

Metallorganische Verbindungen des Kupfers

IX [☆]. Ein- und zweikernige Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe mit schwefel-verbrückten Bisalkinen: Potentielle Precursorsysteme für die “metal–organic chemical vapor deposition”

Gunther Schmidt, Ulrich Behrens ^{*}

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Deutschland

Eingegangen den 18. Januar 1995

Abstract

In this paper the synthesis and characterization of six new copper(I)- β -diketonate complexes, stabilized by heteroatom-bridged bisalkynes $X(C\equiv C^tBu)_2$ (**3**), are reported: $[(CuHfac)_2.S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**4a**), $[(Cutfac)_2.S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**4b**), $[(Cuacac)_2.S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**4c**), $[(Cuthd)_2.S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**4d**), $[(CuHfac)_2.OS(C\equiv C^tBu)_2]$ (**5**) and $[CuHfac.O_2S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**6**). Complex **4a** is a volatile compound and could be an interesting dinuclear precursor in copper chemical vapor deposition. The structures of **4b–4d** were determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

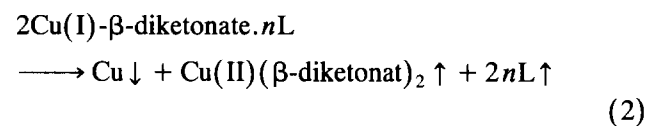
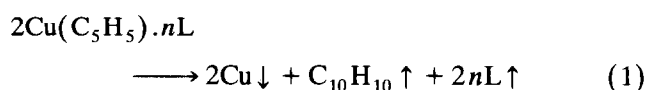
In dieser Arbeit wird über sechs neue Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe berichtet, die durch heteroatom-verbrückte Bisalkine der Form $X(C\equiv C^tBu)_2$ (**3**) stabilisiert sind: $[(CuHfac)_2.S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**4a**), $[(Cutfac)_2.S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**4b**), $[(Cuacac)_2.S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**4c**), $[(Cuthd)_2.S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**4d**), $[(CuHfac)_2.OS(C\equiv C^tBu)_2]$ (**5**) und $[CuHfac.O_2S(C\equiv C^tBu)_2]$ (**6**). Komplex **4a** ist eine flüchtige Verbindung und könnte als zweikerniger Precursor für die Kupfer “chemical vapor deposition” von besonderem Interesse sein. Die Strukturen der Komplexe **4b–4d** wurden röntgenographisch bestimmt.

Keywords: Copper; Alkyne; Complexes; Dinuclear; Crystal structure; MOCVD

1. Einleitung

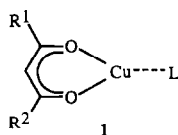
Die Erzeugung dünner Kupferfilme mittels “chemical vapor deposition” (CVD) ist von großem Interesse, da durch den geringen elektrischen Widerstand des Kupfers dieses Metall für die Anwendung in der Mikroelektronik von besonderer Bedeutung ist. So ist es nicht verwunderlich, daß in den letzten Jahren die Forschung auf dem Gebiet der Entwicklung metallorganischer Kupferverbindungen als Precursor für die CVD stark vorangeschritten ist. Am Anfang wurden flüchtige Cu(II)- β -diketonate verwendet, wobei in den

aus diesen Verbindungen erzeugten Kupferfilmen größere Kohlenstoff- und Oxid-Kontaminationen auftraten, zu deren Vermeidung die Gegenwart von Wasserstoff benötigt wurde [1]. Die Verwendung ligandenstabilisierter Kupfer(I)-Cyclopentadienide und - β -Diketonate führt hingegen zu hochreinen Kupferfilmen, da diese Verbindungen einen definierten Zersetzungsmechanismus unter Bildung von elementarem Kupfer durchlaufen [1]:



[☆] VIII. Mitteilung siehe [17].

^{*} Corresponding author.

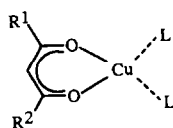


1

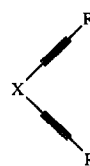
Die durch Lewis-Basen stabilisierten Cu(I)- β -diketonate erzeugen dabei neben elementarem Cu das entsprechende Cu(II)- β -diketonat sowie den freien Liganden L. Der dabei durchlaufende Zersetzungsmechanismus läuft in zwei Stufen ab. Durch Abspaltung des Neutralliganden wird zunächst ein unkomplexiertes Cu(I)- β -diketonat gebildet, das sich dann unter Disproportionierung zersetzt. Da sowohl das gebildete Cu(II)- β -diketonat als auch der Neutralligand L flüchtig sind, erhält man verunreinigungsfreie Cu-Filme.

Die größte Zahl der bisher publizierten ligandenstabilisierten Cu(I)- β -diketonate sind einkernig und besitzen allgemein die Stöchiometrien Cu- β -diketonat.L (1) (L = PR₃ [2–5], Alken [6–9], Alkin [10–13] oder ^tBuCN [14]) und Cu- β -diketonat.2L (2) (L = PR₃) [3,4,15]. Gerade die alkylsubstituierten Cu(I)-Precursor zeigen bei der Abscheidung von elementarem Kupfer eine hohe Wachstumsrate und Reinheit des erzeugten Filmes [12,16]. Bei den verwendeten Alkinen handelt es sich in der Regel um einfache disubstituierte Acetylene der Form RC \equiv CR mit R = Alkyl, Phenyl oder SiMe₃.

Vergleichsweise selten findet man zweikernige Cu(I)- β -diketonate der Zusammensetzung (Cu- β -diketonat)₂.L (L = COT [6], COD [6] oder Me₃SiC \equiv CSiMe₃ [13]). Berücksichtigt man, daß der Disproportionierungsschritt der Zersetzungsreaktion (Reaktion (2)) zwei Kupfer(I)-Fragmente benötigt, so sollten gerade diese Verbindungen als Precursor geeignet sein. Verwendet man einkernige Precursor, so besteht nämlich im Hochvakuum die Möglichkeit, daß aufgrund der geringen Teilchendichte die Disproportionierungsreaktion nach vorangegangener Ligandenabspaltung nicht eintreten kann. Dies hätte zur Folge, daß das freie Cu(I)- β -diketonat, analog zu den entsprechenden Cu(II)-Komplexen, undefiniert zersetzt wird und so störende Kontaminationen in den Kupferfilmen erzeugt. So ist bekannt, daß bei der Zersetzung von einkernigen Verbindungen die Kontaminationsrate mit steigendem Vakuum zunimmt [1]. Sind hingegen die zur Disproportionierung nötigen Reaktionspartner schon im Precursor auf molekularer Ebene gekoppelt, sollte die Güte des



2



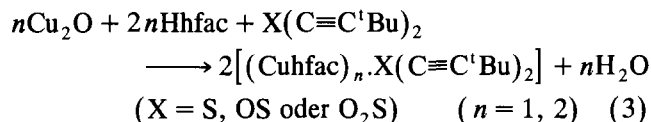
3

Vakuums keine Rolle spielen. Dahingehende Untersuchungen sind uns nicht bekannt.

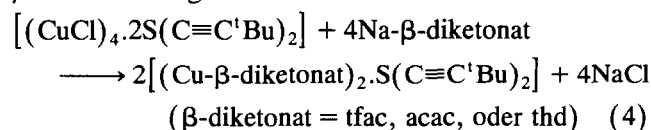
In dieser Publikation berichten wir über die Darstellung alkylsubstituierter, zweikerniger Cu(I)- β -diketonate, die als Precursor für die CVD zur Erzeugung von hochreinen Kupferfilmen besonders geeignet erscheinen. Als Lewis-Basen werden heteroatomverbrückte Bisalkyne der allgemeinen Form X-(C \equiv C'R)₂ (X = S, OS oder O₂S) (3) verwendet. Aus eigenen Untersuchungen ist bekannt, daß diese Liganden in entsprechenden CuCl- und CuOSO₂CF₃-Komplexen nur über die Acetylenfunktionen koordiniert sind und vorzugsweise zweikernige Komplexe erhalten werden [17]. Als β -Diketonat-Anionen werden das 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonat (hfac), das 1,1,1-Trifluoroacetylacetonat (tfac), das Acetylacetonat (acac) und das 2,2,6,6-Tetramethylheptadionat (thd) verwendet.

2. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

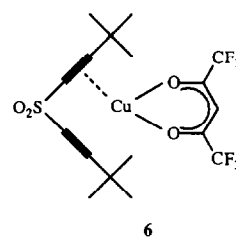
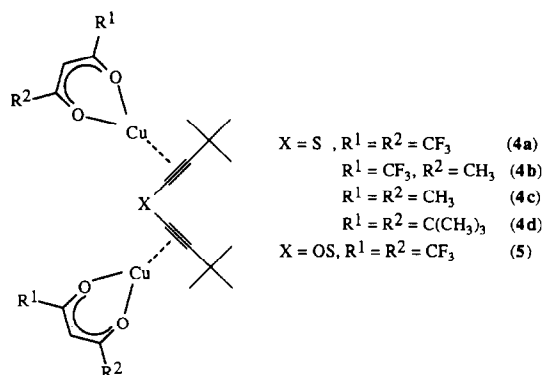
Es konnten folgende sechs neue Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe synthetisiert werden. Die zweikernigen [(Cu₂hfac)₂.S(C \equiv C'Bu)₂] (4a), [(Cu₂tfac)₂.S(C \equiv C'Bu)₂] (4b), [(Cu₂acac)₂.S(C \equiv C'Bu)₂] (4c), [(Cu₂thd)₂.S(C \equiv C'Bu)₂] (4d) und [(Cu₂hfac)₂.OS(C \equiv C'Bu)₂] (5) sowie die einkernige Verbindung [Cu₂hfac.O₂S(C \equiv C'Bu)₂] (6). Die Synthese der Komplexe des hexafluorierten Acetylacetons 4a, 5 und 6 erfolgt durch direkte Reaktion von Kupfer(I)-oxid mit dem stark sauren 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylaceton (Hhfac) in Gegenwart des Neutralliganden:



Die Komplexe 4b, 4c und 4d werden durch eine Metathese-Reaktion aus dem in situ erzeugten [(CuCl)₄.2S(C \equiv C'Bu)₂] und dem entsprechen den Na- β -diketonat hergestellt.



Einkernige Cu(I)- β -diketonat-Komplexe des Bisalkynylsulfids und -sulfoxid konnten auch durch



entsprechende Umsetzungen mit größerem Überschuß des Neutralliganden nicht synthetisiert werden. Auch hierbei erhielt man die zweikernigen Verbindungen **4a** und **5**. Andererseits ist auch der analoge zweikernige Komplex des Bisalkynylsulfons nicht darstellbar. Setzt man halbmolare Mengen des Liganden ein, erhält man neben der einkernigen Verbindung **6** die Disproportionierungsprodukte des freien Cu(I)- β -diketonats.

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse zeigen, daß in den Komplexen **4** und **5** an jeder C \equiv C-Dreifachbindung jeweils ein Cu(I)-Fragment koordiniert ist. Die Verschiebung der C \equiv C-Streckschwingung ist gegenüber den freien Liganden in **4** und **5** mit 220 cm^{-1} deutlich größer als in den Kupfer- β -diketonat-Komplexen mit einfachen disubstituierten Alkinen. So findet man für den Komplex [Cu μ fac.Me $_3$ SiC \equiv CSiMe $_3$] lediglich eine Verschiebung von 180 cm^{-1} [13]. Es bestätigen sich

damit Ergebnisse aus früheren Untersuchungen, daß die heteroatomverbrückten Bisalkine stärker an Kupfer(I)-Fragmente koordiniert werden als einfache Alkine der Form RC \equiv CR [17].

Das IR-Spektrum von [Cu μ fac.O $_2$ S(C \equiv C t Bu) $_2$] (**6**) zeigt sowohl C \equiv C-Streckschwingungen im Bereich koordinierter Alkinbindungen ($\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1936\text{ cm}^{-1}$) als auch im Bereich unkoordinierter Alkinbindungen ($\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2219$ und 2180 cm^{-1}). Im Festkörper ist demnach nur eine der beiden Acetylenfunktionen an ein Cu μ fac-Fragment koordiniert, während die andere C \equiv C-Bindung frei bleibt. Eine analoge Koordination wurde schon in den einkernigen Komplexen [CuCl.PhP(C \equiv C t Bu) $_2$] und [CuOSO $_2$ CF $_3$.PhP(C \equiv C t Bu) $_2$] beobachtet [17]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man bei Raumtemperatur keine Signale für die Kohlenstoffatome der C \equiv C-Bindung. Es ist davon auszugehen, daß in Lösung das Cu(I)-Fragment, analog zum [CuOSO $_2$ CF $_3$.PhP(C \equiv C t Bu) $_2$] zwischen den beiden Acetylenfunktionen fluktuiert.

Aussagen über die Koordinationsstärke der Kupfer

Tabelle 1
Kristallographische Daten von **4b–4d**

	4b	4c	4d
Summenformel	C $_{22}$ H $_{26}$ Cu $_2$ F $_6$ O $_4$ S	C $_{22}$ H $_{32}$ Cu $_2$ O $_4$ S	C $_{34}$ H $_{56}$ Cu $_2$ O $_4$ S
Molare Masse (g mol $^{-1}$)	627.6	519.6	687.9
Raumgruppe	C2/c	Pcan	C2/c
Formeleinheiten in der Elementarzelle Z	8	4	4
Meßtemperatur (K)	173	173	173
Zellparameter			
<i>a</i> (pm)	1920.2(5)	843.5(2)	2029.0(2)
<i>b</i> (pm)	1192.6(3)	1240.7(2)	1586.1(2)
<i>c</i> (pm)	2388.3(6)	2322.5(3)	1164.0(2)
β (°)	102.44(2)		105.28(2)
Zellvolumen <i>V</i> ($\times 10^6\text{ pm}^3$)	5341(2)	2431(1)	3614(3)
Beugungswinkel 2θ (°)	4.5–153.0	4.5–153.0	4.5–153.0
Wellenlänge (pm)	1.54178	1.54178	1.54178
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5465	2548	3712
Zahl der symmetrieunabhängigen und signifikanten Reflexe	5436	2038	3176
Zahl der verfeinerten Parameter	328	277	189
<i>R</i> -Werte	0.057	0.105	0.042
Signifikanzgrenze	$4\sigma(F_o)$	$4\sigma(F_o)$	$6\sigma(F_o)$
Kristallgröße (mm)	$1.0 \times 0.8 \times 0.5$	$0.5 \times 0.3 \times 0.2$	$0.4 \times 0.1 \times 0.1$
Linearer Absorptionskoeffizient μ (mm $^{-1}$)	3.31	3.15	2.24
Röntgenographische Dichte ρ (g cm $^{-3}$)	1.561	1.337	1.264
Restelektronendichte in der letzten	0.69	0.48	0.41
Differenzfourierrechnung (electrons \AA^3)	–1.12	–1.10	–0.45

(I)-Fragmente an die Acetylenfunktionen in Abhängigkeit vom β -Diketonat-Anion können aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe **4a–4d** gemacht werden. Die Verbindungen **4a–4d** des Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)sulfids sind die ersten alkin-substituierten Komplexe in denen verschiedene Cu(I)- β -diketonate mit demselben Ligandensystem stabilisiert werden konnten. Analoge Komplexreihen sind bisher nur von entsprechenden Phosphan-Cu(I)-Komplexen bekannt [3,4,15]. Die $C\equiv C$ -Streckschwingung im IR-Spektrum wird in der Reihe **4a** < **4b** < **4c** < **4d** geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben ($\nu(C\equiv C) = 1957\text{ cm}^{-1}$ (**4a**), 1946 cm^{-1} (**4b**), 1942 cm^{-1} (**4c**), und 1936 cm^{-1} (**4d**)); das heißt, daß mit steigender Basizität des β -Diketonats die Koordinationsstärke zur $C\equiv C$ -Bindung zunimmt. Diese Tatsache ist nur mit einem zunehmenden Rückbindungsanteil in der Cu-Alkin-Bindung zu erklären, da eine steigende Basiszität des Anions zu einer Schwächung der $Cu-\eta^2(C\equiv C)$ -

Tabelle 2
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **4b**

	x ($\times 10^{-4}$)	y ($\times 10^{-4}$)	z ($\times 10^{-4}$)	U_{eq} ($\times 10\text{ pm}^2$)
Cu(1)	2263(1)	1368(1)	3177(1)	25(1)
Cu(2)	2236(1)	2527(1)	1859(1)	26(1)
S(1)	733(3)	1683(2)	2233(2)	26(1)
S(11)	722(6)	1991(5)	2232(5)	21(1)
C(1)	1290(2)	1832(3)	2896(1)	27(1)
C(2)	1434(2)	1990(2)	3419(1)	25(1)
C(3)	1371(2)	2380(3)	4002(1)	26(1)
C(4)	654(2)	3005(3)	3930(1)	40(1)
C(5)	1402(2)	1378(3)	4405(2)	46(1)
C(6)	1977(2)	3193(3)	4241(1)	35(1)
C(7)	1293(2)	1954(3)	1769(1)	27(1)
C(8)	1434(2)	1929(2)	1285(1)	24(1)
C(9)	1380(2)	1784(2)	655(1)	26(1)
C(10)	2038(2)	1164(3)	545(1)	39(1)
C(11)	1327(3)	2939(3)	381(2)	48(1)
C(12)	708(2)	1101(3)	416(1)	36(1)
O(1)	3082(1)	1271(2)	3809(1)	31(1)
O(2)	2735(1)	700(2)	2611(1)	31(1)
O(3)	3049(1)	2819(2)	1532(1)	35(1)
O(4)	2654(1)	3124(2)	2613(1)	28(1)
C(20)	4258(2)	1031(3)	4279(2)	38(1)
C(21)	3678(2)	928(3)	3735(1)	30(1)
C(22)	3861(2)	521(3)	3249(1)	34(1)
C(23)	3382(2)	445(2)	2705(1)	30(1)
C(24)	3660(2)	13(3)	2203(2)	42(1)
F(21)	4865(1)	531(3)	4246(1)	69(1)
F(22)	4411(1)	2118(2)	4398(1)	56(1)
F(23)	4047(1)	622(2)	4731(1)	53(1)
C(30)	4196(2)	3389(3)	1495(2)	41(1)
C(31)	3596(2)	3292(3)	1822(1)	30(1)
C(32)	3736(2)	3669(3)	2375(1)	32(1)
C(33)	3261(2)	3558(2)	2753(1)	26(1)
C(34)	3489(2)	3979(3)	3355(1)	33(1)
F(31)	4636(1)	4256(2)	1664(1)	58(1)
F(32)	3951(2)	3559(3)	943(1)	72(1)
F(33)	4594(2)	2498(3)	1563(2)	102(2)

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **4c**

	x ($\times 10^{-4}$)	y ($\times 10^{-4}$)	z ($\times 10^{-4}$)	U_{eq} ($\times 10\text{ pm}^2$)
Cu(1)	556(2)	9404(2)	6821(1)	37(1)
S(1)	3942(6)	10000	7500	65(2)
O(1)	-416(7)	8785(6)	7495(2)	40(2)
O(2)	-1145(6)	9067(7)	6298(2)	37(2)
C(20)	-2423(16)	8105(11)	8092(5)	53(4)
C(21)	-1814(8)	8432(10)	7503(4)	41(3)
C(22)	-2732(12)	8281(12)	7017(3)	43(4)
C(23)	-2392(10)	8603(9)	6462(3)	41(3)
C(24)	-3570(19)	8340(11)	5993(5)	61(5)
C(1)	2691(8)	9942(13)	6926(4)	47(4)
C(2)	2323(10)	10055(11)	6403(4)	42(3)
C(3)	2418(10)	10415(9)	5799(4)	44(4)
C(4)	2245(19)	9435(12)	5385(6)	58(5)
C(5)	1042(15)	11217(10)	5672(5)	47(4)
C(6)	4012(14)	11026(11)	5713(5)	49(4)
Cu(11)	547(7)	8816(3)	6771(2)	40(2)
Cu(12)	543(7)	9993(3)	6864(2)	36(2)
S(11)	3884(10)	9212(10)	7485(4)	50(3)
O(11)	-431(21)	8198(7)	7444(5)	14(4)
O(21)	-1126(15)	8484(8)	6235(6)	39(5)
C(201)	-2548(33)	7525(13)	8037(10)	25(5)
C(211)	-1829(21)	7845(11)	7451(10)	37(7)
C(221)	-2776(34)	7693(12)	6973(8)	39(8)
C(231)	-2337(26)	8013(10)	6426(10)	39(7)
C(241)	-3327(38)	7776(15)	5941(12)	35(7)
C(11)	2674(12)	9348(14)	6904(10)	46(10)
C(021)	2357(17)	9462(11)	6377(8)	31(6)
C(31)	2530(45)	9825(11)	5808(15)	44(9)
C(41)	2536(44)	8969(28)	5418(14)	34(8)
C(51)	1202(34)	10710(24)	5698(11)	24(6)
C(61)	4180(34)	10499(24)	5748(11)	26(6)
O(12)	-374(17)	9371(7)	7547(4)	20(4)
O(22)	-1225(13)	9641(8)	6374(6)	36(5)
C(202)	-2384(33)	8686(13)	8160(10)	24(5)
C(212)	-1768(16)	9013(11)	7569(8)	25(6)
C(222)	-2747(27)	8856(13)	7100(6)	25(6)
C(232)	-2470(20)	9177(10)	6539(7)	20(5)
C(242)	-3952(37)	8854(19)	6073(13)	38(7)
C(12)	2687(11)	10537(13)	6927(11)	59(12)
C(022)	2242(19)	10647(11)	6412(9)	35(7)
C(32)	2211(35)	10992(11)	5781(11)	25(6)
C(42)	2111(42)	9979(29)	5351(14)	38(8)
C(52)	941(33)	11730(25)	5686(11)	27(6)
C(62)	3784(39)	11552(26)	5665(12)	33(7)

Bindung führen müßte, wenn nur Hinbindungen vom Alkin zum Kupfer wirksam wären. Der gleiche Befund wird in den Kupfer(I)-Komplexen des 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin gefunden [18].

3. Röntgenographische Ergebnisse [19]

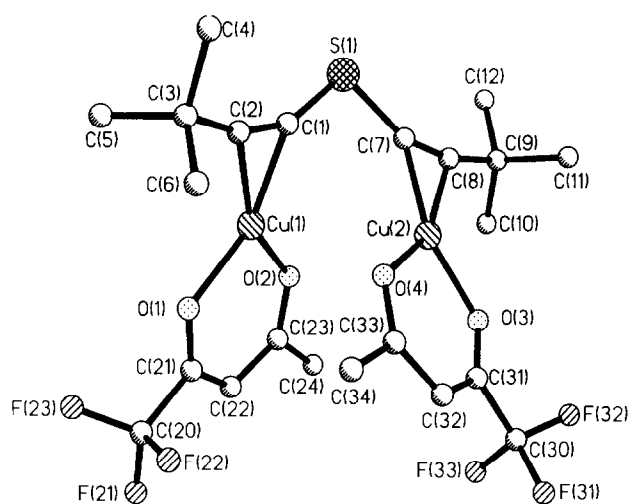
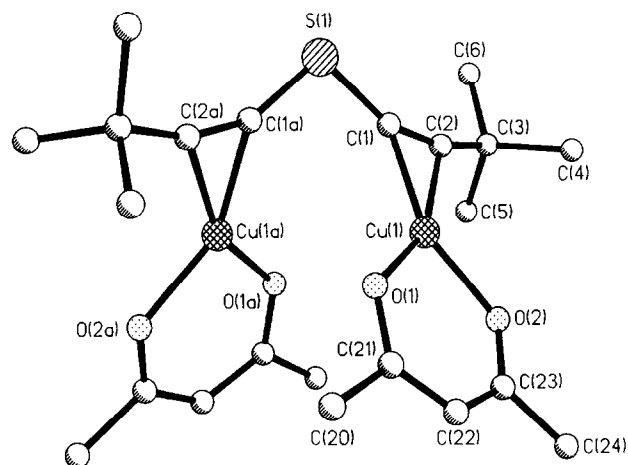
Einkristallröntgenstrukturanalysen konnten an den zweikernigen Komplexen $[(\text{Cutfac})_2 \cdot \text{S}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]$ (**4b**), $[(\text{Cuacac})_2 \cdot \text{S}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]$ (**4c**) und $[(\text{Cuthd})_2 \cdot \text{S}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]$ (**4d**) durchgeführt werden. Geeignete

Tabelle 4
Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von **4d**

	<i>x</i> ($\times 10^{-4}$)	<i>y</i> ($\times 10^{-4}$)	<i>z</i> ($\times 10^{-4}$)	<i>U</i> _{eq} ($\times 10$ pm ²)
Cu(1)	400(1)	1106(1)	1173(1)	25(1)
S(1)	0	-661(1)	2500	28(1)
O(1)	-406(1)	1768(1)	1095(2)	28(1)
O(2)	853(1)	1925(1)	448(2)	30(1)
C(1)	483(1)	0(1)	1905(2)	23(1)
C(2)	986(1)	134(1)	1500(2)	24(1)
C(3)	1665(1)	-30(2)	1275(2)	25(1)
C(4)	1879(1)	-926(2)	1730(3)	36(1)
C(5)	2186(1)	611(2)	1965(3)	35(1)
C(6)	1614(1)	29(2)	-53(2)	33(1)
C(20)	-1138(1)	2978(2)	787(2)	26(1)
C(25)	-1602(1)	2374(2)	1237(3)	32(1)
C(26)	-922(1)	3692(2)	1695(3)	35(1)
C(27)	-1530(1)	3347(2)	-411(3)	35(1)
C(21)	-487(1)	2510(1)	681(2)	23(1)
C(22)	-28(1)	2943(2)	168(2)	29(1)
C(23)	603(1)	2650(2)	90(2)	26(1)
C(24)	1079(1)	3191(2)	-440(3)	32(1)
C(28)	1761(2)	3267(3)	492(3)	56(1)
C(29)	1195(2)	2724(2)	-1517(3)	55(1)
C(30)	804(2)	4064(2)	-810(5)	69(2)

Einkristalle dieser Verbindungen erhält man aus entsprechenden *n*-Hexan-Lösungen nach mehrtägiger Lagerung bei -35°C . Die jeweiligen Datensätze wurden bei -120°C auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4) mit monochromatischer Cu-K α -Strahlung gesammelt (ω - 2θ -Scan). Die Strukturlösung geschah jeweils mit Direkten Methoden [20]. Die Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL [21]. Alle Atome in **4b** und **4d** (außer Wasserstoff) wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Das Schwefelatom des Neutralliganden ist in **4b** mit Besetzungsdichten von 70% (S(1)) und 30% (S(11)) fehlgeordnet. Die Positionen der H-Atome in **4b** und **4d** wurden berechnet (Reitermodell). In beiden Fällen wurde eine Absorptionskorrektur mittels des Programmes DIFABS [22] durchgeführt. Das gesamte Molekül der Verbindung **4c** ist fehlgeordnet. Es konnten drei Lagen mit Besetzungsdichten von 60% : 20% : 20% verfeinert werden, wobei nur die Atome der 60%-Lagen mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen wurden. Wasserstofflagen wurden mit Ausnahme des Methin-Wasserstoffs des β -Diketonats nicht berücksichtigt. Die vollständigen kristallographischen Daten der Komplexe **4b–4d** sind in Tabelle 1 aufgeführt; in Tabelle 2–4 finden sich die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren.

Die Verbindungen [(Cutfac)₂.S(C≡C^tBu)₂] (**4b**), [(Cuacac)₂.S(C≡C^tBu)₂] (**4c**) und [(Cuthd)₂.S(C≡C^tBu)₂] (**4d**) besitzen die gleiche Molekülstruktur. Jeweils zwei Cu- β -diketonat-Fragmente werden über das schwefelverbrückte Bisalkin miteinander verbunden

Abb. 1. Molekülzeichnung von **4b**.Abb. 2. Molekülzeichnung von **4c**.

(Abb. 1–3). Die Koordination des Bisalkins an das Kupfer erfolgt side-on über beide C≡C-Dreifachbindungen. Das Schwefelatom bleibt unkoordiniert. Das

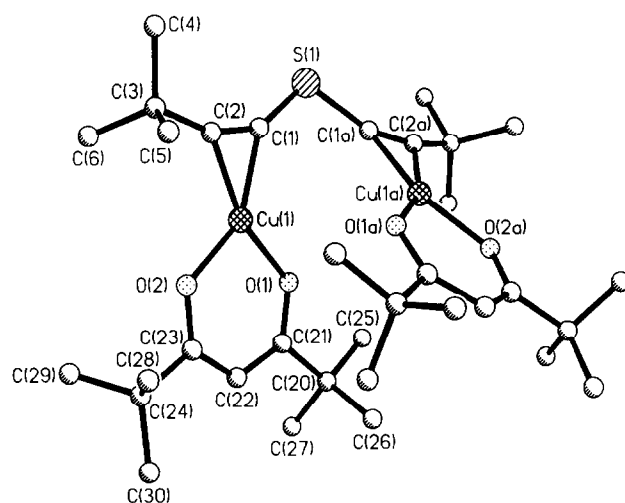
Abb. 3. Molekülzeichnung von **4d**.

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der **4b–4d**

	4b	4c	4d
<i>Bindungslängen</i>			
Cu–C(1)	192.4(3)	193.6(9)	193.8(2)
Cu–C(2)	195.3(3)	195.3(10)	192.3(2)
Cu–O(1)	193.6(2)	192.7(6)	192.5(2)
Cu–O(2)	195.1(2)	192.6(5)	191.1(2)
Cu–Cu	342.8(1)	348.4(3)	385.1(1)
C≡C	124.0(3) ^a	126.1(14)	125.0(4)
C–S	172.5(5) ^a	170.2(9)	170.3(3)
<i>Bindungswinkel</i>			
O–Cu–O	95.7(2) ^a	96.3(3)	96.3(1)
C–Cu–C	37.4(2) ^a	37.8(4)	37.8(1)
C≡C–C	161.8(3) ^a	159.4(10)	157.0(2)
C≡C–S	153.4(3) ^a	154.5(8)	150.8(2)
C–S–C	102.7(3)	103.3(6)	104.0(2)

^a Mittelwerte.

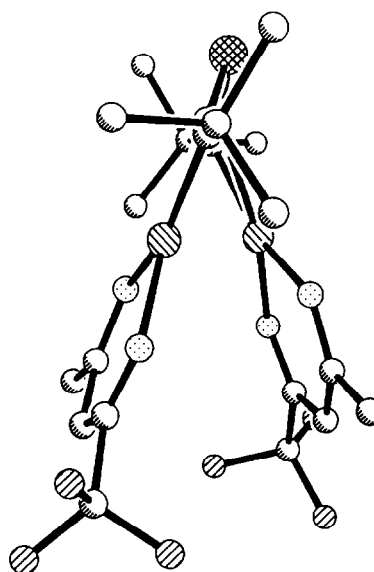
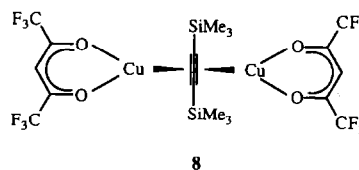
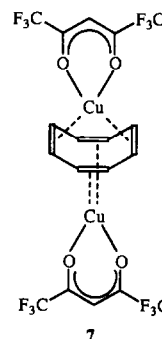


Abb. 4. Molekülzeichnung von **4b** entlang der C≡C–S–C≡C-Achse.

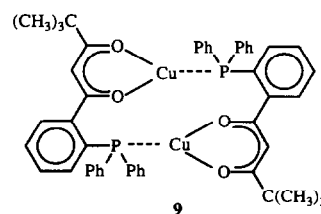
gleiche Koordinationsverhalten gegenüber Cu(I)-Fragmenten wird für das Bis(3,3-dimethyl-1-butynyl)sulfid auch in den entsprechenden Chloro- und Trifluormethylsulfonat-Komplexen gefunden [17]. Die β -Diketonat-Koordination erfolgt chelatisierend über beide Sauerstoffatome des Anions, wie in allen bisher strukturell untersuchten Cu(I)- β -Diketonat-Komplexen [1].

Tabelle 5 gibt eine vergleichende Übersicht über die gefundenen Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **4b–4d**. Die untersuchten Verbindungen unterscheiden sich bezüglich der Alkin- und auch der β -Diketonat-Koordination am Kupfer nur unwesentlich. Die Cu–C-Bindungslängen der β -Diketonat-Komplexe **4b–4d** sind um durchschnittlich 5 pm kürzer als die Bindungslängen in dem entsprechendem Chlorokomplex $[(\text{CuCl})_4 \cdot 2\text{S}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]$ (Cu–C, 199.0 pm) [17]. Erwartungsgemäß nimmt damit die Koordinationsstärke des Alkins mit steigender Basizität des Anions zu. Die Bindungswinkel und Atomabstände innerhalb der Cu- β -Diketonat-Fragmente weisen keine signifikanten Unterschiede zu strukturell verwandten Komplexen des Typs $[\text{Cu}-\beta\text{-diketonat}.n\text{PR}_3]$ auf [2–5,15].

Betrachtet man die Molekülstrukturen der Verbindungen **4b–4d** entlang der C≡C–S–C≡C-Achse des Bisalkinyliganden (z.B. Abb. 4), so zeigt sich, daß die beiden Kupferatome nicht trans-ständig zueinander stehen, sondern eher cisoid angeordnet sind. Der Winkel zwischen den beiden β -Diketonat-Ebenen beträgt 37.6° (**4b**), 48.2° (**4c**) bzw. 45.2° (**4d**). Wie bereits in der Einleitung ausgeführt ist es denkbar, daß die Kopplung zweier Cu(I)- β -Diketonat-Fragmente im Precursor für den definierten Zersetzungsmechanismus im Hochvakuum in der CVD eine entscheidende Rolle spielen kann. Es ist daher interessant, die geometrische Anordnung der Cu(I)- β -Diketonat-Fragmente in den Kom-



plexen **4b–4d** mit denen in den bisher einzig strukturell untersuchten zweikernigen Cu(I)- β -Diketonat-Komplexen **7–9** zu vergleichen. Diese drei zweikernigen Cu(I)- β -diketonat-Komplexe zeigen verschiedene Strukturmerkmale bzgl. der Verbrückung der Cu(I)-Frag-

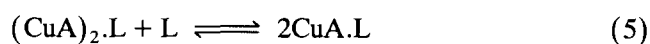


mente. In **7** werden zwei Cu(I)- β -diketonat-Fragmente über einen mehrfunktionellen Neutralliganden verbrückt [6]; die Cu-Atome sind trans-ständig angeordnet. In Verbindung **8** sind die zwei Cu(I)- β -diketonat-Fragmente über eine gemeinsame Lewisbasenfunktion verbrückt [13]. Dadurch kommen sich die Cu-Atome zwangsweise sehr nahe. Bei **9** werden zwei Cu(I)- β -Diketonat-Fragmente über einen Liganden verbrückt, der sowohl die β -Diketonat- als auch die Lewisbasen-Funktion trägt [23]. Der kürzeste Cu–Cu-Abstand wird erwartungsgemäß in **8** gefunden, in dem beide Cu(I)-Fragmente über dieselbe Acetylenfunktion verbrückt werden. Der Cu–Cu-Abstand beträgt hier 280.0 pm, der Winkel zwischen den beiden Alkin-Cu(I)- β -Diketonat-Ebenen ist 105.8°. Etwas größere Cu–Cu-Abstände findet man mit 342.8 pm in **4b**, 348.4 pm in **4c**, 385.1 pm in **4d** sowie mit 376.8 pm in **9**. Der längste Cu–Cu-Abstand tritt in **7** auf, indem die beiden Cu(I)-Ionen 420 pm voneinander entfernt sind. Demzufolge wäre der Komplex **8** als Precursor für die "metal-organic chemical vapor deposition" (MOCVD) besonders gut geeignet, gefolgt von unseren Komplexen **4**.

4. Diskussion

Um Aussagen darüber treffen zu können, ob zweikernige Cu(I)- β -diketonat-Komplexe als Precursor in der CVD zur Erzeugung hochreiner, dünner Kupferfilme gegenüber den entsprechenden einkernigen Komplexen überlegen sind, wären detaillierte Untersuchungen über den Zersetzungsmechanismus der Precursor erforderlich. Aus bisherigen Untersuchungen [1] an einkernigen Cu(I)- β -diketonat-Komplexen läßt sich aber unserer Meinung nach folgern, daß sich bei den in der CVD vorherrschenden Bedingungen die Verwendung zweikerniger Precursor vorteilhaft auf die Reinheit des erzeugte Filmes auswirken könnte. Die Begründung liegt darin, daß bei diesen Precursoren die zur Disproportionierung, nach vorangegangener Ligandenabspaltung, benötigten zwei Cu(I)-Fragmente schon im Precursor über den Neutralliganden gekoppelt sind. Eine undefinierte Zersetzung eines unkomplexierten Cu(I)-Fragmentes als Konkurrenzreaktion zur Disproportionierung könnte somit unterdrückt werden.

Die wenigen bisher bekannten zweikernigen Cu(I)-Komplexen stehen mit den entsprechenden einkernigen Komplexen des gleichen Neutralliganden im thermodynamischen Gleichgewicht [13]:



Daraus leiten sich zwei Nachteile dieser Verbindungen als Precursor in der CVD ab. Zum einen ist eine Darstellung in hohen Ausbeuten schwierig. Zum anderen haben diese Verbindungen den Nachteil, daß die im ersten Zersetzungsschritt in der CVD erzeugte

einkernige Zwischenstufe CuA.L relativ stabil ist, was sich wiederum auf die folgende Disproportionierung nachteilig auswirkt. Beide Nachteile treten bei den in dieser Arbeit vorgestellten zweikernigen Verbindungen **4a–4d** und **5** nicht auf, da sowohl vom Bis-alkynylsulfid und -sulfoxid die entsprechenden einkernigen Komplexe nicht darstellbar sind. Zudem ist die Flüchtigkeit des **4a** im Vergleich zu allen bisher bekannten zweikernigen Precursoren wesentlich größer. Berücksichtigt man weiterhin, daß die heteroatomverbrückten Bisalkine **3** in der Lage sind auch fluorfreie Cu(I)- β -diketonat-Komplexe zu bilden, so bietet dieses Ligandensystem **3** neue Möglichkeiten maßgeschneiderte Cu(I)-Precursor für die MOCVD zu synthetisieren.

5. Experimenteller Teil

Die heteroatom-verbrückten Bisalkine $\text{X}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{OS}$ oder O_2S) wurden nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiert [24]. Alle Arbeiten wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Die Aufnahmen der spektroskopischen Daten erfolgten auf folgenden Geräten: IR, Perkin-Elmer FT-IR 1720; ^1H -NMR, Gemini 200 BB (Varian); ^{13}C -NMR, AM-360 (Bruker).

5.1. Synthese von $(\text{Cu}(\text{I})\text{hfac})_2 \cdot \text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (**4a**)

Zu einer roten Suspension aus 258 mg (1.77 mmol) Cu_2O und 0.45 ml (2.3 mmol) $\text{S}(\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2$ in 25 ml Tetrahydrofuran (THF) gibt man bei -10°C eine blaßgelbe Lösung aus 0.8 ml (5.7 mmol) 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylaceton in 5 ml THF. Nach einstündigem Rühren bei -10°C läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhält so nach weiteren zwei Stunden Rührzeit eine gelb-grünliche Lösung. Von dieser Lösung werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit 250 ml *n*-Hexan extrahiert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Das gelbe Produkt erhält man aus dem Rückstand durch Sublimation im Hochvakuum. Ausbeute, 1.05 g (1.43 mmol, 80%); Eigenschaften, gelbes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , *n*-Hexan und *n*-Pentan; Fp., 122°C ; Sublimationspunkt, 120°C (0.01 Torr). IR (KBr): ν 2980, 2958, 2938, 2908, 2874, 1957 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1642 (CO), 1601, 1556, 1529, 1467, 1393, 1373, 1365, 1349, 1263, 1206, 1167, 1147, 1101, 1029, 926, 812, 800, 745, 675, 591 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ 1.33 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.04 (s, 2H, COCHCO) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 90.6 MHz): δ 30.12 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.62 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 73.59 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 89.82 (COCHCO), 109.19 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 117.59 (q, COCF_3 , $J_{\text{CF}} = 285.5$ Hz), 178.08 (q, COCF_3 , $J_{\text{CF}} = 35.3$ Hz)

ppm. Anal. Gef.: C, 35.9; H, 2.8. $C_{22}H_{20}Cu_2F_{12}O_4S$ (735.52) ber.: C, 35.9; H, 2.7%.

5.2. Synthese von $(Cu(I)\text{-}\beta\text{-diketonat})_2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ mit $\beta\text{-diketonat} = \text{tfac, acac oder thd}$

In 1.5 ml (7.72 mmol) $S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ löst man bei Raumtemperatur portionsweise 290 mg (2.93 mmol) Kupfer(I)-chlorid. Hierzu gibt man 3.5 mmol des entsprechenden Na- β -diketonats und rührt eine Stunde, wobei die Viskosität des Reaktionsgemisches deutlich abnimmt. Man versetzt mit 5 ml THF und rührt weitere 30 min. Nachdem das THF abdestilliert worden ist, wird der verbleibende Rückstand mit 150 ml *n*-Hexan bei Raumtemperatur extrahiert. Von der filtrierten Lösung wird das *n*-Hexan entfernt und der überschüssige Ligand zur Wiederverwendung an einer Kugelrohrdestillationsapparatur zurückgewonnen. Der dann verbleibende Rückstand wird mit wenig *n*-Hexan aufgenommen und das Produkt bei -35°C auskristallisiert, abfiltriert, mit wenig, kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

5.2.1. $(Cu(I)\text{tfac})_2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**4b**)

Eingesetzte Menge Natfac, 610 mg (3.5 mmol); Ausbeute, 610 mg (0.97 mmol, 66%); Eigenschaften, blaßgelbes Pulver, löslich in THF, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, und mäßig löslich in *n*-Hexan; Fp., 81°C . IR (KBr): ν 2976, 2936, 2908, 2873, 1949 ($C\equiv C$), 1626 (CO), 1612 (CO), 1563, 1525, 1469, 1454, 1394, 1363, 1303, 1287, 1228, 1199, 1184, 1136, 1028, 945, 923, 863, 782, 733, 589 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 1.33 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 2.05 (s, 6H, $COCH_3$), 5.8 (s, 2H, $COCHCO$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($CDCl_3$, 90.6 MHz): δ 28.49 ($C(CH_3)_3$), 29.99 ($COCH_3$), 32.14 (s $C(CH_3)_3$), 73.71 ($C\equiv C$), 94.58 ($COCHCO$), 108.20 ($C\equiv C$), 118.62 (q, $COCF_3$, $J_{CF} = 284.4$ Hz), 170.39 (q, $COCF_3$, $J_{CF} = 32.9$ Hz), 197.77 (CH_3CO) ppm. Anal. Gef.: C, 41.8; H, 4.2. $C_{22}H_{26}Cu_2F_6O_4S$ (627.58) ber.: C, 42.1; H, 4.2%.

5.2.2. $(Cu(I)\text{acac})_2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**4c**)

Eingesetzte Menge Naacac, 430 mg (3.5 mmol); Ausbeute, 75 mg (0.15 mmol, 5%); Eigenschaften, blaßgelbes Pulver, löslich in THF, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, und mäßig löslich in *n*-Hexan; Fp. 62°C (Zersetzung). IR (KBr): ν 2972, 2953, 2927, 2867, 1942 ($C\equiv C$), 1583 (CO), 1564 (CO), 1530, 1476, 1398, 1388, 1365, 1267, 1238, 1201, 1019, 931, 788, 682, 656, 622, 602, 575, 532 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 1.29 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.87 (s, 12H, $COCH_3$), 5.18 (s, 2H, $COCHCO$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($CDCl_3$, 90.6 MHz): δ 27.50 ($COCH_3$), 30.07 (s, $C(CH_3)_3$), 31.92 ($C(CH_3)_3$), 74.62 ($C\equiv C$), 99.08 ($COCHCO$), 108.33 ($C\equiv C$), 189.77 (CH_3CO) ppm. Anal. Gef.: C, 50.8; H, 6.4. $C_{22}H_{32}Cu_2O_4S$ (519.64) ber.: C, 50.9; H, 6.2%.

5.2.3. $(Cu(I)\text{thd})_2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**4d**)

Eingesetzte Menge Nathd, 730 mg (3.5 mmol); Ausbeute, 640 mg (0.93 mmol, 56%); Eigenschaften, blaßgelbes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, mäßig löslich in *n*-Hexan; Fp., 130°C (Zersetzung). IR (KBr): ν 2967, 2926, 2899, 2865, 1936 ($C\equiv C$), 1588 (CO), 1569 (CO), 1553, 1531, 1501, 1476, 1401, 1383, 1364, 1358, 1285, 1246, 1221, 1181, 1139, 1028, 955, 927, 871, 791, 765, 743, 583, 512, 480 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 1.09 (s, 36H, $COCH_3$), 1.32 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 5.59 (s, 2H, $COCHCO$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($CDCl_3$, 90.6 MHz): ν 28.49 ($C(CH_3)_3$), 30.06 ($COCHCO$), 32.01 ($C(CH_3)_3$), 41.29 ($COCHCO$), 89.40 ($COCHCO$), 109.35 ($C\equiv C$; zweite $C\equiv C$ -Resonanz vom Lösungsmittel verdeckt), 198.97 ($(CH_3)_3CCO$) ppm. Anal. Gef.: C, 58.9; H, 8.1. $C_{34}H_{56}Cu_2O_4S$ (687.97) ber.: C, 59.4; H, 8.2%.

5.3. Synthese von $(Cu(I)\text{hfac})_2OS(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ und $Cu(I)\text{hfac}\cdot O_2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$

Zu einer roten Suspension aus 1 Moläqu. Kupfer(I)-oxid und den entsprechenden Moläquivalenten von $X(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ ($X = OS$ bzw. O_2S) in 25 ml THF gibt man bei -10°C eine Lösung aus 2.2 Moläqu. 1,1,1,5,5-Hexafluoracetylaceton in 5 ml THF. Man rührt das Reaktionsgemisch eine Stunde bei dieser Temperatur und läßt anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren zwei Stunden Rührzeit wird die Lösung filtriert und von dem Filtrat alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

5.3.1. $(Cu(I)\text{hfac})_2OS(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**5**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhält man aus 215 mg (1.5 mmol) Cu_2O , 550 mg (2.6 mmol) $OS(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ und 0.7 ml (5.0 mmol) Hhfac 490 mg (0.65 mmol) der Verbindung **5**. Ausbeute, 43%; Eigenschaften, gelbes Pulver, löslich in THF, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, unlöslich in *n*-Hexan und *n*-Pentan; Fp., 102°C (Zersetzung). IR (KBr): ν 2986, 2959, 2937, 2909, 2876, 1972 ($C\equiv C$), 1638 (CO), 1623 (CO), 1606, 1557, 1530, 1478, 1471, 1458, 1396, 1366, 1348, 1265, 1217, 1200, 1145, 1098, 1051, 948, 933, 911, 802, 769, 744, 675, 597, 529 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 1.43 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 6.11 (s, 2H, $COCHCO$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($CDCl_3$, 90.6 MHz): δ 29.51 ($C(CH_3)_3$), 32.96 ($C(CH_3)_3$), 90.22 ($COCHCO$), 117.53 (q, $COCF_3$, $J_{CF} = 285.3$ Hz), 178.58 (q, $COCF_3$, $J_{CF} = 35.2$ Hz) ppm; beide $C\equiv C$ -Resonanzen wegen zu geringer Löslichkeit nicht beobachtet. Anal. Gef.: C, 35.6; H, 2.9. $C_{22}H_{20}Cu_2F_{12}O_5S$ (751.52) ber.: C, 35.2; H, 2.7%.

5.3.2. $Cu(I)hfac.O_2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ (**6**)

Nach der allgemeinen Versuchsvorschrift erhält man aus 160 mg (1.1 mmol) Cu_2O , 490 mg (2.2 mmol) $O_2S(C\equiv CC(CH_3)_3)_2$ und 0.4 ml (2.9 mmol) $Hhfac$ 500 mg (1.0 mmol) der Verbindung **6**. Ausbeute, 45%; Eigenschaften, weißes Pulver, löslich in THF, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, mäßig löslich in *n*-Hexan; Fp., 120°C (Zersetzung). IR (KBr): ν 2978, 2956, 2935, 2908, 2878, 2219 (unkoord. $C\equiv C$), 2180 (unkoord. $C\equiv C$), 1964 (koord. $C\equiv C$), 1642 (CO), 1626 (CO), 1601, 1557, 1528, 1506, 1479, 1459, 1399, 1371, 1366, 1338, 1321, 1258, 1238, 1220, 1201, 1149, 1101, 1071, 1028, 956, 924, 801, 790, 778, 677, 664, 610, 564 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 1.40 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 6.19 (s, 1H, COCHCO) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 90.6 MHz): δ 29.12 ($C(CH_3)_3$), 30.42 ($C(CH_3)_3$), 90.46 (COCHCO), 117.53 (q, $COCF_3$, $J_{CF} = 284.8$ Hz), 178.61 (q, $COCF_3$, $J_{CF} = 35.2$ Hz) ppm. Anal. Gef.: C, 40.6; H, 4.0. $C_{17}H_{19}CuF_6O_4S$ (496.93) ber.: C, 41.1; H, 3.9%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- [1] T.T. Kostas und M.J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim, 1994.
- [2] H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler und T.T. Kostas, *Polyhedron*, **10** (1991) 645.
- [3] H.-K. Shin, K.-M. Chi, J. Farkas, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kostas und E.N. Duesler, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 424.
- [4] H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler und T.T. Kostas, *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 2954.
- [5] K.-M. Chi, T.S. Cobitt, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kostas und E.N. Duesler, *J. Organomet. Chem.*, **449** (1993) 181.
- [6] G. Doyle, K.A. Eriksen und D. Van Engen, *Organometallics*, **4** (1985) 830.
- [7] J.A. Norman, B.A. Muratore, P.N. Dyer, D.A. Roberts und A.K. Hochberg, *J. Phys. (Paris) IV, Colliq. C2* (1991) 271.
- [8] K.-M. Chi, H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler und T.T. Kostas, *Polyhedron*, **10** (1991) 2293.
- [9] T.H. Baum, C.E. Larson und G. May, *J. Organomet. Chem.*, **425** (1992) 189.
- [10] K.-M. Chi, H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kostas und E.N. Duesler, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 4293.
- [11] T.H. Baum und C.E. Larson, *Chem. Mater.*, **4** (1992) 365.
- [12] T.H. Baum und C.E. Larson, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 154.
- [13] P. Doppelt und T.H. Baum, persönliche Mitteilung, IBM Almaden Research Center, San Jose, CA.
- [14] T. Kruck und C. Terfloth, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1101.
- [15] D. Gibson, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 367.
- [16] M.J. Hampden-Smith, T.T. Kostas, M. Paffett, J.D. Farr und H.-K. Shin, *Chem. Mater.*, **2** (1990) 636.
- [17] G. Schmidt, N. Schittenhelm und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [18] F. Olbrich, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **472** (1994) 365, und dort zitierte Literatur.
- [19] Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der No. CSD-58819 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*: Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen Universität, Göttingen, 1986.
- [21] G.M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*: Release 4.0 for Siemens Crystallographic Research Systems, 1990.
- [22] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- [23] T.B. Rauchfuss, S.R. Wilson und D.A. Wroblewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 6769.
- [24] W. Verboom, M. Schoufs, J. Meijer, H.D. Verkruijsse und L. Brandsma, *Rec. J. R. Neth. Chem. Soc.*, **97** (1978) 244.