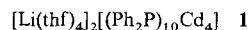


# Synthese und Struktur von $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2\text{[(Ph}_2\text{P)}_{10}\text{Cd}_4]$ – ein dianionischer Komplex mit $\text{Cd}_4\text{P}_{10}$ -Adamantangerüst\*\*

Michael A. Beswick, Paul R. Raithby, Christopher A. Russell, Alexander Steiner, Kerry L. Verhorevoort, Gregory N. Ward und Dominic S. Wright\*

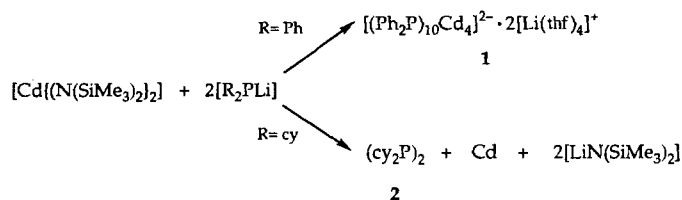
Erhebliches Interesse fanden in den letzten zwanzig Jahren Einkomponenten-Vorstufen (single-source precursor), insbesondere solche mit gut definierten Stöchiometrien aus Elementen der Gruppen 13 und 15, für das chemische Aufdampfen dünner halbleitender Filme, beispielsweise aus GaAs und  $\text{InP}^{[1-3]}$ . Die Verwendung solcher Materialien hat gegenüber der herkömmlichen Zweikomponentenabscheidung, z.B. von GaAs aus  $\text{GaMe}_3$  und  $\text{AsH}_3$ , beträchtliche Vorteile, da diese Einkomponenten-Vorstufen leicht zu reinigen sind, eine geringere Toxizität und Selbstentzündlichkeit aufweisen und ihre Stöchiometrie besser zu steuern ist. Dagegen wurden Einkomponenten-Materialien mit den Elementkombinationen Gruppe 12/15 und Gruppe 12/16 trotz deren möglichen Anwendungen bei der Herstellung technisch wichtiger Phasen, z.B.  $\text{CdS}^{[4]}$  und  $\text{Zn}_3\text{P}_2^{[5]}$ , in weit geringerem Umfang untersucht. Wir berichteten vor kurzem über die Synthese und Struktur mehrerer molekularer Phosphidozinkkomplexe, die durch Metallierung sekundärer Phosphane  $\text{R}_2\text{PH}$  mit  $\text{ZnEt}_2$  gebildet wurden<sup>[6]</sup>. Diese Komplexe, die verschiedene Zn/P-Verhältnisse aufweisen, sind potentielle Einkomponenten-Materialien für die Abscheidung von Zn/P-Phasen. Es wurden jedoch nur sehr wenige Cd/P-Komplexe untersucht, möglicherweise mangels einer im Handel erhältlichen metallorganischen Cd-Quelle und zum Teil auch mangels eines allgemeinen Syntheseverfahrens. Das Monomer  $[\text{Cd}\{\text{P}(\text{SiPh}_3)_2\}_2]^{[7]}$  und das Dimer  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PCd}[\mu\text{-P}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]^{[8]}$  werden durch Deprotonierung von  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{PH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ) mit  $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  hergestellt. Diese Komplexe gehören zusammen mit dem Trimer  $[\{\text{MeCd}(\mu\text{-PtBu}_2)_3\}_3]$ , das durch Ligandenübertragung zwischen  $\text{Me}_2\text{Cd}$  und  $[\text{Ga}(\text{PtBu}_2)_3]$  hergestellt wird<sup>[9]</sup>, zu den wenigen einfachen Phosphidokomplexen, die strukturell charakterisiert wurden. In bezug auf die Tatsache, daß es keine allgemeinen Synthesewege für diese Komplexe gibt, ist anzumerken, daß Desilylierungsreaktionen von Phosphid-Anionen zu Aggregaten mit gemischten Liganden (Phosphid/Halogenid) führen, wie bei der Synthese von  $[\text{Cd}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PnPr}_3)_2]$ , das aus  $\text{Ph}_2\text{PSiMe}_3$  und  $\text{CdCl}_2$  in Gegenwart von  $\text{PnPr}_3$  gebildet wird<sup>[10]</sup>.

Wir berichten hier über die nucleophile Substitution von  $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  mit  $[\text{LiPPh}_2]$  im Verhältnis 1:2 in THF, die in hoher Ausbeute zu Komplex **1** (Scheme 1) führt. Der Komplex



enthält ein adamantanartiges  $[(\text{Ph}_2\text{P})_{10}\text{Cd}_4]^{2-}$ -Dianion, das erste strukturell charakterisierte, metallorganische, mehrkernige, anionische Cadmiumphosphid. Das Produkt der Reaktion von  $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  mit Phosphid-Anionen scheint durch die organischen Gruppen R im Alkalimetallorganophosphid  $\text{LiPR}_2$

bestimmt zu werden. Im Unterschied zur Synthese von **1** führt die Reaktion von  $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  mit  $[\text{LiP}(\text{cy})_2]$  ( $\text{cy} = \text{Cyclohexyl}, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ) zur Bildung von  $(\text{cy}_2\text{P})_2$  **2**<sup>[11]</sup> als Folge einer Kupplungsreaktion (siehe Experimentelles). Diese Beobachtung



Scheme 1.

spiegelt vermutlich die relative Stabilität der anfangs als Zwischenstufen gebildeten Phosphidokomplexe der Metalle der Gruppe 12 wider sowie die fehlenden Resonanzstabilisierung im Cyclohexylphosphid-Anion.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt, daß Kation und Anion in **1** getrennt vorliegen (Abb. 1)<sup>[12]</sup>. Darüber hinaus sind pro asymmetrischer Einheit 5.5 Moleküle THF als Kristalllösungsmittel vorhanden. Das  $[(\text{Ph}_2\text{P})_{10}\text{Cd}_4]^{2-}$ -Ion von **1** enthält

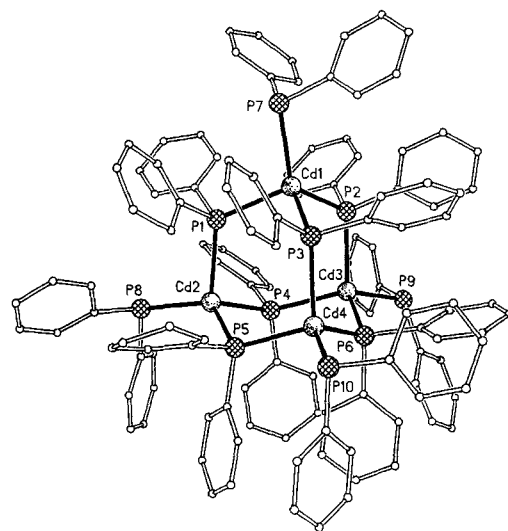


Abb. 1. Molekülstruktur des Dianions von **1** im Kristall. THF-Moleküle im Gitter und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cd(1)-P(1) 2.647, Cd(1)-P(2) 2.646(3), Cd(1)-P(3) 2.661(3), Cd(1)-P(7) 2.596(3), Cd(2)-P(1) 2.683(3), Cd(2)-P(4) 2.684(3), Cd(2)-P(5) 2.635(3), Cd(2)-P(8) 2.624(3), Cd(3)-P(2) 2.651(3), Cd(3)-P(4) 2.649(3), Cd(3)-P(6) 2.635(3), Cd(3)-P(9) 2.604(3), Cd(4)-P(3) 2.687(3), Cd(4)-P(5) 2.674(3), Cd(4)-P(6) 2.635(3), Cd(4)-P(10) 2.612(3); P(1)-Cd(1)-P(2) 109.07(8), P(1)-Cd(1)-P(3) 99.11(8), P(1)-Cd(1)-P(7) 106.76(9), P(2)-Cd(1)-P(3) 104.53(8), P(2)-Cd(1)-P(7) 121.40(9), P(3)-Cd(1)-P(7) 113.69(9), P(1)-Cd(2)-P(4) 101.94(8), P(1)-Cd(2)-P(5) 106.52(8), P(1)-Cd(2)-P(8) 105.20(9), P(4)-Cd(2)-P(5) 106.59(8), P(4)-Cd(2)-P(8) 107.83(9), P(5)-Cd(2)-P(8) 126.24(8), P(2)-Cd(3)-P(4) 105.71(8), P(2)-Cd(3)-P(6) 106.01(8), P(2)-Cd(3)-P(9) 106.54(9), P(4)-Cd(3)-P(6) 103.62(9), P(4)-Cd(3)-P(9) 121.54(9), P(6)-Cd(3)-P(9) 112.34(10), P(3)-Cd(4)-P(5) 104.98(8), P(3)-Cd(4)-P(6) 102.72(8), P(3)-Cd(4)-P(10) 109.43(9), P(5)-Cd(4)-P(6) 103.58(8), P(5)-Cd(4)-P(10) 110.36(9), P(6)-Cd(4)-P(10) 124.07(9), Cd(1)-P(1)-Cd(2) 119.34(10), Cd(1)-P(2)-Cd(3) 115.97(9), Cd(1)-P(3)-Cd(4) 121.62(9), Cd(2)-P(4)-Cd(3) 118.48(10), Cd(2)-P(5)-Cd(4) 116.24(9), Cd(3)-P(6)-Cd(4)

ein  $\text{Cd}_4\text{P}_6$ -Gerüst mit Adamantanstruktur (drei aneinanderkondensierte Sechsringe), an dem  $\mu\text{-PPh}_2$ -Liganden beteiligt sind. Jedes Cadmiumzentrum ist zusätzlich an eine terminale  $\text{PPh}_2$ -Phosphidoereinheit gebunden. Die Cd- $\mu\text{-P}$ -Bindungen sind länger als die Bindungen zu den terminalen Phosphidoliganden (mittlere Cd- $\mu\text{-P}$  2.66 Å, vgl. 2.54 Å in  $[\text{Cd}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PnPr}_3)_2]^{[10]}$ , mittlere Cd- $\text{P}_{\text{terminal}}$  2.63 Å). Die Cadmiumkoordinationspoly-

[\*] Dr. D. S. Wright, Dr. M. A. Beswick, Dr. P. R. Raithby, C. A. Russell, Dr. A. Steiner, K. L. Verhorevoort, G. N. Ward  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1223/336-362

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der EPSRC, der Royal Society, der Associated Octel, Ellesmere Port, dem Committee of Vice-Chancellors and Principals, dem CCT und der Europäischen Gemeinschaft gefördert.

eder sind vermutlich infolge der sterischen Anforderungen der Phenylringe verzerrt tetraedrisch (Bereich der  $\mu$ -P-Cd-P<sub>terminal</sub>-Winkel 105.20(9)–126.24(8)°, Bereich der  $\mu$ -P-Cd- $\mu$ -P-Winkel 99.11(8)–109.43(9)°). Dagegen unterscheiden sich die Cd-P-Cd-Bindungswinkel innerhalb des Käfigs nicht erheblich (Bereich von 115.97(9)–121.62(9)°).

Adamantangerüste wurden auch in einigen Strukturen von Cadmiumsulfiden beobachtet, und zwar in  $(\text{NMe}_4)_2[(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)_6\text{Cd}_4\text{Br}_4]^{[14]}$ ,  $(\text{Et}_3\text{NH})_2[(\mu\text{-SC}_6\text{H}_5)_6\text{Cd}_4(\text{SC}_6\text{H}_5)_4]^{[15]}$ ,  $(\text{NEt}_4)_2[(\mu\text{-SiPr})_6\text{Cd}_4\text{Br}_4]^{[16]}$  und  $[(\mu\text{-SiPr})_6(\text{CdPPh}_3)_2(\text{CdOClO}_3)_2] \cdot \text{EtOH}^{[17]}$ . Obwohl  $[\text{Cd}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PnPr}_3)_2]$  ein neutrales Adamantangerüst aufweist, enthält **1** das erste strukturell charakterisierte, homoleptische Cadmiumphosphid-Adamantanfragment. Der Ausschluß von Halogeniden im Anion von **1** ist für seine mögliche Anwendung als Einkomponenten-Precursor für halbleitende Cd/P-Phasen von Bedeutung.

Das temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1** in Lösung zeigt bei Raumtemperatur ein einziges Resonanzsignal ( $\delta = -41.5$ ). Dieses spaltet bei sinkender Temperatur auf ( $< 213\text{ K}$ ). Die für diese Auflösung erforderliche tiefe Temperatur korreliert mit einem Vorgang mit geringer Aktivierungsenergie, wie einem intramolekularen Austausch der terminalen und verbrückenden  $\text{PPh}_2$ -Liganden des Anions. Außerdem beobachtet man bei tieferen Temperaturen Satelliten, die einer  $^{31}\text{P}$ - $^{111/113}\text{Cd}$ -Kopplung von etwa 100 Hz entsprechen.

Der Cadmiumkomplex **1** ist ein seltenes Beispiel für ein strukturell charakterisiertes, metallorganisches Cadmiumphosphid, das abgesehen von seinem kristallographischen Interesse ein potentieller Einkomponenten-Precursor für die Bildung einer Cd/P-Halbleiterphase ist.

### Experimentelles

Synthese von **1**: 3.13 mL BuLi (Aldrich, 5.0 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) wurden zu einer Lösung von 0.87 mL  $\text{Ph}_2\text{PH}$  (Strem, 5.0 mmol) in 10 mL THF gegeben. Zu der gebildeten roten Lösung wurden 1.0 mL  $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (**18**) (2.5 mmol) hinzugefügt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemperatur erhielt man einen gelben Niederschlag, der durch Zugabe von weiteren 30 mL THF und Erhitzen bis zum Rückfluß aufgelöst wurde. Man ließ die gelbe Lösung 12 h bei Raumtemperatur stehen und erhielt gelbe, luftempfindliche Kristalle von **1** in 70% Ausbeute (1.00 g, erste Fraktion). Bei der Isolierung wurde gittergebundenes THF durch Behandlung im Vakuum ( $10^{-2}$  atm, 10 min) entfernt, was ein amorphes gelbes Pulver ergab, das bei den folgenden Analysen verwendet wurde: Zersetzung zu einem schwarzen Feststoff oberhalb 200°C;  $^1\text{H}$ -NMR (+25°C, 250 MHz, 0.2 mol L $^{-1}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 7.41$ –7.26 (überlappende Multipletts, 100H, Ph), 3.60 (m, 32H, THF), 1.75 (m, 32H, THF);  $^{31}\text{P}$ -NMR (+25°C, 101.2 MHz, 0.2 mol L $^{-1}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , Standard 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 0):  $\delta = -41.5$ ; Elementaranalyse: ber. C 63.0, H 5.7, P 10.7; gef. C 62.4, H 5.7, P 10.4.

Synthese von **2**: 3.13 mL BuLi (Aldrich, 5.0 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) wurden zu einer Lösung von 1.1 mL  $\text{cy}_2\text{PH}$  (Strem, 5.0 mmol) in 10 mL THF gegeben. Zu der gebildeten gelben Lösung wurden 1.0 mL  $[\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$  (**18**) (2.5 mmol) hinzugefügt, und das Gemisch wurde 5 min zum Rückfluß gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert (Celite, Porosität 3), was eine gelbe Lösung ergab. Die Lösung wurde im Vakuum auf 7 mL eingeeengt und 2 mL Hexan hinzugefügt. Man ließ die Lösung anschließend 24 h bei Raumtemperatur stehen und erhielt farblose, luftempfindliche Kristalle von **2** in 35% Ausbeute (0.35 g, erste Fraktion): Die physikalischen Eigenschaften von **2** stehen mit den Literaturdaten in Einklang [11, 19]; Fp. 173°C;  $^1\text{H}$ -NMR (+25°C, 250 MHz, 0.2 mol L $^{-1}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 2.04$ –1.22 (überlappende Multipletts, 44H, Cyclohexyl);  $^{31}\text{P}$ -NMR (+25°C, 101.2 MHz, 0.2 mol L $^{-1}$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , Standard 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 0):  $\delta = -22.2$  (s); Elementaranalyse: ber. C 73.0, H 11.2, P 15.7; gef. C 72.4, H 11.0, P 15.0.

Eingegangen am 2. August 1995 [Z 8273]

**Stichworte:** Adamantanartige Verbindungen · Cadmiumverbindungen · Komplexe mit Phosphorliganden

- [4] M. Bochmann, K. Webb, M. Harman, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 638.
- [5] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5636.
- [6] M. G. Davidson, A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, K. L. Verhorevoort, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1989.
- [7] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1109.
- [8] S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160.
- [9] B. L. Benac, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4986.
- [10] A. Eichöfer, J. Eisenmann, D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1360.
- [11] K. Issleib, G. Döll, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1544.
- [12] Kristalldaten von **1**:  $\text{C}_{152}\text{H}_{164}\text{Cd}_4\text{Li}_2\text{O}_8\text{P}_{10} \cdot 5.5\text{ THF}$ ,  $M = 3288.58$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 17.261(6)$ ,  $b = 17.996(6)$ ,  $c = 29.470(13)$  Å,  $\alpha = 88.89(3)$ ,  $\beta = 89.14(2)$ ,  $\gamma = 61.85(2)^\circ$ ,  $V = 8070(5)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.353$  Mg m $^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 153$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.679$  mm $^{-1}$ . Die Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer gesammelt, wobei ein mit Öl überzogener, rasch abgekühlter Kristall mit den Abmessungen  $0.4 \times 0.3 \times 0.3$  mm verwendet wurde, den man direkt aus der Lösung montierte [13].  $\theta/\omega$ -Scan ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ). Die Absorptionskorrektur erfolgte nach einem semiempirischen Verfahren auf der Basis von  $\Psi$ -Scans mit einer maximalen und minimalen Transmission von 0.908 bzw. 0.775. 21 897 Reflexe gemessen, 21 131 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren auf der Basis von  $F^2$  mit voller Matrix verfeinert;  $R_1$  [ $F > 4\sigma(F)$ ] = 0.0729,  $wR_2$  (alle Daten) = 0.1656 (SHELXL-93, Göttingen, 1993). Alle Nichtwasserstoffatome im Anion von **1** wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Eines der  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ -Kationen und 3.5 der 5.5 unabhängigen nichtkoordinierenden THF-Moleküle sind auf zwei Lagen feigeordnet, das halbe auf dem Inversionszentrum. Alle fünf Nichtwasserstoffatome jedes THF-Moleküls in der Zelle wurden mit denselben isotropen Parametern und mit festgelegten Abständen verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an geometrisch sinnvollen Positionen eingesetzt. Die maximale und minimale Restelektronendichte in der letzten Differenz-Fourier-Karte betrugen 2.018 bzw.  $-1.103$  e Å $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [14] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1683.
- [15] J. L. Hencher, M. A. Khan, F. F. Said, D. G. Tuck, *Polyhedron* **1985**, 4, 1263.
- [16] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, Y. Wu, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 779.
- [17] P. A. W. Dean, N. C. Payne, J. J. Vittal, Y. Wu, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4632.
- [18] H. Bürger, W. Sawdony, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 3, 113.
- [19] R. Richter, J. Kaiser, J. Sieler, H. Hartung, C. Peter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 1887.

## Bewertung der Ähnlichkeit und Vielfalt von Verbindungsbibliotheken mit räumlichen Autokorrelationsfunktionen und neuronalen Netzen\*\*

Jens Sadowski, Markus Wagener und Johann Gasteiger\*

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit kurzem stehen Hochleistungsmethoden des Massenscreenings zur Identifizierung neuer Leitstrukturen zur Verfügung. Damit ist der Bedarf an einer lückenlosen Versorgung mit neuartigen Verbindungen gewachsen. Dieser Bedarf kann durch die Herstellung von chemischen Bibliotheken mit Hilfe der

[\*] Prof. Dr. J. Gasteiger, Dr. J. Sadowski, Dr. M. Wagener  
Computer-Chemie-Centrum  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-6566  
E-mail: Gasteiger@EROS.CCC.Uni-Erlangen.DE

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) gefördert.