

Monomere (Acetylacetonato)kupfer(I)-Komplexe von Alkinen und 1,4-Diinen

Heinrich Lang*, Katrin Köhler und Michael Büchner

Anorganisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Eingegangen am 29. Dezember 1994

Key Words: Copper complexes / Acetylacetonate / Alkynes / 1,4-Diynes / Titanocenes

Monomeric (Acetylacetonato)copper(I) Complexes of Alkynes and 1,4-Diynes

Monomeric (η^2 -Me₃SiC≡CSiMe₃)Cu(acac) (**3**) is formed by the reaction of dimeric [(η^2 -Me₃SiC≡CSiMe₃)CuBr]₂ (**1**) with two equivalents of Na(acac) (**2**). In a similar manner Me₂-Si(C≡CSiMe₃)₂ (**4**) reacts with CuCl (**5**) and **2** to afford Me₂Si[(η^2 -C≡CSiMe₃)Cu(acac)]₂ (**6**). In compounds **3** and **6** an alkyne unit is η^2 -coordinated to a monomeric Cu(acac) moiety with a copper atom in a planar environment. With the organometallic 1,4-diyne (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ (**7**), compound [(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂]Cu(acac) (**8**) is formed. In **8** both Me₃SiC≡C ligands of the 3-titanapenta-

1,4-diyne fragment are η^2 -coordinated to a monomeric Cu(acac) building block. The copper atom in **8** possesses a pseudo-tetrahedral environment (shown by X-ray analysis), built by the two Me₃SiC≡C ligands of the (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂ moiety and the two oxygen atoms of the acetylacetonato ligand. **8** is additionally formed by the reaction of **3** or **6** with **7**, or by treatment of [(η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti(C≡CSiMe₃)₂]CuCl (**9**) with Na(acac) (**2**). The application of **3**, **6**, and **8** as precursors for the preparation of copper films in the CVD process of copper(I) is discussed.

1. Einleitung

Flüchtige Kupfer(I)-Verbindungen der Art LCu(acac) oder LCu(hfacac) (acac = Acetylacetonat; hfacac = Hexafluoracetylacetonat; L = Triorganophosphan, Isonitril, Alkin) haben sich als Ausgangsverbindungen für die Herstellung hochreiner Kupfer-Filme im Kupfer(I)-CVD-Prozeß, im Vergleich zu Kupfer(II)-Komplexen, durchgesetzt^[1-3]. Von Vorteil ist, um nur ein Beispiel zu nennen, daß zur Abscheidung von Kupfer-Filmen auf unterschiedlichen Trägermaterialien kein Trägergas notwendig ist. Die Abscheidung von elementarem Kupfer erfolgt dabei über eine thermisch induzierte Disproportionierungs-Reaktion der eingesetzten LCu(β -diketonato)-Komplexe.

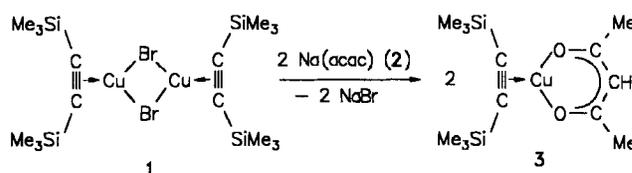
Es lassen sich auch, wie Hampden-Smith und Mitarbeiter kürzlich zeigen konnten, Alkine RC≡CR' (R, R' = einbindiger organischer Rest) als Donor-Komponente L in LCu(β -diketonato)-Verbindungen einsetzen^[1,2]. Dadurch wird es möglich, über die Reste R und R' einen direkten Einfluß auf die thermisch induzierte Disproportionierungs-Reaktion der Alkin-Kupfer(I)-(β -diketonato)-Komplexe zu nehmen^[2a].

Wir berichten hier über die Darstellung und Eigenschaften monomerer (Acetylacetonato)alkin- und (Acetylacetonato)-1,4-diin-kupfer(I)-Komplexe sowie über deren Reaktionsverhalten.

2. Ergebnisse und Diskussion

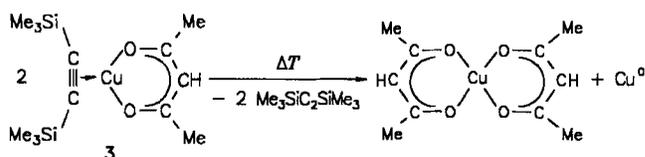
2.1 (Acetylacetonato)alkin-kupfer(I)-Komplexe

Die Darstellung von (η^2 -Me₃SiC≡CSiMe₃)Cu(acac) (**3**) gelingt durch Umsetzung des dimeren Komplexes [(η^2 -Me₃SiC≡CSiMe₃)CuBr]₂ (**1**)^[4,5] mit zwei Äquivalenten Na(acac) (**2**) (acac = Acetylacetonat) in Et₂O bei -50°C; die Ausbeute beträgt 95%.



Die Abtrennung des gebildeten NaBr erfolgt durch Filtration der Reaktionslösung durch Kieselgur.

Die Aufarbeitung der Lösung **3** muß bei tiefer Temperatur vorgenommen werden, da Lösungen von **3** bei 25°C eine nur geringe Stabilität aufweisen und unter Abspaltung von Me₃SiC≡CSiMe₃ zu Cu⁰ und Cu^{II}(acac)₂ disproportionieren.



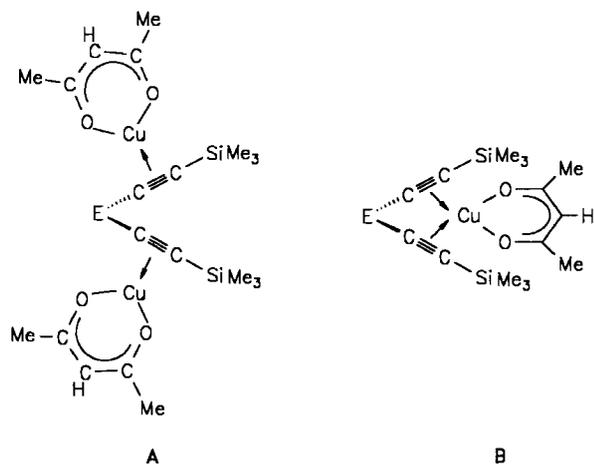
Im Vergleich dazu sind Verbindungen, die elektronenziehende Substituenten wie CF₃ im Acetylacetonato-Baustein enthalten, in Lösung beständiger^[1,2,6]. Ähnliche Beobachtungen wurden auch mit dem *tert*-Butylisonitril-Komplex (*t*BuN≡C)Cu(acac) gemacht^[3]. In kristalliner Form zersetzen sich weder diese Verbindungen noch **3**^[1-3,6].

2.2 (Acetylacetonato)-1,4-diin-kupfer(I)-Komplexe

Im Gegensatz zu **1** enthalten die 1,4-Diine Me₃SiC≡C-E-C≡CSiMe₃ [E = Me₂Si (**4**), (η^5 -C₅H₄SiMe₃)₂Ti (**7**)] jeweils zwei Me₃SiC≡C-Bausteine. Deshalb ist ein unterschiedliches Reaktionsverhalten von **4** oder **7** gegenüber Cu(acac) möglich: Denkbar ist, daß jede der beiden Me₃-

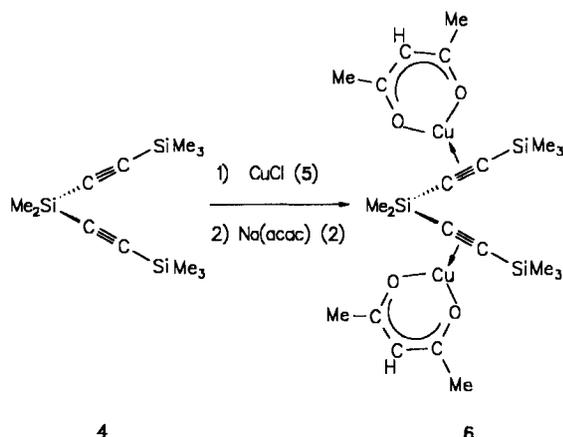
SiC≡C-Einheiten in **4** bzw. **7** an einen monomeren Cu(acac)-Baustein η^2 -koordiniert (Typ **A**), oder, daß beide $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Einheiten gemeinsam an ein monomeres Cu(acac)-Fragment η^2 -binden (Typ **B**) (Abb. 1).

Abb. 1. Koordinationsmöglichkeiten der 1,4-Diine $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{E}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ [$\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}, (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$]



In Abhängigkeit vom Baustein **E** in $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{E}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ [$\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}, (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$] findet man, daß beide Koordinationsmöglichkeiten (Typ **A** und Typ **B**) realisiert werden können.

Die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**4**) mit zwei Äquivalenten CuCl (**5**) und anschließend mit Na(acac) (**2**) ergibt in Et_2O unter NaCl-Abscheidung quantitativ $\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}(\text{acac})]_2$ (**6**). In **6** koordiniert jeder der beiden $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Bausteine an ein monomeres Cu(acac)-Fragment. **6** entsteht auch, wenn **4** mit einem Äquivalent CuCl (**5**) und Na(acac) (**2**) zur Reaktion gebracht wird; dabei kann neben **6** unumgesetztes **4** isoliert werden.

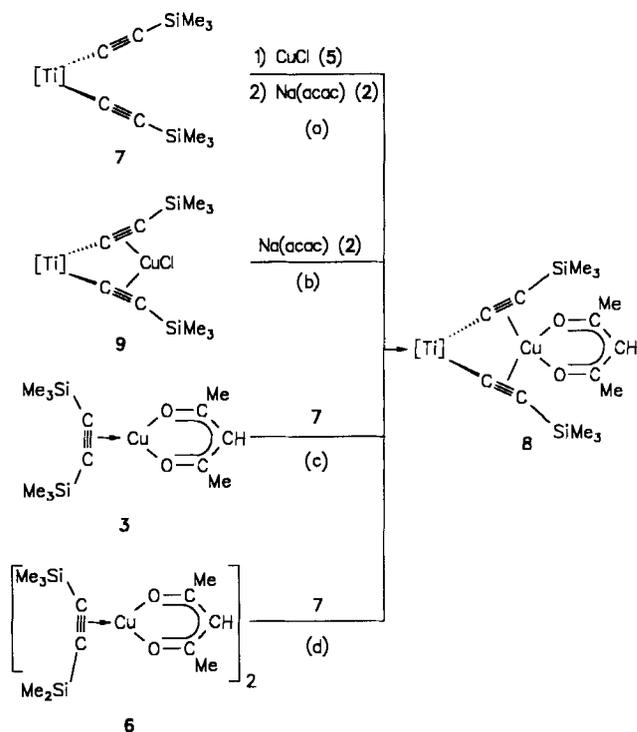


Die Aufarbeitung von **6** ist zwischen 0 und 25 °C vorzunehmen. In Lösung zersetzt sich **6** bei 25 °C in wenigen Stunden unter Abspaltung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**4**) und Disproportionierung der verbleibenden Cu(acac)-Bausteine zu Cu^0 und $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{acac})_2$.

Verwendet man anstelle des Hauptgruppenelement-verbrückten 1,4-Diins **4**, das metallorganische Diin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-[\text{Ti}]-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$

$\{[\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}\}$ (**7**)^[7], so wird ein anderes Reaktionsverhalten beobachtet. Die Umsetzung von **7** mit CuCl (**5**) und Na(acac) (**2**) in THF führt mit 74% Ausbeute zur Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Cu}(\text{acac})$ (**8**) [Reaktionsweg (a), Schema 1]. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **8** ist in der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{CuCl}$ (**9**)^[8,9] mit Na(acac) (**2**) in THF bei 25 °C gegeben [Reaktionsweg (b), Schema 1]; die Ausbeute beträgt 73%.

Schema 1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Cu}(\text{acac})$ (**8**); [$\text{Ti}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$]



Die Reaktionswege (c) und (d) (Schema 1) zeigen die Umsetzung von $(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}(\text{acac})$ (**3**) bzw. $\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}(\text{acac})]_2$ (**6**) mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**7**). Unter Ausnutzung des Chelateffekts von **7** wird die Verdrängung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ (Umsetzung von **3** mit **7**) bzw. $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (Umsetzung von **6** mit **7**) beobachtet, wobei sich **8** bildet; die Ausbeuten sind quantitativ.

8 löst sich mit tieferer Farbe in *n*-Pentan und kann durch Kristallisation bei -30 °C gereinigt werden. In kristalliner Form ist **8**, selbst unter Luftzutritt, über Monate stabil.

8 enthält einen monomeren Cu(acac)-Baustein und ist im Vergleich zu $(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}(\text{acac})$ (**3**) und $\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}(\text{acac})]_2$ (**6**) in Lösung bemerkenswert beständig. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß in **8** beide $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Einheiten des 3-Titanapenta-1,4-diins **7** gemeinsam an ein monomeres Cu(acac)-Fragment η^2 -koordinieren.

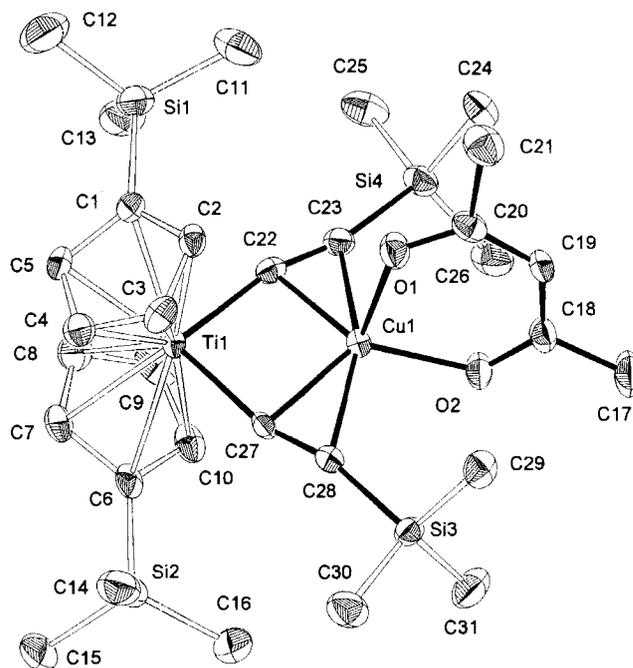
Um die Verbindungen **3**, **6** oder **8** im Kupfer(I)-CVD-Prozeß einsetzen zu können, wurde ihr Verdampfungsver-

halten untersucht. Es wurde gefunden, daß sich **3** und **6** bei 70°C und **8** bei 110°C im Ölpumpenvakuum an einem auf -10°C gekühlten Sublimationsfinger abscheiden.

Auffallend im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3**, **6** und **8** ist, daß keine signifikante Verschiebung der Alkynyl-Kohlenstoff-Signale durch die η^2 -Koordination der C_2 -Bausteine an das $\text{Cu}(\text{acac})$ -Fragment stattfindet. Dagegen findet man im IR-Spektrum für **3**, **6** und **8**, im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **4** und **7**, eine langwellige Verschiebung der Streckschwingungsfrequenz der C_2 -Einheit von $\tilde{\nu} = 2104\text{ cm}^{-1}$ in **4** bzw. $\tilde{\nu} = 2012\text{ cm}^{-1}$ in **7**^[7] nach $\tilde{\nu} = 1922\text{ cm}^{-1}$ in **3** und **6** bzw. $\tilde{\nu} = 1919\text{ cm}^{-1}$ in **8**. Dies entspricht den Beobachtungen, die an anderen (η^2 -Alkin)kupfer(I)-Verbindungen gemacht wurden und belegt eine Bindungsschwächung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung durch die η^2 -Koordination des C_2 -Bausteins an ein Cu^1 -Fragment^[4,5,10].

Einen Hinweis darauf, ob der Acetylacetonato-Ligand symmetrisch oder unsymmetrisch an ein Kupfer-Atom gebunden ist, erhält man aus den Differenzen der Wellenzahlen der beiden CO -Streckschwingungen des acac -Restes; $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte kleiner 80 cm^{-1} belegen eine symmetrische, größere $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte dagegen eine unsymmetrische Bindungsweise^[11]. Die CO -Streckschwingung der beiden CO -Einheiten des Acetylacetonato-Liganden werden in **3** bei $\tilde{\nu} = 1574$ und 1529 cm^{-1} , in **6** bei $\tilde{\nu} = 1581$ und 1514 cm^{-1} und in **8** bei $\tilde{\nu} = 1607$ und 1497 cm^{-1} gefunden. Dies belegt, daß in **3** und **6** der Acetylacetonato-Ligand symmetrisch, in **8** dagegen unsymmetrisch an ein Kupfer(I)-Zentrum gebunden ist. Die an **8** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt dies (Abb. 2).

Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß in **8** beide Trimethylsilylethynyl-Einheiten des Bis(alkynyl)titanocen-Fragmentes an einen monomeren $\text{Cu}(\text{acac})$ -Baustein η^2 -koordinieren. Das Kupfer-Atom weist eine verzerrt tetraedrische Anordnung zu den beiden $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Bausteinen des $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ -Fragmentes und den beiden Sauerstoff-Atomen des Acetylacetonato-Liganden auf. Durch die η^2 -Koordination der C_2 -Bausteine an eine monomere $\text{Cu}(\text{acac})$ -Einheit findet eine geringfügige Verlängerung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung von $120.3(9)$, $121.4(6)\text{ pm}$ in **7**^[12] auf $122.7(5)$ ($\text{C}27\text{-C}28$) bzw. $123.5(5)\text{ pm}$ ($\text{C}22\text{-C}23$) in **8** statt (Abb. 2). Ähnlich lange Abstände werden in ($\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh}$) $\text{Cu}(\text{hfacac})$ gefunden^[6]. Im Vergleich zu dieser Verbindung sind die Kupfer-Alkinkohlenstoff-Abstände mit $207.9(4)$ ($\text{Cu}1\text{-C}22$), $208.8(3)$ ($\text{Cu}1\text{-C}27$), $217.1(4)$ ($\text{Cu}1\text{-C}23$) und $214.5(3)\text{ pm}$ ($\text{Cu}1\text{-C}28$) um bis zu 20 pm verlängert. Dies läßt darauf schließen, daß in **8** eine schwächere Rückbindung vom Kupfer-Atom zu den Alkynyl-Liganden vorliegt als in ($\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh}$) $\text{Cu}(\text{hfacac})$ ^[6]. Als Resultat der η^2 -Koordination der $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}$ -Liganden des $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ -Fragmentes an das Kupfer-Atom in **8** sind die in **7** linearen $\text{Ti-C}\equiv\text{C-Si}$ -Einheiten in **8** deformiert [$\text{Ti}1\text{-C}22\text{-C}23$ $165.8(3)$, $\text{Ti}1\text{-C}27\text{-C}28$ $164.7(3)$, $\text{C}22\text{-C}23\text{-Si}4$ $163.8(3)$, $\text{C}27\text{-C}28\text{-Si}3$ $164.9(3)^\circ$]. Aufgrund der η^2 -Koordination der beiden Alkynyl-Liganden des $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ -Fragmentes wird eine *trans*-Abwinklung der $\text{Ti-C}\equiv\text{C-Si}$ -Bausteine beobachtet.

Abb. 2. Molekülstruktur von **8** im Kristall^[4]

^[4] Ausgewählte Atomabstände [pm] und -winkel $^\circ$ (Zahlen in Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle): $\text{Ti}1\text{-Cu}1$ $292.0(1)$, $\text{Ti}1\text{-C}22$ $209.1(4)$, $\text{Ti}1\text{-C}27$ $208.1(4)$, $\text{Cu}1\text{-O}1$ $222.8(3)$, $\text{Cu}1\text{-O}2$ $194.9(3)$, $\text{Cu}1\text{-C}22$ $207.9(4)$, $\text{Cu}1\text{-C}23$ $217.1(4)$, $\text{Cu}1\text{-C}27$ $208.8(3)$, $\text{Cu}1\text{-C}28$ $214.5(3)$, $\text{C}22\text{-C}23$ $123.5(5)$, $\text{C}27\text{-C}28$ $122.7(5)$; $\text{Ti}1\text{-C}22\text{-C}23$ $165.8(3)$, $\text{Ti}1\text{-C}27\text{-C}28$ $164.7(3)$, $\text{C}22\text{-C}23\text{-Si}4$ $163.8(3)$, $\text{C}27\text{-C}28\text{-Si}3$ $164.9(3)$, $\text{Ti}1\text{-Cu}1\text{-O}1$ $107.5(1)$, $\text{Ti}1\text{-Cu}1\text{-O}2$ $163.8(1)$, $\text{Cu}1\text{-O}1\text{-C}20$ $121.8(2)$, $\text{Cu}1\text{-O}2\text{-C}18$ $128.7(2)$, $\text{C}22\text{-Ti}1\text{-C}27$ $90.7(1)$, $\text{O}1\text{-Cu}1\text{-O}2$ $88.5(1)$, $\text{D}1\text{-Ti}1\text{-D}2$ 134 ($\text{D}1$, $\text{D}2$ = Mittelpunkte der beiden Cyclopentadienyl-Liganden).

Parallel dazu wird der Winkel $\text{C}22\text{-Ti}1\text{-C}27$ von $102.8(2)^\circ$ in **7** auf $90.7(1)^\circ$ in **8** verkleinert; dies ist typisch für Verbindungen dieser Art^[8,12].

Der Acetylacetonato-Ligand steht mit 84.3° nahezu senkrecht auf der Ebene, die durch die Atome $\text{Ti}1$, $\text{Cu}1$, $\text{C}22$, $\text{C}23$, $\text{C}27$, $\text{C}28$, $\text{Si}3$ und $\text{Si}4$ aufgespannt wird (die Abweichung von einer durch diese Atome gelegten besten Ebene beträgt im Mittel 2 pm).

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**4**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**7**) gegenüber $\text{Cu}(\text{acac})$ unter Bildung von $\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}(\text{acac})]_2$ (**6**) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]\text{Cu}(\text{acac})$ (**8**) läßt sich damit erklären, daß das metallorganische Fragment $\text{E} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}$ im 1,4-Diin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C-E-C}\equiv\text{CSiMe}_3$, im Vergleich zum anorganischen Baustein $\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}$, flexibler ist und somit eine Bis- η^2 -Koordination der metallorganischen 1,4-Diin-Einheit gegenüber Cu^1 begünstigt wird.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Hermann-Schlosser-Stiftung Degussa AG, Frankfurt und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn T. Jannack sind wir für die Aufnahme der Massenspektren und der Firma Wacker Chemie GmbH, München für eine großzügige Sachspende dankbar.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter N_2 durchgeführt. Das zur Filtration verwendete Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm; Fa. Baker Chemicals) bzw. Kieselgur (Fa. Riedel de Haen) wurde bei 25°C und 10^{-2} mbar entgast und mit N_2 beladen. – IR (KBr): Perkin-Elmer, Modell 983 G. – 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR: Bruker AC 200; 1H : 200.13 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ($CDCl_3$, $\delta = 7.24$); ^{13}C : 50.323 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel ($CDCl_3$, $\delta = 77.0$). – MS: Finnigan (Varian) MAT, Modell 8230. – C,H-Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Fa. Carlo Erba. – Thermische Analyse: TA 4000 System, Fa. Mettler mit TC 11 TA-Prozessor, TG 50 Thermowaage (Waage M3) und DSC 30 Meßzelle, Schutzgas Ar, Heizrate $10^\circ C \text{ min}^{-1}$; Mettler Graphware TA 72 PS.1. – Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einem Schmelzpunktblock der Fa. Gallenkamp bestimmt.

A) Darstellung von 3: Zu 500 mg (0.80 mmol) $[(\eta^2-Me_3SiC\equiv CSiMe_3)_2CuBr]_2$ (**1**)^[4,5] in 100 ml Et_2O gibt man bei $-50^\circ C$ 195 mg (1.6 mmol) Na(acac) (**2**) und läßt 3 h bei $0^\circ C$ rühren. Vom entstandenen NaBr wird durch Kieselgur abfiltriert, und nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man **3** als farbloses Pulver. Ausbeute 500 mg (1.5 mmol, 95% bez. auf eingesetztes **1**). – Schmp. $66^\circ C$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1922 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{C=C}$); 1574 vs, 1529 s (ν_{acac}). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.28$ (s, 18H, $SiMe_3$), 1.93 (s, 6H, CH_3), 5.32 (s, 1H, H). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.1$ ($SiMe_3$), 28.1 (CH_3), 99.1 (CH), 114.5 ($C\equiv C$), 190.3 (CO). – FD-MS; m/z : 332 [M^+]. – TGA (Ar, Heizrate $10^\circ C \text{ min}^{-1}$, 25–1000°C): Zweistufenzerfall; 1. Stufe: Temperaturbereich 90–120°C, Gewichtsabnahme 34%; 2. Stufe: Temperaturbereich 180–235°C, Gewichtsabnahme 47%. – DSC (Ar, Heizrate $10^\circ C \text{ min}^{-1}$, 25–600°C): Peaktemperatur $143^\circ C$, $\Delta H = 190 \text{ Jg}^{-1}$; Peaktemperatur $290^\circ C$, $\Delta H = 500 \text{ Jg}^{-1}$. – $C_{13}H_{25}CuO_2Si_2$ (333.06): ber. C 46.88, H 7.57; gef. C 46.54, H 7.12.

B) Darstellung von 4: 7.8 g (79.2 mmol) $HC\equiv CSiMe_3$ ^[13] werden in 200 ml Et_2O vorgelegt. Bei $-50^\circ C$ fügt man 32 ml (79.2 mmol) einer 2.5 M n -BuLi-Lösung zu und läßt 3 h bei $25^\circ C$ rühren. Anschließend werden 5.1 g (39.6 mmol) Me_2SiCl_2 zugegeben, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag ausbildet. Es wird 2 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand mit 100 ml n -Pentan versetzt und durch Kieselgur filtriert. Nachfolgende Destillation (Ölpumpenvakuum, Sdp. $48^\circ C$) ergibt farbloses **4**. Ausbeute 7.0 g (27.7 mmol, 70% bez. auf eingesetztes Me_2SiCl_2). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2104 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{C=C}$). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.19$ (s, 18H, $SiMe_3$), 0.33 (s, 6H, Me_2Si). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -0.2$ ($SiMe_3$), 0.4 (Me_2Si), 109.7 ($C\equiv CSiMe_3$), 115.3 ($SiC\equiv C$). – $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -18.4$ ($SiMe_3$), -42.7 (Me_2Si). – EI-MS; m/z (%): 252 (26) [M^+], 237 (100) [$M^+ - CH_3$]. – $C_{12}H_{24}Si_3$ (252.58): ber. C 57.06, H 9.58; gef. C 57.18, H 9.07.

C) Darstellung von 6: Zu 220 mg (0.79 mmol) $Me_2Si(C\equiv C-SiMe_3)_2$ (**4**), gelöst in 100 ml THF, gibt man bei $25^\circ C$ 150 mg (1.52 mmol) CuCl (**5**) und läßt 3 h rühren. Die farblose, klare Lösung wird auf $-50^\circ C$ gekühlt. Nach Zugabe von 185 mg (1.52 mmol) Na(acac) (**2**) in einer Portion wird 2 h bei $25^\circ C$ gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Et_2O aufgenommen und durch Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man **6** als farbloses Pulver. Ausbeute 350 mg (0.61 mmol, 80% bez. auf eingesetztes **2**). – Schmp. $92^\circ C$ (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1923 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{C=C}$); 1581 vs, 1514 s (ν_{acac}). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.28$ (s, 18H, $SiMe_3$), 0.49 (s, 6H, Me_2Si), 1.93 (s, 12H, CH_3), 5.31 (s, 2H, CH). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta =$

-0.3 ($SiMe_3$), -0.2 (Me_2Si), 28.1 (CH_3), 99.0 (CH), 110.5 ($\equiv CSiMe_3$), 115.7 ($SiC\equiv$), 190.2 (CO). – FD-MS; m/z (%): 578 (100) [M^+], 414 (6) [$M^+ - Cu(acac)$]. – $C_{22}H_{38}Cu_2O_4Si_3$ (577.89): ber. C 45.72, H 6.63; gef. C 45.42, H 6.66.

D) Darstellung von 8

1. Durch Umsetzung von **7** mit **2**: 200 mg (0.39 mmol) $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2$ (**7**)^[7] werden in 100 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 40 mg (0.40 mmol) CuCl (**5**) bei $25^\circ C$ erfolgt eine Farbvertiefung von Orange nach Rot. Nach 2 h Rühren bei $25^\circ C$ gibt man 50 mg Na(acac) (**2**) hinzu; die Reaktionslösung färbt sich rotbraun. Nach 2 h Rühren entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der verbleibende Rückstand wird dreimal mit je 5 ml n -Pentan extrahiert und anschließend auf 5 ml eingengt. Bei $-30^\circ C$ erhält man dunkelrote Kristalle von **8**. Ausbeute 200 mg (0.29 mmol, 74% bez. auf eingesetztes **7**). – Schmp. $104^\circ C$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1919 \text{ s cm}^{-1}$ ($\nu_{C=C}$), 1607 vs, 1497 m (ν_{acac}). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.17$ (s, 18H, $SiMe_3$), 0.25 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.82 (s, 6H, CH_3), 5.13 (s, 1H, CH), 6.10 (m, 8H, C_5H_4). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.0$ ($SiMe_3$), 0.2 ($SiMe_3$), 29.0 (CH_3), 98.1 (CH), 113.3 (C_5H_4), 115.7 (C_5H_4), 120.2 (iC/C_5H_4), 132.1 ($\equiv CSiMe_3$), 171.2 ($TiC\equiv$), 188.2 (CO). – FD-MS; m/z : 678 [M^+]. – TGA (Ar, Heizrate $10^\circ C \text{ min}^{-1}$, 25–1000°C): kontinuierliche Gewichtsabnahme zwischen 110–500°C, Gewichtsabnahme 66%. – DSC (Ar, Heizrate $10^\circ C \text{ min}^{-1}$, 25–600°C): Peaktemperatur $110^\circ C$, $\Delta H = 210 \text{ Jg}^{-1}$; Peaktemperatur $146^\circ C$, $\Delta H = -205 \text{ Jg}^{-1}$; Peaktemperatur $242^\circ C$, $\Delta H = -103 \text{ Jg}^{-1}$. – $C_{31}H_{51}CuO_2Si_4Ti$ (679.53): ber. C 54.79, H 7.57; gef. C 54.81, H 7.50.

Angaben zur Kristallstrukturanalyse von **8**^[14]: Kristallgröße: $0.2 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}$; Raumgruppe $P-1$, triklin, $a = 1129.8(4)$, $b = 1229.0(4)$, $c = 1445.1(5) \text{ pm}$, $\alpha = 100.80(3)$, $\beta = 106.00(3)$, $\gamma = 101.20(3)^\circ$; $V = 1829(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber.}} = 1.234 \text{ gcm}^{-3}$. Datensammlung bei 200 K mit einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer R3m/V der Fa. Siemens (Nicolet) im Bereich $3.0 \leq 2\theta \leq 45.1^\circ$ 4805 unabhängige Reflexe gemessen; $[\mu(\text{Mo}-K_\alpha)] 8.3 \text{ cm}^{-1}$; Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$; ω -Scan mit $\Delta\omega = 0.60$ und $5.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; (Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Exp. Absorptionskorrekturen; ψ -Scan, $\Delta\psi = 10^\circ$). – Lösungsmethoden: Direkte Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Programmsystem SHELXTL-PLUS^[15] und SHELXL-93^[16]). Die Wasserstoff-Atome wurden zugerechnet. Die Verfeinerung konvergiert auf der Basis von 4805 unabhängigen Reflexen zu $R_w = 0.090$ (F^2 -Verfeinerung) und $R_1 = 0.036$ [3774 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$]; verfeinerte Parameter: 374; Restelektronendichte: $0.41 \times 10^{-6} \text{ epm}^{-3}$.

2. Durch Umsetzung von **9** mit **2**: 300 mg (0.49 mmol) $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2CuCl$ (**9**)^[8,9], gelöst in 100 ml THF, versetzt man bei $25^\circ C$ mit 60 mg (0.49 mmol) Na(acac) (**2**) und läßt 1 h rühren. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Extraktion des Rückstandes mit n -Pentan ergibt nach Entfernen des Lösungsmittels **8** als dunkelrotes Pulver. Ausbeute 240 mg (0.36 mmol, 73% bez. auf eingesetztes **9**). – Die analytischen und spektroskopischen Daten von **8** sind unter D1. beschrieben.

3. Durch Umsetzung von **3** mit **7**: Zu einer Lösung von 420 mg (0.81 mmol) $(\eta^5-C_5H_4SiMe_3)_2Ti(C\equiv CSiMe_3)_2$ (**7**)^[7] in 100 ml Et_2O gibt man bei $25^\circ C$ 270 mg (0.81 mmol) $(\eta^2-Me_3SiC\equiv CSiMe_3)_2Cu(acac)$ (**3**). Es erfolgt ein Farbumschlag von Orange nach Rotbraun. Es wird 30 min bei $25^\circ C$ gerührt, anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, und der verbleibende Rückstand wird in 10 ml n -Pentan aufgenommen. Kristallisation bei $-30^\circ C$ ergibt **8** in Form dunkelroter Kristalle. Ausbeute 540 mg (0.79 mmol, 98% bez. auf eingesetztes **7**). – Die

analytischen und spektroskopischen Daten von **8** sind unter D1. aufgeführt.

4. *Durch Umsetzung von 6 mit 7*: Bei 25 °C werden 300 mg (0.58 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$ (**7**)^[7] und 170 mg (0.29 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}[(\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{Cu}(\text{acac})]_2$ (**6**) in 100 ml Et_2O zur Reaktion gebracht. In analoger Aufarbeitung zu D3. erhält man 190 mg **8** (0.28 mmol, 97% bez. auf eingesetztes **7**). – Die analytischen und spektroskopischen Daten von **8** sind unter D1. beschrieben.

- [1] T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Verlagsgesellschaft, 1994 und dort zit. Lit.
- [2] [2a] A. Jain, K. M. Chi, T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, J. D. Farr, M. F. Paffet, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 995. – [2b] K. M. Chi, T. S. Corbitt, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 181. – [2c] H. K. Shin, K. M. Chi, J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 424.
- [3] T. Kruck, C. Terfloth, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1101.
- [4] G. G. Aleksandrov, I. R. Golding, S. R. Sterlin, A. M. Sladkov, Y. T. Struchkov, I. A. Garbuzova, V. T. Aleksanyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980**, 2679.
- [5] D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5325.
- [6] K. M. Chi, H. K. Shin, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4293.
- [7] H. Lang, D. Seyferth, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, *45b*, 212.

- [8] H. Lang, M. Herres, K. Köhler, S. Blau, M. Weinmann, G. Reinwald, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- [9] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C7.
- [10] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 421.
- [11] [11a] J. W. Faller, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 182. – [11b] T. J. Pinnavaia, R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 502. – [11c] D. C. Bradley, C. E. Holloway, *Chem. Commun.* **1965**, 284. – [11d] C. A. Wilkie, G. Y. Lin, D. T. Haworth, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1009. – [11e] N. Serpone, P. H. Bird, A. Somogyvari, D. G. Bickley, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2381. – [11f] R. W. Jones Jr., R. C. Fay, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2599.
- [12] [12a] H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* im Druck. – [12b] M. D. Janssen, M. Herres, A. Dedieu, A. L. Spek, D. M. Grove, H. Lang, G. van Koten, Manuskript in Vorbereitung. – [12c] H. Lang, M. Herres, L. Zsolnai, *Organometallics* **1993**, *12*, 5008.
- [13] C. S. Kraihanzel, M. L. Losee, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 427.
- [14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58778, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] G. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1988**.
- [16] G. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1993**.

[449/94]