

mehr als zur Erfüllung der 18-Elektronen-Regel für alle Rutheniumatome erforderlich wären. Ein derartiger Elektronenüberschuß wurde schon früher bei diesem Strukturtyp beobachtet und theoretisch gerechtfertigt^[11].

Die drei Bindungsmodi des C_6H_4O -Fragments (η^6 des Arens, M-C-M-Dreizentrenbindung und μ -OR-Koordination) sind jeder für sich in Ru- und Os-Komplexen nicht ungewöhnlich^[12]. Zusammen kommen sie im Titelkomplex erstmals vor. Sie demonstrieren einerseits, wie weit die „Beladung“ eines so einfachen Moleküls wie des Phenols mit Metallatomen gehen kann, andererseits, wie die Vielfachkoordination die sehr offene Metallatomanordnung stabilisieren kann. Im Kontext der Cluster-Oberflächen-Analogie machen sie auf die Möglichkeit zur mehrfachen Funktionalisierung des Substrats (hier des Phenols) und die Verformbarkeit der Oberfläche durch die Anknüpfung des Substrats aufmerksam.

Eingegangen am 15. September 1989 [Z 3550]

CAS-Registry-Nummern:

$[H_2Ru_6(CO)_{16}(\mu-C_6H_4O)]$, 124620-65-1; $Ru_3(CO)_{12}$, 15243-33-1; Phenol, 108-95-2.

- [1] R. A. Sheldon: *Chemicals from Synthesis Gas*, D. Reidel, Dordrecht 1983.
- [2] Vgl. für die häufigsten Carbonylmetallverbindungen G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4, Pergamon, Oxford 1982.
- [3] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91.
- [4] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. A. Kilty, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2859; b) K. A. Azam, A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, L. New, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 1086.
- [5] B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Inorg. Synth.* 13 (1972) 92.
- [6] G. R. Crooks, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, *J. Chem. Soc. A* 1969, 797.
- [7] S. Aime, M. Botta, R. Gobetto, D. Osella, F. Padovan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 253.
- [8] 0.50 g (0.78 mmol) $Ru_3(CO)_{12}$ und 0.74 g (7.8 mmol) Phenol, 4 d in 20 mL siedendem Cyclohexan. Nach Entfernen von C_6H_{12} und C_6H_5OH im Vakuum Chromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (10:1 bis 4:1) über Kieselgel. Nach 0.20 g (40%) $Ru_3(CO)_{12}$ erhält man 0.13 g (29%) $[H_2Ru_6(CO)_{16}(\mu-C_6H_4O)]$. Schwarze Kristalle, Fp = 180 °C (Zers.); IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu}$ = 2122 w, 2083 m, 2051 vs, 2031 m, 1983 sh, 1957 m, 1791 w cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$, int. TMS) ABCD-Muster mit Signalschwerpunkten bei δ = 3.63, 4.27, 6.08 und 6.87, Hydridsignale bei -11.78 und -21.72.
- [9] Strukturdaten: monoklin, $C2/c$, a = 3686.5(5), b = 905.2(5), c = 1827.5(4) pm, β = 102.23(3)°, Z = 8, 3165 Reflexe, R = 0.038. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54069, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] J. R. Goutsmith, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 640; *ibid.* 1983, 246.
- [11] P. Sundberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1307; D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *Organometallics* 2 (1983) 435.

Bis(1,4,7-trithiacyclononan)gold-Dikation: Ein paramagnetischer, einkerniger Au^{II} -Komplex **

Von Alexander J. Blake, John A. Greig, Alan J. Holder,
Timothy I. Hyde, Anne Taylor und Martin Schröder*

Der makrocyclische potentielle 6-Elektronen-Donor $[9]anS_3$ (1,4,7-Trithiacyclononan), der Metall-Ionen vor-

[*] Dr. M. Schröder, Dr. A. J. Blake, J. A. Greig, Dr. A. J. Holder,
Dr. T. I. Hyde, A. Taylor
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, GB-Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert. J.A.G. dankt Amersham International sowie dem SERC für den CASE Award.

zugsweise facial bindet^[11, 21], kann sich auch derart koordinieren, daß er sich den stereochemischen Gegebenheiten einer Reihe von Übergangsmetallen anpaßt^[31]. Im Rahmen unserer Untersuchungen von $[9]anS_3$ -Komplexen der Übergangsmetalle der sechsten Periode^[3a] berichten wir hier über den ersten strukturell charakterisierten einkernigen Au^{II} -Komplex $[Au([9]anS_3)_2]^{2+}$.

Die Reaktion von $KAuCl_4$ mit zwei Äquivalenten $[9]anS_3$ in siedendem wäßrigem HBf_4 (40%)/MeOH lieferte eine rotbraune Lösung, die nach Zugabe von Wasser mit CH_3NO_2 extrahiert wurde. Die CH_3NO_2 -Lösung wurde gefiltert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH_3CN aufgenommen. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether fiel in einer Ausbeute von 50% der Komplex $[Au([9]anS_3)_2](BF_4)_2$ aus. $[Au([9]anS_3)_2]^{2+}$ zeigt charakteristische Banden im UV/VIS-Spektrum bei λ = 398 (ϵ = 7990) und 234 nm ($15\,000\,M^{-1}\,cm^{-1}$) sowie ein starkes ESR-Signal bei g_{av} = 2.010 (T = 77 K). Ferner wird eine deutliche Hyperfeinkopplung mit dem ^{197}Au -Kern (I = 3/2, 100%) beobachtet (A_{av} = 57.3 G) (Abb. 1).

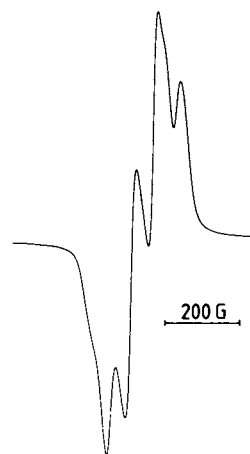


Abb. 1. ESR-Spektrum von $[Au([9]anS_3)_2]^{2+}$ in CH_3CN bei 77 K.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung $[Au([9]anS_3)_2](BF_4)_2 \cdot 2\,CH_3CN$ wurden aus CH_3CN/Et_2O erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse^[4] des Komplexes (Abb. 2) bestätigt eindeutig, daß eine einkernige d^9 - Au^{II} -Spezies vorliegt: Im zentrosymmetrischen Kation ist Au^{II} an sechs Thioether-Donoreinheiten gebunden (Au-S1 2.839(5), Au-S4 2.462(5), Au-S7 2.452(5) Å). Die beiden $[9]anS_3$ -Makrocyclen bilden folglich einen Käfig um das d^9 - Au^{II} -Zentrum; wegen des Jahn-Teller-Effekts ergibt

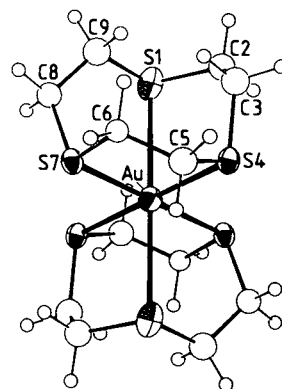


Abb. 2. Struktur von $[Au([9]anS_3)_2]^{2+}$ im Kristall.

sich eine verzerrt oktaedrische Koordination. Interessanterweise ist auch das verwandte d^9 -Komplex-Kation $[\text{Cu}(\text{[9]anS}_3)_2]^{2+}$ oktaedrisch koordiniert, obwohl die tetragonale Verlängerung in diesem Fall weniger stark ausgeprägt ist als bei der Au^{II} -Verbindung ($\text{Cu-S1 } 2.419(3)$, $\text{Cu-S4 } 2.426(3)$, $\text{Cu-S7 } 2.459(3) \text{ \AA}^{[1]}$).

$[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{2+}$ ist im festen Zustand luftstabil. In Methanol kann es zu der farblosen d^{10} - Au^{I} -Spezies $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^0$ reduziert ($E_{\text{pc}} = +0.10 \text{ V vs. Fc}^0/\text{Fc}$) sowie zum d^8 - Au^{III} -Komplex $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{3+}$ oxidiert werden ($E_{1/2} = +0.46 \text{ V vs. Fc}^0/\text{Fc}$)^[3b]. Bei der Oxidation von Au^{II} zu Au^{III} ($\lambda_{\text{max}} = 334 (\epsilon = 19\,765)$, 246 nm ($20\,265 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)) registriert man im UV/VIS-Spektrum zwei isobestische Punkte ($\lambda_{\text{iso}} = 372$, 208 nm). Die Herstellung von $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{2+}$ hängt von der Kontrolle der Redoxreaktionen ab. Die Isolierung der elektrochemisch erzeugten Au^{II} -Spezies wird durch Probleme bei der Entfernung des basischen Elektrolyts und bei der Reinigung des Komplexes erschwert.

Bisher sind nur sehr wenige einkernige Au^{II} -Spezies beschrieben worden. Bei den meisten handelt es sich um Intermediate oder um Verbindungen mit ausgeprägter Ladungsdelokalisierung über die Liganden, z. B. in $[\text{Au}(\text{mnt})_2]^{2+}$ ($\text{mnt} = 2,3$ -Dimercapto-2-butendinitril)^[5]. $[\text{9]anS}_3$ ist bis $+0.99 \text{ V}$ (vs. Fc^0/Fc) redox-inaktiv^[2], was die Vermutung nahelegt, daß eine Delokalisierung der positiven Ladung in $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{2+}$ über die Thioetherseinheiten nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Koordinationssphäre des Au-Zentrums in $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{2+}$ entspricht völlig der eines d^9 -Übergangsmetallzentrums und spiegelt die Fähigkeit von $[\text{9]anS}_3$ wider, ansonsten hochreaktive radikalische Metallzentren einzukapseln und dadurch zu stabilisieren. Interessanterweise ist auch der Hexathialigand $[\text{18]anS}_6$ in der Lage, Au^{I} -, Au^{II} - und Au^{III} -Zentren durch Komplexbildung zu stabilisieren.

Eingegangen am 4. September 1989 [Z 3536]

- [1] R. S. Glass, W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266.
- [2] K. Wiegardt, H.-J. Küppers, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3067; H.-J. Küppers, A. Neves, C. Pomp, D. Ventur, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, *ibid.* 25 (1986) 2400.
- [3] a) M. Schröder, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 517, zit. Lit.; M. N. Bell, A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, A. J. Lavery, G. Reid, M. Schröder, *J. Inclusion Phenom.* 5 (1987) 169; b) A. J. Blake, R. O. Gould, J. A. Greig, A. J. Holder, T. I. Hyde, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 876.
- [4] Strukturbestimmung von $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{2+} \cdot 2 \text{ BF}_4^- \cdot 2 \text{ CN}_3\text{CN}$: Ein orangefarbener, säulenförmiger Kristall ($0.55 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$) wurde aus der Mutterlauge in eine Lindemann-Kapillare transferiert und eingeschmolzen und in einem Stoß-STADI-4-Vierkreisdiffraktometer mit Oxford-Cryosystems-Tiefemperaturvorrichtung gemessen [6]. $M_r = 813.28$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pcab$, $a = 8.6921(13)$, $b = 14.823(3)$, $c = 21.5687(23) \text{ \AA}$, $V = 2779.0 \text{ \AA}^3$ [aus 2θ -Werten von 42 Reflexen, gemessen bei $\pm 2\theta = 24 \rightarrow 26^\circ$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$], $T = 173 \text{ K}$, $\rho_{\text{calc}} = 1.944 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.781 \text{ mm}^{-1}$. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $T = 173 \text{ K}$, ω - 2θ -Scans, 2715 gemessene Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$), 1586 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.022$), 1146 Daten mit $F \geq 4\sigma(F)$ durch vorläufige Absorptionskorrektur mit Ψ -Scans erhalten. Die Au-Atome wurden auf einem Inversionszentrum lokalisiert, darauf basierend wurde die Lage der S-Atome durch DIRDIF [7] ermittelt. Kleinste-Quadrat-Verfeinerung und Differenz-Fourier-Synthese [8] lieferten die Lagen aller anderen Nicht-Wasserstoffatome. Endgültige Absorptionskorrekturen durch DIFABS [9]. Das BF_4^- -Anion ist leicht fehlgeordnet. Die H-Atome wurden in festen, berechneten Positionen gehalten [8]. R , $R_w = 0.0663$ bzw. 0.0859 für 123 Parameter, $S = 1.209$. Maximale und minimale Restelektronendichte $+1.50$ bzw. -1.21 e \AA^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] R. J. Puddephat in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford 1987, Kap. 54, S. 861; A. MacCragh, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* 87

- (1965) 2496; J. H. Waters, H. B. Gray, *ibid.* 87 (1965) 3534; I. F. Warren, M. F. Hawthorne, *ibid.* 90 (1968) 4823; J. H. Waters, I. J. Bergendahl, S. R. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 834; R. Kirmse, B. Lorenz, W. Windsch, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 384 (1971) 160; T. J. Bergendahl, E. M. Bergendahl, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 638; R. L. Schlupp, A. H. Maki, *ibid.* 13 (1974) 44; J. G. M. Rens, M. P. A. Viegars, E. de Boer, *Chem. Phys. Lett.* 28 (1974) 104; T. J. Bergendahl, J. H. Waters, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2556; W. S. Crane, H. Beall, *Inorg. Chim. Acta* 31 (1978) L469, zit. Lit.
- [6] J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* 19 (1986) 105.
- [7] DIRDIF: P. T. Beurskens, W. P. Bosman, H. M. Doesbury, T. E. M. van den Hark, P. A. J. Prick, J. H. Noordik, G. Beurskens, R. O. Gould, V. Parthasarathia, *Applications of Direct Methods to Difference Structure Factors*, University of Nijmegen, Netherlands, 1983.
- [8] SHELX 76: G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge 1976.
- [9] DIFABS: N. Walker, D. Stuart, *Program for Empirical Absorption Corrections*, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.

Tetrasyilmethan, $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$, das Si/C-Inverse des Tetramethylsilans, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ **

Von Rudolf Hager, Oliver Steigelmann, Gerhard Müller, Hubert Schmidbaur*, Heather E. Robertson und David W. H. Rankin

Wasserstoffhaltiges amorphes Silicium (a-Si:H) findet als Halbleitermaterial nicht zuletzt deshalb großes Interesse, weil sich seine optoelektrischen Eigenschaften durch den Einbau anderer Elemente auf einfache Weise gezielt variieren lassen. Neben der Dotierung mit Elementen aus der III. oder V. Hauptgruppe bieten sich dazu vor allem Kohlenstoff und Germanium an, wobei durch Kohlenstoff (a-SiC:H) die Beweglichkeitslücke des amorphen Halbleiters erweitert, durch Germanium (a-SiGe:H) aber verkleinert wird. Diese Schichten werden üblicherweise durch Plasma-Dampfphasenzerlegung (PE-CVD) von Gemischen aus SiH_4 und CH_4 bzw. GeH_4 hergestellt. So gewonnene a-SiC:H-Filme weisen aber – insbesondere bei hohem Kohlenstoffgehalt – im Gegensatz zu den a-SiGe:H- und zu reinen a-Si:H-Schichten erheblich schlechtere optoelektrische Eigenschaften auf^[1].

Vielfältige Untersuchungen in jüngster Zeit haben gezeigt, daß der Kohlenstoff bei Verwendung von Methan wegen der relativ hohen Stabilität der CH-Bindungen vorwiegend in Form von CH_3 -Gruppen in die Schichten eingebaut wird und somit zum Aufbau des amorphen Netzwerks kaum einen Beitrag leistet, vielmehr sogar das Netzwerk lockert^[2]. Um nun a-SiC:H-Schichten mit großer Beweglichkeitslücke – ein „optisches gap“ von mindestens 2 eV ist vor allem für eine Anwendung im Solarzellenbereich interessant^[3] – und dennoch zufriedenstellenden elektronischen Eigenschaften herzustellen, müssen die Kohlenstoffatome in effizienter Weise, am besten substituentenfrei, in das Si-Netzwerk eingebaut werden. Eine Möglichkeit dazu besteht in der Verwendung von solchen Organosilanen als Kohlenstoffquelle („feedstock“), die wenige oder keine CH-Funktionen mehr aufweisen, wie dies bei den Endgliedern der Reihe der Silylmethane $(\text{H}_3\text{Si})_x\text{CH}_4-x$ ($x = 1, 2, 3$ oder 4) der Fall ist. Zwar

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. R. Hager, Dipl.-Chem. O. Steigelmann [*], Priv.-Doz. Dr. G. Müller [*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. H. E. Robertson [*], Dr. D. W. H. Rankin [*] Department of Chemistry, University of Edinburgh West Mains Road, UK-Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

[*] Röntgenstrukturanalyse

[*] Elektronenbeugungsanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Organisation der Europäischen Gemeinschaft [EN3 S-0059-D(B)], von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden von der Fa. Wacker-Chemie, Burghausen, gefördert.