Tri-*n*-Butyl-Phosphan-Silber(I)-Komplexe mit Carboxylat-, Troponolat- bzw. N-Hydroxyphthalimid-Teilstrukturen; Synthese und Verwendung als Spin-On-Precursoren

Tri-*n*-Butyl-Phosphane Silver(I) Complexes with Carboxylate-, Tropolonateor N-Hydroxyphthalimide Building Blocks; Synthesis and their Use as Spin-on Precursors

A. Jakob, H. Schmidt, B. Walfort, G. Rheinwald, S. Frühauf^a, S. Schulz^a, T. Gessner^a und H. Lang*

Chemnitz, Technische Universität, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie und ^a Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, Zentrum für Mikrotechnologien

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 2004.

Professor Rüdiger Kniep zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract. Treatment of AgNO₃ (1) with one equivalent of HX (2a, X = trop; 2b, X = phthal; trop = troponolate; phthal = N-hydroxy-phthalimide anion) in presence of NEt₃ affords the silver(I) salts [AgX] (3a, X = trop; 3b, X = phthal) in quantitative yield. When instead of 2a and 2b oxalic acid (4a) or quadratic acid (1,2dihydroxycyclobutene-3,4-dione) (4b) are reacted with 1 under similar reaction conditions, then the corresponding disilver salts [Ag₂E] (5a, E = ox; 5b, E = quad; ox = oxalate; quad = quadratic acid dianion) are accessible in excellent yield.

The reaction of 3 and 5 with m equivalents of ⁿBu₃P (6) produces the phosphane silver(I) complexes (ⁿBu₃P)_mAgX (m = 1: 7a, X = trop; 7b, X = phthal; m = 2: 8a, X = trop; 8b, X = phthal) and (ⁿBu₃P)_mAg-E-Ag(PⁿBu₃)_m (m = 1: 9a, E = ox; 9b, E = quad; m = 2: 10a, E = ox; 10b, E = quad; m = 3: 11a, E = ox; 11b, E = quad), which can be isolated after appropriate work-up as colourless (9–11), yellow (7a, 8a) or red-purple (7b, 8b) species.

The solid-state structures of **7b** and **9a** are reported. Complex **7b** exists of two (ⁿBu₃P)Ag(phthal) units in which the oxygen atoms of the N-hydroxyphthalimide anions are μ -bridging both silver atoms. The thus formed 4-membered Ag₂O₂ cycle is planar and the

silver atoms show the coordination number 3. Complex **9a** exhibits a planar dinuclear structure with the anticipated oxalate building block in a μ -1,2,3,4 bridging mode. As typical for **7b** also for **9a** a tricoordinated silver(I) ion is present, whereby the phosphanes act as neutral capping ligands.

The thermal behaviour of selected species (7b, 8b, 9a, 10a, 11a and 11b) was studied by applying thermogravimetry. The decomposition of the latter complexes starts between 100-160 °C and is completed in the region of 350-400 °C. One – four decomposition steps are typical. The decomposition of 9a was studied in detail. Elimination of ⁿBu₃P occurs at first, while loss of CO₂ from in-situ generated [Ag₂ox] gives elemental silver. For that reason, 9a was used as spin-on precursor in the deposition of silver on TiN-coated oxidized silicon wafers. REM studies showed that closed and homogeneous silver layers were formed. The resistivity was determined to 3.4 µΩcm.

Keywords: Silver; Phosphane; Carboxylic acids; Dicarboxylic acids; Solid-state structure; CVD; REM; Spin-On

1 Einleitung

Metallische Schichten spielen in der Halbleitertechnologie und in der Mikrosystemtechnik eine herausragende Rolle, die nach ihrer Strukturierung, beispielsweise durch Photolithographie und durch Nass-Ätzprozesse, als Leiterbahnen zur Kontaktierung und Verknüpfung von Bauelementestrukturen dienen. Bei den modernen Speicherchipgenerationen verdrängen Kupfer und Silber zunehmend das über viele Jahre bewährte Aluminium [1].

Silber weist den geringsten spezifischen Widerstand unter den Metallen auf und gilt, entsprechend seiner Stellung in

Inst. f. Chemie, Anorganische Chemie Straße der Nationen 62 D-09111 Chemnitz E-mail: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de der Spannungsreihe, als edles Metall [2]. Als solches ist es weniger reaktiv als Kupfer und ist deshalb für elektronische Bauelemente der ULSI-Technologiegeneration (ULSI = Ultra Large Scale Integrated Circuit) von großem Interesse [3].

Zur Abscheidung metallischer Schichten existieren neben elektrolytischen Methoden, die Abscheidung erfolgt dabei in der flüssigen Phase, auch Verdampfungs- und Zerstäubungstechniken, bei denen die Schichtabscheidung aus der Gasphase geschieht [4]. Insbesondere die Verfügbarkeit des chemischen Gasphasenabscheidungsverfahrens (CVD, CVD = Chemical Vapour Deposition) eröffnet ein breites Feld von Anwendungen in Bauelementen und Strukturen der Mikrosystemtechnik und der Mikroelektronik.

Im CVD-Verfahren werden u. a. Lewis-Basen-stabilisierte Silber(I)- β -Diketonato-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [LAg(hfac)] (hfac = 1,1,1,5,5,5-*H*exa*f*luoroacetyl*ac*etonat; L = COD (Cyclooctadien) [5], VTES

^{*} Prof. Dr. H. Lang

Techn. Universität

(Vinyltriethylsilan) [6], BTMSE (*trans*-**B**is(trimethylsilyl)ethen) [7] bzw. MeC=N [8]) eingesetzt. Neben diesen Spezies hat sich in jüngster Zeit gezeigt, dass Silber(I)-Carboxylate der Form [AgO₂CR] und [L_nAgO₂CR] (R = einbindiger organischer Rest; n = 1, 2, 3; L = 2-Elektronen Donor, wie Phosphine, Phosphite, Alkene, ...) eine Alternative zu den entsprechenden Silber(I)- β -Diketonato-Komplexen darstellen [9]. Detaillierte Gasphasenuntersuchungen zur Abscheidung von Silber ausgehend von den Silber(I)-Carboxylaten wurden durchgeführt [10].

Eine weitere Möglichkeit zur Abscheidung von Silberschichten ausgehend von löslichen Silber(I)-Komplexen ist in der Verwendung des Spin-On-Prozesses bzw. des Dip-Coating-Verfahrens gegeben [11].

Im Rahmen unserer Untersuchung zur Metallisierung von Silber-Komplexen nach den oben aufgeführten Methoden sind wir daran interessiert maßgeschneiderte Gruppe-11-Precursoren zu synthetisieren und diese zur Abscheidung von Metallfilmen einzusetzen.

Wir berichten hier über die Synthese der entsprechenden Silber(I)-Salze [(${}^{n}Bu_{3}P)_{m}AgX$] und [(${}^{n}Bu_{3}P)_{m}Ag$ -E-Ag(Pⁿ⁻ Bu₃)_m] (m = 1, 2, 3; X = Carboxylat; E = Dicarboxylat). Die Verwendung von (${}^{n}Bu_{3}P$)Ag-C₂O₄-Ag(PⁿBu₃) im Spinon-Experiment wird vorgestellt.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese und Charakterisierung

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung der Phosphan-Silber-Komplexe [(${}^{n}Bu_{3}P$)_mAgX] (m = 1: 7a, X = trop; 7b, X = phthal; m = 2: 8a, X = trop; 8b, X = phthal; trop = Troponolat; phthal = N-Hydroxyphthalimid-Anion) werden die entsprechenden Silber(I)-Salze [AgX] (3a, X = trop; 3b, X = phthal), welche durch die Umsetzung von AgNO₃ (1) mit Tropolon (H-trop) (2a) bzw. Hydroxyphthalimid (Hphtal) (2b) in Gegenwart von NEt₃ in Acetonitril-Ethanol-Mischung (1:20) bei 25 °C zugänglich sind (Reaktionsgleichung 1), verwendet.

$$\begin{array}{r} AgNO_{3} + HX \xrightarrow{NEt_{3}} [AgX] \\ 1 & 2 & 3 \end{array}$$
(1)



Die Silbersalze **3a** und **3b** fallen während der Reaktion als gelbe (**3a**) bzw. dunkelrote (**3b**) Feststoffe an, die in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Die homobimetallischen Silber(I)-Salze $[Ag_2E]$ (**5a**, E = ox; **5b**, E = quad; ox = Oxalat, quad = Dianion der Quadratsäure (1,2-Dihydroxycyclobuten-3,4-dion)), welche zur Synthese der entsprechenden Phosphan-Silber(I)-Dicarbo-xylate $[(^{n}Bu_3P)_mAg-E-Ag(P^{n}Bu_3)_m]$ (m = 1: **9a**, E = ox; **9b**,

E = quad; m = 2: 10a, E = ox; 10b, E = quad; m = 3: 11a, E = ox; 11b, E = quad) dienen, sind auf analogem Weg darstellbar (Reaktionsgleichung 2), wobei allerdings darauf zu achten ist, dass der Anteil an Silbernitrat im Vergleich zur Oxalsäure bzw. Quadratsäure in einem 2 %igen Überschuss vorliegt. Dadurch wird die Bildung von einkernigem [AgO₂C-CO₂H] bzw. [AgC₄O₄H] ausgeschlossen.

Die Komplexe **5a** und **5b** fallen als farblose bzw. hellgelbe Feststoffe an, und sind, wie **3a** und **3b**, in organischen Solventien nicht löslich.

Lässt man auf die Salze **3a** und **3b** das Phosphan ⁿBu₃P (6) im Verhältnis von 1:1 (Darstellung von **7a** und **7b**) bzw. 1:2 (Darstellung von **8a** und **8b**) in Diethylether bei 25 °C einwirken, so können nach entsprechender Aufarbeitung (Experimenteller Teil) die Phosphan-Silber-Komplexe [(ⁿBu₃P)_mAgX] (**7**, **8**) in sehr guter Ausbeute isoliert werden. Die Komplexe **7** und **8** fallen als gelbe (**7a**, **8a**) bzw. rotviolette (**8b**) Öle an, während rotes **7b** fest ist.

$$\begin{bmatrix} AgX \end{bmatrix} + m^{n}Bu_{3}P \longrightarrow \begin{bmatrix} (^{n}Bu_{3}P)_{m}AgX \end{bmatrix}$$
(3)
3a, 3b 6 7, 8

m = 1: 7a, 7b; *m* = 2: 8a, 8b



Überträgt man obige Reaktionsbedingungen auf die $[Ag_2E]$ -Salze **5a** und **5b** und bringt diese mit zwei (Darstellung von **9a**, **9b**), vier (Darstellung von **10a**, **10b**) oder sechs Äquivalenten (Darstellung von **11a**, **11b**) an **6** bei 25 °C zur Reaktion, so erhält man nach entsprechender Aufarbeitung (Experimenteller Teil) die Phosphan-Silber(I)-Komplexe **9–11** (Reaktionsgleichung 4).

$$[Ag_2E] + 2m^n Bu_3P \longrightarrow [(^n Bu_3P)_m Ag-E-Ag(P^n Bu_3)_m]$$

$$(4)$$

$$5a, 5b \quad 6 \qquad 9 - 11$$

m = 1: 9a, 9b; *m* = 2: 10a, 10b; *m* = 3: 11a, 11b

9a, 10 a, 11a: E = -00 9b, 10b, 11b: E = -00 0

Im Gegensatz zu 3 und 5 lösen sich 7 - 11 in organischen Lösungsmitteln, wie Diethylether, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran und Essigester gut, in Ethanol bzw. Toluol sind sie jedoch schwer löslich. Während 3, 5 und 7 - 11 unter Lichtausschluss über Monate stabil sind, beobachtet man, dass sich Lösungen dieser Komplexe langsam zersetzen. Unter Lichteinwirkung oder durch Erwärmen wird dieser Vorgang beschleunigt. Unter Freisetzung des Phosphans **6** bildet sich elementares Silber. Dieses Zersetzungsverhalten ist typisch für Phosphan-Silber(I)-Verbindungen [12].

Die neu dargestellten Komplexe 3, 5 und 7 – 11 wurden durch Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert. Von 7 – 11 wurden zudem die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren aufgenommen. Von ausgewählten Phosphan-Silber(I)-Komplexen wurde das thermische Zersetzungsverhalten mittels Thermogravimetrie bestimmt.

Die IR-Spektren aller Komplexe mit Ausnahme von **7b** und **8b** zeigen für die in den organischen Liganden trop, ox und quad vorliegenden CO-Bausteine typischen Banden. Das Auftreten von asymmetrischen und symmetrischen CO-Schwingungen belegt die unterschiedliche Bindungsweise dieser Fragmente an das Silber(I)-Ion (Experimenteller Teil) [13]. Für **7b** und **8b**, in denen ein σ -gebundener phthal-Ligand vorliegt, findet man für die Carboxylatbausteine eine Bande starker Intensität bei ca. 1655 cm⁻¹, während man für das NO-Fragment eine Schwingung mittlerer Intensität bei ca. 890 cm⁻¹ beobachtet [13].

Die ¹H-NMR-Spektren von 9 - 11 sind in ihren Signalmustern wenig auffallend. Sie zeigen für die ⁿBu₃P-Bausteine charakteristische Multipletts zwischen 0.8 und 1.7 ppm. In 7 und 8 findet man zusätzlich zu den Resonanzsignalen für die ⁿBu₃P-Liganden Signale, wie sie für trop und phthal kennzeichnend sind [14]. Ob ein oder zwei koordinierte Phosphanliganden im Molekül vorliegen, lässt sich aus dem Verhältnis der Intensitäten der Signale für den organischen Baustein trop oder phtha und den Phosphan-Einheiten ablesen.

Während die ¹H-NMR-Spektren von **9** – **11** wenig aussagekräftig sind (vide supra), eignen sich die ¹³C{¹H}-NMR-Aufnahmen in hervorragender Weise um zu zeigen, dass symmetrisch gebundene ox- bzw. quad-Brückenliganden in **9** -**11** vorliegen, da nur ein Resonanzsignal zwischen 160 – 169 ppm für das Oxalatfragment bzw. 191 – 203 ppm für das Dianion der Quadratsäure zu finden ist. Die bidentate Bindung des Troponolats in **7a** und **8a** bzw. die monodentate Anordnung des Phthalimidbausteins in **7b** und **8b** wird ebenfalls durch das Auftreten nur eines Resonanzsignals bei 167.0 ppm für **7a**, 167.9 ppm für **8a**, 180.5 ppm für **7b** bzw. 182.0 ppm für **8b** wahrscheinlich gemacht. Weiter repräsentativ in den ¹³C{¹H}-NMR-Aufnahmen sind die Kopplungskonstanten zwischen den Kohlenstoff- und den Phosphorkernen (Experimenteller Teil).

Dass in 7 – 11 koordinativ gebundene ⁿBu₃P-Bausteine vorliegen, lässt sich eindeutig aus den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren entnehmen. Während das Phosphan PⁿBu₃ (6) bei –32.3 ppm in Resonanz tritt [15], findet man für die Komplexe 7 – 11 ein zu tieferem Feld hin verschobenes Signal zwischen –1.8 – +1.9 ppm (Komplexe 7 und 9), –7.5 – –10.5 ppm (Komplexe 8 und 10) bzw. bei –13.0 ppm (11a) und –24.8 ppm (11b). Die experimentell erhaltenen Daten zeigen, dass in 7 und 9 ein, in 8 – 10 zwei und in 11 drei Phosphanliganden an ein Silber(I)-Ion gebunden sind. Dies spiegelt sich in der deutlichen Verschiebung der einzelnen Signale wider (s. o.) [15]. Weiter kennzeichnend für die Silber-Komplexe 7 und 9 ist, dass in den ³¹P{¹H}-Spektren zwei Dubletts, bedingt durch die beiden Silberisotope ¹⁰⁷Ag (Häufigkeit 51.83 %) und ¹⁰⁹Ag (Häufigkeit 48.17 %) bei 298 K auftreten. Für die anderen Komplexe beobachtet man bei dieser Temperatur gemittelte Signale, welche beim Abkühlen auf z.B. 213 K (10b) entsprechend aufspalten. Dies belegt Austauschprozesse in obigen Komplexen, welche mit der Dissoziation-Assoziation der ⁿBu₃P-Liganden und der organischen Reste X bzw. E in Einklang zu bringen sind. Übereinstimmende Beobachtungen wurden von Puddephatt und Mitarbeitern an Phosphan-stabilisierten Silber(I)-B-Diketonaten berichtet [16]. Die exemplarisch an 11b durchgeführte Tieftemperaturstudie belegt dies eindeutig. Während man bei 298 K nur ein breites Resonanzsignal bei -7.5 ppm beobachtet, spaltet dieses bei 213 K in zwei Dubletts auf $({}^{1}J_{107_{Ag}31_{P}} = 460 \text{ Hz}, {}^{1}J_{109_{Ag}31_{P}} = 531 \text{ Hz})$. Wie erwartet, liegen die Kopplungskonstanten des ³¹P-Kerns mit dem ¹⁰⁷Ag-Isotop bei größeren Werten, als diejenige mit dem ¹⁰⁹Ag-Iosotop. Dies spiegelt sich auch in den Komplexen 7 und 9 wider ${}^{1}J_{107_{A_{p}}31_{P}} = 618 - 680 \text{ Hz}, {}^{1}J_{109_{A_{p}}31_{P}} =$ 780 - 806 Hz) (Experimenteller Teil).

2.2 Festkörperstrukturanalysen

Von den Komplexen **7b** und **9a** konnten Einkristallröntgenstrukturanalysen angefertigt werden (Abb. 2, Komplex **7b**; Abb. 3 Komplex **9a**). Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen (Experimenteller Teil). Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) sind in den Legenden der Abbildungen 2 und 3 aufgeführt.

2.2.1 Komplex 7b

Einkristalle von 7b wurden aus einer konzentrierten Diethylether-Lösung bei 25 °C erhalten. Der Komplex 7b kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Im Festkörper ist 7b dimer gebaut und weist zentrosymmetrische [(ⁿBu₃P)Ag-phthal]₂-Einheiten auf. Die durch die C2-Achse, welche sich zwischen den beiden Silberatomen Agl und Ag1A befindet, symmetrieerzeugten Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet (Abb. 1). Jedes Silberatom hat die Koordinationszahl drei, vorgegeben durch die koordinative Bindung eines "Bu₃P-Bausteins am Silberatom (P1-Ag1) sowie der beiden Sauerstoffatome O1 und O1A, die als Brückenliganden zwischen den beiden Silberatomen Ag1 und Ag1A wirken (Abb. 1). Dadurch bildet sich ein planarer viergliedriger Ag₂O₂-Ring. Die Phophoratome P1 und P1A sind ebenfalls in dieser Ebene angeordnet, während die beiden Stickstoffatome N1 und N1A des phthal-Restes mit 0.867 A oberhalb der vorgegebenen Ag1, P1, O1/ Ag1A, P1A, O1A-Ebene zu liegen kommen. Kennzeichnend ist, dass die durch die phthal-Einheit aufgespannte Ebene N1, O1 – O3 und C1 – C8 und der planare Vierring



Abb. 1 Molekülstruktur von 7b im Kristall mit Atomnumerierungsschema. XP-Plot (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht mit abgebildet. Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Winkel/°:

Ag1-O1A 2.2086(8), Ag1-O1 2.4104(8), Ag1-P1 2.3392(3), N1-O1 1.3582(11); O1-Ag1-O1A 77.49(3), P1-Ag1-O1A 156.11(2), O1-N1-C1 123.20(9), Ag1-O1-Ag1A 102.51(3), Ag1-O1-N1 115.65(6), O1-N1-C2 123.79(9), P1-Ag1-O1 126.36(2), Ag1A-O1-N1 121.45(6).

(Ag1/Ag1A, O1/O1A) einen Winkel von 56.04° zueinander bilden. Die Silber-Sauerstoff-Bindungslängen mit Werten von 2.2086(8) (Ag1-O1A) und 2.4104(8) Å (Ag1 – O1A), die Silber-Phosphor-Abstände mit 2.3392(3) Å und der N1-O1-Abstand mit 1.3582(11) Å liegen im Rahmen literaturbekannter Werte [17].

2.2.2 Komplex 9a

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **9a** konnten aus Methylenchlorid-Petrolether-Mischungen von 1:10 bei -30 °C erhalten werden. Komplex **9a** kristallisiert, wie **7b**, in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c und hat ein Inversionszentrum (C13/C13A) im Zentrum der Oxalateinheit. Die durch das Inversionszentrum erzeugten Atome sind mit dem Suffix A gekennzeichnet (Abb. 2).

Die Koordinationszahl der Silberatome ist, wie in 7b, drei (Abb. 2). Erreicht wird dies durch die Koordination des Phosphoratoms P1 und der beiden Sauerstoffatome des Oxalatbausteins O1 und O2. In 9a nimmt die Oxalateinheit eine µ-1,2,3,4-verbrückende Position zwischen den beiden AgPⁿBu₃Segmenten ein. Wie erwartet liegen die Atome Ag1, P1, O1, O2 und C13 sowie die symmetrieerzeugten Atome Ag1A, P1A, O1A, O2A und C13A in einer Ebene (Ebenenabweichung 0.1119) (Abb. 2). Eine ähnliche Bauweise wird für Lewis-Basen-stabilisierte Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Oxalate gefunden [18]. Die Silber-Sauerstoff-Abstände mit 2.2500(17) Å (Ag1-O2A) entsprechen üblichen Werten in der Silber(I)-Komplexchemie, z.B. Silbercarboxylate (2.303 – 2.495 Å) [19]. Analoges gilt für die Silber-Phosphor-Abstände, die mit 2.3193(6) Å Werten entsprechen, wie man sie in Silber-Phosphor-Spezies findet [19].



Abb. 2 Molekülstruktur von 9a im Kristall mit Atomnumerierungsschema. XP-Plot (50 % Wahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht mit abgebildet. Ausgewählte interatomare Abstände/Å und Winkel/°:

Ag1-O1 2.2500(17), Ag1-O2 2.2914(18), Ag1-P1 2.3193(6), O1-C13 1.256(3), O2-C13 1.242(3), C13-C13A 1.555(5); O1-Ag1-O2 73.23(6), O1-C13-C13 117.5(3), O1-Ag1-P1 146.67(5), O2-Ag1-P1 139.93(5), C13-O1-Ag1 115.42(15), C13-O2-Ag 114.51(16), O2-C13-O1 125.0(2),O2-C13-C13 117.6(3).

2.3 Thermogravimetrische Untersuchungen

Um erste Hinweise auf das thermische Verhalten der Komplexe 7 – 11 zu erhalten, wurden ausgewählte Spezies (7b, 8b, 9a, 10a, 11a und 11b) thermogravimetrisch untersucht. Diese Untersuchungen wurden unter Stickstoff in einem Temperaturbereich von 25 – 850 °C mit einer Heizrate von 6 - 10 °C min⁻¹ durchgeführt. Stellvertretend für diese Komplexe sind die Thermogramme von 9a und 11b in Abbildung 3 gezeigt.

Gemeinsam ist den oben aufgeführten Komplexen, dass sie vollständig zu elementarem Silber abgebaut werden. Die Komplexe 7b und 8b zersetzen sich im Temperaturbereich von 160 - 400 °C (7b) bzw. 100 - 350 °C (8b) in einem einstufig verlaufenden Zerfallsprozess. Im Gegensatz dazu zeigen die homobimetallischen Silberkomplexe 9 - 11 mehrstufige Zersetzungsschritte. Für 11b werden insgesamt drei Stufen beobachtet (Abb. 4), die bei 90 °C beginnen und bei 350 °C enden. Dies belegt eine strukturierte Zersetzung, wobei in den ersten beiden Zerfallsstufen jeweils drei ⁿBu₃P-Liganden in Freiheit gesetzt werden und in der dritten Stufe der Brückenligand C₄O₄ zu CO abgebaut wird. Die jeweiligen Massenverluste entsprechen den theoretischen Werten, welche für die Bildung von elementarem Silber stehen (Abb. 4). Im Gegensatz dazu findet man für die Oxalat-Komplexe einen vierstufigen Zerfall, der bei 94 (9a) bzw. 75 °C (11a) beginnt und bei 340 (9a) bzw. 565 °C (11a) endet. Zuerst wird eines der beiden CO2-Fragmente in Freiheit gesetzt, gefolgt von der stufenweisen Abspaltung von L (9a) bzw. 3 L (11a) über LAgCO₂Ag / L₃AgCO₂Ag. Nachfolgende Decarboxylierung ergibt elementares Silber. Dieser Zersetzungsverlauf unterscheidet sich jedoch von z.B. Alkin-stabilisierten Kupfer(I)-Oxalaten, in denen die η^2 -gebundenen Alkine zunächst in Freiheit gesetzt werden. Anschließende Decarboxylierung des verbleibenden Cu₂C₂O₂Bausteins führt dann zu elementarem Kupfer [18].



Abb. 3 Thermogramme der homobimetallischen Silber-Komplexe 9a (oben) und 11b (unten) (Trägergas: Stickstoff 4.0 (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å der Fa. Roth; Sauerstoffentfernung mittels CuO-Katalysator der Fa. BASF AG), Heizrate: 6 °C min⁻¹).

Festgehalten werden kann, dass je mehr Phosphanliganden am Silberatom koordiniert sind, desto früher beginnen sich die entsprechenden Komplexe bei Temperaturerhöhung zu zersetzen (Experimenteller Teil). Im Gegensatz dazu ist deren Langzeitstabilität bezüglich ihrer Lagerung erhöht.

Temperaturabhängige massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, dass obige Komplexe zur Abscheidung von elementarem Silber nach dem CVD-Verfahren nicht geeignet sind, da keine silberhaltigen Fragmente in der Gasphase detektiert werden konnten. Aufgrund dieser Tatsache wurden einzelne Vertreter als Spin-on-Precursoren für Silberabscheidungen auf unterschiedlichen Oberflächen eingesetzt. Stellvertretend wird dies im folgenden für den Komplex **9a** vorgestellt.

2.4 Spin-on Experiment

Zur Abscheidung von Silber ausgehend von **9a** nach dem Spin-on-Verfahren wurden 1.6 g von **9a** in 4 mL Tetrahydrofuran gelöst mit einer Abschleudergeschwindigkeit von 800 rpm und Abschleuderdauer von 10 s auf einen TiN-beschichteten (40 nm) oxidierten Silicium-Wafer aufgebracht. Anschließendes Erhitzen des beschichteten Wafers auf 450 °C mit einer Heizrate von 15 °C min⁻¹ führte zur Ausbildung einer recht gut geschlossenen Silberschicht. Aufgrund der Dicke von etwa 2.5 µm war die Haftung reduziert (Abb. 4). Schichtwiderstandsmessungen an den Schichten ergaben bei einer Schichtdicke von 2.5 µm einen spezifischen Widerstand von 3.4 µΩcm.



Abb. 4 REM-Aufnahme der Waferoberfläche nach dem Spin-on-Prozess zur Abscheidung von Silber ausgehend von 9a.

Die EDX-Analyse der Schichten ergab die Bildung von reinem Silber. In weiterführenden Untersuchungen werden derzeit die Abscheideparameter hinsichtlich einer besseren Haftung der erhaltenen Schichten auf den Wafermaterial optimiert.

3 Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Glasgefäßen mittels Schlenkrohrtechnik unter Ausschluss von Licht und Feuchtigkeit in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å der Fa. Roth; Sauerstoffentfernung mittels CuO-Katalysator der Fa. BASF AG) durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel, außer Acetonitril und Ethanol, wurden nach Standardmethoden (Diethylether und Petrolether über Natrium/Benzophenon; Methylenchlorid über Phosphorpentoxid) in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet und vor deren Verwendung frisch destilliert. Acetonitril wurde mittels Phosphorpentoxid und Ethanol mit Natrium/Phthalsäurediethyester getrocknet und anschießend unter Schutzgas destilliert. Zur Filtration verwendetes Kieselgur (Typ Erg. B. 6, Fa. Riedel-de Haën) wurde bei 25 °C und 10⁻² mbar entgast und mit Stickstoff beladen. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Spektrometer (Typ Spectrum 1000) mittels KBrPreßlingen (Feststoffe) und NaCl-Scheiben (Öle) aufgenommen. Die ¹H-, ¹³C{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Untersuchungen erfolgten bei 293 K in deuterierten Lösungsmitteln an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ Avance 250). ¹H-NMR (250.132 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl₃ δ 7.27 relativ SiMe₄; ¹³C{¹H}-NMR (62.90 MHz), Standard intern durch Lösungsmittel, CDCl₃ δ = 77.0 relativ SiMe₄; ³¹P{¹H}-NMR (101.25 MHz), relativ 85 % ige H_3PO_4 mit P(OMe)₃ $\delta = 139.0$, Standard extern. Die Elementaranalysen wurden am Lehrstuhl Organische Chemie, TU Chemnitz mit einem C, H, N-Analysator der Fa. Foss Heraeus Vario EL bestimmt. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktgerät der Fa. Gallenkamp (Typ MFB 595 010 M) ermittelt. Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer (Pyris TGA 6) unter Schutzgas (N2, 20 L/h, (Wasserentfernung durch Molekularsieb 4 Å der Fa. Roth; Sauerstoffentfernung mittels CuO-Katalysator der Fa. BASF AG)) mit einer Heizrate von 6 K/min durchgeführt. Auswertung der Thermogramme: Pyris-Software. Die REM-Aufnahme erfolgte an einem Gerät der Firma Leo vom Typ DSM 982 Gemini. Die EDX-

Analysen wurden an einem Gerät der Firma Röntec (Typ EDWIN) durchgeführt. Das Aufschleudern des Precursors erfolgte an einem RC8-Gerät der Firma Süss Microtech GmbH mit anschließender Temperung in einem Vakuumtrockenofen der Firma Heraeus des Typs Vakutherm.

3.1 Synthese von 3a

Eine Lösung von 570 mg (4.7 mmol) Tropolon (**2a**) und 480 mg (4.7 mmol) NEt₃ in 30 mL Ethanol tropft man bei 0 °C zu 790 mg (4.7 mmol) AgNO₃ (**1**) in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 3 mL Acetonitril und 30 mL Ethanol. Dabei fällt sofort **3a** als gelber Niederschlag aus. Es wird noch 2 h unter Lichtausschluss gerührt. Der Niederschlag wird vom Lösungsmittel mittels Filtration durch eine Fritte getrennt, zweimal mit 10 mL kaltem Ethanol und zweimal mit 10 mL Petrolether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält einen in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoff. Ausbeute. 900 mg (3.93 mmol, 84 % bezogen auf eingesetztes **2a**). F.p. 158 °C (Zers.).

Analyse: Ber. für $C_7H_5AgO_2$ (228.98): C, 36,72; H, 2.20 %. Gef.: C, 36.63; H, 2.21 %.

IR (KBr) / cm⁻¹: $v_{CO}(sym)$ 1514 (vs), $v_{CO}(asym)$ 1596 (vs).

3.2 Synthese von 3b

Die Darstellung und Aufarbeitung von **3b** erfolgt analog zu **3a**. Es werden 1.63 g (10.0 mmol) N-Hyrdroxyphthalimid (**2b**), 1.01 g (10 mmol) NEt₃ und 1.70 g (10.0 mmol) [AgNO₃] (**1**) eingesetzt. Man erhält einen dunkelroten, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen, Feststoff. Ausbeute: 2.35 g (8.7 mmol, 87 % bezogen auf eingesetztes **2b**). F.p. 100 °C (Zers.).

Analyse: Ber. für $C_8H_4AgNO_3$ (269.99): C, 35.59; H, 1.49; N, 5.19 %. Gef.: C, 35.09; H, 1.99; N, 5.38 %.

IR (KBr) / cm $^{-1}$: $\nu_{\rm NO}$ 893 (s), $\nu_{\rm CO}$ 1662 (vs).

3.3 Synthese von 5a

Die Darstellung und Aufarbeitung von **5a** erfolgt analog zu **3a**. Es werden 360 mg (4.0 mmol) Oxalsäure (**2c**), 800 mg (8.0 mmol) NEt₃ und 1.40 g (8.2 mmol, 2 % Überschuss) [AgNO₃] (1) eingesetzt. Man erhält einen farblosen in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoff. Ausbeute: 1.18 g (3.9 mmol, 97 % bezogen auf eingesetztes **2c**). F.p. 127 °C (Zers.).

Analyse: Ber. für C₂Ag₂O₄ (303.75): C, 7.91 %. Gef.: C, 8.36 %.

IR (KBr) / cm⁻¹: v_{CO}(sym) 1311 (vs), v_{CO}(asym) 1597 (vs).

3.4 Synthese von 5b

Die Darstellung und Aufarbeitung von **5b** erfolgt analog zu **3a**. Es werden 500 mg (4.4 mmol) Quadratsäure (**2d**), 890 mg (8.8 mmol) NEt₃ und 1.53 g (9.0 mmol, 2 % Überschuss) [AgNO₃] (1) eingesetzt. Man erhält einen gelben, temperaturempfindlichen in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoff. Ausbeute: 1.25 g (3.81 mmol, 87 % bezogen auf eingesetztes **2d**). F.p. 256 °C (Zers.).

Analyse: Ber. für C₄Ag₂O₄ (327.77): C, 14.66 %. Gef.: C, 14.53 %. **IR** (KBr) / cm⁻¹: v_{CO} 1527 (vs), 1709 (w).

3.5 Synthese von 7a

Zu einer Suspension von 410 mg (1.8 mmol, 2% Überschuss) von 3a in 40 mL Diethylether gibt man bei 25 °C unter Lichtausschluss und Rühren in einer Portion 350 mg (1.7 mmol) an 6, wobei der Feststoff in Lösung geht. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 h gerührt, mit Diethylether durch Kieselgur filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält ein hellgelbes Öl. Ausbeute: 500 mg (1.2 mmol, 66 % bezogen auf eingesetztes 6).

Analyse: Ber. für C₁₉H₃₂AgO₂P (431.3): C, 52.91; H, 7.48 %. Gef.: C, 52.84; H, 7.67 %.

IR (NaCl) / cm⁻¹: v_{CO}(sym) 1508 (vs), v_{CO}(asym) 1590 (vs), v_{C=C} 1961 (w). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.92 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 9 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.35 – 1.57 (m, 12 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.59 – 1.74 (m, 6 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.64 – 6.75 (m, 1 H, OCCHCHCH), 7.21 – 7.23 (m, 4 H, OCCHCHCH). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.5 (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.3 (d, ³J_{CP} = 15 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.4 (d, ²J_{CP} = 20 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.8 (d, ¹J_{CP} = 4 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂), 122.2 (OCCHCHCH), 124.5 (OCCHCHCH), 136.2 (OCCHCHCH), 180.5 (C= O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 1.9 (d, ¹J_{107Ag³1P} = 676 Hz), 1.9 (d, ¹J_{109Ag³1P} = 780 Hz).

3.6 Synthese von 7b

Die Darstellung und Aufarbeitung von 7b erfolgt analog zur Synthese von 7a. Es werden 690 mg (2.6 mmol) 3b und 510 mg (2.5 mmol) 6 eingesetzt. Man erhält einen hellroten Feststoff. Ausbeute: 1.13 g (2.4 mmol, 96 % bezogen auf eingesetztes 3b). F.p. 61 °C.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{31}AgNO_3P$ (472.32): C, 50.86; H, 6.62; N, 2.97 %. Gef.: C, 50.48; H, 6.67; N, 2.90 %.

IR (KBr) / cm⁻¹: ν_{N-O} 894 (w), ν_{C=C} 1613 (w), ν_{CO} 1656 (vs). ¹**HNMR** in CDCl₃ [δ]: 0.88 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 9 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.34 – 1.62 (m, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.45 – 7.49 (m, 2 H, βCH), 7.54 – 7.58 (m, 2 H, αCH). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.6 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.2 (d, ³J_{CP} = 13.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.0 (d, ²J_{CP} = 19.2 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.8 (CH₂CH₂CH₃), 121.5 (αCH), 130.4 (βCH), 132.6 (*i*C), 167.1 (C= O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 1.1 (bd, ¹J_{107/109Ag31P} = 735 Hz). TG (20 – 900 °C): Einstufenzerfall; Temperaturbereich 160 – 400 °C, Gewichtsabnahme: 73.3 %.

3.7 Synthese von 8a

Die Darstellung und Aufarbeitung von **8a** erfolgt wie für **7a** beschrieben. Es werden 185 mg (0.8 mmol) **3b** und 330 mg (1.6 mmol) **6** eingesetzt. Man erhält ein gelbes Öl. Ausbeute: 480 mg (0.7 mmol, 94 % bezogen auf eingesetztes **3b**).

Analyse: Ber. für $C_{31}H_{59}AgO_2P_2$ (633.62): C, 58.76; H, 9.38 %. Gef.: C, 58.92; H, 9.43 %.

IR (NaCl) / cm⁻¹: v_{CO}(sym) 1515 (vs), v_{C=O}(asym) 1587 (vs), v_{C=C}1946 (w). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.76 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.23 - 1.41 (m, 36 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 6.21 - 6.28 (m, 1 H, OCCHCHCH)), 6.78 - 6.88 (m, 4 H, OCCHCHCH). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.3 (d, ³J_{CP} = 13 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.3 (d, ³J_{CP} = 12.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.2 (d, ¹J_{CP} = 5.8 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 117.8 (OCCHCHCH), 123.4 (OCCHCHCH), 134.8 (OCCHCHCH), 182.0 (C=O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -9.5 (s).

3.8 Synthese von 8b

Die Darstellung und Aufarbeitung von **8b** erfolgt wie für **7a** beschrieben. Es werden 185 mg (0.8 mmol) **3b** und 330 mg (1.6 mmol) **6** eingesetzt. Man erhält ein gelbes Öl. Ausbeute: 480 mg (0.7 mmol, 94 % bezogen auf eingesetztes **3b**).

Analyse: Ber. für C₃₂H₅₈AgNO₃P₂ (674.60): C, 56.97; H, 8.66; N, 2.08 %. Gef.: C, 56.97; H, 8.75; N, 2.02 %.

IR (NaCl) / cm⁻¹: v_{NO} 890 (s), v_{CO} 1654 (vs), $v_{C=C}$ 1607 (s). ¹HNMR in CDCl₃ [δ]: 0.76 - 0.78 (m, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.30 - 1.50 (m, 36 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 7.32 - 7.40 (m, 4 H, α CH β CH). ^{C(1}H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.2 (d, ³J_{CP} = 13.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.0 (d, ²J_{CP} = 12.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.3 (d, ¹J_{CP} = 4.8 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 120.2 (α C), 131.1 (β C), 131.7 (iC), 167.9 (C=O). ³³P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -10.5 (s). TG (20 - 900 °C): Einstufenzerfall; Temperaturbereich 100 - 350 °C, Gewichtsabnahme: 80.0 %.

3.9 Synthese von 9a

Die Darstellung und Aufarbeitung von **9a** erfolgt analog zur Synthese von **7a**. Es werden 153 mg (0.5 mmol, 2% Überschuss) **5a** und 199 mg (1.0 mmol) **6** eingesetzt. Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute: 340 mg (0.5 mmol, 97\% bezogen auf eingesetztes **6**). F.p. 87 °C.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{54}Ag_2O_4P_2$ (708.37): C, 44.08 ; H, 7.68 %. Gef.: C, 43.89; H, 7.79 %.

IR (KBr) / cm⁻¹: v_{CO}(sym) 1312 (s), v_{CO}(asym) 1601 (vs). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.90 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.30 – 1.69 (m, 36 H, CH₂CH₂CH₂CH₃). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.8 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.4 (d, ³J_{CP} = 15.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂), 25.6 (d, ²J_{CP} = 21.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 28.0 (d, ¹J_{CP} = 4.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 169.7 (C=O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -0.5 (d, ¹J_{107_{A3}1_P = 698 Hz), - 0.5 (d, 1J_{109_{A3}31_P = 806 Hz). TG (20 - 900 °C): Vierstufenzerfall; 1. Stufe: Temperaturbereich 135 – 188 °C, Gewichtsabnahme: 29.7 %; 3. Stufe: Temperaturbereich 188 – 288 °C, Gewichtsabnahme: 31.6; 4. Stufe: Temperaturbereich 288 – 337 °C, Gewichtsabnahme: 0.5 %.}}

3.10 Synthese von 9b

Die Darstellung und Aufarbeitung von **9b** erfolgt entsprechend der Synthese von **7a**. Es werden 185 mg (0.8 mmol) **5b** und 500 mg (2.5 mmol) **6** eingesetzt. Man erhält einen farblosen, stark hygroskopischen, thermisch instabilen Feststoff. Ausbeute: 795 mg (1.1 mmol, 89 % bezogen auf eingesetztes **5b**).

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{54}Ag_2O_4P_2$ (732.41): C, 45.91; H, 7.43 %. Gef.: C, 45.03; H, 6.88 %.

IR (KBr) / cm⁻¹: v_{CO} 1458 (s), 1527 (vs), 1710 (w). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.88 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 18 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.31 – 1.63 (m, 36 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.6 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.2 (d, ³J_{CP} = 13.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.8 (d, ²J_{CP} = 12.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.8 (d, ²J_{CP} = 12.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.3 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 200.7 (C=O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -1.8 (bd, ¹J_{107At³IP} = 620 Hz).

3.11 Synthese von 10a

Die Darstellung und Aufarbeitung von 10a erfolgt analog zu 7a. Es werden 310 mg (1.0 mmol) 5a und 810 mg (4.0 mmol) 6 eingesetzt. Man erhält ein farbloses Öl. Ausbeute: 1.09 g (1.0 mmol, 95 % bezogen auf eingesetztes 5a).

Analyse: Ber. für $C_{50}H_{108}Ag_2O_4P_4$ (1113.04): C, 53.95; H, 9.78 %. Gef.: C, 53.04; H, 9.74 %.

IR (NaCl) / cm⁻¹: $v_{CO}(sym)$ 1294 (s), $v_{CO}(asym)$ 1594 (s). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.77 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 36 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.21 – 1.54 (m, 72 H, CH₂CH₂CH₂CH₃). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 14.1 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.8 (d, ³J_{CP} = 13.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.5 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.7 (d, ¹J_{CP} = 5.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 167.0 (C=O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -10.0 (s).

TGA (20 - 900 °C): Einstufenzerfall Temperaturbereich 125 - 275 °C, Gewichtsabnahme: 79.8 %.

3.12 Synthese von 10b

Die Darstellung und Aufarbeitung von **10b** erfolgt wie für **7a**. Es werden 330 mg (1.0 mmol) **5b** und 810 mg (4.0 mmol) **6** eingesetzt. Man erhält einen hellbeigen, stark hygroskopischen Feststoff. Ausbeute: 1.08 g (1.0 mmol, 95 % bezogen auf eingesetztes **5b**). F.p. 35 °C.

Analyse: Ber. für $C_{52}H_{108}Ag_2O_4P_4$ (1137.05): C, 54.92; H, 9.57 %. Gef.: C, 54.56; H, 8.92 %.

IR (KBr) / cm⁻¹: v_{CO} 1460 (s), 1533 (vs), 1712 (w). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.87 (t, ³J_{HH} = 7 Hz, 36 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.24 – 1.54 (m, 72 H, CH₂CH₂CH₂CH₃). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.7 (CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.3 (d, ³J_{CP} = 13.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.6 (d, ²J_{CP} = 12.5 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.3 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 202.8 (C=O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -7.5 (bd, ¹J_{107Ae³1P} = 620 Hz).

3.13 Synthese von 11a

Die Darstellung und Aufarbeitung von **11a** erfolgt entsprechend der Synthese von **7a**. Es werden 186 mg (0.6 mmol) **5a** und 743 mg (3.7 mmol) **6** eingesetzt. Man erhält ein hellgelbes Öl. Ausbeute: 925 mg (0.6 mmol, 99 % bezogen auf eingesetztes **5a**).

Analyse: Ber. für $C_{74}H_{162}Ag_2O_4P_6$ (1517.65) mit 1 CH₂Cl₂: C, 56.68; H, 10.33 %. Gef.: C, 56.44; H, 10.73 %.

IR (NaCl) / cm⁻¹: $v_{CO}(sym)$ 1317 (w), $v_{CO}(asym)$ 1643 (m). ¹H-NMR in CDCl₃ [δ]: 0.87 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 54 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.26 – 1.67 (m, 108 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.24 (s, 2 H CH₂Cl₂). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.9 (CH₂CH₂-CH₂CH₃), 24.5 (d, ³J_{CP} = 13.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂), 25.5 (d, ²J_{CP} = 8.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 27.7 (d, ¹J_{CP} = 6.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₃), 53.5 (CH₂Cl₂), 160.6 (C=O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -13.0 (bs). TG (20 – 900 °C): Vierstufenzerfall; 1. Stufe: Temperaturbereich 115 – 260 °C, Gewichtsabnahme: 21.9 %; 4. Stufe: Temperaturbereich 381 – 564 °C, Gewichtsabnahme: 0.8 %.

3.14 Synthese von 11b

Die Darstellung und Aufarbeitung von **11b** erfolgt wie für **7a**. Es werden 363 mg (1.1 mmol) **5b** und 1.34 g (6.65 mmol) **6** eingesetzt. Man erhält ein farbloses Öl. Ausbeute 1.66 g (1.08 mmol, 97 % bezogen auf eingesetztes **5b**).

Analyse: Ber. für $C_{76}H_{162}Ag_2O_4P_4$ (1541.62) mit 1.7 CH₂Cl₂: C, 55.35; H, 9.89 %. Gef.: C, 55.08; H, 10.04 %.

IR (NaCl) / cm⁻¹: $v_{CO} + v_{C=C}$ 1589 (vs), 1686 (s), 1789 (w). ¹HNMR in CDCl₃ [δ]: 0.81 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 54 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.16 – 1.50 (m, 108 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 5.29 (2.4 H, CH₂Cl₂). ¹³C{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: 13.7 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 24.5 (d, ³J_{CP} = 12.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂), 26.3 (d, ²J_{CP} = 4.0 Hz, CH₂CH₂CH₂CH₂), 191.1 (C=O). ³¹P{¹H}-NMR in CDCl₃ [δ]: -24.8 (bs). TG (20 – 900 °C): Dreistufenzerfall: 1. Stufe: Temperaturbereich 195 – 270 °C, Gewichtsabnahme: 43.6 %; 3. Stufe: Temperaturbereich 270 – 347 °C, Gewichtsabnahme: 7.7 %.

3.15 Kristallstrukturanalysen von 7b und 9a

Die Durchführung der Kristallstrukturanalysen von **7b** und **9a** erfolgte an einem Bruker Smart 1 K Diffraktometer mit durch Graphit monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) bei einer Temperatur von 103(2) K für **7b** und 193 K für **9a**. Die Prä-

	7b	9a
Chemische Formel	C40H62Ag2N2O6P2	C ₂₆ H ₅₄ Ag ₂ O ₄ P ₂
Molmasse [g*mol ⁻¹]	944.60	708.37
Kistallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a/Å	7.9663(3)	13.5308(7)
b/Å	16.3301(7)	13.7758(7)
c/Å	16.0605(7)	9.0439(5)
βl°	95.3890(10)	105.7990(10)
V/Å ³	2080.08(15)	1622.08(15)
Ζ	2	2
Kristalldimens./mm	0.4 x 0.25 x 0.15	0.4 x 0.4 x 0.3
Dichte (ber.)/g*cm ⁻³	1.508	1.450
Scanbereich ;gTH/°	1.78 bis 32.02	1.56 bis 28.31
Vollständigkeit/%	99.3	100
R(int)	0.0267	0.0323
F(000)	976	732
Temperatur/K	103(2)	193(2)
Gemessene Reflexe	36887	16228
Zahl der unabh. Refl.	7164	4198
Verfeinerte Para.	359	157
Goof (S) bas. auf F ^{2 a)}	1.064	1.051
Min/max Reste-	0.713, -0.342	0.440, -0.517
Linearer Absorpt.koef.	1.065	1.332
R1: I $\geq 2\sigma(I)/all^{a}$	0.0202, 0.0533	0.0309, 0.0736
Rw: $I \ge 2\sigma(I)/all^{b}$	0.0231, 0.0555	0.0462, 0.0781

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von 7b und 9a.

^{a)} $R_1 = [\Sigma(||F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|)]$ ^{b)} $R_w = [\Sigma(w(F_o^2-F_c^2)^2)/\Sigma(wF_o^4)]^{1/2}; P = [F_o^2+2F_c^2]/3c)$

^{c)} S = $[\Sigma w (F_0^2 - F_c^2)^2]/(n-p)^{1/2}$; n = Anzahl der Reflexe, p = benutzte Parameter; w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$.

paration der Einkristalle erfolgte zum Schutz gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einem Perfluorpolyalkylether der Firma ABCR GmbH & Co KG (Viskosität 1600 cSt.). Die Strukturlösungen erfolgte mittels direkter Methoden mit dem Programm SHELXS97 [20]; die Strukturverfeinerungen erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F² mit SHELXL97 [21]. Die Molekülbilder wurden mit Hilfe des Programmes XP [22] erstellt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden in ihren Positionen anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden in die zu ihrem Nachbaratom benachbarten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Positionen und thermischen Parametern als sogenanntes "riding model" verfeinert. Die kristallographischen Daten wurden bei dem Cambrige Crystallographic Data Center, CCDC-255586 (7b), CCDC-255585 (9a) hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei Director, CCDC, 12 Union Road, Cambrige, CB2 2EZ, UK (fax: +44-1223-336-033); e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk oder www: http://www.ccdc.cam. ac.uk) abgefragt werden.

Die Zahl in Klammern hinter jedem errechneten Wert repräsentiert die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des CVD-Schwerpunktprogramms SPP-1119 für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

[1] a) F. Malik, Thin Solid Films 1991, 206, 70. b) T. Kwok, P. S. Ho, in Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials, D. Gupta, P. S. Ho (eds.), Noyes Publications, Park

Ridge, NJ, 1988, 369. c) S. Vaidya, A. K. Sinha, Thin Solid Films 1981, 75, 253.

- [2] F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", 101. Auflage, Walter De Gryter A. Verlag, Berlin, 1995, 1341.
- [3] T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, "The Chemistry of Metal CVD", VCH Weinheim, 1994, 305 ff, und darin zitierte Literatur.
- [4] z.B.: a) D. A. Edwards, M. F. Mahon, K. C. Molloy, V. Ogrodnik, J. Mater. Chem., 2003, 13, 563. b) P. He, H. Liu, Z. Li, Y. Liu, X. Xu, J. Li, Langmuir 2004, 20, 10260. c) X. H. Xu, C. L. Hussey, J. Electrochem. Soc. 1992, 139, 1295.
- [5] K. Chi, K. Chen, S. Peng, G. Lee, Organometallics 1996, 15, 2575.
- [6] a) M.-Y. Park, J.-H. Son, S.-W. Rhee, Electrochemical and Solid State Letters 1998, 1, 1, 32. b) H. Y. Yeon, Y. B. Park, S.-W. Rhee, J. Mater. Sci. 1997, 8, 189. c) A. Jain, J. Farkas, K. M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, Appl. Phys. Lett. 1992, 62, 2662.
- [7] E. T. Eisenbraun, A. Klaver, Z. Patel, G. Nuesca, A. E. Kaloyeros, J. Vac. Sci. Technol. 2001, B19, 116.
- [8] a) A. Itsuki, H. Uchida, M. Satou, K. Ogi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. 1997, B 121, 116. b) Z. Yuan, N. H. Dryden, X. Li, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, J. Mater. Chem. 1995, 5, 303.
- [9] D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, Inorg. Chim. Acta 2002, 328, 134.
- [10] T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, N. Bahlawane, P. Djiele, A. Jakob, H. Lang, J. Chem. Vap. Dep. 2004, in print.
- [11] z.B.: a) M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, G. Jin, Materials Research Bulletin 2001, 36, 853. b) A. Maali, T. Cardinal, M. Treguer-Delapierre, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 2003, 17, 559. c) J. Kurian, J. Koshy, J. Supercond. 1999, 12, 2, 445. d) J. K. Thomas, J. Kurian, M. A. Ittyachen, J. Koshy, Mater. Lett. 1995, 25, 301.
- [12] H. Schmidt, Y. Shen, M. Leschke, T. Haase, K. Kohse-Höinghaus, H. Lang, J. Organomet. Chem. 2003, 669, 25.
- [13] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley Intersience, New York, 1997. 232.
- [14] H. Lang, M. Leschke, M. Melter, B. Walfort, K. Köhler, S. E. Schulz, T. Geßner, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 2371.
- [15] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 3, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1993.
- [16] Z. Yuan, N. D. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, Chem. Mater. 1995, 7, 1696.
- [17] a) D. Zhang, L. Ding, W. Xu, H. Hu, D. Zhu, Y. Huang, D. Fang, Chem. Commun. 2002, 44. b) F.-M. Miao, I.-L. Wang, X.-S. Miao, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1995, 51, 712.
- [18] K. Köhler, J. Eichhorn, F. Meyer, D. Vidovic, Organometallics 2003, 22, 4426.
- [19] a) P. A. W. Dean, M. Scudder, D. Craig, I. Dance, Cryst-Eng-Comm. 2001, 22. b) D. A. Edwards, R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, Inorg. Chim. Acta 2002, 328, 134.
- [20] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A46, 467.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL97, Programm zur Strukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1997.
- [22] G. M. Sheldrick, XP, Programm zur Strukturverfeinerung und Graphikbearbeitung, Universität Göttingen, 1997.