

Die Kristallstrukturen der Erdalkalimethanolate M(OCH₃)₂, M = Ca, Sr, Ba

Harry Staeglich und Erwin Weiss*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 20. Mai 1977

Die Kristallstrukturen der Methanolate von Ca, Sr und Ba wurden aus Pulverdiagrammen ermittelt. Ca(OCH₃)₂, Sr(OCH₃)₂ und Ba(OCH₃)₂ sind isostrukturell und vom CaI₂-Strukturtyp. In diesen hexagonalen Schichtstrukturen liegen die Metallatome in einer Ebene; die Methanolat-Gruppen sind senkrecht dazu so orientiert, daß jede Schicht beidseitig durch die CH₃-Gruppen abgeschlossen wird. — Aus Breitlinien-¹H-NMR-Untersuchungen an Ca(OCH₃)₂ ergibt sich praktisch ungehinderte Rotation der CH₃-Gruppen bis –140°C.

The Crystal Structures of Alkaline Earth Methanlates M(OCH₃)₂, M = Ca, Sr, Ba

The crystal structures of the methanlates of Ca, Sr, and Ba have been determined from X-ray powder diagrams. Ca(OCH₃)₂, Sr(OCH₃)₂, and Ba(OCH₃)₂ are isostructural and belong to the CaI₂ structure type. In these hexagonal layer structures the metal atoms are arranged in a plane with methanolate groups perpendicular to it and the CH₃ groups at both surfaces of each layer. — From a wide-line ¹H-NMR investigation of Ca(OCH₃)₂ it follows that the CH₃ groups show nearly free rotation until –140°C.

Anschließend an die Untersuchungen der Alkalimethanolate¹⁾ konnte nun auch die Struktur der Methanolate des Calciums, Strontiums und Bariums aufgeklärt werden.

Bisherige Untersuchungen von Turova et al.²⁾ ergaben, daß die Methanolate — wie auch ihre Hydroxide — hexagonal kristallisieren. Die Atomkoordinaten wurden von den Autoren nicht bestimmt.

Darstellung und Röntgenstrukturuntersuchung

Die Verbindungen wurden aus wasserfreiem Methanol und den Erdalkalimetallen analysenrein dargestellt und bei 80°C/10^{–3} Torr getrocknet. Die Präparate wurden bei sorgfältigem Luftaus-schluß, wie früher beschrieben³⁾, mit einem Zählrohrgoniometer vermessen (Cu-K_α-Strahlung).

In Übereinstimmung mit Literaturangaben²⁾ lassen sich die Pulverdiagramme hexagonal mit folgenden Zellparametern indizieren:

Ca(OCH ₃) ₂	a = 364(2),	c = 831(1) pm,	c/a = 2.28
Sr(OCH ₃) ₂	a = 391(1),	c = 842(1) pm,	c/a = 2.15
Ba(OCH ₃) ₂	a = 417(2),	c = 837(2) pm,	c/a = 2.01.

¹⁾ ^{1a)} P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1960**, 4270. — ^{1b)} H. Dunken und J. Krause, Z. Chem. **1**, 27 (1961). — ^{1c)} E. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 198 (1963). — ^{1d)} Helv. Chim. Acta **46**, 2051 (1963). — ^{1e)} E. Weiss und H. Alsdorf, Z. Anorg. Allg. Chem. **372**, 206 (1970).

²⁾ N. Ya. Turova, B. A. Popovkin und A. V. Novoselova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **167** (3), 604 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 1504e (1966)], Engl. Transl.: Proc. Acad. Sci. USSR **167**, 370 (1966).

³⁾ E. Weiss und W. Büchner, Z. Anorg. Allg. Chem. **330**, 251 (1964).

Aus Zellvolumen und den veröffentlichten Dichten²⁾ ergibt sich $Z = 1$. Systematische Auslöschungen wurden nicht beobachtet.

Somit kann der frühere Strukturvorschlag (Raumgruppe $P\bar{3}m1-D_{3d}^3$) bestätigt werden. Bei diesem liegen die Metallatome in den Eckpunkten der Elementarzelle. O und C besetzen die Lagen $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ und $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$. Es wären daher nur die z -Koordinaten der C- und O-Atome durch LSQ-Rechnungen⁴⁾ festzulegen. Eine Lokalisierung der H-Atome aus den Pulverdaten ist nicht möglich.

Tab. 1. enthält die Netzebenenabstände und Reflexintensitäten, Tab. 2 die verfeinerten Atomkoordinaten von C und O und deren Temperaturfaktoren.

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von C und O. Der isotrope Temperaturfaktor beträgt $\exp(-B \sin^2 \Theta / \lambda^2)$ mit $B[\text{\AA}^2]$; $R(I) = \Sigma |I_o - I_c| / \Sigma I_o$.

	z_O	z_C	$R(I)$	B_{Metall}	B_O	B_C
$\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$	0.082(8)	0.255(17)	10.3%	3.1(2)	3.3(2)	5.5(2)
$\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$	0.096(6)	0.261(7)	9.2%	2.8(1)	2.7(2)	4.6(2)
$\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$	0.101(8)	0.267(7)	11.3%	2.8(1)	2.4(2)	4.1(2)

Beschreibung der Strukturen

Die resultierende Struktur ist in Abb. 1 dargestellt. Dabei entsprechen die mit C_I und C_{II} gekennzeichneten Kalotten etwa den Wirkungssphären von CH_3 -Gruppen. Tab. 3 enthält die wichtigsten Atomabstände und Winkel.

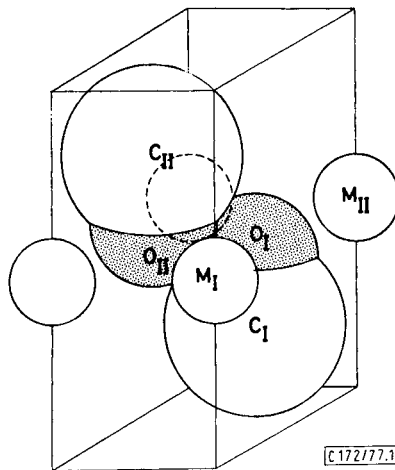


Abb. 1. Hexagonale Elementarzelle von $M(\text{OCH}_3)_2$ (Zellursprung gegenüber der üblichen Aufstellung von $(0, 0, 0)$ nach $(0, 0, \frac{1}{2})$ verschoben)

Die Erdalkalimethanolate weisen, ähnlich wie die Alkalimethanolate (vgl. Abb. 2), eine Schichtstruktur auf. Sie entspricht dem CaI_2 -Strukturtyp und besitzt große Ähnlichkeit mit der LiOCH_3 -Struktur. Dabei liegen die Metallatome in einer Ebene mit beidseitig

⁴⁾ Berechnungen mit Hilfe eines modifizierten Programms ORXFLS 3 von *W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.

Tab. 3. Wichtigste Atomabstände (in pm) und Winkel in den Erdalkalimethanolen.
(Bezeichnung der Atome entspr. Abb. 1.)

	Ca(OCH ₃) ₂	Sr(OCH ₃) ₂	Ba(OCH ₃) ₂
M _I – M _{II}	364(2)	391(2)	417(2)
M _I – O _{II}	224(2)	240(3)	255(4)
O _I – C _I	140(3)	139(3)	139(3)
C _I – C _{II}	459(3)	461(3)	459(3)
O _I – O _{II}	248(3)	244(3)	248(3)
M _I – O _I – C _I	109(2)°	109(2)°	109(2)°

dazu senkrecht angeordneten OCH₃-Gruppen. Jedes O-Atom ist tetraedrisch von C und drei Metall-Atomen koordiniert (Valenzwinkel M – O – C 109(2)°). Die Metall – O-Abstände (224, 240 und 255 pm) sind deutlich kürzer als in den entsprechenden Erdalkalioxiden (CaO 241, SrO 258 und BaO 276 pm, Koordinationszahl 6). Ähnliche M – O-Abstandsverkürzungen findet man bei den Alkalimethanolen im Vergleich zu den Oxiden M₂O. Sie sind vorwiegend auf die geringere negative Ladung des O-Atoms in den Methanolen zurückzuführen.

Breitlinien-¹H-NMR-Untersuchungen zur Rotation der CH₃-Gruppen in Ca(OCH₃)₂

Somit bilden die bisher untersuchten Alkali- und Erdalkalimethanolate Schichtstrukturen mit tetragonalen bzw. hexagonalen Elementarzellen (Abb. 2). Die kurze Gitterkonstante *a* in LiOCH₃ (355 pm) und in Ca(OCH₃)₂ (365 pm) ist ein direktes Maß für den kürzesten Abstand von in derselben Schicht benachbarten CH₃-Gruppen (Radius ca. 180 pm). Dagegen liegt in KOCH₃ (395 pm), Sr(OCH₃)₂ (391 pm) und Ba(OCH₃)₂ (417 pm) eine nur geringe gegenseitige Behinderung der CH₃-Gruppen vor.

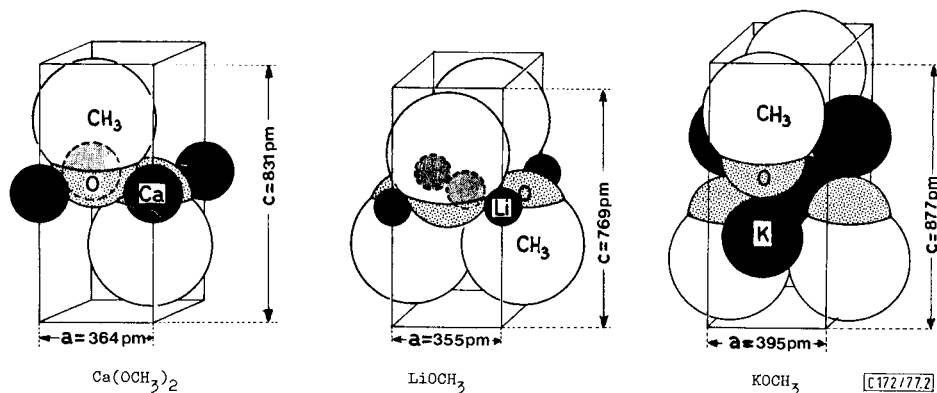


Abb. 2. Elementarzellen der Erdalkali- und Alkalimethanolate

Schon früher^{1c)} war bei den tetragonal kristallisierenden Alkalimethanolen die Möglichkeit einer Rotation der CH₃-Gruppen um ihre dreizählige Achse diskutiert worden. Anderenfalls müßten für diese Verbindungen niedrigersymmetrische Raumgruppen ge-

wählt oder bei starrem Gitter eine statistische Unordnung der CH_3 -Orientierungen angenommen werden.

Zur Feststellung von CH_3 -Rotationen im Gitter eignen sich Breitlinien- ^1H -NMR-Messungen⁵⁾. Frühere Messungen⁶⁾ an KOCH_3 bei Raumtemperatur ließen auf eine Rotation der CH_3 -Gruppen schließen.

Nunmehr wurde $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis -190°C untersucht (Abb. 3). Auch hier zeigte sich entsprechend dem kleinen Wert des gemessenen 2. Moments (Mittel 7.7 Oe^2), daß bis -140°C praktisch ungehinderte Rotation auftritt. Bei weiterer Abkühlung verlangsamten sich dann die Bewegungen deutlich, doch dürften nach dem Verlauf der Meßkurve selbst bei -190°C ($M_2 = 30.6 \text{ Oe}^2$) die Rotationen noch nicht völlig eingefroren sein.

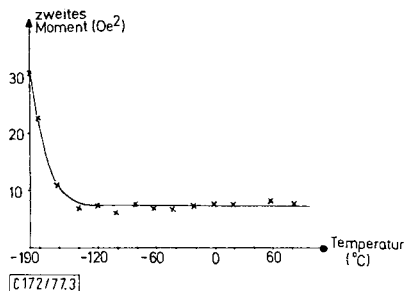


Abb. 3. Zweites Moment von $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$

Wir danken Herrn Dr. *W.-D. Basler*, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, für seine Unterstützung bei den NMR-Messungen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen.

⁵⁾ *E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr* und *H.-F. Grützmacher*, Chem. Ber. **101**, 3777 (1968).

⁶⁾ *H. Kühr*, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1966. zitiert in ^{1c)}.