

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

XLV *. Synthese und Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Li}(\text{DME})_3][((\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm})_2(\mu\text{-N}_3)]$

Herbert Schumann *, Christoph Janiak und Joachim Pickardt

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12 (B.R. Deutschland)*

(Eingegangen den 25. Januar 1988)

Abstract

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}(\text{THF})$ reacts with lithium azide in dimethoxyethane (dme) to give $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}-\text{NNN}-\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$, the structure of which has been elucidated by X-ray crystallography. The crystals are orthorhombic with a 1929.5(10), b 1542.0(4), c 1471.7(4) pm, space group $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $R = 0.055$, and 3404 observed reflections.

Zusammenfassung

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}(\text{THF})$ reagiert mit Lithiumazid in Dimethoxyethan (DME) unter Bildung von $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}-\text{NNN}-\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$. Dessen Molekülstruktur wurde mit Hilfe einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Kristalle sind orthorhombisch mit a 1929.5(10), b 1542.0(4), c 1471.7(4) pm, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $R = 0.055$ und 3404 beobachteten Reflexen.

Einleitung

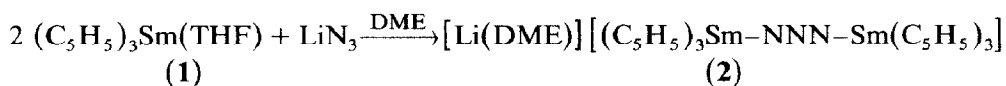
Metallaziden gilt seit jeher ein hohes theoretisches und praktisches Interesse. Man unterscheidet ionische und kovalente Azide, wobei letztere sich je nach Art der Bindung des Azids in drei Gruppen einteilen lassen: Verbindungen mit Bindung des Azidliganden an ein Metallatom, Verbindungen in welchen zwei Metallatome über ein und dasselbe N-Atom des Azidliganden verbrückt sind und Verbindungen mit einer Verbrückung von zwei Metallatomen durch die beiden endständigen Stickstoffatome der N_3 -Gruppe [2–5].

* Für Teil XLIV siehe Lit. 1.

Während von fast allen Übergangs- und Hauptgruppenmetallen Azid-Komplexe existieren [2–4,6] waren solche von Lanthanoiden bisher unbekannt.

Synthese und Eigenschaften

Tricyclopentadienylsamarium $(C_5H_5)_3Sm(C_4H_8O)$ (**1**) reagiert mit Lithiumazid in Dimethoxyethan (DME) unter Bildung von Tris(dimethoxyethan)lithium- $(\mu$ -azido-bis-(tricyclopentadienyl)samarat(III)) (**2**):



Der stark Lewis-saure Komplex **1** tauscht die Lewis-Base Tetrahydrofuran (THF) gegen das Azid-Anion aus, welches dann – trotz Verwendung eines Überschusses an LiN_3 – die Brücke zu einer zweiten Tricyclopentadienylsamarium-Einheit ausbildet. Die extrem luftempfindliche Verbindung kristallisiert aus DME/Hexan in Form leuchtend gelber Nadeln, die beim Trocknen im Vacuum teilweise das am Lithium koordinierte DME verlieren, was zu einem “Erblinden” der Kristalle führt. Im Infrarot-Spektrum erscheint die $\nu_{as}(N_3)$ bei 2100 cm^{-1} als starke Bande.

Organolanthanoid-Komplexe mit anionischen Brücken zwischen zwei neutralen Tricyclopentadienyllanthanoid-Einheiten wurden von uns schon im Komplex $[Na(THF)_6][(C_5H_5)_3Lu-H-Lu(C_5H_5)_3]$ [7] und in der überraschend gebildeten Verbindung $[Na(THF)_6][(C_5H_5)_3Sm-Cl-Sm(C_5H_5)_3]$ [8] gefunden. Diese beiden zweikernigen Organolanthanoid-Komplexe, die zunächst unerwartet als Produkt der Reaktion von $(C_5H_5)_2LuCl(THF)$ mit NaH bzw. von $(C_5H_5)_2SmCl$ mit $(CH_3)_3GeLi$ erhalten wurden, entstehen auch in gezielten Synthesen, wie in der Umsetzung von $(C_5H_5)_3Lu(THF)$ mit NaH [7] bzw. $(C_5H_5)_3Sm(THF)$ mit NaCl [8]. Daneben wurden die durch “Pseudohalogenide” verbrückten Praseodymkomplexe $[NR_4][(C_5H_5)_3Pr-X-Pr(C_5H_5)_3]$ mit $X = NCBH_3$ und NCS durch 1H -NMR-Spektren [9] sowie $[Na(THF)_6][((C_9H_7)_3Nd-Cl-Nd(C_9H_7)_3)]$ [10] und $[Li(DME)_3][(C_5H_5)_3Nd-H-Nd(C_5H_5)_3]$ durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen [11].

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt, dass das Azid-Anion mit seinen beiden End-Stickstoffatomen eine symmetrische Brücke zwischen den Samariumatomen bildet (Fig. 1, Tab. 1). Die geringen Unterschiede in den N–N-Bindungslängen sehen wir in Anbetracht der Fehlergrenzen nicht als signifikant an. Sie sind mit 113(2) bzw. 117(2) pm nahezu identisch mit jenen, die in den ionischen Aziden MN_3 bzw. $M(N_3)_2$ ($M = Li, Na, Sr$ [12], K, Rb, Cs, Tl [13], Ca [14], Ba [15]: $d(NN) = 115–118\text{ pm}$) gefunden wurden. Eine leichte Winkelung am mittleren N-Atom (hier: $176(2)^\circ$) ist bei Azidgruppen nicht ungewöhnlich [4]. Analoge symmetrische N_3^- -Brücken zwischen zwei Metallatomen wurden bisher in einigen Kupfer- [16–19] und Nickel-Verbindungen [20,21] beobachtet.

Die Sm–N-Abstände von **2** sind mit 247(2) bzw. 248(2) pm länger als aus dem Vergleich mit anderen Lanthanoid–N-Einfachbindungen zu erwarten war, aber etwas kürzer als der für eine $Sm \leftarrow |N$ Donor-Bindung anzunehmende Abstand [22,23]. Bisher bekannte Sm–N-Abstände betragen 249(1) pm in $[(C_5Me_5)_2Sm]_2(\mu,$

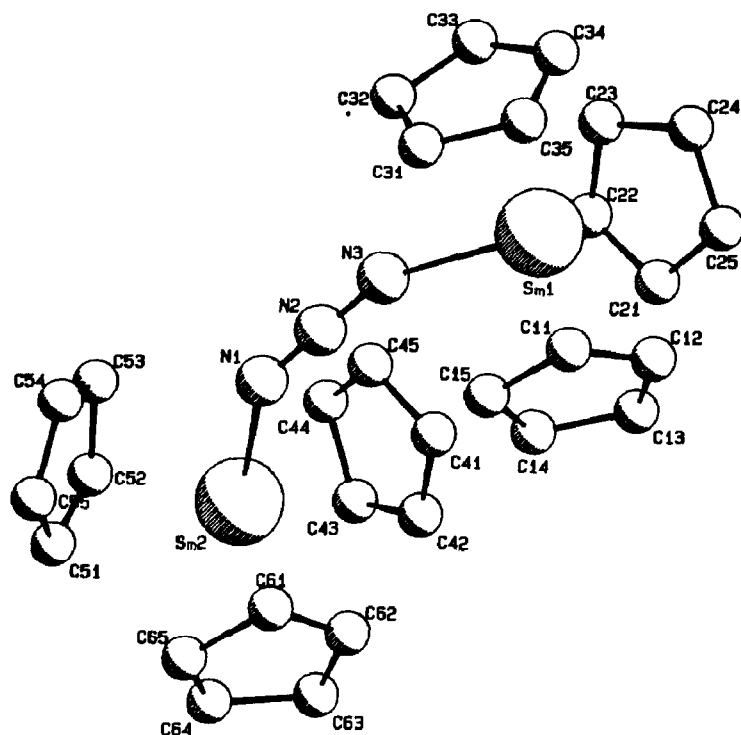


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des Anions von **2** im Kristall.

Tabelle 1

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) für $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}-\text{NNN}-\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (Standardabweichungen für die letzte Ziffer sind in Klammern angegeben. Cp = Mittelpunkt der Cyclopentadienylringe)

Abstand		Abstand		Winkel	
N(1)–N(2)	113(2)	N(2)–N(3)	117(2)	N(1)–N(2)–N(3)	176(2)
Sm(1)–N(3)	247(2)	Sm(2)–N(1)	248(2)	Sm(1)–N(3)–N(2)	151(1)
Sm(1)–C(11)	279(2)	Sm(2)–C(41)	276(1)	Sm(2)–N(1)–N(2)	134(1)
Sm(1)–C(12)	279(2)	Sm(2)–C(42)	275(1)	Cp(1)–Sm(1)–Cp(2)	116
Sm(1)–C(13)	280(2)	Sm(2)–C(43)	275(2)	Cp(1)–Sm(1)–Cp(3)	118
Sm(1)–C(14)	276(1)	Sm(2)–C(44)	276(2)	Cp(2)–Sm(1)–Cp(3)	118
Sm(1)–C(15)	276(2)	Sm(2)–C(45)	275(2)	Cp(1)–Sm(1)–N(3)	102
Sm(1)–Cp(1)	251	Sm(2)–Cp(4)	248	Cp(2)–Sm(1)–N(3)	101
Sm(1)–C(21)	276(2)	Sm(2)–C(51)	276(2)	Cp(3)–Sm(1)–N(3)	97
Sm(1)–C(22)	283(2)	Sm(2)–C(52)	274(2)	Cp(4)–Sm(2)–Cp(5)	119
Sm(1)–C(23)	278(2)	Sm(2)–C(53)	273(1)	Cp(4)–Sm(2)–Cp(6)	118
Sm(1)–C(24)	279(2)	Sm(2)–C(54)	275(1)	Cp(5)–Sm(2)–Cp(6)	117
Sm(1)–C(25)	276(2)	Sm(2)–C(55)	277(1)	Cp(4)–Sm(2)–N(1)	97
Sm(1)–Cp(2)	251	Sm(2)–Cp(5)	247	Cp(5)–Sm(2)–N(1)	100
Sm(1)–C(31)	279(1)	Sm(2)–C(61)	277(2)	Cp(6)–Sm(2)–N(1)	99
Sm(1)–C(32)	280(1)	Sm(2)–C(62)	274(2)		
Sm(1)–C(33)	277(1)	Sm(2)–C(63)	275(2)		
Sm(1)–C(34)	276(1)	Sm(2)–C(64)	277(2)		
Sm(1)–C(35)	273(2)	Sm(2)–C(65)	281(2)		
Sm(1)–Cp(3)	250	Sm(2)–Cp(6)	249		
Li–O(71)	213(3)	Li–O(72)	210(3)		
Li–O(81)	224(3)	Li–O(82)	206(3)		
Li–O(91)	207(3)	Li–O(92)	221(3)		

η^4 -(PhN)OCCO(NPh) [22] sowie 240(1) und 241(1) pm in $[(C_5Me_5)_2Sm]_2(Ph_2N_2)$ [23]. Die Sm–N-Bindungsart dieser beiden Komplexe ist jedoch noch ungeklärt. Für den einkernigen Samariumkomplex $Cp_3SmNCCH_3$ konnte kürzlich ein noch grösserer Samarium–Stickstoff-Abstand von 256.1 pm gefunden werden [24].

Interessant sind die Grösse und Verschiedenheit der beiden Sm–N–N-Bindungswinkel in **2** von 134(1) und 151(1)°. Die meisten gleichartig gebauten Metall-Azid-Komplexe zeigen M–N–N-Winkel zwischen 116 und 132° [3,4], was mit einem sp^2 -hybridisierten Endstickstoffatom gut gedeutet werden kann. Ein deutlich grösserer Winkel spricht entweder für einen stärker ionischen Charakter oder aber für sterische Behinderungseffekte seitens der übrigen Liganden am Metall. Die Ursache der Differenz in den Sm–N–N-Winkeln ist die Winkelung der N_3 -Einheit.

Die Sm–C-Abstände liegen mit 273–283 pm im normalen Bereich [25]. Die Umgebung des Samariums ist trigonal-pyramidal mit Cp–Sm–Cp-Winkeln zwischen 116 und 119°, sowie Cp–Sm–N-Winkeln zwischen 97 und 102° (Cp = Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes).

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O_2 und H_2O befreitem Stickstoff in Schlenkcolben ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.

Tris(dimethoxyethan)lithium(μ -azido-bis(tricyclopentadienylsamarium(III)) (2)

In einen entsprechend vorbereiteten Kolben werden 2.60 g (6.22 mmol) Tricyclopentadienylsamarium(III)-Tetrahydrofuran (**1**) [26] und 0.34 g (6.94 mmol) LiN_3 [27] eingewogen. Das Gemisch wird nach Zugabe von 25 ml Dimethoxyethan 5 h gerührt. Nach dem Absetzen des überschüssigen LiN_3 dekantiert man die überstehende gelborange Lösung ab und kühlt diese auf $-30^\circ C$. Nach zweimaliger Zugabe von jeweils 5 ml Hexan kristallisiert **2** in Form von gelben Nadeln aus. Weiterer Hexan-Zusatz erhöht die Ausbeute (1.80 g, 57%; Schmp. 177–182°C, ab 140°C deutlich bemerkbarer Verlust von Lösungsmittel). Analysen: Gef.: C, 49.66; H, 5.96; N, 4.91; Sm, 29.90; $C_{42}H_{60}LiN_3O_6Sm_2$ ber.: C, 49.91; H, 5.98; N, 4.16; Sm, 29.76%. IR-Spektrum (CsI , cm^{-1}): 3085w, 3000vw, 2930m, 2825vw, 2100vs, 1740–1515vw, 1475w, 1452m, 1367m, 1244m, 1190w, 1123m, 1084s, 1012s, 868m, 775vs, 760vs, 665w, 641w. 1H -NMR (C_4D_8O , ppm): δ 10.8(s, C_5H_5). ^{13}C -NMR (C_4D_8O , ppm): δ 102.63 (C_5H_5).

Kristallstrukturanalyse von 2

2 kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten a 1929.5(10), b 1542.0(4), c 1471.7(4) pm mit $Z = 4$ Formeleinheiten in der Elementarzelle, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (No. 19). Unter Verwendung eines automatischen Vierkreisdiffraktometers Syntex P2₁ wurden bei $-100^\circ C$ mit $Mo-K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der ω -Scan-Methode die Intensitäten von 4999 unabhängigen Reflexen mit $2\theta \leq 55^\circ$ gemessen. 3404 Reflexe mit Intensitäten $I \geq 2\sigma(I)$ wurden für die Strukturbestimmung verwendet. Die Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur, sowie einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst ($R = 0.055$, $R_w = 0.045$). In Tab. 2 sind die Atomkoordinaten angegeben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbe-

Tabelle 2

Ortskoordinaten von **2** (Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben,
 $B_{\text{eq}} = 8/3\Pi^2\Sigma_i\Sigma_jU_{ij}a_i^*a_j^*a_i a_j$)

Atom	x	y	z	B_{eq}
Sm(1)	0.2342(1)	-0.0343(1)	-0.5112(1)	2.04
Sm(2)	0.0116(1)	-0.7940(1)	-0.2866(1)	1.86
N(1)	0.1081(8)	-0.9004(9)	-0.2827(9)	4.21
N(2)	0.1310(7)	-0.9467(9)	-0.3352(8)	2.99
N(3)	0.1556(9)	-0.9970(10)	-0.3850(10)	5.04
C(11)	0.3532(9)	-0.9312(10)	-0.5090(12)	4.22
C(12)	0.3290(10)	-0.9253(11)	-0.5978(11)	4.74
C(13)	0.2681(9)	-0.8769(11)	-0.5942(11)	4.33
C(14)	0.2506(10)	-0.8566(9)	-0.5040(12)	5.42
C(15)	0.3060(11)	-0.8914(11)	-0.4491(11)	5.13
C(21)	0.1404(8)	-0.9924(10)	-0.6456(12)	3.44
C(22)	0.1003(9)	-1.0460(13)	-0.5894(12)	5.10
C(23)	0.1294(9)	-1.1303(13)	-0.5931(11)	4.43
C(24)	0.1830(9)	-1.1274(11)	-0.6590(10)	4.11
C(25)	0.1904(8)	-1.0422(11)	-0.6890(10)	4.08
C(31)	0.3199(7)	-1.1109(9)	-0.3810(8)	2.06
C(32)	0.2554(8)	-1.1522(9)	-0.3696(9)	3.12
C(33)	0.2439(7)	-1.2028(9)	-0.4480(9)	3.25
C(34)	0.3008(7)	-1.1928(8)	-0.5073(9)	2.93
C(35)	0.3467(8)	-1.1330(9)	-0.4668(9)	3.16
C(41)	0.0146(9)	-0.8550(11)	-0.4625(9)	4.22
C(42)	-0.0277(9)	-0.7816(10)	-0.4655(9)	4.05
C(43)	-0.0895(8)	-0.7960(11)	-0.4177(10)	3.50
C(44)	-0.0860(9)	-0.8824(10)	-0.3871(11)	3.77
C(45)	-0.0224(9)	-0.9178(10)	-0.4137(11)	4.19
C(51)	-0.0617(8)	-0.7539(9)	-0.1310(10)	3.22
C(52)	-0.1006(7)	-0.8181(9)	-0.1751(10)	2.96
C(53)	-0.0628(8)	-0.8967(8)	-0.1712(9)	2.70
C(54)	-0.0003(8)	-0.8813(8)	-0.1243(8)	3.05
C(55)	0.0005(8)	-0.7927(9)	-0.0994(9)	3.58
C(61)	0.1341(9)	-0.6998(17)	-0.2848(16)	8.24
C(62)	0.1006(11)	-0.6791(12)	-0.3677(11)	5.08
C(63)	0.0411(12)	-0.6300(11)	-0.3477(11)	5.76
C(64)	0.0361(12)	-0.6198(11)	-0.2521(12)	5.80
C(65)	0.0948(14)	-0.6607(14)	-0.2155(15)	8.35
C(71)	0.2209(12)	-0.3864(11)	-0.6112(13)	5.33
C(72)	0.1088(11)	-0.4154(16)	-0.5701(12)	6.19
C(73)	0.0505(11)	-0.4803(11)	-0.5762(10)	4.36
C(74)	-0.0182(9)	-0.5646(11)	-0.6786(11)	3.86
C(81)	-0.0251(10)	-0.8399(12)	-0.7140(11)	4.41
C(82)	-0.1398(9)	-0.8307(11)	-0.6618(11)	3.37
C(83)	-0.1965(8)	-0.8826(12)	-0.6163(11)	3.72
C(84)	-0.2690(8)	-1.0027(10)	-0.6511(13)	3.78
C(91)	-0.4163(9)	-0.9272(12)	-0.0663(10)	3.51
C(92)	-0.3713(13)	-0.8259(9)	-0.1698(12)	5.20
O(71)	0.1633(7)	-0.4401(7)	-0.6227(7)	3.57
O(72)	0.0447(5)	-0.5141(6)	-0.6651(6)	2.68
O(81)	-0.861(6)	-0.8852(7)	-0.6903(7)	3.66
O(82)	-0.2145(5)	-0.9497(7)	-0.6805(6)	2.92
O(91)	-0.3996(6)	-0.9078(7)	-0.1596(7)	3.01
O(92)	-0.3132(6)	-0.8785(6)	-0.2997(7)	3.63
Li	-0.1337(16)	-0.0025(18)	0.2457(18)	3.41

stimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52809, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie für ein Doktoranden-Stipendium (C.J.).

Literatur

- 1 H. Schumann, I. Albrecht, M. Gallagher, E. Hahn, C. Muchmore und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 103.
- 2 H. Krischner, *Monatsh. Chem.*, 116 (1985) 189.
- 3 U. Müller, *Structure and Bonding*, 14 (1973) 141.
- 4 Z. Dori und R.F. Ziolo, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 247.
- 5 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 805 ff.
- 6 W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöhlmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2335.
- 7 H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.B. Hossain und D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 67.
- 8 H. Schumann, S. Nickel, J. Loebel und J. Pickardt, *Organometallics*, zur Publikation eingereicht.
- 9 W. Jahn, K. Yünlü, W. Oroschin, H.D. Amberger und R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, 95 (1984) 85.
- 10 Y. Su, Z.S. Jin, N.H. Hu und W.Q. Chen, *Abstracts of Papers 25. ICCS, Nanjing, China, 1987*, S. 141.
- 11 Y.M. Sun, S.C. Jin, Q. Shen und Y.H. Lin, *Abstracts of Papers 25. ICCS, Nanjing, China, 1987*, S. 355.
- 12 G.E. Pringle und D.E. Noakes, *Acta Cryst.*, B 24 (1968) 262.
- 13 U. Müller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 392 (1972) 159.
- 14 H. Krischner, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 2134.
- 15 C.S. Choi, *Acta Cryst. B*, 25 (1969) 2638.
- 16 R.F. Ziolo, A.P. Gaughan, Z. Dori, C.G. Pierpont und R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1289.
- 17 V. McKee, J.V. Dagdigian, R. Bau und C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7000.
- 18 Y. Agnus, R. Louis, J.P. Gisselbrecht und R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 93.
- 19 I. Bkouche-Waksman, M.L. Boillot, O. Kahn und S. Sikorav, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4454.
- 20 F. Wagner, M.T. Mocella, M.J. D'Aniello, A.H.-J. Wang und E.K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2625.
- 21 C.G. Pierpont, D.N. Hendrickson, D.M. Duggan, F. Wagner und E.K. Barefield, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 604.
- 22 W.J. Evans und D.K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7440.
- 23 W.J. Evans, D.K. Drummond, S.G. Bott und J.L. Atwood, *Organometallics*, 5 (1986) 2389.
- 24 R.D. Fischer, persönliche Mitteilung.
- 25 C.-H. Wong, T.-Y. Lee und Y.-T. Lee, *Acta Cryst.*, B 25 (1969) 2580.
- 26 G.B. Deacon, A.J. Koplick und T.D. Tuong, *Aust. J. Chem.*, 37 (1984) 517.
- 27 N. Hofman-Bang, *Acta Chem. Scand.*, 11 (1957) 581.