

Schichtstruktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{[Indenid]}$ mit quadratisch-planarem $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ -Kation**

Reent Michel, Tobias Nack, Roman Neufeld, Johannes M. Dieterich, Ricardo A. Mata* und Dietmar Stalke*

In den Materialwissenschaften spielen Schichtstrukturen und Interkalationsverbindungen eine herausgehobene Rolle. Die prominentesten Vertreter dieser Substanzklasse sind Graphit-Interkalationsverbindungen durch ihren vielfältigen Einsatz als Anodenmaterial in Lithiumionen-Batterien (LiC_6),^[1] in der Synthese (KC_8)^[2] und als Hochtemperatur-Supraleiter (CaC_6).^[3] Selbstorganisierte Sandwich-Strukturen aus polycyclischen Carbanionen und Lithiumionen, hergestellt aus verschiedensten Kohlenstoff-Allotropen, können dabei als Modell für geladene Anodenmaterialien der Zukunft dienen.^[4] An der Schnittstelle zwischen anorganischer Chemie und Materialwissenschaften spielen Interkalationsverbindungen ebenfalls eine wichtige Rolle als Kathodenmaterial in Form von Lithium-Übergangsmetall-Oxiden^[5] und als sehr leistungsfähige Hochtemperatur-Supraleiter in Form von M_xFeS und M_xFeSe .^[6] Die Schichten der Wirtstruktur sind innerhalb der Ebene stark gebunden, weisen aber nur schwache Wechselwirkungen untereinander auf. Diese Schichten aus Graphit oder Übergangsmetalloxiden werden vom gewünschten Metall oder der Legierung reduziert und bilden anionische Schichten, zwischen denen sich die desolvatisierten Kationen bewegen können.

Während ausgedehnte Schichtstrukturen aus anorganischen Metalloxiden oder anellierten Kohlenstoffringen seit langem bekannt sind, gibt es in der Organometallchemie bislang keine vergleichbaren Strukturen aus Kleinmolekülen. Selbstorganisation stellt hier einen möglichen Zugang zu derartigen Strukturen aus anionischen und kationischen Schichten dar. Die einzelnen Bausteine müssen dabei geladen und flach sein und einander anziehen. Das Indenylanion ist so ein flacher geladener Baustein. Es wird durch Deprotonierung von Inden erhalten und kann über das π -System des C_5 - und des C_6 -Rings koordinieren. Es ist ein wichtiges Reagens für die Synthese von Sandwich- und Halbsandwich-Liganden, die in der Übergangsmetallkatalyse eingesetzt werden.^[7] Gegenüber dem Cyclopentadienid (Cp) wird die negative

Ladung über einen weiteren sechsgliedrigen Ring verteilt, wodurch es weniger stark an Metallionen bindet. Für einen kationischen Baustein kann die Tendenz zur Bildung von solvensgetrennten Ionenpaaren (SSIP) von harten Kationen genutzt werden. Um die Wechselwirkung mit dem π -System zu verhindern, muss das Kation durch genug Elektronendichte von koordinierenden Donorbasen abgeschirmt werden. Ammoniak hat sich bereits als sehr effektiv als Solvens zur Trennung von CpLi zur Bildung von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4][\text{Cp}]\text{NH}_3$ herausgestellt.^[8] Das hohe Dipolmoment ($\mu = 1.47 \text{ D}$)^[9] und die geringe sterische Hinderung sorgen für eine ausgeprägte Übertragung von Elektronendichte auf das Kation, was die Löslichkeit deutlich erhöht. Für den kationischen Baustein ist Natrium das Metall der Wahl. Im Unterschied zu Li, K, Cu und Ag bildet es mit N,N',N,N' -Tetramethylethylenediamin (TMEDA) keine verzerrt tetraedrischen Komplexe der Form $[\text{M}(\text{TMEDA})_2]$, sondern es wird wie $[\text{Ni}(\text{TMEDA})_2]$ quadratisch-planar koordiniert und wechselwirkt dabei nicht mit der Umgebung (Zahl der Einträge in der Cambridge Structural Database (CSD)^[10] für $[\text{M}(\text{TMEDA})_2]$: Na 10, Ni 1, K 2, Li 110, Cu 6, Ag 1; siehe die Hintergrundinformationen). Der Austausch der sperrigen Chelatliganden gegen Ammoniak kann daher einen flachen kationischen Baustein erzeugen, der in Form und Größe zum Ind^- passt.

Die Sättigung einer Lösung von Inden und $[\text{Na}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ in Et_2O bei -15°C mit Ammoniak ist eine einfache Methode, um Ind^- und $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ gleichzeitig zu erhalten. Bei -16°C kristallisiert $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{[Ind]}$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ als solvensgetrenntes Ionenpaar (Abbildung 1).

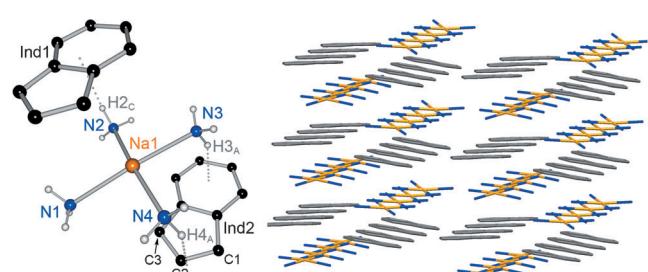


Abbildung 1. Links: Molekülstruktur von $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{[Ind]}$ (1) im Kristall. Ind2 ist symmetrieverzeugt, C-H-Wasserstoffatome sind weggelassen, Ind...H-Wechselwirkungen sind senkrecht zur Indenylebene gezeichnet. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Na1-N1 2.489(2), Na1-N2 2.458(2), Na1-N3 2.500(2), Na1-N4 2.451(2); N1-Na1-N2 92.41(6), N1-Na1-N3 174.67(6), N1-Na1-N4 90.75(6), N2-Na1-N3 87.38(5), N2-Na1-N4 175.48(6), N3-Na1-N4 89.18(5), Ind...H: H2_c 2.52(2), H3_A 2.47(2), H4_A 2.54(2). Rechts: Packungsbild von 1.

[*] R. Michel, T. Nack, R. Neufeld, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de

Dr. J. M. Dieterich, Prof. Dr. R. A. Mata
Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG (Schwerpunktprogramm 1178) und dem Centre of Materials Crystallography (gefördert durch die DNRF) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207082> zu finden.

Tatsächlich bildet $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{[Ind]}$ eine gewellte Schichtstruktur mit abwechselnden anionischen und kationischen Schichten aus Ind^- und $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$. Die Ebene durch das NH_3 -koordinierte Kation ist um $10.1^\circ(2)$ gegenüber der des Indenylanions gekippt. Der Abstand zwischen zwei Anionen ist mit $d = 6.04 \text{ \AA}$ deutlich kleiner als der doppelte Ebenenabstand in Graphit (6.708 \AA).^[11] Die Abstände des Natriumions zu den Indenyl-Ebenen sind mit $2.957(2) \text{ \AA}$ und $3.084(2) \text{ \AA}$ zu groß, um auf signifikante Wechselwirkungen hinzudeuten. Der größte C_5 -Na-Abstand in der CSD für aromatische Kontaktionenpaare liegt bei 2.763 \AA , der mittlere Wert ist 2.452 \AA (siehe die Hintergrundinformationen).^[10]

Das quadratisch-planare $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ -Kation stellt ein neuartiges Koordinationsmotiv in der Alkalimetallchemie dar. Die Valenzschale des Na^+ ist annähernd sphärisch und hat keine Präferenz zur Bildung von quadratisch-planaren Komplexen. Die sechsfache Koordination ist bevorzugt, was sich in 2210 Treffern in der CSD für sechsfache Koordination und 795 Treffern für vierfache Koordination niederschlägt (siehe die Hintergrundinformationen).^[10] Dabei sind durch vorgegebene Bereiche für Bindungslängen viele eigentlich sechsfach koordinierte Natriumionen als vierfach koordiniert ausgegeben.

Um den Einfluss des Indenylanions, des Ammoniak-Donors und der Pearson-Härte des Kations zu untersuchen, wurden die zu **1** analogen Derivate mit Li und K hergestellt. $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{[Ind]}$ (**2**) wurde durch Sättigung einer Lösung von Inden und $[\text{Li}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ in THF und Et_2O mit Ammoniak bei -15°C hergestellt. Bei -16°C kristallisiert **2** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Abbildung 2) als SSIP analog zu **1** mit einem nichtkoordinierten Indenyl-Anion und einem vierfach N-koordinierten Lithiumion.

Durch die höhere Ladungskonzentration und die daraus folgende stärkere Anziehung der freien Elektronenpaare des NH_3 ist das Lithiumion, anders als das Natriumion in $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$, tetraedrisch koordiniert. Der mittlere Li-N-Abstand ist mit 2.058 \AA deutlich kleiner als der entsprechende Na-N-Abstand (2.475 \AA); diese Werte verdeutlichen den Unterschied der Ionenradien. Die Indenylanionen und $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$

Kationen liegen in einer Zickzack-Anordnung vor, in der jeweils N1/N2 und N1'/N2' auf ein Ind^- zeigt.

Wechselt man zu Kalium, so erhält man ein anderes, allerdings bereits bekanntes Strukturmotiv, nämlich das des kettenförmigen Koordinationspolymers analog zu $[(\text{TMEDA})\text{K}(\text{Ind})]$.^[11] $[(\text{NH}_3)_2\text{K}(\text{Ind})]$ (**3**) wurde durch Sättigung einer Lösung von Inden und $[\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ in Et_2O mit Ammoniak bei -15°C hergestellt. Bei -45°C kristallisiert **3** in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ mit einem einfach besetzten Ind^- und zwei halb besetzten $\text{K}(\text{NH}_3)_2^-$ -Fragmenten in der asymmetrischen Einheit. Im Unterschied zu **1** und **2** koordiniert K den fünfgliedrigen Ring und bildet ein helikales Koordinationspolymer (Abbildung 3).

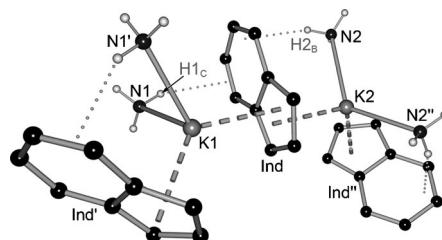


Abbildung 3. Molekülstruktur von $[\text{K}(\text{Ind})(\text{NH}_3)_4]$ (**3**) im Kristall. C-H-Wasserstoffatome sind weggelassen. (') und (") bezeichnen zwei verschiedene Symmetrieelemente. Ind...H- und Ind-K-Wechselwirkungen sind senkrecht zur Indenylebene gezeichnet. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: K1-N1 2.836(2), K2-N2 2.796(2); N1-K1-N1' 88.87(8), N2-K2-N2" 127.05(6), Ind...H1_c 2.59(2), Ind...H2_B 2.74(2), Ind...K1 2.8811(6), Ind...K2 2.8712(6).

Die η^5 -Koordination von K^+ zum Ind^- stimmt gut mit dem Pearson-HSAB-Konzept überein, in dem ein weiches Kation (K^+) mit einem weichen Anion (Ind^-) stärker wechselwirkt als ein hartes Kation (Li^+ , Na^+). Die Donorstärke des Ammoniaks reicht offenbar nicht aus, um ein SSIP zu erzeugen. Stattdessen wird die Koordinationssphäre des K^+ innerhalb eines Kontaktionenpaares aufgefüllt. Die N-K-N-Winkel korrelieren mit der Ausrichtung der Indenylanionen der entsprechenden Ind-K-Ind-Fragmente. In der *cis*-Anordnung der Indenylanionen beträgt der N1-K1-N1'-Winkel nur $88.87^\circ(8)$, in der *trans*-Anordnung beträgt N2-K2-N2" dagegen $127.05^\circ(6)$.

Ein bestimmender Faktor für den Unterschied der Strukturen $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]\text{[Ind]}$ (**1**) und $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{[Ind]}$ (**2**) ist die relative Stabilität des quadratisch-planar bzw. tetraedrisch koordinierten Kations. Um mehr über die Energien der zwei Systeme zu erfahren, wurden Berechnungen der elektronischen Struktur mit der „density-fitted“ lokalen Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (DF-LMP2) ausgeführt.^[12] Sowohl für Li^+ als auch für Na^+ ist die T_d -Konformation die stabilere; die quadratisch-planaren Komplexe (D_{2d}) haben höhere Energien (Abbildung 4). Dabei ist der Unterschied von T_d zu D_{2d} allerdings für $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ mit $\Delta E_{\text{conf}} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich größer als für $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ (15.2 kJ mol^{-1}). Dies lässt sich anhand der X^+-NH_3 -Wechselwirkungspotentiale ($\text{X} = \text{Li, Na}$) in Abbildung 5 verstehen. Die Pfeile zeigen auf den zugehörigen X-N-Abstand in den jeweiligen Komplexen. Gemäß der Li^+-NH_3 -Wechselwir-

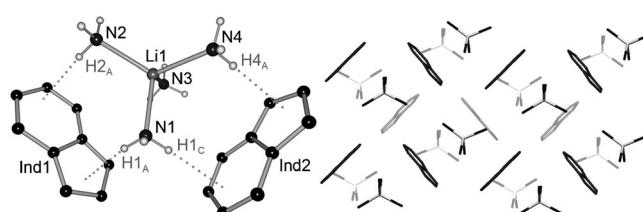


Abbildung 2. Links: Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{[Ind]}$ (**2**) im Kristall. Ind2 ist symmetriergenutzt, C-H-Wasserstoffatome sind weggelassen, Ind...H-Wechselwirkungen sind senkrecht zur Indenylebene gezeichnet. Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Li1-N1 2.029(2), Li1-N2 2.071(2), Li1-N3 2.063(2), Li1-N4 2.070(2); N1-Li1-N2 111.02(7), N1-Li1-N3 104.90(7), N1-Li1-N4 104.06(7), N2-Li1-N3 107.36(7), N2-Li1-N4 121.95(8), N3-Li1-N4 107.36(7), Ind...H: H1_A 2.47(2), H2_A 2.72(2), H1_C 2.55(2), H4_A 2.49(2). Rechts: Packungsbild von **1**, die benachbarte Schicht in der Zickzack-Packung im Hintergrund ist transparent dargestellt.

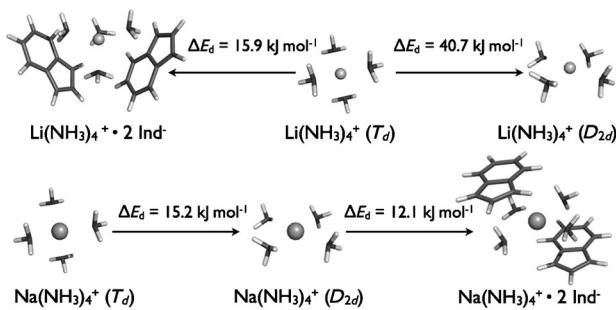


Abbildung 4. Deformationsenergien (ΔE_d) der Komplexe $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ in unterschiedlichen Konformationen (T_d , D_{2d}) und Umgebungen (frei, zwischen den Indenylanionen).

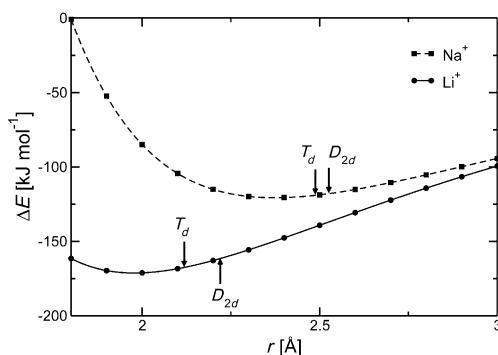


Abbildung 5. Potentialkurven für die $\text{X}^+ \text{-NH}_3$ -Systeme ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}$) in Abhängigkeit vom X-N-Abstand. Die Werte von $r(\text{X-N})$ für die freien Komplexe aus Abbildung 4 sind mit Pfeilen markiert.

kungskurve kostet die Verlängerung der Bindung von 2.119 Å (T_d) auf 2.218 Å (D_{2d}) 6.7 kJ mol⁻¹. Die zusätzliche Energie liegt für Na^+ dagegen nur bei 0.7 kJ mol⁻¹. Die Konformationsänderung allein aufgrund der Metall-Ammoniak-Wechselwirkungen kostet Li^+ demnach 24.0 kJ mol⁻¹ zusätzlich gegenüber Na^+ . Das Energieprofil für Na^+ ist deutlich flacher, daher haben kleine Änderungen der Geometrie größeren Einfluss auf das $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Kation.

Es wurden ebenfalls Berechnungen an einem Modellsystem für die Indenylanionen durchgeführt, in dem ein komplexiertes Kation zwischen zwei Ind^- platziert wurde. Während das Kation keinen Einschränkungen unterliegt, sind die Indenylanionen auf den kristallographischen Positionen fixiert. Die Komplexe sind nur leicht gegenüber den freien Konformeren verzerrt. Die Deformationsenergien sind ebenfalls relativ klein, nämlich 15.9 kJ mol⁻¹ für Li (T_d) und 12.1 kJ mol⁻¹ für Na (D_{2d} ; Abbildung 4). Das findet sich in der Kristallstruktur wieder. Die N-Na1-N-Winkel weichen zwischen 0.75° und 4.52° von der idealen quadratisch-planaren Geometrie ab. Das Natriumatom liegt um 0.091(2) Å über der besten Ebene durch die Stickstoffatome, was zu einer leichten Pyramidalität führt.

Die relative kleine Energiedifferenz der tetraedrischen gegenüber der quadratisch-planaren Form von $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ wirft die Frage nach der treibenden Kraft hinter der Packung im Kristall auf. Tatsächlich kann sie auf H- \cdots π-Wechselwirkungen zwischen dem Indenyl-π-System und den H-Atomen

der Ammoniak-Moleküle zurückgeführt werden.^[13] Diese Wechselwirkung spielt eine entscheidende Rolle bei der Bildung von IndLi-D-Komplexen (D = TMEDA, THF, PMDETA, Spartein), die nicht die sterisch naheliegende Konformation annehmen.^[14] In **1** zeigt jeweils ein H-Atom des N2 und N3 mit einem Abstand von 2.52(2) Å (H2_C) und 2.47(2) Å (H3_A) in Richtung des sechsgliedrigen Rings. H4_A (N4) zeigt auf C2 leicht außerhalb des Rings mit einem Abstand von 2.54(2) Å. Im Gegensatz zu den anderen Ammoniakmolekülen weisen die Wasserstoffatome am N1 keine signifikanten Wechselwirkungen mit dem Indenylanion auf, unterstrichen durch eine Rotationsfehlordnung dieser H-Atome.

Im geometrieeoptimierten Modellsystem **1** wandert das Kation gegenüber der Kristallstruktur weiter zwischen die Indenylanionen. Dies unterstreicht die Tendenz zur Bildung von H- \cdots π-Wechselwirkungen, die für N1 im Kristall durch Kristalleffekte verhindert wird. Die bevorzugte Orientierung der Wasserstoffatome in Richtung der Indenylanionen ist sowohl in der Kristallstruktur als auch in der berechneten Struktur deutlich sichtbar. Das bereit diskutierte Modellsystem wurde verwendet, um die Rotationsbarrieren der Ammoniakmoleküle zu untersuchen. Für jedes Ammoniakmolekül wurde das Energieprofil der starren Rotation entlang der Na-N-Achse untersucht. Der freie Komplex ohne Komplexierung durch Ind^- weist nur eine geringe Rotationsbarriere von 0.5 kJ mol⁻¹ auf (Abbildung 6). Dagegen

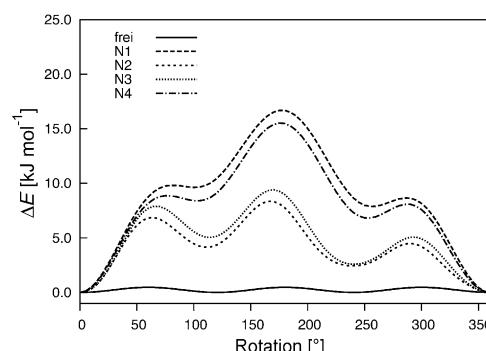


Abbildung 6. Potentialkurven der Na-NH_3 -Rotation.

müssen die Ammoniakmoleküle im kompletten Modellsystem eine wesentlich höhere Rotationsbarriere von 16 kJ mol⁻¹ für N1 und N4 durch Wechselwirkung mit dem fünfgliedrigen Ring und 7 kJ mol⁻¹ für N2 und N3 durch Wechselwirkung mit dem sechsgliedrigen Ring überwinden. Dabei ist zu beachten, dass die starre Rotation von NH_3 entlang Na-N eine Taumelbewegung erzeugt, wodurch das Energieprofil nach Rotation um 120° nicht symmetrisch ist, wie es bei einer relaxierten Rotation zu erwarten gewesen wäre.

H- \cdots π-Wechselwirkungen liegen ebenfalls der Verzerrung des $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Tetraeders in **2** und den geweiteten und gestauchten N-K-N-Winkel in **3** zugrunde. In **2** zeigt je ein Wasserstoffatom von N1 und N2 auf ein Indenylanion und von N4 und N1 auf den nächsten Nachbarn. Die H-Ind-Abstände sind für die Wechselwirkungen mit dem sechsgliedrigen

drigen Ring etwas größer (2.72(2) Å, H_{2A}, und 2.55(2) Å, H_{1C}) als für den stärker geladenen fünfgliedrigen Ring (2.47(2) Å, H_{1A}, und 2.49(2) Å, H_{4A}). Wie in Fall von N1 in **1** zeigt auch N3 in **2** keine signifikanten H-Brücken mit Ind⁻. Die Koordination von Ind⁻ an zwei benachbarten Kanten des tetraedrischen Li(NH₃)₄⁺-Kations erzeugt die beobachtete Zackzack-Packung im Kristall. Dabei passen sich die Anionen nicht perfekt an die ideale Tetraederform an, sondern ziehen die Ammoniakmoleküle weg von der idealen Position. Dadurch wird der N2-Li1-N4-Winkel auf 121.95° geweitet, was den Einfluss der H···π-Wechselwirkungen unterstreicht. Dieser Einfluss tritt in **3** ohne Trennung durch das Solvens noch stärker sichtbar hervor. Auch hier befinden sich NH₃-Wasserstoffatome über den sechsgliedrigen Ringen der Anionen, während die fünfgliedrigen Ringe für die Kaliumionen reserviert sind. Die H···Ind-Abstände von 2.59(2) Å (H_{1C}) und 2.74(2) Å (H_{2B}) sind dabei kleiner als die K···Ind-Abstände von 2.8811(6) Å (K1) und 2.8712(6) Å (K2). Dieser Effekt verkleinert den N1-K1-N1'-Winkel auf 88.87°(8) und weitet N2-K2-N2' auf 127.05°(6).

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die neuartige Schichtstruktur von [Na(NH₃)₄][Ind], die aus selbstorganisierten abwechselnden Schichten von quadratisch-planaren Kationen und Indenylanionen besteht, durch zwei Effekte bestimmt wird: die Energiedifferenz zwischen T_{d^2} - und D_{2d^2} -symmetrischer Form ist für Na(NH₃)₄⁺ um 25 kJ mol⁻¹ geringer als für Li(NH₃)₄⁺. Die niedrigere Barriere kann dabei durch NH···π-Wechselwirkungen überkompensiert werden.

Experimentelles

Die Einkristalle wurden unter Schutzgas mithilfe der X-Temp2 in perfluoriertem Öl ausgewählt und montiert.^[15] Die Daten für **1**–**3** wurden bei 100(2) K auf einem Bruker Smart Apex II Quazar Röntgendiffraktometer gemessen, ausgerüstet mit einer IN-COATEC-Mikrofokus-Röntgenquelle mit spiegelmonochromatisierter Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å).^[16] Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden mit SHELXS gelöst und in SHELXL mit allen Daten gegen F^2 verfeinert.^[17] Die Positionen der Stickstoff-gebundenen Wasserstoffatome wurden anhand der Dichtekarte bestimmt und die N-H und H···H-1,2-Abstände mit SADI-Restraints verfeinert. Die Schwingung der NH-Wasserstoffatome wurde isotrop verfeinert. Alle anderen H-Atome wurden auf mittels eines Reitermodells berechneten Positionen verfeinert.

1: C₉H₁₉N₄Na, $M = 206.27$ g mol⁻¹, Raumgruppe $P2_1$, $a = 6.865(2)$, $b = 14.391(3)$, $c = 6.966(3)$ Å, $\beta = 117.70^\circ(2)$, $V = 609.3(3)$ Å³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.102$ mm⁻¹, 30085 gemessene Reflexe, 1858 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 3.53\%$), $\Theta_{\text{max}} = 30.05^\circ$, 177 verfeinerte Parameter, 211 verwendete Restraints, $R_1(\text{alle Daten}) = 3.11\%$, $wR_2[I > 2\sigma(I)] = 8.20\%$, $\text{GooF} = 1.072$, max./min. Differenzelektronendichte 0.313 und -0.158 e Å⁻³. Der Parameter für die absolute Struktur konnte aufgrund der Wellenlänge nicht bestimmt werden. – **2:** C₉H₁₉N₄Li, $M = 190.22$ g mol⁻¹, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 8.492(4)$, $b = 10.262(3)$, $c = 13.445(6)$ Å, $V = 1171.7(8)$ Å³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.067$ mm⁻¹, 20621 gemessene Reflexe, 4839 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 2.38\%$), 167 verfeinerte Parameter, 132 verwendete Restraints, $R_1(\text{alle Daten}) = 4.02\%$, $wR_2[I > 2\sigma(I)] = 8.82\%$, $\text{GooF} = 1.082$, max./min. Differenzelektronendichte 0.327 und -0.153 e Å⁻³. Der Parameter für die absolute Struktur konnte aufgrund der Wellenlänge nicht bestimmt werden. – **3:** C₉H₁₃N₂K, $M = 188.31$ g mol⁻¹, Raumgruppe $Fddd$, $a = 18.318(2)$, $b = 19.172(2)$, $c = 23.841(3)$ Å, $V = 8372.8(2)$ Å³, $Z = 32$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.459$ mm⁻¹, 38900 gemessene Reflexe, 3201 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 4.51\%$), 128 verfeinerte Parameter, 30

verwendete Restraints, $R_1(\text{alle Daten}) = 4.13\%$, $wR_2[I > 2\sigma(I)] = 7.41\%$, $\text{GooF} = 1.056$, max./min. Differenzelektronendichte 0.416 und -0.205 e Å⁻³. CCDC-891478 (**1**), -891477 (**2**) und -898399 (**3**) 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.

Alle Berechnungen wurden auf dem DF-LMP2-Niveau^[12] mit dem Molpro2010.1-Programmpaket durchgeführt.^[18] Für alle Atome außer Li und Na wurde der Orbitalbasissatz cc-pVTZ verwendet (Li/Na: cc-pCVTZ). Als „Density-fitting“-Basisätze wurden cc-pVTZ/JKFIT und cc-pVTZ/MP2FIT verwendet (def2-TZVPP/JKFIT und cc-pwCVTZ/MP2FIT für die Alkali-Atome).^[19] In die Korrelationsberechnung wurden alle Elektronen bis auf das 1s von Na einbezogen. In der Geometrieoptimierung wurden keine Symmetrieeinschränkungen verwendet. Die planaren Komplexe von Li(NH₃)₄⁺ und Na(NH₃)₄⁺ wurden optimiert, indem die Alkalimetallatome in einer Ebene mit den Stickstoffatomen gehalten wurden (keine Minima auf der Potentialfläche). In der lokalen Korrelationsbehandlung wurden die Orbitale nach dem Pipek-Mezey-Kriterium lokalisiert und die Domänen mit dem NPA-Kriterium mit $T_{\text{NPA}} = 0.03$ ausgesucht.^[20] Die Modelle von X(NH₃)₄⁺·2 Ind⁻ (X = Li, Na) wurden erstellt, indem die Ind⁻-Anionen optimiert und an die kristallographischen Positionen der C-Atome anhand des quadratischen Mittels angepasst wurden. Die Rotationsprofile in Abbildung 6 wurden berechnet, indem für alle H-Atome eines Ammoniakmoleküls gleichzeitig der H-N-Na-H'-Winkel relativ zu einem anderen H-Atom (H') variiert wurde. Die Orbitaldomänen wurden für alle Energieprofile konstant gehalten.^[21]

Eingegangen am 31. August 2012

Online veröffentlicht am 21. November 2012

Stichwörter: Ammoniak · Carbanionen · Lithium · Natrium · Wasserstoffbrücken

- [1] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725–763.
- [2] a) D. Savoia, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1887–1896; b) S. Khan, R. Michel, J. M. Dieterich, R. A. Mata, H. W. Roesky, J.-P. Demers, A. Lange, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17889–17894.
- [3] N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché, P. Lagrange, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 044102.
- [4] a) M. A. Petrukhina, L. T. Scott, *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Designed Synthesis, Unusual Reactions, and Coordination Chemistry*, Wiley, Hoboken, NJ, **2012**; b) A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov, M. A. Petrukhina, *Organometallics* **2012**, *31*, 5541–5545; c) A. V. Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Science* **2011**, *333*, 1008–1011; d) R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1642–1644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1492–1495; e) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065–1067.
- [5] P. He, H. Yu, D. Li, H. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 3680–3695.
- [6] a) T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang, W. Y. Wang, *Sci. Rep.* **2012**, *49*, 426; b) E.-W. Scheidt, V. R. Hathwar, D. Schmitz, A. Dunbar, W. Scherer, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl, *Cond. Matter arXiv.org, e-Print Arch.* **2012**, arXiv:1205.5731v1201.
- [7] a) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; b) N. J. Long, *Metallocenes*, Blackwell Science Malden, MA, **1998**; c) S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17–66; d) D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256–2259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168–2171; e) A. Raith, P. Altmann, M. Cokoja,

- W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 608–634; f) R. Theys, M. E. Dudley, M. M. Hossain, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 180–234; g) M. Sharma, M. S. Eisen, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *127*, 1–85; h) M. Tamm, *Chem. Commun.* **2008**, 3089–3100; i) „Lead Structures in Lithium Organic Chemistry“: T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 47–120.
- [8] R. Michel, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, *29*, 6169–6171.
- [9] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Aufl., Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [10] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
- [11] V. Jordan, U. Behrens, F. Olbrich, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 81–88.
- [12] H.-J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8149–8160.
- [13] a) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76; b) „The Weak Hydrogen Bond“: G. R. Desiraju, T. Steiner in *IUCr Monographs on Crystallography* 9, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [14] R. Michel, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 4379–4386.
- [15] a) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178; b) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.
- [16] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelson, M. Ruf, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 885–891.
- [17] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; b) P. Müller, R. Herbst-Irmer, A. L. Spek, T. R. Schneider, M. R. Sawaya, *Crystal Structure Refinement—A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, Oxford (England), **2006**.
- [18] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs 2010*, <http://www.molpro.net>.
- [19] a) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023; b) B. P. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, A. K. Wilson, *Theor. Chim. Acta* **2011**, *128*, 69–82; c) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291; d) F. Weigend, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 167–175; e) D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 134105; f) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152; g) C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 59–66.
- [20] R. A. Mata, H.-J. Werner, *Mol. Phys.* **2007**, *105*, 2753–2761.
- [21] R. A. Mata, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184110.