

Metallorganische Verbindungen des Kupfers. X^{*}. Synthese, Charakterisierung und Strukturuntersuchung von Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexen mit 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin als Liganden

Gunther Schmidt, Ulrich Behrens^{*}

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

Eingegangen den 24. April 1995; in revidierter Form den 1. Juni 1995

Abstract

In this paper, the synthesis and characterization of five new copper(I)- β -diketonate complexes, stabilized by the cyclic alkyne 3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptyne (1), are reported: $[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2^* \text{tmthc}]$ (2), $[\text{Cu}(\text{hfac})^* \text{tmthc}]$ (3), $[\text{Cu}(\text{tfac})^* \text{tmthc}]$ (4), $[\text{Cu}(\text{acac})^* \text{tmthc}]$ (5) and $[\text{Cu}(\text{thd})^* \text{tmthc}]$ (6). The mononuclear complexes 3–6 are volatile compounds and could be interesting precursors in copper chemical vapor deposition. The structures of complexes 5 and 6 were determined by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird über fünf neue Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe berichtet, die durch das cyclische Alkin 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (1) stabilisiert sind: $[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2^* \text{tmthc}]$ (2), $[\text{Cu}(\text{hfac})^* \text{tmthc}]$ (3), $[\text{Cu}(\text{tfac})^* \text{tmthc}]$ (4), $[\text{Cu}(\text{acac})^* \text{tmthc}]$ (5) und $[\text{Cu}(\text{thd})^* \text{tmthc}]$ (6). Die einkernigen Komplexe 3–6 sind flüchtige Verbindungen und könnten als Precursor für die Kupfer CVD von besonderem Interesse sein. Die Strukturen der Komplexe 5 und 6 wurden röntgenographisch bestimmt.

Keywords: Copper; Alkyne; Complexes; Structure

1. Einleitung

Über die Verwendung von ligandenstabilisierten Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexen der Form $[\text{Cu}(\text{I})\text{-}\beta\text{-diketonat}^* n\text{L}]$ (L = Lewis-Base; $n = 1, 2$) als Precursor für die Erzeugung dünner, hochreiner Kupferfilme in der Mikroelektronik mittels der Chemical Vapor Deposition Technik (CVD) wurde bereits häufiger berichtet [2]. Dabei wirkt sich der definierte Zersetzungsmechanismus (Disproportionierung) dieser Verbindungen (Reaktion 1) besonders positiv auf die Reinheit der erzeugten Kupferfilme aus.

2 $\text{Cu}(\text{I})\text{-}\beta\text{-diketonat}^* n\text{L}$



Als Lewis-Basen L wurden bisher hauptsächlich Trialkyl- und Triaryl-phosphane verwendet [3–7]. Seltener

findet man Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe, in denen Alkene [8–11] oder Alkine [12–15] als Lewis-Basen eingesetzt wurden. Bei den verwendeten Alkinen handelt es sich in der Regel um einfache, disubstituierte Acetylderivate der Form $\text{RC}\equiv\text{CR}$ (R = Alkyl, Aryl und SiR_3). Kürzlich berichteten wir über neuartige Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe, die durch heteroatomverbrückte Bisalkine der Form $\text{X}(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2$ (X = S, OS und O_2S) komplexiert sind [1]. Dieses Ligandensystem bietet die Möglichkeit durch geeignete Wahl des verbrückenden Elementes X sowohl ein- als auch zweikernige Cu(I)-Komplexe darzustellen. Zudem gelang dabei die Synthese der ersten alkinsubstituierten Cu(I)- β -diketonate, in denen basischere β -Diketonate als das gebräuchliche 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonat verwendet wurden. Die denkbaren Vorteile von zweikernigen Cu(I)-Precursoren gegenüber den meist verwendeten einkernigen Komplexen wurden eingehend diskutiert [1].

In dieser Publikation berichten wir über fünf neue Cu(I)- β -diketonat-Komplexe des thiacyclischen Alkins

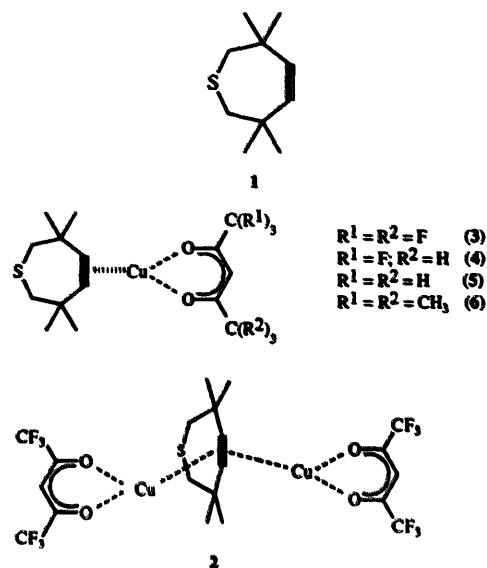
^{*} IX. Mitteilung, siehe Literaturzitat [1].

^{*} Corresponding author.

3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (1) (Abk.: TMTCH): $[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2 \cdot \text{tmtch}]$ (2), $[\text{Cu}(\text{hfac}) \cdot \text{tmtch}]$ (3), $[\text{Cu}(\text{tfac}) \cdot \text{tmtch}]$ (4), $[\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{tmtch}]$ (5) und $[\text{Cu}(\text{thd}) \cdot \text{tmtch}]$ (6) (hfac: 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonat; tfac: 1,1,1-Trifluoracetylacetonat; acac: Acetylacetonat und thd: 2,2,6,6-Tetramethyl-2,5-heptadionat). Das cyclische Alkin TMTCH (1), das exemplarisch für gespannte Cycloalkine steht und aus koordinationschemischer Sicht schon eingehend untersucht wurde, ist gegenüber Cu(I)-Fragmenten ein besonders starker Ligand [16].

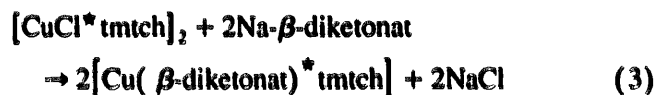
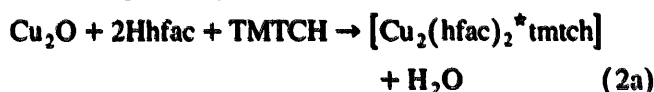
2. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Der zweikernige Komplex $[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2 \cdot \text{tmtch}]$ (2) wurde durch direkte Reaktion von Kupfer(I)-oxid und 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylaceton in Gegenwart des cyclischen Alkins TMTCH dargestellt (Reaktion 2a). Der entsprechende einkernige Komplex $[\text{Cu}(\text{hfac}) \cdot \text{tmtch}]$ (3) konnte auf diesem Weg nicht durch die Verwendung von überschüssigem Alkinliganden erhalten werden. Ebenfalls erfolglos blieben Versuche, Komplex 3 durch Reaktion des dimeren Chlorokomplexes $[\text{CuCl} \cdot \text{tmtch}]_2$ mit dem Natriumsalz des β -Diketonats herzustellen (Reaktion 3). Lediglich die Umsetzung von 2 mit dem freien Liganden TMTCH führte zu dem gewünschten Produkt 3 (Reaktion 2b). Die Komplexe $[\text{Cu}(\text{tfac}) \cdot \text{tmtch}]$ (4), $[\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{tmtch}]$ (5) und $[\text{Cu}(\text{thd}) \cdot \text{tmtch}]$ (6) wurden in hohen Ausbeuten aus dem Chlorokomplex $[\text{CuCl} \cdot \text{tmtch}]_2$ durch Reaktion mit dem entsprechenden Natrium- β -diketonat nach Reaktion 3 synthetisiert. Die Komplexe 3–6 besitzen eine große Flüchtigkeit und können somit durch Sublimation im Vakuum gereinigt werden. Die Flüchtigkeit dieser Verbindungen ist zudem ein wichtiges Kriterium für die



Scheme 1.

Anwendbarkeit als Precursor in der CVD. Lediglich der zweikernige Komplex 2 ist nicht flüchtig [17].



β -Diketonat = tfac, acac und thd

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Verschiebungen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung in alkinsubstituierten Cu(I)- β -diketonat-Komplexen gegenüber den freien Alkinen. Je stärker das Alkin an das Kupfer(I)-Fragment koordiniert ist, desto größer muß die Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung zu kleineren

Tabelle 1

Vergleichende Übersicht über Verschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung im IR-Spektrum in den Komplexen 2–6 sowie ausgewählter Literaturverbindungen gegenüber den freien Liganden

Komplex	IR(KBr) $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [cm^{-1}]		
	Komplex	Ligand	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]
$[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2 \cdot \text{tmtch}]$ (2)	1768 ^a	2185 ^{a, [25]}	417
$[\text{Cu}(\text{hfac}) \cdot \text{tmtch}]$ (3)	1979	2185 ^{a, [25]}	206
$[\text{Cu}(\text{tfac}) \cdot \text{tmtch}]$ (4)	1969	2185 ^{a, [25]}	216
$[\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{tmtch}]$ (5)	1961	2185 ^{a, [25]}	224
$[\text{Cu}(\text{thd}) \cdot \text{tmtch}]$ (6)	1955	2185 ^{a, [25]}	230
$[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2 \cdot \text{S}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]$ [11]	1957	2200	243
$[\text{Cu}(\text{hfac}) \cdot \text{MeC}\equiv\text{CMe}]$ [13]	2047	2233 ^c	186
$[\text{Cu}(\text{hfac}) \cdot \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3]$ [15]	1941 ^b	2107 ^c	166
$[\text{Cu}_2(\text{hfac})_2 \cdot \text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3]$ [15]	1739 ^b	2107 ^c	368

^a Aus zwei Banden gemittelter Wert; ^b Film; ^c Raman-aktiv.

Wellenzahlen sein, da sowohl die Hin- als auch die Rückbindung die C≡C-Dreifachbindung schwächen. In den einkernigen TMTCH-Komplexen 3–6 sinken die Wellenzahlen der C≡C-Streckschwingung mit steigender Basizität des β-Diketonats, d.h. das cyclische Alkin wird in der Reihenfolge 3 < 4 < 5 < 6 stärker koordiniert (Tabelle 1). Diese Tatsache ist, wie bereits mehrfach ausführlich beschrieben, auf einen verstärkten Rückbindungsanteil des Cu(I)-Fragmentes zu dem Alkin zurückzuführen [18]. Der gleiche Befund einer verstärkten Koordination des neutralen Alkinliganden mit steigender Basizität des β-Diketonats wurde schon in den entsprechenden Kupfer(I)-β-diketonat-Komplexen mit dem Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)sulfid beschrieben [1]. Die Unterschiede in der Koordination des Neutralliganden sind jedoch sehr klein. So beträgt die Differenz der Verschiebung von 3 gegenüber 6 lediglich 24 cm⁻¹.

In den einkernigen Komplexen mit einfachen, linearen Alkinen [Cu(hfac)*RC≡CR] (R = Me, SiMe₃) [12,13,15] findet man gegenüber den freien Liganden Verschiebungen im Bereich von ca. 175 cm⁻¹. Im Vergleich dazu ist die Verschiebung gegenüber unkomplexiertem TMTCH im Komplex [Cu(hfac)*tmtch] (3) mit 206 cm⁻¹ deutlich größer. Wie erwartet ist das thiacyclische, gespannte Alkin 1 gegenüber den linearen Alkinen folglich der wesentlich stärkere Ligand. Ein ähnliches Verhalten wird auch in den dimeren Chloro-Verbindungen des Bis(trimethylsilyl)acetylen [19] und des TMTCH [20] deutlich. Hier findet man für den Chloro-Komplex des Cycloalkins 1 eine um 40 cm⁻¹ größere Verschiebung als für den Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplex. Der zweikernige Komplex des schwefelverbrückten Bisalkins [Cu₂(hfac)₂*S(C≡C'Bu)₂] zeigt gegenüber dem freien Liganden eine sehr starke Verschiebung von 243 cm⁻¹ [1].

In dem zweikernigen Komplex [Cu₂(hfac)₂*tmtch] (2) verbrückt die gespannte Alkinfunktion zwei Cu(I)-β-diketonat-Fragmente. Dieses Koordinationsverhalten wurde auch bei einem Cu(I)-β-diketonat-Komplex des Bis(trimethylsilyl)acetylen beobachtet. Analog zu den Komplexen 2 und 3 existieren sowohl ein- als auch ein zweikerniger Cu(I)-hfac-Komplex. Beide Strukturen wurden röntgenographisch bestimmt [15]. In dem Komplex [Cu₂(hfac)₂*Me₃SiC≡CSiMe₃] liegt die C≡C-Streckschwingung bei 1739 cm⁻¹ und ist damit gegenüber dem freien Liganden um 368 cm⁻¹ und gegenüber dem einkernigen Komplex [Cu(hfac)*Me₃-SiC≡CSiMe₃] um 202 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Im Vergleich dazu ist die C≡C-Streckschwingung in [Cu₂(hfac)₂*tmtch] (2) gegenüber dem freien Liganden mit 417 cm⁻¹ erwartungsgemäß stärker verschoben als in dem Komplex des schwächer koordinierenden, linearen Alkins. Die Verschiebung von 2 gegenüber 3 ist mit 199 cm⁻¹ jedoch in der Größenordnung der entsprechenden Bis(trimethylsilyl)

Tabelle 2

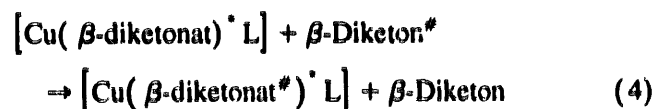
Ergebnisse der dynamischen ¹H-NMR-Untersuchungen der Austauschreaktion [Cu(β-diketonat)*L] + β-Diketon* → [Cu(β-diketonat)*L] + β-Diketon

Komplex	T _c [K]	Δν(β-Diketon-Komplex) [Hz] ^a
[Cu(hfac)*tmtch] (3)	260	23.4
[Cu(tfac)*tmtch] (4)	330	12.0
[Cu(acac)*tmtch] (5)	300	12.8
[Cu(thd)*tmtch] (3)	320	2.8
[Cu ₂ (hfac) ₂ *S(C≡C'Bu) ₂] [1]	320	29.7
[Cu ₂ (tfac) ₂ *S(C≡C'Bu) ₂] [1]	330	22.5
[Cu ₂ (acac) ₂ *S(C≡C'Bu) ₂] [1]	> 325	19.4
[Cu ₂ (thd) ₂ *S(C≡C'Bu) ₂] [1]	> 325	9.0
[Cu(hfac)*O ₂ S(C≡C'Bu) ₂] [1]	305	19.9
[Cu(hfac)*Me ₃ SiC≡CSiMe ₃] [12]	300	23.6
[Cu(hfac)*MeC≡CMe] [12]	306 [12]	-
[Cu(hfac)*PCy ₃] [5]	235	29.4
[Cu(hfac)*PPh ₃] [5]	225	25.0

^a Δν = Differenz [in Hz] in der chemischen Verschiebung zwischen freiem β-Diketon und dem koordinierten β-Diketonat-Anion (jeweils Resonanz des CH-Protons).

acetylen-Komplexe (Δν = 202 cm⁻¹). Eist somit davon auszugehen, daß die Struktur des zweikernigen Komplexes [Cu₂(hfac)₂*tmtch] (2) analog zu der des [Cu₂(hfac)₂*Me₃SiC≡CSiMe₃] ist [17].

In Lösungen aus äquimolaren Mischungen von Komplexen des Typs [Cu-β-diketonat)*nL] und dem entsprechenden β-Diketon kommt es zu Austauschreaktionen nach Reaktionsgleichung 4, die mittels dynamischer NMR-Messungen untersucht werden konnten [21].



In Tabelle 2 sind die unter den vorherrschenden Meßbedingungen ermittelten Koaleszenztemperaturen (T_c) der Austauschreaktion 4 von ausgewählten Cu(I)-β-diketonat-Systemen aufgeführt. Aus den Ergebnissen lassen sich allgemeine Regeln über die Abhängigkeit von T_c von der Wahl der stabilisierenden Lewis-Base L, des verwendeten β-Diketonats sowie der Kernigkeit der Verbindungen aufstellen:

(1) Die Koaleszenztemperatur ist von der Wahl des β-Diketonat-Anions im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu unabhängig. In den Komplexreihen des thiacyclischen Alkins [Cu(β-diketonat)*tmtch] (3–6) und des Bis(3,3-dimethyl-1-butinyl)sulfids [Cu₂(β-diketonat)₂*S(C≡C'Bu)₂] liegen die Koaleszenztemperaturen im Bereich von 300–330 K. Eine Ausnahme macht Komplex 3. Hier ist T_c nur 260 K.

(2) Die Koaleszenztemperaturen der alkinsubstituierten Cu(I)-β-diketonat-Komplexe sind deutlich höher als die der Phosphan-Komplexe. Während, mit Ausnahme von 3, für die Alkin-Komplexe Koaleszenztem-

peraturen von über 300 K gefunden werden, liegen die Werte für die Phosphan-Komplexe unter 240 K [5].

(3) Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen ein- und zweikernigen Komplexen zu erkennen.

3. Röntgenographische Untersuchungen

Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von den Komplexen [Cu(acac)*tmtch] (5) und [Cu(thd)*tmtch] (6) durchgeführt. Geeignete Einkristalle dieser Verbindungen erhält man aus entsprechenden *n*-Hexan-Lösungen nach mehrtägiger Lagerung bei -35°C . Der Datensatz von 5 wurde bei -100°C auf einem Vierkreiseinkristalldiffraktometer (Fa. Enraf-Nonius, CAD4) mit monochromatischer Cu K α -Strahlung gesammelt ($\omega/2\theta$ -Scan), während 6 auf einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer mit monochromatischer Mo K α -Strahlung ($\omega/2\theta$ -Scan) ebenfalls bei -100°C vermessen wurde. Die Strukturlösung geschah jeweils mit Direkten Methoden [22]. Die Verfeinerung der Strukturen erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL [23]. Die vollständigen kristallographischen Daten der Komplexe 5 und 6 sind in Tabelle 3 aufgeführt; in Tabellen 4 und 5 finden sich die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 5 und 6 [24]. Figs. 1 und 2 zeigen die röntgenographisch bestimmten Molekülstrukturen von 5 und 6.

Die Molekülstrukturen der Komplexe [Cu(acac)*tmtch] (5) und [Cu(thd)*tmtch] (6) besitzen das gleiche Strukturelement, das bei allen bisher röntgenographisch

Tabelle 4

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 5

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	915(1)	5496(1)	6580(1)	21(1)
S(1)	2540(1)	4704(1)	9376(1)	31(1)
O(1)	-962(2)	6075(2)	6076(1)	29(1)
O(2)	2044(2)	5997(2)	5728(1)	28(1)
C(10)	2136(2)	4800(2)	7507(2)	23(1)
C(11)	834(2)	4805(2)	7655(1)	23(1)
C(12)	-170(2)	4617(2)	8287(1)	22(1)
C(13)	-765(3)	5840(3)	8534(2)	32(1)
C(14)	-1461(3)	3789(3)	7967(2)	33(1)
C(15)	775(2)	4004(2)	9019(1)	26(1)
C(16)	3724(3)	4027(3)	8694(2)	30(1)
C(17)	3711(2)	4604(2)	7829(2)	25(1)
C(18)	4520(3)	5812(3)	7882(2)	41(1)
C(19)	4416(3)	3710(3)	7279(2)	37(1)
C(20)	-2713(3)	6824(3)	5015(2)	48(1)
C(21)	-1147(3)	6509(2)	5350(2)	31(1)
C(22)	-54(3)	6687(2)	4840(2)	34(1)
C(23)	1440(3)	6434(2)	5045(2)	30(1)
C(24)	2463(4)	6663(3)	4408(2)	44(1)

untersuchten, einkernigen Komplexen des Typs [Cu(β -diketonat)*Alkin] (Alkin = PhC \equiv CPh [12], MeC \equiv CMe [13] und Me₃SiC \equiv CSiMe₃, [15]) gefunden wurde. Das Kupfer(I)-Ion ist trigonal-planar über den Mittelpunkt der Acetylenfunktion des Alkins sowie chelatisierend über beide Sauerstoffatome des β -Diketonat-Anions koordiniert. Die Cu- η^2 (C \equiv C)-Bindungslängen, die ein Maß für die Koordinationsstärke des Alkins an das

Tabelle 3

Kristallographische Daten von 5 und 6

	5	6
Summenformel	C ₁₅ H ₂₃ CuO ₂ S	C ₂₁ H ₃₅ CuO ₂ S
Molare Masse (g mol ⁻¹)	330.95	415.12
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Formeleinheiten in der Elementarzelle Z	4	4
Meßtemperatur (K)	173	173
Zellparameter a (pm)	917.8(2)	1234.8(2)
b (pm)	1107.9(2)	954.0(2)
c (pm)	1631.5(2)	1902.5(2)
β (°)	97.61(2)	91.14(2)
Zellvolumen V ($\times 10^6$ pm ³)	1644.5(6)	2240.7(6)
Beugungswinkel 2 θ (°)	4.5–153.0	5.0–55.0
Wellenlänge (pm)	1.54178	0.71073
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3443	4483
Zahl der symmetrieunabhängigen und signifikanten Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$)	3373	2636
Zahl der verfeinerten Parameter	176	230
R-Werte	0.0633	0.0460
Gewichtung [$\sigma^2(F) + gF^2$] ⁻¹	$g = 0.0003$	$g = 0.0005$
Signifikanzgrenze	$4\sigma(F_0)$	$4\sigma(F_0)$
Kristallgröße (mm)	0.5/0.5/0.2	0.4/0.5/0.2
Linearer Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	3.019	1.078
Röntgenographische Dichte ρ (g cm ⁻³)	1.337	1.230
Restelektronendichte in der letzten Differenzfourierrechnung (e Å ⁻³)	1.11	0.50
	-1.68	-0.65

Tabelle 5

Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von 6

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	966(1)	10749(1)	1147(1)	29(1)
S(1)	-2909(1)	11135(2)	1302(1)	52(1)
O(1)	1960(2)	9538(3)	1624(2)	36(1)
O(2)	2029(2)	11809(3)	656(2)	29(1)
C(20)	3602(3)	8644(5)	2080(2)	33(1)
C(21)	2998(3)	9677(4)	1616(2)	27(1)
C(22)	3525(3)	10704(5)	1223(2)	29(1)
C(23)	3053(3)	11706(4)	790(2)	24(1)
C(24)	3772(3)	12793(5)	430(2)	30(1)
C(25)	4831(3)	8802(6)	2086(3)	43(2)
C(26)	3231(5)	8859(7)	2836(3)	71(2)
C(27)	3312(4)	7180(6)	1831(4)	73(3)
C(28)	3079(4)	13833(5)	19(3)	52(2)
C(29)	4444(4)	13563(5)	985(3)	40(2)
C(30)	4539(3)	12029(5)	-70(2)	40(2)
C(10)	-499(3)	11350(5)	975(3)	32(1)
C(11)	-505(3)	10363(5)	1389(3)	32(1)
C(12)	-1179(3)	9393(5)	1822(3)	39(2)
C(13)	-756(4)	7904(5)	1834(3)	60(2)
C(14)	-1246(4)	9969(6)	2568(3)	51(2)
C(15)	-2296(3)	9428(5)	1444(3)	45(2)
C(16)	-2293(4)	11767(6)	506(3)	47(2)
C(17)	-1154(3)	12430(5)	586(2)	31(1)
C(18)	-1190(4)	13770(5)	1024(3)	49(2)
C(19)	-707(4)	12741(6)	-140(3)	52(2)

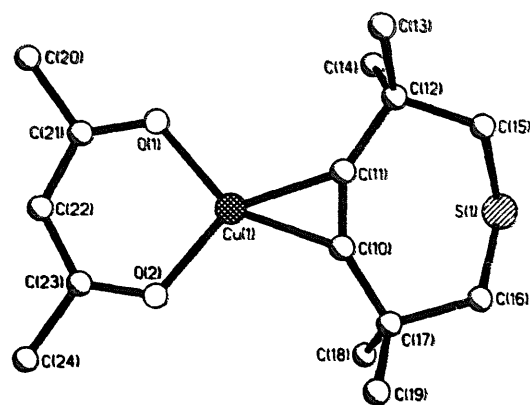


Fig. 1. Molekülstruktur von 5.

Ein Vergleich der strukturellen Daten von den Komplexen 5 und 6 mit den entsprechenden einkernigen, alkinsubstituierten Cu(I)-hfac-Komplexen ist nicht aussagekräftig, da hierbei sowohl das Anion als auch der neutrale Ligand L variiert werden, deren Einfluß auf die Atomabstände und Bindungswinkel nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können. Interessant ist hingegen der Vergleich von 5 und 6 mit den entsprechenden Daten der zweikernigen Komplexe des Bis(3,3-dimethyl-1-butynyl)sulfids $[\text{Cu}_2(\text{acac})_2^* \text{S}(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2]$ ($\text{Cu}-\text{O}$: 192.7 pm, $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$: 194.5 pm) und $[\text{Cu}_2(\text{thd})_2^* \text{S}(\text{C}\equiv\text{C}'\text{Bu})_2]$ ($\text{Cu}-\text{O}$: 191.0 pm, $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$: 193.5 pm) [1]. Sowohl die $\text{Cu}-\text{O}$ - als auch die $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen sind in den Komplexen des cyclischen Alkins gegenüber den entsprechenden Komplexen des Bisalkins bei gleichem β -Diketonat kürzer. Die $\text{Cu}-\text{O}$ -Abstände sind dabei um gut 1 pm kürzer (5: 192.0 pm; 6: 191.0 pm), während die $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Abstände um ca. 2 pm verkürzt sind (5: 192.3 pm; 6: 191.8 pm). Die Tatsache, daß die Bindungen zum Anion und Alkin kürzer sind, zeigt deutlich, daß das 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin stärkere Rückbindungsanteile vom Cu(I)-Ion zum Alkin gegenüber dem Bisalkinylsulfid ausbilden kann.

Cu(I)-Fragment sind, sind in beiden Komplexen mit 192.2 pm in 5 und 191.8 pm in 6 nahezu gleich, werden also durch die Variation des β -Diketonats nur unwesentlich beeinflusst. Der gleiche Befund wurde von uns schon in der Cu(I)- β -diketonat-Komplexreihe des Bis(3,3-dimethyl-1-butynyl)sulfids festgestellt [1]. In den bisher einzigen röntgenographisch untersuchten einkernigen Cu(I)-Komplexen des cyclischen Alkins TMTCH findet man geringfügig längere $\text{Cu}-\eta^2(\text{C}\equiv\text{C})$ -Bindungslängen (Cyclopentadienyl-Komplex $[\text{CuCp}^* \text{tmtch}]$: 195.4(3) und 193.7(2) pm bzw. N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinat-Komplex $[\text{CuPhC}(\text{NSiMe}_3)_2^* \text{tmtch}]$: 192.8(2) und 194.2(2) pm [25]).

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Komplexe 5 und 6

	5	6
Cu-C(10)	192.0(2)	191.9(4)
Cu-C(11)	192.5(2)	191.7(4)
Cu-O(1)	191.9(2)	190.3(3)
Cu-O(2)	192.1(2)	191.6(3)
C \equiv C	125.0(3)	122.8(7)
O-Cu-O	97.7(1)	96.3(1)
C-Cu-C	37.9(1)	37.3(2)
C \equiv C-C(12)	146.1(2)	146.6(4)
C \equiv C-C(17)	147.3(2)	146.6(4)

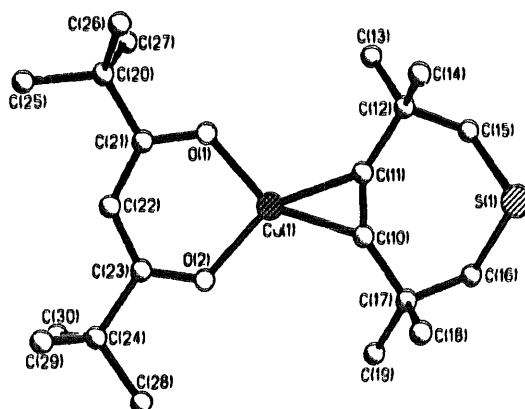


Fig. 2. Molekülstruktur von 6.

4. Experimenteller Teil

Das 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (TM-TCH; **1**) [26] sowie der Komplex $[\text{CuCl}^* \text{tmch}]_2$ [20] wurden nach bekannter Literaturvorschrift synthetisiert. Alle Arbeiten wurde unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Die Aufnahme der spektroskopischen Daten erfolgte auf folgenden Geräten: IR: Perkin-Elmer FT-IR 1720; $^1\text{H-NMR}$: Gemini 200 BB (Fa. Varian); $^{13}\text{C-NMR}$: AM-360 (Fa. Bruker).

4.1. Synthese von $[\text{Cu}_2(\text{hfac})^* \text{tmch}]$ (**2**)

Zu einer roten Suspension aus 210 mg (1.47 mmol) Kupfer(I)-oxid und 0.26 ml (1.55 mmol) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin in 15 ml THF gibt man bei -10°C eine Lösung von 0.44 ml (3.10 mmol) 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylaceton in 5 ml THF. Nach einstündigem Rühren bei 0°C läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere achtzehn Stunden. Die orangegrünliche, fast klare Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bis zur Trockene abdestilliert. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (0.45 mmol; 30%). Eigenschaften: gelbes Pulver; etwas löslich in THF, schwerlöslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und *n*-Hexan, Fp. 144°C . IR (KBr) 2985, 2939, 2906, 2879, 1780 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1755 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1640, 1599, 1555, 1527, 1480, 1471, 1460, 1444, 1410, 1389, 1372, 1347, 1270, 1205, 1145, 1102, 998, 960, 813, 796, 745, 676, 617, 589 cm^{-1} . NMR-spektroskopische Untersuchungen waren aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Analyse. Gef. C, 33.5; H, 2.8. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{O}_4\text{S}$ (709.50) ber. C, 33.9; H, 2.6%.

4.2. Synthese von $[\text{Cu}(\text{hfac})^* \text{tmch}]$ (**3**)

Zu einer Suspension von 570 mg (0.80 mmol) des Komplexes **2** in 20 ml *n*-Hexan gibt man bei Raumtemperatur 4.0 ml einer 0.2 molaren 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin/*n*-Hexan-Lösung. Man rührt solange, bis man eine klare, gelbe Lösung erhält. Das Produkt kristallisiert bei -35°C als gelbes, mikrokristallines Pulver aus.

Ausbeute: 350 mg (0.79 mmol; 49%). Eigenschaften: gelbes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und *n*-Hexan, Fp. 125°C . IR (KBr) 2977, 2940, 2899, 2874, 1979 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1642, 1594, 1553, 1525, 1482, 1468, 1459, 1384, 1366, 1346, 1262, 1208, 1146, 1099, 956, 844, 797, 674, 615, 587 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) 1.29 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.84 (s, 4H, SCH_2), 6.17 (s, 1H, COCHCO) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 90.6 MHz) 26.60 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 35.74 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 51.00 (s, SCH_2), 89.99 (s, COCHCO), 107.49 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 117.67 (q, COCF_3 , $J_{\text{CF}} = 284.1$ Hz), 178.18 (q,

COCF_3 , $J_{\text{CF}} = 34.9$ Hz) ppm. Analyse. Gef. C, 41.1; H, 4.1. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{CuF}_6\text{O}_2\text{S}$ (438.90) ber. C, 41.1; H, 3.9%.

4.3. Synthese von $[\text{Cu}(\beta\text{-diketonat}^* \text{tmch})]$ mit $\beta\text{-diketonat} = \text{tfac}$ (**4**), *acac* (**5**) und *thd* (**6**)

Zu einer farblosen Suspension aus 400 mg (0.75 mmol) $[\text{CuCl}^* \text{tmch}]_2$ in 25 ml THF gibt man bei 0°C eine Lösung aus ca. 1.65 mmol des entsprechenden Natrium- β -diketonats in 5 ml THF. Nach einstündigem Rühren läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt eine weitere Stunde. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der verbleibende weiße Rückstand mit 75 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach anschließender Filtration wird das Rohprodukt durch Abdestillation des *n*-Hexans bis zur Trockene aus dem Filtrat gewonnen. Hochreines Produkt erhält man durch Sublimation bei 0.01 Torr (ca. 110°C).

4.3.1. $[\text{Cu}(\text{tfac})^* \text{tmch}]$ (**4**)

Eingesetzte Menge Na(tfac): 293 mg (1.66 mmol). Ausbeute: 400 mg (1.04 mmol; 69%). Eigenschaften: weißes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und *n*-Hexan, Fp. 129°C . IR (KBr) 2972, 2941, 2902, 2868, 1969 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1623, 1560, 1523, 1469, 1455, 1404, 1382, 1362, 1300, 1275, 1261, 1225, 1188, 1144, 1132, 1025, 955, 941, 860, 847, 782, 733, 610, 587 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) 1.26 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.13 (s, 3H, COCH_3), 2.77 (s, 4H, SCH_2), 5.77 (s, 1H, COCHCO) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 90.6 MHz) 26.57 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.93 (s, COCH_3), 35.10 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 50.87 (s, SCH_2), 94.82 (s, COCHCO), 107.83 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 118.74 (q, COCF_3 , $J_{\text{CF}} = 284.6$ Hz), 170.62 (q, COCF_3 , $J_{\text{CF}} = 33.2$ Hz), 197.87 (s, COCH_3) ppm. Analyse. Gef. C, 46.8; H, 5.4. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{CuF}_3\text{O}_2\text{S}$ (384.92) ber. C, 46.8; H, 5.2%.

4.3.2. $[\text{Cu}(\text{acac})^* \text{tmch}]$ (**5**)

Eingesetzte Menge Na(acac): 200 mg (1.63 mmol). Ausbeute: 384 mg (1.17 mmol; 78%). Eigenschaften: weißes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und *n*-Hexan, Fp. 116°C . IR (KBr) 2965, 2934, 2897, 2868, 1961 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1598, 1527, 1514, 1467, 1445, 1399, 1377, 1360, 1354, 1265, 1260, 1020, 929, 849, 771, 591, 458 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) 1.26 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.96 (s, 6H, COCH_3), 2.75 (s, 4H, SCH_2), 5.37 (s, 1H, COCHCO) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 90.6 MHz) 26.67 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.75 (s, COCH_3), 35.03 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 50.93 (s, SCH_2), 99.40 (s, COCHCO), 108.18 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 190.03 (s, COCH_3) ppm. Analyse. Gef. C, 54.2; H, 6.9. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{CuO}_2\text{S}$ (330.95) ber. C, 54.4; H, 7.0%.

4.3.3. $[\text{Cu}(\text{thd})^* \text{tmch}]$ (**6**)

Eingesetzte Menge Na(thd): 340 mg (1.65 mmol). Ausbeute: 383 mg (0.92 mmol; 61%). Eigenschaften:

weißes Pulver; löslich in THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 und *n*-Hexan, Fp. 172°C. IR (KBr) 2963, 2895, 2866, 1955 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1559, 1539, 1503, 1398, 1379, 1360, 1143, 954, 875, 847, 798, 629 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) 1.14 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.27 (s, 12H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.76 (s, 4H, SCH_2), 5.70 (s, 1H, COCHCO) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 90.6 MHz) 26.60 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.30 (s, $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 34.98 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 41.35 (s, $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$), 50.91 (s, SCH_2), 89.39 (s, COCHCO), 108.18 (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 199.62 (s, $\text{COC}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Analyse. Gef. C, 60.5; H, 8.2. $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{CuO}_2\text{S}$ (415.12) ber. C, 60.8; H, 8.5%.

Dank

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

Literatur und Bemerkungen

- [1] G. Schmidt und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 503 (1995) 101.
- [2] T.T. Kodas und M.J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994.
- [3] H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler und T.T. Kodas, *Polyhedron*, 10 (1991) 645.
- [4] H.-K. Shin, K.M. Chi, J. Farkas, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 424.
- [5] H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler und T.T. Kodas, *Can. J. Chem.*, 70 (1992) 2954.
- [6] K.M. Chi, T.S. Cobitt, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *J. Organomet. Chem.*, 449 (1993) 181.
- [7] D. Gibson, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., A* (1970) 367.
- [8] G. Doyle, K.A. Eriksen und D. Van Engen, *Organometallics*, 4 (1985) 830.
- [9] J.A. Norman, B.A. Muratore, P.N. Dyer, D.A. Roberts und A.K. Hochberg, *J. de Phys., IV Col. C2* (1991) 271.
- [10] K.M. Chi, H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, E.N. Duesler und T.T. Kodas, *Polyhedron*, 10 (1991) 2293.
- [11] T.H. Baum, C.E. Larson und G. May, *J. Organomet. Chem.*, 425 (1992) 189.
- [12] K.-M. Chi, H.-K. Shin, M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas und E.N. Duesler, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4293.
- [13] T.H. Baum und C.E. Larson, *Chem. Mater.*, 4 (1992) 365.
- [14] T.H. Baum und C.E. Larson, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 154.
- [15] P. Doppelt und T.H. Baum, IBM Almaden Research Center, San Jose, California, persönliche Mitteilung.
- [16] F. Olbrich, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) 365, und dort zitierte Literatur.
- [17*] Da für Komplex 2 wegen der schlechten Löslichkeit keine Bestimmung der molaren Masse durchgeführt werden konnte, ist nicht völlig auszuschließen, daß ein vierkerniger oder polymerer Komplex mit verbrückenden Hexafluoracetylacetonato-Liganden vorliegt. Die Formulierung für 2 als monomeres, zweikerniger Komplex geschieht in Analogie zu einem zweikernigen $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ -Dikupfer-Komplex [15].
- [18] F. Olbrich, U. Behrens, G. Gröger und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 448 (1993) C10; F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 299.
- [19] G.G. Aleksandrov, I.R. Gol'ding, S.R. Sterling, A.M. Sladkov, Y.T. Struchkov, I.A. Garbuzova und V.T. Aleksanyan, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 29 (1980) 2679.
- [20] F. Olbrich, G. Schmidt, U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 421.
- [21] Die dynamischen NMR-Untersuchungen erfolgten an einem Gerät WP 80 der Fa. Bruker bei einer Meßfrequenz von 80 MHz nach dem PFT-Prinzip. Als interner Standard diente das Signal des verwendeten Lösungsmittels. Es wurden Lösungen vermessen, in denen ein Verhältnis der im Komplex enthaltenen $\text{Cu(I)-}\beta$ -diketonat-Fragmente zu freien β -Diketon von 1 : 1 eingestellt wurde. Die Koaleszenztemperaturen T_c sind von den Absolutkonzentrationen der Lösungen nahezu unabhängig.
- [22] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
- [23] G.M. Sheldrick, *SHELXL-PLUS: Release 4.0*, Siemens Crystallographic Research Systems, 1990.
- [24] Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-58948 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [25] F. Olbrich, G. Schmidt, E. Weiss und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 299.
- [26] A. Krebs und H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 2074. Note added in proof: H. Lang und Mitarbeiter berichteten kürzlich ebenfalls über monomere Acetylacetonato-Kupfer(I)-Komplexe von Alkinen (H. Lang, K. Köhler und M. Büchner, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 525).