

Lanthanoiden-Komplexe, I

Solvensfreie Alkoxid-Komplexe des Neodyms und Dysprosiums. Kristall- und Molekülstruktur von *trans*-Bis(acetonitril)tris(tri-*tert*-butylmethoxy)neodym

Wolfgang A. Herrmann*, Reiner Anwander, Matthias Kleine und Wolfgang Scherer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München

Eingegangen am 7. August 1991

Key Words: Lanthanide alkoxides, siloxides / Neodymium complexes / Dysprosium complexes / Thermochemistry

Complexes of the Lanthanides, I. – Solvent-Free Alkoxide Complexes of Neodymium and Dysprosium. Crystal and Molecular Structure of *trans*-Bis(acetonitrile)tris(tri-*tert*-butylmethoxy)neodymium

The first lanthanide complex **3a** is obtained from the sterically demanding silanol ($t\text{C}_4\text{H}_9\text{SiOH}$ („silox“, **1a**) and $\text{Nd}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$ (**2a**). Similarly, the bulky alcohols „tritox-H“, tri-*tert*-butylmethanol (**1b**), and „ditox-H“, di-*tert*-butylmethanol (**1c**), react with **2a** to give the corresponding alkoxide complexes $\text{Nd}(\text{tritox})_3$ (**3b**) and $[\text{Nd}(\text{ditox})_3]_2$ (**3c**), respectively.

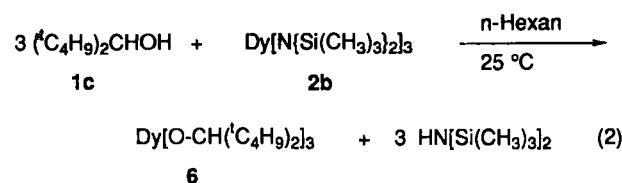
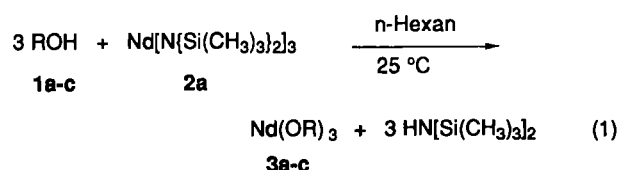
Under the same conditions $\text{Dy}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$ (**2b**) yields the homoleptic ditox derivative **6**. The new complexes are all very soluble in aliphatic hydrocarbons. They show a very different thermal stability as, for example, expressed in their sublimation behaviour.

Metallalkoxide $\text{M}(\text{OR})_n$ sind als Vorstufen für hochreine Oxide von Interesse. Vor mehr als 30 Jahren wurden die ersten hochreinen Oxide der Refraktärmetalle durch Pyrolyse von Metallalkoxiden erhalten^[1–5]. Heute sind Metallalkoxide von großer Bedeutung für die Anwendung in dünnen Schichten, beispielsweise in der Elektronik, im Kommunikationswesen und in der Heterogenkatalyse^[6]. Seit der Entdeckung der keramischen 1-2-3-Supraleiter (z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)^[7] ist die „Molekülprecursor-Methode“ zur Darstellung von dünnen Filmen in rascher Entwicklung begriffen (MOCVD-Technik^[8], Sol-Gel-Prozeß^[9], Feststofflösungen^[10]).

Einfache Lanthanidenalkoxide $\text{Ln}(\text{OR})_n$ (Ln, Sc, Y, La) werden seit den frühen Arbeiten von Bradley et al. intensiv untersucht^[11–14]. Die Umsetzungen von LnCl_3 mit den Alkali-Alkoxiden $\text{M}^1(\text{OR})$ ergeben häufig chloridkontaminierte Produkte^[15–18]. Für die Synthese reiner Ln-Alkoxide ist die Amid-Route vorteilhafter. Die einfachen Ln-Alkoxide besitzen wegen ihrer Cluster-Strukturen^[19–24] eine geringe Flüchtigkeit ($\text{Y}_2\text{O}(\text{O}i\text{Pr})_{13}$: ca. $220^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar Subl.). Als erste monomere homoleptische Ln-Alkoxide wurden $\text{Ln}(\text{OC}t\text{Bu}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ ^[25] und $\text{Ce}(\text{tritox})_3$ ^[26] bekannt. Die monomeren homoleptischen Ln-Phenoxide^[27] kommen wegen ihrer geringen Flüchtigkeit (Sublimationsbereiche ca. 250°C (10^{-3} mbar) für MOCVD-Zwecke nicht in Betracht. Sterisch sehr anspruchsvolle Alkohole bzw. Silanole, wie „Tritox-H“^[28] und „Silox-H“^[29] sollten sich hingegen zur Synthese von flüchtigen homoleptischen Ln-Alkoxiden bzw. -Siloxiden eignen („cone angle“ 125°). Wir berichten hier über die Synthese von Neodym- und Dysprosium-Komplexen und über deren thermisches Verhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von **2a** mit dem sterisch anspruchsvollen Alkohol „Silox-H“ (**1a**) ergibt den ersten in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslichen Siloxy-Komplex **3a** eines Lanthanoid-Elements (Gl. 1).



1,3	a	b	c
R	$\text{Si}(^t\text{C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{C}(^t\text{C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{CH}(^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$

Eine GC/MS-Analyse des Reaktionsansatzes zeigt, daß die Umsetzung quantitativ ist. Das Produkt ist sehr hydrolyseempfindlich; beim Kontakt mit Spuren Luft findet sofortige Hydrolyse unter Abspaltung des freien Silanols **1a**

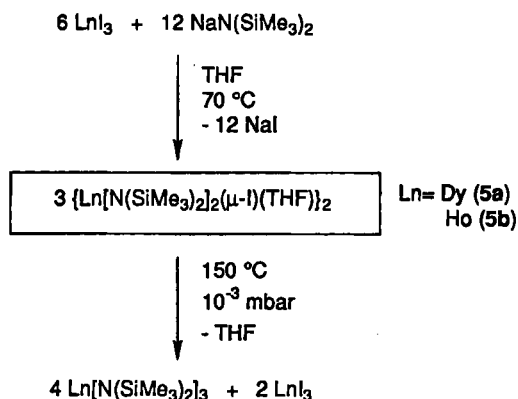
statt [IR-Spektrum, typischer „Silox-H(= Tritox-H)-Geruch“]. **3a** kann nicht direkt aus NdCl_3 und dem Kaliumsalz K(silox) von **1a** in THF synthetisiert werden. Ln-Siloxide wurden im Gegensatz zu den Ln-Alkoxiden bisher wenig beschrieben^[30–34]. Aktuelle Arbeiten beziehen sich auf Arylsiloxide von Ce(III) und Ce(IV) . Sie werden als alternative Vorstufen für Alkoxide im Sol-Gel-Prozeß diskutiert. Trotz der größeren Oligomerisierungstendenz von Siloxy-Liganden^[30] sollte **3a** ebenso wie das formelanaloge Tritox-Derivat **3b** monomer sein („cone angle“ in beiden Fällen 125° ^[29a]).

Der Amid-Komplex **2a** reagiert mit der dreifachen Menge Tritox-H (**1b**) zu dem homoleptischen, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslichen Alkoholat **3b** (Gl. 1). Das Solvensaddukt $\text{Nd(tritox)}_3(\text{THF})$ (**3b'**) wurde soeben auch von Edelmann et al. beschrieben^[35]. **3b'** besitzt einen um ca. 30°C höheren Schmelzpunkt (175°C) als lösungsmittelfreies **3b**. Beim Versuch, das extrem luftempfindliche **3b** zu sublimieren, spaltet sich bei ca. 150°C ($t\text{C}_4\text{H}_9$)₂CO ab (vgl.^[26]), ab $180^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar sublimiert die Verbindung „Nd(ditox)₃“ in blauer Farbe.

Trotz Schwierigkeiten bei der Synthese des homoleptischen Tritox-Derivates von Dysprosium über die Amidroute (unvollständiger Austausch der Amido- gegen die Alkoxygruppen laut IR-Spektren) kann anhand des Holmium-Derivates **4** IR-spektrometrisch der Nachweis erbracht werden (Tab. 2), daß auch für die späteren und somit kleineren Lanthanoid-Elemente der Verbindungstyp Ln(tritox)_3 zugänglich ist. $\text{Ho}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (**2c**) wie auch das Dy-Derivat **2b** konnten über thermische Disproportionierung von $\{\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{I}(\text{THF})\}_2$ (Dy, **5a**; Ho, **5b**) erhalten werden (Schema 1).



Schema 1



Bisher gibt es nur zwei Beispiele derartiger Lanthanoid-Komplexe mit zwei Silylamido-Liganden^[36]. Die Chlorid-verbrückten Derivate $\{\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Cl}(\text{THF})\}_2$ sind für größere Lanthanoid-Metalle als Europium nicht mehr stabil und disproportionieren schon in Lösung zu $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und LnCl_3 ^[36a]. Mit dieser Methode können hochreine Trisamide $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ erzeugt werden. Die mit der herkömmlichen Darstellungsmethode $[\text{LnCl}_3 + 3 \text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]$

und der Reinigung durch Sublimation beobachtete $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ - bzw. $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]_2$ -Kontaminierung kann ausgeschlossen werden (vgl. Exp. Teil und Lit.^[37]). Diese Verunreinigungen könnten beim Arbeiten nach der herkömmlichen Methode auch durch Einsatz eines Überschusses an LnCl_3 vermieden werden.

Gemäß Gleichung (1) und (2) können auch die homoleptischen Alkoxy-Komplexe **3c** (Nd) und **6** (Dy) mit der sterisch weniger anspruchsvollen Alkoholatgruppe „Ditox“ quantitativ synthetisiert werden. **3c** ist intensiver blau als **3b** und kann bei $170^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar unzersetzt sublimiert werden. **3c** wird wie $[\text{Ce}(\text{ditox})_3]_2$ ^[26] im Kristall aus dimeren Einheiten aufgebaut sein, da im monomeren Komplex das oxophile Ln-Metall koordinativ ungesättigt ist. Das Dysprosium-Derivat **5** kann bei ca. $240^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar als lindgrüne Kristalle sublimiert werden.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die neuen Komplexe **3a–c**, **5a–b** und **6** sind elementaranalytisch und IR-spektroskopisch eindeutig charakterisierbar. Die Hydrolyseprodukte, d.h. die freien Alkohole, können ebenfalls über ihre IR-Spektren erfaßt werden. In Tab. 1 sind die IR-Daten für **1a–c** aufgelistet; ihre Bandenmuster sind in den Zielverbindungen wiedererkennbar. Außerdem fehlen in der Literatur vollständige Angaben über **1b** und **1c**^[53a].

Tab. 1. IR-Banden sterisch anspruchsvoller Alkohole (cm^{-1} . Intensitäten: vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach, sh Schulter)

Ditox-H (1c)	Tritox-H (1b)	Silox-H (1a)
3650 m	3632 m	3696 s
3624 m		3667 m
3507 s		3500 m
1395 s	1396 vs	1388 s
1367 vs		1366 s
1271 m	1279 m	1220 w
1242 m	1205 m	1200 w
1185 s	1192 m	1177 w
1165 m	1181 m	1165 w
1053 vs	1060 s	1089 w
1039 m	1041 m	1013 m
991 vs	986 vs	
959 s		
936 m	927 m	932 m
918 m	880 m	820 vs
858 m		793 vs
779 w	778 m	623 vs
752 m		571 w
591 m		466 s
520 m		441 m

Die IR-Spektren von **2a**, **3a–c**, **4** und **6** (Tab. 2) zeigen keine Banden in der $\nu(\text{O}–\text{H})$ -Region, d.h. die Verbindungen enthalten keine koordinierten Alkohole bzw. Silanole. Die Abwesenheit der typischen Amid-Banden beweist ferner die vollständige Umsetzung. Die im direkten Vergleich zu den Alkoholen hinzukommenden Banden im Bereich $< 700 \text{ cm}^{-1}$ für Ln(tritox)_3 und $[\text{Ln(ditox)}_3]_2$ müssen dem Fragment „Ln–O–C“ zugeordnet werden. Die höhere

Tab. 2. IR-Daten für die Ln-Alkoxide **3a**–**c**, **4**, **6** sowie das Nd-Amid **2a**^[a]

Nd(btsa) ₃ 2a	Nd(tritox) ₃ 3b	Ho(tritox) ₃ 4	$\underline{\underline{3}} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ 3b''	[Nd(ditox) ₃] ₂ 3c	[Dy(ditox) ₃] ₂ 6	Nd(silox) ₃ 3a
			2312 m			
			2282 m			
			1403 m	1573 w		
	1632 m					
	1391 s	1391 s	1387 s	1386 s	1387 s	1384 s
	1365 s	1366 s	1366 s	1365 s	1366 s	1362 m
1247 vs	1253 w	1260 w		1259 w		1252 w
				1239 m	1239 m	
				1214 w	1214 w	
	1204 m	1206 m	1203 m	1202 w	1203 w	1195 w
1167 w	1185 m	1187 m	1183 m	1163 m	1163 m	1175 w
1152 w				1117 m	1100 vs	
				1090 vs		
				1072 vs	1078 vs	
	1054 vs	1058 vs	1060 vs	1050 s	1047 s	
1037 m	1037 m	1038 m	1037 m	1028 s	1032 s	
				1012 vs	1015 vs	1011 m
993 vs	990 vs	996 vs	1000 vs	993 s	984 vs	
		948 m	sh 945 m	953 s	952 s	971 m
			937 m			
			925 m			
	929 m	928 m	921 m	929 m	929 m	932 s
883 vs	884 m	886 m	879 s	917 m	928 m	888 vs
828 vs	842 w	836 m		855 w	856 w	819 vs
813 vs		784 w	790 w	778 w		
766 s	763 w	sh 773 w	758 w	765 m	766 m	684 w
754 m						
678 m	677 s	688 s	670 vs			
669 m						
656 m	640 w	627 w		642 vs	654 vs	620 vs
600 s	613 w	611 w	611 w	615 s	613 s	569 w
576 w						
556 w	551 w			549 m	547 m	
472 w	479 w	481 w	479 w	518 m	518 m	473 s
430 m		473 w	467 w		420 m	
380 m	395 m	390 m	395 m	390 s	410 s	265 w
365 m				355 m	390 s	
225 w	290 w	290 w	305 w		345 m	

^[a] btsa = Bis(trimethylsilyl)amid.

Molekülsymmetrie in den Tritox-Komplexen zeigt sich in der erheblich geringeren Anzahl an Schwingungsresonanzen im Vergleich zu **3c**. Aufgrund des bandenarmen Spektrums muß auch **3a** eine hohe Molekülsymmetrie haben. Die charakteristisch starke Bande $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}-\text{Si})$, liegt für **3a** bei 888 cm^{-1} , ganz im Einklang mit anderen Metallsiloxanen^[30–34,38].

Die neuen Bis-Silylamid-Komplexe unterscheiden sich von den Tris-Silylamidkomplexen IR-spektroskopisch hauptsächlich durch das Aussehen und die Lage der charakteristischen $\nu_{\text{as}}(\text{LnNSi}_2)$ (Abnahme der Wellenzahl mit zunehmender Größe des Metall-Ions!) und $\nu(\text{LnN}_3)$ -Schwingungsbanden (Tab. 3)^[39].

Thermogravimetrische Untersuchungen

Die Untersuchung von **3b** in TG/MS-Experiment zeigt eine in mehreren Stufen ablaufende Zersetzung (Gewichts-

abnahme: 79.1 bzw. 77.8%, ber. Gewichtsabnahme bei verbleiben des Oxids 77.3%; Abb. 1). Der Rückstand ist bläulich, wo **3b** in dünner Schicht im Tiegel liegt, und schwarz dort, wo die Schicht dicker ist. Möglicherweise tritt in dickeren Schichten die Zersetzung in einer selbsterzeugten Atomsphäre^[40] auf. Dies könnte die Ursache für kohlenstoffkontaminierte Produkte und damit für die Schwarzfärbung sein. Ein ähnliches Abbauverhalten zeigen auch die Ditoxkomplexe **3c** und **6**. Bei kleineren Heizraten sind keine diskreten Zersetzungsstufen sichtbar, jedoch bleibt die Kurvencharakteristik erhalten. Die im Bereich $<200^\circ\text{C}$ im Massenspektrum auftretenden Peaks lassen sich den Fragmenten $(\text{tC}_4\text{H}_9)_2\text{CO}$ (charakteristisch; $m/z = 142, 85^{[41]}$) und Tritox-H bzw. Ditox-H ($m/z = 87^{[41]}$) zuordnen. Bei $200\text{--}330^\circ\text{C}$ tritt wiederum das Massenfragment $m/z = 87$ auf. Der Gewichtsverlust ab 330°C bis zum Ende der Zer-

Tab. 3. Charakteristische Schwingungsbanden in Ln–N(SiMe₂)₃-Systemen

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{LnNSi}_2)$ ^[a]	$\nu(\text{LnN})$ ^[b]	Lit.
Ln[N(SiMe₂)₃]₂			
Nd	993	381, 369	[39c]
Eu	985	383, 371	[39c]
Tb	983	385, 367	[39d]
Dy	983	385, 368	[c]
Y	981	393, 370	[39d]
Ho	978	390, 370	[c]
Tm	975	389, 368	[39d]
Lu	974	385, 365	[39d]
5a (Dy)	975	385, 378, 370	[c]
5b (Ho)	976	385, 378, 368	[c]

^[a] Intensität: vs. — ^[b] Intensität: m. — ^[c] Diese Arbeit.

setzung bei 393 °C (Onset) resultiert aus der Abspaltung von Isobutan ($m/z = 43, 27$).

Die Thermogravimetrie von **3c** und **6** (Abb. 1) zeigt einen Zersetzungsbereich von 40–320 °C (Onset **3c**: 317 °C; **6**: 315 °C). Für **3c** verbleibt ein Rückstand von 26,9 Gew.-% (ber. für Nd₂O₃ 29,3%), für **6** 33,0 Gew.-% (ber. für Dy₂O₃ 31,5%). Die Zersetzung erfolgt in beiden Fällen nicht in Stufen. Alle für die Thermolyse typischen Fragmente (vgl. **3b**) wurden massenspektrometrisch gefunden.

Röntgenstrukturanalyse von Nd(tritox)₃(CH₃CN)₂ (**3b'**): „Tritox“ ist koordinationschemisch kleiner als der Cyclopentadienyl-Ligand

Solvensfreies Nd(tritox)₃ (**3b**) kristallisiert aus *n*-Hexan in himmelblauen Kristallen. Trotz ausreichender Kristallgröße konnte aufgrund schwacher Reflexintensitäten keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Starke Fehlordnung mehrerer *tert*-Butyl-Gruppen machte auch eine Strukturdiskussion des Solvatkomplexes Nd(tritox)₃(THF) unmöglich^[35]. Bei dem für diese Verbindung angegebenen IR-Spektrum dürfte es sich wohl um ein Mischspektrum Edukt/Produkt handeln.

Homoleptische Cyclopentadienyl-Komplexe Ln(RCp)₃ (R = H, Alkyl) der Lanthanoide besitzen in Gegenwart von Neutralbasen wie Acetonitril, Propionitril, Dimethylsulfoxid und Essigsäure-*n*-butylester sehr gute Kristallisationseigenschaften^[42]. Auf der Suche nach optimalen Kristallisationsbedingungen für **3b** erhob sich die Frage, ob hier ein stabiles Acetonitril-Addukt analog den Komplexen Ln(RCp)₃ entsteht oder ob eine Reaktion vergleichbar mit jenen der Silylamide Ln[N(SiMe₂)₂]₃ erfolgt^[43]. Acetonitril-Addukte von Lanthanoidalkoxiden sind strukturell nicht charakterisiert^[44].

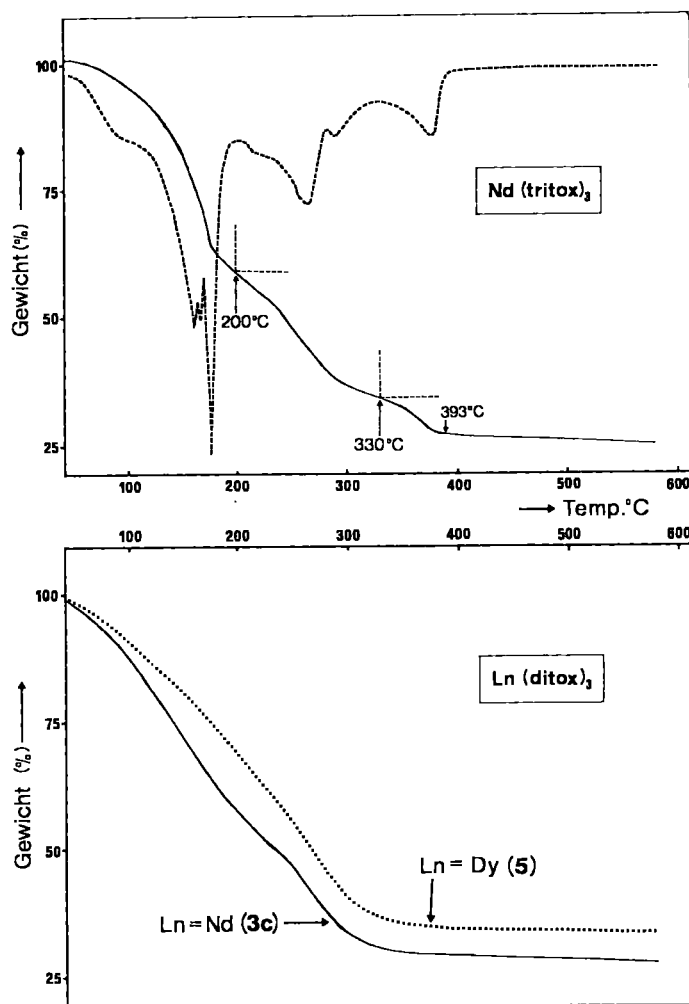


Abb. 1. Thermogravimetrie-Kurven der Alkoxid-Komplexe Nd(tritox)₃ (**3b**) und [Ln(ditox)₃]₂ **3c**, **6**. Temperaturprogramm 40–600 °C mit 10 Kmin^{−1}. Oben: **3b** (—), 1. Ableitung (---). Unten: **3c** (—), **6** (·····)

3b bildet im Zweiphasensystem *n*-Pentan/Acetonitril bei −35 °C quaderförmige Kristalle mit bis zu 5 mm Kantenlänge. IR-Spektrum [$\nu(\text{CN})$: 2282 cm^{−1}, Tab. 2] und Elementaranalyse weisen auf ein Solvat der Zusammensetzung Nd(tritox)₃(CH₃CN)₂ hin. Die Kristalle sind im Vergleich zu **3b** intensiver blau; ausgezeichnetes Polarisationsverhalten und gute Reflexintensitäten machen sie einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich. Abb. 2 zeigt die erste Kristallstruktur eines monomeren Lanthanoidalkoxids mit unsubstituierten Liganden. Nur β -funktionalisierte Alkoxidsysteme Ln(OC_tBu₂CH₂PMe₂)₃ (Ln = Y, Nd) als monomere Alkoxide der Lanthanoid-Elemente sind bisher strukturell belegt^[25]. Kürzlich wurden *zweikernige* Lanthanoid/Tritox-Systeme strukturell charakterisiert^[35,45]. Ferner sind Strukturen der monomeren Komplexe U(tritox)₃(BH₄) und U(tritox)₃(BH₄)₃(THF) bekannt^[46].

Dem Komplex liegt eine leicht verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie zugrunde und ist strukturell vergleichbar mit den Verbindungen Ln(C₅H₅)₃(CH₃CN)₂^[42a]. Die O-Atome (vgl. C₅H₅-Schwerpunkte) und das Zentralatom lie-

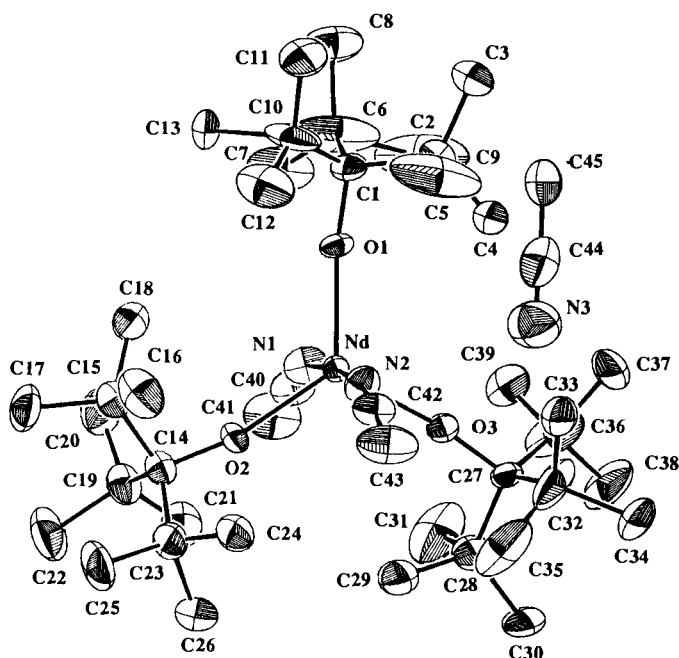


Abb. 2. Struktur von $\text{Nd}(\text{triox})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ (**3b''**) im Kristall (ORTEP^[59]-Darstellung). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Nd–O1 2.167(4), Nd–O2 2.171(5), Nd–O3 2.149(5), Nd–N1 2.641(7), Nd–N2 2.627(7); O1–Nd–O2 123.8(2), O1–Nd–O3 119.4(2), O2–Nd–O3 116.9(2), Nd–O1–C1 171.7(5), Nd–O2–C14 167.5(5), Nd–O3–C27 171.8(5), N1–Nd–N2 175.1(2), Nd–N1–C40 159.6(9), Nd–N2–C42 162.8(9)

gen annähernd in einer äquatorialen Ebene: Winkel (O,Nd,O) 123.8(2), 119.4(2) und 116.9(2)°. Die Winkelung des Bindungsfragmentes Nd—O—C [171.7(5), 167.5(5) bzw. 171.8(5)°] ist vergleichbar mit dem Komplex [Nd(tritox)₂(μ-Cl)(THF)₂] [163.8(2) bzw. 174.4(2)°]^[35]. Die sterisch weniger anspruchsvollen Acetonitril-Liganden nehmen die Apikalpositionen ein: Winkel (N,Nd,N) 175.1(2)°. Anders als in den Cyclopentadienyl-Komplexen [C₅H₅ statt OC(tC₄H₉)₃], Winkel (M,N,C): La 168.7(7), Ce 169.5(4), Pr 169.5(5)°] weisen die Acetonitril-Liganden noch eine ausgeprägtere Winkelung auf [Winkel Nd,N,C 159.6(9) bzw. 162.8(9)°]. Der Komplex **3b''** unterstreicht die Bedeutung sterischer Effekte in der Lanthanoid-Chemie^[47]: Während das formelanaloge C₃H₅-System nur für Lanthan und die größten Lanthanoid-Metalle Cer und Praseodym, nicht aber für Neodym isoliert werden konnten, ermöglicht hier der kleinere „Cone-Angle“ der Tritox-Gruppe (125 statt 136° für C₃H₅) die Koordination von zwei Acetonitril-Liganden, mithin die Isolierung von **3b''**.

In Tab. 4 sind strukturell charakterisierte *f*-Element-Komplexe mit relevanten Bindungsabständen aufgelistet. Die Ln–O-Abstände der monomeren Komplexe sind generell etwas länger, wahrscheinlich bedingt durch intramolekulare Abstoßungseffekte. Die Nd–N-Donorbindungs-Abstände [2.641(7), 2.627(7) Å] sind im Vergleich zu Ln-Cp₂(CH₃CN)₂ [La 2.785(8), Ce 2.749(6), Pr 2.752(6) Å] um ca. 0.13 Å kürzer und sind annähernd vergleichbar mit dem Ln–N-Abstand in den Pyridin-Addukt-Komplexen Ln-(C₅H₅)(Py) [Nd 2.668(5), Sm 2.656(3) Å]^[48].

Tab. 4. Ausgewählte Alkoxid-Komplexe der *f*-Elemente

Verbindung	<i>d</i> (M-O) (Å)	KZ ^[a]	Lit.
Nd(tritox) ₃ (CH ₃ CN) ₂ (3b'')	2.149(5)-2.171(5)	5	
Nd(OCtBu ₂ CH ₂ PMe ₂) ₃	2.174(2)	6	[25]
Y(OCtBu ₂ CH ₂ PMe ₂) ₃	2.090(4)	6	[25]
[Nd(tritox) ₂ (μ-Cl)(THF)] ₂	2.090(3)-2.114(3)	5	[35]
[Ce(tritox) ₂ (μ-OtBu)] ₂	2.162(4), 2.157(4)	4	[45]
(tritox) ₃ Ce[OC ₆ H ₄ O][Ce(tritox) ₃	2.084(11)-2.102(8)	4	[45]
U(tritox)(BH ₄) ₃ (THF)	1.97(1)	5	[46b]
U(tritox) ₃ (BH ₄)	2.073(6)-2.077(7)	4	[46b]

^[a] Koordinationszahl des Metall(Ion)s.

Schlußfolgerung

Solvensfreie Neodym- und Dysprosium-Komplexe der Formel $\text{Ln}(\text{OR})_3$ lassen sich mit sterisch anspruchsvollen Liganden über die Silylamid-Route bequem herstellen. Die Unterschiedlichkeit der $\text{Ln}-\text{O}-\text{Si}$ - bzw. $\text{Ln}-\text{O}-\text{C}$ -Bindungsfragmente ist vor allem im thermischen Verhalten der Komplexe dokumentiert: $\text{Nd}(\text{tritox})_3$ (**3b**) schmilzt bei ca. 145°C . $\text{Nd}(\text{silox})_3$ (**3a**) bei $270-275^\circ\text{C}$. Obwohl die Ligandengröße nahezu identisch ist, zersetzt sich **3a** im Vakuum bis 250°C nicht. Die Stärke der $\text{Si}-\text{O}$ -Bindung und die im Gegensatz zu den Carbokationen ungünstige Abspaltung von Silyl-Kationen sind die Ursachen; auch sterische Effekte können nicht ausgeschlossen werden. Die thermischen Eigenschaften des Siloxids **3a** schließen demzufolge seine Verwendung für MOCVD-Zwecke aus. Doch seine Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen macht **3a** zu einer potentiellen Vorstufe für den Sol-Gel-Prozeß. Für die übrigen Lanthaniden-Elemente können dieselben Prognosen gewagt werden.

Wir danken der Firma *Osram GmbH* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Zu Dank verbunden sind wir Herrn *M. Barth* und Frau *U. Graf* für die Durchführung der Mikroanalysen, Herrn apl. Prof. Dr. *F. R. Kreißl* und Frau *R. Dumitrescu* für die Massenspektren. Dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* danken wir für die Finanzierung der TG/MS-Apparatur.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Reinstargon und unter Einsatz der für die Lanthanoid-Chemie etablierten Arbeitstechnik durchgeführt (Schlenk-, Hochvakuum-, Glove-Box-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel Ether, THF, *n*-Hexan und Toluol wurden über Na/K/Benzophenon getrocknet und bei Gebrauch im Hochvakuum über Molekularsieb 4 Å umkondensiert. NdCl₃ und DyCl₃ wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. DyI₃ und HoI₃ wurden von der Firma Osram bereitgestellt. [Na{N(Si(CH₃)₃)₂}]_x wurde nach Literaturvorschrift in Toluol als Solvens synthetisiert^[49]. Ditox-H (1c) wurde durch Versetzen einer etherischen Lösung von Pivaldehyd (Aldrich) mit *t*BuLi-Lösung (1.7 m in *n*-Pentan) bei -40°C und anschließender Hydrolyse

dargestellt^[50] und durch Sublimation ($25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar) gereinigt. Silox-H (**1a**) wurde entsprechend der Vorschrift von Weidenbruch et al. dargestellt^[51] Acetonitril wurde nach der Methode von Walter und Ramaley^[52] gereinigt, in der Hochvakuum-Apparatur entgast und vakuumtransferiert und anschließend in der Glove-Box bei -35°C gelagert.

Die Synthese von Tritox-H (**1b**) erfolgte in Abänderung der Originalvorschrift von Syde^[53b], da diese fehlerhaft ist (falsche Molmengen an Edukten). Sie wird hier nochmals vollständig beschrieben (s. unten). Diese Synthese ist bei optimaler Wahl der Molverhältnisse selektiv, d. h. es findet keine unvollständige Alkylierung zu Ditox-H statt. Ebenfalls optimiert wurde die Synthese der Komplexe $\text{Ln}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$, **2a** bzw. **2b**. Die nach Bradley mit 50–70% Ausbeute aus $[\text{Li}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)]_3$ und LnCl_3 zugänglichen $\text{Ln}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ ^[54] enthielten nach Sublimation das in seinen Lösungs- und thermischen Eigenschaften sehr ähnliche $[\text{Li}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)(\text{THF})_2]$ (sublimiert ohne Zersetzung bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar; Schmp. 155°C). Bei Verwendung von $[\text{Na}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)]_x$, dessen THF-Addukt temperaturinstabil ist, und in siedendem THF können die Komplexe $\text{Ln}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]_2$ mit >90% Ausbeute erhalten werden.

Mikroanalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts. — IR: Nujol-Filme zwischen CsI-Platten (Nicolet 5 DX-FT, Perkin-Elmer 238B). IR-Banden im Nujolbereich wurden nicht berücksichtigt. MS: EI- (Varian-MAT 311A, 70 eV, 3 kV) sowie CI- und FI-Methode (Varian-MAT 90, 50 eV, 4 kV, 8 kV am Faden).

NMR: CW-NMR-Spektrometer Jeol-JNM 60 und FT-NMR-Spektrometer Jeol-JNM-GX 270. — TG/MS-Messungen: Spülgasfluß 50 ml min^{-1} He bei 1 atm im Bereich $40\text{--}600^{\circ}\text{C}$, Heizrate 10 K min^{-1} (Thermowaage TGA 7, Perkin-Elmer; modifiziert zum Betrieb unter Schutzgas). Probenmengen 1–3 mg. Die über eine einstufige, auf 280°C beheizte Kapillarkopplung dem Massenspektrometer (Quadrupol-Massenspektrometer QMG 420, Balzers) zugeleiteten Gase wurden mit 70 eV ionisiert. Die im Quadrupolfilter aufgetrennten Ionen wurden mit einem Gerät SEV detektiert.

1) *Tris-tert-butylmethanol* (**1b**): In einem kühlbaren Schlenk-Gefäß wird eine $t\text{BuLi}$ -Lösung (1.7 m in Pentan, 50.0 ml, 85.0 mmol) auf -40°C abgeköhlt. Dann wird unter kräftigem Rühren frisch destilliertes Diethylcarbonat (3.60 ml, 28.0 mmol) in 40 ml Ether innerhalb von 30 min zugetropft. Es wird noch 1.5 h bei -40°C gerührt und dann innerhalb von 4 h auf -5°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Eis gegossen und, nachdem alles Eis aufgetaut ist, die Etherphase abgetrennt. Sie wird dreimal mit je 50 ml eiskaltem Wasser gewaschen und dann mit MgSO_4 getrocknet. Nach 20 h wird die Etherphase dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Eine Sublimation bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar liefert analysenreines **1b** in farblosen Kristallen (5.0 g, 25.0 mmol, 90%), Schmp. 100°C . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.26$ (s, 27H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$ (200.4) Ber. C 77.92 H 14.08 Gef. C 77.88 H 13.77

2) *Tris[bis(trimethylsilyl)amido]neodym(III)* (**2a**): In einer Glove-Box werden NdCl_3 (5.42 g, 21.0 mmol) und $[\text{Na}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)]_x$ (12.10 g, 66.0 mmol) in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen und in einer Hochvakuum-Apparatur 50 ml THF aufkondensiert. Anschließend wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 5 h i. Vak. (10^{-3} mbar) getrocknet. Danach wird 3 h mit Hexan extrahiert und die bläuliche Lösung vom sedimentierten NaCl abfiltriert. Das Hexan wird i. Vak. entfernt und der hellblaue Rückstand 6 h bei 10^{-3} mbar getrocknet. Durch Sublimation im Temperaturbereich $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$

(10^{-3} mbar) wird **2a** in intensiv bläulicher Farbe erhalten (12.00 g, 19.00 mmol, 91%), Schmp. $145\text{--}147^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{NdSi}_6$ (625.4)

Ber. C 34.5 H 8.70 N 6.7 Si 27.0

Gef. C 34.3 H 9.09 N 6.3 Si 27.4

3) *Tris[bis(trimethylsilyl)amido]dysprosium(III)* (**2b**): In einer Glove-Box werden DyCl_3 (2.06 g, 7.65 mmol) und $[\text{Na}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2)]_x$ (4.19 g, 22.82 mmol) in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen und an einer Hochvakuum-Apparatur 50 ml THF aufkondensiert. DyCl_3 verfärbt sich bei Kontakt mit THF grau. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 10^{-3} mbar wird das Reaktionsgemisch 5 h bei 10^{-3} mbar getrocknet. Nach Aufkondensieren von Hexan wird 3 h extrahiert. Es bildet sich eine grüngelbe Phase über einem weißgrauen Rückstand. Es wird abfiltriert und nach Entfernen des Lösungsmittels bei 10^{-3} mbar der grüngelbe Rückstand 5 h bei 10^{-3} mbar getrocknet. **2b** wird bei der Sublimation ($120\text{--}140^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar) des Rückstandes in blaßgrüner Farbe erhalten (4.1 g, 6.37 mmol, 84%), Schmp. $157\text{--}160^{\circ}\text{C}$. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1249\text{ cm}^{-1}$ s, 1044 w, 983 vs, 867 s, 847 s, 829 vs, 813 s, 774 m, 752 m, 675 m, 658 m, 608 m, 385 m, 365 m, 225 w. — MS (FI): $m/z = 644$ [M^+ ; bez. auf ^{164}Dy].

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{DyN}_3\text{Si}_6$ (643.7)

Ber. C 33.6 H 8.46 N 6.5 Si 26.2

Gef. C 32.9 H 8.34 N 6.2 Si 26.7

4) *Tris[bis(trimethylsilyl)amido]holmium(III)* (**2c**): Bei der Thermolyse von 0.43 g (0.63 mmol) **5b** bei ca. $150^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar sublimiert **2c** in guten Ausbeuten (0.35 g, 86%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1247\text{ cm}^{-1}$ vs, 1188 w, 978 vs, 940 (sh) m, 864 vs, 846 vs, 832 vs, 814 s, 773 s, 754 s, 732 m, 677 m, 658 m, 612 m, 606 m, 390 m, 370 m. MS (CI): $m/z = 645$ [M^+].

5) *Tris(tri-tert-butylsiloxy)neodym(III)* (**3a**): In einer Glove-Box werden **2a** (0.28 g, 0.44 mmol) und Silox-H (0.29 g, 1.34 mmol) in einem 50-ml-Rundkolben abgewogen. In einer Hochvakuum-Apparatur werden 20 ml Hexan aufkondensiert. Während der Reaktionszeit von 24 h wird ein Farbumschlag der klaren Lösung von Bläulich nach Smaragdgrün beobachtet. Das Lösungsmittel wird bei 10^{-3} mbar entfernt und enthält nur freies $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ (GC/MS). Der Rückstand wird 5 h bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar getrocknet. Man erhält **3a** quantitativ in schwach grünlichter Farbe (0.35 g, 0.44 mmol), Schmp. $270\text{--}275^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{81}\text{NdO}_3\text{Si}_3$ (790.5) Ber. C 54.7 H 10.33

Gef. C 53.5 H 10.03

6) *Tris(tri-tert-butylmethoxy)neodym(III)* (**3b**): In einer Glove-Box werden **2a** (0.81 g, 1.30 mmol) und **1b** (0.79 g, 3.94 mmol) zusammen in einem 50-ml-Rundkolben abgewogen. In einer Hochvakuum-Apparatur werden 25 ml Hexan aufkondensiert, dann wird 38 h bei Raumtemp. gerührt. In der bläulichen Lösung bildet sich ein weißer Schleier, der abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird bei 10^{-3} mbar entfernt und enthält nur freies $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$ (GC/MS). Zurück bleibt **3b** als hellblaues Pulver; es wird insgesamt 7 h bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ mbar getrocknet (0.91 g, 1.24 mmol, 96%), Schmp. $145\text{--}147^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{39}\text{H}_{81}\text{NdO}_3$ (742.3) Ber. C 63.1 H 11.00 Gef. C 63.4 H 11.37

7) *Tris(di-tert-butylmethoxy)neodym(III)* (**3c**): In einer Glove-Box werden **2a** (0.94 g, 1.50 mmol) und Ditox-H (0.66 g, 4.57 mmol) zusammen in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen. Schon bei Kontakt der beiden Substanzen bildet sich eine zusätzliche flüssige Phase. Es wird Hexan aufkondensiert und nach Erwärmen auf Raumtemp. noch 45 h bei Raumtemp. gerührt. Bei dieser Reaktion

wird keine Bildung eines weißen Schleiers beobachtet. **3c** ist etwas intensiver gefärbt als **3b** und kann bei $170^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar unzersetzt in blauer Farbe sublimiert werden (0.86 g, 1.50 mmol, 100%), Schmp. $175-175^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{57}\text{NdO}_3$ (574.0) Ber. C 56.5 H 10.01 Gef. C 57.9 H 10.27

8) *Tris(tri-tert-butylmethoxy)holmium(III)* (**4**): Nach Abwiegen von **2c** (0.27 g, 0.42 mmol) und **1b** (0.25 g, 1.25 mmol) in einem 50-ml-Rundkolben (Glove-Box) werden in einer Hochvakuum-Apparatur ca. 25 ml Hexan aufkondensiert. Nachdem das Reaktionsgemisch bei 10°C kurzzeitig zu einer beigen Lösung aufgeklärt, bildet sich bei weiterem Erwärmen auf Raumtemp. wenig weißer samtiger Niederschlag. Es wird insgesamt 28 h gerührt. Dann wird abfiltriert und aus der Hexanphase ein beiges Öl isoliert (ein Produkt mit ölgiger Konsistenz tritt bevorzugt bei Einsatz von zu geringen Eduktmengen auf). Eine gaschromatische Untersuchung der Hexanphase und das IR-Spektrum (Tab. 2) beweisen eindeutig das Vorliegen von **4**.

9) *Bis[bis[bis(trimethylsilyl)amido]- μ -iodo-(tetrahydrofuran)-dysprosium(III)]* (**5a**): In einer Glove-Box werden DyI_3 (1.56 g, 2.92 mmol) und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.10 g, 5.93 mmol) in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen. In einer Hochvakuum-Apparatur werden ca. 50 ml THF aufkondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemp. löst sich DyI_3 leicht mit gelblicher Farbe, während das Alkaliamid suspendiert vorliegt. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 60°C erhält man eine klare grünlich-gelbe Lösung. Beim Siedepunkt von THF bildet sich ein weißer Niederschlag. Es wird dann 20 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand noch 3 h bei ca. $50^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar getrocknet. Es werden ca. 50 ml *n*-Hexan aufkondensiert und anschließend unter Ar bei Raumtemp. 3 h extrahiert. Nach Filtrieren, Entfernen des Hexans und Trocknen bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar (4 h) wird **5a** als grünlich-gelber Feststoff erhalten (1.63 g, 82%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1245\text{ cm}^{-1}$ vs, 1177 w, 975 vs, 960 (sh) s, 860 vs, 833 vs, 811 s, 772 s, 755 s, 734 m, 677 m, 661 m, 619 m, 609 m, 385 m, 378 m, 370 m, 260 w. — MS (CI): m/z (%) = 1204 (1.5) [$\text{M} - \text{CH}_3$, 2 THF] $^{+}$, 1094 (5.8) [$\text{M} - \text{I}$, 2 THF] $^{+}$, 1059 (1.6) [$\text{M} - \text{H}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2, 2\text{ THF})^{+}$, 611 (3.8) [$\text{M}/2 - \text{THF})^{+}$; außerdem Massenfragmente, die dem Molekül $\text{Dy}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ zuzuordnen sind.

$\text{C}_{32}\text{H}_{88}\text{Dy}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_8$ (1364.6) Ber. C 28.2 H 6.50 N 4.10
Gef. C 28.7 H 6.51 N 3.78

10) *Bis[bis[bis(trimethylsilyl)amido]- μ -iodo-(tetrahydrofuran)-holmium(III)]* (**5b**): In einer Glove-Box werden HoI_3 (1.60 g, 2.93 mmol) und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1.09 g, 5.92 mmol) in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen. In einer Hochvakuum-Apparatur werden ca. 30 ml THF aufkondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemp. bildet sich bereits ein zusätzlicher weißer Niederschlag. Anschließend wird 18 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält eine dunkelgelbe Lösung mit wenig weißem Rückstand. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion mit *n*-Hexan verbleibt ein voluminöser weißer Niederschlag in einer hellgelben Lösung. Aus der Hexanphase wird **5b** als beigefarbenes Pulver isoliert (1.56 g, 78%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1248\text{ cm}^{-1}$ vs, 1172 w, 976 vs, 956 (sh) s, 860 vs, 844 vs, 831 vs, 811 (sh) s, 774 s, 755 s, 730 m, 675 m, 659 m, 614 m, 606 m, 385 m, 378 m, 368 m, 270 w. — MS (CI): Vgl. **2c**.

$\text{C}_{32}\text{H}_{88}\text{Ho}_2\text{I}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_8$ (1369.4) Ber. C 28.1 H 6.48 N 4.09
Gef. C 28.5 H 6.39 N 4.12

11) *Tris(di-tert-butylmethoxy)dysprosium(III)* (**6**): In einer Glove-Box werden **2b** (0.64 g, 0.99 mmol) und Ditox-H (0.45 g, 3.09 mmol) zusammen in einem 50-ml-Rundkolben abgewogen. Auch hier beobachtet man bei Kontakt der beiden Substanzen die Bildung einer flüssigen Phase. Nach Aufkondensieren von Hexan wird

38 h bei Raumtemp. gerührt. Die blaßgrüne Lösung ist dann immer noch klar. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird die Substanz 8 h bei 10^{-3} mbar getrocknet. Man erhält **6** als nahezu weißes Pulver (0.58 g, 0.99 mmol, 100%), Schmp. 210°C , Subl. $230^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar (weiß).

$\text{C}_{27}\text{H}_{57}\text{DyO}_3$ (592.2) Ber. C 54.8 H 9.70 Gef. C 55.6 H 9.69

12) *(Tri-tert-butylsiloxy)kalium*: In einer Glove-Box wird KH (0.60 g, 15.00 mmol) in einem 100-ml-Rundkolben mit Rückflußkühler abgewogen. Außerhalb der Box werden 40 ml THF zugegeben. Zu dieser Suspension wird unter Rühren bei -78°C eine Lösung von Silox-H (2.30 g, 11.00 mmol) in 20 ml Ether während 30 min getropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 15 h. Danach wird das überschüssige KH über eine Fritte (G4) abfiltriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel entfernt und die zurückbleibende schmutzigweiße Substanz bei 10^{-3} mbar getrocknet. Sie wird aus Ether umkristallisiert und in farblosen Kristallen erhalten (2.11 g, 8.61 mmol, 81%). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1358\text{ cm}^{-1}$ m, 1188 w, 1172 w, 1145 w, 1058 w, 1010 m, 1001 m, 937 vs, 901 m, 815 s, 793 w, 670 w, 611 vs, 477 s, 380 w, 295 m, 280 m, 260 m.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{KOSi}$ (254.5) Ber. C 56.6 H 10.69 Gef. C 57.7 H 10.63

13) *trans-Bis(acetonitril-*N*)tris(tri-tert-butylmethoxy)neodym(III)* (**3b'**): In einer Glove-Box mit Kühlschrank werden in einem Schraubdeckelglas 0.20 g (0.27 mmol) **3b** in 5 ml *n*-Pentan suspendiert. Beim Zutropfen von überschüssigem wasserfreiem Acetonitril (0.6 g) bilden sich zwei klare, blaue Phasen, wobei die Acetonitrilphase etwas intensiver gefärbt ist. Man läßt 3 d erschütterungsfrei bei -35°C stehen, wobei sich große, quaderförmige, himmelblaue Kristalle bilden. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2312\text{ cm}^{-1}$ m, 2282 m, 1403 m, 1387 s, 1366 s, 1203 m, 1183 m, 1060 vs, 1037 m, 1000 vs, 945 (sh) m, 937 m, 925 m, 921 m, 879 s, 790 w, 758 w, 670 vs, 611 w, 479 w, 467 w, 392 m, 300 w.

$\text{C}_{43}\text{H}_{87}\text{N}_2\text{NdO}_3$ (824.4) Ber. C 62.6 H 10.64 N 3.40
Gef. C 62.3 H 10.69 N 3.87

14) *Kristallstrukturanalyse von **3b'** · CH₃CN*: Blaues, unregelmäßiges Kristallbruchstück (0.61 × 0.43 × 0.40 mm); Systematische Auslöschungen: $h0l$ ($h + l = 2n + 1$) und $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Gitterkonstanten wurden durch Least-squares-Verfeinerungen aus 25 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln ermittelt: $a = 1241(2)$, $b = 2213(1)$, $c = 1770(2)$ pm, $\beta = 99.98(6)^{\circ}$; $V = 4789 \cdot 10^6\text{ pm}^3$; Summenformel: $\text{C}_{45}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{NdO}_3$ ($M_r = 865.47$); $Z = 4$; $F(000) = 1860$; $\rho(\text{ber.}) = 1.20\text{ g cm}^{-3}$. — Datensammlung: Enraf-Nonius-CAD-4; Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 71.07\text{ pm}$); Graphit-Monochromator; $T = -80 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Meßbereich: $1.0^{\circ} < \Theta < 25.0^{\circ}$; ω -Scan; Scan-Breite ($1.00 + 0.30 \tan \Theta$) $^{\circ} \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t(\text{max}) = 60\text{ s}$; Orientierungskontrolle durch je 3 Kontrollreflexe alle 200 Reflexe. — Strukturlösung und Verfeinerung: 9112 gemessene Reflexe $h(0/14)$, $k(0/26)$, $l(-21/21)$; 6735 unabhängige Reflexe, davon 5108 mit $I > 2.5\sigma(I)$ und 469 Parameter, full-matrix-least-squares-verfeinert; Reflex/Parameter-Verhältnis 10.9; alle 52 Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren; Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 11.2\text{ cm}^{-1}$). Die Lagen der an Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoff-Atome sind in idealer Geometrie berechnet und in die Strukturfaktorberechnung ohne Verfeinerung einbezogen. Anomale Dispersion ist berücksichtigt^[53]. Shift/Error < 0.002 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichten $+1.31\text{ e/\AA}^3$ (77 pm neben Nd) und -0.66 e/\AA^3 ; $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.060$; $R_w = [\Sigma_w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma_w|F_o|^2]^{1/2} = 0.064$; Tukey- und Prince-Gewichtungsschema^[56] mit 3 verfeinerten Parametern. Alle

Tab. 5. Atomkoordinaten und U_{eq} von $3b'' \cdot CH_3CN$; $U_{eq} = 1/3 \Sigma \Sigma U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} [Å ²]
ND (1)	0.24256 (3)	0.21031 (2)	0.00360 (2)	0.0297
O (1)	0.2410 (4)	0.3082 (2)	0.0045 (3)	0.0389
O (2)	0.2812 (4)	0.1566 (2)	-0.0908 (3)	0.0367
O (3)	0.2013 (4)	0.1618 (3)	0.0998 (3)	0.0418
N (1)	0.4528 (6)	0.2037 (4)	0.0626 (5)	0.0588
N (2)	0.0347 (6)	0.2072 (4)	-0.0591 (4)	0.0533
N (3)	-0.269 (1)	0.2638 (7)	-0.0056 (9)	0.1119
C (1)	0.2307 (8)	0.3708 (4)	0.0134 (6)	0.0514
C (2)	0.144 (1)	0.3802 (5)	0.0707 (7)	0.0722
C (3)	0.137 (1)	0.4429 (5)	0.1066 (7)	0.0734
C (4)	0.138 (1)	0.3304 (5)	0.1253 (8)	0.1084
C (5)	0.0228 (9)	0.3711 (7)	0.016 (1)	0.1844
C (6)	0.3533 (9)	0.3921 (7)	0.052 (2)	0.1720
C (7)	0.4425 (8)	0.3610 (6)	0.031 (1)	0.1161
C (8)	0.375 (1)	0.4623 (5)	0.0587 (9)	0.1015
C (9)	0.362 (2)	0.3707 (9)	0.149 (1)	0.1959
C (10)	0.183 (2)	0.3992 (5)	-0.0680 (7)	0.1169
C (11)	0.148 (1)	0.4640 (5)	-0.0717 (7)	0.0916
C (12)	0.121 (1)	0.3635 (7)	-0.1252 (8)	0.1055
C (13)	0.313 (2)	0.4018 (7)	-0.105 (1)	0.2702
C (14)	0.3043 (7)	0.1337 (4)	-0.1614 (5)	0.0467
C (15)	0.286 (1)	0.1912 (5)	-0.2194 (6)	0.0681
C (16)	0.155 (1)	0.2015 (7)	-0.2463 (7)	0.0878
C (17)	0.335 (1)	0.1849 (6)	-0.2941 (6)	0.0882
C (18)	0.3248 (9)	0.2507 (5)	-0.1833 (6)	0.0679
C (19)	0.4363 (7)	0.1154 (5)	-0.1434 (5)	0.0602
C (20)	0.5096 (8)	0.1713 (6)	-0.1355 (7)	0.0820
C (21)	0.466 (1)	0.0796 (6)	-0.0678 (7)	0.0798
C (22)	0.472 (1)	0.0762 (6)	-0.2101 (7)	0.0985
C (23)	0.227 (1)	0.0784 (5)	-0.1848 (6)	0.0716
C (24)	0.1101 (9)	0.0885 (5)	-0.1655 (6)	0.0726
C (25)	0.205 (1)	0.0622 (7)	-0.2737 (7)	0.1033
C (26)	0.266 (1)	0.0169 (5)	-0.1396 (8)	0.0795
C (27)	0.1820 (8)	0.1226 (4)	0.1598 (5)	0.0490
C (28)	0.224 (2)	0.0591 (6)	0.1407 (8)	0.1089
C (29)	0.225 (1)	0.0418 (5)	0.0612 (6)	0.0716
C (30)	0.196 (1)	0.0034 (5)	0.1835 (7)	0.0777
C (31)	0.371 (1)	0.0689 (8)	0.167 (1)	0.1352
C (32)	0.049 (1)	0.1200 (7)	0.152 (1)	0.1242
C (33)	-0.0098 (8)	0.1776 (5)	0.1337 (6)	0.0688
C (34)	0.009 (1)	0.0915 (6)	0.2249 (8)	0.0964
C (35)	0.004 (1)	0.0729 (8)	0.0784 (7)	0.1314
C (36)	0.239 (2)	0.1515 (7)	0.2370 (7)	0.1315
C (37)	0.158 (1)	0.2050 (6)	0.2632 (6)	0.0975
C (38)	0.268 (1)	0.1075 (7)	0.3076 (7)	0.1190
C (39)	0.345 (1)	0.1865 (5)	0.2332 (6)	0.0739
C (40)	0.5374 (8)	0.1829 (5)	0.0859 (7)	0.0631
C (41)	0.6447 (9)	0.1549 (6)	0.1099 (9)	0.0953
C (42)	-0.0490 (7)	0.1911 (4)	-0.0835 (6)	0.0552
C (43)	-0.1559 (9)	0.1676 (6)	-0.1163 (9)	0.0929
C (44)	-0.271 (1)	0.3135 (8)	-0.0003 (9)	0.0931
C (45)	-0.273 (1)	0.3770 (6)	0.0029 (8)	0.0913

Rechnungen erfolgten mit dem SDP^[57] und Crystals-Programmpaket^[58].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56505, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Atomkoordinaten finden sich in Tab. 5.

^[1] D. C. Bradley, M. M. Faktor, *J. Appl. Chem.* **1959**, 9, 435–439.

^[2] D. C. Bradley, M. M. Faktor, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 2117–2123.

^[3] K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **1965**, 48, 372–375.

^[4] K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **1966**, 49, 286–287.

^[5] K. S. Mazdiyasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, 50, 532–537.

^[6] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1987**, 663–675.

^[7] R. J. Cava, *Spektr. Wiss.* **1990**, 118–126.

^[8] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317–1322.

^[9] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33–72.

^[10] C. N. Rao, J. Gopalakrishnan, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 228–235.

^[11] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, **1978**.

^[12] P. S. Gradef, F. G. Schreiber, K. C. Brooks, R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1110–1111.

^[13] P. S. Gradef, F. G. Schreiber, H. Mauermann, *J. Less-Common Met.* **1986**, 126, 335–338.

^[14] W. J. Evans, T. J. Deming, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4027–4034.

^[15] R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1962–1965.

^[16] W. J. Evans, M. S. Sollberger, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1841–1850.

^[17] W. J. Evans, M. S. Sollberger, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4417–4423.

^[18] W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2308–2314.

^[19] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 263–267.

^[20] D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Polyhedron* **1990**, 9, 719–726.

^[21] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *Polyhedron* **1990**, 9, 1305–1310.

^[22] B. A. Vaartstra, J. C. Huffmann, P. S. Gradef, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, S. Parraud, K. Yunlu, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3126–3131.

^[23] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, R. Astier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1846–1848.

^[24] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2883–2885.

^[25] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1557–1558.

^[26] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3280–3282.

^[27] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1499–1501. — ^[27b] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 139, 183–184.

— ^[27c] H. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1130–1132. — ^[27d] W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4308–4309. — ^[27e] G. B. Deacon, S. Nickel, P. MacKinnon, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1245–1257. — ^[27f] G. B. Deacon, P. B. Hitchcock, S. A. Holmes, M. F. Lappert, P. MacKinnon, R. H. Newnham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 935–937. — ^[27g] B. M. Murphy, J. MacB. Harrowfield, M. I. Ogden, B. W. Skelton, A. H. White, F. R. Wilner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2217–2221.

^[28] ^[28a] J. Hvorslef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1438–1439. — ^[28b] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **1984**, 3, 977–983. — ^[28c] B. C. Murray, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7011–7015. — ^[28d] T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Smith, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 939–941. — ^[28e] B. D. Murray, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 169–173. — ^[28f] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 701–703. — ^[28g] M. M. Olmstead, P. P. Power, G. Siegel, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1027–1033. — ^[28h] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 424–435. — ^[28i] C. Baudin, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, C1–C2.

^[29] ^[29a] R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **1985**, 4, 1810–1818. — ^[29b] R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, J. F. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6382–6384. — ^[29c] R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3535–3537. — ^[29d] R. Toreki, R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7558–7560. — ^[29e] D. R. Neithammer, L. Parkanyi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4421–4423. — ^[29f] D. R. Neithammer, R. E. LaPointe, R. A. Wheeler, D. S. Richeson, G. D. Van Duyne, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9056–9072. — ^[29g] K. J. Covert, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4565–4567.

- [30] J. M. Batwara, R. C. Mehrotra, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 411–415.
- [31] P. S. Gradeff, K. Yunlu, A. Gleizes, J. Galy, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1001–1005.
- [32] M. J. McGeary, P. S. Coan, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3283–3284.
- [33] P. S. Gradeff, K. Yunlu, *J. Less-Common Met.* **1989**, *149*, 81–85.
- [34] P. S. Gradeff, K. Yunlu, T. Deming, J. M. Olofson, R. J. Doedens, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 420–424.
- [35] M. Wedler, J. W. Gilje, U. Pieper, D. Stalke, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1163–1165.
- [36] [36a] H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, N. P. C. Walker, B. Hussain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 623–626. — [36b] H. C. Aspinall, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. D. Sales, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1585–1586.
- [37] R. L. LaDuca, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1313–1315.
- [38] [38a] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2963–2964. — [38b] H. Schmidbaur, M. Bergfeld, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2069–2070.
- [39] [39a] P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1–95. — [39b] E. C. Alyea, D. C. Bradley, R. G. Copperthwaite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1580–1584. — [39c] R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1507–1509. — [39d] W. A. Herrmann, R. Anwander, Technische Universität München, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**, S. 49.
- [41] F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectra Data*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1989**, S. 273 und 1072.
- [42] [42a] L. Xing-Fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombicri, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 183–199. — [42b] M. R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 211–213. — [42c] H.-D. Amberger, H. Schultze, *Spectrochimica Acta* **1987**, *43A*, 1301–1306. — [42d] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 115–122. — [42e] J. Rebizant, M. R. Spirlet, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1990**, *46*, 2076–2078. — [42f] H. Schulz, H. Schultze, H. Reddmann, M. Link, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, 139–152. — [42g] C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Klenze, H. Reddmann, H. Schulz, H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 307–323. — [42h] R. Maier, B. Kanellakopulos, C. Apostolidis, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 33–38.
- [43] [43a] W. A. Herrmann, R. Anwander, Technische Universität München, unveröffentlichte Ergebnisse. — [43b] D. C. Bradley, *Chem. Ind.* **1968**, 1521–1522. — [43c] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, **1980**, Kap. 17.
- [44] [44a] A. Greco, G. Bertolini, S. Cesca, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 245–250. — [44b] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1130–1132.
- [45] A. Sen, H. A. Stecher, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 473–479.
- [46] [46a] C. Baudin, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, C1–C2. — [46b] C. Baudin, D. Baudry, M. Ephritikhine, M. Lance, A. Navaza, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 59–73.
- [47] [47a] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 276–283. — [47b] K. Bagnell, L. Xing-Fu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1365–1369. — [47c] E. B. Lobkovsky, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 53–59. — [47d] L. Xing-Fu, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 50–52. — [47e] R. D. Fischer, L. Xing-Fu, *J. Less-Common Met.* **1985**, *112*, 303–325. — [47f] J. Marcalo, A. P. DeMatos, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2431–2437.
- [48] G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. N. Platts, D. L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 907–914.
- [49] C. R. Krüger, H. Niederprüm, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 15–17.
- [50] M. Bochmann, G. Wilkinson, G. B. Young, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1863–1871.
- [51] M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Steichen, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 9–21.
- [52] M. Walter, L. Ramaley, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 165.
- [53] [53a] L. Syper, A. Sucharda-Sobczyk, L. Sobczyk, *Roczniki Chemii* **1972**, *46*, 849–856. — [53b] L. Syper, *Roczniki Chemii* **1973**, *47*, 433–439.
- [54] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021–1023.
- [55] D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham/England, **1974**, Bd. IV, Tab. 2.3.1.
- [56] E. Prince, *Mathematical Technical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, **1982**.
- [57] B. A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft/Holland, **1978**.
- [58] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *Crystals User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.
- [59] C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, **1965**.

[307/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 56889-90-8 / **1b**: 41902-42-5 / **1c**: 14609-79-1 / **2a**: 41836-23-1 / **2b**: 132656-41-8 / **2c**: 41836-27-5 / **3a**: 142042-02-2 / **3b**: 142042-03-3 / **3b'**: 142042-01-1 / **3c** (als Salz): 142042-04-4 / **3c** (als Koord.-Verb.): 142042-10-2 / **4**: 142042-05-5 / **5a**: 142042-06-6 / **5b**: 142042-07-7 / **6** (als Salz): 142042-08-8 / **6** (als Koord.-Verb.): 142042-11-3 / **KH**: 7693-26-7 / Diethylcarbonat: 105-58-8 / (Tri-*tert*-butylsiloxy)-kalium: 142042-09-9