

Strukturbestimmung an NaCD_3 -Pulvern bei 1.5 und 300 K durch Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugung**

Von Erwin Weiss*, Siegfried Corbelin,
Jeremy Karl Cockcroft und Andrew Nicholas Fitch

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

In einer früheren Arbeit^[1] beschrieben wir die Synthese von Methylnatrium-Präparaten, die sich im LiCH_3 -Gehalt unterschieden, und wir konnten aus Röntgen-Pulverdaten auch deren Strukturen ermitteln. Diese Präparate entstanden durch eine Metall-Metall-Austauschreaktion [Gl. (a)] aus LiCH_3 und $\text{Na-tert}-\text{butoxid}$ und enthielten je nach Zusammensetzung des Lösungsmittels Diethylether/Hexan NaCH_3 und LiCH_3 im Molverhältnis zwischen 3:1 und



36:1. In reinem Ether waren die LiCH_3 -Gehalte am niedrigsten. Stets wurde bei diesen Umsetzungen LiCH_3 vorgelegt und gelöstes $\text{NaO}t\text{Bu}$ zugegeben.

Die röntgenographische Untersuchung der feinteiligen Pulver ergab eine kubische Riesenzelle ($a = 2020 \text{ pm}$, Raumgruppe $F\bar{4}3c$) mit 24 tetrameren Aggregaten $(\text{NaCH}_3)_4$. So- mit besteht eine enge Strukturverwandtschaft zu Methylolithium^[12], allerdings ist die Anordnung der $(\text{NaCH}_3)_4$ -Einheiten im Gitter wesentlich komplizierter. Sie bilden eine Zeolith-artige Struktur mit großen Hohlräumen, in die vollständige $(\text{LiCH}_3)_4$ -Einheiten ohne erkennbare Gitteraufweitung bis zum strukturell vorgegebenen $\text{NaCH}_3:\text{LiCH}_3$ -Verhältnis 3:1 eingebaut werden können.

Beim Trocknen Lithium-armer Methylnatrium-Präparate wurde bei etwa 80 °C eine Phasenumwandlung beobachtet, bei der die Bildung einer kompakteren Struktur zu vermuten war. Uns gelang es nun, dieses Methylnatrium direkt herzustellen, indem zur vorgelegten $\text{NaO}t\text{Bu}$ -Lösung die LiCH_3 -Lösung getropft, ohne Hexan-Zusatz und bei Raumtemperatur gearbeitet wurde. Die getrockneten Präparate sind bei Raumtemperatur stabil, enthalten allerdings auch noch geringe Anteile an LiCH_3 (ca. 20:1). Wie die im folgenden beschriebenen Strukturuntersuchungen zeigen, handelt es sich bei diesen Präparaten um das *eigentliche Methylnatrium*. Die Bildung der früher erhaltenen $\text{NaCH}_3:\text{LiCH}_3$ -Einschlußverbindungen beruht offensichtlich auf einem Templat-Effekt: bei vorgelegtem Methylolithium, das auch in Diethylether tetramer ist^[3], baut das bei Zugabe von $\text{NaO}t\text{Bu}$ ausfallende NaCH_3 um diese Tetramere herum ein spezielles Wirtsgitter auf.

Röntgenstrukturuntersuchungen an den NaCH_3 -Pulvern lieferten linienreiche Diagramme, die wegen ungenügender

Auflösung nicht indizierbar waren. Dies gelang erst durch Neutronenbeugungsuntersuchungen an den hochauflösenden Pulverdiffraktometern des Institut Laue-Langevin, Grenoble. Für diese Messungen war deuteriertes Methylnatrium NaCD_3 erforderlich; wir erhielten es aus LiCD_3 ^[4] und $\text{NaO}t\text{Bu}$ ^[5].

Es wurden Messungen bei 1.5 und 300 K durchgeführt und dabei keine Phasentransformation beobachtet. Einzelheiten zu den Messungen werden wir an anderer Stelle mitteilen^[5], vgl. hierzu auch^[4, 2c]. Die linienreichen Diagramme zeigten zahlreiche Reflex-Überlappungen, konnten aber schließlich orthorhombisch-*I*-zentriert indiziert werden.

Die weitere Strukturbestimmung gelang erst nach Synchrotronstrahlenbeugungsuntersuchungen, die im SERC-Laboratorium Daresbury^[6] durchgeführt wurden. Nun konnten mit direkten Methoden^[7] die Atomlagen von Na und C ermittelt und anschließend aus den Neutronenbeugungsdaten die Gesamtstruktur (Raumgruppe *I*222) unter Einbeziehung der D-Atome bestimmt und verfeinert werden (Rietveld-Methode^[8, 9], Abb. 1).

Die Neutronenbeugung zur Bestimmung komplizierter Strukturen wurde an Pulvern bisher nur vereinzelt angewendet.

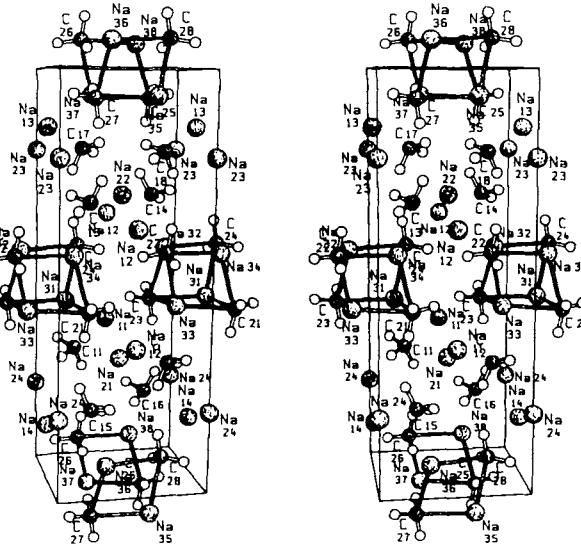


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung [13] der Elementarzelle von NaCD_3 mit Atomnummerierung (symmetrierverwandte Atome unterscheiden sich in den an zweiter Stelle stehenden Ziffern). Tetramere sind durch Einzeichnen des Heterocuban-Gerüsts hervorgehoben. $a = 676.86(1)$, $b = 1860.16(4)$, $c = 657.62(1) \text{ pm}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.315 \text{ g cm}^{-3}$ (NaCD_3); Verfeinerung bis R_{wp} (Profil) = $\{\sum [w(y_0 - y_0)^2]\}^{0.5}/\sum [w(y_0)^2] = 0.057$. Anisotrop für D, isotrop für Na und C (alle Werte für Neutronenbeugung bei 1.5 K). – Werte für 300 K und weitere Einzelheiten, auch zu den Synchrotronstrahlenbeugungs-Untersuchungen, werden gesondert mitgeteilt [5].

det. Die hier beschriebene Strukturaufklärung ist eine der ersten ab-initio-Strukturbestimmungen durch Kombination von Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugung^[11]. Das Ergebnis zeigen die Abbildungen 1 bis 3.

Die Methylnatrium-Struktur ist ein eigener, relativ komplizierter Strukturtyp. In der Zelle verteilen sich 16 Formeleinheiten auf Lagen unterschiedlicher Zähligkeiten [z. B. vier Na1 (in *h*), vier Na2 (in *i*) und acht Na3 (in *k*)^[12]]. Bei Betrachtung mehrerer angrenzender Elementarzellen (Abb. 2) wird deutlich, daß sich die Hälfte der Ionen (acht Na3, acht C2 mit zugehörigen D-Atomen) zu Tetrameren $(\text{NaCD}_3)_4$ zusammenschließt, die in Reihen parallel zur *x*- und *z*-Achse angeordnet sind. Dazwischen liegen die restlichen acht Na⁺- und CD₃[−]-Ionen (Na1, Na2, C1 mit zugehörigen D-Ato-

[*] Prof. Dr. E. Weiss, Dipl.-Chem. S. Corbelin
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Dr. J. K. Cockcroft
Institut Laue-Langevin, 156 X
F-Grenoble 38042 CEDEX (Frankreich)

Dr. A. N. Fitch
Department of Chemistry
University of Keele
GB-Staffordshire ST5 5BG (Großbritannien)

[**] Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, 43. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Ermöglichung der Neutronen- und Synchrotronstrahlenbeugungs-Untersuchungen danken wir dem ILL bzw. dem SERC Daresbury. Herrn Dipl.-Chem. H. Viebrock sind wir für Hilfe bei der Datenauswertung zu Dank verpflichtet. – 42. Mitteilung: N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* 102 (1990) 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 300.

men). Diese Na^+ -Ionen bilden Zickzackketten parallel zur z -Achse, und alle nicht in Tetramere eingebundenen Ionen verknüpfen durch Na-C-Kontakte die Tetramere.

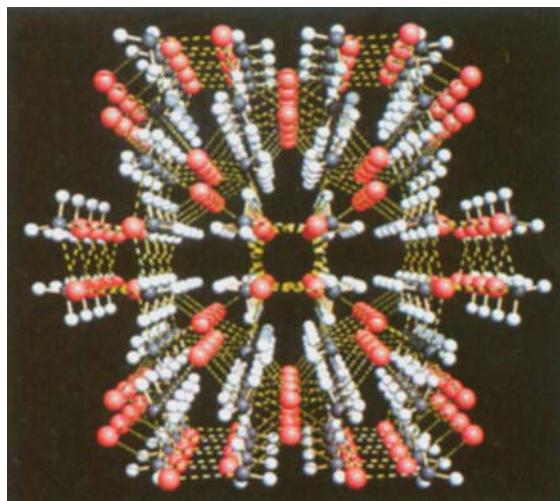


Abb. 2. Kugelstabmodell des Methylnatrium-Gitters (Na^+ rot, C grau, x -Achse horizontal, y -Achse vertikal in der Bildebene; vgl. Abb. 1). In der Bildmitte sowie am rechten und linken Bildrand liegen hintereinander je vier Tetramere (kurze Na-C-Abstände \approx lange gelbe Strichelung), am oberen und unteren Bildrand halbe Tetramere. Die Na-C-Abstände der dazwischenliegenden, nicht in Tetramere eingebundenen Ionen sind je nach Orientierung der Methanid-Ionen kürzer oder länger (punktierter Linien).

In den Tetrameren (Kalottenmodell, Abb. 3) bildet die zentrale Na_4C_4 -Einheit einen stark verzerrten Würfel. Die CD_3^{\ominus} -Ionen sind mit ihren D-Atomen nach außen orientiert und stehen, ähnlich wie in Methylolithium^[2], auf Lücke (staggered) zu den drei benachbarten Na^+ -Ionen.

Die Na-C-Abstände zu den außerhalb der Tetramere befindlichen je acht Na^+ - und Methanid-Ionen variieren stärker als die innerhalb der Tetramere (vgl. auch Abb. 2): Sie sind kurz (252.8 und 256.9 pm) bei unmittelbarem Kontakt zwischen Na^+ und dem freien Elektronenpaar des Methanid-Ions und deutlich länger, wenn sich Na^+ auf der dem freien Elektronenpaar gegenüberliegenden Seite befindet (283.4 und 291.1 pm; jeweils bei 1.5 K).

Bei KCD_3 ^[4] diskutierten wir bereits eingehend die Struktur des Methanid-Ions. Mit LiCD_3 ^[2c] und NaCD_3 liegen nunmehr von zwei weiteren Verbindungen Präzisionsbestimmungen vor, aus denen wiederum die *trigonal-pyramidalen Struktur von Methanid-Ionen* im Festkörper hervorgeht. Die Methanid-Parameter für NaCD_3 (C-D 109.4 pm, D-C-D 106.2°; Mittelwerte, 1.5 K) stimmen gut mit denen für LiCD_3 und KCD_3 überein.

Damit ist die Lücke, die bei den Strukturen der Alkalimetallmethanide noch bestanden hat, geschlossen. Methylnatrium nimmt eine Mittelstellung zwischen Methylolithium

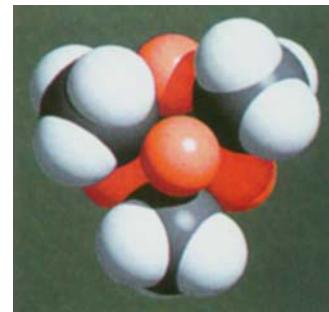


Abb. 3. Kalottenmodell einer $(\text{NaCD}_3)_4$ -Einheit. Na^+ -Radien willkürlich zu 110 pm gewählt (üblicher Ionenradius 97 pm). Infolge geringer Verzerrung variieren die Na-Na- und Na-C-Abstände etwas (Na-Na 297–317, Na-C 257–264 pm, bei 1.5 K). Jedes Tetramer ist von vier, hier nicht dargestellten Methanid-Ionen umgeben, die mit ihren freien Elektronenpaaren zu den Na^+ -Ionen orientiert sind und daher zu diesen kurze Abstände haben (256.9 pm).

und den Methyl-Verbindungen der schweren Alkalimetalle^[4, 14, 15] ein, indem sowohl tetramere Aggregate (wie in Methylolithium) als auch Einzel-Ionen (wie in den Methaniden der höheren Alkalimetalle) auftreten. Die optimale Packung im Kristall führt dazu, daß die Dichte von NaCH_3 wesentlich größer ist als die der LiCH_3 -stabilisierten Formen.

Eingegangen am 15. Dezember 1989 [Z 3691]

- [1] E. Weiss, G. Sauermann, G. Thirase, *Chem. Ber.* 116 (1983) 74.
- [2] a) E. Weiss, E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* 2 (1964) 197; b) E. Weiss, G. Hencken, *ibid.* 21 (1970) 265; c) E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedemann, *Chem. Ber.* 123 (1990) 79.
- [3] P. West, R. Waack, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 4395.
- [4] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 1.
- [5] E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockcroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [6] Synchrotron Radiation Source (SRS), SERC Daresbury Laboratory, Warrington, Großbritannien. Messungen am 9.1-Diffraktometer bei 300 K, Wellenlänge 109.67 pm.
- [7] G. Sheldrick, *SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen 1986.
- [8] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65. Die Verfeinerung erfolgte mit einem Programm [9], das auch Pseudo-Voigt-Reflexformen, eine Mischung von Gauß- und Lorentz-Profilformen, berücksichtigt. Folgende Streulängen [fm] wurden verwendet: 3.630 (Na), 6.6484 (C), 6.674 (D) [10].
- [9] J. K. Cockcroft: *PROFIL, a Rietveld Refinement Program with Chemical Constraints*, Institut Laue-Langevin, Grenoble, Frankreich.
- [10] G. Koester, H. Rauch: *Recommended Values of Neutron Scattering Lengths (IAEA Rep. 2517/RB)*, IAEA, Wien 1983.
- [11] A. N. Christensen, D. E. Cox, M. S. Lehmann, *Acta Chem. Scand.* 43 (1989) 19, zit. Lit.
- [12] T. Hahn (Hrsg.): *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. A, D. Reidel, Dordrecht 1983.
- [13] Strukturzeichnungen mit *SCHAKAL, a FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*: E. Keller, *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 19; Farbgraphik mit IBM 6150 (Bildschirm 5081, 1000 × 1000 Pixel).
- [14] a) E. Weiss, G. Sauermann, *Angew. Chem.* 80 (1968) 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 133; b) *Chem. Ber.* 103 (1970) 265.
- [15] E. Weiss, H. Köster, *Chem. Ber.* 110 (1977) 717.