

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 C₆H₄O-Fragments (η^6 des Arens, M-C-M-Dreizentrenbindung und μ -OR-Koordination) sind jeder für sich in Ru- und Os-Komplexen nicht ungewöhnlich^[2]. 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:

[H₂Ru₆(CO)₁₆(μ -C₆H₄O)], 124620-65-1; Ru₃(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 Carbonylmétallverbindungen 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) Ru₃(CO)₁₂ und 0.74 g (7.8 mmol) Phenol. 4 d in 20 mL siedendem Cyclohexan. Nach Entfernen von C₆H₁₂ und C₆H₄OH im Vakuum Chromatographie mit Hexan/CH₂Cl₂ (10:1 bis 4:1) über Kieselgel. Nach 0.20 g (40%) Ru₃(CO)₁₂ erhält man 0.13 g (29%) [H₂Ru₆(CO)₁₆(μ -C₆H₄O)]. Schwarze Kristalle, Fp = 180 °C (Zers.); IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2122 w, 2083 m, 2051 vs, 2031 m, 1983 sh, 1957 m, 1791 w cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 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. Whitmore, *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-trithiacyclonanon)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]anS₃ (1,4,7-Trithiacyclonanon), 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^[1, 2], kann sich auch derart koordinieren, daß er sich den stereochemischen Gegebenheiten einer Reihe von Übergangsmetallen anpaßt^[3]. Im Rahmen unserer Untersuchungen von [9]anS₃-Komplexen der Übergangsmetalle der sechsten Periode^[3a] berichten wir hier über den ersten strukturell charakterisierten einkernigen Au^{II}-Komplex [Au([9]anS₃)₂]²⁺.

Die Reaktion von KAuCl₄ mit zwei Äquivalenten [9]anS₃ in siedendem wäßrigem HBF₄ (40%)/MeOH lieferte eine rotbraune Lösung, die nach Zugabe von Wasser mit CH₃NO₂ extrahiert wurde. Die CH₃NO₂-Lösung wurde gefiltert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in CH₃CN aufgenommen. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether fiel in einer Ausbeute von 50% der Komplex [Au([9]anS₃)₂](BF₄)₂ aus. [Au([9]anS₃)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 ¹⁹⁷Au-Kern (I = 3/2, 100%) beobachtet (A_{av} = 57.3 G) (Abb. 1).

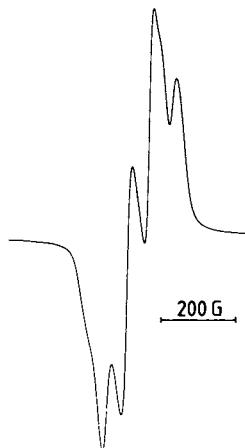


Abb. 1. ESR-Spektrum von [Au([9]anS₃)₂]²⁺ in CH₃CN bei 77 K.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Zusammensetzung [Au([9]anS₃)₂](BF₄)₂ · 2 CH₃CN wurden aus CH₃CN/Et₂O erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse^[4] des Komplexes (Abb. 2) bestätigt eindeutig, daß eine einkernige d⁹-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]anS₃-Makrocyclen bilden folglich einen Käfig um das d⁹-Au^{II}-Zentrum; wegen des Jahn-Teller-Effekts ergibt

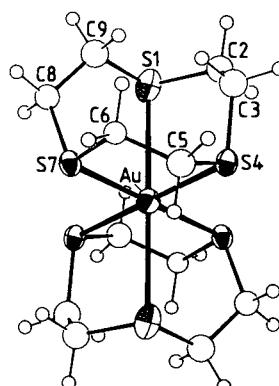


Abb. 2. Struktur von [Au([9]anS₃)₂]²⁺ im Kristall.

sich eine verzerrt oktaedrische Koordination. Interessanterweise ist auch das verwandte d⁹-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 (Cu-S1 2.419(3), Cu-S4 2.426(3), Cu-S7 2.459(3) Å^[1]).

$[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{2+}$ ist im festen Zustand luftstabil. In Methanol kann es zu der farblosen d¹⁰-Au^I-Spezies $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^+$ reduziert ($E_{\text{pc}} = +0.10$ V vs. Fc^{+/Fc}) sowie zum d⁸-Au^{III}-Komplex $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{3+}$ oxidiert werden ($E_{1/2} = +0.46$ V vs. Fc^{+/Fc})^[1b]. Bei der Oxidation von Au^{II} zu Au^{III} ($\lambda_{\text{max}} = 334$ (ε = 19 765), 246 nm (20 265 M⁻¹ cm⁻¹)) registriert man im UV/VIS-Spektrum zwei isosbestische 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 $[\text{Au}(\text{mnt})_2]^{2+}$ (mnt = 2,3-Dimercapto-2-butendinitril)^[5]. [9]anS₃ ist bis +0.99 V (vs. Fc^{+/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 Thioetherinheiten nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Koordinationsphäre des Au-Zentrums in $[\text{Au}(\text{[9]anS}_3)_2]^{2+}$ entspricht völlig der eines d⁹-Übergangsmetallzentrums und spiegelt die Fähigkeit von [9]anS₃, wider, ansonsten hochreaktive radikalische Metallzentren einzukapseln und dadurch zu stabilisieren. Interessanterweise ist auch der Hexathialigand [18]anS₆ in der Lage, Au^I-, Au^{II}- und Au^{III}-Zentren durch Komplexierung 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. Wieghardt, H.-J. Küppers, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3067; H.-J. Küppers, A. Neves, C. Pomp, D. Ventur, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *ibid.* 25 (1986) 2400.
- [3] a) M. Schröder, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 517, zit. Lit.; b) 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; c) 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 × 0.3 × 0.2 mm) wurde aus der Mutterlauge in eine Lindemann-Kapillare transferiert und eingeschmolzen und in einem Stoë-STADI-4-Vierkreisdiffraktometer mit Oxford-Cryosystems-Tieftemperaturvorrichtung vermessen [6]. $M_r = 813.28$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pcab$, $a = 8.6921(13)$, $b = 14.823(3)$, $c = 21.5687(23)$ Å, $V = 2779.0$ Å³ [aus 2θ-Werten von 42 Reflexen, gemessen bei $\pm \omega$ ($2\theta = 24^\circ - 26^\circ$, $\bar{\lambda} = 7.1073$ Å)], $T = 173$ K, $\varrho_{\text{ber}} = 1.944$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.781$ mm⁻¹. MoK_α-Strahlung, $T = 173$ 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 DIRIDIF [7] ermittelt. Kleinst-Quadrat-Verfeinerung und Differenz-Fourier-Synthese [8] lieferten die Lagen aller anderen Nicht-Wasserstoffatome. Endgültige Absorptionskorrekturen durch DIFABS [9]. Das BF₄⁻-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 eÅ⁻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. MacCraugh, 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. Viegers, 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] DIRIDIF: 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. Parthasarathy, *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.

Tetrasilylmethan, $\text{C}(\text{SiH}_3)_4$, 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-Dampfphasenzersetzung (PE-CVD) von Gemischen aus SiH₄ und CH₄ bzw. GeH₄ 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 CH₃-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 effizienterer 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 (H₃Si)_xCH_{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.