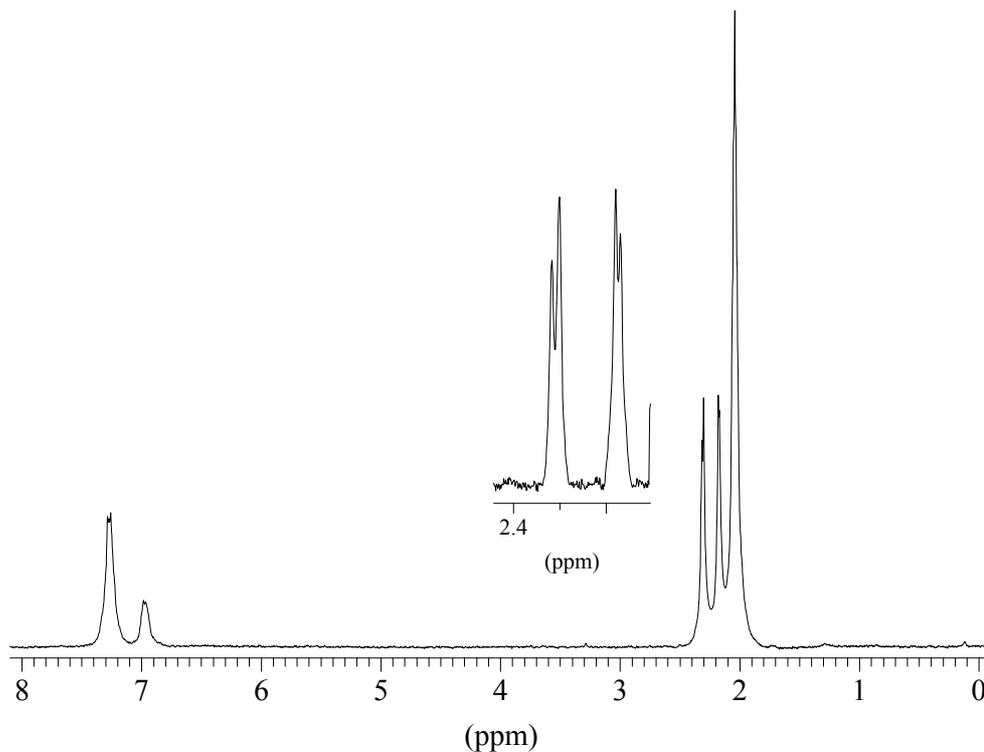


Abb. 70: 1H -NMR-Spektrum von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

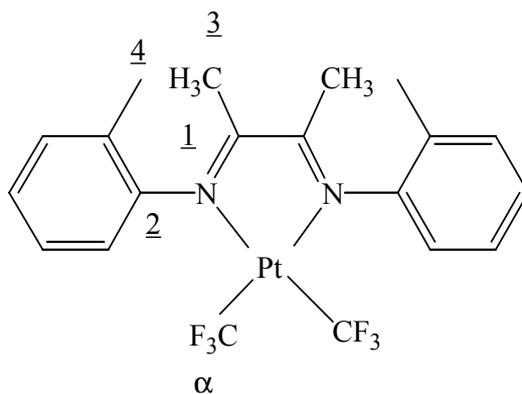


Abb. 71: Numerierung der C- und F-Atome in $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Tab. 28: $\{^1H\}^{13}C$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1H\}^{13}C$	180,86 (168,28)	S	<u>1</u>
	148,35 (150,62)	S	<u>2</u>
	131,38-122,07 (131,22-118,45)	S	aromatische C-Atome
	21,08 (15,75)	S	<u>3</u>
	17,73 (18,00)	S	<u>4</u>
^{19}F	-25,38	D/S ($^2J_{F-Pt} = 749,9$)	<u>alpha</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Im $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektrum (Abb. 71, 72, S. 72, 73; Tab. 28) erkennt man bei 180,86 ppm das Signal des Kohlenstoffatoms 1, das somit eine deutliche Verschiebung um 12,58 ppm nach tiefem Feld erfährt. Das Signal bei 148,45 ppm kann dem Ringkohlenstoffatom 2 zugeordnet werden. Beide Signale erscheinen ohne erkennbare ^{195}Pt -Satelliten, da diese vom Untergrundrauschen nicht unterschieden werden können. Die übrigen aromatischen Kohlenstoffatome zeigen in einem Bereich von 131,38-122,07 ppm Resonanz. Deutlich um 5,33 ppm nach tiefem Feld verschoben erscheint bei 21,08 ppm das Signal des Methylkohlenstoffatoms 3.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 71, 73, S. 72, 73; Tab. 28) zeigt bei -25,38 ppm zwei dicht anliegende, etwa gleich große Signale der CF_3 -Fluoratome alpha. Diese sind um 0,09 ppm gegeneinander verschoben und können wahrscheinlich den Isomeren (a) und (b) (Abb. 68, S. 70) zugeordnet werden. Die dazugehörigen ^{195}Pt -Satelliten weisen dabei $^2J_{F-Pt}$ -Kopplungskonstanten von jeweils 749,9 Hz auf.

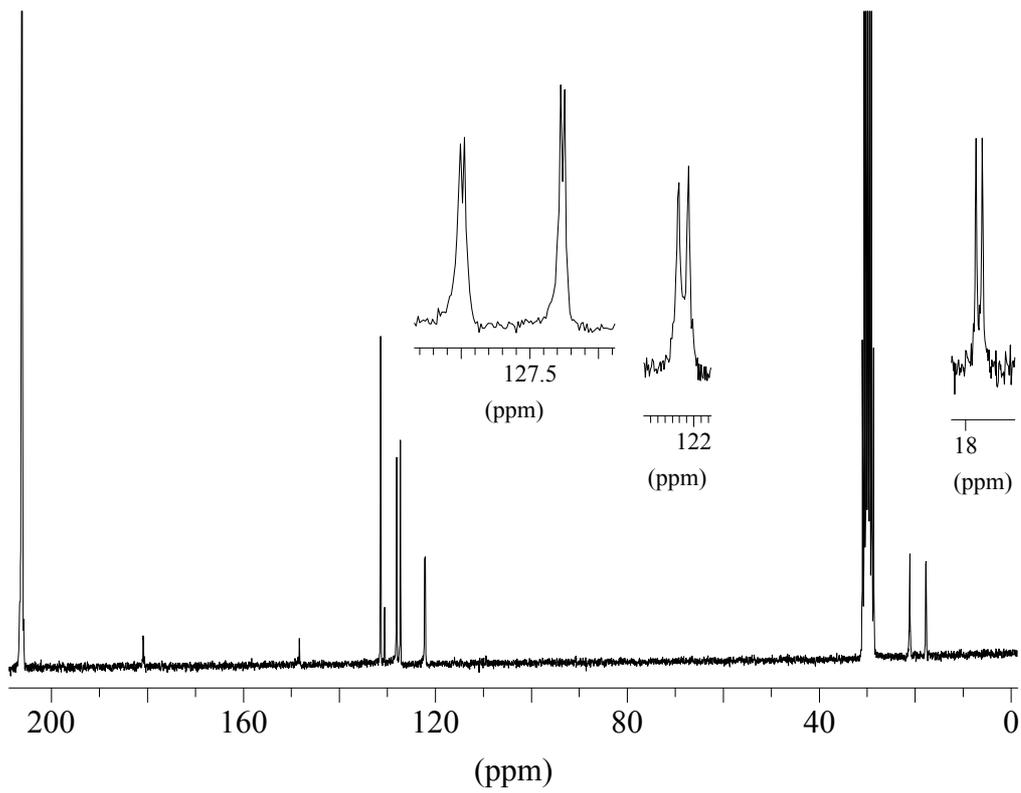


Abb. 72: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

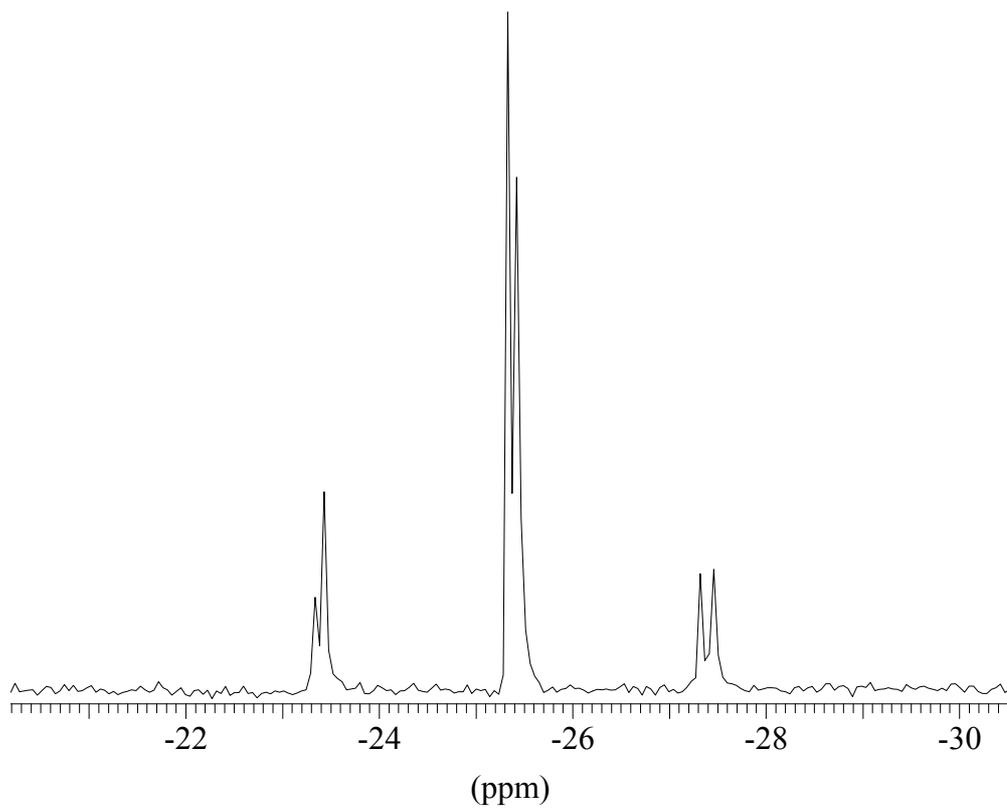


Abb. 73: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Im Massenspektrum des Komplexes (Abb. 75, S. 75; Tab. 29) wird bei $m/z = 597$ das Signal des Moleküls detektiert. Auch hier werden zusätzlich einige Peaks geringerer Masse detektiert, die typischen Fragmentationen des Moleküls zugeordnet werden können. CF_3 liegt hier als typische Abspaltungsgruppen vor. Die Auswertung der erhaltenen massenspektrometrischen Daten ergibt den in Abb. 74 dargestellten einfachen Fragmentierungsweg.

Tab. 29: Massenspektrometrische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
597	2,6	M^+
528	4,3	$[\text{M}-\text{CF}_3]^+$
458	22,1	$[\text{Pt}(\text{DAB}-\text{H})]^+$
264	1,3	$[\text{DAB}]^+$
249	13,6	$[\text{DAB}-\text{CH}_3]^+$
132	85,0	$[\text{DAB}/2]^+$
91	11,8	$[\text{2-Meph}]^+$

Tiegeltemperatur: 200 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

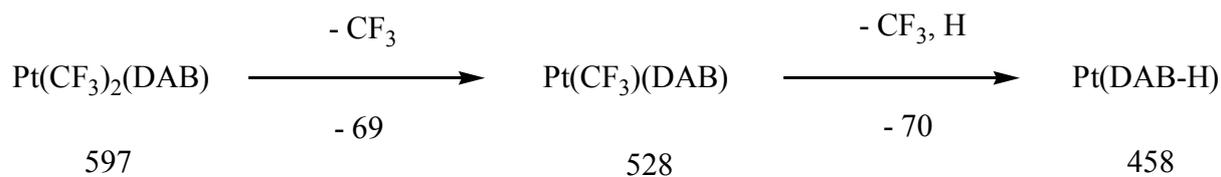


Abb. 74: Fragmentierungsweg von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

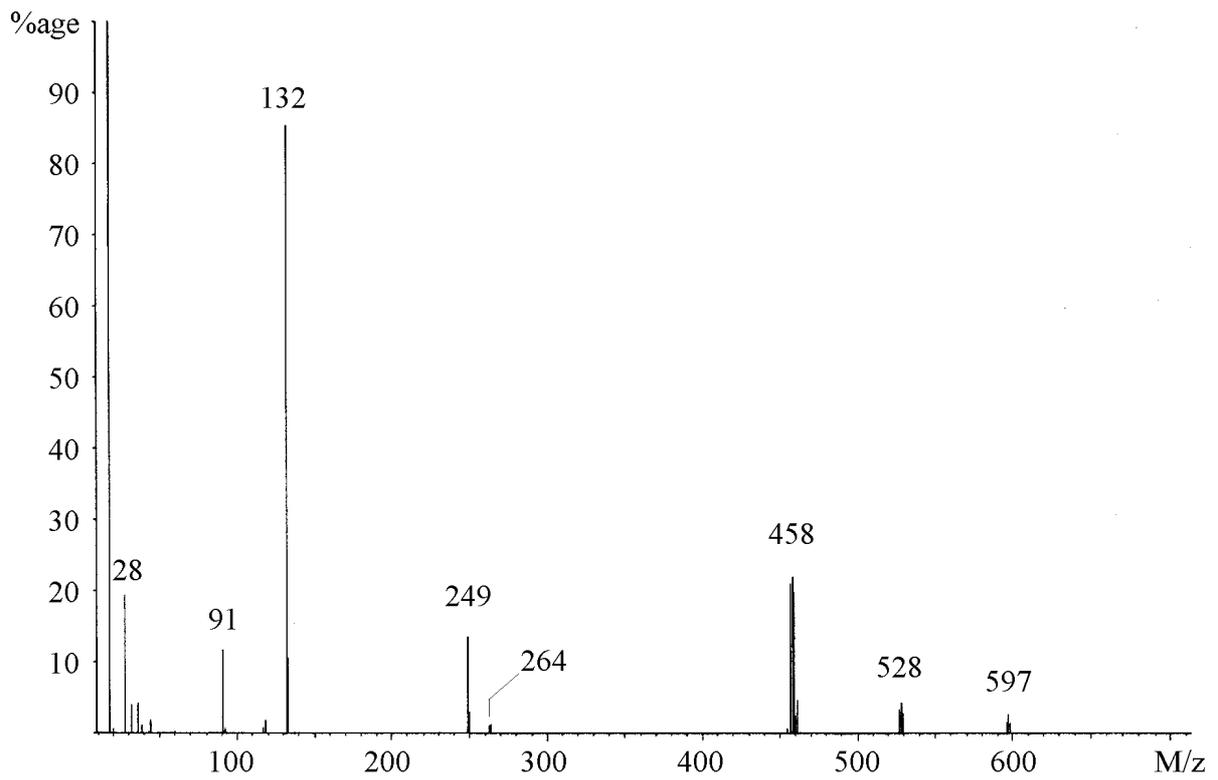


Abb. 75: Massenspektrum von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$

3.10 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen auch hier wieder die erfolgreiche Darstellung der Zielverbindung.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 76, 78, S. 76, 78; Tab. 30) erkennt man in einem Bereich von 7,26-7,01 ppm das Multiplett der aromatischen Protonen (AB_2 -Spinsystem). Die Methylprotonen A in 2,6-Stellung der aromatischen Reste zeigen bei 2,26 ppm ein Singulett, das im Vergleich zur seiner Lage im freien Liganden um 0,21 ppm nach tiefem Feld verschoben ist. Aus der Äquivalenz dieser Methylgruppen folgt ebenfalls eine senkrechte Anordnung der Arylreste zur Komplexebene (Abb. 76), (vgl. $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2((2,6\text{-Dimeph})\text{DAB}(\text{H},\text{H}))$, S. 41f. und $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2((2,6\text{-Dimeph})\text{DAB}(\text{CH}_3,\text{H}))$, S. 53, S. 59f.).

Um 0,12 ppm tieffeldverschoben erscheint bei 2,17 ppm schließlich das Signal der Methylprotonen B in 2,3-Stellung des DAB-Grundgerüsts. Entsprechend der Anzahl der Protonen besitzen die Integrale der entsprechenden Signale ein Verhältnis von 1 : 2 : 1.

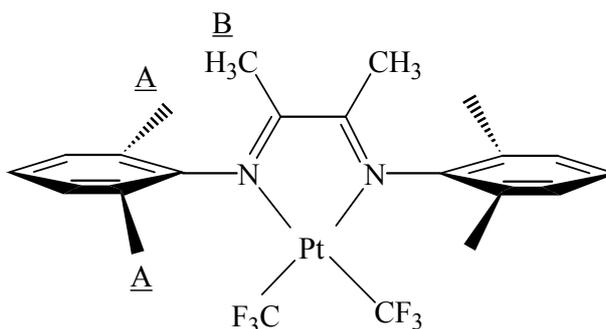


Abb. 76: Numerierung der H-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$ und Lage der 2,6-Dimethylphenylreste zur Komplexebene

Tab. 30: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	7,26-7,01 (7,11-6,90)	M	aromatische H-Atome
	2,26 (2,05)	S	<u>A</u>
	2,17 (2,05)	S	<u>B</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

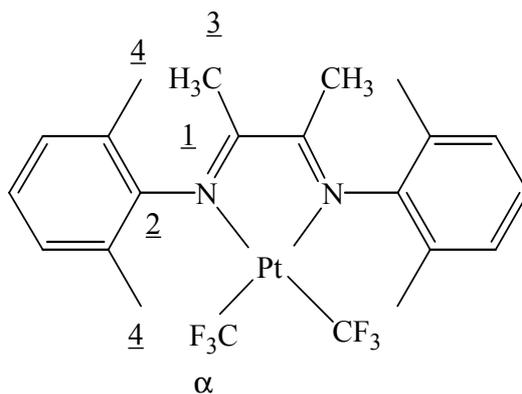


Abb. 77: Numerierung der C- und F-Atome in $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Tab. 31: $\{^1H\}^{13}C$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1H\}^{13}C$	180,85 (168,72)	S	<u>1</u>
	151,25 (149,49)	S	<u>2</u>
	129,99-127,85 (128,76-124,01)	S	aromatische C-Atome
	20,35 (16,02)	S	<u>3</u>
	17,85 (18,04)	S	<u>4</u>
^{19}F	-28,06	D/S ($^2J_{F-Pt} = 749,9$)	<u>α</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Das $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektrum (Abb. 77, 79, S. 77, 78; Tab. 31) ähnelt in seinem Habitus jenem des $Pt(CF_3)_2(\text{diacetylbis}(2\text{-methylphenylimin}))$ (Abb. 72, S. 73). Alle detektierten Signale können eindeutig zugeordnet werden. Diese sind zum Teil deutlich gegenüber ihrer Lage im freien Liganden verschoben. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome 1 und 2 erscheinen bei 180,85 ppm bzw. 151,25 ppm. Ihre ^{195}Pt -Satelliten werden nicht detektiert, da sie vom Untergrundrauschen nicht unterschieden werden können. In dem Bereich von 127,85-129,99 ppm zeigen die aromatischen Kohlenstoffatome Resonanz. Die Signale der Methylkohlenstoffatome 3 und 4 erscheinen schließlich bei 20,35 ppm bzw. 17,85 ppm.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 77, 80, S. 77, 79; Tab. 31) zeigt erwartungsgemäß ein einziges Signal der CF_3 -Fluoratome α mit ^{195}Pt -Satelliten. Es erscheint bei -28,06 ppm und weist eine $^2J_{F-Pt}$ -Kopplungskonstante von 749,9 Hz auf.

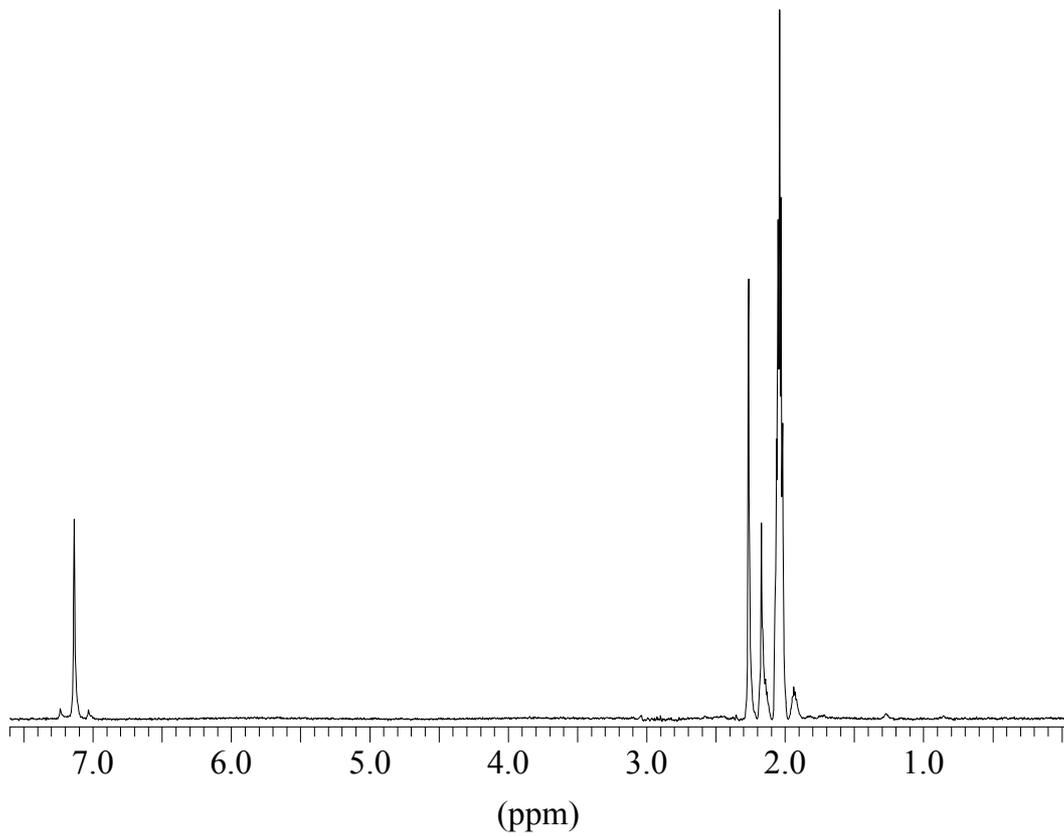
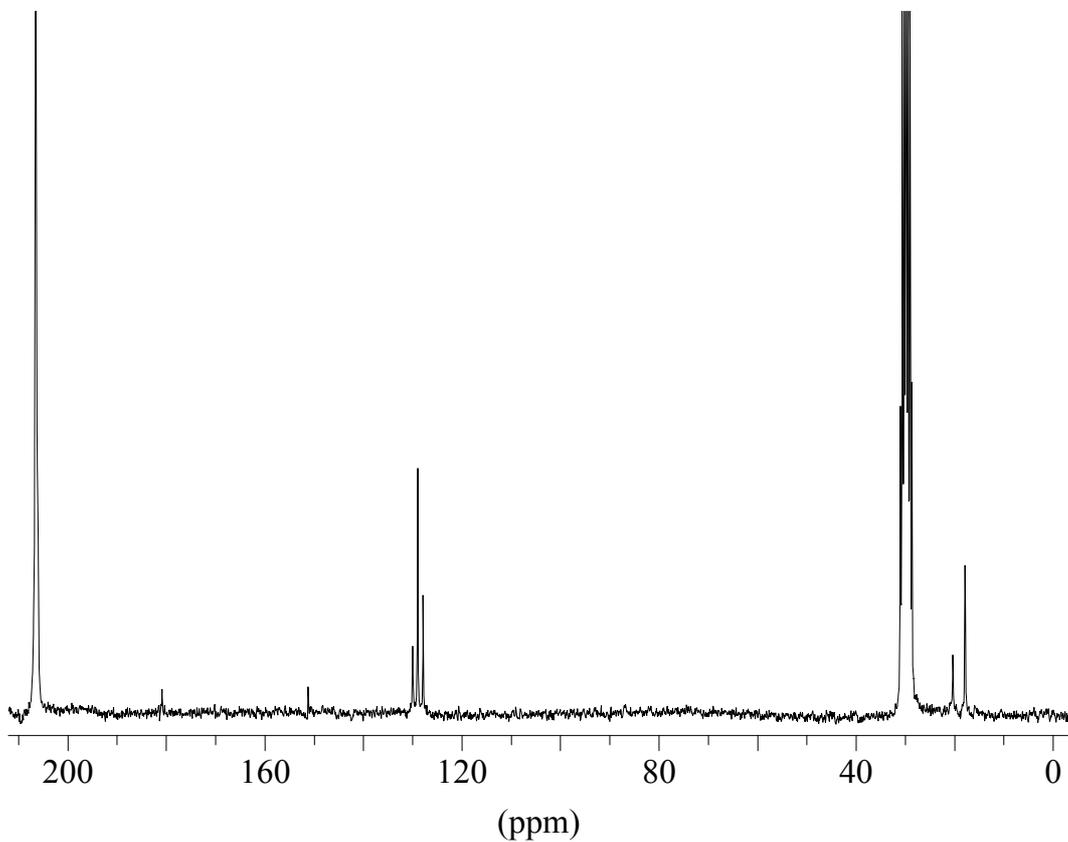


Abb. 78: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$



b. 79: $^1\text{H}\{^13\text{C}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

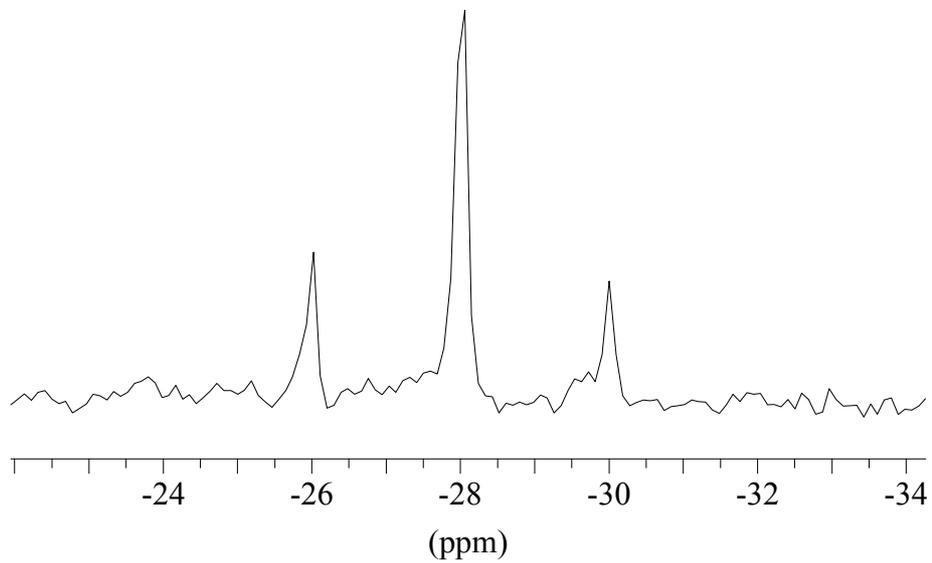


Abb. 80: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

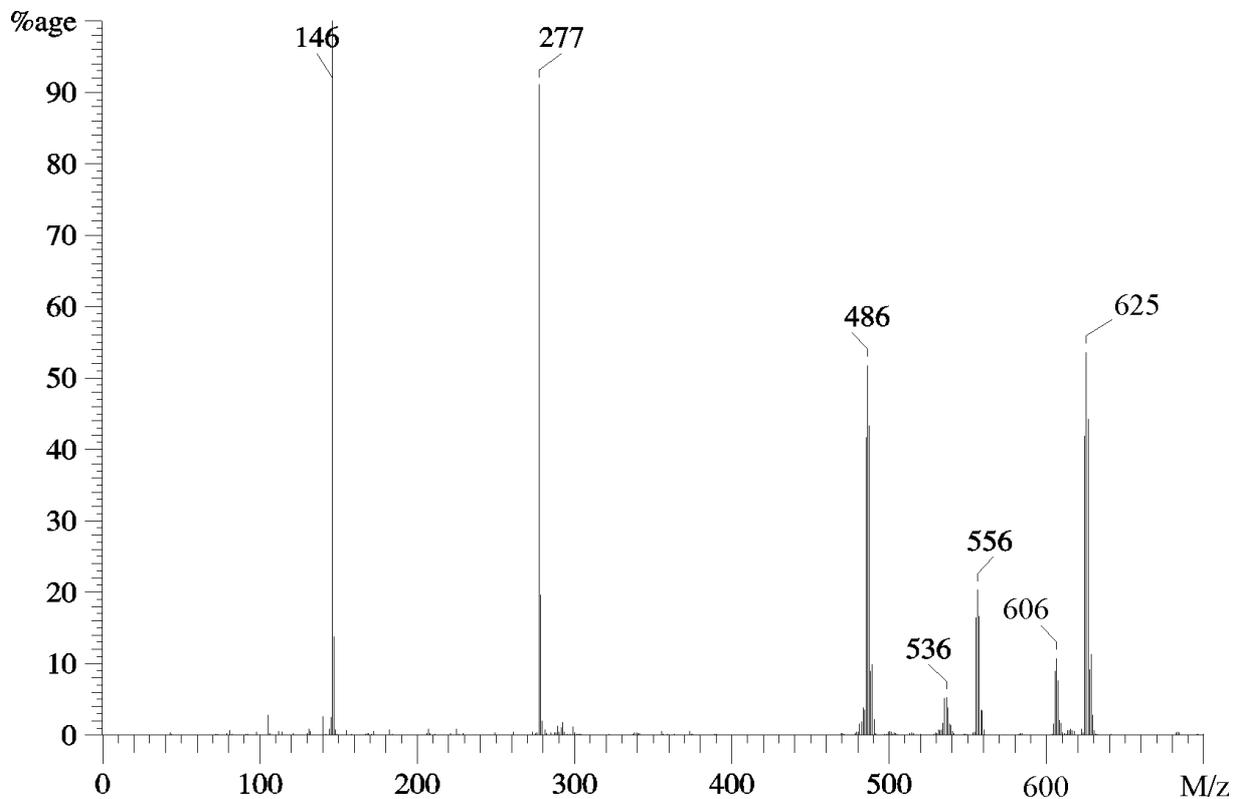


Abb. 81: Massenspektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{diacetylbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Im Massenspektrum (Abb. 81, S. 79; Tab. 32) wird bei $m/z = 625$ der Molekülionenpeak des monomer vorliegenden Komplexes detektiert. Daneben werden wie erwartet einige Peaks geringerer Masse detektiert, die typischen Fragmentationen des Moleküls zugeordnet werden können.

Tab. 32: Massenspektrometrische Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetyl}bis(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
625	53,7	M^+
606	10,8	$[M-F]^+$
556	20,4	$[M-CF_3]^+$
536	5,3	$[PtCF_2(\text{DAB-H})]^+$
486	51,8	$[Pt(\text{DAB-H})]^+$
277	91,2	$[\text{DAB-CH}_3]^+$
146	100,0	$[\text{DAB}/2]^+$

Tiegeltemperatur: 280 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

Wie bei den zuvor besprochenen Komplexen liegen im Massenspektrum dieser Verbindung ebenfalls Fluor und CF_3 als typische Abspaltungsgruppen vor. Die Auswertung der erhaltenen massenspektrometrischen Daten ergibt folgenden Fragmentierungsweg (Abb. 82).

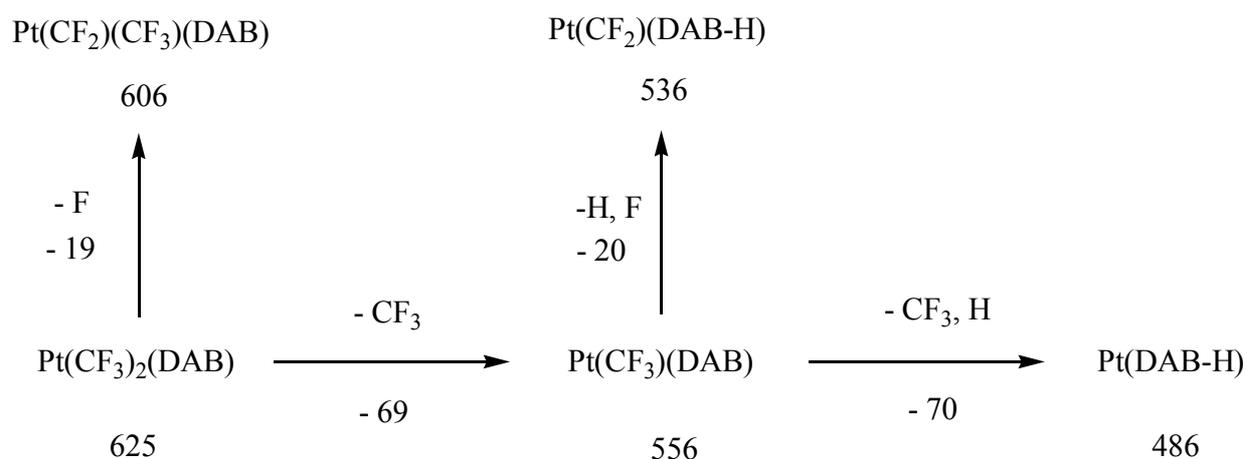


Abb. 82: Fragmentierungsweg von $Pt(CF_3)_2(\text{diacetyl}bis(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

3.11 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

Als DAB-Ligand dient hier ein Pyridin-2-carb(alkylimin), das die Eigenschaften des Pyridins und die eines 1,4-Diaza-1,3-butadiens vereint. Auch in diesem Fall wird die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung durch die NMR-Spektren belegt. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 83, 85, S. 81, 83; Tab. 33) erscheint bei 9,21 ppm das Signal des Methinprotons A, das durch $^3\text{J}_{\text{H-Pt}}$ -Kopplung von ^{195}Pt -Satelliten überlagert ist. Gegenüber seiner Lage im freien Liganden erfährt es eine deutliche Verschiebung nach tiefem Feld um 0,86 ppm. Die aromatischen Protonen des Pyridinrestes zeigen als Multipletts in einem Bereich von 9,03-7,94 ppm Resonanz. Die bei 3,95 ppm, 1,85 ppm und 0,93 ppm detektierten Signale können eindeutig den Protonen des n -Propylrestes zugeordnet werden. Durch $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ -Kopplung weisen diese jeweils die erwarteten Multiplizitäten auf.

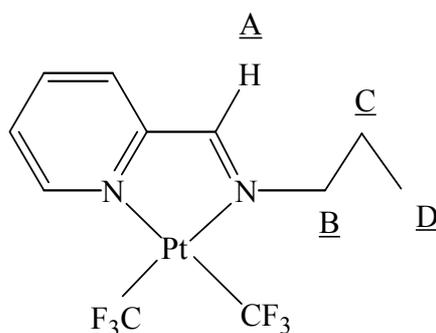


Abb. 83: Numerierung der H-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

Tab. 33: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	9,21 (8,35)	D/S ($^3\text{J}_{\text{H-Pt}} = 44,3$)	<u>A</u>
	9,03-7,94 (8,62-7,33)	M	aromatische H-Atome
	3,95 (3,60)	T ($^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,3$)	<u>B</u>
	1,85 (1,69)	M ($^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,3$)	<u>C</u>
	0,93 (0,93)	T ($^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,3$)	<u>D</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

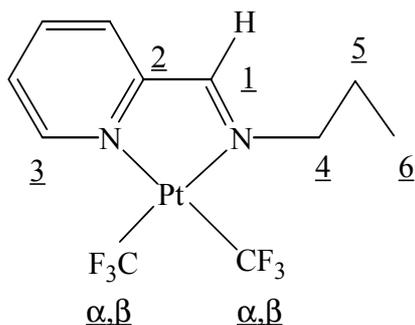


Abb. 84: Numerierung der C- und F-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

Tab. 34: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$	171,88 (162,55)	D/S ($^2J_{\text{C-Pt}} = 11,5$)	<u>1</u>
	155,84 (155,92)	D/S ($^2J_{\text{C-Pt}} = 23,7$)	<u>2</u>
	153,12 (150,17)	M ($^2J_{\text{C-Pt}} = 43,4$) ($^4J_{\text{C-F}} = 5,1$)	<u>3</u>
	141,92-129,28 (137,17-125,47)	(141,92 ppm) S (130,13 ppm) D/S ($^3J_{\text{C-Pt}} = 17,6$) (129,28 ppm) D/S ($^3J_{\text{C-Pt}} = 11,5$)	aromatische C-Atome
	63,62 (64,68)	M ($^2J_{\text{C-Pt}} = 36,6$) ($^4J_{\text{C-F}} = 3,4$)	<u>4</u>
	24,10 (24,70)	S	<u>5</u>
	11,23 (12,22)	S	<u>6</u>
^{19}F	-24,22	D/S ($^2J_{\text{F-Pt}} = 776,0$)	<u>α, β</u>
	-24,45	D/S ($^2J_{\text{F-Pt}} = 741,1$)	<u>α, β</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Das $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 84, 86, S. 82, 83; Tab. 34) zeigt den erwarteten Habitus. Alle Signale können eindeutig zugeordnet werden. Die Signale der Kohlenstoffatome 3 und 4 zeigen neben den ^{195}Pt -Satelliten eine zusätzliche Aufspaltung, die wahrscheinlich durch $^4J_{\text{C-F}}$ -Kopplung mit den Fluoratomen einer CF_3 -Gruppe zustande kommt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 84, 87, S. 82, 84; Tab. 34) erscheinen für die Fluoratome α und β der nicht äquivalenten CF_3 -Gruppen erwartungsgemäß zwei Signale mit den dazugehörigen ^{195}Pt -Satelliten.

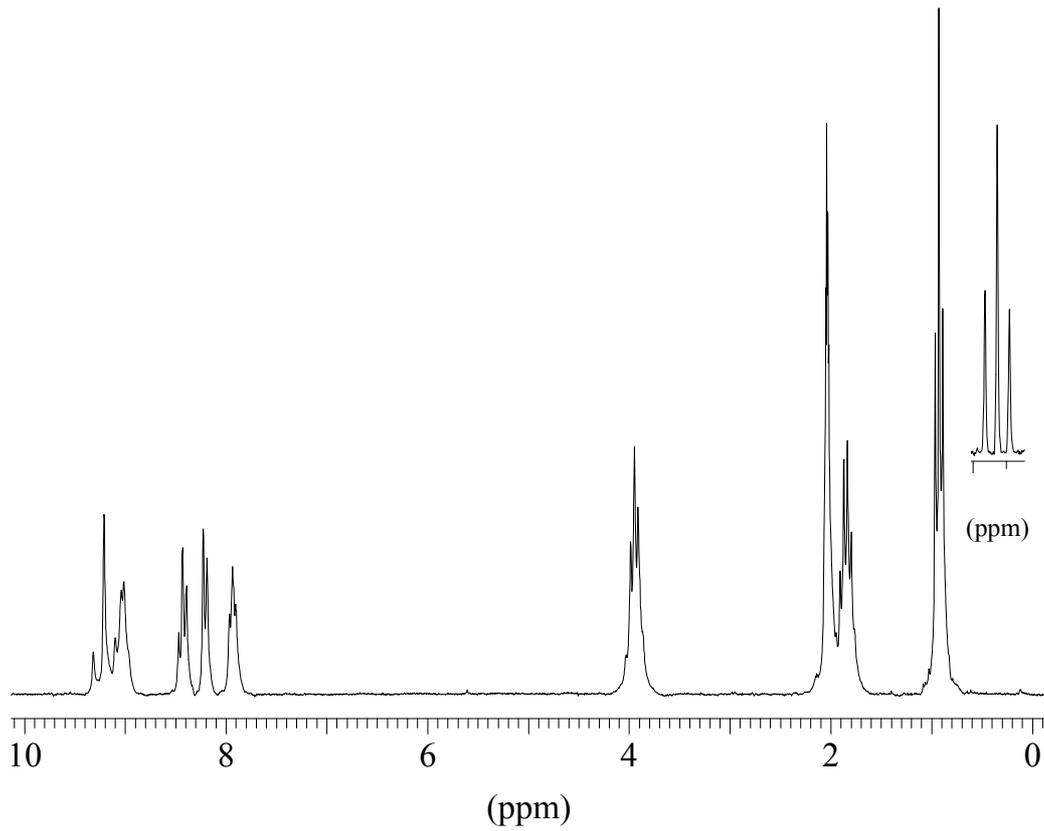


Abb. 85: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

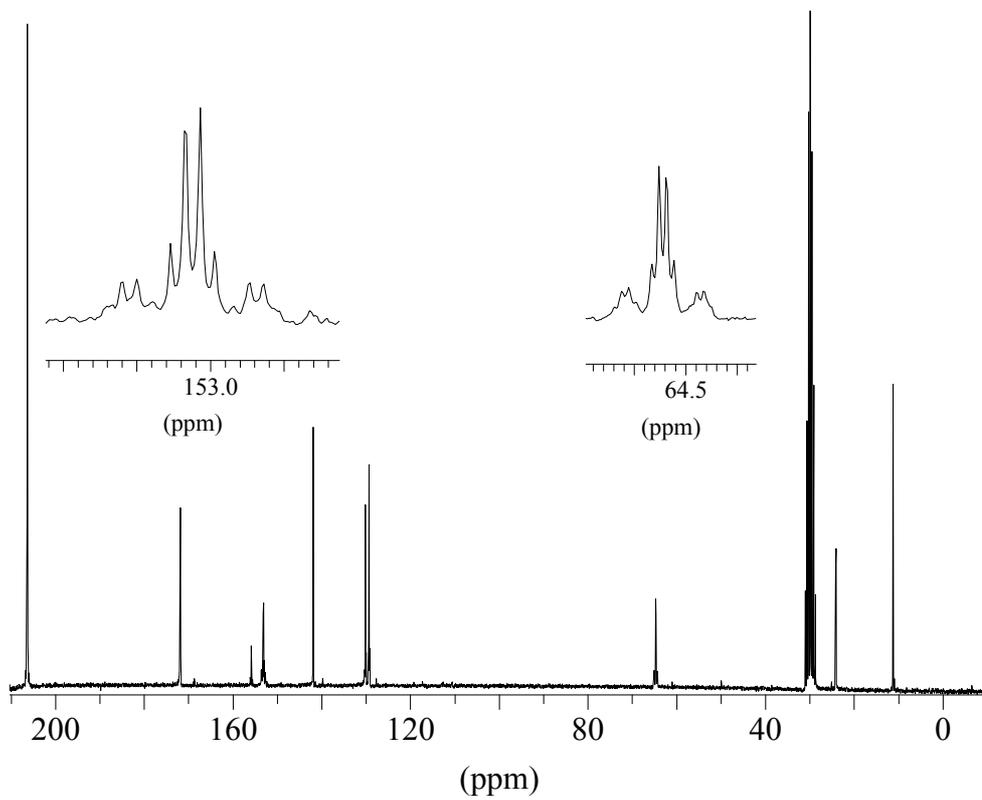


Abb. 86: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

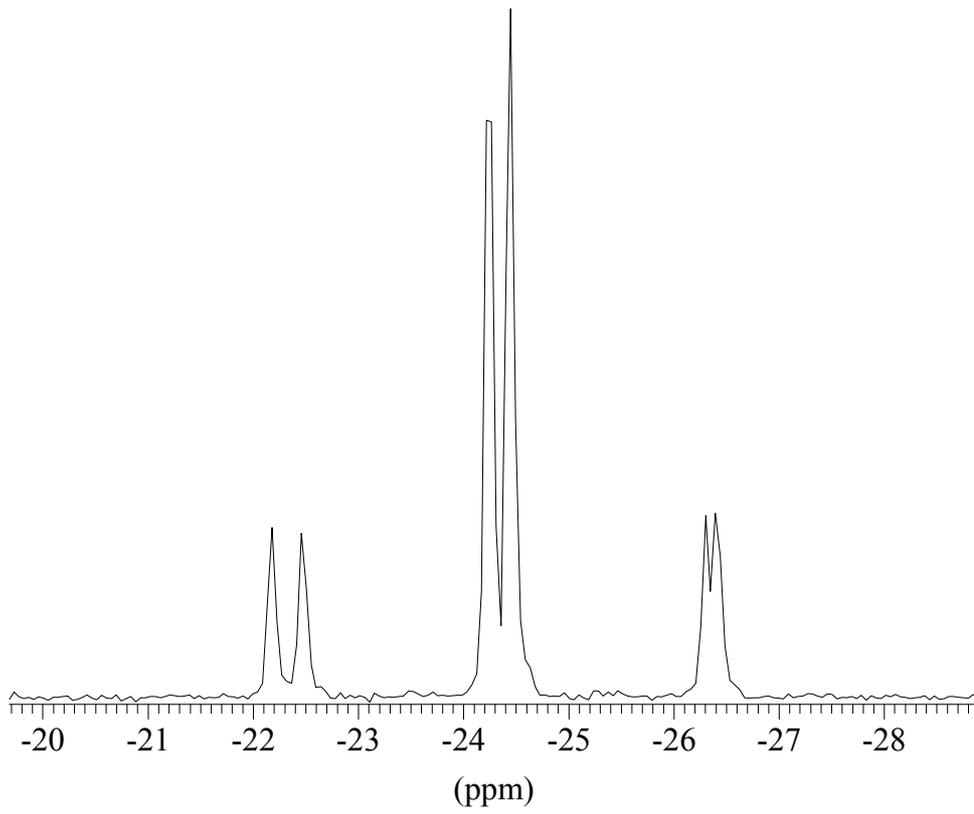


Abb. 87: ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

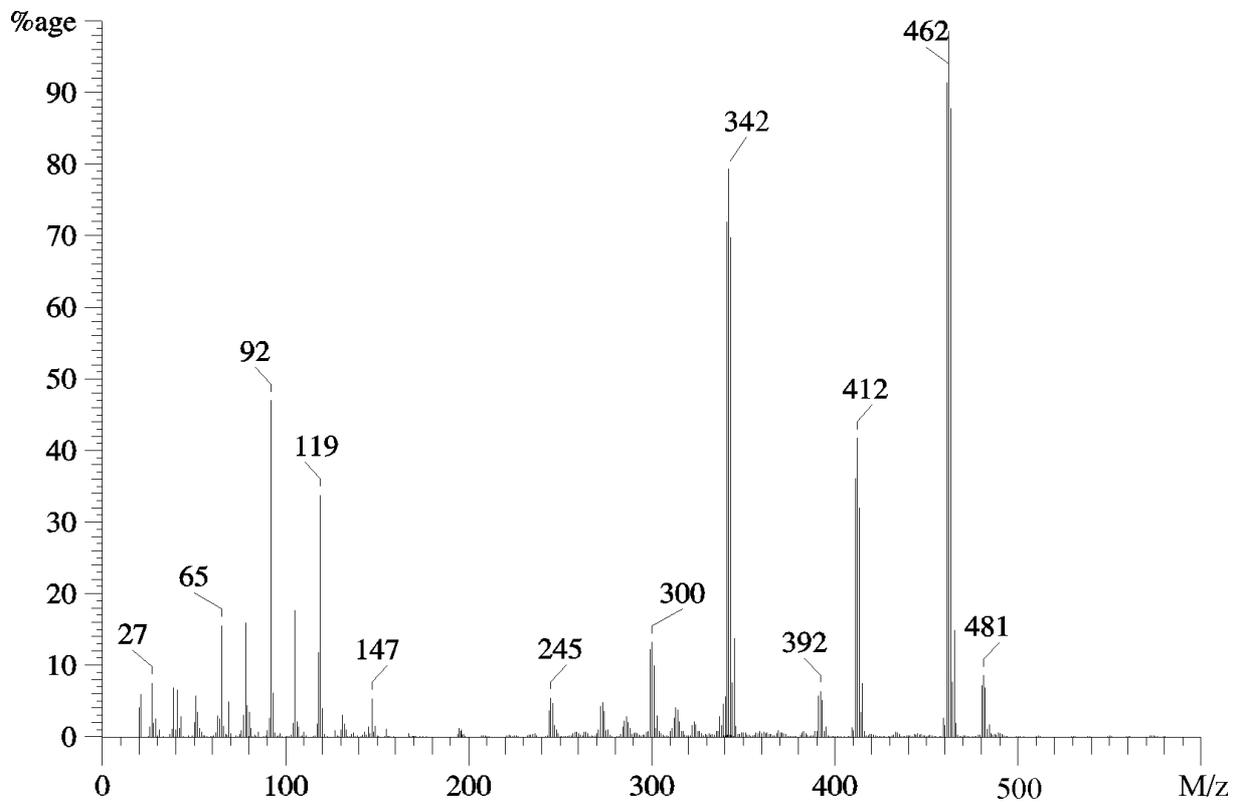


Abb. 88: Massenspektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

Das Massenspektrum (Abb. 88, S. 84; Tab. 35) der Zielverbindung zeigt das Vorliegen eines monomeren Komplexes an. Neben dem Molekülpeak werden Signale kleinerer Masse detektiert, die aus dem Zerfall des Molekülions hervorgehen. Bei $m/z = 273$ und 245 werden Signale detektiert, die den Fragmenten $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]^+$ bzw. $[\text{PtCF}_2]^+$ zugeordnet werden können.

Tab. 35: Massenspektrometrische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
481	8,6	M^+
462	100	$[\text{M-F}]^+$
412	41,8	$[\text{M-CF}_3]^+$
392	6,4	$[\text{PtCF}_2(\text{DAB-H})]^+$
342	79,4	$[\text{Pt}(\text{DAB-H})]^+$
314	3,8	$[\text{Pt}(\text{CF}_2)\text{CF}_3]^+$
300	13,3	$[\text{Pt}(\text{DAB-C}_3\text{H}_7)]^+$
273	4,9	$[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})]^+$
245	5,5	$[\text{PtCF}_2]^+$
147	5,4	$[\text{DAB-H}]^+$
119	33,8	$[\text{DAB-C}_2\text{H}_5]^+$
105	17,7	$[\text{DAB-C}_3\text{H}_7]^+$
78	15,9	$[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^+$

Tiegeltemperatur: 150 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

Wie bei den vorher besprochenen Komplexen liegen auch im Massenspektrum dieser Zielverbindung Fluor und CF_3 als typische Abspaltungsgruppen vor. Die Auswertung der erhaltenen massenspektrometrischen Daten ergibt folgenden Fragmentierungsweg (Abb. 89, S. 86).

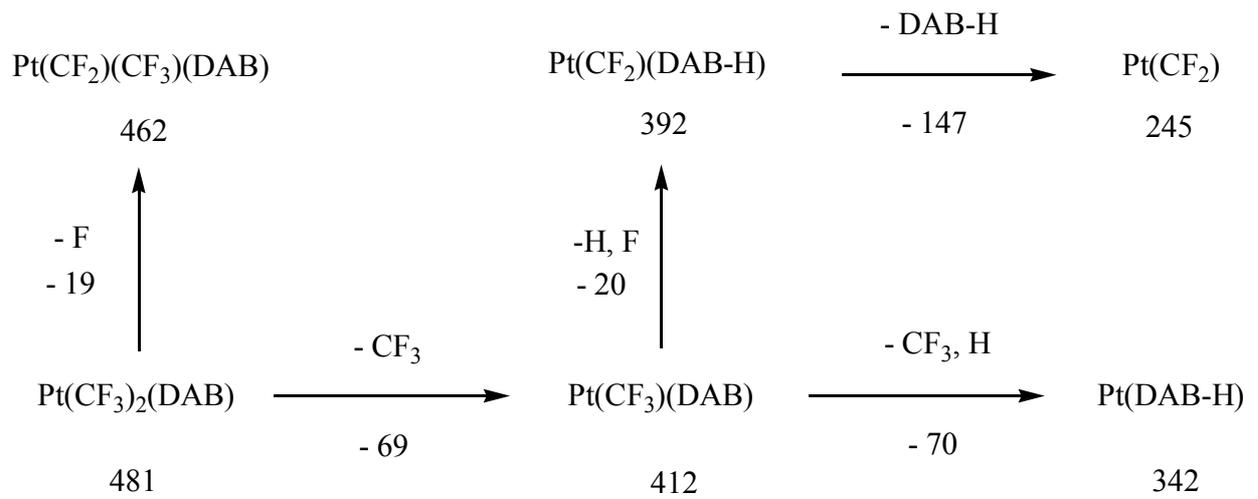


Abb. 89: Fragmentierungsweg von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb}(n\text{-propylimin}))$

3.12 Analytische Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

Die NMR-spektroskopischen Daten bestätigen auch hier die erfolgreiche Synthese des Komplexes. Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 90, 92, S. 87, 89; Tab. 36) erkennt man bei 9,30 ppm das mit ^{195}Pt -Satelliten überlagerte Signal des Methinprotons A. Es ist gegenüber seiner Lage im freien Liganden um 0,90 ppm nach tiefem Feld verschoben. Das Auftreten der $^3J_{\text{H-Pt}}$ -Kopplung stellt einen Beweis für die Bindung des DAB-Liganden an das Platinatom dar. In einem Bereich von 9,04-7,92 ppm zeigen die aromatischen Ringprotonen des Pyridinrestes Resonanz. Die Signale der Protonen B und C des *iso*Propylrestes erscheinen schließlich bei 4,58 ppm bzw. 1,45 ppm. Durch $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplung sind diese Signale erwartungsgemäß zu einem Heptett (B) bzw. zu einem Dublett (C) aufgespalten. Die $^3J_{\text{H-H}}$ -Kopplungskonstante beträgt in beiden Fällen 6,5 Hz.

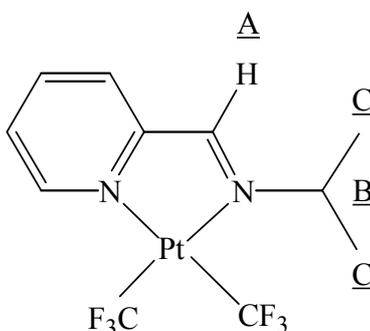


Abb. 90: Numerierung der H-Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

Tab. 36: ^1H -NMR-Daten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
^1H	9,30 (8,40)	D/S ($^3J_{\text{H-Pt}} = 44,3$)	<u>A</u>
	9,04-7,92 (8,65-7,31)	M	aromatische H-Atome
	4,58 (3,61)	H ($^3J_{\text{H-H}} = 6,5$)	<u>B</u>
	1,45 (1,23)	M ($^3J_{\text{H-H}} = 6,5$)	<u>C</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

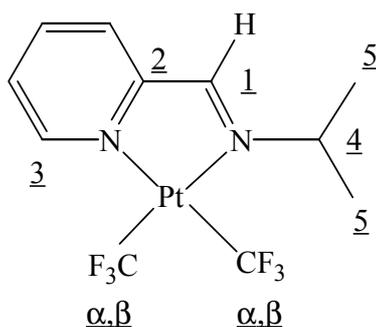


Abb. 91: Numerierung der C- und F-Atome in $Pt(CF_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

Tab. 37: $\{^1H\}^{13}C$ - und ^{19}F -NMR-Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

Kern	Verschiebung [ppm] (Werte des freien DAB)	Multiplizität (Kopplungskonstanten in Hz)	Zuordnung
$\{^1H\}^{13}C$	168,65 (160,11)	D/S ($^2J_{C-Pt} = 10,9$)	<u>1</u>
	156,75 (156,08)	D/S ($^2J_{C-Pt} = 23,7$)	<u>2</u>
	152,91 (150,17)	M ($^2J_{C-Pt} = 46,1$)	<u>3</u>
	141,87-129,44 (137,15-121,26)	(141,92 ppm) S (130,13 ppm) D/S ($^3J_{C-Pt} = 18,3$) (129,28 ppm) D/S ($^3J_{C-Pt} = 10,9$)	aromatische C-Atome
	59,13 (61,90)	M ($^2J_{C-Pt} = 37,3$)	<u>4</u>
	22,73 (24,56)	S	<u>5</u>
^{19}F	-24,16	D/S ($^2J_{F-Pt} = 767,3$)	<u>α, β</u>
	-24,15	D/S ($^2J_{F-Pt} = 741,1$)	<u>α, β</u>

Lösemittel: Aceton- d_6 ; Meßtemperatur: RT

Das $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektrum (Abb. 91, 93, S. 88, 89; Tab. 37) zeigt die erwarteten Signale. Die Bindung des DAB-Liganden an das Platin wird durch ^{195}Pt -Satelliten einiger Signale bestätigt. Neben den ^{195}Pt -Satelliten zeigen die Signale der Kohlenstoffe 3 und 4 eine zusätzliche Aufspaltung, die wahrscheinlich durch $^4J_{C-F}$ -Kopplung mit den Fluoratomen einer CF_3 -Gruppe zustande kommt. Der Betrag der $^4J_{C-F}$ -Kopplungskonstanten kann jedoch aufgrund ^{14}N -Quadrupolmoment bedingte Verbreiterung der Signale nicht ermittelt werden.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 91; Tab. 37) erscheinen für die Fluoratome α und β der nicht äquivalenten CF_3 -Gruppen zwei dicht nebeneinander liegende Signale mit den dazugehörigen ^{195}Pt -Satelliten. Die $^2J_{F-Pt}$ -Kopplungskonstanten betragen 767,3 Hz bzw. 741,1 Hz.

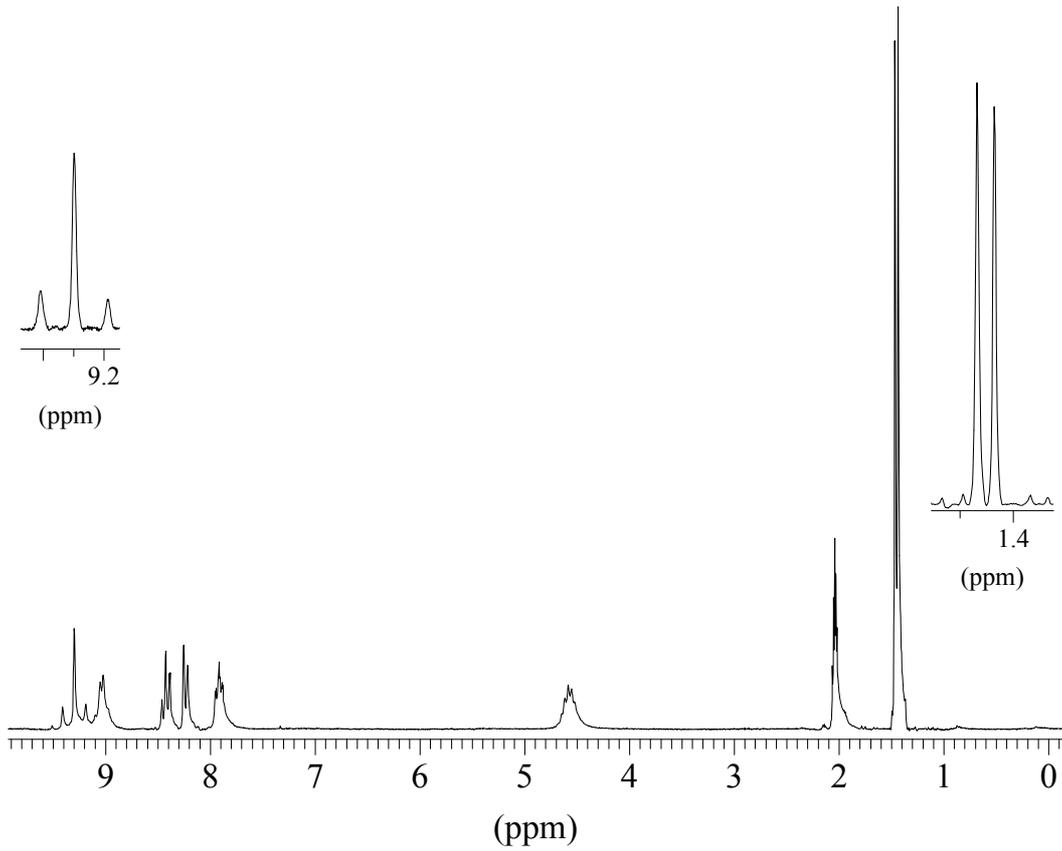


Abb. 92: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

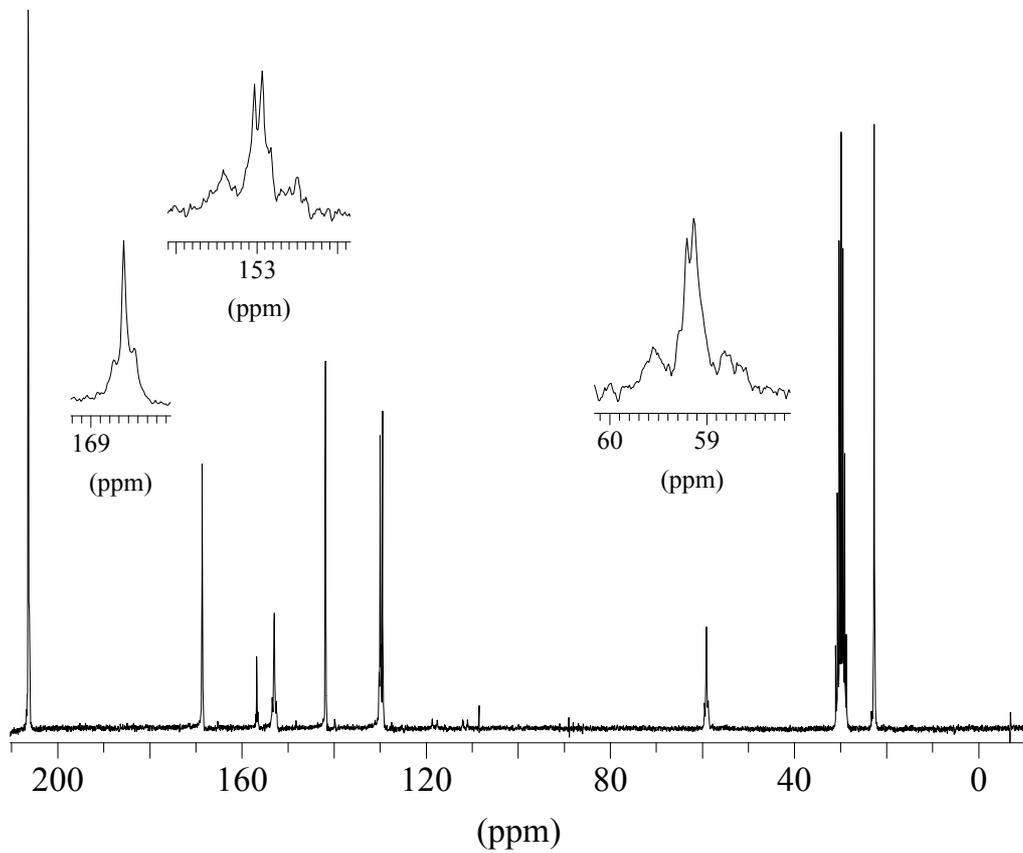


Abb. 93: $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

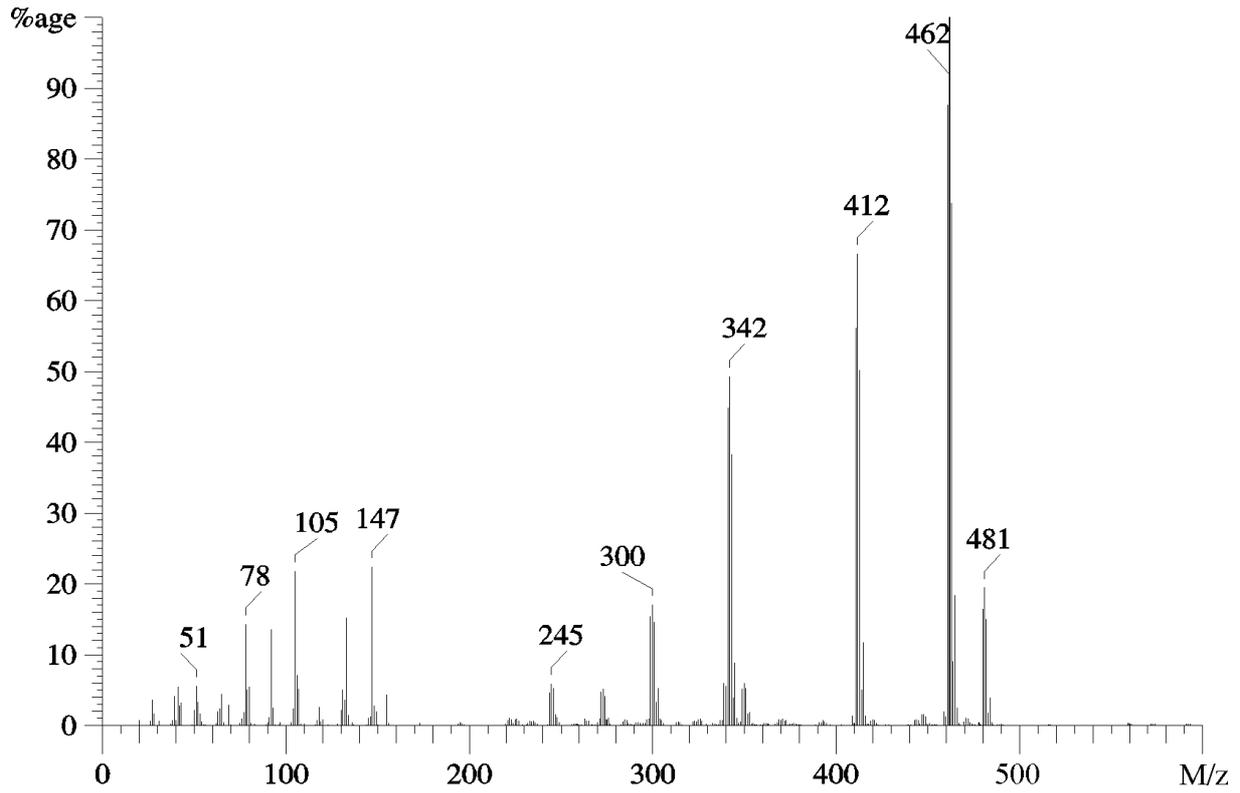


Abb. 94: Massenspektrum von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

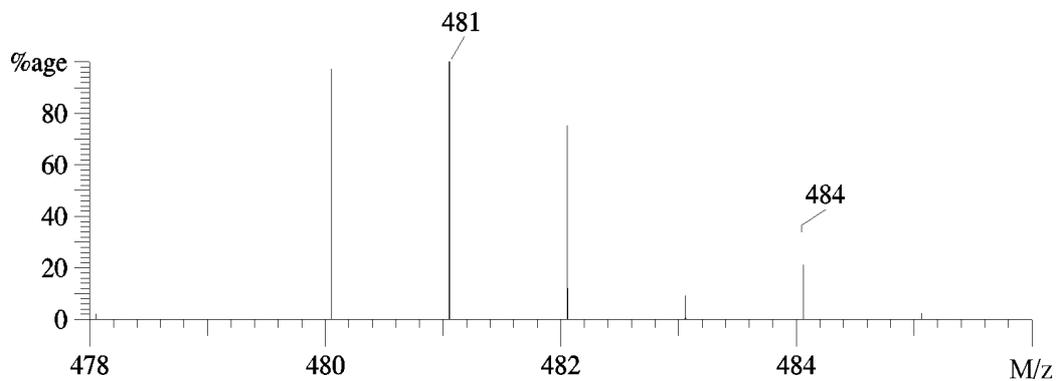
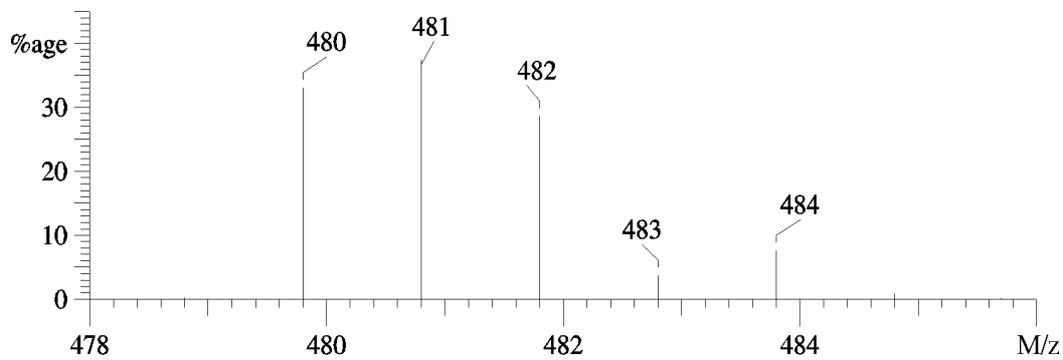


Abb. 95: Isotopenmustervergleich des Molekülpeaks bei $m/z = 481$

oben: gemessen, unten: berechnet

Im Massenspektrum (Abb. 94, S. 90; Tab. 38) wird bei $m/z = 481$ der Molekülionenpeak des monomer vorliegenden Komplexes detektiert. Ein Isotopenmustervergleich (Abb. 95, S. 90) des detektierten Molekülpeaks im Bereich von $m/z = 481$ mit der berechneten Isotopenmustersimulation der entsprechenden Summenformel $C_{11}H_{12}F_6N_2Pt$ zeigt gute Übereinstimmung. Dies untermauert die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung. Daneben werden wie erwartet einige Peaks geringerer Masse detektiert, die typischen Fragmentationen des Moleküls zugeordnet werden können. Die Peaks bei $m/z = 273$ und 245 können den Fragmenten $[Pt(C_5H_4N)]^+$ bzw. $[PtCF_2]^+$ zugeordnet werden, wie sie auch schon im Spektrum der vorherigen Verbindung (Abb. 88, S. 84) beobachtet werden.

Tab. 38: Massenspektrometrische Daten von $Pt(CF_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

Signal (m/z)	rel. Intensität (%)	zugeordnetes Ion
481	19,5	M^+
462	100,0	$[M-F]^+$
412	66,7	$[M-CF_3]^+$
350	6,0	$[Pt(CF_2)(DAB-C_3H_7)]^+$
342	49,3	$[Pt(DAB-H)]^+$
300	17,1	$[Pt(DAB-C_3H_7)]^+$
273	5,3	$[Pt(C_5H_4N)]^+$
245	6,0	$[PtCF_2]^+$
147	22,4	$[DAB-H]^+$
133	15,2	$[DAB-CH_3]^+$
105	21,9	$[DAB-C_3H_7]^+$
78	15,4	$[C_5H_4N]^+$

Tiegeltemperatur: 190 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

Fluor und CF_3 liegen als typische Abspaltungsgruppen vor. Daneben werden Abspaltungen von C_3H_7 und HCN durch sukzessiven Zerfall des Diazabutadiens (frei oder platingebunden) beobachtet. Die Zielverbindung weist somit ein etwas komplizierteres Abspaltungsmuster auf als die zuvor besprochenen Komplexe. Aus den Daten des Massenspektrums kann folgender Fragmentierungsweg vorgeschlagen werden (Abb. 96, S. 92).

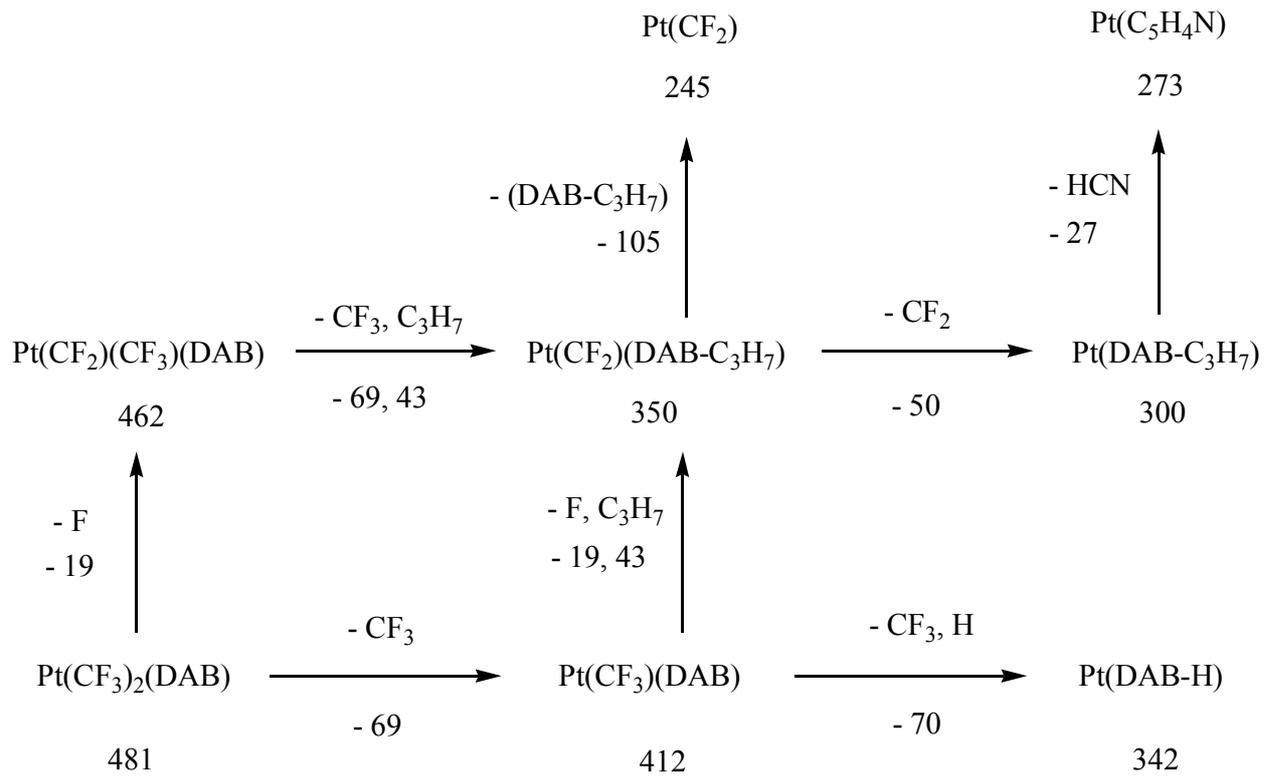


Abb. 96: Fragmentierungsweg von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{pyridin-2-carb(isopropylimin)})$

4 CVD-Evaluierung ausgewählter Platinkomplexe

4.1 Grundlagen des CVD-Verfahrens

In der Dünnschicht-Technologie werden verschiedene Verfahren genutzt, um auf ein Trägermaterial eine gewünschte Schicht aufzubringen. Die Dünnschicht-Verfahren unterteilen sich in zwei Hauptklassen: Physical Vapour Deposition (PVD) und Chemical Vapour Deposition (CVD).

Mit den unterschiedlichen PVD-Verfahren (Sputtern, Molecular Beam Epitaxy, Laser-Ablatio und Metallverdampfung) können Schichten sehr guter Qualität erzeugt werden^[12]. Allerdings erweisen sich PVD-Verfahren zur Beschichtung dreidimensional geformter Strukturen als ungeeignet.

Dagegen können mit dem CVD-Verfahren dreidimensionale Strukturen homogen beschichtet werden^[94,95]. CVD-Verfahren lassen sich hinsichtlich der Art, auf die der Zerfall des Precursors induziert wird, unterteilen in^[95-98]:

1. Thermisches CVD

- bei Atmosphärendruck (APCVD)
- bei Niederdruck (LPCVD)

Der Zerfall des Precursors und damit die Abscheidung wird durch Erhitzen des Substrats erreicht.

2. Plasma- und Mikrowellen-CVD

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

Über dem Substrat wird ein Plasma mittels Hochfrequenzfeld erzeugt.

3. Laser-CVD (LECVD)

Die Abscheidung erfolgt durch fokussiertes Laserlicht, das man auf das Substrat richtet.

4. Photochemische CVD

Der Zerfall des Precursors wird durch Licht geeigneter Wellenlänge initiiert.

Der Gesamtprozeß im CVD-Verfahren läßt sich durch detaillierte Transport- und Reaktionsschritte modellhaft beschreiben^[18] (Abb. 97):

- (1) Massentransport des Precursors aus dem Hauptgasstrom zur Abscheidezone
- (2) Massentransport zur Oberfläche und Adsorption
- (3) Oberflächenreaktion und damit Ausbildung aktivierter Spezies
- (4) Oberflächendiffusion der aktivierten Spezies
- (5) Nukleationsprozeß (eigentliches Wachsen der Schicht)
- (6) Desorption der Nebenprodukte der Oberflächenreaktion
- (7) Abtransport der Nebenprodukte zum Hauptgasstrom
- (8) Gasphasenreaktion

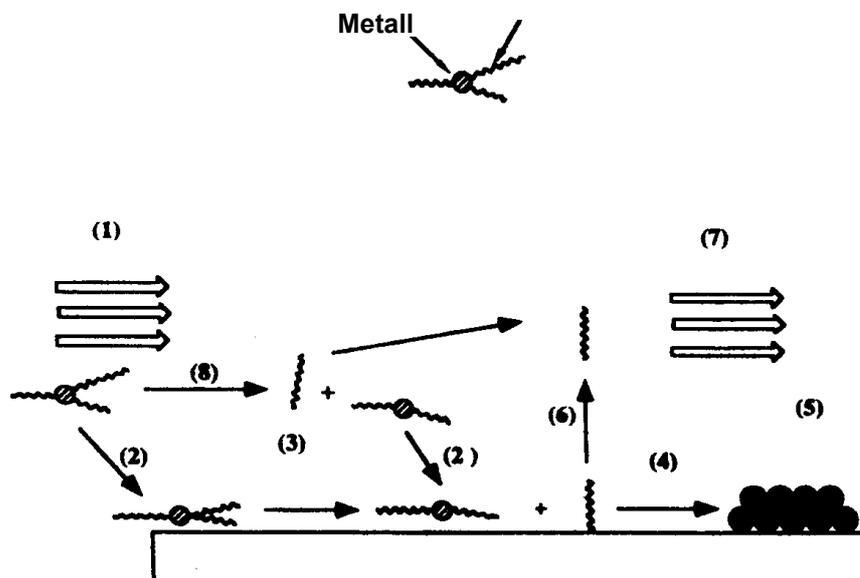


Abb. 97: Schematische Darstellung der Transport- und Reaktionsprozesse des CVD-Verfahrens^[18]

Bei zu hoher Substrattemperatur erfolgt die Abscheidung diffusionskontrolliert, d.h. jedes die Substratoberfläche erreichende Molekül wird sofort zersetzt, so daß eine gleichmäßige Beschichtung der Oberfläche nicht mehr möglich ist. Der Massentransport des Precursors bildet in diesen Fall den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Eine optimale Schicht-homogenität läßt sich jedoch erzielen, wenn die Kinetik der Oberflächenreaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt (kinetisch kontrollierter CVD-Prozeß). Auf diese Weise würde eine ausreichend langsame Zersetzung gewährleistet werden, die dem Precursor genügend Zeit läßt, sich auf der Substratoberfläche zu verteilen. Dies findet bevorzugt im unteren Temperaturbereich statt.

Die Abscheiderate ist im kinetisch kontrollierten Bereich exponentiell temperaturabhängig und folgt der Arrhenius-Gleichung:

$$v_d = A \cdot \exp(-\Delta E / RT_s) \quad (8)$$

Hierbei entspricht v_d der Abscheiderate, A dem Stoßfaktor und ΔE der Aktivierungsenergie, R ist die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

4.2 Apparative Grundlagen

Zwei Reaktortypen standen für die Durchführung der Abscheideversuche zur Verfügung:

Die Versuche zur Bestimmung der Prozessparameter wurden in einem Zweizonen-Heißwand-Reaktor (Abb. 98) durchgeführt. Dieser einfach gebaute Reaktor besteht aus zwei Heizzonen und einer darin befindlichen horizontalen Quarzglasröhre. Die Abscheidungen finden hier nach dem Heißwand-Laminar-Prinzip statt^[11]. In der Verdampferzone wird der in ein Porzellanschiffchen gefüllte Precursor bei der Temperatur T_v verdampft und in der Zersetzungszone auf ein ca. 1 cm² großes Substrat bei der Temperatur T_d zersetzt. Der Transport des Precursors erfolgt durch einen Trägergas-/Reaktandgasstrom. Meist dient dieser Reaktor zur Grobbestimmung relevanter Abscheideparameter^[40].

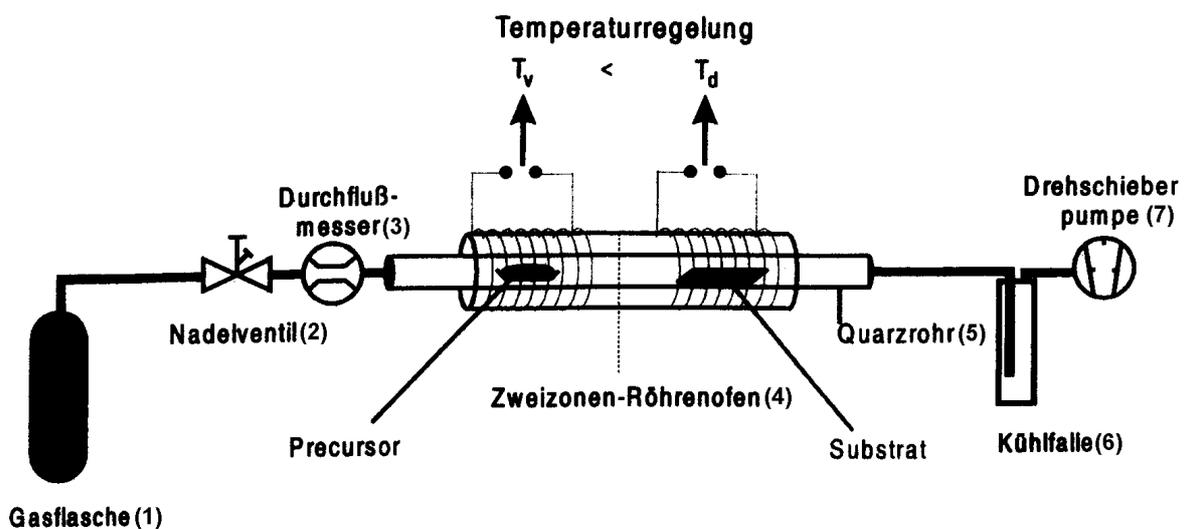


Abb. 98: Schematische Darstellung des horizontalen Zweizonen-Heißwand-Reaktors^[40]

Zur Optimierung der Prozeßparameter diene ein Kaltwand-Staufluß-Reaktor (Abb. 99) der Firma ABB AG, Heidelberg^[40].

Der Precursor wird im Verdampfer, dessen Temperatur mit Hilfe eines thermostatisierten Ölbad es genau einstellbar ist, in die Gasphase überführt und durch einen Trägergasstrom von oben in die vertikale, axialsymmetrische Reaktorkammer transportiert. Über einen zweiten Zugang kann ein Reaktandgas (z.B. Wasserstoff, Sauerstoff) eingeleitet werden. Die Flußrate aller eingeleiteten Gase kann über "Mass-Flow-Controller" eingestellt werden. Um ein Resublimieren des Precursors an den Metallwänden der Zuführung zu verhindern, werden diese mit einem Heizband thermostatisiert. Der Substrathalter ist senkrecht zur Strömungsrichtung angebracht und wird induktiv mit einem Hochfrequenzgenerator beheizt. Dort findet bei genau einregelbarer Temperatur die Zersetzung der Precursormoleküle statt. Zuletzt können in einer nachgeschalteten Kühlfalle flüchtige Reaktionsprodukte aufgefangen werden.

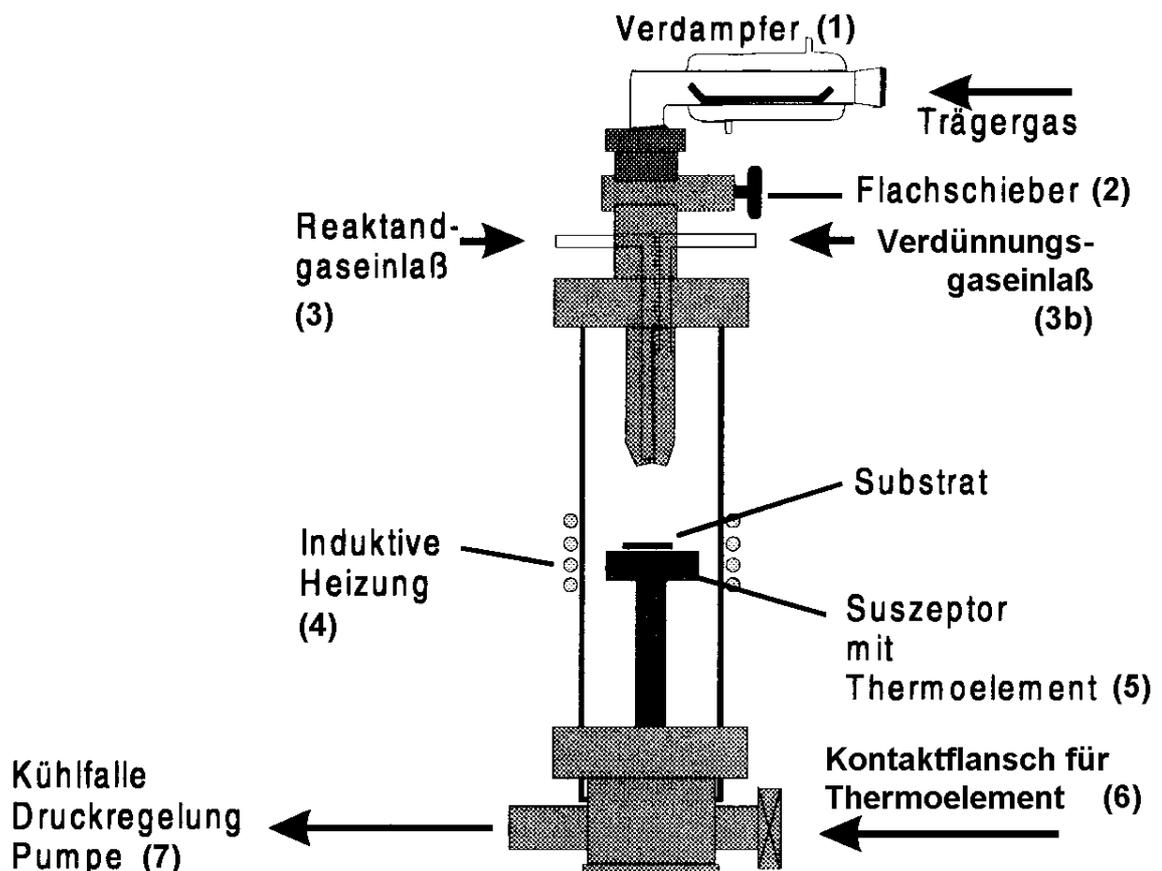


Abb. 99: Schematische Darstellung des Kaltwand-Staufluß-Reaktors (ABB-Reaktor)

4.3 CVD-Evaluierung von Pt(hfac)₂ mit Sauerstoff als Reaktandgas

Bis(β-diketonato)platin(II)-Komplexe stellen aufgrund ihrer Luftstabilität eine interessante Precursorklasse dar. Als flüchtigster Vertreter seiner Klasse ist Pt(hfac)₂ daher schon seit geraumer Zeit Gegenstand zahlreicher CVD-Untersuchungen^[36]. Pt(hfac)₂ ist ein orangener, luftstabiler Feststoff, der im Ölpumpenvakuum (0,1 mbar) bereits bei 65 °C sublimiert. Wie thermische CVD-Versuche zeigen^[99], weisen die mit ihm abgeschiedenen Schichten immer noch einen hohen Kohlenstoffeinbau von bis zu 40 Atomprozent auf, wenn sie mit Wasserstoff abgeschieden wurden. Neueste Untersuchungen ergaben, daß bei Verwendung von Sauerstoff als Reaktandgas reine Platinschichten erhalten werden^[37].

Das System Pt(hfac)₂/Sauerstoff, das bisher kaum untersucht worden ist, ist aus Sicht der CVD wegen seines niedrigen Gefahrenpotentials und Unempfindlichkeit gegen Luft besonders interessant. Untersuchungen des Abscheideverhaltens von Pt(hfac)₂ unter Verwendung von Sauerstoff als Reaktandgas sollten daher Gegenstand dieser Arbeit sein. Hierzu sollten zunächst die idealen Prozeßparameter gefunden werden, bei denen Platinschichten erhalten werden. Innerhalb dessen sollte dann der Bereich ermittelt werden, in dem optimale Schichtgenerierung (der kinetisch kontrollierte Bereich) stattfindet.

Die CVD-Abscheideversuche zur Ermittlung der idealen Prozeßparameter wurden im Kaltwand-Staufluß-Reaktor durchgeführt. Als Trägergas wurde in der ersten Versuchsreihe Stickstoff, in der zweiten Versuchsreihe Argon verwendet, während als Reaktandgas Sauerstoff zum Einsatz kam. Wafer mit TiN-, Si- und SiO₂-Oberflächen dienten als Substrate. Bei jedem Abscheideversuch wurden 80 mg des Precursors eingesetzt.

Für die durchgeführten Abscheidereihen wurden folgende CVD-Parameter gewählt, wobei die Substrattemperaturen in 50 °C-Schritten variiert wurden:

Verdampfer Temperatur:	45 °C
Substrattemperatur:	300-550 °C
Reaktordruck:	1 mbar
Träger-/Verdünnungsgasfluß:	1,5 l/h bzw. 1,2 l/h
Reaktandgasfluß (O ₂):	1,5 l/h
Abscheidedauer:	30 min

Unabhängig von dem verwendeten Wafermaterial und Trägergas konnten bei Substrattemperaturen von 450 bis 550 °C glatte, silberspiegelnde und gut haftende Platinschichten erhalten werden. Der spezifische Widerstand der 110 bis 250 nm dicken Schichten konnte durch 4-Punkt-Widerstandsmessungen auf durchschnittlich 17 $\mu\Omega\text{cm}$ ermittelt werden (vgl. Bulkmaterial: $\sigma = 10 \mu\Omega\text{cm}$). Die Schichten zeigen laut EDX-Analyse, unabhängig von der Substrattemperatur, einen Kohlenstoffeinbau von etwa 8 Atomprozent, wenn sie mit Stickstoff als Trägergas abgeschieden wurden (Versuchsreihe 1). Bei Verwendung von Argon als Trägergas (Versuchsreihe 2) werden Schichten mit nur 5 Atomprozent Kohlenstoffeinbau erhalten. Argon deaktiviert wahrscheinlich durch intermolekulare Stöße intermediär gebildete, hochreaktive Metallatome, wodurch letztendlich reinere Platinschichten erhalten werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß die Oberflächen der bis 500 °C abgeschiedenen Schichten jeweils die gleiche Morphologie aufweisen. Wie Abb. 100 zeigt, sind sie gleichmäßig mit kleinen Kristalliten durchsetzt. Bei Substrattemperaturen weit über 500 °C werden hingegen Schichten mit unregelmäßigeren Oberflächen erhalten.

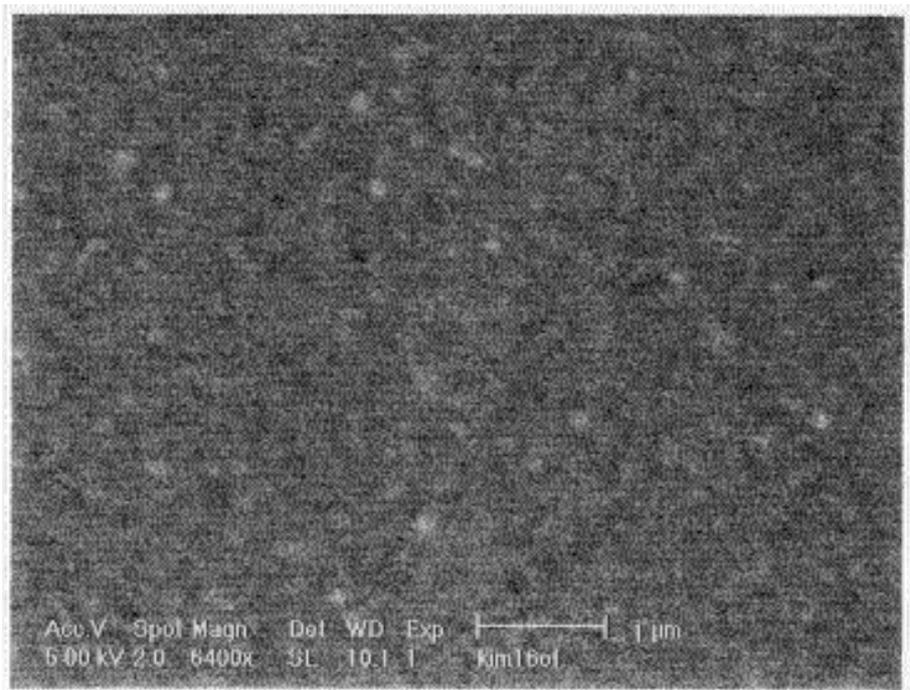


Abb. 100: Aufsicht auf eine Platinschicht; $T_s = 500 \text{ °C}$, Si-Wafer mit 40 nm TiN-Auflage

Die Querschnittsaufnahme einer bei 450 °C erhaltenen, etwa 200 nm dicken Schicht (Abb. 101, S. 99) läßt erkennen, daß diese gleichmäßig eben ist. Die Aufnahme macht auch Aussagen über die Abscheiderate bei der jeweiligen Temperatur möglich, so daß Querschnittsaufnahmen auch für die folgenden kinetischen Messungen herangezogen werden sollen.

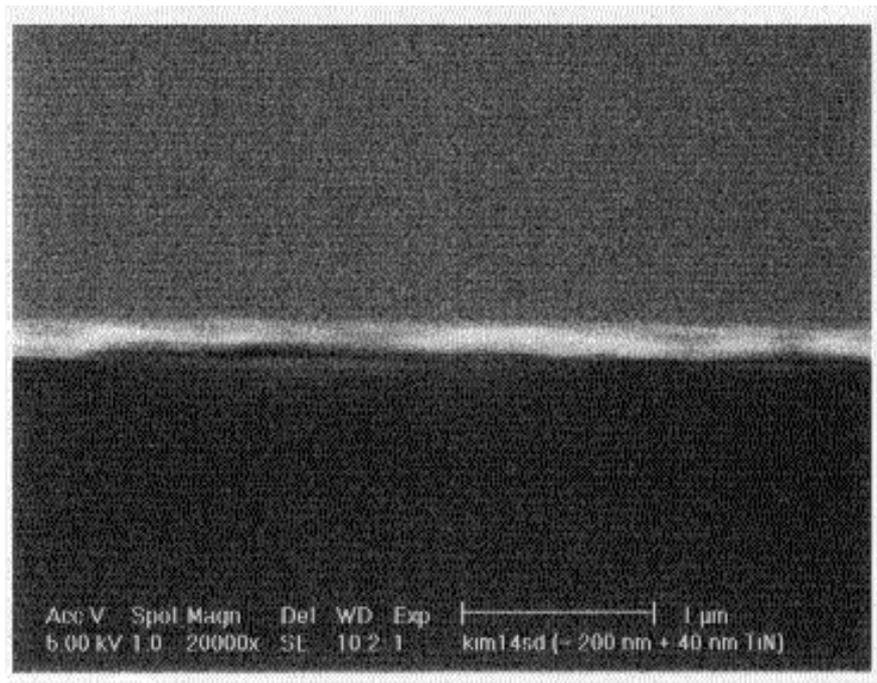


Abb. 101: Querschnitt einer Platinschicht; $T_s = 450\text{ °C}$, Si-Wafer mit 40 nm TiN-Auflage

Um die Abscheideraten bei Substrattemperaturen von 450 bis 560 °C vergleichen zu können, mußten für die folgenden kinetischen Messungen einheitliche Prozeßparameter gewählt werden. Als Substrate wurden Siliciumwafer mit 40 nm dicker TiN-Auflage verwendet:

Verdampfertemperatur:	45 °C
Substrattemperatur:	450-560 °C
Reaktordruck:	1 mbar
Trärgas/Verdünnungsgas:	Ar (Gasfluß: 1,5 l/h bzw. 1,2 l/h)
Reaktandgas:	O ₂ (Gasfluß: 1,5 l/h)
Abscheidedauer:	30 min

Tab. 39: Die Abscheideraten v_d in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_s .

T_s [°C]	v_d [nm/h]
450	400
470	420
485	460
500	500
530	480
560	500

Im Temperaturbereich von 450 bis 500 °C ist eine langsame aber stetige Zunahme der Abscheiderate mit der Substrattemperatur zu beobachten (Tab. 39, S. 99). In diesem Bereich folgt der Verlauf der Abscheideraten in grober Näherung der Arrhenius-Gleichung (Gleichung (8), S. 95). Aus der Steigung der Regressionsgeraden des Arrhenius-Plots (Abb. 102), ergibt sich ein Wert der Aktivierungsenergie für die Platinabscheidung von etwa 21 kJ/mol.

Der hier beschriebene Bereich ist somit kinetisch kontrolliert. Die Bildung der Platinschichten verläuft dabei unter optimalen Bedingungen (vgl. S. 94), was auch durch die bei 450 bis 500 °C erhaltenen glatten und gleichmäßigen Schichten bestätigt wird.

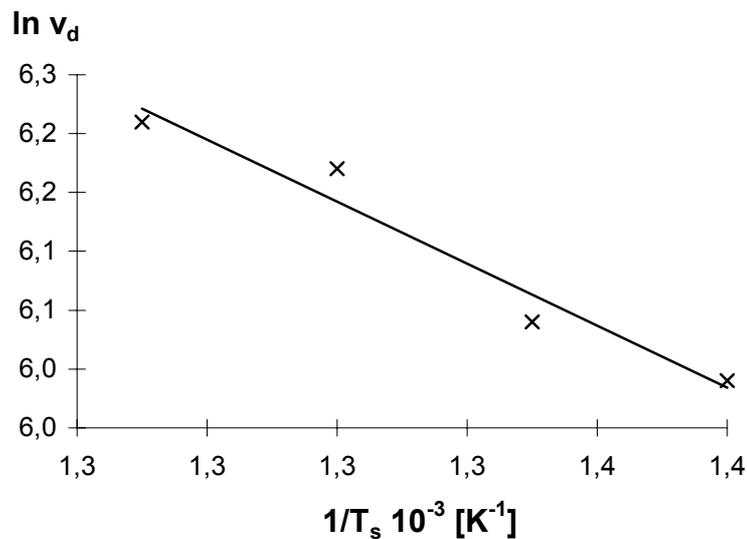


Abb. 102: Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bei der Abscheidung von Platin aus $Pt(hfac)_2$, T_s : 400-500 °C

Die Abscheiderate ist um 500 °C maximal, bei höheren Substrattemperaturen werden keine größeren Werte beobachtet. Die Abscheiderate ist nun nicht mehr von der Substrattemperatur abhängig, sie wird allein von der Transportrate des Precursors zum Substrat bestimmt. Die Abscheidung verläuft somit bei Substrattemperaturen über 500 °C diffusionskontrolliert, was durch den Erhalt ungleichmäßiger Schichten bestätigt wird.

Bei dem Zerfall des $Pt(hfac)_2$ im CVD-Prozess unter Verwendung von Sauerstoff als Reaktandgas, bei dem elementares Platin abgeschieden wird, kamen vorerst drei mögliche Abbauege in Frage.

Denkbar ist zunächst eine Disproportionierung des $Pt(hfac)_2$ unter Bildung von elementarem Platin und eines Platin(IV)-Komplexes als möglicher Abscheideweg. Der gebildete Platin(IV)-

Komplex sollte dann in der Kühlfalle aufgefangen werden, wo er nachgewiesen werden könnte. Ebenso war die Bildung von Platinoxiden als Zwischenprodukte möglich, die anschließend, bei den gewählten Bedingungen, einer Zersetzung in Platin und Sauerstoff unterliegen sollten. Zuletzt könnte die Abscheidung elementaren Platins durch thermische Abspaltung der Liganden erfolgen, bei der Elektronen von den Liganden zum Platin übertragen werden, wodurch elementares Platin abgeschieden wird.

Mehr Aufklärung über den Abbauweg des $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ im CVD-Prozeß sollte eine Untersuchung der Abscheideprodukte ergeben. Dazu wurden diese in einer Kühlfalle aufgefangen und anschließend massenspektrometrisch untersucht.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Abscheideprodukte (Abb. 103, S. 102) zeigt, daß außer den typischen Fragmentationen des $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ keine weiteren platinhaltigen Fragmente detektiert werden. Daher scheint eine Disproportionierung des $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ unter Bildung von elementarem Platin und eines Platin(IV)-Komplexes als möglicher Abscheideweg unwahrscheinlich. Reste des gebildeten Platin(IV)-Komplexes wären zumindest als platinhaltige Fragmente erkannt worden, die sich von den Fragmentationen des $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ unterschieden hätten.

Zudem setzt eine Disproportionierungsreaktion eine intermolekulare Reaktion mindestens zweier Precursormoleküle an der Substratoberfläche voraus, was jedoch unter den gewählten CVD-Bedingungen eher unwahrscheinlich erscheint.

Ein Reaktionsweg, bei dem Platinoxide als Zwischenprodukte gebildet werden, kann ebenfalls ausgeschlossen werden. In keiner der erhaltenen Schichten, selbst in den bei relativ tiefen Substrattemperaturen von unter 450 °C abgeschiedenen Schichten, konnte ein merklicher Sauerstoffeinbau festgestellt werden, der die Bildung von Platinoxiden als Zwischenprodukte rechtfertigt.

Wahrscheinlicher ist, daß durch thermische Abspaltung der Liganden (die anschließend einem weiteren Zerfall unterliegen) Elektronen von den Liganden zum Platin übertragen werden, wodurch elementares Platin abgeschieden wird.

Vermutlich wird der Kohlenstoffeinbau in der Schicht durch den Einsatz von Sauerstoff als Reaktandgas dadurch herabgesetzt, daß Verunreinigungen laufend oxidiert und somit als gasförmige Oxidationsprodukte (z.B. als CO_2) kontinuierlich aus der Schicht entfernt werden.

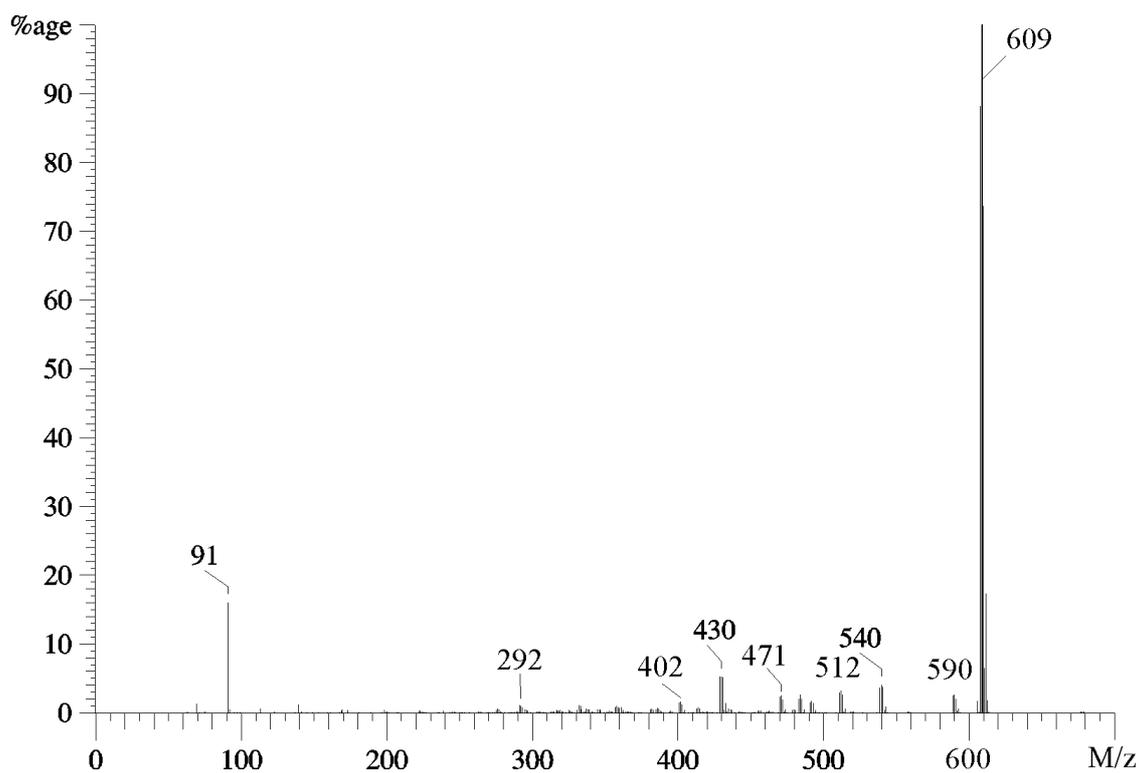
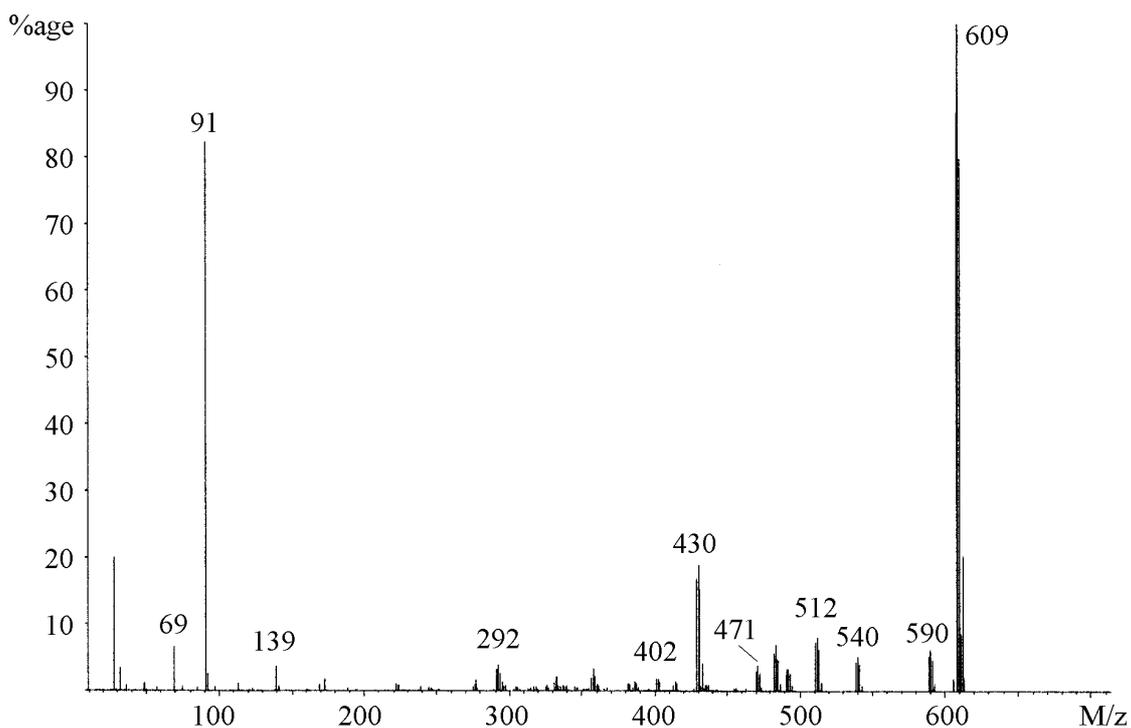
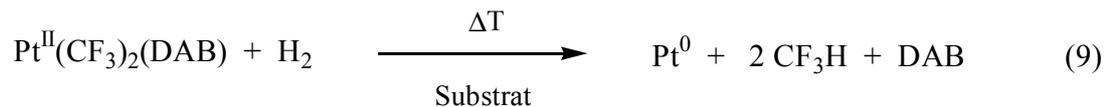


Abb. 103: oben: Massenspektrum der Abscheideprodukte, aufgefangen in der Kühlfalle
 unten: Massenspektrum von Pt(hfac)₂
 für beide Spektren gilt: Tiegeltemperatur: 60 °C, Ionisierungsenergie: 20 eV

4.4 Abscheideuntersuchungen unter Verwendung von Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))

Stellvertretend für die erstmals dargestellten Platin(II)-Diazabutadienkomplexe wurde das CVD-Abscheideverhalten von Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)) untersucht. Aufgrund der benötigten hohen Sublimationstemperatur des Precursors (198 °C/10⁻² mbar) konnten die Abscheideversuche nur im Zweizonen-Heißwand-Reaktor durchgeführt werden. Die CVD-Versuche sollten zur groben Bestimmung der Prozeßparameter dienen, innerhalb dessen platinhaltige Schichten erhalten werden.

Zunächst wurden die Abscheideversuche unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsgas durchgeführt. Der Einsatz von Wasserstoff sollte die Reduktion des Precursors zu elementarem Platin und damit den Erhalt möglichst reiner Platinschichten ermöglichen:



Als Substrate kamen Siliciumwafer und solche mit TiN- bzw. SiO₂-Auflage zur Anwendung, die vor Beginn der Abscheidung mit Pentan entfettet wurden. Bei jedem Versuch wurden 50 mg des Precursors eingesetzt. In der ersten Versuchsreihe wurde Stickstoff, in der zweiten Versuchsreihe Argon als Trägergas eingesetzt. Die Substrattemperaturen wurden innerhalb einer Meßreihe zwischen 300 und 550 °C in 50 °C-Schritten variiert.

Für die Versuchsreihen mit Wasserstoff als Reaktandgas wurden folgende Abscheideparameter gewählt:

Verdampfer Temperatur:	250 °C
Substrattemperatur:	300-550 °C
Reaktordruck:	0,5 mbar
Trägergasfluß:	0,7 l/h
Reaktandgasfluß (H ₂):	1,8 l/h
Abscheidedauer:	30 min

Unter Verwendung von Wasserstoff als Reaktandgas konnten bei Substrattemperaturen von 350 bis 550 °C nur stark verunreinigte und schlecht haftende Schichten erhalten werden. EDX-Analysen zeigen, daß die 150 bis 350 nm dicken Schichten einen Fremdatomeinbau von 60-70 Atomprozent (davon 50-60 at% Kohlenstoff, bis zu 15 at% Stickstoff) aufweisen. Der Einsatz von Argon als Trägergas (Versuchsreihe 2) brachte somit keine wesentliche Verbesserungen der Schichtqualität. Keine der auf diese Weise erhaltenen Schichten zeigt auch nur annähernd die angestrebte Zusammensetzung sowie Eigenschaften.

In Anbetracht der sehr guten Ergebnisse, die bei der Abscheidung von $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ unter Verwendung von Sauerstoff als Reaktandgas erzielt worden sind, wurde in der nächsten (dritten) Abscheidereihe anstelle des Wasserstoffs Sauerstoff als Reaktandgas eingesetzt. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Wafer mit Si-, SiO_2 - und TiN-Oberflächen kamen als Substrate zum Einsatz. Die Substrattemperaturen wurden von 400 bis 550 °C im Abstand von 50 °C variiert.

Für die Versuchsreihen mit Sauerstoff wurden folgende Abscheideparameter gewählt:

Verdampfertemperatur:	250 °C
Substrattemperatur:	400-550 °C
Reaktordruck:	0,5 mbar
Trägergasfluß (Ar):	1,5 l/h
Reaktandgasfluß (O_2):	0,6 l/h
Abscheidedauer:	30 min

Bei den eingestellten Substrattemperaturen konnten unabhängig vom verwendeten Substratmaterial glatte, silberspiegelnde und teilweise gut haftende Schichten erhalten werden. Dabei wurden Abscheideraten von bis zu 760 nm/h erreicht. Die 100 nm bis 380 nm dicken Schichten weisen laut EDX-Analyse einen Fremdatomeinbau von 25-30 Atomprozent auf (davon 20-25 at% Kohlenstoff und bis zu 5 at% Stickstoff).

Die REM-Aufnahme (Abb. 104, S. 105) einer bei 500 °C abgeschiedenen Schicht zeigt, daß die Oberfläche gleichmäßig mit kleinen Kristalliten durchsetzt ist. Sie weist somit eine den mit $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ abgeschiedenen Schichten ähnliche Morphologie auf (vgl. Abb. 100, S. 98). Abb. 105 auf Seite 105 zeigt zudem eine Querschnittsaufnahme derselben, etwa 380 nm dicken Schicht.

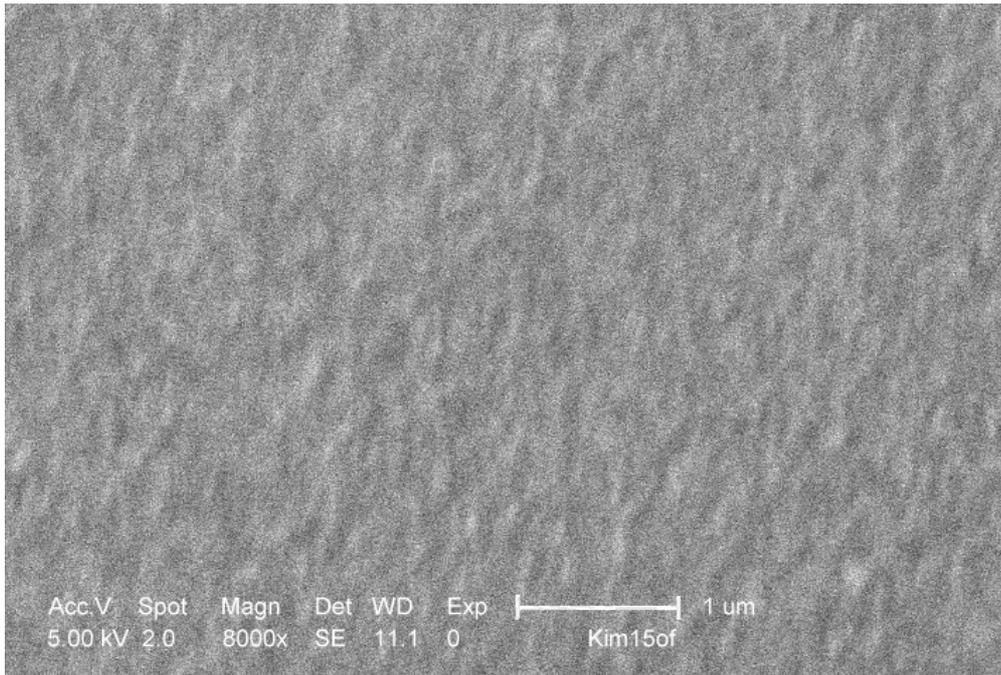


Abb. 104: Aufsicht auf eine Platinschicht; $T_s = 500$ °C, Si-Wafer

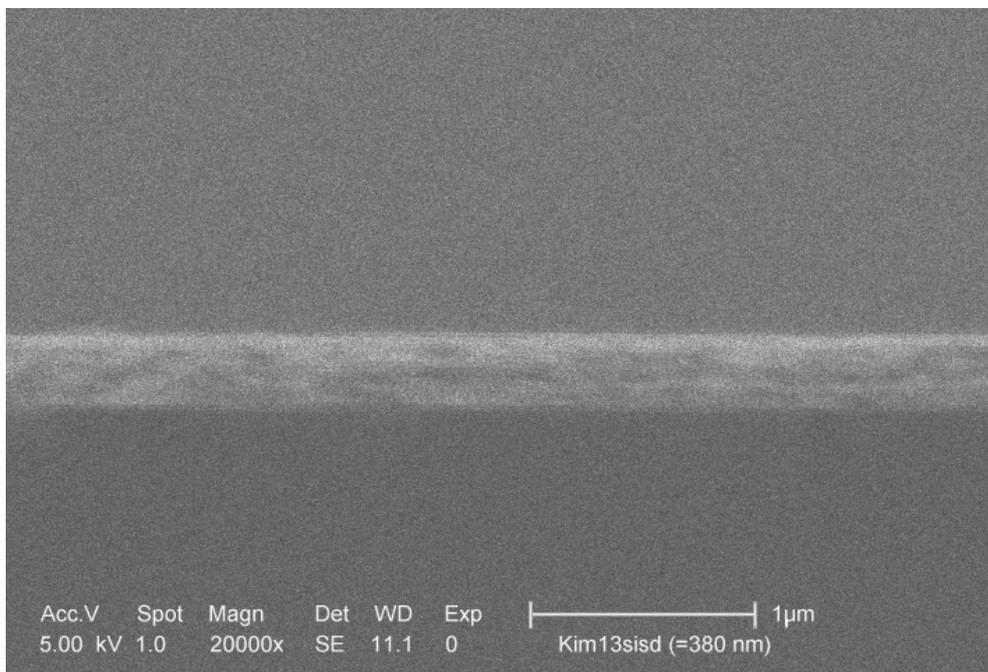


Abb. 105: Querschnitt einer Platinschicht; $T_s = 500$ °C, Si-Wafer

Im Vergleich zu den Abscheidungen mit Wasserstoff werden bei der Verwendung von Sauerstoff als Reaktandgas generell höhere Substrattemperaturen benötigt. Das liegt zunächst daran, daß für die thermische Spaltung von O₂ gegenüber H₂ weitaus mehr Energie erforderlich ist. Zudem kann Wasserstoff von bereits abgeschiedenem Platin adsorbiert werden, so daß die Spaltung von H₂ katalysiert wird. Die Zersetzung des Precursors mit Wasserstoff findet somit unter geringerem Energieaufwand statt.

Die von **U. Pedain**^[109] beobachtete thermische Zersetzung von PtI₂(η⁴-dien)-Komplexen in Iod und Platin, die auch im CVD-Prozeß nachgewiesen werden konnte, macht einen ähnlichen Zerfallsweg auch bei Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)) wahrscheinlich.

Favorisiert wird in diesem Fall ein Abbauweg in zwei Stufen, bei dem im ersten Schritt eine thermische Abspaltung der CF₃-Gruppen erfolgt. Dabei liefert zum einen diese Abspaltung die Elektronen für die Reduktion von Platin(II) zu Platin(0), zum anderen würde als flüchtiges Abbauprodukt C₂F₆ entstehen. Im zweiten Schritt wird der DAB-Ligand, dessen feste Bindung zum Platin im Massenspektrum durch platingebundene DAB-Fragmente (vgl. S. 56f.) belegt wird, vom Platin abgespalten (Gleichung (10)).



Der eingesetzte Sauerstoff überführt vermutlich Fremdatomeinlagerungen kontinuierlich in leicht abzutragende Oxidationsprodukte (z.B. Kohlenstoff in CO₂), wodurch der Fremdatomeinbau deutlich unterdrückt werden kann.

Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)) scheint aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit vorerst für einen technischen Einsatz im CVD-Verfahren nicht geeignet zu sein. Die Verdampfbarkeit des Precursors könnte jedoch durch spezielle Verdampfungsverfahren, wie z.B. Direct Liquid Injection^[100] (kurz: DLI), deutlich gesteigert werden. Durch Prozeßoptimierung ließe sich wahrscheinlich der Fremdatomeinbau weiter verringern.

C Experimenteller Teil

1 Bemerkungen zur Arbeitstechnik

Alle Arbeiten zur Synthese der dargestellten Komplexe wurden unter Verwendung der Schlenk- und Kanülentechnik in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurde technischer Bombenstickstoff zur Reinigung über einen BASF-BTS-Katalysatorurm sowie U-Rohre, die mit konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid gefüllt waren, geleitet. Alle verwendeten Lösemittel wurden nach literaturbekannten Methoden getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt^[101].

Die Synthese der Liganden erfolgte, wenn nicht anders vermerkt, in nichtabsoluierten Medien und unter Luftzutritt, da die meisten Diazabutadiene unempfindlich gegen Wasser bzw. Luftsauerstoff sind. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden unkorrigiert mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Fa. Gallenkamp bestimmt.

Angegebene Ausbeuten beziehen sich stets auf das im Unterschluß eingesetzte Edukt.

2 Durchführung analytischer Messungen

2.1 Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 90-Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation durchgeführt^[102].

2.2 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AC 200-Spektrometer durchgeführt^[103]. Für die ¹H-NMR-Spektren betrug die Meßfrequenz 200,0 MHz, für die ¹H-¹³C-NMR-Spektren 50,3 MHz und für die ¹H-¹⁹F-NMR-Spektren 188,2 MHz.

2.3 Elementaranalysen

Zur Durchführung der Elementaranalysen diente ein Heraeus C, H, N, O - Rapid^[104].

2.4 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturbestimmung wurde mit einem STOE-Diffraktometer (IPDS-Flächenzähler, Mo-K α -Strahlung: $\lambda = 71,073$ pm, Graphitmonochromator, Steuerrechner DEC Alpha) durchgeführt^[105].

2.5 REM-Aufnahmen und EDX-Analysen

Zur Bestimmung der Schichtmorphologie sowie der Zusammensetzung der Schichten kam ein Philips XL 40-Rasterelektronenmikroskop mit EDAX PV 9800-Analyseneinheit zum Einsatz^[106]. EDAX-Analysen bei 85° Kippwinkel des Tisches, Beschleunigungsspannung 5-10 kV.

3 Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.1 Glyoxalbis(alkylimine)

3.1.1 Glyoxalbis(*isopropylimin*)^[73]

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter werden 3 g (50 mmol) *iso*Propylamin vorgelegt und unter Rühren 3,6 g (25 mmol) 40 %ige Glyoxallösung langsam zugetropft, während die Temperatur des Reaktionsansatzes unter 0 °C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe läßt man bei Raumtemperatur weitere 4 h rühren. Nachdem der Ansatz über Nacht gestanden hat, wird das Produkt als abgeschiedener Feststoff erhalten. Anschließend erwärmt man den Ansatz und trennt die wäßrige Phase ab. Das Produkt wird von der organischen Phase abfiltriert und in Diethylether gelöst. Beim Abkühlen auf -78 °C kristallisiert das Produkt in Form gelber Nadeln aus, die abfiltriert und zur weiteren Reinigung sublimiert werden.

Ausbeute: 2,3 g (66 %)

Subl._{0,1 mbar}: 35 °C

3.1.2 Glyoxalbis(*cyclohexylimin*)^[85]

Zu einer Lösung von 4,1 g (40 mmol) *cyclo*Hexylamin in 10 ml Methanol tropft man unter Rühren 2,7 g (20 mmol) 40 %ige Glyoxallösung. Nach beendeter Zugabe kühlt man den Ansatz auf 0 °C ab, wobei das Produkt als Feststoff ausfällt. Umkristallisation ergibt farblose Nadeln.

Ausbeute: 3,5 g (79 %)

Subl._{0,1 mbar}: 80 °C

3.2 Glyoxalbis(arylimine)^[63]

Die Synthese der Glyoxalbis(arylimine) wird allgemein beschrieben, da alle Vertreter dieses Verbindungstyps auf gleiche Weise synthetisiert werden. In der sich anschließenden Tabelle werden die genauen Massen der variierenden Edukte und die dazugehörigen Produktausbeuten aufgeführt.

In einen 100 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden 70 mmol primäres Amin im doppelten Volumen Methanol gelöst. Nachdem einige Tropfen Ameisensäure als Katalysator zugesetzt werden, tropft man unter Rühren bei 0 °C 5,0 g (35 mmol) 40 %ige Glyoxallösung zu. Anschließend wird die Reaktionsmischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und aus Methanol/Ethanol umkristallisiert.

Produkt	Amin (g)	Ausbeute in g (%)
Glyoxalbis(2-methylphenylimin)	2-Methylanilin (7,5)	3,9 (48)
Glyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)	2,6-Dimethylanilin (8,5)	6,8 (74)

3.3 Methylglyoxalbis(alkyl/arylimine)

3.3.1 Methylglyoxalbis(isopropylimin)^[64]

In einem 250 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden 5,9 g (0,1 mol) *iso*Propylamin im doppelten Volumen *n*-Hexan gelöst. Nachdem einige Tropfen Ameisensäure als Katalysator zugegeben werden, tropft man unter Rühren bei 0 °C 9,2 g (50 mmol) 40 %ige Methylglyoxallösung zu. Die Reaktionsmischung wird anschließend 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abziehen des Hexans wird im Vakuum eine fahl-gelbe Flüssigkeit destilliert.

Ausbeute: 3,6 g (47 %)

Sdp._{0,1 mbar}: 28 °C

3.3.2 Methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)^[63]

In einem 250 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden 24,2 g (0,2 mol) 2,6-Dimethylanilin im doppelten Volumen Methanol gelöst. Nachdem einige Tropfen Ameisensäure als Katalysator zugegeben werden, tropft man unter Rühren bei 0 °C 18,4 g (0,1 mol) 40 %ige Methylglyoxallösung zu. Die Reaktionsmischung wird anschließend 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und aus Methanol/Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 9,1 g (65 %)

3.4 Diacetylbis(alkylimine)

3.4.1 Diacetylbis(*n*-propylimin)^[64]

In einem 100 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden 5,9 g (0,1 mol) *n*-Propylamin im doppelten Volumen *n*-Hexan gelöst. Nachdem einige Tropfen Ameisensäure als Katalysator zugesetzt worden sind, tropft man unter Rühren bei 0 °C 4,3 g (50 mmol) Diacetyl gelöst in 10 ml *n*-Hexan zu. Anschließend läßt man 6 h bei dieser Temperatur rühren. Nach Abziehen des Hexans wird im Vakuum eine gelbe Flüssigkeit destilliert.

Ausbeute: 5,2 g (62 %)

Sdp._{.25 mbar}: 86 °C

3.5 Diacetylbis(arylimine)^[63,85]

Die Synthese der Diacetylbis(arylimine) wird allgemein beschrieben, da alle Vertreter dieses Verbindungstyps auf gleiche Weise synthetisiert werden. In der sich anschließenden Tabelle werden die genauen Massen der variierenden Edukte und die dazugehörigen Produktausbeuten aufgeführt.

In einen 250 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden 0,1 mol primäres Amin im doppelten Volumen Methanol gelöst. Nachdem einige Tropfen Ameisensäure als Katalysator zugesetzt werden, tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 4,3 g (50 mmol) Diacetyl gelöst in

10 ml Methanol zu. Anschließend wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wird abfiltriert und aus Methanol/Ethanol umkristallisiert.

Produkt	Amin (g)	Ausbeute in g (%)
Diacetylbis(phenylimin)	Anilin (9,3)	5,1 (43)
Diacetylbis(2-methylphenylimin)	2-Methylanilin (10,7)	5,1 (38)
Diacetylbis(2,6-dimethylphenylimin)	2,6-Dimethylanilin (12,1)	11,1 (76)

3.6 Pyridin-2-carb(alkylimine)^[42]

Da alle verwendeten Pyridin-2-carb(alkylimine) auf gleiche Weise synthetisiert werden, wird die Synthese allgemein beschrieben. In der folgenden Tabelle werden die genauen Massen der variierenden Edukte und die jeweiligen Produktausbeuten aufgeführt.

In einem 250 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden 3,6 g (34 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd in 50 ml Diethylether gelöst. Unter Rühren werden dann 2,0 g (34 mmol) primäres Amin zugegeben. Nach Zugabe von 5 g wasserfreien MgSO₄ wird die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das nun wasserhaltige MgSO₄ wird abfiltriert, anschließend wird das Lösemittel abdestilliert. Übrig bleibt das Produkt als orangefarbene Flüssigkeit, welche in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Produkt	Amin (g)	Ausbeute in g (%)
Pyridin-2-carb(<i>n</i> -propylimin)	<i>n</i> -Propylamin (2,0)	5,0 (100)
Pyridin-2-carb(<i>iso</i> propylimin)	<i>iso</i> Propylamin (2,0)	5,0 (100)

3.7 Weitere Ausgangsverbindungen

Hexachloroplatin(IV)säure aus Platin^[107].

Kaliumhexachloroplatinat(IV) aus Hexachloroplatin(IV)säure^[107].

Kaliumtetrachloroplatinat(II) aus Kaliumhexachloroplatinat(IV)^[107].

3.8 Dichloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II)^[53,92]

Eine Lösung von 5 g (12 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) in 80 ml Wasser und 120 ml Eisessig wird mit 5 ml (40 mmol) 1,5-Cyclooctadien versetzt und unter schnellen Rühren für 30 min auf 90 °C erhitzt. Dabei bildet sich ein weißer Feststoff. Das Volumen der Lösung wird auf 60 ml reduziert, der Feststoff abfiltriert und mit je 100 ml Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 4,32 g (96%)

3.9 (η^4 -1,5-Cyclooctadien)diiodoplatin(II)^[53]

Zu einer Suspension von 4,32 g (12 mmol) Dichloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II) in 100 ml Aceton werden 3,6 g (24 mmol) Natriumiodid zugegeben. Sofort entsteht ein gelber Niederschlag. Das Lösemittel wird verdampft und der Feststoff auf einem Glasfiltertiegel G3 mit 200 ml Wasser, 10 ml Ethanol und 100 ml Pentan gewaschen.

Ausbeute: 6,3 g (98%)

3.10 (η^4 -1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II)^[53]

Zu einer eisgekühlten Lösung von 4,6 g (8,2 mmol) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)diiodoplatin(II) in 50 ml Diethylether werden 12 ml einer 1,95 M Lösung von Methyllithium in Diethylether (23,4 mmol) zugegeben. Nach 2 h Rühren wird bei 0 °C mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid hydrolysiert. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösemittel wird abkondensiert und der erhaltene weiße Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,4 g (87 %)

3.11 (η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis(trifluormethyl)platin(II)^[53]

In einer 20 ml fassenden Druckampulle werden 2,8 g (8,4 mmol) (η^4 -1,5-Cyclooctadien)-dimethylplatin(II) in 3 ml Dichlormethan gelöst. 50 mmol Trifluormethyliodid werden einkondensiert, die Ampulle anschließend verschlossen und die Reaktionsmischung 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete weiße Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat durch eine kurze [®]Florisil-Säule mit 80 ml Dichlormethan eluiert. Das leicht gelbe Eluat wird auf ein Volumen von 1 ml eingeeengt und in 40 ml Pentan suspendiert. Der weiße Feststoff wird abfiltriert und mit Pentan gewaschen.

Ausbeute: 2,3 g (61 %)

3.12 Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoracetylacetonato)platin(II) für CVD-Evaluierung^[108]

5,2 g (25 mmol) $K_2[PtCl_4]$ werden in 350 ml 1 N Perchlorsäure gelöst und 30 min gerührt. Anschließend werden 8,1 g (37,5 mmol) gelbes Quecksilber(II)oxid gelöst in 100 ml 1 N Perchlorsäure unter Rühren langsam zugetropft. Eine Lösung von 5,2 g (25 mmol) $Ag[ClO_4]$ gelöst in 25 ml 1 N Perchlorsäure wird dann der Reaktionslösung zugesetzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat mit 1 N Perchlorsäure auf 500 ml aufgefüllt.

Zu der hergestellten Lösung werden 10,4 g (50 mmol) Hhfac gelöst in 29 ml 2 N Natronlauge zugegeben. Unter starken Rühren werden 31 ml 10 N Natronlauge vorsichtig zugetropft, bis der pH-Wert der Reaktionslösung 3 ist. Nach 24 h Rühren wird der gebildete orangene Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator wird das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und durch eine Silicagel-Säule chromatographiert. Das Eluat wird bis zur Trockne eingeeengt und die erhaltenen orangenen Nadeln zur weiteren Reinigung sublimiert.

Ausbeute: 4,95 g (65 %)

Subp.-0,1 mbar: 65 °C

4 Synthese der Komplexe des Typs $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{DAB})$

Da die Synthesevorschriften für alle synthetisierten Komplexe gleichlauten, wird das angewandte Verfahren nur einmal allgemein beschrieben. Die variierenden Einwaagen, Reaktionszeiten, Produktausbeuten und charakteristischen Daten der Komplexe werden angegeben.

In einem 100 ml Schlenkrohr wird der Ausgangskomplex $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{COD})$ in 40 ml Dichlormethan gelöst und mit der dreifachen Menge des jeweiligen Diazabutadiens umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluß gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung auf ein Volumen von 1 ml eingeeengt und in 40 ml Pentan suspendiert. Das feste, in Pentan unlösliche Produkt wird abfiltriert und mehrfach mit Pentan gewaschen.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt durch eine kurze [®]Florisil/[®]Celite/Silicagel-Säule mit Dichlormethan eluiert.

4.1 $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{glyoxalbis}(\textit{isopropylimin}))$

Einwaage Glyoxalbis(<i>isopropylimin</i>):	0,24 g (1,71 mmol)
Einwaage $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{COD})$:	0,25 g (0,57 mmol)
Reaktionszeit:	3 Tage
Ausbeute:	81 %
Molmasse:	473,32 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 182 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 25,4	H: 3,4	N: 5,9
gef.: (%)	C: 25,2	H: 3,3	N: 5,6

4.2 Pt(CF₃)₂(glyoxalbis(*cyclohexylimin*))

Einwaage Glyoxalbis(<i>cyclohexylimin</i>):	0,37 g (1,71 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,25 g (0,57 mmol)
Reaktionszeit:	3 Tage
Ausbeute:	76 %
Molmasse:	553,40 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 215 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 34,7	H: 4,4	N: 5,1
gef.: (%)	C: 34,6	H: 4,3	N: 5,1

4.3 Pt(CF₃)₂(glyoxalbis(2-methylphenylimin))

Einwaage Glyoxalbis(2-methylphenylimin):	0,10 g (0,41 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,06 g (0,14 mmol)
Reaktionszeit:	10 Tage
Ausbeute:	75 %
Molmasse:	569,41 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 198 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 38,0	H: 2,8	N: 4,9
gef.: (%)	C: 37,6	H: 2,8	N: 4,9

4.4 Pt(CF₃)₂(glyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))

Einwaage Glyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin):	0,42 g (1,65 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,18 g (0,41 mmol)
Reaktionszeit:	10 Tage
Ausbeute:	83 %
Molmasse:	597,46 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 235 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 40,2	H: 3,4	N: 4,7
gef.: (%)	C: 40,1	H: 3,2	N: 4,6

4.5 Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(*isopropyl*imin))

Einwaage Methylglyoxalbis(<i>isopropyl</i> imin):	0,26 g (1,70 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,25 g (0,57 mmol)
Reaktionszeit:	3 Tage
Ausbeute:	76 %
Molmasse:	487,33 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 182 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 27,1	H: 3,7	N: 5,7
gef.: (%)	C: 27,2	H: 3,9	N: 5,8

4.6 Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))

Einwaage Methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin):	0,47 g (1,70 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,25 g (0,57 mmol)
Reaktionszeit:	3 Tage
Ausbeute:	85 %
Molmasse:	611,48 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 287 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 41,3	H: 3,6	N: 4,6
gef.: (%)	C: 41,2	H: 3,4	N: 4,6

4.7 Pt(CF₃)₂(diacetylbis(*n*-propylimin))

Einwaage Diacetylbis(<i>n</i> -propylimin):	0,28 g (1,70 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,25 g (0,57 mmol)
Reaktionszeit:	3 Tage
Ausbeute:	71 %
Molmasse:	501,37 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 202 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 28,7	H: 4,0	N: 5,6
gef.: (%)	C: 28,6	H: 3,9	N: 5,5

4.8 Pt(CF₃)₂(diacetylbis(phenylimin))

Einwaage Diacetylbis(phenylimin):	0,31 g (1,36 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,20 g (0,45 mmol)
Reaktionszeit:	3 Tage
Ausbeute:	65 %
Molmasse:	569,41 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 290 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 38,0	H: 2,8	N: 4,9
gef.: (%)	C: 37,6	H: 2,8	N: 4,8

4.9 Pt(CF₃)₂(diacetylbis(2-methylphenylimin))

Einwaage Diacetylbis(2-methylphenylimin):	0,45 g (1,70 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,25 g (0,57 mmol)
Reaktionszeit:	3 Tage
Ausbeute:	85 %
Molmasse:	597,46 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 266 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 40,2	H: 3,4	N: 4,7
gef.: (%)	C: 39,8	H: 3,5	N: 4,6

4.10 Pt(CF₃)₂(diacetylbis(2,6-dimethylphenylimin))

Einwaage Diacetylbis(2,6-dimethylphenylimin):	0,48 g (1,70 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,25 g (0,57 mmol)
Reaktionszeit:	4 Tage
Ausbeute:	73 %
Molmasse:	625,51 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 215 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 42,2	H: 3,9	N: 4,5
gef.: (%)	C: 42,1	H: 3,7	N: 4,4

4.11 Pt(CF₃)₂(pyridin-2-carb(*n*-propylimin))

Einwaage Pyridin-2-carb(<i>n</i> -propylimin):	0,23 g (1,56 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,23 g (0,52 mmol)
Reaktionszeit:	2 Tage
Ausbeute:	76 %
Molmasse:	481,30 g/mol
Schmp.:	Zers. ab 206 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

ber.: (%)	C: 27,5	H: 2,5	N: 5,8
gef.: (%)	C: 27,6	H: 2,6	N: 5,7

4.12 Pt(CF₃)₂(pyridin-2-carb(*isopropylimin*))

Einwaage Pyridin-2-carb(<i>isopropylimin</i>):	0,20 g (1,35 mmol)
Einwaage Pt(CF ₃) ₂ (COD):	0,20 g (0,45 mmol)
Reaktionszeit:	1 Tag
Ausbeute:	72 %
Molmasse:	481,30 g/mol
Schmp.:	188,4 °C
Zers.:	201 °C
Charakterisierung:	MS, ¹ H-, { ¹ H} ¹³ C-, ¹⁹ F-NMR
Elementaranalysen:	

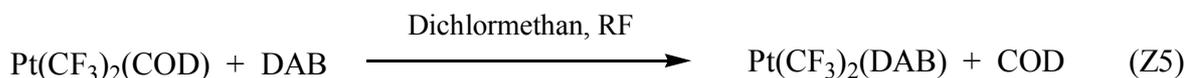
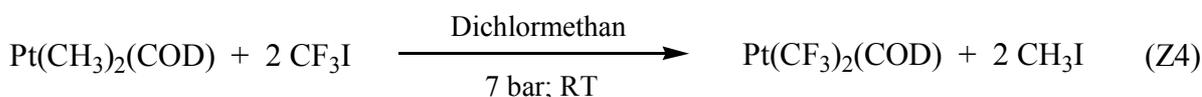
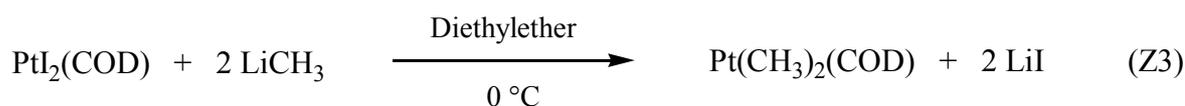
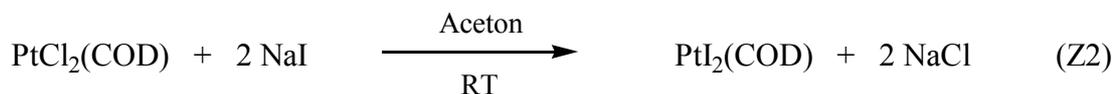
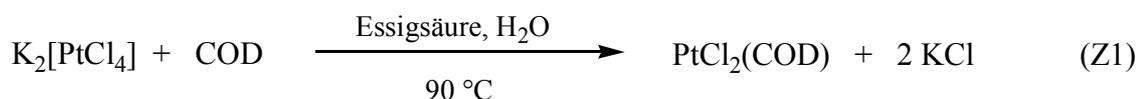
ber.: (%)	C: 27,5	H: 2,5	N: 5,8
gef.: (%)	C: 27,5	H: 2,6	N: 5,7

D Zusammenfassung

Diazabutadiene bilden mit einer Vielzahl von Übergangsmetallen stabile Komplexe, von denen bisher lediglich Verbindungen des Kupfers, Rhodiums und Iridiums im CVD-Prozeß erprobt worden sind^[38-40]. Obwohl bereits verschiedene Platinkomplexe dieser Ligandenklasse bekannt sind^[41,45], sind mit ihnen bisher noch keine CVD-Untersuchungen durchgeführt worden.

Für CVD-Anwendungen stellen (Diazabutadien)diorganylplatin(II)-Komplexe (PtR₂(DAB)) als potentielle Platin-Precursoren eine interessante Verbindungsklasse dar. Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, die bislang unbekannte Klasse der (Diazabutadien)-bis(trifluormethyl)platin(II)-Komplexe zu erschließen. Bei erfolgreicher Darstellung sollte zudem ihre Eignung im CVD-Prozeß zur Erzeugung von Platinschichten untersucht werden.

Durch Umsetzungen gemäß den Gleichungen (Z1)-(Z5) konnten erstmals zwölf Vertreter des bislang unbekanntes Typs Pt(CF₃)₂(DAB) in Ausbeuten von 65 bis 85% erhalten werden. Als Diazabutadiene wurden 1,4-Diaza-1,3-butadiene und Pyridin-2-carb(alkylimine) verwendet.



Im letzten Schritt (Z5) verdrängt das Diazabutadien in einer Substitutionsreaktion das COD, welches eine günstige Abgangsgruppe darstellt. Die Umsetzungen konnten bereits unter milden Bedingungen durchgeführt werden und verliefen immer quantitativ.

Charakteristische Eigenschaften und Ausbeuten der dargestellten Komplexe sind in Tab. Z1 aufgeführt.

Tab. Z1: Charakteristische Daten der erstmalig dargestellten Komplexe

Nr.	Pt(CF ₃) ₂ (DAB) DAB =	Farbe	Subp. (10 ⁻² mbar) [°C]	Ausbeute [%]
1	Glyoxalbis- (isopropylimin)	gelb	124	81
2	Glyoxalbis- (cyclohexylimin)	orange	158	76
3	Glyoxalbis- (2-methylphenylimin)	orange	176	73
4	Glyoxalbis- (2,6-dimethylphenylimin)	orange	174	83
5	Methylglyoxalbis- (isopropylimin)	rot- orange	132	76
6	Methylglyoxalbis- (2,6-dimethylphenylimin)	orange	198	85
7	Diacetylbis- (npropylimin)	hellgelb	156	71
8	Diacetylbis- (phenylimin)	orange	218	65
9	Diacetylbis- (2-methylphenylimin)	orange	192	85
10	Diacetylbis- (2,6-dimethylphenylimin)	orange	212	73
11	Pyridin-2-carb(n-propylimin)	orange	152	76
12	Pyridin-2-carb(isopropylimin)	gelb	144	72

Die dargestellten Pt(CF₃)₂(DAB)-Komplexe stellen gelbe bis orangene Feststoffe dar, die an der Luft unbegrenzt haltbar sind. Sie lösen sich gut in polaren organischen Lösemitteln, während sie in unpolaren unlöslich sind. Alle dargestellten Komplexe zeigen eine große thermische sowie chemische Stabilität, so daß sie einer umfassenden Analyse zugänglich waren.

NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalysen erbrachten den eindeutigen Beweis der erfolgreichen Synthese der Zielverbindungen, die als reine Produkte erhalten werden konnten. Es handelt sich dabei um monomere, quadratisch-planar koordinierte Platin(II)-Komplexe, in denen die Diazabutadiene als Chelate fungieren.

Die erwartete quadratisch-planare Koordination wird durch die ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen **5**, **6**, **11** und **12** (Tab. Z1, S. 123) bestätigt. Diese beweisen, bei Anwesenheit unsymmetrischer DAB-Liganden, die Nichtäquivalenz der beiden platingebundenen CF_3 -Gruppen, was nur mit dem Vorliegen quadratisch-planarer Koordination vereinbar ist.

Die Massenspektren aller erhaltenen Komplexe belegen, daß diese als Monomere vorliegen. Neben den Signalen typischer Fragmentationen wird immer der Molekülpeak als Signal mit der größten Masse detektiert. Die Massenspektren werden hauptsächlich durch Fragmente dominiert, die durch Abspaltung von Fluor und CF_3 -Gruppen entstehen. Die starke Bindung des DAB-Liganden zum Platin wird durch Fragmentationen belegt, die aus dem Zerfall des noch platingebundenen Diazabutadiens resultieren.

Endgültigen Aufschluß über die Struktur der dargestellten $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{DAB}$ -Komplexe erbringt schließlich die Röntgenstrukturanalyse des $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$. Die ermittelte Molekülstruktur (Abb. Z1, S. 125) bestätigt das Vorliegen eines monomeren Platinkomplexes, bei dem die Liganden quadratisch-planar an das Platin koordinieren.

Wie schon ^1H -NMR- und $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung zeigen, sind die 2,6-Dimethylphenylreste des Diazabutadienliganden nahezu um 90° aus Komplexebene gedreht. Dabei kann eine freie Rotation der Arylreste um die $\text{C}_{\text{arom}}\text{-N}$ -Achsen, die in der Komplexebene liegen, aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden.

Ferner ist es möglich, trans-Effekte der Liganden durch die im Komplex beobachteten Bindungslängen zu deuten. So kann gezeigt werden, daß die im Komplex vorliegende, verlängerte Platin-Stickstoff-Bindung ($d(\text{Pt-N}) \sim 210 \text{ pm}$) eine Folge des starken trans-Effektes der gegenüberliegenden CF_3 -Gruppen ist. Umgekehrt beweist der im Vergleich zum $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{COD}$ um 10-11 pm verkürzte Bindungsabstand der CF_3 -Gruppe zum Platin, daß der Diazabutadienligand gegenüber dem COD schwächer trans-dirigierend ist, was auch durch die $^2J_{\text{FPt}}$ -Kopplungskonstanten der ^{19}F -NMR-Spektren belegt wird.

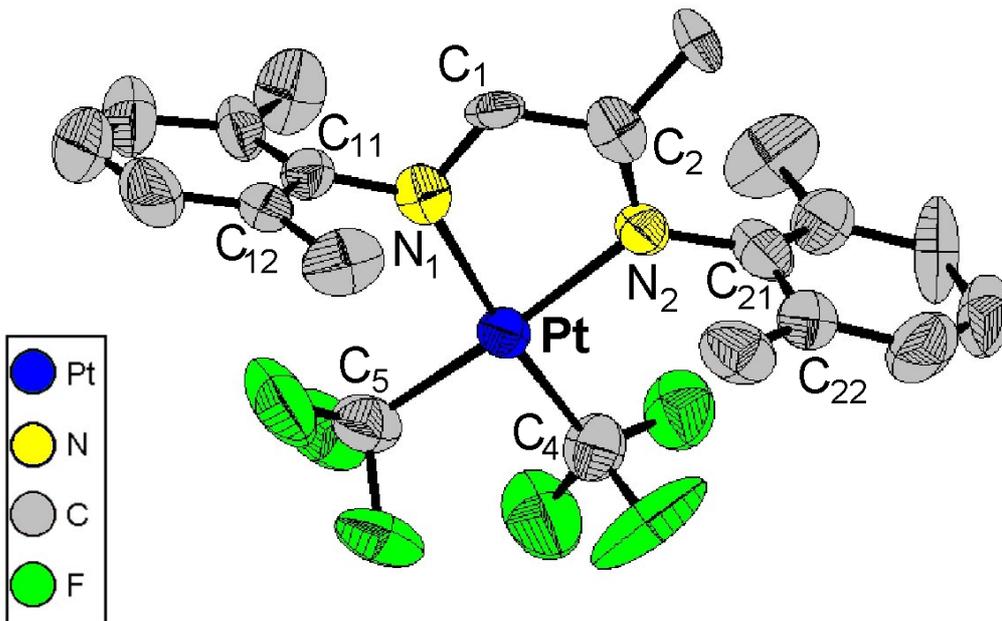


Abb. Z1: $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$: Struktur mit thermischen Ellipsoiden (50 % Wahrscheinlichkeit)

Eine Betrachtung der perspektivischen Darstellung der Kristallstruktur (Abb. Z2) zeigt, daß die zentralen Ebenen aller Komplexmoleküle annähernd parallel zur a-c-Ebene angeordnet sind, während die nahezu senkrecht dazu ausgerichteten 2,6-Dimethylphenylringe parallel zur b-c-Ebene leicht gewellte Schichten ausbilden. Die kompakte Stapelung wirkt sich vermutlich stabilisierend auf die Kristallstruktur aus, was den hohen Sublimationspunkt ($198\text{ °C}/10^{-2}\text{ mbar}$) der Substanz erklärt.

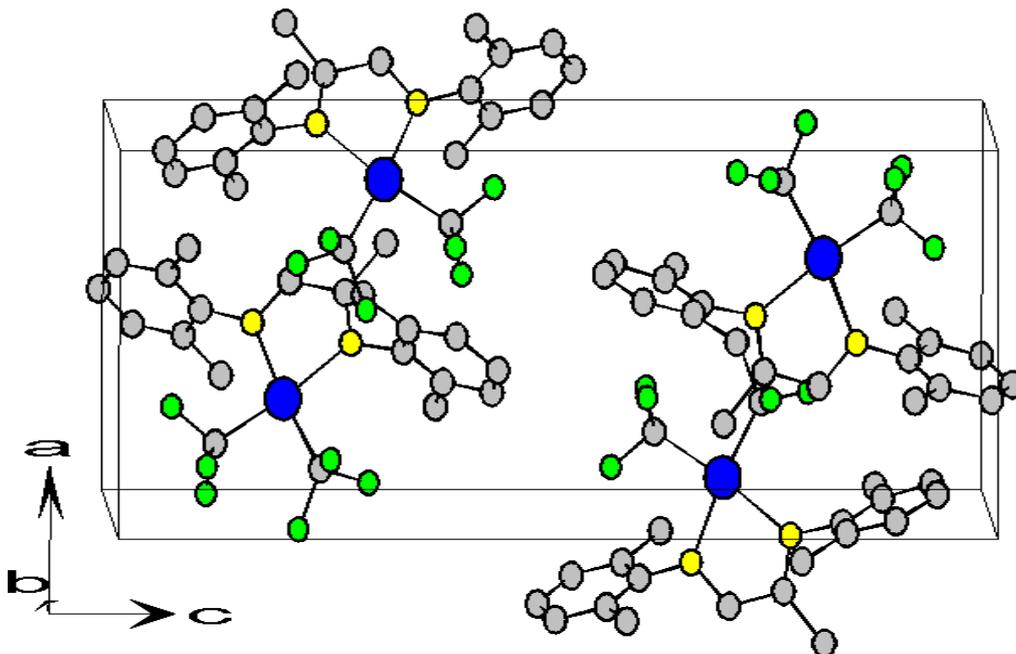


Abb. Z2: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Im Rahmen der CVD-Evaluierung von $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ mit Sauerstoff als Reaktandgas wurden zunächst die Prozeßparameter ermittelt, unter denen Platinschichten erhalten werden. Dabei konnten, bei Substrattemperaturen von 450 bis 550 °C, unabhängig vom verwendeten Substratmaterial glatte, silberspiegelnde und gut haftende Platinschichten erhalten werden. Die bis zu 250 nm dicken Schichten weisen eine hervorragende Leitfähigkeit auf. Sie zeigen nur eine geringe Verunreinigung mit Kohlenstoff von etwa 5 Atomprozent, wenn Argon als Trägergas verwendet wurde.

Eine darauffolgende Untersuchung der Abscheideraten bei Substrattemperaturen von 450 bis 560 °C ergab, daß in dem unteren Temperaturbereich bis 500 °C ein kinetisch kontrollierter Abscheideprozeß vorliegt. Bei Abscheidetemperaturen über 500 °C folgt der Verlauf der Abscheideraten nicht mehr der Arrhenius-Gleichung. Es erfolgt dann ein Übergang vom kinetisch kontrollierten CVD-Prozeß in den diffusionskontrollierten Bereich.

Bei dem Zerfall des $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ im CVD-Prozeß kamen zunächst mehrere Abbauege in Frage. Die massenspektrometrische Untersuchung der Abscheideprodukte macht jedoch deutlich, daß eine Disproportionierung des $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ als möglicher Abbaueg auszuschließen ist. Ebenso unwahrscheinlich ist die Bildung von Platinoxiden als Zwischenprodukte, da die EDX-Elementaranalysen dafür keine Hinweise liefern.

Favorisiert wird hingegen ein Reaktionsweg, bei dem durch thermische Abspaltung der Liganden Elektronen zum Platin übertragen werden, wodurch elementares Platin abgeschieden wird.

Die Funktion des Sauerstoffs besteht vermutlich darin, den Fremdatomeinbau kontinuierlich in flüchtige Oxidationsprodukte (z.B. Kohlenstoff in CO_2) zu überführen, die dann laufend aus der Schicht entfernt werden können.

Stellvertretend für die erstmals dargestellten Platin(II)-Diazabutadienkomplexe wurde das CVD-Abscheideverhalten von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$ untersucht.

Zunächst wurden die Abscheideversuche unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsgas durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurde Stickstoff, in der zweiten Versuchsreihe Argon als Trägergas eingesetzt. Bei Substrattemperaturen von 350 bis 550 °C konnten dabei nur stark verunreinigte und schlecht haftende Schichten erhalten werden. EDX-Analysen zeigen, daß diese einen Fremdatomeinbau von über 60 Atomprozent aufweisen.

In Anbetracht der mit $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ erhaltenen guten Ergebnisse wurde in der nächsten Abscheidereihe Sauerstoff als Reaktandgas eingesetzt. Als Trägergas wurde Argon verwendet. In einem Temperaturbereich von 400 bis 550 °C konnten unabhängig vom verwendeten Substratmaterial glatte, silberspiegelnde und teilweise gut haftende Schichten erhalten werden. Dabei wurden Abscheideraten von bis zu 760 nm/h erreicht. Die 100 bis 380 nm dicken Schichten weisen einen Fremdatomeinbau von 25 bis 30 Atomprozent auf (davon 20-25 at% Kohlenstoff und bis zu 5 at% Stickstoff).

Die von **U. Pedain**^[109] beobachtete thermische Zersetzung von $\text{PtI}_2(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen in Iod und Platin, die auch im CVD-Prozeß nachgewiesen werden konnte, macht einen ähnlichen Zerfallsweg auch bei $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$ wahrscheinlich. Daher wird in diesem Fall ein Abbauweg favorisiert, bei dem zunächst durch thermische Abspaltung der CF_3 -Liganden Platin in die Oxidationsstufe 0 reduziert wird. Im zweiten Schritt wird der DAB-Ligand, dessen feste Bindung zum Platin im Massenspektrum nachgewiesen wurde, unter Abscheidung von Platin abgespalten (Gleichung (Z6)).



Der eingesetzte Sauerstoff überführt vermutlich Fremdatomeinlagerung kontinuierlich in leicht abzutragende Oxidationsprodukte, wodurch der Fremdatomeinbau deutlich unterdrückt wird.

Die schlechte Verdampfbarkeit qualifiziert $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$ nicht gerade für einen technischen Einsatz als CVD-Precursor. Dennoch könnte die Flüchtigkeit des Precursors durch spezielle Verdampfungsverfahren, wie das DLI-Verfahren, gesteigert werden. Durch Prozeßoptimierung ließe sich zudem der Fremdatomeinbau in den Schichten weiter verringern.

E Literaturverzeichnis

- [1] Ch. G. Gmelin, *Syst.-Nr.* 68, Pt, 1938-1957.
- [2] F. Ullmann, (4.), *10*, 1-10, 18, 697-728.
- [3] E. Koberstein, *Chemie in unserer Zeit*, **1984**, 18, Nr. 2, 37.
- [4] H. Holzmann, *Chem.-Ing.-Tech.*, **1967**, 39, 89.
- [5] G. Reinacher, *Metall*, **1969**, 23, 570.
- [6] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, „*Lehrbuch der anorganischen Chemie*“, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [7] K.-L. Weiner, R. Hochleitner, *Lapis*, **1997**, 12, 7.
- [8] A. Pasini, F. Zunino, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 632.
- [9] W.C. Zeise, *Chem. Zentralblatt*, **1831**, 2, 677.
- [10] P. Schützenberger, *Ann. Chim.*, **1886**, 15, 100.
- [11] M.J. Hampden-Smith, “*The Chemistry of Metal CVD*“, VCH Weinheim, **1994**.
- [12] S. Schiller, *Spektrum der Wissenschaft*, **1996**, 4, 94.
- [13] C. Dossi, R. Psaro, L. Sardelli, *Journal of Catalysis*, **1996**, 159, 435-440.
- [14] C. Dossi, *Catal. Today*, **1993**, 17, 527-535.
- [15] C. Dossi, R. Psaro, A. Bartsch, A. Fusi, *Journal of Catalysis*, **1994**, 145, 377-383.
- [16] CA 100, **1984**, 105834m.
- [17] R.A. Haefer, „*Oberflächen- und Dünnschichttechnologie I*“, Springer-Verlag, **1987**.
- [18] R.S. Locke, *AESAR, Catalog*, Johnson Matthey, Seabrook, NH, **1991**.
- [19] C. Garrido, H. van den Bergk, *Appl. Phys.*, **1991**, A53, 265-272.
- [20] N.L. Jeon, W. Lin, M.K. Erhardt, G.S. Girolami, *Langmuir*, **1997**, 13, 3833-3838.
- [21] S.M. Sze, “*Ed. VLSI Technology, 2nd. ed.*“, McGraw-Hill, New York, **1988**.
- [22] H. Endres, *Z. Naturforsch.*, **1976**, 33 B, 843.
- [23] W. Gajewski, *Spektrum der Wissenschaft*, **1995**, 7, 88.
- [24] K.-D. Kreuzer, J. Maier, *Spektrum der Wissenschaft*, **1995**, 7, 92.
- [25] U. Benz, M. Reindl, W. Tillmetz, *Spektrum der Wissenschaft*, **1995**, 7, 97.
- [26] R.A. Fischer, *Chemie in unserer Zeit*, **1995**, 29, 141.
- [27] H. Treichel, F.S. Becher, D. Fuchs, Th. Kruck, *Proc. Of the ESSDERC*, **1988**, Coll. C4, suppl. No. 9, 541.

- [28] H. Treichel, O. Spindler, Th. Kruck, *J. Phys.*, **1989**, Coll. C5, suppl. no. 5, Tome 50, C5-747.
- [29] S. Heck, T. Sassen, Th. Kruck, *Neue Werkstoffe*, **1990**, 3, 9.
- [30] Th. Kruck, K. Baur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 364, 192.
- [31] M.J. Rand, *J. Electrochem. Soc.*, **1973**, 120, 686.
- [32] Z. Xue, H. Thridandam, H.D. Kaesz, R.F. Hicks, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 162.
- [33] E.C. Marboe, U.S. Patent 2 430 520, **1974**.
- [34] H.H. Gilgen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. B*, **1984**, 53.
- [35] D. Braichotte, H. van der Bergh, *Chem. Phys.*, **1984**, 39, 183.
- [36] T. Goto, R. Vargas, T. Hirai, *J. Phys. IV C3 (Suppl.)*, **1993**, 297.
- [37] T.H. Baum et al., U.S. Patent 5 783 716, **1998**.
- [38] Th.P. Niesen, *Dissertation Univ. Köln*, **1994**.
- [39] P. Held, *Dissertation Univ. Köln*, **1998**.
- [40] M. Hüsgen, *Dissertation Univ. Köln*, **2000**.
- [41] K. Yang, R.J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Organometallics*, **1998**, 17, 5102-5113.
- [42] C.J. Levy, J.J. Vittal, R.J. Puddephatt, *Organometallics*, **1996**, 15, 2108-2117.
- [43] S. Hasenzahl, H.D. Hansen, W. Kaim, *Chem. Eur. J.*, **1995**, 1, 95-99.
- [44] W. Kaim, A. Klein, S. Hasenzahl, *Organometallics*, **1998**, 17, 237-247.
- [45] K. Yang, R.J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Organometallics*, **1997**, 16, 5234-5243.
- [46] R.M. Roundhill, *Comp. Coord. Chem.*, **1987**, 5, 351.
- [47] R.A. Cotton, G. Wilkinson, „*Anorganische Chemie*“, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1985**.
- [48] I. Tschernjajew, *Chem. Zentralblatt*, **1926**, 2, 1928.
- [49] I. Tschernjajew, *Chem. Zentralblatt*, **1929**, 1, 1024.
- [50] J. Emsley, „*Die Elemente*“, WdeG de Gruyter, Berlin · New York, **1994**, 138.
- [51] R.H. Harris, „*Nuclear Magnetical Resonance Spektroskopie*“, Longmann Scientific & Technical, **1986**.
- [52] H. Günther, „*NMR-Spektroskopie*“, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 2. Aufl., **1983**.
- [53] H.C. Clark, L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 53, 411.
- [54] T.G. Appleton, M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 1786.
- [55] F. Blau, *Chem. Ber.*, **1888**, 21, 1077.

- [56] J.F. Lindoy, S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, 2, 173.
- [57] E. König, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 471.
- [58] W.R. McWhinnie, J.D. Miller, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1969**, 12, 135.
- [59] P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 2163.
- [60] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 51, 253.
- [61] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 51, 241.
- [62] H. tom Dieck, K.-D. Franz, W. Majunke, *Z. Naturforsch.*, **1975**, 30b, 922.
- [63] H. tom Dieck, M. Svoboda, Th. Greiser, *Z. Naturforsch.*, **1981**, 36b, 823.
- [64] M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.H. Tsay, *Z. Naturforsch.*, **1981**, 36b, 814.
- [65] H. Bock, H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, **1967**, 100, 228.
- [66] H. tom Dieck, K.-D. Franz, F. Hohmann, *Chem. Ber.*, **1975**, 108, 163.
- [67] H. tom Dieck, M. Haarich, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 291, 71.
- [68] A. Kinzel, *Dissertation Univ. Hamburg*, **1979**.
- [69] H. tom Dieck, H. Bruder, E. Köhl, D. Junghans, K. Hellfeldt, *New J. Chem.*, **1989**, 13, 259.
- [70] H. tom Dieck, H.-J. Ringer, G. Fendesack, *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, 177, 191.
- [71] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, **1980**, 20, 2941.
- [72] H. van der Poel, G. van Koten, M. Kokkes, C.H. Stam, *Inorg. Chem.*, **1981**, 19, 1145.
- [73] J. Kliegman, R.K. Barnes, *Tetrahedron*, **1970**, 26, 2555.
- [74] J. Kliegman, R.K. Barnes, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 3140.
- [75] V.C. Barnay, P.W. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3610.
- [76] L. Horner, E. Jürgens, *Chem. Ber.*, **1957**, 90, 2184.
- [77] J.F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 35, 3140.
- [78] H. van der Poel, G. van Koten, *Synth. Commun.*, **1978**, 8, 305.
- [79] N. de Kimpe, L. D'Hondt, E. Stanoeva, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 3879.
- [80] R. Benedix, P. Birner, F. Birnstock, H. Hennig, H.J. Hofmann, *J. Mol. Struct.*, **1979**, 51, 99.
- [81] O. Borgen, B. Mestvedt, I. Skauvik, *Acta Chem. Scand.*, **1976**, Ser.A 30, 43.
- [82] I. Hargitta, R. Seip, *Acta Chem. Scand.*, **1976**, Ser.A 30, 540.
- [83] J. Tyrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 1766.
- [84] B. Crociani, G. Bandoli, D.A. Clemente, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 184, 269.
- [85] H. tom Dieck, I.W. Renk, *Chem. Ber.*, **1971**, 104, 92.

- [86] L.H. Staal, G. von Koten, K. Vrieze, F. Ploeger, C.H. Stam, *Inorg. Chem.*, **1982**, 20, 1830.
- [87] H.W. Frühauf, A. Landers, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 56.
- [88] G. van Koten, K. Vrieze, *Advances in Organomet. Chem.*, **1982**, 21, 151.
- [89] L. Maresca, G. Natile, L. Cattalini, *Inorg. Chim. Acta*, **1975**, 14, 79.
- [90] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1145.
- [91] J. Kuyper, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2171.
- [92] J.X. McDermott, J.F. White, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6521.
- [93] R.A. Alexander, N. Baenziger, C. Carpenter, J.R. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 535.
- [94] R.A. Levy, M.L. Green, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 370.
- [95] T.S. Cale, G.B. Raupp, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 207.
- [96] E. Unger, *Chemie in unserer Zeit*, **1991**, 25, 148.
- [97] I.P. Herman, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1323.
- [98] D.B. Beach et al., *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 16.
- [99] F. Maury, *J. Phys. IV C5 (Suppl.)*, **1995**, 449.
- [100] P. Hoffmann, *Vakuum in Forschung und Praxis*, **1998**, 3, 209-217.
- [101] E.O. Fischer, K.S. Brenner, *Z. Naturforsch.*, **1962**, 17b, 774.
- [102] Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Danis Isik und Herrn Dipl.-Chem. Michael Rommerskirchen.
- [103] Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn Danis Isik.
- [104] Für die Durchführung der C,H,N-Messungen danke ich Frau Constanza Breitkopf.
- [105] Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn Dr. Ingo Pantenburg.
- [106] Für die Durchführung der REM-Aufnahmen, sowie der EDX-Analysen danke ich Herrn Dipl.-Chem. Thomas Rief.
- [107] G. Brauer, „*Handbuch der präp. anorg. Chemie*“, Ferdinand Enke Verlag, 3. Aufl., **1978**, 3.
- [108] S. Okeya, S. Kawaguchi, *Inorg. Synth.*, **1980**, 20, 65.
- [109] U. Pedain, *Dissertation Univ. Köln*, **1998**.

An dieser Stelle möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen für die mir gewährte Unterstützung danken. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. Marc Hüsgen, Dipl.-Chem. Thomas Rief und insbesondere Dipl.-Chem. Alexander Strätz für ihre Unterstützung meiner Arbeit sowie für die vielen konstruktiven Diskussionen.

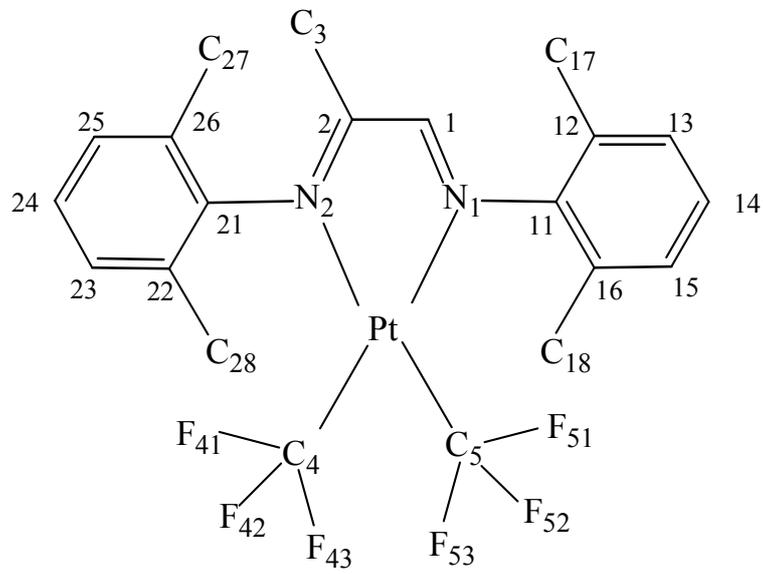
F Anhang

Abb. A1: Numerierung der Atome in $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2(\text{methylglyoxalbis}(2,6\text{-dimethylphenylimin}))$

Tab. A1: *Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))*/ Atomlagen und isotrope, thermische Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Für die anisotrop verfeinerten Atome Pt, C, F und N wird U als $1/3\sum_i\sum_j U_{ij}a_i a_j A_{ij}$ 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 pm ²]
Pt	0.35085(5)	0.07797(6)	0.18842(2)	0.0412(2)
N ₁	0.5586(15)	0.0000(9)	0.1516(5)	0.044(3)
C ₁₁	0.5959(18)	-0.0306(12)	0.0921(7)	0.043(4)
C ₁₂	0.5412(18)	-0.1304(13)	0.0708(7)	0.051(4)
C ₁₃	0.5728(25)	-0.1526(18)	0.0125(8)	0.075(5)
C ₁₄	0.6545(27)	-0.0849(24)	-0.0245(10)	0.098(8)
C ₁₅	0.7081(26)	0.0168(20)	-0.0028(8)	0.081(6)
C ₁₆	0.6798(19)	0.0455(11)	0.0563(7)	0.045(5)
C ₁₇	0.4506(27)	-0.2128(15)	0.1118(9)	0.081(6)
C ₁₈	0.7298(25)	0.1569(17)	0.0816(10)	0.074(6)
N ₂	0.4975(15)	0.0594(15)	0.2652(5)	0.047(4)
C ₂₁	0.4730(18)	0.0991(23)	0.3257(7)	0.058(7)
C ₂₂	0.3999(24)	0.0379(16)	0.3692(8)	0.071(6)
C ₂₃	0.3665(21)	0.0814(37)	0.4260(6)	0.085(6)
C ₂₄	0.4097(22)	0.1961(24)	0.4349(10)	0.089(7)
C ₂₅	0.4871(29)	0.2617(18)	0.3894(10)	0.086(7)
C ₂₆	0.5122(20)	0.2160(13)	0.3326(7)	0.051(4)
C ₂₇	0.5929(24)	0.2829(14)	0.2830(9)	0.070(5)
C ₂₈	0.3524(27)	-0.0780(17)	0.3591(11)	0.094(8)
C ₁	0.6676(17)	-0.0283(12)	0.1940(7)	0.047(4)
C ₂	0.6339(21)	0.0054(13)	0.2568(7)	0.050(4)
C ₃	0.7647(23)	-0.0167(15)	0.3027(7)	0.062(5)
C ₄	0.2350(21)	0.0963(20)	0.1112(8)	0.065(6)
F ₄₁	0.3278(13)	0.1007(24)	0.0619(5)	0.118(8)
F ₄₂	0.1618(14)	0.2001(11)	0.1044(6)	0.089(4)
F ₄₃	0.1134(17)	0.0295(11)	0.0997(6)	0.102(5)
C ₅	0.1640(22)	0.1392(15)	0.2325(8)	0.060(5)
F ₅₁	0.1325(11)	0.0954(20)	0.2859(5)	0.084(5)
F ₅₂	0.1727(18)	0.2480(10)	0.2460(9)	0.139(7)
F ₅₃	0.0101(13)	0.1275(12)	0.2072(6)	0.112(6)

Tab. A2: *Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))*/ Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (Standardabweichung) [10^{-2} nm^2]

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Pt	0.0419(3)	0.0394(3)	0.0423(3)	0.0021(8)	-0.0031(3)	0.0016(9)
N ₁	0.048(7)	0.040(7)	0.044(7)	0.007(5)	0.002(7)	-0.012(7)
C ₁₁	0.049(9)	0.040(9)	0.040(9)	0.003(7)	0.005(7)	0.006(8)
C ₁₂	0.047(9)	0.072(11)	0.035(8)	-0.004(8)	-0.007(7)	-0.002(8)
C ₁₃	0.085(14)	0.097(15)	0.044(11)	-0.009(10)	0.003(10)	-0.003(12)
C ₁₄	0.109(18)	0.131(22)	0.052(12)	-0.010(13)	0.016(13)	0.044(17)
C ₁₅	0.094(15)	0.103(16)	0.044(11)	0.021(11)	0.008(10)	0.023(13)
C ₁₆	0.044(9)	0.047(14)	0.044(8)	0.000(6)	-0.008(7)	0.010(7)
C ₁₇	0.096(15)	0.070(12)	0.078(14)	-0.005(10)	0.015(13)	-0.026(13)
C ₁₈	0.058(13)	0.058(13)	0.104(19)	-0.005(11)	-0.001(12)	-0.009(10)
N ₂	0.056(7)	0.040(11)	0.045(6)	-0.002(6)	-0.013(5)	0.005(8)
C ₂₁	0.043(7)	0.086(23)	0.045(9)	0.017(10)	-0.001(6)	0.006(11)
C ₂₂	0.068(12)	0.088(18)	0.057(11)	-0.002(9)	0.014(9)	0.020(9)
C ₂₃	0.106(14)	0.115(15)	0.035(8)	-0.022(19)	0.016(9)	-0.058(21)
C ₂₄	0.046(10)	0.166(23)	0.054(12)	-0.038(15)	0.001(10)	0.022(13)
C ₂₅	0.096(17)	0.066(13)	0.096(18)	-0.036(12)	-0.016(14)	0.012(12)
C ₂₆	0.050(10)	0.039(9)	0.065(11)	-0.015(7)	-0.026(8)	-0.011(8)
C ₂₇	0.079(13)	0.049(10)	0.081(13)	0.013(9)	-0.018(11)	-0.007(10)
C ₂₈	0.110(18)	0.051(12)	0.122(20)	0.017(12)	0.061(16)	-0.017(13)
C ₁	0.045(8)	0.036(8)	0.059(10)	-0.006(7)	-0.009(8)	0.020(7)
C ₂	0.059(10)	0.043(9)	0.049(9)	0.010(7)	-0.010(9)	-0.021(9)
C ₃	0.072(12)	0.079(12)	0.033(10)	0.001(8)	-0.027(9)	0.010(11)
C ₄	0.054(9)	0.068(18)	0.072(11)	0.005(11)	-0.012(9)	0.010(13)
F ₄₁	0.081(7)	0.223(26)	0.050(5)	0.029(11)	-0.002(6)	0.036(12)
F ₄₂	0.094(9)	0.069(8)	0.103(9)	0.037(7)	-0.023(7)	0.015(7)
F ₄₃	0.113(11)	0.077(8)	0.117(10)	0.006(7)	-0.071(8)	-0.024(7)
C ₅	0.057(11)	0.071(12)	0.053(11)	0.002(8)	0.016(10)	0.001(9)
F ₅₁	0.066(6)	0.114(15)	0.071(6)	-0.004(9)	0.013(4)	0.001(9)
F ₅₂	0.127(11)	0.067(8)	0.224(18)	-0.056(10)	0.087(11)	0.005(8)
F ₅₃	0.053(6)	0.199(19)	0.084(8)	0.008(7)	0.004(6)	0.018(7)

Tab. A3: *Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin)) / Wasserstofflagen (Standardabweichung)*

Atom	x	y	z
H ₁₃	0.5355(25)	-0.2193(18)	-0.0031(8)
H ₁₄	0.6751(27)	-0.1055(24)	-0.0642(10)
H ₁₅	0.7631(26)	0.0652(20)	-0.0282(8)
H _{17A}	0.4400(27)	-0.1819(15)	0.1515(9)
H _{17B}	0.5109(27)	-0.2806(15)	0.1139(9)
H _{17C}	0.3445(27)	-0.2271(15)	0.0954(9)
H _{18A}	0.6996(25)	0.1610(17)	0.1234(10)
H _{18B}	0.6759(25)	0.2146(17)	0.0596(10)
H _{18C}	0.8455(25)	0.1655(17)	0.0779(10)
H ₂₃	0.3192(21)	0.0392(37)	0.4564(6)
H ₂₄	0.3862(22)	0.2288(24)	0.4719(10)
H ₂₅	0.5200(29)	0.3336(18)	0.3976(10)
H _{27A}	0.6005(24)	0.2388(14)	0.2471(9)
H _{27B}	0.700(24)	0.3044(14)	0.2957(9)
H _{27C}	0.5292(24)	0.3477(14)	0.2749(9)
H _{28A}	0.3027(27)	-0.1069(17)	0.3950(11)
H _{28B}	0.4472(27)	-0.1209(17)	0.3494(11)
H _{28C}	0.2763(27)	-0.0818(17)	0.3262(11)
H ₁	0.7610(17)	-0.0678(12)	0.1841(7)
H _{3A}	0.7293(23)	0.0086(15)	0.3416(7)
H _{3B}	0.8622(23)	0.0218(15)	0.2913(7)
H _{3C}	0.7863(23)	-0.0946(15)	0.3044(7)

Tab. A4: *Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))* / Bindungslängen (Standardabweichung)

Bindung	Bindungslänge [pm]
Pt - C ₅	196,(2)
Pt - C ₄	197,(2)
Pt - N ₂	209,7(11)
Pt - N ₁	211,4(13)
N ₁ - C ₁	134,(2)
N ₁ - C ₁₁	140,(2)
C ₁₁ - C ₁₂	137,(2)
C ₁₁ - C ₁₆	140,(2)
C ₁₂ - C ₁₃	134,(2)
C ₁₂ - C ₁₇	154,(2)
C ₁₃ - C ₁₄	134,(3)
C ₁₄ - C ₁₅	139,(3)
C ₁₅ - C ₁₆	137,(2)
C ₁₆ - C ₁₈	152,(3)
N ₂ - C ₂	131,(2)
N ₂ - C ₂₁	144,(2)
C ₂₁ - C ₂₂	135,(3)
C ₂₁ - C ₂₆	146,(3)
C ₂₂ - C ₂₃	139,(2)
C ₂₂ - C ₂₈	147,(3)
C ₂₃ - C ₂₄	145,(6)
C ₂₄ - C ₂₅	143,(3)
C ₂₅ - C ₂₆	139,(2)
C ₂₆ - C ₂₇	152,(3)
C ₁ - C ₂	148,(2)
C ₂ - C ₃	150,(2)
C ₄ - F ₄₃	131,(2)
C ₄ - F ₄₁	133,(2)
C ₄ - F ₄₂	140,(3)
C ₅ - F ₅₁	132,(2)
C ₅ - F ₅₂	135,(2)
C ₅ - F ₅₃	139,(2)

Tab. A5: *Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))* / Bindungswinkel (Standardabweichung)

Atome	Bindungswinkel [°]
C ₅ - Pt - C ₄	90.7(8)
C ₄ - Pt - N ₂	95.0(7)
C ₅ - Pt - N ₂	173.8(6)
C ₄ - Pt - N ₁	172.3(6)
C ₅ - Pt - N ₁	96.1(6)
N ₂ - Pt - N ₁	78.5(5)
C ₁ - N ₁ - C ₁₁	116.4(13)
C ₁ - N ₁ - Pt	112.6(9)
C ₁₁ - N ₁ - Pt	131.0(10)
C ₁₂ - C ₁₁ - C ₁₆	123.1(14)
C ₁₂ - C ₁₁ - N ₁	119.0(13)
C ₁₆ - C ₁₁ - N ₁	117.9(13)
C ₁₃ - C ₁₂ - C ₁₁	116.3(15)
C ₁₃ - C ₁₂ - C ₁₇	122.0(16)
C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₇	121.6(14)
C ₁₄ - C ₁₃ - C ₁₂	124.2(21)
C ₁₃ - C ₁₄ - C ₁₅	119.1(19)
C ₁₆ - C ₁₅ - C ₁₄	120.0(19)
C ₁₅ - C ₁₆ - C ₁₁	117.3(15)
C ₁₅ - C ₁₆ - C ₁₈	122.1(17)
C ₁₁ - C ₁₆ - C ₁₈	120.6(15)
C ₂ - N ₂ - C ₂₁	114.7(13)
C ₂ - N ₂ - Pt	115.5(11)
C ₂₁ - N ₂ - Pt	129.8(11)
C ₂₂ - C ₂₁ - N ₂	122.8(21)
C ₂₂ - C ₂₁ - C ₂₆	123.6(17)
N ₂ - C ₂₁ - C ₂₆	113.0(16)
C ₂₁ - C ₂₂ - C ₂₃	121.6(23)
C ₂₁ - C ₂₂ - C ₂₈	122.0(18)
C ₂₃ - C ₂₂ - C ₂₈	116.4(23)
C ₂₂ - C ₂₃ - C ₂₄	115.9(23)
C ₂₅ - C ₂₄ - C ₂₃	123.0(17)
C ₂₆ - C ₂₅ - C ₂₄	118.9(20)
C ₂₅ - C ₂₆ - C ₂₁	116.6(17)
C ₂₅ - C ₂₆ - C ₂₇	120.6(17)
C ₂₁ - C ₂₆ - C ₂₇	122.5(15)
N ₁ - C ₁ - C ₂	117.6(13)
N ₂ - C ₂ - C ₁	115.6(14)
N ₂ - C ₂ - C ₃	127.2(15)
C ₁ - C ₂ - C ₃	117.0(15)
F ₄₃ - C ₄ - F ₄₁	107.6(18)
F ₄₃ - C ₄ - F ₄₂	101.9(14)

F ₄₁ - C ₄ - F ₄₂	97.0(18)
F ₄₃ - C ₄ - Pt	117.8(15)
F ₄₁ - C ₄ - Pt	116.0(11)
F ₄₂ - C ₄ - Pt	113.7(14)
F ₅₁ - C ₅ - F ₅₂	101.7(18)
F ₅₁ - C ₅ - F ₅₃	98.1(14)
F ₅₂ - C ₅ - F ₅₃	103.7(15)
F ₅₁ - C ₅ - Pt	116.6(13)
F ₅₂ - C ₅ - Pt	115.9(12)
F ₅₃ - C ₅ - Pt	118.2(12)

Tab. A6: *Pt(CF₃)₂(methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))* / Torsionswinkel (Standardabweichung)

Atome	Torsionswinkel [°]
C ₅ - Pt - N ₁ - C ₁	-27.3(49)
C ₄ - Pt - N ₁ - C ₁	-178.4(12)
N ₂ - Pt - N ₁ - C ₁	4.7(10)
C ₅ - Pt - N ₁ - C ₁₁	149.3(45)
C ₄ - Pt - N ₁ - C ₁₁	-1.7(14)
N ₂ - Pt - N ₁ - C ₁₁	-178.7(13)
C ₁ - N ₁ - C ₁₁ - C ₁₂	91.5(17)
Pt - N ₁ - C ₁₁ - C ₁₂	-85.1(16)
C ₁ - N ₁ - C ₁₁ - C ₁₆	-92.1(17)
Pt - N ₁ - C ₁₁ - C ₁₆	91.4(16)
C ₁₆ - C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₃	0.1(24)
N ₁ - C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₃	176.4(15)
C ₁₆ - C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₇	179.4(16)
N ₁ - C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₇	-4.3(23)
C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₃ - C ₁₄	0.9(29)
C ₁₇ - C ₁₂ - C ₁₃ - C ₁₄	-178.3(20)
C ₁₂ - C ₁₃ - C ₁₄ - C ₁₅	-1.6(34)
C ₁₃ - C ₁₄ - C ₁₅ - C ₁₆	1.3(32)
C ₁₄ - C ₁₅ - C ₁₆ - C ₁₁	-0.3(27)
C ₁₄ - C ₁₅ - C ₁₆ - C ₁₈	-177.6(19)
C ₁₂ - C ₁₁ - C ₁₆ - C ₁₅	-0.4(24)
N ₁ - C ₁₁ - C ₁₆ - C ₁₅	-176.8(15)
C ₁₂ - C ₁₁ - C ₁₆ - C ₁₈	176.9(15)

$N_1 - C_{11} - C_{16} - C_{18}$	0.6(23)
$C_5 - Pt - N_2 - C_2$	171.5(12)
$C_4 - Pt - N_2 - C_2$	-33.7(87)
$N_1 - Pt - N_2 - C_2$	-4.4(11)
$C_5 - Pt - N_2 - C_{21}$	-10.0(18)
$C_4 - Pt - N_2 - C_{21}$	144.9(77)
$N_1 - Pt - N_2 - C_{21}$	174.1(18)
$C_2 - N_2 - C_{21} - C_{22}$	-88.5(19)
$Pt - N_2 - C_{21} - C_{22}$	92.9(23)
$C_2 - N_2 - C_{21} - C_{26}$	100.1(18)
$Pt - N_2 - C_{21} - C_{26}$	-78.4(17)
$N_2 - C_{21} - C_{22} - C_{23}$	-174.9(19)
$C_{26} - C_{21} - C_{22} - C_{23}$	-4.5(29)
$N_2 - C_{21} - C_{22} - C_{28}$	5.4(29)
$C_{26} - C_{21} - C_{22} - C_{28}$	175.8(19)
$C_{21} - C_{22} - C_{23} - C_{24}$	1.9(32)
$C_{28} - C_{22} - C_{23} - C_{24}$	-178.4(21)
$C_{22} - C_{23} - C_{24} - C_{25}$	-2.0(34)
$C_{23} - C_{24} - C_{25} - C_{26}$	4.5(33)
$C_{24} - C_{25} - C_{26} - C_{21}$	-6.5(27)
$C_{24} - C_{25} - C_{26} - C_{27}$	179.6(17)
$C_{22} - C_{21} - C_{26} - C_{25}$	6.8(26)
$N_2 - C_{21} - C_{26} - C_{25}$	178.1(16)
$C_{22} - C_{21} - C_{26} - C_{27}$	-179.5(17)
$N_2 - C_{21} - C_{26} - C_{27}$	-8.2(22)
$C_{11} - N_1 - C_1 - C_2$	178.4(13)
$Pt - N_1 - C_1 - C_2$	-4.4(16)
$C_{21} - N_2 - C_2 - C_1$	-175.3(16)
$Pt - N_2 - C_2 - C_1$	3.4(17)
$C_{21} - N_2 - C_2 - C_3$	-1.2(24)
$Pt - N_2 - C_2 - C_3$	177.6(13)
$N_1 - C_1 - C_2 - N_2$	0.8(20)
$N_1 - C_1 - C_2 - C_3$	-174.0(13)
$C_5 - Pt - C_4 - F_{43}$	-72.1(17)
$N_2 - Pt - C_4 - F_{43}$	133.0(74)
$N_1 - Pt - C_4 - F_{43}$	104.2(16)
$C_5 - Pt - C_4 - F_{41}$	158.3(21)
$N_2 - Pt - C_4 - F_{41}$	3.3(94)

$N_1 - Pt - C_4 - F_{41}$	-25.5(21)
$C_5 - Pt - C_4 - F_{42}$	47.0(13)
$N_2 - Pt - C_4 - F_{42}$	-108.0(78)
$N_1 - Pt - C_4 - F_{42}$	-136.7(12)
$C_4 - Pt - C_5 - F_{51}$	143.9(17)
$N_2 - Pt - C_5 - F_{51}$	-38.8(16)
$N_1 - Pt - C_5 - F_{51}$	-7.4(57)
$C_4 - Pt - C_5 - F_{52}$	-96.6(17)
$N_2 - Pt - C_5 - F_{52}$	80.8(16)
$N_1 - Pt - C_5 - F_{52}$	112.2(44)
$C_4 - Pt - C_5 - F_{53}$	27.3(15)
$N_2 - Pt - C_5 - F_{53}$	-155.3(14)
$N_1 - Pt - C_5 - F_{53}$	-123.9(43)

Erklärung:

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß die 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

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit konnte die bislang unbekannte Substanzklasse der (Diazabutadien)bis(trifluormethyl)platin(II)-Komplexe erschlossen werden. Als Diazabutadiene wurden 1,4-Diaza-1,3-butadiene und Pyridin-2-carb(alkylimine) mit variierenden Alkyl- bzw. Arylresten verwendet. Folgende zwölf Komplexe konnten dabei erstmalig dargestellt und charakterisiert werden:

- (Glyoxalbis(*isopropylimin*))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Glyoxalbis(*cyclohexylimin*))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Glyoxalbis(2-methylphenylimin))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Glyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Methylglyoxalbis(*isopropylimin*))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Diacetylbis(*n*-propylimin))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Diacetylbis(phenylimin))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Diacetylbis(2-methylphenylimin))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Diacetylbis(2,6-dimethylphenylimin))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Pyridin-2-carb(*n*-propylimin))bis(trifluormethyl)platin(II)
- (Pyridin-2-carb(*isopropylimin*))bis(trifluormethyl)platin(II)

Die umfassende Charakterisierung der Komplexe erfolgte mittels ^1H -NMR, $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR, $\{^1\text{H}\}^{19}\text{F}$ -NMR, Massenspektrometrie, CHN- und Röntgenstrukturanalysen. Aus den analytischen Daten geht eindeutig hervor, daß die erhaltenen Komplexe als Monomere vorliegen und eine quadratisch-planare Struktur aufweisen.

Stellvertretend für die erhaltene neue Substanzklasse wurde das CVD-Abscheideverhalten von (Methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimin))bis(trifluormethyl)platin(II) untersucht.

Während mit Wasserstoff als Reaktandgas nur stark verunreinigte platinhaltige Schichten erhalten wurden, konnten unter Verwendung von Sauerstoff als Reaktandgas reinere Platinschichten mit wesentlich besseren Eigenschaften erhalten werden.

Im Rahmen der CVD-Evaluierung von $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ mit Sauerstoff als Reaktandgas konnten zunächst die Prozeßparameter ermittelt werden, bei denen Platinschichten guter Qualität erhalten werden. Zudem konnte durch kinetische Messungen und Untersuchung aufgefangener Abscheideprodukte bei Abscheidetemperaturen von 400 °C bis 560 °C der Abscheideprozeß hinsichtlich seiner Kinetik und Abbauweg genauer untersucht werden.

Abstract

Compounds of the to date unknown type (diazabutadiene)bis(trifluoromethyl)platinum(II) have been successfully prepared. Thereat 1,4-diaza-1,3-butadienes and pyridine-2-carbaldehyde alkylimines were employed as chelate ligands. By variation of N-substituents R (R = alkyl, aryl) a wide range of novel platinum(II)-complexes have been synthesized and characterized:

- (glyoxalbis(*isopropylimine*))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (glyoxalbis(*cyclohexylimine*))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (glyoxalbis(2-methylphenylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (glyoxalbis(2,6-dimethylphenylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (methylglyoxalbis(*isopropylimine*))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (diacetylbis(*n*-propylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (diacetylbis(phenylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (diacetylbis(2-methylphenylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (diacetylbis(2,6-dimethylphenylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (pyridine-2-carb(*n*-propylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II)
- (pyridine-2-carb(*isopropylimine*))bis(trifluoromethyl)platinum(II)

All compounds have been characterized by elemental analyses, mass spectrometry and NMR spectroscopies. The molecular structures were determined by X-ray single-crystal diffraction, confirming the square-planar geometry of the monomeric platinum complexes prepared.

(Methylglyoxalbis(2,6-dimethylphenylimine))bis(trifluoromethyl)platinum(II) was the representative compound of the platinum complexes obtained which has been studied for the deposition of platinum films by CVD. The precursor afforded deposits suffering high levels of contamination when the decomposition was carried out in presence of hydrogen. Such contamination was perceptibly reduced by the introduction of oxygen during deposition.

Pure deposits were shown to be obtained when oxygen was added during the decomposition of Pt(hfac)₂. Kinetics and thermal decomposition studies were carried out between 400 °C and 560 °C. A decomposition pathway of Pt(hfac)₂ during deposition could be proposed.

Lebenslauf:

Name:	Kim
Vorname:	Hack-Min
Geburtsdatum:	7.5.1974
Geburtsort:	Köln
Staatsangehörigkeit:	südkoreanisch
Familienstand:	ledig
Eltern:	Bum-Sig Kim Chung-Ja Kim, geb. Jung

Schulausbildung:

1980 - 1984	Grundschule Köln-Höhenberg
1984 - 1993	Johann-Gottfried-Herder-Gymnasium Köln
Juni 1993	Abitur

Studium:

Okt. 1993	Immatrikulation an der Universität zu Köln im Studiengang Chemie Diplom
Dez. 1995	Diplom-Chemiker-Vorprüfung an der Universität zu Köln
Nov. 1997	mündl. Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Universität zu Köln
Dez. 1997 - Okt. 1998	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Th. Kruck
seit Dez. 1998	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