

Der Ammoniumsalz-Weg zu Lanthansalz-komplexen: Synthese und Röntgenstrukturanalyse von $\text{La}(\text{NCS})_3 \cdot 4 \text{ HMPA}$ **

Von Donald Barr, Alan T. Brooker, Michael J. Doyle, Simon R. Drake, Paul R. Raithby*, Ronald Snaith und Dominic S. Wright

Donorkomplexe von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen, $(\text{MX} \cdot x\text{L})_n$ bzw. $(\text{MX}_2 \cdot x\text{L})_n$ z. B. mit $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$; $\text{L} = \text{HMPA}, \text{TMEDA}$; $x = 1-4$, können durch Reaktion fester Ammoniumsalze mit Metallquellen ($n\text{BuLi}$ -Lösung, MH bzw. MH_2 oder die Metalle selbst) in Toluol in Gegenwart stöchiometrischer Mengen (x) von Lewis-Basen L hergestellt werden („Ammoniumsalz-Weg“)^[1,2]. Hier berichten wir über die Anwendung dieser Synthesemethode – allerdings nur unter Verwendung des Metalls, nicht seiner Hydride oder einer metallorganischen Verbindung – auf Komplexe von Salzen ähnlich elektropositiver Nicht-Hauptgruppenmetalle, insbesondere Lanthan, Yttrium, Europium und Mangan; die Kristallstruktur eines so erhaltenen Produkts, $\text{La}(\text{NCS})_3 \cdot 4 \text{ HMPA}$ **1**, wird ebenfalls beschrieben. In verwandten früheren Arbeiten^[3a,b] sind Ammoniumsalze bei den Synthesen (unkomplexierter) Organolanthanoid- und -actinoidsalze verwendet worden, indem sie mit metallorganischen Cyclopentadienylverbindungen umgesetzt wurden. So reagieren z. B. NH_4X -Salze ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{BPh}_4$) in Benzol oder Tetrahydrofuran mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{U}$ zu $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UX}$ -Salzen^[3a], und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ThMe}_2$ reagiert in Toluol mit $[\text{R}_3\text{NH}][\text{BPh}_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) zu $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Th}(\text{Me})][\text{BPh}_4]$ ^[3b].

$\text{La}(\text{NCS})_3 \cdot 4 \text{ HMPA}$ **1**

In einer typischen Umsetzung wurde ein Gemisch von metallischem La , festem NH_4NCS und HMPA (im Molverhältnis 1:3:3) in Toluol mit Ultraschall behandelt und bis zu einem Tag auf 90°C erhitzt (siehe Experimentelles); dabei fand Gasentwicklung statt, und die Feststoffe lösten sich weitgehend auf. Nach Filtration wurde die farblose Lösung abgekühlt, wobei man farblose Kristalle von **1** erhielt. Der Komplex hat einen relativ niedrigen Schmelzpunkt und ist in Benzol oder Toluol mäßig löslich; diese Eigenschaften deuten eher auf das Vorliegen von (ionischen) Monomeren oder Oligomeren hin als auf einen ausgedehnten Festkörper. Die Reaktion von metallischem La mit NH_4Br liefert unter ähnlichen Bedingungen den Komplex $\text{LaBr}_3 \cdot 4 \text{ HMPA}$ ^[4]. All diese Reaktionsabläufe sind am besten so zu erklären, daß sich NH_4^+ gegenüber dem Metall als Säure verhält ($\text{p}K_A$ von NH_4^+ : 9.24) und so seine Oxidation bewirkt, vergleichbar den Reaktionen elektropositiver Metalle mit organischen Säuren (z. B. PhOH , $\text{p}K_A$: 10.0)^[5].

Der Ammoniumsalz-Weg zu solchen Komplexen hat mehrere Vorteile. Erstens sind die unkomplexierten Lanthansalze selbst nicht so einfach herzustellen: so sind z. B. für die Halogenide LaX_3 Hochtemperaturreaktionen von metallischem La mit HX - oder X_2 -Dämpfen nötig^[6]; daneben sind die Trichloride der Seltenen Erden (mit 8–97% Ausbeute) durch Reaktion der Metalloxide mit AlCl_3 bei $310-500^\circ\text{C}$ erhalten worden^[7]. Im Gegensatz dazu stellt der Ammo-

niumsalz-Weg LaX_3 -Salze unter milden Bedingungen in Lösung oder Suspension bereit. Zweitens lösen sich zwar einige Lanthanoid(Ln)-Salze in Donorlösungsmitteln – so löst sich z. B. PrCl_3 beim Erhitzen in ethanolischem HMPA unter Bildung von $\text{PrCl}_3 \cdot 4 \text{ HMPA}$ ^[8] –, jedoch ist die Auflösung oft nicht vollständig; in einigen Fällen, in denen die Gitterenergien größer sind als die Komplexbildungsenergien, findet überhaupt keine Auflösung statt. Beim Ammoniumsalz-Weg bildet sich gar nicht unbedingt erst ein unendliches Gitter $(\text{LnX}_3)_\infty$, da die Assoziation der anfänglich gebildeten LnX_3 -Monomere durch die anwesenden Donormoleküle L verhindert oder wenigstens eingeschränkt wird. Drittens sind die Ausgangssalze LnX_3 , selbst wenn sie sich auflösen lassen, extrem hygroskopisch oder zerfließen sogar^[6]; es ist schwierig, diese Salze völlig wasserfrei zu erhalten, so daß H_2O in den Komplexen oft als Coligand zusammen mit L auftritt. Auch diese Schwierigkeit wird beim Ammoniumsalz-Weg umgangen, da die Ausgangsverbindungen im allgemeinen nicht hygroskopisch sind.

Die Struktur von **1** im Festzustand ist durch Röntgenbeugungsanalyse gelöst worden (Abb. 1)^[9]. Wie schon seine

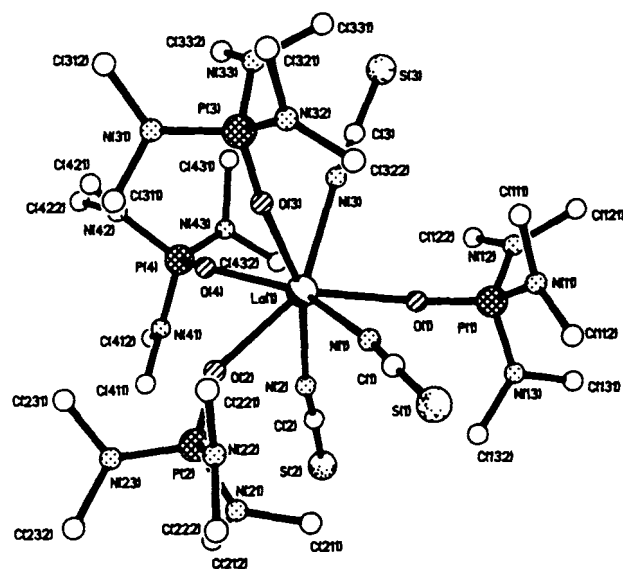


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **1** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen. Maßgebliche Bindungslängen [Å]: $\text{La}(1)-\text{O}(1)$ 2.385(9), $\text{La}(1)-\text{O}(2)$ 2.450(8), $\text{La}(1)-\text{O}(3)$ 2.418(8), $\text{La}(1)-\text{O}(4)$ 2.441(8), $\text{La}(1)-\text{N}(1)$ 2.581(12), $\text{La}(1)-\text{N}(2)$ 2.576(12), $\text{La}(1)-\text{N}(3)$ 2.587(11).

physikalischen Eigenschaften vermuten lassen, ist **1** monomer. Das La -Atom ist so koordiniert, daß drei NCS^- -Liganden pseudo-*trans*-ständig zu den O-Atomen von dreien der vier HMPA -Liganden sind. Die drei $\text{La}-\text{N}$ -Abstände betragen durchschnittlich 2.581(14) Å, die drei zu den $\text{La}-\text{N}$ -Bindungen pseudo-*trans*-ständigen $\text{La}-\text{O}$ -Abstände durchschnittlich 2.436(10) Å; der vierte $\text{La}-\text{O}$ -Abstand ist mit 2.385(9) Å etwas kürzer. Das La -Zentrum hat daher die ungewöhnlich niedrige Koordinationszahl sieben; Achtfachkoordination scheint für Lanthanoidkomplexe am gängigsten zu sein, obwohl es für diese hochionischen Systeme viele Beispiele mit wesentlich höheren Koordinationszahlen gibt^[6].

Ähnliche Reaktionen von NH_4X -Salzen ($\text{X} = \text{SCN}, \text{Br}$) mit den Lanthanoid- und Übergangselementen Eu, Y und Mn in Toluol in Gegenwart der Donoren TMEDA , HMPA bzw. DMPU ($\text{DMPU} = \text{MeNC}(=\text{O})\text{NMe}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$) ha-

[*] Dr. P. R. Raithby, Dr. D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, Dr. S. R. Drake, Dr. R. Snaith, Dr. D. S. Wright
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK)

[**] Diese Arbeit wurde von der Associated Ocel Co. Ltd., ICI, dem UK Science and Engineering Research Council und dem St. John's College, Cambridge, gefördert. – HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid, TMEDA = N,N,N',N' -Tetramethylethylen-diamin.

ben in Ausbeuten von bis zu 80% zu den Komplexen wie $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{ TMEDA}$, $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$ bzw. $\text{MnBr}_3 \cdot 3 \text{ DMPU}$ geführt^[10]. All diese niedrig schmelzenden Komplexe (und andere, die mit NH_4NO_3 erhalten wurden, z. B. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$ ^[10, 11]) werden gegenwärtig auf ihre Eignung als Vorläufer bei der Gasphasenabscheidung von Metalloxidfilmen untersucht; die in organischen Solventien löslichen Halogenidkomplexe werden mit RLi und ROLi-Reagentien zu metallorganischen Verbindungen bzw. Metallalkoxiden umgesetzt.

Experimentelles

1: Ein Gemisch von La-Metallpulver (0.32 g, 2.3 mmol), festem NH_4SCN (0.52 g, 6.9 mmol) und HMPA (1.24 g, 6.9 mmol) in Toluol (10 mL) wurde zunächst 1 h mit Ultraschall behandelt. In diesem Stadium war noch keine Reaktion erkennbar; erst beim Erhitzen auf 90 °C wurde eine Gasentwicklung (H_2 und NH_3 , durch Gaschromatographie bestätigt) beobachtet, die 24 h anhielt, wobei sich der größte Teil der Feststoffe auflöste. Weiteres Toluol (10 mL) wurde zugesetzt und das Gemisch heiß filtriert; Abkühlen der farblosen Lösung lieferte farblose Kristalle, die nach Filtration und Trocknen im Vakuum charakterisiert wurden. Ausbeute ohne Mutterlaugenaufarbeitung: 0.84 g (49%); $\text{Fp} = 183\text{--}185^\circ\text{C}$; korrekte C,H,N,P-Analyse. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz, 20 °C): $\delta = 2.51/2.63$ (HMPA-Dublett). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden in Lindemann-Kapillaren versiegelt.

Eingegangen am 7. August,
veränderte Fassung am 28. November 1989 [Z 3486]

- [10] Die vier Komplexe wurden ähnlich wie 1 erhalten, das Gemisch von Metall und NH_4X -Salz in L/Toluol wurde zunächst 1 h mit Ultraschall behandelt, dann 12 h auf 80–110 °C erhitzt. Innerhalb dieser Zeit löste sich der Feststoff zum größten Teil oder ganz auf; nach Filtration wurden farblose (für Eu, Y, La) oder grüne (Mn) Lösungen erhalten. Abkühlung lieferte die kristallinen Produkte: $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{ TMEDA}$, Ausbeute 64%, $\text{Fp} = 127\text{--}131^\circ\text{C}$; $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$, Ausbeute 80%, $\text{Fp} = 177\text{--}179^\circ\text{C}$; $\text{MnBr}_3 \cdot 3 \text{ DMPU}$, Ausbeute 44%, $\text{Fp} = 125\text{--}127^\circ\text{C}$; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$, Ausbeute 76%, $\text{Fp} = 213\text{--}214^\circ\text{C}$. Die Zusammensetzung der Produkte wurde durch korrekte Elementaranalysen (C, H, N; P und Br, falls vorhanden) ermittelt. Für die Anwesenheit von koordiniertem NH_3 wurde (in den Analysen und IR-Spektren) kein Hinweis gefunden. Im Fall des Europiumkomplexes wurde cyclovoltammetrisch bestätigt, daß Eu^{3+} vorliegt.
- [11] Nach röntgenkristallographischen Ergebnissen ist $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ HMPA}$ monomer mit zweizähligen NO_3^- -Liganden und folglich neunfach koordiniertem Lanthan.

Te_8^{2+} , ein neues Tellur-Polykation

Von Johannes Beck*

Die Elemente Schwefel, Selen und Tellur sind in der Lage, homo- und heteronucleare Polykationen zu bilden. Von den Kationen, die Tellur enthalten, wurden bisher Te_4^{2+} ^[1] und Te_6^{4+} ^[2] sowie $[\text{Te}_2\text{Se}_2]^{2+}$ ^[3], $[\text{Te}_3\text{Se}]^{2+}$ ^[3], $[\text{Te}_2\text{Se}_4]^{2+}$ ^[4], $[\text{Te}_3\text{S}_3]^{2+}$ ^[4], $[\text{Te}_2\text{Se}_6]^{2+}$ ^[5] und $[\text{Te}_2\text{Se}_8]^{2+}$ ^[5] strukturell charakterisiert. Diese Ionen werden aus den Elementen durch Oxidation mit Oleum, AsF_5 oder SbF_5 oder auch in AlCl_3 -Schmelzen mit TeCl_4 als Oxidationsmittel erhalten. Das zu den bekannten homonuclearen Kationen des Schwefels und Selen, S_8^{2+} ^[6] und Se_8^{2+} ^[7], analoge Te_8^{2+} war bisher unbekannt.

Im Laufe von Versuchen, erstmals ternäre Verbindungen im System W-Te-Halogen darzustellen, erwies sich WCl_6 ebenfalls als geeignetes Oxidationsmittel für die Synthese von Tellur-Polykationen. WCl_6 wird durch Tellur zum Hexachlorowolfram(v) reduziert. Man erhält aus WCl_6 und zwei Äquivalenten Tellur in einer evakuierten, geschlossenen Glasampulle bei 170–200 °C $\text{Te}_4[\text{WCl}_6]_2$, eine Verbindung, die das quadratisch-planare Te_4^{2+} -Kation enthält^[8]. Verwendet man einen Überschuß an Tellur, wird WCl_6 auch nicht weiter als zur fünfwertigen Stufe reduziert. Setzt man WCl_6 mit vier Äquivalenten Tellur um, so entsteht $\text{Te}_8[\text{WCl}_6]_2$ 1. Man führt die Reaktion ebenfalls in einer evakuierten, geschlossenen Glasampulle bei 150 °C durch, die Ausbeute ist nach drei Wochen quantitativ^[9]. 1 entsteht in Form blauschwarzer Kristalle, die an die kälteste Stelle der Ampulle transportiert werden. Von feuchter Luft werden die Kristalle langsam hydrolysiert. Oberhalb 280 °C zersetzt sich 1 wieder in die Edukte: Es bildet sich elementares Tellur und flüssiges WCl_6 , das abdestilliert werden kann. Erniedrigt man die Temperatur auf 150 °C, bildet sich erneut 1.

Die Strukturbestimmung^[10] zeigt, daß 1 aus Te_8^{2+} -Kationen und $[\text{WCl}_6]^-$ -Anionen aufgebaut ist. Das Te_8^{2+} -Ion kann als Bicyclus aus zwei Fünfringen mit Briefumschlagkonformation beschrieben werden (Abb. 1). Durch das Kation verläuft eine kristallographische zweizählige Achse, das Ion hat daher die Punktsymmetrie C_2 . Die Te-Te-Abstände im Achtring betragen 270.4 bis 278.3 pm. Diese Werte entsprechen dem doppelten Kovalenzradius des Tellurs von 274 pm^[11] und werden in Verbindungen mit Te-Te-Einfachbindungen gefunden. So betragen die Te-Te-Abstände in Diphenylditellurid 271.2 pm^[12] und für das Te_2^{2+} -Anion in MgTe_2 274.0 pm^[13]. Zusätzlich tritt in Te_8^{2+} zwischen Te1

- [1] a) D. Barr, R. Snaith, D. S. Wright, R. E. Mulvey, K. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7891; b) D. Barr, M. J. Doyle, R. E. Mulvey, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 145; c) D. Barr, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *ibid.* 1988, 1415; d) *Polyhedron* 8 (1989) 215; e) D. Barr, M. J. Doyle, R. E. Mulvey, P. R. Raithby, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 318; f) D. Barr, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1767; g) D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, S. R. Drake, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 893.
- [2] Der Ammoniumsalz-Weg zu Alkalimetallkomplexen ist Gegenstand eines von der Associated Octel Co. Ltd. eingereichten Patents (Eur. Pat. Appl. 88309913.7). Eine eingereichte Patentanmeldung (U.K. Pat. Appl. 8915531.1) betrifft Erweiterungen dieses Darstellungsweges auf Komplexe der Erdalkali-, Lanthanoid- und Übergangsmetalle.
- [3] a) E. Dornberger, D. Klenze, B. Kanellakopoulos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 14 (1978) 319; b) Z. Lin, J.-F. Le Marechal, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4127.
- [4] Für $\text{LaBr}_3 \cdot 4 \text{ HMPA}$: Die Reaktion von La, NH_4Br und HMPA (im Molverhältnis 1:3:3) erforderte 12 h Ultraschallbehandlung bei 40 °C, dann 4 h Erhitzen auf 90 °C. Die erhaltene Lösung ergab bei Kühlung das Produkt mit einer Ausbeute von 55%; $\text{Fp} = 178\text{--}180^\circ\text{C}$.
- [5] A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock: *Introduction to Organic Chemistry*, 3. Auflage, Macmillan, New York 1985, S. 62 und 195; deutsche Ausgabe: *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.
- [6] N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984; siehe Kapitel 20, S. 1102–1110, und Kapitel 30, besonders S. 1433–1436, S. 1439–1441 und S. 1445–1447; deutsche Ausgabe: *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- [7] H. Gunsilius, W. Urland, R. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 550 (1987) 35.
- [8] L. J. Radonovich, M. D. Glick, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 2745.
- [9] 1, Kristalldaten: $\text{C}_{27}\text{H}_{72}\text{LaN}_{15}\text{O}_4\text{P}_4\text{S}_3 \cdot 0.5 (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$, $M_r = 1069$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.179(3)$, $b = 21.922(7)$, $c = 22.432(7)$ Å, $\beta = 91.40(2)^\circ$, $V = 5496(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2228$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 1.05 \text{ mm}^{-1}$. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Differenztechniken gelöst und anhand von 5070 unabhängigen beobachteten Reflexen verfeinert, die bei Raumtemperatur mit einem Nicolet-R3m/V-Diffraktometer ($2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$) gemessen wurden (anisotrope Temperaturparameter, isotrope H-Atome auf berechneten Positionen); $R = 0.082$, $R_w = 0.099$, $S = 1.71$ für 512 Parameter. Die untersuchten Kristalle (ohne vorheriges Trocknen im Vakuum in Rohren versiegelt) enthielten fehlgeordnete Toluol-Solvensmoleküle, daher der hohe gewichtete R -Faktor; Versuche, Kristalle ohne Solvens zu züchten, schlugen fehl. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[*] Dr. J. Beck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe