

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 41 [1]

Die Kristall- und Molekülstruktur von $(C_5Me_5)_2HoCl(THF)$

Organometallic Compounds of the Lanthanides, 41 [1]

The Crystal and Molecular Structure of $(C_5Me_5)_2HoCl(THF)$

H. Schumann* und J. Loebel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni, D-1000 Berlin 12

D. van der Helm und M. B. Hossain

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma 73019, USA

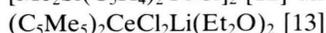
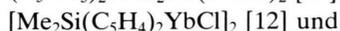
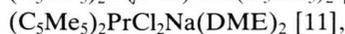
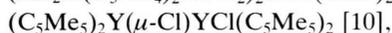
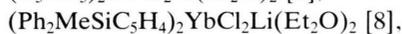
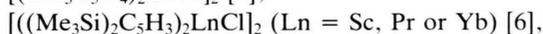
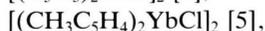
Z. Naturforsch. **43b**, 323–327 (1988); eingegangen am 9. November 1987

Chloro-bis(pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)holmium(III), Synthesis, X-Ray

The title compound (**1**) is obtained as brownish crystals by reaction of $HoCl_3$ with NaC_5Me_5 in tetrahydrofuran. The structure of **1**, which has two slightly different independent molecules per asymmetric unit, has been elucidated by X-ray analysis. The crystals are triclinic with $a = 1686.2(8)$ pm, $b = 1816(1)$ pm, $c = 846.5(4)$ pm, $\alpha = 92.02(7)^\circ$, $\beta = 92.47(9)^\circ$, $\gamma = 63.21(5)^\circ$, space group $P\bar{1}$, $D(\text{calcd}) = 1.560$ g/cm³, and $R = 0.0286$, for 6219 observed reflections with $I > 3\sigma(I)$.

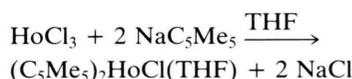
Einleitung

Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidchloride erreichen die für Bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Verbindungen $(C_5H_5)_2LnX$ allgemein angestrebte Koordinationszahl 8 am Metallatom [2] in der Regel durch Dimerisieren über Chlorbrücken oder durch Anlagerung von Alkalichloriden. Das konnte nach der 1963 beschriebenen Synthese der ersten Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidchloride [3] durch Röntgenstrukturanalysen an



demonstriert werden. Im Zusammenhang mit der Synthese und Untersuchung der Reaktivität einer Reihe von Verbindungen des Typs

$(C_5Me_5)_2Ln(\mu-Cl)_2Na(L)_2$ (Ln = Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm; L = Et₂O, DME) fanden wir, daß beim Versuch der Synthese des analogen Holmium-Derivates unter den angewandten Reaktionsbedingungen kein $(C_5Me_5)_2Ho(\mu-Cl)_2Na(Et_2O)_2$ isoliert werden konnte. Elementaranalysen und das Massenspektrum der erhaltenen braunen Kristalle ließen vielmehr auf die Bildung von Chloro-bis(pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)holmium(III) schließen [11]:



Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [11] bestätigte, daß bei Bis(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoidhalogeniden Tetrahydrofuran als stabilisierende Base genügt, um solche Verbindungen auch monomer und Alkalihalogenid-frei zu kristallisieren. Inzwischen konnten als weitere Beispiele dieser Art $(C_5Me_5)_2YCl(THF)$ [14], $(C_5Me_5)_2SmCl(THF)$ [14], $(C_5Me_5)_2SmI(THF)$ [14], $(C_5Me_5)_2LuCl(THF)$ [15] und mit $(C_5H_5)_2LuCl(THF)$ [16] sogar ein Derivat dieser Verbindungsklasse mit unsubstituierten Cyclopentadienylliganden durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Die hier beschriebene Studie von $(C_5Me_5)_2HoCl(THF)$ ist erst die zweite Strukturuntersuchung an einem organischen Derivat des Holmiums nach der Strukturaufklärung von $[Li(TMED)]_3[Ho(CH_3)_6]$ [17].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann.

Die Kristall- und Molekülstruktur von $(C_5Me_5)_2HoCl(THF)$ (**1**)

1 wurde durch Umkristallisieren aus THF in Form bräunlicher, rhomboedrischer Einkristalle erhalten. Eine Zusammenfassung der Daten zur Strukturbestimmung gibt Tab. I; die Atomkoordinaten ersieht man aus Tab. II und III*; ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in den Tabn. IV und V aufgeführt.

Im Kristall findet man diskrete Moleküle von **1** ohne bemerkenswerte intermolekulare Kontakte (Abb. 1). In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei unabhängige Moleküle, die weitgehend

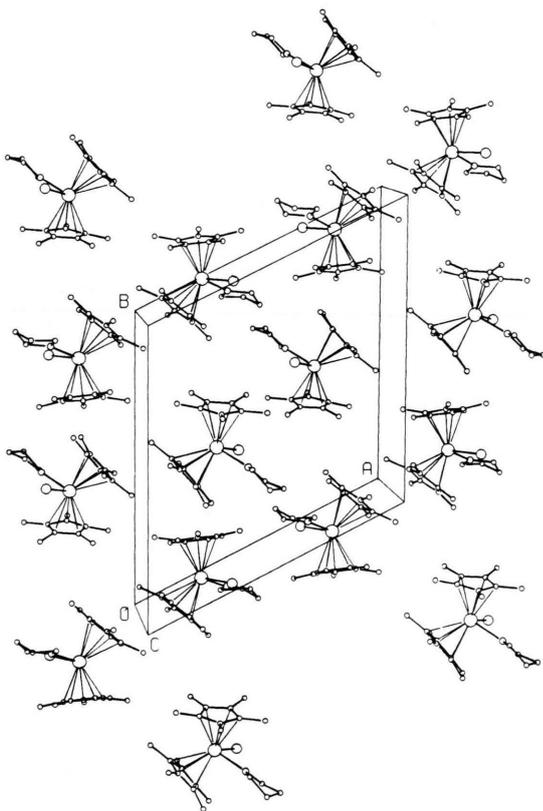


Abb. 1. Elementarzelle von $(C_5Me_5)_2HoCl(THF)$.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52715, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

identische Strukturen aufweisen (Abb. 2). In der folgenden Diskussion der Molekülstruktur werden jeweils die für die beiden Moleküle gemittelten Parameter verwandt.

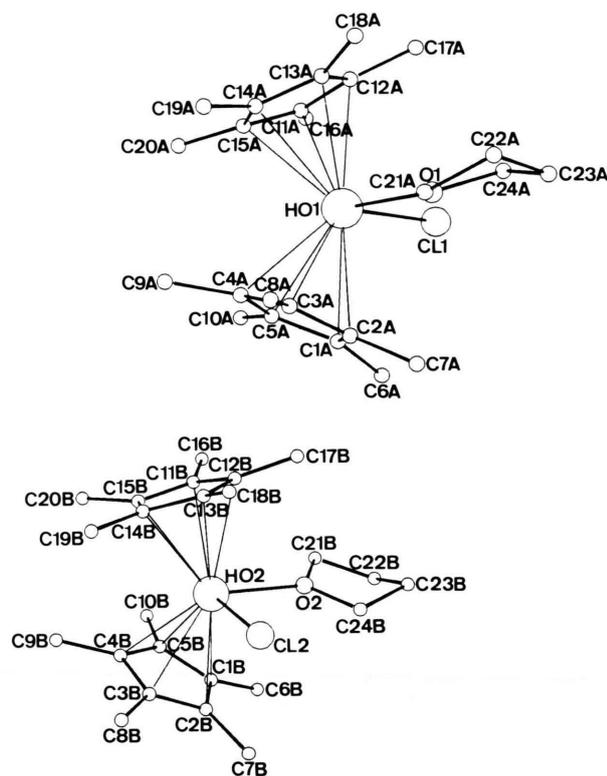


Abb. 2. Die beiden unabhängigen Moleküle von **1** in der Elementarzelle mit dem verwendeten Nummerierungsschema.

Die Molekülstruktur von **1** zeigt ein verzerrt tetraedrisch von den zwei Zentren der Pentamethylcyclopentadienylliganden, dem Sauerstoff eines THF-Moleküls und einem Chloratom umgebenes Holmiumatom. Der im Vergleich zu $(C_5H_5)_2LuCl(THF)$ (129° [16]) auf $136,4(3)^\circ$ aufgeweitete $Cp'-Ho-Cp'$ -Winkel weicht dabei erwartungsgemäß am stärksten vom idealen Tetraederwinkel ab. Der $C_{Cp}-Ho$ -Abstand variiert zwischen $263,8(6)$ und $268,9(6)$ pm und beträgt im Mittel $266,6$ pm. Die Kohlenstoff-Atome der C_5 -Ringe befinden sich mit einer maximalen Abweichung von $1,2(6)$ pm in den Ringebenen, während die Methylgruppen im Mittel um $17,6$ pm außerhalb dieser Ebenen liegen. Diese im Bereich zwischen $4,5(7)$ und $35,9(7)$ pm liegende Abweichung zu der vom Metallatom abgewandten Seite der

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(C_3Me_5)_2HoCl(THF)$.

Summenformel	$C_{24}H_{38}OClHo$
Molmasse	542,97
Gitterkonstanten	$a = 1686,2(8)$, $b = 1816(1)$, $c = 846,5(4)$ pm $\alpha = 92,02(7)^\circ$, $\beta = 92,47(9)^\circ$, $\gamma = 63,21(5)^\circ$
Zellvolumen	$2312 \cdot 10^{-30}$ m ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1,560 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeffizient	36,41 cm ⁻¹
Kristallsystem	triklin, $P\bar{1}$
Kristallgröße	0,150 × 0,113 × 0,163 mm
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung	MoK _α (Graphitmonochromator), $\lambda = 71,07$ pm
Meßtemperatur	138(2) K
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	48, $20^\circ < \theta < 30^\circ$
Meßbereich, Abtastmodus	$1^\circ < 2\theta < 53^\circ$, ω - 2θ -Scan
Zahl der unabhängigen Reflexe	6937
Zahl der beobachteten Reflexe	6219 mit $I_0 > 3\sigma(I_0)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Strukturlösung	Patterson-Methoden
max. shift/error im letzten Verfeinerungszyklus	0,042
Verfeinerung	alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen, alle Wasserstoffatome mit konstanten ($U_{iso} = 0,4$ pm ²) isotropen Temperaturfaktoren, Einheitsgewichte
Anzahl der verfeinerten Parameter	702
Verwendete Rechenprogramme	[19]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[20, 21]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0286
$R = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	0,0391

Tab. II. Fraktionelle Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **1** (Molekül a) mit Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffer in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c
Ho1	0,74382(1)	0,48907(1)	-0,12856(2)
Cl1	0,64242(7)	0,55893(7)	0,10615(13)
C1A	0,6817(3)	0,3790(2)	-0,0827(5)
C2A	0,6592(3)	0,4029(2)	-0,2430(5)
C3A	0,7385(3)	0,3746(2)	-0,3263(5)
C4A	0,8113(3)	0,3309(2)	-0,2201(5)
C5A	0,7765(3)	0,3349(2)	-0,0667(5)
C6A	0,6191(4)	0,3867(3)	0,0433(6)
C7A	0,5649(3)	0,4452(3)	-0,3091(6)
C8A	0,7481(4)	0,3722(3)	-0,5040(6)
C9A	0,9038(3)	0,2731(3)	-0,2672(7)
C10A	0,8273(3)	0,2938(3)	0,0799(6)
C11A	0,8608(3)	0,5218(3)	0,0388(5)
C12A	0,8095(3)	0,5943(3)	-0,0470(6)
C13A	0,8293(3)	0,5739(3)	-0,2122(5)
C14A	0,8912(3)	0,4903(3)	-0,2244(5)
C15A	0,9122(3)	0,4579(3)	-0,0688(5)
C16A	0,8677(4)	0,5150(4)	0,2159(6)
C17A	0,7543(4)	0,6777(4)	0,0193(9)
C18A	0,7988(4)	0,6357(3)	-0,3423(7)
C19A	0,9350(4)	0,4489(4)	-0,3757(7)
C20A	0,9873(3)	0,3776(3)	-0,0205(7)
O1	0,6363(2)	0,5872(2)	-0,3026(3)
C21A	0,6330(3)	0,5846(3)	-0,4736(6)
C22A	0,5709(4)	0,6720(3)	-0,5247(6)
C23A	0,5079(3)	0,7054(3)	-0,3889(7)
C24A	0,5679(3)	0,6671(3)	-0,2468(6)

Tab. III. Fraktionelle Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **1** (Molekül b) mit Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffer in Klammern.

Atom	x/a	y/b	z/c
Ho2	0,75250(1)	-0,02025(1)	0,62718(2)
Cl2	0,64568(7)	0,02188(7)	0,38319(13)
C1B	0,7126(3)	-0,1182(2)	0,8046(5)
C2B	0,6910(3)	-0,1318(3)	0,6456(6)
C3B	0,7719(3)	-0,1705(2)	0,5623(5)
C4B	0,8438(3)	-0,1825(2)	0,6694(5)
C5B	0,8065(3)	-0,1483(2)	0,8204(5)
C6B	0,6496(4)	-0,0891(3)	0,9374(7)
C7B	0,6020(4)	-0,1166(4)	0,5835(9)
C8B	0,7809(4)	-0,2023(3)	0,3961(6)
C9B	0,9398(3)	-0,2375(3)	0,6377(7)
C10B	0,8570(4)	-0,1528(3)	0,9737(6)
C11B	0,8540(3)	0,0496(2)	0,7386(5)
C12B	0,7904(3)	0,1083(2)	0,6334(5)
C13B	0,8093(3)	0,0729(2)	0,4772(5)
C14B	0,8826(3)	-0,0072(2)	0,4877(5)
C15B	0,9105(3)	-0,0206(2)	0,6506(5)
C16B	0,8712(4)	0,0648(3)	0,9099(6)
C17B	0,7212(3)	0,1934(3)	0,6693(6)
C18B	0,7654(3)	0,1176(3)	0,3277(6)
C19B	0,9268(4)	-0,0654(3)	0,3517(6)
C20B	0,9970(3)	-0,0877(3)	0,7125(6)
O2	0,6400(2)	0,0750(2)	0,7901(3)
C21B	0,6518(3)	0,0975(3)	0,9558(5)
C22B	0,5593(4)	0,1402(3)	1,0178(7)
C23B	0,5042(4)	0,1828(3)	0,8718(7)
C24B	0,5469(3)	0,1189(3)	0,7416(6)

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) von **1** mit Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffer in Klammern.

Ho1–Cl1	257.7(1)	Ho2–Cl2	257.8(1)
Ho1–C _{Cp1A} ^a	267.2(6)	Ho2–C _{Cp1B} ^a	266.7(6)
Ho1–C _{Cp2B} ^a	266.0(5)	Ho2–C _{Cp2B} ^a	266.5(5)
Ho1–Cp1A ^b	238.2(6)	Ho2–Cp1B ^b	237.5(6)
Ho1–Cp2A ^b	236.9(6)	Ho2–Cp2B ^b	237.4(6)
Ho1–O1	238.2(3)	Ho2–O2	236.5(3)

^a Mittlerer Bindungsabstand der Kohlenstoffatome in den Cyclopentadienringen zum Holmiumatom; ^b Cp bezeichnet den Mittelpunkt der Cyclopentadienylgruppe.

C₅-Ringe wurde auch bei anderen Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Verbindungen beobachtet [8].

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Ionenradien [18] ergibt sich eine gute Übereinstimmung des Ho–Cl-Abstandes, 257,8(1) pm, mit dem Metall-Chlor-Abstand anderer Organolanthanoidchloride mit einem terminalen Chloratom, wie z. B. Cp'YbCl(Me₂PCH₂PMe₂) [10], Cp₂LuCl(THF) [16] oder Cp'₂LuCl(THF) [15]. Im Gegensatz dazu ist der Abstand Ho–O_{THF} mit 238,2(3) pm signifikant größer als bei entsprechenden Verbindungen mit unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden. Die sperrigen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden behindern merklich die Koordination des THF-Liganden. Während der Ln–O-Abstand in (C₅H₅)₂LuCl(THF)

beispielsweise 227(1) pm beträgt [16], findet man bei den analogen Pentamethylcyclopentadienyl-Derivaten von Yttrium 241 und von Samarium sogar 248 pm [14].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in Schlenkrohr-Technik unter nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über NaH getrocknet und in frisch destillierter Form eingesetzt.

1,8 g Holmiumchlorid (6,6 mmol) werden in 30 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Dazu tropft man bei R.T. 35,0 ml einer 0,375 M Lösung von NaC₅Me₅ in Tetrahydrofuran [11] und rührt anschließend 4 h. Dann wird das Tetrahydrofuran im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 70 ml Ether extrahiert. Die kombinierten Etherfraktionen werden auf ca. 80 ml konzentriert und auf –10 °C abgekühlt. Nach ca. 12 h entstehen bräunliche Kristalle, die sich oberhalb 300 °C unter Abspaltung von Tetrahydrofuran zersetzen.

C₂₄H₃₈ClHoO (542,9)

Gef. C 52,65 H 7,13 Cl 6,48 Ho 29,89,
Ber. C 53,09 H 7,05 Cl 6,53 Ho 30,38.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit ebenso wie der TU Berlin für Sondermittel im Rahmen des Partnerschaftsvertrages TU Berlin – University of Oklahoma.

Cl1–Ho1–Cp1A ^a	106,7(1)	Cl2–Ho2–Cp1B ^a	105,2(1)
Cl1–Ho1–Cp2A ^a	105,9(1)	Cl2–Ho2–Cp2B ^a	106,1(1)
Cl1–Ho1–O1	89,90(7)	Cl2–Ho2–O2	91,31(7)
Cp1A ^a –Ho1–Cp2A ^a	135,6(2)	Cp1B ^a –Ho2–Cp2B ^a	137,2(3)
Cp1A ^a –Ho1–O1	104,3(1)	Cp1B ^a –Ho2–O2	103,7(1)
Cp2A ^a –Ho1–O1	105,1(2)	Cp2B ^a –Ho2–O2	104,0(2)

^a Cp bezeichnet den Mittelpunkt der Cyclopentadienylgruppe.

Tab. V. Ausgewählte Bindungswinkel (in °) von **1** mit Standardabweichung der letzten signifikanten Ziffer in Klammern.

- | | |
|--|---|
| <p>[1] 40. Mitteil.: H. Schumann, I. Albrecht, M. Gallagher, E. Hahn, C. Janiak, C. Kolax, J. Loebel, S. Nickel und E. Palamidis, <i>Polyhedron</i>, zur Publikation eingereicht.</p> <p>[2] H. Schumann, <i>Angew. Chem.</i> 96, 475 (1984); <i>Angew. Chem., Int. Ed. Engl.</i> 23, 474 (1984).</p> <p>[3] R. E. Maginn, S. Manastyrskij und M. Dubeck, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 85, 672 (1963).</p> <p>[4] J. L. Atwood und K. D. Smith, <i>J. Chem. Soc. Dalton Trans.</i> 1973, 2487.</p> | <p>[5] E. C. Baker, L. D. Brown und K. N. Raymond, <i>Inorg. Chem.</i> 14, 1376 (1975).</p> <p>[6] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood und W. E. Hunter, <i>J. Chem. Soc. Chem. Commun.</i> 1981, 1190.</p> <p>[7] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood und W. E. Hunter, <i>J. Chem. Soc. Chem. Commun.</i> 1981, 1191.</p> <p>[8] P. L. Watson, J. F. Whitney und R. L. Harlow, <i>Inorg. Chem.</i> 20, 3271 (1981).</p> <p>[9] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann und T. J. Marks, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 107, 8103 (1985).</p> |
|--|---|

- [10] W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhan und J. L. Atwood, *Organometallics* **4**, 554 (1985).
- [11] H. Schumann, I. Albrecht, J. Loebel, E. Hahn, M. B. Hossain und D. van der Helm, *Organometallics* **5**, 1296 (1986).
- [12] N. Höck, W. Oroschin, G. Paolucci und R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **98**, 748 (1986).
- [13] M. D. Rausch, K. J. Morlarty, J. L. Atwood, J. A. Weeks, W. E. Hunter und H. G. Brittain, *Organometallics* **5**, 1281 (1986).
- [14] W. J. Evans, J. W. Grate, K. R. Levan, I. Bloom, T. T. Peterson, R. J. Doedens, H. Zhang und J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **25**, 3614 (1986).
- [15] L. Gong, A. Streitwieser und A. Zalkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 460.
- [16] Chazhou Ni, Zhiming Zhang, Daoli Deng und Changtao Qian, *J. Organomet. Chem.* **306**, 209 (1986).
- [17] H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz und K. Eckart, *Organometallics* **3**, 69 (1984).
- [18] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A 32**, 751 (1976).
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELX-76 System of Programs* (1976).
- [20] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [21] D. T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).