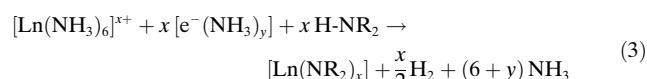
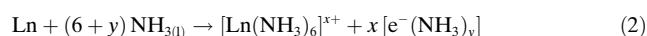
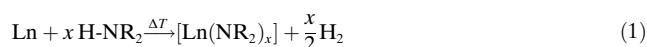


findet man nur in  $\text{Ce}_{15}\text{N}_7\text{I}_{24}$ .<sup>[3]</sup> In der Koordinationschemie waren bislang weder molekulare Nitride noch entsprechende Beispiele mit  $\text{Ln}_3\text{N}$ -Einheiten bekannt.

Seit dem Einsatz zur Synthese der ersten Metallocene mit zweiwertigem Ytterbium und Europium<sup>[4]</sup> in der Anfangszeit der metallorganischen Chemie von Seltenerdelementen hat flüssiger Ammoniak für die Synthese von Koordinationsverbindungen der Seltenerdmetalle keine Rolle mehr gespielt, weder als Reaktant noch als Reaktionsmedium. Große Bedeutung hat flüssiger Ammoniak jedoch z.B. bei der Synthese und Stabilisierung zahlreicher Zintl-Anionen.<sup>[5]</sup> Synthesen in klassischen Lösungsmitteln beherrschen die präparativen Zugänge der metallorganischen Seltenerdchemie.<sup>[6]</sup> Die schließt die Amido-Seltenerdchemie mit ein.<sup>[6d]</sup>

Ähnlich wie die Alkalimetalle<sup>[7]</sup> können Europium und Ytterbium schon bei Normaldruck in flüssigem Ammoniak gelöst werden.<sup>[8]</sup> Dabei entstehen Lösungen der Metallelektride, wodurch die Metalle bereits bei  $-50^\circ\text{C}$  von Aminen oxidiert werden können.<sup>[9]</sup> Die für die Synthese homoleptischer Amide der Seltenerdelemente genutzten solvensfreien Schmelz- und Solvothermalysynthesen<sup>[10]</sup> [Gl. (1),  $\text{Ln} = \text{Lanthanoid}$ ] werden damit zu zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen erweitert, die jedoch in einem anderen Temperaturfenster ablaufen [Gl. (2), (3)].



## Seltenerdmetallkomplexe

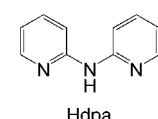
### [Yb<sub>3</sub>N(dpa)<sub>6</sub>][Yb(dpa)<sub>3</sub>], ein molekulares Seltenerdmetallnitrid mit einer Yb<sub>3</sub>N-Einheit\*\*

Catharina C. Quitmann und Klaus Müller-Buschbaum\*

Stickstoffzentrierte Anordnungen von Seltenerdmetallionen sind bisher aus der Festkörperchemie bekannt, z.B. in Nitriden metallreicher Seltenerdmetallhalogenide,<sup>[1]</sup> wo die Nitrid-Ionen bis auf wenige Ausnahmen mit oktaedrischer Koordination<sup>[2a]</sup> zumeist tetraedrisch von Seltenerdmetallionen umgeben sind.<sup>[2b,c]</sup> Trigonally coordinated Nitrid-Ionen

Darüber hinaus kann es als Folge der Bildung homoleptischer Amminkomplexe<sup>[11]</sup> [Gl. (2)] zum Einbau von NH<sub>3</sub> und seinen Deprotonierungsprodukten in die Koordinationsphäre der Seltenerdmetallionen kommen. Dieser Syntheseweg ergänzt die Methodik festkörperchemischer Hochtemperatursynthesen<sup>[10]</sup> und ermöglicht diese Redoxreaktionen auch bei tiefen Temperaturen.

Wir berichten hier am Beispiel der Reaktion von Ytterbium mit 2,2'-Dipyridylamin (Hdpa, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>NH), wie durch die Oxidation von Seltenerdmetallen mit Aminen bei tiefen Temperaturen in flüssigem Ammoniak ungewöhnliche Koordinationsverbindungen von Seltenerdmetallionen mit Stickstoffliganden erhalten werden können. Als Produkt dieser Umsetzung erhält man [Yb<sub>3</sub>N(dpa)<sub>6</sub>][Yb(dpa)<sub>3</sub>] (**1**), ein neuartiges Dipyridylamid des Ytterbiums, das aus zwei unterschiedlichen neutralen molekularen Einheiten aufgebaut ist.



Hdpa

Zentriert durch ein Nitrid-Ion ordnen sich die drei Yb<sup>3+</sup>-Ionen in der [Yb<sub>3</sub>N(dpa)<sub>6</sub>]-Einheit von **1** zu einem nahezu gleichseitigen Dreieck an, das keine Metall-Metall-Bindungen aufweist (Yb-Yb-Abstände 359 pm). Da das Nitrid-Ion annähernd in der Ebene der Yb<sup>3+</sup>-Ionen liegt, sind die Yb-N-Abstände mit 207(1) bis 209(1) pm besonders klein. Unter Berücksichtigung des größeren Ionenradius von Ce<sup>3+</sup> entsprechen diese Werte den Ce-N(Nitrid)-Abständen in

[\*] C. C. Quitmann, Dr. K. Müller-Buschbaum  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität zu Köln  
Greinstrasse 6, 50939 Köln (Deutschland)  
Fax: (+49) 221-470-5083  
E-mail: klaus.mueller-buschbaum@uni-koeln.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie mit einem Promotionsstipendium gefördert. Wir danken Prof. Dr. W. Jung für die Durchführung von EDX-Messungen und Prof. Dr. G. Meyer für seine großzügige Unterstützung. dpa<sup>-</sup> = Dipyridylamid, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>.

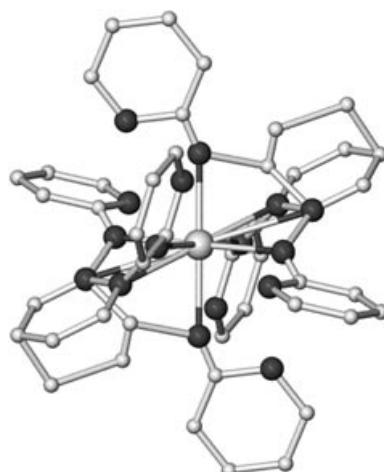
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

$\text{Ce}_{15}\text{N}_7\text{I}_{24}$  (217–220 pm).<sup>[3]</sup> Der Platzbedarf der umgebenden Dipyridylamidliganden ermöglicht nur ein geringfügiges Auslenken des Nitrid-Ions aus der Dreiecksebene (um 4 pm). Nitrid-Ionen in tetraedrischer Umgebung zeigen größere Ln-N-Abstände, z.B. Gd-N-Abstände von 226 bis 229 pm in  $\text{Gd}_2\text{NCl}_3$ ; das Nitrid-Ion befindet sich hier allerdings im Zentrum des Tetraeders.<sup>[2c]</sup> Die sehr kleinen Yb-N-Abstände in der  $\text{Yb}_3\text{N}$ -Einheit lassen  $\pi$ -Bindungsanteile vermuten.

Umgeben ist das  $\text{Yb}_3\text{N}$ -Dreieck von sechs Dipyridylamid-Ionen, die jeweils an ein Yb-Ion 1,3-chelatisierend und an ein weiteres einfache koordinieren (Abbildung 1). Alle Stickstoffatome werden also zur Koordination herangezogen, sodass die Yb-Ionen verzerrt pentagonal-bipyramidal von sieben N-Atomen umgeben sind. Damit entspricht  $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{dpa})_6]$  in Koordinationsmuster und -zahl weder den homoleptischen Dipyridylamiden der Seltenerdmetalle<sup>[12]</sup> noch jenen von Übergangsmetallen<sup>[13]</sup> oder verwandten Aminopyridinato-Komplexen.<sup>[14]</sup> Die Koordinationszahl sieben wie in  $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{dpa})_6]$  findet sich hingegen auch in den Ce<sub>3</sub>N-Einheiten von  $\text{Ce}_{15}\text{N}_7\text{I}_{24}$ ,<sup>[3]</sup> wo außer dem Nitrid-Ion noch sechs Iodid-Ionen an jedes Ce<sup>3+</sup>-Ion koordinieren.

Die Struktur der zweiten molekularen Einheit in **1**, des homoleptischen Monomers  $[\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ , entspricht ebenfalls nicht dem dimeren Aufbau der homoleptischen Seltenerdmetall-Dipyridylamide.<sup>[12]</sup> Die Yb-Ionen sind sechsfach von 1,3-chelatisierenden Dipyridylamidliganden koordiniert und liegen auf Symmetriezentren. Als Folge des Metall/Amid-Verhältnisses von 1:3 sind die Liganden fehlgeordnet (Abbildung 2).<sup>[15,16]</sup>

Um **1** als erstes molekulares Nitrid eines Seltenerdelementes zu bestätigen und um eine Beteiligung von Sauerstoff

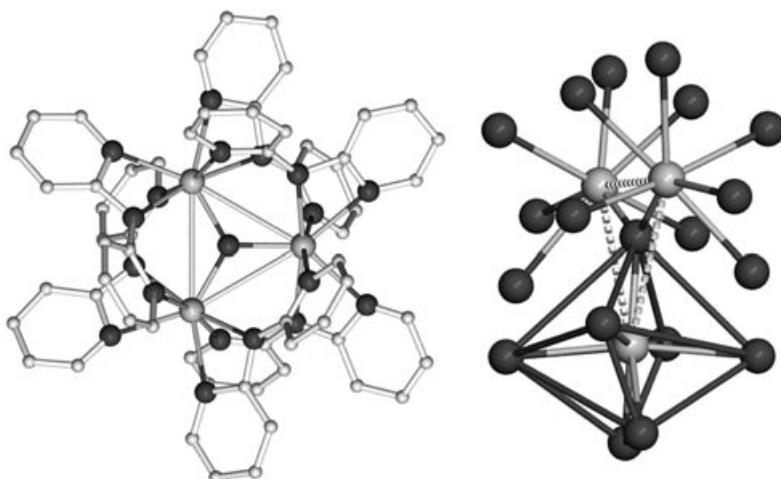


**Abbildung 2.** Struktur der homoleptischen  $[\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ -Einheit von **1** im Festkörper. Das Metall/Amid-Verhältnis von 1:3 führt zu einer Fehlordnung der Liganden, da das Yb-Ion (Yb5) auf einem Symmetriezentrum liegt. Die Positionen der Ligandenatome sind zu 50% besetzt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Yb5-N29 223(2), Yb5-N32 229(3), Yb5-N35 237(3), Yb5-N33 242(2), Yb5-N/C30 260(2); N32-Yb5-N33 62(1), N35-Yb5-N/C30 65(1). N dunkelgrau, Yb hellgrau.

an der Koordination auszuschließen (wie sie in den sauerstoffhaltigen Einheiten  $\{\text{Eu}_4\text{O}\}$  in  $\text{Eu}_4\text{OCl}_6$ <sup>[17]</sup> und  $\{\text{Yb}_4\text{O}\}$  in  $\text{Yb}_4\text{OCl}_6$ <sup>[17]</sup> oder in  $[\text{K}(\text{thf})_3]_2[\text{Yb}_4\text{O}(\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N})_2)_4]\cdot 2\text{THF}$ <sup>[18]</sup> beobachtet wird), wurden IR-spektroskopische und EDX-Untersuchungen durchgeführt; dabei wurden keine Hinweise auf das Vorliegen von Sauerstoff erhalten (siehe Hintergrundinformationen). Zusätzlich machen sowohl die Ladungsneutralität als auch der vollständige Sauerstoffausschluss bei der Synthese in flüssigem Ammoniak<sup>[19]</sup> die Identifikation als Nitrid-Ion plausibel.

Die Deprotonierung von Ammoniak läuft bei höher geladenen Kationen bereitwilliger ab als bei Alkalimetallionen,<sup>[20]</sup> die Bildung von Nitrid-Ionen ist aber bislang nicht beschrieben worden. Am Beispiel von **1** zeigt sich, dass, bedingt durch die Tieftemperaturoxidation von Ytterbium in flüssigem Ammoniak, völlig andere Produkte gebildet und stabilisiert werden können als in der direkten Hochtemperaturoxidation bei einer Schmelzsynthese.<sup>[12]</sup>

Die vorgestellte Methode öffnet einen Zugang zu Nitrid-Amiden von Seltenerdmetallen, in denen molekulare Seltenerdmetall-Nitrid-Einheiten von verschiedenen Amidliganden eingehüllt werden.



**Abbildung 1.** Die nitridische Dreieckseinheit  $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{dpa})_6]$  (links) und die verzerrt pentagonal-bipyramidal Koordinationssphäre der Yb-Ionen in der  $[\text{Yb}_3\text{N}(\text{dpa})_6]$ -Einheit in **1** (rechts). Das Nitrid-Ion liegt in einer Ebene mit den drei Yb-Ionen. Yb-Yb- und N-N-Verbindungsstriche deuten die Dreieckseinheit bzw. ein Koordinationspolyeder an und stellen keine Bindungen dar. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Yb1-N1 207(1), Yb2-N1 207(1), Yb3-N1 209(1), Yb1-Yb2 359.4(1), Yb1-Yb3 359.0(1), Yb2-Yb3 359.4(1), Yb1-N18 240(2), Yb1-N15 241(2), Yb1-N19 243(2), Yb1-N14 244(2), Yb1-N4 245(2), Yb1-N2 250(2), Yb2-N3 240(2), Yb2-N8 249(2), Yb3-N11 241(2), Yb3-N17 250(2); Yb2-Yb1-Yb3 60.04(2), Yb1-Yb2-Yb3 59.93(2), Yb1-N1-Yb2 120.5(5), Yb1-N1-Yb3 119.2(5), N2-Yb1-N19 55.9(7), N14-Yb1-N15 54.4(6), N5-Yb2-N6 54.8(5), N7-Yb2-N8 55.7(6), N11-Yb3-N12 54.7(5), N16-Yb3-N17 55.2(7), N4-Yb1-N18 169.8(6). C weiß, N dunkelgrau, Yb hellgrau.

blau, bevor die Farbe unter Auflösen des 2,2'-Dipyridylamins und weiterem Erwärmen über Grün in Gelb überging. Verdampfen des NH<sub>3</sub>-Überschusses ergab einen grünlich-gelben Feststoff. Die Ampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen und das Reaktionsgemenge in 5 h auf 150°C und in weiteren 4 h auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 168 h gehalten, dann wurde in 270 h auf 120°C und in weiteren 30 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei vollständigem Umsatz (bezogen auf Yb) wurde das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten. Als Nebenprodukt entstand eine geringe Menge einer roten, röntgenamorphen Substanz. Ausbeute (Yb): 515 mg (92%). C,H,N-Analyse: ber. (%) für C<sub>90</sub>H<sub>72</sub>N<sub>28</sub>Yb<sub>4</sub>: C 48.30, H 3.24, N 17.52; gef.: C 47.8, H 3.5, N 18.0. IR (MIR: KBr, 99.9%, getrocknet; FarIR: PE, 99.9%):  $\bar{\nu}$  = 3019 m, 2823 m, 1600 v<sub>sssh</sub>, 1593 vs, 1555 m, 1475 v<sub>sshh</sub>, 1462 vs, 1429 vs, 1376 s, 1342 m, 1299 s, 1285 m, 1235 s, 1153 s, 1148 ssh, 1107 m, 1052 w, 1001 s, 990 ssh, 938 w, 912 m, 828 m, 769 s, 733 s, 692 m, 623 m, 594 w, 541 m, 531 m, 514 w, 503 w, 409 m, 353 w, 339 w, 268 m, 258 msh, 229 m, 194 m, 162 w, 148 wsh, 73 w cm<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 28. April 2004

**Stichwörter:** Koordinationschemie · Lanthanoide · Nitride · N-Liganden · Ytterbium

- [1] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneider, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [2] a) H.-J. Meyer, N. L. Jones, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2635–2637; b) A. Simon, T. Koehler, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 279; c) U. Schwanitz-Schueler, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 705–709.
- [3] H. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 649–654.
- [4] a) E. O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 132; b) R. G. Hayes, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6876; c) W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 263–283.
- [5] a) N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1512–1514; b) M. Grothe, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 399–402.
- [6] a) H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 475–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 474–492; b) W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2119–2136; c) H. Schumann, J. A. Meese-Markscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865–986; d) Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk.
- [7] a) W. Weyl, *Pogg. Ann.* **1864**, 121, 601; b) M. C. R. Symons, *Chem. Soc. Rev.* **1976**, 5, 337–358.
- [8] a) D. S. Thompson, E. E. Hazen, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 2954–2958; b) R. Navaneethakrishnan, J. C. Warf, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2849–2852.
- [9] K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 895–899.
- [10] a) G. B. Deacon, A. Gitlits, P. W. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 127–138; b) K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2731–2737; c) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2742–2751; d) K. Müller-Buschbaum, C. C. Quitmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1610–1616.
- [11] a) D. S. Thompson, M. J. Stone, J. S. Waugh, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 934–935; b) H. Oesterreicher, M. Mammano, M. J. Sienko, *Solid State Chem.* **1969**, 1, 10–18.
- [12] a) K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2127–2132; b) C. C. Quitmann, K. Müller-Buschbaum, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] a) N. Ray, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1105–1111; b) M.-W. Suen, Y.-Y. Wu, J.-D. Chen, T.-C. Keng, J.-C. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 288, 82–89; c) S. Youngme, K. Poopasit, K. Chinnakali, S. Chantrapromma, H.-K. Fun, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 292, 57–63; d) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, H.-C. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 305, 69–74.
- [14] a) R. Kempe, H. Noss, T. Irrgang, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 647, 12–20; b) A. Spangenberg, P. Arndt, R. Kempe, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 824–827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 832–835.
- [15] a) T. Araki, *Z. Kristallogr.* **1991**, 194, 161–191; b) A. L. Spek, PLATON-99, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht, **1999**.
- [16] Daten zur Einkristallstrukturuntersuchung von **1**: (C<sub>90</sub>H<sub>72</sub>N<sub>28</sub>Yb<sub>4</sub>,  $M_r$  = 2237.9 g mol<sup>-1</sup>): Kristallabmessungen 0.2 × 0.1 × 0.1 mm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a$  = 1858.0(3),  $b$  = 1860.7(3),  $c$  = 1877.9(3) pm,  $\alpha$  = 90.04(1),  $\beta$  = 119.65(2),  $\gamma$  = 119.91(1) $^\circ$ ,  $T$  = 170 K,  $Z$  = 2,  $V$  = 4619.6(3) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.857 gem<sup>-3</sup>,  $\theta_{\text{max.}}$  = 54.68°, STOE-IPDS-II-Diffraktometer,  $\varphi$ -Scan mit  $\Delta\varphi$  = 2° und  $\Omega$  = 90°, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $\lambda$  = 0.71073 Å, 18795 gemessene Reflexe, 18767 unabhängige Reflexe, davon 5701 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1168 verfeinerten Parameter. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS-97<sup>[21a]</sup>), die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97<sup>[21b]</sup>) für alle unabhängigen Reflexe gegen | $F^2$ |,  $R_1$  = 0.0614 für 5701 mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $wR_2$  = 0.1520 für alle 18767 unabhängigen Reflexe; max./min. Restelektronendichte +1.82/-1.47 e Å<sup>-3</sup>. Die Behandlung der Wasserstoffatome erfolgte in vorgegebenen Positionen mit dem 1.2-fachen isotropen Auslenkungsparameter der benachbarten C-Atome (AFIX 43). Die Atome der Liganden in den [Yb(dpa)<sub>3</sub>]-Einheiten nehmen je zwei fehlgeordnete Positionen ein, die aufgrund ihrer Durchdringung eine Verfeinerung mithilfe des „Rigid-Bond-Modells“ notwendig machten.<sup>[21b]</sup> Alle Atompositionen wurden anisotrop verfeinert. Hinweise auf eine mögliche Azentrität der Struktur oder meroedrische Verzwilligung der Kristalle konnten nicht gefunden werden.<sup>[15]</sup> Da **1** eine pseudohexagonale Metrik aufweist, wurde eine falsch bestimmte Metrik infolge Zwillingsbildung durch eine pulverdiffraktometrische Untersuchung ausgeschlossen. CCDC-232899 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] G. Meyer, M. S. Wickleder in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 28 (Hrsg.: K. A. Gschneider, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **2000**, Kap. 177.
- [18] D. M. M. Freckmann, T. Dube, C. D. Berube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2002**, 21, 1240–1246.
- [19] Obgleich sie in der Röntgenstrukturanalyse nicht von Nitrid-Ionen zu unterscheiden sind, kann der Einbau von Oxid-Ionen weitgehend ausgeschlossen werden: Zum einen erfordert die Bildung von solvatisierten Elektronen in flüssigem NH<sub>3</sub> ein absolut sauerstofffreies Arbeiten, zum anderen würde die Annahme eines O<sup>2-</sup>-Ions auf der Position des N<sup>3-</sup>-Ions die Elektroneutralität der dreiwertigen Yb-Verbindung durchbrechen (siehe auch die Hintergrundinformationen).
- [20] N. Korber, persönliche Mitteilung.
- [21] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.