

Aufnahme von gasförmigem SO₂ in kelchartige Lanthanoidkomplexe – ein unerwarteter Koordinationsmodus von SO₂ in der f-Element-Chemie**

Paul Benndorf, Sophia Schmitt, Ralf Köppe, Pascual Oña-Burgos, Andreas Scheurer, Karsten Meyer und Peter W. Roesky*

Schwefeldioxid aus natürlicher und anthropogener Emission wird ein signifikanter Einfluss auf das Klima zugeschrieben.^[1] Außerdem ist es mitverantwortlich für die Bildung von Smog und saurem Regen.^[2] Deshalb ist der Nachweis von SO₂ mit einem geeigneten Sensor sehr wünschenswert.^[3] Es ist bekannt, dass Schwefeldioxid als Ligand in der Koordinationschemie fungieren kann.^[4] Erste SO₂-Komplexe des Rutheniums wurden bereits 1938 veröffentlicht.^[5] In den vergangenen Jahrzehnten kam eine Vielzahl von weiteren Übergangsmetallkomplexen hinzu.^[4a,b] Deren Struktur und Reaktivität wurde ausführlich untersucht. Die Mehrzahl der veröffentlichten Verbindungen basiert dabei auf den elektronenreichen Übergangsmetallen.^[4,6] So konnte SO₂ reversibel an einige Platin- und Nickelkomplexe koordiniert werden.^[7] Besonders Platinkomplexe wurden auf ihre Eignung als SO₂-Sensoren untersucht.^[3,8] Zwar sind zahlreiche Koordinationsmöglichkeiten für SO₂ bekannt, allerdings koordiniert es typischerweise im η¹-S- oder η²-S,O-Koordinationsmodus an diese elektronenreichen Übergangsmetalle.^[6] An Lewis-Säuren wie *trans*-[Mn(OPPh₃)₄(SO₂)₂]I₂ bindet SO₂ dagegen im η¹-O-Modus.^[9] Im Bereich der Seltenerdmetalle bilden nach unserem Wissen die polymeren Verbindungen [[M(SO₂)_n](AsF₆)₃]_m (M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) die einzige Klasse bekannter SO₂-Verbindungen.^[4c,10] Wie auch bei anderen Lewis-Säuren koordiniert der SO₂-Ligand in diesen Verbindungen über das O-Atom im η¹-Modus an das Metallzentrum. Molekulare SO₂-Komplexe der f-Elemente sind dagegen nicht bekannt.

Hier berichten wir über Lanthanoidkomplexe, die bei Raumtemperatur reversibel gasförmiges SO₂ binden. Zu diesem Zweck wurde der sechszählige Chelatligand 1,4,7-

Tris(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononan ((^tBuArOH)₃tacn) eingesetzt,^[11] der bereits in der Koordinationschemie des Urans detailliert untersucht wurde.^[12] Mit niedervalenten Uran(III)-Verbindungen, die die {(^RArO)₃tacn}³⁻-Liganden (R = *t*Bu, Adamantyl) tragen, konnten kleine Moleküle wie CO und CO₂ aktiviert werden.^[13] Nun waren wir daran interessiert, die Reaktivität der verwandten Lanthanoid(III)-Komplexe [{(^tBuArO)₃tacn}Ln] zu untersuchen und mit jener der Uranverbindungen zu vergleichen. Da die 4f-Orbitale eine geringere radiale Ausdehnung als die 5f-Orbitale aufweisen, sind Lanthanoid(III)-Komplexe deutlich stabiler als Uran(III)-Komplexe.^[14] Darum wird eine grundlegend unterschiedliche Reaktivität der {(^RArO)₃tacn}³⁻-Lanthanoidkomplexe gegenüber derjenigen der analogen 5f-Verbindungen erwartet. Lanthanoidkomplexe des {(^tBuArO)₃tacn}³⁻-Liganden waren vor dieser Arbeit unbekannt, 1997 wurde aber eine analoge Scandiumverbindung – [{(^tBuArO)₃tacn}Sc] – von Wieghardt et al. veröffentlicht.^[15]

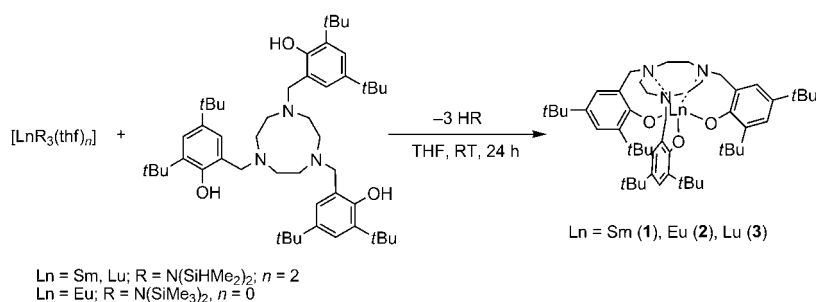
Die Lanthanoidkomplexe [{(^tBuArO)₃tacn}Ln] (Ln = Sm (1), Eu (2), Lu (3)) wurden über die Reaktion von (^tBuArOH)₃tacn mit [Ln{N(SiHMe₂)₂}(thf)₂] (Ln = Sm, Lu; Anwender-Amide)^[16] bzw. [Eu{N(SiMe₃)₂}]^[17] hergestellt (Schema 1). Die Komplexe 1–3 wurden im Festkörper durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abbildungen S4 und S5 der Hintergrundinformationen). Dort schirmt der {(^tBuArO)₃tacn}³⁻-Ligand das Metallzentrum effektiv ab. Wegen der sterischen Hinderung dieses Liganden kann im Festkörper kein zusätzliches THF-Molekül an das Lanthanoid(III)-Ion koordinieren. Normalerweise werden von Lanthanoid(III)-Ionen Koordinationszahlen > 6 bevorzugt. Der trianionische {(^tBuArO)₃tacn}³⁻-Ligand fungiert als sechszähliger Chelator und führt zu einem facialen N₃O₃-Donorsatz mit einem sechsfach koordinierten Lanthanoidatom. Wegen der Geometrie des Liganden und der unterschiedlichen Ladung der Donoratome sind die Ln-N-Bindungen wesentlich länger als die Ln-O-Bindungen. Dies hat zur Folge, dass sich die Metallatome knapp unterhalb der trigonalen Ebene der Aryloxiddonoren befinden. In der Gruppe der Verbindungen 1–3 ist dabei in 3 das Metallatom wegen des kleineren Ionenradius von Lutetium am besten abgeschirmt. Wie weiter unten beschrieben wird, hat dies einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität. Die beobachteten Geometrien von 1–3 stimmen mit derjenigen des schon veröffentlichten Komplexes [{(^tBuArO)₃tacn}Sc] überein.^[15]

[*] Dr. P. Benndorf, S. Schmitt, Dr. R. Köppe, Dr. P. Oña-Burgos, Prof. Dr. P. W. Roesky
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: roesky@kit.edu

Dr. A. Scheurer, Prof. Dr. K. Meyer
Department Chemie und Pharmazie
Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom BMBF (Projekte 02NUK012B und 02NUK012C) und der DFG (SFB TR 88, „3MET“) gefördert. P.O.-B. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Humboldt-Forschungsstipendium für Postdoktoranden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag, darunter analytische Daten zu 2, 3 und 5, sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201109109> zu finden.



Schema 1. Synthese von 1–3.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** zeigt wie erwartet im Bereich von $\delta = 0.16$ bis 7.50 ppm paramagnetisch verschobene und verbreiterte Signale, während die Signale im diamagnetischen **3** gut aufgelöst sind. Durch die starre Konformation des Liganden in **3** kommt es zu einer diastereotopen Aufspaltung der magnetisch äquivalenten Protonen, wodurch sechs Signale für die Methylenprotonen beobachtet werden. So werden zwei AB-Systeme ($\delta = 4.03$ und 3.14 ppm, $|^2J| = 12$ Hz) und vier Multipletts (bei ca. $\delta = 3.01$, 2.77, 2.32 und 2.23 ppm) für die diastereotopen CH₂-Protonen der Benzylgruppen bzw. des Triazacyclononanrings erhalten.

Anders als bei der redoxaktiven Uran(III)-Verbindung $[(^t\text{BuArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{[12]}$ wird keine Reduktion von kleinen Molekülen erwartet, die in die kelchartige Ligandenanordnung von **1–3** passen würden. Dementsprechend führt die Umsetzung von **1–3** mit kleinen Molekülen wie CO, CO₂ und auch reinem Sauerstoff zu keiner Reaktion, sodass die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden. Setzt man dagegen **1** und **2** gasförmigem SO₂ bei Raumtemperatur aus, folgt eine spontane Reaktion, die durch einen plötzlichen Farbumschlag gekennzeichnet ist (Abbildung 1). Die Farbe des gelösten Komplexes ändert sich von fast Farblos (**1**) oder Gelb (**2**) zu Rotorange (**4**, **5**). Dementsprechend können in den UV/VIS-Lösungsspektren der Komplexe **4** und **5** breite Absorptionsbanden bei 408 (**4**) bzw. 398 nm (**5**) beobachtet werden. Führt man die Reaktion von **1** und **2** mit SO₂ bei 0 °C im präparativen Maßstab durch, erhält man die zweikernigen SO₂-verbrückten Komplexe $[(^t\text{BuArO})_3\text{tacn}]_2\text{Ln}_2(\mu, \eta^1, \eta^1\text{-SO}_2)$ (Ln = Sm (**4**), Eu (**5**); siehe unten; Schema 2). Die Reaktion des Lutetiumkomplexes **3** führt dagegen nicht zur Bildung eines SO₂-Adduktes. Wahrscheinlich ist das kleine

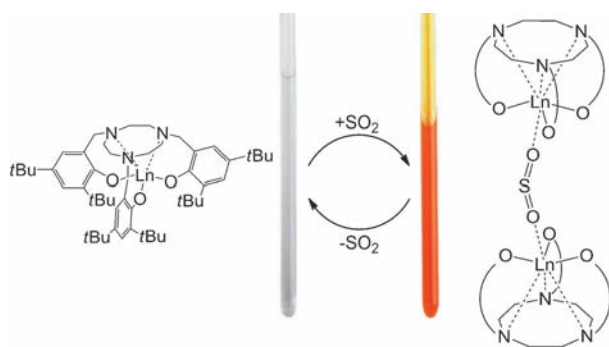
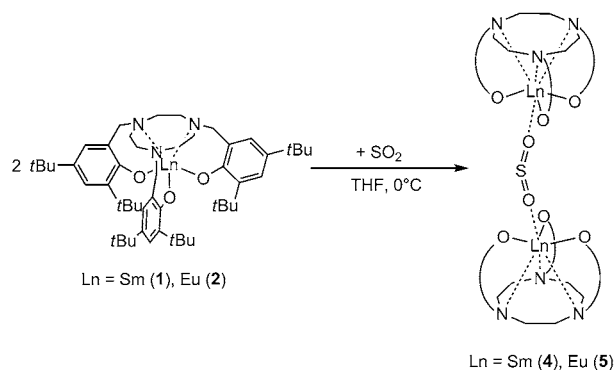


Abbildung 1. Die reversible Reaktion von **1** mit gasförmigem SO₂ zu **4** führt zu einem deutlichen Farbumschlag.

Lu^{III}-Kation in **3** sterisch zu überfrachtet, um eine zusätzliche Koordinationsstelle für SO₂ zu bieten. Die Koordinationskomplexe **4** und **5** sind nach unserem Wissen die ersten molekularen Lanthanoidkomplexe mit koordiniertem SO₂.

Die einzigen vergleichbaren Systeme sind die polymeren Festkörperverbindungen $[[[\text{Ln}(\text{SO}_2)_n](\text{AsF}_6)_3]_m$ (Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb), in denen die Metallzentren über AsF₆-Einheiten verbrückt sind.^[4c,10] Im Unterschied zu **4** und **5** konnten



Schema 2. Synthese von **4** und **5**.

diese polymeren Verbindungen nicht durch die Reaktion mit gasförmigem SO₂, sondern nur durch Umsetzung der entsprechenden Lanthanoidmetalle mit AsF₅ in flüssigem SO₂ erhalten werden. Sie sind nur in SO₂-Atmosphäre stabil, und ihre SO₂-Liganden sind in einem $\eta^1\text{-O}$ -Modus an das Metallzentrum gebunden. **4** und **5** verlieren bei Raumtemperatur ebenfalls langsam SO₂, sodass es zur Rückbildung der Startmaterialien **1** und **2** kommt und die SO₂-Koordination somit reversibel ist.

Die Komplexe **4** und **5** wurden durch analytische und spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert. Zusätzlich wurden die Strukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse im Festkörper abgesichert (Abbildung 2). Beide Verbindungen kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe R $\bar{3}$. Im Festkörper wird eine zweikernige Struktur beobachtet, in der die Metallzentren über ein SO₂-Molekül verbrückt sind. Dementsprechend koordiniert der SO₂-Ligand im $\mu, \eta^1, \eta^1\text{-O, O'}$ -Bindungsmodus. Dieser Bindungsmodus ist in der d- und f-Block-Metallchemie sehr selten; so ist bisher nur ein Beispiel eines Silberkomplexes bekannt.^[18] Normalerweise wird dieser Bindungsmodus bei Alkalimetallen, z. B. bei $[\text{Li}_2(\text{SO}_2)_8]^+$, beobachtet.^[19] Anders als **4** und **5** wurden alle diese Verbindungen jedoch in flüssigem SO₂ synthetisiert. Nach unserem Wissen gibt es für die frühen Übergangsmetalle und die f-Elemente keine Berichte über ein μ, η^1, η^1 -koordiniertes SO₂-Molekül. Die Ln–O₂-Bindungen zum SO₂-Molekül (2.788(6) Å (**4**) und 2.795(5) Å (**5**)) sind deutlich länger als in den vergleichbaren polymeren Spezies $[[[\text{Ln}(\text{SO}_2)_n](\text{AsF}_6)_3]_m$ (z. B. 2.43(2)–2.45(1) Å in $[[[\text{Gd}(\text{SO}_2)_n](\text{AsF}_6)_3]_m$).

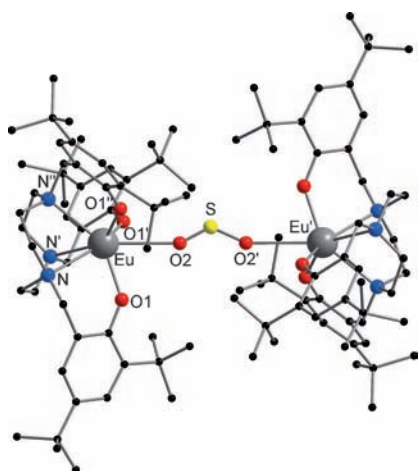


Abbildung 2. Struktur von **5** im Festkörper. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und die Fehlordnung des Schwefelatoms sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Daten für die isostrukturelle Verbindung **4** sind ebenfalls angegeben): 4: Sm–O1 2.206(3), Sm–O2 2.788(6), Sm–N 2.626(4); O1–Sm–O1' 110.93(8), O1–Sm–O2 72.03(8), O1–Sm–N 76.29(11), O1–Sm–N'' 98.25(11), O2–Sm–N 140.21(8), N–Sm–N 67.32(13), O2–S–O2 127.3(5). 5: Eu–O1 2.199(2), Eu–O2 2.795(5), Eu–N 2.609(3); O1–Eu–O1' 110.84(6), O1–Eu–O2 71.93(6), O1–Eu–N 76.20(9), O1–Eu–N' 143.99(9), O1–Eu–N'' 98.12(9), O2–Eu–N 139.91(6), N–Eu–N' 67.80(10), O2–S–O2 127.8(4).

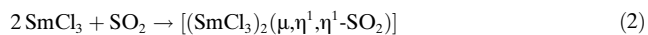
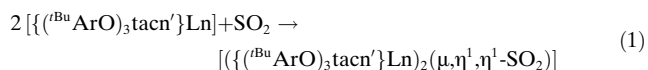
4 und **5** enthalten ein Inversionszentrum und eine kristallographische C_3 -Drehachse entlang der Ln-Ln'-Achse, die zur Fehlordnung des Schwefelatoms führt (nicht aber der Sauerstoffatome).^[20] Wegen dieser Fehlordnung werden die S-O-Bindungslängen nicht diskutiert. Im Fall der Europium-(III)-Verbindungen werden fast identische Zellkonstanten für die Elementarzelle der Ausgangsverbindung **2** und des SO_2 -Komplexes **5** gefunden. Der Eu-Eu-Abstand in **5** (8.043(2) Å) ist dabei deutlich kleiner als in **2** (8.467(2) Å), was auf eine anziehende Wechselwirkung mit dem SO_2 -Molekül schließen lässt. Dennoch müssen Packungseffekte im festen Zustand berücksichtigt werden.

Die Koordination des SO₂-Moleküls wird außerdem durch schwingungsspektroskopische Daten eindeutig gestützt. In den IR- und Raman-Spektren von **4** und **5** können sowohl die symmetrischen (1328 (**4**) und 1321 cm⁻¹ (**5**)) als auch die antisymmetrischen Valenzschwingungen (1140 (**4**) und 1137 cm⁻¹ (**5**)) des SO₂-Moleküls beobachtet werden.^[18,21]

Der paramagnetische Komplex **4** wurde außerdem NMR-spektroskopisch charakterisiert. Wie zu erwarten, sind die chemischen Verschiebungen des $\{({}^{18}\text{BuArO})_3\text{tacn}\}^{3-}$ -Liganden im gleichen Bereich wie in **1**. Durch Pulsgradient-Spincho-NMR-Spektroskopie (pulsed gradient spin echo, PGSE) wurde die zweikernige Struktur von Komplex **4** in Lösung bestätigt.^[22] Zu diesem Zweck wurden in $[\text{D}_8]\text{THF}$ PGSE-NMR-Messungen (^1H) an den Komplexen **1** und **4** vorgenommen. Dadurch konnten die Diffusionskoeffizienten für **1** ($D = 5.44 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) und **4** ($D = 4.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) ermittelt werden. Die Daten (siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S1–S3) zeigen, dass der hydrodynamische Radius ($r_{\text{H}}(\mathbf{4}) = 9.7 \text{ \AA}$) und das Volumen ($V_{\text{H}}(\mathbf{4}) = 3862 \text{ \AA}^3$)

bei Komplex **4** deutlich größer sind als bei **1** ($r_{\text{H}}(\mathbf{1}) = 8.1 \text{ \AA}$; $V_{\text{H}}(\mathbf{1}) = 2226 \text{ \AA}^3$). Die Volumina, die man aus der Röntgenstrukturanalyse für beide Komplexe erhält, betragen $V_{\text{X-ray}}(\mathbf{1}) = 1531 \text{ \AA}^3$ und $V_{\text{X-ray}}(\mathbf{4}) = 3925 \text{ \AA}^3$, die entsprechenden Radien $r_{\text{X-ray}}(\mathbf{1}) = 7.1 \text{ \AA}$ und $r_{\text{X-ray}}(\mathbf{4}) = 9.8 \text{ \AA}$. In Lösung ist das Volumen von **1** größer als im Festkörper, da die Besetzung der freien Koordinationsstelle des Samarium(III)-Atoms durch ein THF-Molekül in Betracht gezogen werden muss. Das Volumen von **4** stimmt ungefähr mit den Werten aus der PGSE-NMR-Messung überein. Der Vergleich ist allerdings ungenau, da die Elementarzellen noch mehrere Lösungsmittelmoleküle enthalten und **1** und **4** nicht sphärisch sind. Trotzdem sind der signifikante Größenunterschied und die unterschiedliche Farbe von **1** und **4** in Lösung (Abbildung 1) klare Anzeichen dafür, dass das SO_2 in organischen Lösungsmitteln am Lanthanoidion koordiniert ist. Außerdem stützen die PGSE-NMR-Messungen die $\mu, \eta^1, \eta^1\text{-O, O'}$ -Koordination des SO_2 -Liganden in **4** und **5**.^[18, 19]

Darüber hinaus haben wir Dichtefunktionalrechnungen (DFT-Rechnungen) durchgeführt, um weitere Informationen über die Bindung von SO₂ an zwei Äquivalente der Komplexe **1** und **3** zu erhalten (siehe Experimentelles und Hintergrundinformationen). Aus Gründen der Rechenzeitökonomie wurde der vereinfachte Ligand des *ortho*-*t*Bu-substituierten trianionischen 1,4,7-Tris(3-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclononans ((^{*t*Bu}ArOH)₃tacn') verwendet. Um den sterischen Einfluss des trianionischen Liganden beurteilen zu können, wurde zum Vergleich ein theoretischer Modellkomplex [(SmCl₃)₂(μ,η¹,η¹-SO₂)] herangezogen, der aus zwei koordinativ ungesättigten SmCl₃-Einheiten und einem verbrückenden SO₂-Molekül besteht. Dieser wurde mit [((^{*t*Bu}ArO)₃tacn')Sm]₂(μ,η¹,η¹-SO₂)] (**4'**) verglichen (Zusammenfassung in Tabelle S3 der Hintergrundinformationen). Wie vom chemischen Verhalten von **1** zu erwarten ist, liegt die Energie der Komplexbildungsreaktion [Gl. (1)] nahe bei null (ΔE(1)[((^{*t*Bu}ArO)₃tacn')Sm]₂(μ,η¹,η¹-SO₂)] = +12.7 kJ mol⁻¹), während die Reaktion von SmCl₃ und SO₂ [Gl. (2)] stark exotherm ist (ΔE(2)[(SmCl₃)₂(μ,η¹,η¹-SO₂)] = -146.3 kJ mol⁻¹). Wie durch Mulliken-Populationsanalysen ermittelt wurde, ist im zweiten Fall die stärkere Bindung auf eine stärkere Ladungstrennung im SO₂-Molekül zurückzuführen (Q(S): +0.68 (**4'**), +0.89 [(SmCl₃)₂(μ,η¹,η¹-SO₂)]). Dieses Verhalten geht einher mit kürzeren Sm-O-Bindungen (r(Sm-O): 267.5 (**4'**), 245.3 pm [(SmCl₃)₂(μ,η¹,η¹-SO₂)] und einem kleineren O-S-O-Bindungswinkel (∠(O-S-O): 114.5° (**4'**), 113.5° [(SmCl₃)₂(μ,η¹,η¹-SO₂)]).



Die schwächere Bindung in **4'** wird von der sterischen Abschirmung des Liganden verursacht. Dies ist auch im Einklang mit der fehlgeschlagenen Synthese von $[(\text{t}^{\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{tacn}'\text{Lu}]_2(\mu, \eta^1, \eta^1\text{-SO}_2)$, da das Lu^{3+} -Ion das kleinste Lanthanoid(III)-Kation ist. Im Laufe der Geometrieoptimierungsrechnung von $[(\text{t}^{\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{tacn}'\text{Lu}]_2(\mu, \eta^1, \eta^1\text{-SO}_2)$ wird eine $[(\text{t}^{\text{Bu}}\text{ArO})_3\text{tacn}'\text{Lu}]$ -Einheit entfernt, was zu

einem instabilen 1:1-Komplex der Zusammensetzung $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{Lu}(\eta^1\text{-OSO})$ führt. Dies befindet sich im Einklang mit der stark positiven Reaktionsenergie ($\Delta E(1)[((^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{tacn})\text{Lu}_2(\eta^1\text{-OSO})] = +49.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der kleine Torsionswinkel $\Phi(\text{O-M-O-O})$ (122° gegenüber 136° in **4'**) der Lutetiumverbindung ist ein Kriterium für das Abschirmverhalten des Liganden. Die Abweichung des O-S-O-Bindungswinkels von **4** und **5** gegenüber dem von **4'** könnte ein Ergebnis der Fehlordnung des Schwefelatoms in den Festkörperstrukturen von **4** und **5** sein.

Wir konnten die ersten molekularen SO_2 -Komplexe der Lanthanoide herstellen und damit zugleich die ersten Verbindungen der f-Elemente mit einem $\mu, \eta^1, \eta^1\text{-O, O'}$ -gebundenen SO_2 -Molekül in der Koordinationssphäre. Anders als bei sonstigen SO_2 -Komplexen von elektronenarmen Metallen benötigt die Synthese kein flüssiges SO_2 , sondern gelingt durch einfaches Umsetzen der Ausgangsverbindung mit gasförmigem SO_2 in Lösung. Die Strukturen der SO_2 -verbrückten Verbindungen wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper bestätigt. Zusätzlich zu ihren ungewöhnlichen Strukturmerkmalen haben diese Verbindungen auch andere bemerkenswerte Eigenschaften: Nach unseren Erkenntnissen ist die Aufnahme von gasförmigem SO_2 durch **1** und **2** reversibel. Dichtefunktionalrechnungen bestätigen die schwach bindenden Wechselwirkungen des SO_2 -Liganden mit den Lanthanoidionen. Einhergehend mit der Aufnahme und Abgabe von SO_2 kommt es zu einer reversiblen Farbänderung der Komplexe von Farblos zu Orangerot. Bemerkenswerterweise sind **1** und **2** sogar in reiner Sauerstoffatmosphäre stabil; entsprechend sollten Anwendungen als Sensoren erforscht werden.

Experimentelles

Synthese von **1–3**: Auf 0.21 mmol $[\text{Ln}(\text{R})_3(\text{thf})_n]$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ ($n=2$), $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ($n=0$)) und 165 mg (0.21 mmol) $(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{tacn}$ werden 10 mL THF kondensiert, und das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird mit *n*-Pentan gewaschen und aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

1 $[\text{Sm}\{(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3(\text{thf})_2\}]$ (145 mg (0.21 mmol): Ausbeute 137 mg, 0.15 mmol, 70 % farblose Kristalle aus einer heißgesättigten Toluollösung. Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer kalten *n*-Pentanol-Lösung gewonnen werden. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 7.50$ (d, $^4J = 2.6 \text{ Hz}$, 3H, Ph), 7.21–7.08 (m, 6H, Ph, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.55 (d, $^2J = 12 \text{ Hz}$, 3H, NCH_2Ph), 3.14 (d, $^2J = 12 \text{ Hz}$, 3H, NCH_2Ph), 2.84–2.74 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.85 (s, 27H, *t*Bu), 1.37 (s, 27H, *t*Bu), 0.91–0.85 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 0.25–0.16 ppm (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 167.4$ (Ph), 136.2 (Ph), 135.6 (Ph), 128.1 (Ph), 125.5 (Ph), 125.2 (Ph), 65.6 (NCH_2Ph), 59.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 47.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 36.9 (*t*Bu-C), 34.9 (*t*Bu-C), 32.6 (*t*Bu-Me), 31.7 ppm (*t*Bu-Me). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 932 ($[\text{M}]^+$, 100), 917 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 11), 713 ($[\text{M}-\text{ArO}]^+$, 3), 451 (21), 412 (5), 328 (14), 223 (10), 120 (30), 91 ($[\text{Bz}]^+$, 20), 77 ($[\text{Ph}]^+$, 5), 57 ($[\text{tBu}]^+$, 6). – IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (w), 2904 (w), 2859 (w), 1602 (w), 1469 (m), 1439 (w), 1413 (w), 1357 (w), 1342 (w), 1307 (m), 1278 (s), 1236 (m), 1202 (w), 1166 (w), 1131 (w), 1104 (m), 1061 (w), 1002 (w), 978 (w), 948 (w), 918 (w), 881 (m), 834 (m), 809 (w), 791 (w), 770 (w), 739 (s), 697 (w), 644 (w), 608 (w), 529 (s) cm^{-1} . – Raman (fest): $\tilde{\nu} = 3054$ (w), 2954 (s), 2904 (w), 2772 (w), 2707 (w), 1604 (m), 1464 (m), 1341 (w), 1305 (m), 1202 (m), 1135 (w), 1028 (w), 1003 (m), 922 (m), 839 (m), 804 (w), 786 (w), 608

(w), 565 (w), 542 (w), 524 (w), 434 (w), 259 (w), 200 (w), 146 cm^{-1} (m). – C,H,N-Analyse [%]: ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{78}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sm} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_7\text{H}_8$ (977.62): C 66.96, H 8.45, N 4.30; gef.: C 66.83, H 8.39, N 4.07.

Synthese von **4** und **5**: Auf 0.1 mmol $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{Ln}$ werden 10 mL Toluol kondensiert. Anschließend wird die Suspension auf 0°C erwärmt und das Reaktionsgefäß mit gasförmigem SO_2 geflutet. Die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich sofort zu Rotorange. Die Reaktionsmischung wird solange erhitzt, bis sich sämtlicher Feststoff gelöst hat. Kristalle können durch Kühlung auf -20°C erhalten werden.

4 $[(^{\text{tBu}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{Sm}$ 93 mg (0.1 mmol): Ausbeute 78 mg, 0.08 mmol, 78 % als rote Kristalle. – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 7.53$ (d, $^4J = 2.6 \text{ Hz}$, 3H, Ph), 7.22–7.06 (m, 6H, Ph, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.78 (d, $^2J = 12 \text{ Hz}$, 3H, NCH_2Ph), 3.17 (d, $^2J = 12 \text{ Hz}$, 3H, NCH_2Ph), 2.88–2.81 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.89 (s, 27H, *t*Bu), 1.38 (s, 27H, *t*Bu), 0.85–0.81 (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 0.11–0.01 ppm (m, 3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25°C): $\delta = 167.6$ (Ph), 136.3 (Ph), 135.6 (Ph), 126.2 (Ph), 125.6 (Ph), 125.3 (Ph), 66.9 (NCH_2Ph), 59.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 46.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 37.0 (*t*Bu-C), 34.9 (*t*Bu-C), 32.6 (*t*Bu-Me), 31.8 ppm (*t*Bu-Me). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 932 ($[(\text{M}-\text{SO}_2)/2]^+$, 13), 917 ($[(\text{M}-\text{SO}_2)/2-\text{CH}_3]^+$, 2), 713 ($[(\text{M}-\text{SO}_2)/2-\text{ArO}]^+$, 1), 523 (11), 368 (20), 236 (30), 137 (28), 95 (42), 81 (82), 69 (100), 57 ($[\text{tBu}]^+$, 72). – IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2953$ (s), 2865 (w), 1602 (w), 1580 (w), 1472 (s), 1440 (m), 1414 (m), 1390 (w), 1361 (m), 1328 (w, $\nu_s [\text{S}=\text{O}]$), 1311 (m), 1282 (m), 1235 (m), 1201 (m), 1164 (w), 1134 (m), 1105 (w), 1060 (w), 1022 (w), 1000 (w), 980 (w), 946 (m), 880 (s), 835 (m), 806 (w), 772 (w), 736 (m), 647 (m), 524 (s), 463 (w), 441 cm^{-1} (s). – Raman (fest): $\tilde{\nu} = 2959$ (s), 2909 (m), 2777 (w), 2710 (w), 1603 (m), 1463 (m), 1303 (m), 1203 (m), 1140 (s, $\nu_{\text{as}} [\text{S}=\text{O}]$), 1031 (w), 1003 (w), 927 (m), 822 (m), 802 (w), 608 (w), 560 (w), 540 (w), 519 (w), 447 (w), 259 (w), 207 (w), 118 cm^{-1} (w). – UV/Vis (THF): λ_{max} (nm) = 408 (sehr breit).

Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem RI-DFT-Modul (Funktional BP86)^[23] des TURBOMOLE-Programmpakets durchgeführt.^[24] Wegen der Größe der untersuchten Moleküle wurde ein def2-SV(P)-Basissatz verwendet.^[25] Die inneren Elektronen wurden für Sm (51 Kernelektronen) und Lu (28 Kernelektronen) durch effektive Kernpotentiale erfasst.^[26]

CCDC 854867 (**1**), 854868 (**2**), 854869 (**3**), 854870 (**4**) und 854871 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 23. Dezember 2011

Online veröffentlicht am 3. April 2012

Stichwörter: Käfigverbindungen · Koordinationsverbindungen · Lanthanoide · Seltenerdelemente · SO_2 -Komplexe

- [1] J. Lelieveld, J. Heintzenberg, *Science* **1992**, 258, 117–120.
- [2] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*, 2. Aufl., Kap. 20.5, Wiley, Hoboken, **2006**.
- [3] M. Albrecht, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1431–1445.
- [4] a) W. A. Schenk, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 101–112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 98–109; b) W. A. Schenk, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1209–1219; c) R. Mews, E. Lork, P. G. Watson, B. Görtler, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 277–320.
- [5] a) K. Gleu, W. Breuel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 235, 211–219; b) K. Gleu, W. Breuel, K. Rehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 235, 201–210.
- [6] G. J. Kubas, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 182–188.
- [7] J. Terheijden, G. Van Koten, W. P. Mul, D. J. Stufkens, F. Muller, C. H. Stam, *Organometallics* **1986**, 5, 519–525.

- [8] M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature* **2000**, 406, 970–974.
- [9] a) G. A. Gott, J. Fawcett, C. A. McAuliffe, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1283–1284; b) R. Hoppenheit, W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1116–1121.
- [10] J. Petersen, E. Lork, R. Mews, *Chem. Commun.* **1996**, 2593–2594.
- [11] P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Progress in Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **2002**, S. 151–216.
- [12] a) I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, P. Gantzel, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2002**, 2764–2765; b) I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, P. Gantzel, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4565–4571; c) O. P. Lam, C. Anthon, K. Meyer, *Dalton Trans.* **2009**, 9677–9691.
- [13] a) I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, 305, 1757–1759; b) I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11242–11243.
- [14] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **2000**.
- [15] B. Adam, E. Bill, E. Bothe, B. Goerdts, G. Haselhorst, K. Hildenbrand, A. Sokolowski, S. Steenken, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 308–319.
- [16] R. Anwender, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 847–858.
- [17] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1021–1023.
- [18] A. Decken, C. Knapp, G. B. Nikiforov, J. Passmore, J. M. Rautainen, X. Wang, X. Zeng, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6504–6517.
- [19] a) C. Knapp, C. Schulz, *Chem. Commun.* **2009**, 4991–4993; b) J. Derendorf, M. Keßler, C. Knapp, M. Rühle, C. Schulz, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8671–8678; c) K. Peters, A. Simon, E. M. Peters, H. Kühnl, B. Koslowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 7–14;
- d) A. Simon, K. Peters, E. M. Peters, H. Kühnl, B. Koslowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 469, 94–100.
- [20] Eine ähnliche Fehlordnung wurde vor Kurzem für den Caesiumkomplex $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]\cdot\text{SO}_2$ gefunden.^[19b]
- [21] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Heidelberg, **1966**.
- [22] a) B. Antalek, *Concepts Magn. Reson. Part A* **2007**, 30, 219–235; b) T. Brand, E. J. Cabrita, S. Berger, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2005**, 46, 159–196; c) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 524–560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 520–554; d) P. C. Griffiths, A. Paul, N. Hirst, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 134–145; e) D. Li, I. Keresztes, R. Hopson, P. G. Williard, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 42, 270–280; f) K. I. Momot, P. W. Kuchel, *Concepts Magn. Reson. Part A* **2006**, 28, 249–269; g) P. S. Pregosin, P. G. A. Kumar, I. Fernández, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2977–2998; h) W. S. Price in *Modern Magnetic Resonance* (Hrsg.: G. A. Webb), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 109–115; i) S. A. Cotton, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 129–145; j) I. Fernández, R. Hermatschweiler, F. Breher, P. S. Pregosin, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6535–6540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6386–6391; k) A. Macchioni, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2039–2074; l) P. S. Pregosin, E. Martinez-Viviente, P. G. A. Kumar, *Dalton Trans.* **2003**, 4007–4014.
- [23] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 7406–7406; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [24] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [25] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [26] a) M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, 75, 173–194; b) M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866–872.