

einer 50-nm-Goldschicht auf einem 550 nm dicken  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Grundkörper beziehen. Die von uns eingesetzten Federbalken waren typischerweise 200  $\mu\text{m}$  lang und 18  $\mu\text{m}$  breit. Sie wurden manuell mit den entsprechenden Alkanflocken beschichtet. Dazu wurde im Lichtmikroskop beobachtet, ob eine Alkanflocke am Federbalken haften bleibt. Wichtig ist dabei, daß die Flocke am freien Ende des Federbalkens befestigt sein muß, da nur so eine korrekte Massenbestimmung mit dem Spektrumanalysator möglich ist. Danach wurde der beschichtete Federbalken im Heizblock verankert. Im Lichtmikroskop wurde anschließend kontrolliert, daß das Laserlicht am freien Ende des Federbalkens auf der Goldseite fokussiert ist. Das reflektierte Laserlicht wird dann über einen Spiegel auf den positionssensitiven Detektor geleitet. Anschließend wird der Kupferblock mit einer Heizleistung von 2–3 W (resultierende Aufheizgeschwindigkeit ca.  $0.02 \text{ K s}^{-1}$ ) erwärmt. Gleichzeitig werden die Thermoelementspannung am Heizelement und die Verbiegung des bimetalischen Federbalkens mit einer Aufnahmezeit von 5000 Meßpunkten pro Sekunde aufgezeichnet. Die kleinen Abmessungen des Federbalkens führen zu einem schnellen Temperatenausgleich zwischen dem Federbalken und dem Kupferblock. Dadurch kann man aus der gemessenen Temperatur am Heizblock die Temperatur des Federbalkens bestimmen. Um aus der Temperaturänderung des Federbalkens am Phasenübergang Absolutwerte für die Übergangswärmen angeben zu können, wird die Apparatekonstante des Kalorimeters mit einem baugleichen bimetalischen Federbalken in einem unabhängigen Experiment bestimmt.

Eingegangen am 28. August 1998 [Z12346]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1083–1085

**Stichwörter:** Alkane • Kalorimetrie • Phasenübergänge

- [1] Siehe z.B.: G. W. H. Höhne, G. Wolf, W. Hemminger, *Thermochim. Acta* **1998**, 310, 1–258.  
 [2] W. A. Brown, R. Kose, D. A. King, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 797–831.  
 [3] R. Berger, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 40–42.  
 [4] J. K. Gimzewski, C. Gerber, E. Meyer, R. R. Schlittler, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 589–594.  
 [5] J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, P. K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 64, 403–405.  
 [6] A. A. Schaefer, C. J. Busso, A. E. Smith, L. B. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2017–2019.  
 [7] T. Bachel, R. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 177–182.  
 [8] R. Berger, H. P. Lang, C. Gerber, J. K. Gimzewski, J. H. Fabian, L. Scandella, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 363–369.  
 [9] Park Scientific Instruments S.A., 16 rue Alexandre Gavard, 1227 Carouge, Genf.

## Homoleptische Lanthanoidkomplexe mit chelatisierenden Phosphanamiden als Liganden – experimentelle und theoretische Untersuchungen\*\*

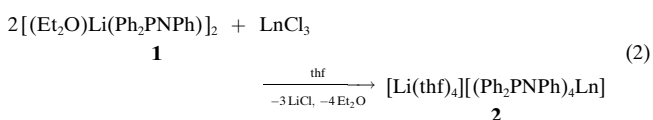
Thomas G. Wetzel, Stefanie Dehnen und Peter W. Roesky\*

Phosphanamide, Phosphanimide und ihre cyclischen Analoga faszinieren wegen ihrer relativ kurzen P–N-Bindung schon seit längerer Zeit sowohl Experimentatoren als auch Theoretiker.<sup>[1]</sup> Wird nun ein Phosphanamin des Typs  $\text{R}_2\text{PN}(\text{H})\text{R}'$  oder ein Phosphanimin des Typs  $\text{R}_2(\text{H})\text{P}=\text{NR}'$  deprotoniert, so erhält man ein Anion, das entweder als Phosphanamid **A** oder Iminophosphid **B** bezeichnet werden kann [Gl. (1)].<sup>[2]</sup> Obwohl das Anion eine verkürzte P–N-Bindung hat, muß es theoretischen Untersuchungen zufolge



trotzdem als Phosphanamid angesehen werden, bei dem die negative Ladung hauptsächlich am Stickstoffatom lokalisiert ist.<sup>[1b]</sup> In der Komplexchemie können Phosphanamide sowohl als terminale als auch als verbrückende Liganden wirken.<sup>[3, 4]</sup>

Wir berichten hier über die ersten Phosphanamidkomplexe der Elemente der Gruppe 3 und der Lanthanoide. Neben der Möglichkeit, Metallacyclopropane zu bilden, eröffnen die Phosphanamide den Einstieg in eine interessante Strukturchemie, was auf die Koordination eines Liganden mit einem harten und einem weichen Ligandatom in dichter räumlicher Nähe an die harten Lanthanoid(III)-Ionen zurückzuführen ist. Die Transmetallierung von **1** mit wasserfreiem  $\text{LnCl}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ) liefert in *thf* Produkte **2** ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**2a**),  $\text{Yb}$  (**2b**) und  $\text{Lu}$  (**2c**)) [Gl. (2)]. Die Bildung dieses Komplexstyps scheint



stark bevorzugt zu sein, da selbst bei einem Überschuß an  $\text{LnCl}_3$  lediglich **2** isoliert wird. Die neuen Komplexe wurden mit den Standardmethoden der Analytik und der Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstrukturen von **2b** und **2c** (Abbildung 1) sowie die Molekülstruktur des Neutralligan-

[\*] Dr. P. W. Roesky, T. G. Wetzel, Dr. S. Dehnen  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Engesserstrasse, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
 Fax: (+49) 721-661921  
 E-mail: roesky@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium, P.W.R.) und vom Land Baden-Württemberg (Margarete-von-Wrangell-Stipendium, S.D.) gefördert. Prof. Dr. D. Fenske und Prof. R. Ahlrichs danken wir für die großzügige Unterstützung.



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

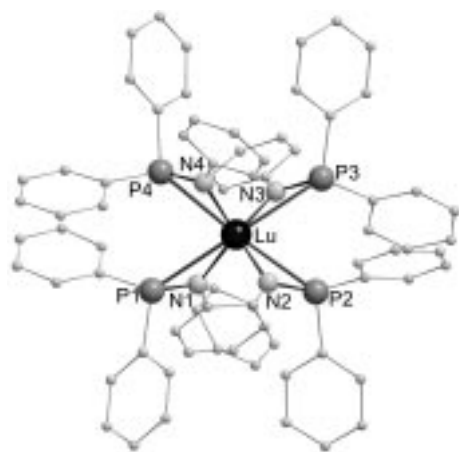


Abbildung 1. Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4\text{Lu}]^-$  im Festkörper (ohne H-Atome, SCHAKAL-Darstellung). Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel  $^\circ$  (für den isostrukturellen Komplex  $[(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4\text{Yb}]^-$  ebenfalls angegeben): Lu-N 225.2(7)–227.2(8), Yb-N 226.2(7)–227.9(7), Lu-P 288.6(3)–304.0(3), Yb-P 288.5(2)–303.1(2), N-Lu-N 100.7(3)–125.0(3), N-Yb-N 100.3(3)–126.4(3).

den  $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{H})\text{Ph}$  **3**<sup>[5]</sup> im Festkörper konnten durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.<sup>[6]</sup> **2b** und **2c** sind kristallchemisch isotyp und bestehen aus einem  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ - und einem  $[(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4\text{Ln}]^-$ -Ion. Im Anion sind die vier Liganden  $\eta^2$ -koordiniert und bilden somit vier dreigliedrige Ringe (Azaphosphametallacyclopropane). Während es einige homoleptische, achtfach koordinierte Komplexe der Lanthanoide mit vier-, fünf- und sechsgliedrigen Ringen gibt, ist **2** die erste homoleptische Verbindung, die nur dreigliedrige Ringe in der Ligandenkoordination aufweist. Derartige Strukturen werden auch bei anderen Elementen sehr selten beobachtet.<sup>[4, 7]</sup>

Auf den ersten Blick wirkt das  $\text{N}_4\text{P}_4$ -Koordinationspolyeder des Anions von **2**  $D_2$ -symmetrisch. Bei genauerem Hinsehen fällt jedoch auf, daß es völlig asymmetrisch ist und sich mit keiner der klassischen Polyederformen<sup>[8]</sup> exakt beschreiben läßt. Man könnte das Koordinationspolyeder am ehesten als stark verzerrten Würfel beschreiben. **2** ist eine chirale Verbindung, deren beide Enantiomere in der Elementarzelle zusammen auskristallisieren.

Die Ursache für die  $C_1$ -Symmetrie des  $[(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4\text{Ln}]^-$ -Ions, das immerhin von vier identischen Liganden umgeben ist, liegt nicht nur in der Verdrehung der Phenylgruppen – was eine nahezu realisierte  $C_2$ -Symmetrie verhindert –, sondern vor allem in den stark unterschiedlichen Ln-P-Abständen. Während die Ln-N-Bindungen innerhalb der Fehlergrenzen ungefähr gleich lang sind (**2b**: 226.2(7)–227.9(7) pm; **2c**: 225.2(7)–227.2(8) pm), gilt dies für die Ln-P-Abstände nicht mehr. Hier wird eine Differenz von bis zu 15 pm beobachtet (**2b**: 288.5(2)–303.1(2) pm; **2c**: 288.6(3)–304.0(3) pm). Die  $\text{LnN}_4$ -Untereinheit läßt sich als verzerrtes Tetraeder mit N-Ln-N-Winkel im Bereich von 100.3(3)° bis 126.4(3)° (**2b**) und von 100.7(3)° bis 125.0(3)° (**2c**) beschreiben, während die  $\text{LnP}_4$ -Untereinheit die Form eines leicht verdrehten Rechtecks aufweist, in dessen Zentrum sich das Lanthanoidatom befindet. Die beiden  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Flächen des Koordinationspolyeders sind zu Parallelogrammen verzerrt. Hierin findet man P-N-P-Winkel im Bereich von 109.7(7)° bis 112.7(9)° (**2b**) und

von 109.9(9)° bis 113.9(9)° (**2c**), während die N-P-N-Winkel zwischen 62.3(2)° und 67.5(5)° (**2b**) sowie zwischen 61.46(2)° und 67.31(6)° (**2c**) liegen. Beide  $\text{P}_2\text{N}_2$ -Parallelogramme sind gestaffelt zueinander angeordnet und um etwa 120° gegeneinander verdreht. Ein Vergleich mit den wenigen bekannten Ln- $\text{PR}_3$ -Verbindungen zeigt jedoch, daß die in **2** beobachteten Ln-P-Abstände mit früher gemessenen Bindungslängen gut übereinstimmen (z.B. 294.1(3) pm in  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{YbCl}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2)]$ <sup>[9]</sup> und 288.1(1)–294.7(1) pm in  $[(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Lu}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_3)_3]]$ <sup>[10]</sup>). Mit durchschnittlich 167.2(8) pm in **2b** und 167.3(8) pm in **2c** ist fast keine Veränderung des P-N-Abstands gegenüber **3** (169.6(3) pm) festzustellen.

Um weitere Erkenntnisse über die Koordination des  $[(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4\text{Ln}]^-$ -Liganden an die Lanthanoide zu erhalten, wurden von **2a** und **2c**  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren in Lösung aufgenommen. Für beide Verbindungen läßt sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wie erwartet nur ein Signal nachweisen. Dieses Signal ist im Falle von **2a** aufgrund einer  $^2J(\text{P},\text{Y})$ -Kopplung (5.4 Hz) zu einem Dublett aufgespalten.<sup>[11]</sup> Eine  $^1J(\text{P},\text{Y})$ - oder  $^2J(\text{P},\text{P})$ -Kopplung kann jedoch auch bei tiefen Temperaturen (203 K) nicht nachgewiesen werden. Der Grund hierfür besteht wahrscheinlich in einer raschen Isomerisierung (Dissoziation/Assoziation) der Phosphoratome in Lösung.

Um die Natur der Ln-P-Wechselwirkungen sowie die Ursache der Asymmetrie von **2** besser zu verstehen, wurde eine Reihe von  $[(\text{R}_2\text{PNR})_4\text{Y}]^-$ -Komplexen mit der DFT-Methode<sup>[12]</sup> (DFT = Dichtefunktionaltheorie) und der MP2-Methode<sup>[13]</sup> (MP2 = Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung) quantenchemisch untersucht (Programmsystem TURBOMOLE).<sup>[14]</sup> Zur Untersuchung des sterischen sowie des elektronischen Einflusses der Substituenten R am  $[\text{R}_2\text{PNR}]^-$ -Liganden wurden die Rechnungen für Verbindungen mit R = H, Me und Ph durchgeführt. Zur Verringerung des Rechenaufwandes wurde für die Moleküle eine  $C_2$ -symmetrische Geometrie angenommen. Den DFT-Strukturoptimierungen folgten in allen Fällen auf Besetzungszahlen basierende Populationsanalysen nach Erhardt und Ahlrichs.<sup>[15]</sup>

Die Rechnungen ergaben, daß ein steigender sterischer Anspruch des Substituenten R im Durchschnitt kürzere Y-P-Abstände neben leicht verlängerten Y-N-Bindungen zur Folge hat. Gleichzeitig beobachtet man eine steigende Differenz der beiden Typen von Y-P-Abständen, obwohl die Geometrievorgabe von gleich langen Y-N- sowie Y-P-Bindungen ausging.<sup>[16]</sup> Mit Ausnahme eines extrapolierten Wertes sind alle berechneten Y-P-Abstände größer als die in bekannten Y- $\text{PR}_3$ -Komplexen (281.7–304.5 pm).<sup>[17]</sup> Da alle anderen berechneten Winkel und Abstände des  $[(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4\text{Y}]^-$ -Ions gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, läßt sich der Unterschied zwischen Rechnung und Experiment bezüglich der Y-P-Abstände als Hinweis auf eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen deuten. Das hätte zur Folge, daß im Kristall Packungseffekte eine entscheidende Rolle spielen könnten. Ein Vergleich der Strukturparametern, die auf DFT- und MP2-Niveau für R = Me und Ph berechnet wurden, zeigt die stark dispersive Natur der Y-P-Wechselwirkungen:<sup>[18]</sup> Während die Y-N-Abstände beim Übergang von DFT auf MP2 nur um einen typischen Betrag von ca. 3 pm verkürzt werden, findet man

bei den Y-P-Abständen eine sehr viel größeren Effekt (Verkürzung um bis zu 24.5 pm). Populationsanalysen<sup>[19]</sup> belegen, daß beim Übergang von R = H zu R = Ph die Y-P-Wechselwirkungen signifikant aber unsymmetrisch gefestigt wird. Elektronische Einflüsse scheinen hierbei eine eher geringe Rolle zu spielen, da dieser Trend unabhängig von der elektronenschubenden (Me) oder -ziehenden Natur (Ph) der gewählten Substituenten zu beobachten ist.

Die asymmetrische Koordination der Phosphoratome läßt sich vermutlich durch den sterischen Anspruch der großen Phenylreste erklären, wobei zwei gegenläufige Effekte eine Rolle spielen. Bei einer anfänglichen, hypothetischen  $\eta^1$ -Koordination des N-gebundenen  $[\text{Ph}_2\text{PNPh}]^-$ -Liganden wird das Phosphoratom, das zwei Phenylgruppen trägt, aufgrund sterischer Wechselwirkungen an der Komplexperipherie in Richtung Zentralatom gedrückt, was im Extremfall eine  $\eta^2$ -Koordination zur Folge hat (im Falle des  $[\text{H}_2\text{PNH}]^-$ -Liganden, der keine Phenylgruppen trägt, werden keine Y-P-Kontakte geknüpft). Der Raum um das Zentralatom scheint jedoch andererseits für eine gleichwertige  $\eta^2$ -Koordination von vier Liganden nicht auszureichen, so daß erneut sterische Probleme der Phenylgruppen – die sich diesmal zu nah am Zentralatom befinden – formal zu einer „Abstoßung“ der Phosphoratome führen.

Aufgrund der experimentellen und der berechneten Ergebnisse ergeben sich folgende Resultate für **2**. Die ersten Phosphanamidkomplexe der Elemente der Gruppe 3 und der Lanthanoide wurden vorgestellt. Gleichzeitig sind dies die ersten Komplexe der genannten Elemente, in denen vier gleiche Liganden nahezu  $\eta^2$ -koordiniert sind. Hierbei wird jedoch ein stark verzerrtes Koordinationspolyeder gebildet. Der Unterschied in den Ln-P-Abständen, der die Asymmetrie des Koordinationspolyeders verursacht, läßt sich aufgrund von theoretischen Untersuchungen mit sterischen Effekten erklären. Infolge der als sehr schwach ermittelten Ln-P-Wechselwirkungen muß angenommen werden, daß auch Packungseffekte im Kristall einen Einfluß auf die Koordinationsgeometrie haben.

### Experimentelles

**2a:** Zu einem Gemisch aus 195 mg (1.0 mmol)  $\text{YCl}_3$  und 1.428 g (2.0 mmol)  $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Li}(\text{Ph}_2\text{PNPh})]_2$  werden bei Raumtemperatur 50 mL thf gegeben. Die so erhaltene Suspension wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wird mit 100 mL *n*-Pentan überschichtet. Nach 2 d erhält man farblose Kristalle. Ausbeute 260 mg (15 %);  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{thf}$ , 250 MHz, 25 °C):  $\delta = 1.71 - 1.79$  (m, thf), 3.59–3.66 (m, thf), 6.17–6.25 (m, 4H, Ph), 6.59–6.65 (m, 4H, Ph), 6.72–6.78 (m, 8H, Ph), 6.87–6.93 (m, 4H, Ph), 7.21–7.28 (m, 16H, Ph), 7.44–7.50 (m, 4H, Ph);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{thf}$ , 101.3 MHz, 25 °C):  $\delta = 9.20$  (d,  $^2J(\text{Y},\text{P}) = 5.4$  Hz);  $^{89}\text{Y-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{thf}$ , 14.7 MHz, 25 °C):  $\delta = 296$ .

**2b:** Ausbeute 190 mg (11 %); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3296$  (m), 1595 (sst), 1495 (sst), 1433 (st), 1290 (st), 892 (sst), 756 (sst), 739 (sst), 695 (sst)  $\text{cm}^{-1}$ .

**2c:** Ausbeute 170 mg (10 %); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3296$  (m), 1593 (sst), 1482 (sst), 1432 (st), 1287 (st), 892 (sst), 740 (st), 739 (sst), 695 (sst)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{thf}$ , 250 MHz, 25 °C):  $\delta = 1.72 - 1.77$  (m, 16H, thf), 3.57–3.61 (m, 16H, thf), 6.70–6.77 (m, 4H, Ph), 6.97–7.12 (m, 16H, Ph), 7.33–7.47 (m, 24H, Ph), 7.86–7.95 (m, 16H, Ph);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $[\text{D}_8]\text{thf}$ , 101.3 MHz, 25 °C):  $\delta = 16.69$ .

Methoden der theoretischen Untersuchungen: Für alle vorgestellten DFT-Rechnungen wurde das effiziente RIMDFT-Programm<sup>[20]</sup> unter Verwendung des Becke-Perdew(B-P)-Funktional<sup>[21]</sup> und des Grids m3 verwendet. Es

kamen ausschließlich SV(P)-Basissätze<sup>[22]</sup> zum Einsatz. Für Y wurde ein relativistisch korrigiertes Pseudopotential mit 28 Rumpfelektronen (ECP-28) verwendet.<sup>[23]</sup> Die langen Y-P-Abstände waren im Falle des berechneten  $[(\text{Ph}_2\text{PNPh})_4\text{Y}]^-$ -Ions in der Rechnung 18 und 19 pm länger als die entsprechenden Lu-P- bzw. Yb-P-Abstände der experimentell ermittelten Anionenstrukturen von **2**. Daher erschien es sinnvoll, die Ergebnisse anhand von MP2-Rechnungen zu überprüfen. Diese wurden mit dem effizienten RIMP2-Programm<sup>[24]</sup> durchgeführt. Die verwendeten Basissätze hatten SV(P)-Qualität an den C- und H-Atomen, TZVP-Qualität an den P- und N-Atomen sowie TZVPP-Qualität am Y-Atom,<sup>[25]</sup> für das wiederum ein ECP-28 eingesetzt wurde. Wegen des großen Aufwandes der MP2-Rechnungen konnte diese Methode nur auf die beiden kleineren Systeme  $[(\text{H}_2\text{PNH})_4\text{Y}]^-$  und  $[(\text{Me}_2\text{PNMe})_4\text{Y}]^-$  angewendet werden. Die Unterschiede der atomaren Abstände für die entsprechenden DFT- und MP2-Strukturen wurden anschließend zur Extrapolation einer hypothetischen Ph-substituierten MP2-Struktur herangezogen (siehe Hintergrundinformationen). Diese extrapolierten Strukturparameter stimmen durchweg besser mit den experimentellen Daten überein als die Werte des mit der DFT-Methode berechneten Komplexes. Die größte Abweichung der MP2-Struktur vom Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung tritt erneut bei den schwachen Y-P-Abständen auf. Hier führte die Extrapolation zu einer kleinen Überkorrektur, so daß bis zu 6.5 pm zu kurze Abstände resultieren.

Eingegangen am 13. November 1998 [Z12658]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1086–1088

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Chelate • Dichtefunktionalrechnungen • Lanthanoide • Phosphanamide

- [1] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, 619–633; b) G. Trinquier, M. Ashby, *Inorg. Chem.* **1992**, 34, 1306–1313.
- [2] M. T. Ashby, Z. Li, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1321–1322.
- [3] a) D. Fenske, B. Maczek, K. Maczek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1113–1120; b) E. Lindner, M. Heckmann, R. Fawzi, W. Hiller, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2171–2179.
- [4] E. Hey-Hawkins, T. Hahn, T. Koch, O. Kühl, B. Wenzel, *Book of Abstract 1, XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry* (München) **1998**, AO32.
- [5] R. F. Hudson, R. J. G. Searle, F. H. Devitt, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1001–1003.
- [6] Daten zur Kristallstrukturuntersuchung: **2b** ( $\text{C}_{100}\text{H}_{116}\text{LiN}_4\text{O}_7\text{P}_4\text{Yb}$ ,  $M_r = 1785.82$ ): STOE-STADIIV, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 1487.97(13)$ ,  $b = 2454.0(2)$ ,  $c = 2606.90(3)$  pm,  $\beta = 103.897(7)^\circ$ ,  $T = 203$  K,  $Z = 4$ ,  $V = 9240(1) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.287$  g cm<sup>-3</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , 11 554 gemessene Reflexe, 11 554 unabhängige Reflexe. Die Strukturlösung erfolgte mit der Patterson-Methode (SHELXS-86 und SHELXL-93), die Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren unter Verwendung von 8262 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.0610$  und  $wR_2 = 0.1369$ . **2c** ( $\text{C}_{100}\text{H}_{116}\text{LiLuN}_4\text{O}_7\text{P}_4$ ,  $M_r = 1791.76$ ): STOE-STADIIV, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 1487.1(5)$ ,  $b = 2450.9(5)$ ,  $c = 2607.4(4)$  pm,  $\beta = 104.032(8)^\circ$ ,  $T = 203$  K,  $Z = 4$ ,  $V = 9220(4) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.291$  g cm<sup>-3</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , 12 007 gemessene Reflexe, 12 007 unabhängige Reflexe. Die Strukturlösung erfolgte mit der Patterson-Methode (SHELXS-86 und SHELXL-93), die Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren unter Verwendung von 8241 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.0607$  und  $wR_2 = 0.1300$ . **3** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NP}$ ,  $M_r = 277.29$ ): STOE-STADIIV, Raumgruppe  $Pca2_1$  (Nr. 29),  $a = 930.8(3)$ ,  $b = 1709.2(5)$ ,  $c = 951.5(3)$  pm,  $T = 200$  K,  $Z = 4$ ,  $V = 1513.8(8) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.217$  g cm<sup>-3</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ , 1274 gemessene Reflexe, 1274 unabhängige Reflexe. Die Strukturlösung erfolgte mit der Patterson-Methode (SHELXS-86 und SHELXL-93), die Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren unter Verwendung von 1131 Reflexen mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_1 = 0.0299$  und  $wR_2 = 0.0659$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410439 (**3**), -410440 (**2b**) und -410441 (**2c**) angefordert werden.

- [7] a) D. M. Hankin, A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1309–1321; b) N. W. Mitzel, S. Parson, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2089–2093. Für Ln: a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2647–2669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2466–2488; b) R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 33–112.
- [8] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [9] T. D. Tilley, R. A. Anderson, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 856–859.
- [10] H. H. Karsch, G. Ferazin, H. Kooijman, O. Steigemann, A. Schier, P. Bissinger, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 151–167.
- [11] P. S. Coan, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1262–1267.
- [12] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1988**; b) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651–667.
- [13] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618–622.
- [14] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–657.
- [15] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, 68, 231–245.
- [16] Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [°] der berechneten Anionen: [(H<sub>2</sub>PNH)<sub>4</sub>Y]<sup>−</sup>: a) DFT: Y-N 226.0 und 226.1, Y-P 351.1 und 351.6, N-Y-N 101.9–113.4; b) MP2: Y-N 224.4, Y-P 348.1, N-Y-N 102.5–113.1; [(Me<sub>2</sub>PNMe)<sub>4</sub>Y]<sup>−</sup>: a) DFT: Y-N 228.0 und 228.7, Y-P 321.8 und 325.7, N-Y-N 106.6–117.6; b) MP2: Y-N 225.8 und 225.9, Y-P 310.3 und 311.5, N-Y-N 101.2–122.5; [(Ph<sub>2</sub>PNPh)<sub>4</sub>Y]<sup>−</sup>: a) DFT: Y-N 232.4 und 234.5, Y-P 306.7 und 321.9, N-Y-N 102.5–113.0; b) MP2 (extrapoliert): Y-N 229.6 und 230.5, Y-P 287.6 und 297.4, N-Y-N 91.8–122.9.
- [17] a) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, 10, 2026–2036; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. McKinnon, *Chem. Commun.* **1988**, 1557–1558.
- [18] Im Unterschied zur MP2-Methode berücksichtigt die DFT-Methode Dispersionswechselwirkungen nicht explizit.
- [19] Ergebnisse der Populationsanalysen für die mit der DFT-Methode optimierten Strukturen, angegeben für Y-P- und Y-N-Abstände. Man beachte, daß die angegebenen SEN-Werte (SEN = shared electron numbers) keine absoluten Bindungselektronenzahlen repräsentieren (etwa die Elektronenzahl einer „Zweielektronenbindung“), sondern eher als relative Werte zu betrachten sind. Zum Vergleich werden daher zusätzlich die SEN für die N-P-Bindungen aufgeführt: [(H<sub>2</sub>PNH)<sub>4</sub>Y]<sup>−</sup>: Y-N: 0.59, Y-P: 0.04, N-P: 1.30; [(Me<sub>2</sub>PNMe)<sub>4</sub>Y]<sup>−</sup>: Y-N: 0.60 und 0.82, Y-P: 0.11 und 0.16, N-P: 1.28; [(Ph<sub>2</sub>PNPh)<sub>4</sub>Y]<sup>−</sup>: Y-N: 1.49 und 1.50, Y-P: 0.84 und 0.98, N-P: 1.22 und 1.23.
- [20] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 119–124.
- [21] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3109; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1205; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8837.
- [22] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [23] D. Andrae, U. Häuser, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–144.
- [24] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 331–340.
- [25] F. Weigend, M. Häser, H. Petzold, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143–152.

## Solvothermalsynthese des verkanteten Antiferromagneten $\{K_2[CoO_3PCH_2N(CH_2CO_2)_2]\}_6 \cdot xH_2O^{**}$

Siegfried O. H. Gutschke, Daniel J. Price, Annie K. Powell und Paul T. Wood\*

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß aus Phosphonsäurederivaten sowohl durch Solvothermalsynthese als auch mit konventionellen Methoden Metalloxid-Materialien von großer struktureller Vielfalt synthetisiert werden können.<sup>[1]</sup> Derzeit untersuchen wir, ob durch Solvothermalreaktionen Metall-Ligand-Gerüste aufgebaut werden können. Dabei haben wir herausgefunden, daß starre aromatische Carboxysäurederivate ausgezeichnete Template abgeben, wobei sich unendliche Gitterstrukturen bilden.<sup>[2]</sup> Allerdings sind bisher nur wenige molekulare Cluster bekannt, die durch Solvothermaltechniken synthetisiert wurden.<sup>[3]</sup> Auch die Faktoren, welche für die Bildung molekularer statt unendlicher Strukturen verantwortlich sind, sind bisher nur unzureichend verstanden. Wir berichten hier über die Ergebnisse unserer Studien zur Synthese großer Molekülspezies auf der Basis flexibler Chelatliganden.

Läßt man Co<sup>II</sup>-Nitrat mit dem Kaliumsalz des Liganden (Phosphonomethyl)iminodiessigsäure unter Hydrothermalbedingungen reagieren, so entstehen lediglich blauviolette Lösungen. Verwendet man dagegen Methanol als Lösungsmittel, bildet sich in guter Ausbeute das violette, kristalline Produkt **1**. Eine Kristallstrukturanalyse<sup>[4]</sup> zeigt, daß sich die



Struktur des Materials auf eine einfache Grundeinheit zurückführen läßt, wobei die Cobalt(II)-Ionen eine trigonal bipyramidale Koordinationsgeometrie aufweisen (Abbildung 1). Die Stickstoffatome liegen dabei auf einer Spitze der Bipyramide, während der dreizählige Ligand äquatorial koordiniert. Aus dieser monomeren ML-Einheit bilden sich hexamere Ringe. Die zweite apicale Koordinationsstelle wird vom Phosphonat-Sauerstoffatom eines benachbarten Monomers eingenommen, so daß sich durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung Oligomere bilden. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem verwandter vierzähliger Liganden und Ionen wie Fe<sup>III</sup>, bei welchen durch Kopf-Kopf-Verbrückung dimere, sechsfach koordinierte Spezies entstehen.<sup>[5]</sup> Das Rückgrat der Ringe besteht dementsprechend aus M<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>12</sub>-Ringen, bei denen jedes zweite Atom ein Sauerstoffatom ist und die übrigen Positionen abwechselnd vom Metall und von Phos-

[\*] Dr. P. T. Wood, S. O. H. Gutschke, Dr. D. J. Price, Prof. Dr. A. K. Powell  
School of Chemical Sciences  
University of East Anglia  
Norwich, NR47TJ (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1603-592012  
E-mail: p.wood@uea.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC und durch ein UEA-Stipendium unterstützt (S.O.H.G.).

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