Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 63 [1]

Pentalithium-okta-*tert*-butoxy-samarat(III): Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines aus zwei flächenverknüpften Würfeln aufgebauten Lanthanoidclusters

Organometallic Compounds of the Lanthanoides, 63 [1]

Pentalithium Octa(*tert*-butoxy)samarat(III): Synthesis and X-Ray Structural Analysis of a Lanthanoid Cluster Made by Two Face Linked Cubes

Herbert Schumann*, Gabriele Kociok-Köhn, Andreas Dietrich und Frank H. Görlitz
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Herrn Prof. Dr. E. Weiß zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 896–900 (1991); eingegangen am 28. Dezember 1990

Pentalithium Octa(*tert*-butoxy)samarat(III), Synthesis, X-Ray

[Li(tmed)]₃[Sm(CH₃)₆] reacts with *tert*-butanol in diethyl ether to give [Li₅Sm(O-*t*-C₄H₉)₈] (**1**), the structure of which has been elucidated by X-ray structure analysis. **1** crystallizes tetragonally with *a* = 1703(4) and *c* = 3178(1) pm, space group P4₁2₁2, *Z* = 8. The structure was refined to *R* = 0.042 for 4082 observed reflections (*F*_o > 6σ(*F*_o)).

Einleitung

Die Alkoxide der dreiwertigen Elemente der 3. Nebengruppe und der Lanthanoide werden gemeinhin mit der Formel M(OR)₃ beschrieben [2] und auch so in zahlreichen Chemikalienkatalogen, beispielsweise als Ausgangsmaterialien für (über Sol-Gel-Prozesse zu gewinnende) Spezialkeramiken, feilgeboten. Daß dies nicht immer richtig ist, zeigte die Röntgenstrukturanalyse des vermeintlichen Yttrium-tri-*iso*-propylates, das als tetragonal-monopyramidalen Cluster mit interstitiellem Sauerstoff, [(*i*-C₃H₇OY)₅(μ-O-*i*-C₃H₇)₈(μ⁵-O)] [3], kristallisiert, sowie die röntgenographische Charakterisierung der Lanthanoidalkoxide [Nd₆(O-*i*-C₃H₇)₁₇(μ⁶-Cl)] [4], [(C₅H₅Gd)₅(μ-OCH₃)₈(μ⁵-O)] [5] und [Na₂(*t*-C₄H₉OGd)₄(μ-O-*t*-C₄H₉)₈(μ⁶-O)] [5]. Monomere Alkoxide Ln(OR)₃ werden offensichtlich nur bei Verwendung sterisch so anspruchsvoller Reste R wie 2,6-Di-*tert*-butylphenyl [6, 7], 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyl-phenyl [8] oder 2,6-Di(phenyl)phenyl [9] erhalten.

Um zu prüfen, ob diese Clusterbildung auf die bisher ausnahmslos als Ausgangsmaterial verwendeten Lanthanoidchloride zurückzuführen ist,

ersetzen wir diese durch die sehr reaktiven homoleptischen Hexamethylanthanoid-Komplexe [Li(tmed)]₃[Ln(CH₃)₆] [10], von denen bekannt ist, daß sie mit Alkoholen Methan bilden [11].

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften

Tris[(tetramethylethylendiamin)lithium]hexamethylsamarat(III) reagiert in Diethylether bei 0 °C mit *tert*-Butanol augenblicklich unter Entwicklung von Methan. Beim Konzentrieren der auf -78 °C abgekühlten Lösung bilden sich farblose Kristalle von Pentalithium-okta-*tert*-butoxy-samarat(III) (**1**):

1 sublimiert bei 135 °C/0,5 Torr. Luftzutritt über mehrere Stunden bewirkt keine sichtbare Veränderung der Verbindung.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt einen SmLi₅O₆-Cluster in der Form zweier flächenverbundener primitiver Würfel (Abb. 1), der durch die an den Sauerstoffatomen gebundenen *tert*-Butylgruppen weitgehend abgeschirmt ist. Durch die

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann.

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [19] (die *tert*-Butylgruppen sind aus Gründen der Übersicht durch Striche symbolisiert. Die C-Atome der *tert*-Butylgruppen sind entsprechend ihrer Stellung am O-Atom nummeriert.)

unterschiedliche Natur der Bindungspartner ist der Doppelwürfel – ein Strukturelement, das bisher noch nicht bei Lanthanoidalkoxiden gefunden wurde – stark verzerrt (Abb. 2). Die Winkel streuen daher stark um die idealen Winkel von 90° bzw. 180° . Zwei an Samarium gebundene *tert*-Butylatgruppen sind nicht in den Cluster mit einbezogen und bewirken auf diese Weise den Erhalt der bereits in der Ausgangsverbindung vorliegenden oktaedrischen Koordination des Samariumatoms.

Die Sauerstoffatome der acht *tert*-Butylatgruppen zeigen unterschiedliche Bindungsarten: O(5) und O(6) sind terminal an Samarium gebunden; O(7) und O(8) verbinden jeweils drei Lithiumatome des Li_5 -Gerüsts über μ^3 -Brücken (O(8): Li(1), Li(2), Li(3); O(7): Li(3), Li(4), Li(5)); O(2) und O(3) verbinden das Samarium und jeweils zwei Lithiumatome über μ^3 -Brücken (O(2): Sm, Li(4), Li(5); O(3): Sm, Li(1), Li(2)); O(1) und O(4), diagonale Eckpunkte der gemeinsamen Fläche des Doppel-

Abb. 2. Stereobild der Struktur von **1** (die H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

würfels besetzend, zeigen eine seltene μ^4 -Bindung jeweils zu Samarium und drei der fünf Lithiumatome (O(1): Sm, Li(1), Li(3), Li(5); O(4): Sm, Li(2), Li(3), Li(4)). Dementsprechend sind auch die Sauerstoff-Samarium-Abstände unterschiedlich lang. Die kürzeste Bindung zeigen die endständig gebundenen *tert*-Butoxygruppen mit *ca.* 213 pm (Sm–O(5) = 213,5(7); Sm–O(6) = 213,7(7)); mittlere Bindungslängen von *ca.* 238 pm zeigen die μ^3 -verbrückenden Sauerstoffatome (Sm–O(2) = 236,9(8); Sm–O(3) = 239,3(9)), und erwartungsgemäß die größten Abstände zeigen die μ^4 -bindenden Atome O(1) und O(4) mit *ca.* 260 pm (Sm–O(1) = 262,6(6) bzw. Sm–O(4) = 257,7(7)).

Entsprechende Längenunterschiede zeigen auch die Li–O-Bindungen. Das μ^4 -bindende Li(3) zeigt im Mittel einen Abstand von 198 pm zu den Sauerstoffatomen O(1), O(4), O(7) und O(8), während die anderen, μ^3 -verbrückenden Lithiumatome ungefähr 188 pm von den an sie gebundenen Sauerstoffatomen entfernt sind. Es ist davon auszugehen, daß diese ungewöhnlichen Koordinationsverhältnisse nur durch die sperrigen *tert*-Butylgruppen ermöglicht werden, die die kleinen Lithiumatome vollständig abschirmen. Eine stereoskopische Darstellung der Elementarzelle (Abb. 3) läßt sowohl eine zweizählige als auch eine vierzählige Schraubenachse erkennen.

Eine ähnliche Variation in den Metall-Sauerstoff-Abständen in Abhängigkeit vom Verbrückungsgrad der Sauerstoffatome findet man in Verbindungen anderer Lanthanoide. Samariumverbindungen, die für einen direkten Vergleich mit **1** geeignet wären, sind noch nicht bekannt. Man kann lediglich feststellen, daß der Abstand Sm–O in

(C₅Me₅)₂SmOC₆HMe₄ [12] mit 213 pm den terminalen Sm–O(5)- und Sm–O(6)-Abständen in **1** entspricht. Eine gleichlaufende Veränderung der Metall-Sauerstoff-Abstände wie in **1** findet man in den Verbindungen [Nd₆(O-*i*-C₃H₇)₁₇(μ^6 -Cl)] [4] mit Nd–O(terminal) = 205(2), Nd–O(μ^2) = 236(4) und Nd–O(μ^3) = 245(5), in [Y₄Cl₂(O-*t*-C₄H₉)₁₀O] [13] mit Y–O(terminal) = 205, Y–O(μ^2) = 230, Y–O(μ^3) = 240 und Y–O(μ^4) = 246 pm, sowie in [(*i*-C₃H₇OY)₅(μ -O-*i*-C₃H₇)₈(μ^5 -O)] [3] mit Y–O(terminal) = 201, Y–O(μ^2) = 225, Y–O(μ^3) = 227 und Y–O(μ^5) = 235 pm, wobei für die beiden letzten Beispiele jeweils die gemittelten Abstände angegeben sind. Unter Berücksichtigung der Ionenradien in Abhängigkeit von der Koordinationszahl für Sm³⁺ (96 pm), Nd³⁺ (98 pm) und Y³⁺ (90 pm) [14] erhält man ein übereinstimmendes Bild bezüglich der Veränderungen der Lanthanoid-Sauerstoff-Bindungslängen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in einer Atmosphäre von trockenem, O₂-freien Argon mit Hilfe der Schlenktechnik ausgeführt. Diethylether wurde über Na/Benzophenon getrocknet und unter Argon abdestilliert. [Li(tmed)]₃[Sm(CH₃)₆] wurde durch Umsetzung von SmCl₃(THF)₂ mit CH₃Li und Tetramethylethyldiamin (tmed) in Diethylether [10] dargestellt. *tert*-Butanol wurde durch Rückflußkochen über mit Iod aktivierten Magnesiumspänen absolutiert und anschließend abdestilliert.

In einem ausgeflamten und mit getrocknetem, Sauerstoff-freien Argon gefüllten Kolben werden 0,55 g (0,90 mmol) [Li(tmed)]₃[Sm(CH₃)₆] in 50 ml Ether suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Innerhalb

Abb. 3. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **1**. Die asymmetrischen Einheiten zeigen der Übersichtlichkeit halber nur das Li₅SmO₈-Gerüst.

von 30 min werden 0,51 ml (5,4 mmol) *tert*-Butanol in 10 ml Ether zugetropft. Anschließend beendet man die Kühlung und engt auf 10 ml ein. Bei -78°C fallen im Verlauf von 12 h farblose Kristalle aus, die von der überstehenden Lösung durch Abdekantieren befreit werden. Ausbeute: 235 mg (34%). IR-Spektrum (KBr, cm^{-1}): 450 st,

br, 500 st, br, 750 s, 860 s, 920 s, 1210 st, 1240 s, 1360 s, 1375 s, 1430 m, br, 1470 m, 1570 s, br, 1650 s, br, 2970 st, 3450 s, br; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, Bruker WP 80, d^8 -Toluol), δ [ppm] = 0,97, 1,13, 1,27, 1,36, 1,45; (CDCl_3), δ [ppm] = 0,95, 1,17 (breit), 1,28, 1,32, 1,38; $^{13}\text{C-NMR}$ (20,15 MHz, Bruker WP 80, d^8 -Toluol), δ [ppm] = 35,28 (breit), 35,48, 35,67, 36,13; MS (70 eV, 135°C , M/e): 408 $[\text{Li}_3\text{SmO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]^+$, 248 $[\text{LiSmO}(\text{OC}_4\text{H}_9)]^+$, 167 $[\text{Li}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]^+$, 87 $[\text{Li}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)]^+$.

Tab. I. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] in $[\text{Li}_5\text{Sm}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_8]$ (**1**) mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
Sm	0,6835(0)	0,1868(0)	0,4432(0)	1,79
O 1	0,6976(4)	0,1854(5)	0,5255(2)	2,46
O 2	0,6278(4)	0,3057(5)	0,4679(3)	2,71
O 3	0,7929(4)	0,1043(4)	0,4599(2)	2,14
O 4	0,7966(4)	0,2774(4)	0,4661(2)	2,04
O 5	0,7030(4)	0,2043(5)	0,3778(2)	2,75
O 6	0,5838(4)	0,1107(5)	0,4455(2)	2,76
O 7	0,7234(5)	0,3523(5)	0,5407(3)	2,94
O 8	0,8699(4)	0,1814(5)	0,5318(3)	2,80
Li 1	0,7880(15)	0,1175(16)	0,5199(8)	3,98
Li 2	0,8627(10)	0,1860(13)	0,4750(7)	2,62
Li 3	0,7900(9)	0,2620(10)	0,5315(6)	2,09
Li 4	0,7223(11)	0,3559(13)	0,4836(7)	2,57
Li 5	0,6448(16)	0,2826(13)	0,5250(9)	4,02
C 11	0,6551(7)	0,1415(7)	0,5582(4)	2,80
C 12	0,6641(9)	0,0534(8)	0,5506(4)	4,53
C 13	0,6842(9)	0,1622(9)	0,5996(4)	4,65
C 14	0,5688(8)	0,1630(8)	0,5539(4)	4,04
C 21	0,5590(8)	0,3482(7)	0,4540(4)	3,09
C 22	0,4914(9)	0,3345(11)	0,4823(5)	5,55
C 23	0,5323(9)	0,3150(11)	0,4121(4)	6,21
C 24	0,5778(10)	0,4345(8)	0,4527(5)	5,76
C 31	0,8159(8)	0,0341(7)	0,4388(4)	2,99
C 32	0,8392(12)	−0,0228(10)	0,4719(6)	8,06
C 33	0,7543(9)	0,0017(8)	0,4119(4)	4,25
C 34	0,8887(9)	0,0514(10)	0,4135(6)	6,28
C 41	0,8500(7)	0,3251(7)	0,4407(4)	2,64
C 42	0,9118(8)	0,3640(9)	0,4715(5)	5,03
C 43	0,8927(8)	0,2750(8)	0,4097(5)	3,78
C 44	0,8036(9)	0,3885(8)	0,4164(4)	4,34
C 51	0,7027(7)	0,2101(7)	0,3330(3)	2,91
C 52	0,6213(10)	0,1838(14)	0,3184(5)	9,51
C 53	0,7691(12)	0,1546(12)	0,3167(5)	7,50
C 54	0,7173(14)	0,2943(9)	0,3194(5)	7,89
C 61	0,5199(8)	0,0580(9)	0,4373(4)	4,12
C 62	0,5175(8)	0,0372(9)	0,3920(4)	4,66
C 63	0,4420(7)	0,0988(10)	0,4478(5)	5,14
C 64	0,5292(11)	−0,0161(9)	0,4639(6)	7,06
C 71	0,7245(9)	0,4126(8)	0,5713(4)	3,81
C 72	0,7443(11)	0,4917(8)	0,5514(6)	6,96
C 73	0,7924(13)	0,3966(12)	0,6016(6)	8,86
C 74	0,6479(12)	0,4138(12)	0,5948(6)	9,21
C 81	0,9378(8)	0,1644(8)	0,5565(4)	3,91
C 82	0,9540(10)	0,2405(12)	0,5829(6)	7,62
C 83	0,9233(10)	0,0912(10)	0,5833(6)	7,10
C 84	1,0021(9)	0,1509(15)	0,5244(6)	9,76

$\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{Li}_5\text{O}_8\text{Sm}$ (770,06)

Ber. C 49,91 H 9,43,

Gef. C 50,20 H 9,33.

1 kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten $a = 1703(4)$, $c = 3178(1)$ pm mit $Z = 8$ Formel-einheiten in der Elementarzelle, Raumgruppe $\text{P4}_2\text{2}_2$ (Nr. 92), $V = 9211 \times 10^{-30} \text{ m}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1,11 \text{ g/cm}^3$. Unter Verwendung eines automatischen Vierkreisdiffraktometers Enraf-Nonius CAD 4 wurden bei 230(5) K mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der ω -Scan-Methode die Intensitäten von 4570 unabhängigen Reflexen mit $2\theta \leq 48^{\circ}$ gemessen. 4082 Reflexe mit Intensitäten $F_o \geq 6\sigma(F_o)$ wurden für die Strukturbestimmung verwendet. Die Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur [15] sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [16], min. 0,94, max. 1,06) unterzogen. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden [17] gelöst und mit Block-Matrix-Least-Squares [18] verfeinert ($R = 0,042$, $R_w = 0,069$). Die Nichtwasserstoffe wurden anisotrop, die Wasserstoffe isotrop verfeinert. Die Wasserstoffpositionen sind mit konstantem, isotropen Temperaturfaktor ($U_{\text{iso}} = 0,08 \text{ \AA}^2$) berechnet ($d_{\text{C-H}} = 95 \text{ pm}$). In Tab. I sind die fraktionellen Atomkoordinaten angegeben, Tab. II zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel. Weitere

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (Grad) in $[\text{Li}_5\text{Sm}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_8]$ (**1**).

Bindung	Abstand (pm)	Atome	Winkel (Grad)
Sm–O(1)	262,6(6)	O(4)–Sm–O(1)	69,8(2)
Sm–O(2)	236,9(8)	O(5)–Sm–O(1)	163,9(3)
Sm–O(3)	239,3(7)	O(4)–Li(3)–O(1)	91,6(8)
Sm–O(4)	257,2(7)	O(3)–Li(3)–O(1)	94,0(7)
Sm–O(5)	212,5(7)	O(7)–Li(3)–O(4)	94,8(8)
Sm–O(6)	213,7(7)	Li(3)–O(1)–Sm	99,0(6)
Li(3)–O(1)	205(2)	Li(3)–O(4)–Sm	99,5(5)
Li(3)–O(4)	210(2)	Li(3)–O(8)–Li(1)	83(1)
Li(3)–O(7)	193(2)	Li(3)–O(8)–Li(2)	85,2(9)
Li(3)–O(8)	193(2)	Li(3)–O(4)–Li(2)	77,7(8)

Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55414, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft – Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ – danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und für ein Doktoranden-Stipendium (G.K.K.).

-
- [1] H. Schumann und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **401**, C 33 (1991).
- [2] R. C. Mehrotra und J. M. Batwara, *Inorg. Chem.* **9**, 2505 (1970); D. C. Bradley und D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*; Academic Press, New York (1987); K. G. Caulton und L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **90**, 969 (1990) und in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- [3] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting und K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **28**, 263 (1989).
- [4] R. A. Andersen, D. H. Templeton und A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **17**, 1962 (1978).
- [5] H. Schumann, G. Kociok-Köhn und J. Loebel, *Z. Anorg. Chim. Acta* **139**, 183 (1990).
- [6] H. A. Stecher, A. Sen und A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **27**, 1130 (1988).
- [7] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert und R. G. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **139**, 183 (1990).
- [8] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert und A. Singh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1499.
- [9] G. B. Deacon, S. Nickel, P. MacKinnon und E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **43**, 1245 (1990).
- [10] H. Schumann und J. Müller, *Angew. Chem.* **90**, 307 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 276 (1978).
- [11] H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz und K. Eckart, *Organometallics* **3**, 69 (1984).
- [12] W. J. Evans, T. P. Hanusa und K. R. Levan, *Inorg. Chim. Acta* **110**, 191 (1985).
- [13] W. J. Evans und M. S. Sollberger, *Inorg. Chem.* **27**, 4417 (1988).
- [14] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
- [15] B. A. Frenz, *Enraf-Nonius, SDP-Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft (1985).
- [16] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1986).
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).
- [19] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory Tennessee, U.S.A. (1976).