

# Strukturbestimmung an $\text{NaCD}_3$ -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<sup>[1]</sup> beschrieben wir die Synthese von Methylnatrium-Präparaten, die sich im  $\text{LiCH}_3$ -Gehalt unterschieden, und wir konnten aus Röntgen-Pulverdaten auch deren Strukturen ermitteln. Diese Präparate entstanden durch eine Metall-Metall-Austauschreaktion [Gl. (a)] aus  $\text{LiCH}_3$  und Na-*tert*-butoxid und enthielten je nach Zusammensetzung des Lösungsmittels Diethylether/Hexan  $\text{NaCH}_3$  und  $\text{LiCH}_3$  im Molverhältnis zwischen 3:1 und



36:1. In reinem Ether waren die  $\text{LiCH}_3$ -Gehalte am niedrigsten. Stets wurde bei diesen Umsetzungen  $\text{LiCH}_3$  vorgelegt und gelöstes  $\text{NaOtBu}$  zugegeben.

Die röntgenographische Untersuchung der feinteiligen Pulver ergab eine kubische Riesenzelle ( $a = 2020$  pm, Raumgruppe  $F43c$ ) mit 24 tetrameren Aggregaten  $(\text{NaCH}_3)_4$ . Somit besteht eine enge Strukturverwandtschaft zu Methyllithium<sup>[2]</sup>, 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  $\text{NaOtBu}$ -Lösung die  $\text{LiCH}_3$ -Lösung getropft, ohne Hexan-Zusatz und bei Raumtemperatur gearbeitet wurde. Die getrockneten Präparate sind bei Raumtemperatur stabil, enthalten allerdings auch noch geringe Anteile an  $\text{LiCH}_3$  (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 Methyllithium, das auch in Diethylether tetramere ist<sup>[3]</sup>, baut das bei Zugabe von  $\text{NaOtBu}$  ausfallende  $\text{NaCH}_3$  um diese Tetramere herum ein spezielles Wirtgitter auf.

Röntgenstrukturuntersuchungen an den  $\text{NaCH}_3$ -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  $\text{NaCD}_3$  erforderlich; wir erhielten es aus  $\text{LiCD}_3$ <sup>[4]</sup> und  $\text{NaOtBu}$ <sup>[5]</sup>.

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<sup>[5]</sup>, vgl. hierzu auch<sup>[4, 2c]</sup>. 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<sup>[6]</sup> durchgeführt wurden. Nun konnten mit direkten Methoden<sup>[7]</sup> die Atomlagen von Na und C ermittelt und anschließend aus den Neutronenbeugungsdaten die Gesamtstruktur (Raumgruppe  $I222$ ) unter Einbeziehung der D-Atome bestimmt und verfeinert werden (Rietveld-Methode<sup>[8, 9]</sup>, Abb. 1).

Die Neutronenbeugung zur Bestimmung komplizierterer Strukturen wurde an Pulvern bisher nur vereinzelt angewen-

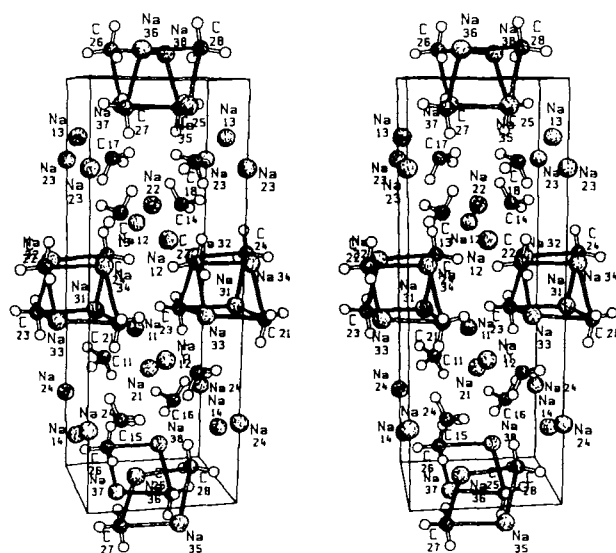


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung [13] der Elementarzelle von  $\text{NaCD}_3$  mit Atomnumerierung (symmetrieverwandte Atome unterscheiden sich in den an zweiter Stelle stehenden Ziffern). Tetramere sind durch Einzeichnen des Heterocubane-Gerüsts hervorgehoben.  $a = 676.86(1)$ ,  $b = 1860.16(4)$ ,  $c = 657.62(1)$  pm,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.315 \text{ g cm}^{-3}$  ( $\text{NaCD}_3$ ); Verfeinerung bis  $R_{\text{wp}}$  (Profil) =  $\{\sum [w(y_o - y_c)^2]\}^{0.5} / \sum [w(y_o)^2] = 0.057$ . 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<sup>[11]</sup>. Das Ergebnis zeigen die Abbildungen 1 bis 3.

Die Methylnatrium-Struktur ist ein eigener, relativ komplizierter Stukturtyp. In der Zelle verteilen sich 16 Formeleinheiten auf Lagen unterschiedlicher Zähligkeiten [z. B. vier  $\text{Na1}$  (in *h*), vier  $\text{Na2}$  (in *i*) und acht  $\text{Na3}$  (in *k*)<sup>[12]</sup>]. Bei Betrachtung mehrerer angrenzender Elementarzellen (Abb. 2) wird deutlich, daß sich die Hälfte der Ionen (acht  $\text{Na3}$ , acht  $\text{C2}$  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  $\text{Na}^+$ - und  $\text{CD}_3^-$ -Ionen ( $\text{Na1}$ ,  $\text{Na2}$ ,  $\text{C1}$  mit zugehörigen D-Atomen).

[\*] 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  $\text{Na}^\oplus$ -Ionen bilden Zickzackketten parallel zur z-Achse, und alle nicht in Tetramere eingebundenen Ionen verknüpfen durch Na-C-Kontakte die Tetramere.

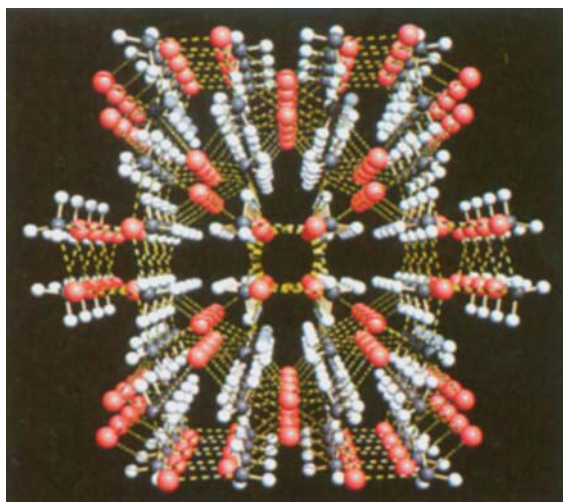


Abb. 2. Kugelstabmodell des Methylnatrium-Gitters ( $\text{Na}^\oplus$  rot, C grau, x-Achse horizontal, y-Achse vertikal in der Bildebene; vgl. Abb. 1). In der Bildmitte sowie am rechten und linken Bildrand liegen hintereinander je vier Tetramere (kurze Na-C-Abstände  $\cong$  lange gelbe Strichelung), 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 (punktierte Linien).

In den Tetrameren (Kalottenmodell, Abb. 3) bildet die zentrale  $\text{Na}_4\text{C}_4$ -Einheit einen stark verzerrten Würfel. Die  $\text{CD}_3^\ominus$ -Ionen sind mit ihren D-Atomen nach außen orientiert und stehen, ähnlich wie in Methyllithium<sup>[2]</sup>, auf Lücke (staggered) zu den drei benachbarten  $\text{Na}^\oplus$ -Ionen.

Die Na-C-Abstände zu den außerhalb der Tetramere befindlichen je acht  $\text{Na}^\oplus$ - 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  $\text{Na}^\oplus$  und dem freien Elektronenpaar des Methanid-Ions und deutlich länger, wenn sich  $\text{Na}^\oplus$  auf der dem freien Elektronenpaar gegenüberliegenden Seite befindet (283.4 und 291.1 pm; jeweils bei 1.5 K).

Bei  $\text{KCD}_3$ <sup>[4]</sup> diskutierten wir bereits eingehend die Struktur des Methanid-Ions. Mit  $\text{LiCD}_3$ <sup>[2c]</sup> und  $\text{NaCD}_3$  liegen nunmehr von zwei weiteren Verbindungen Präzisionsbestimmungen vor, aus denen wiederum die *trigonal-pyramidale Struktur von Methanid-Ionen* im Festkörper hervorgeht. Die Methanid-Parameter für  $\text{NaCD}_3$  (C-D 109.4 pm, D-C-D 106.2°; Mittelwerte, 1.5 K) stimmen gut mit denen für  $\text{LiCD}_3$  und  $\text{KCD}_3$  überein.

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

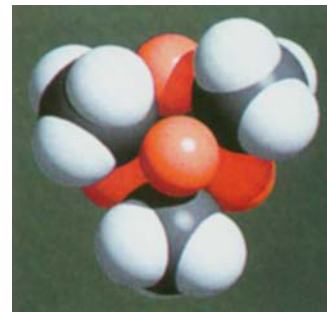


Abb. 3. Kalottenmodell einer  $(\text{NaCD}_3)_4$ -Einheit.  $\text{Na}^\oplus$ -Radien willkürlich zu 110 pm gewählt (üblicher Ionenradius 97 pm). Infolge geringer Verzerrung variieren die Na-Na- und Na-C-Abstände etwas (Na-Na 297–317, Na-C 257–264 pm, bei 1.5 K). Jedes Tetramer ist von vier, hier nicht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

und den Methyl-Verbindungen der schweren Alkalimetalle<sup>[4, 14, 15]</sup> ein, indem sowohl tetramere Aggregate (wie in Methyllithium) als auch Einzel-Ionen (wie in den Methaniden der höheren Alkalimetalle) auftreten. Die optimale Packung im Kristall führt dazu, daß die Dichte von  $\text{NaCH}_3$  wesentlich größer ist als die der  $\text{LiCH}_3$ -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. Wiedenmann, *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 x 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.