

KOORDINATIONSVERHÄLTNISSE IN BASENFREIEN TRICYCLOPENTADIENYL-LANTHANOID(III)-KOMPLEXEN

IV *. DIE RÖNTGENSTRUKTUREN VON TRICYCLOPENTADIENYL- ERBIUM(III) UND -THULIUM(III)

STEFAN H. EGGERS, WINFRIED HINRICHS, JÜRGEN KOPF, WERNER JAHN
und R. DIETER FISCHER*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. März 1986)

Summary

The single crystal X-ray analyses of sublimated $(C_5H_5)_3Er$ (**6**) and $(C_5H_5)_3Tm$ (**7**) confirm, for the first time, the existence of coordinatively well-saturated molecules containing just three $\eta^5-C_5H_5$ ligands per metal ion (formal coordination number: 9, space group: $Pna2_1$, lattice parameters: a 1972.1(3), b 1389.4(1), c 862.4(3) pm for **6**, and a 1999.1(3), b 1379.8(4), c 857.8(3) pm for **7**; $R = 0.076$ and 0.047, respectively). Individual molecules align themselves into chains by Van der Waals interactions. The structures of **6** and **7** show a marked contrast to those of their La and Pr homologues on the one hand, and with the structure of $(C_5H_5)_3Lu$ on the other.

Zusammenfassung

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von sublimiertem Cp_3Er (**6**) und Cp_3Tm (**7**) belegen erstmals die Existenz koordinativ abgesättigter Moleküle mit gerade drei $\eta^5-C_5H_5$ -Liganden pro Metallion (formale Koordinationszahl: 9, Raumgruppe: $Pna2_1$, Gitterparameter: a 1972.1(3), b 1389.4(1), c 862.4(3) pm für **6** und a 1999.1(3), b 1379.8(4), c 857.8(3) pm für **7**; $R = 0.076$ bzw. 0.047). Van der Waals-Wechselwirkungen führen zu einer kettenförmigen Ausrichtung der Einzelmoleküle. Die Strukturen von **6** und **7** unterscheiden sich merklich von denen ihrer La- und Pr-Homologen einerseits sowie von der Struktur von $(C_5H_5)_3Lu$ andererseits.

* III. Mitteilung siehe Ref. 5.

Einleitung

Strukturuntersuchungen an Komplexen des Typs Cp'_nM mit zwei bis vier (teilweise leicht modifizierten) Cyclopentadienylliganden Cp' haben bis in die jüngste Vergangenheit hinein zu neuen, häufig unerwarteten Ergebnissen geführt [1–7]. Der ersten – und bis 1983 praktisch einzigen – röntgenographischen Untersuchung eines Vertreters aus der Reihe der basenfreien Tricyclopentadienyllanthanoid(III)-Komplexe, Cp_3Sm (**1**, $Cp = C_5H_5$ [8]), sind in der Folgezeit mehrfach Vorbehalte entgegengebracht worden [9,10,12]. Während allerdings die von Atwood und Smith postulierte Strukturgleichheit von **1** und dem polymeren $Cp_3Sc = [(\eta^5-Cp)_2Sc(\mu-\eta^1 : \eta^1-Cp)]_\infty$ (**2**) [9] noch nicht bestätigt worden ist, gelang uns kürzlich der Nachweis der unerwarteten Isomorphie von Cp_3Lu (**3**) und **2** [5]. Die Homologen von **1** und **3** mit $Ln = La$ und Pr (**4** und **5**) kristallisieren demgegenüber unter Ausbildung der Polymeren $[(\eta^5-Cp)_2Ln(\mu-\eta^2 : \eta^5-Cp)]_\infty$ [4,12]. Bis heute ist mithin noch kein basenfreies [13] System beschrieben worden, dessen Gitter aus einzelnen $(\eta^5-Cp)_3M$ -Molekülen aufgebaut ist (vgl. hierzu auch die Refs. 12, 18 und 32). Wir berichten im folgenden über die Kristall- und Molekülstrukturen der zwei isomorphen Komplexe Cp_3Er (**6**) und Cp_3Tm (**7**), die als erste Beispiele für auch im Kristall nicht über chemische Bindungen verbrückte $(\eta^5-Cp)_3Ln$ -Systeme anzusehen sind. Komplex **7** [11] ist zugleich das erste röntgenstrukturanalytisch erfolgreich untersuchte Thuliumorganyl [14], während die Strukturen einer Reihe von Cp_nEr^{III} -Derivaten (mit $n = 2$ bzw. 1) bereits bekannt sind [15].

Experimenteller Teil

Die Verbindungen **6** und **7** wurden unter strikter Schutzgasatmosphäre (N_2) in Anlehnung an die Angaben in Ref. 11 und 12 dargestellt; geeignete Einkristalle konnten durch jeweils vorsichtige Hochvakuum-Sublimation erhalten werden. Komplex **7** sowie sein THF-Addukt (**7a**) wurden unseres Wissens zum ersten Mal auch 1H -NMR-spektroskopisch (Bruker WP 80) charakterisiert: **7** (Toluol- d_8 , Raumtemp.): $\delta -151.6$ ppm; **7a** (Toluol- d_8 /THF- d_8 , ca. 80/1, Raumtemp.): $\delta -63.5$ ppm (C_5H_5), $\delta 39.9$ und 18.3 ppm (THF).

Eine Überprüfung der in entsprechend dimensionierte Lindemann-Kapillaren eingeführten Kristalle auf optimales Streuvermögen erfolgte an den verschmolzenen Glaskapillaren mittels der Drehkristallmethode. Die eigentlichen Röntgenstrukturuntersuchungen wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex P2₁-Vierkreis-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung) durchgeführt. Gitterkonstanten wurden aus 15 zufällig ausgewählten, sorgfältig zentrierten Reflexen bestimmt. Die Datensammlung erfolgte nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik; alle wesentlichen Kristalldaten von **6** und **7** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Aufgrund der Auslöschungsbedingung $0kl$ mit $k+l=2n+1$ und $h0l$ mit $h=2n+1$ kommen grundsätzlich die Raumgruppen $Pna2_1$ und $Pnam$ (Nichtstandardaufstellung von $Pnma$) in Frage. Aus der Intensitätsstatistik ($|E^2 - 1|$ -Verteilung) und der Verteilung der Patterson-Differenzvektoren ergibt sich eindeutig die azentrische Raumgruppe $Pna2_1$ (mit zwei Cp_3Ln -Molekülen in der asymmetrischen Einheit). Alle Berechnungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELX-76 [16] auf einem Siemens-7.882-Computer. Die Intensitätsdaten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert; im Fall von **7** erfolgte

TABELLE 1

KRISTALL- UND MESSPARAMETER DER VERBINDUNGEN (C₅H₅)₃Er UND (C₅H₅)₃Tm

Komplex	Cp ₃ Er (6)	Cp ₃ Tm(7)
Formel	C ₁₅ H ₁₅ Er	C ₁₅ H ₁₅ Tm
Molmasse	362.54	364.22
Kristalldimension (mm)	0.1 × 0.2 × 0.1	0.2 × 0.3 × 0.2
Kristallsystem	orthorhombisch <i>P</i>	orthorhombisch <i>P</i>
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>Pna</i> 2 ₁
Gitterkonstanten (pm)	<i>a</i>	1972.1(3)
	<i>b</i>	1389.4(1)
	<i>c</i>	862.4(3)
Zellvolumen (× 10 ⁶ pm ³)	2363.0	2366.1
Z	8	8
μ (cm ⁻¹)	67.44	71.25
<i>F</i> (000)	1384	1392
2θ(min)/2θ(max)	2/52°	4/66°
Ber. Dichte (g cm ⁻³)	2.038	2.045
Gemessene Reflexe	2544	3922
Beobachtete Reflexe	1813	3175
mit <i>F</i> ₀ > 3σ(<i>F</i> ₀)		
Gewichtungsschema	$w = [\sigma^2(F_0) + 0.0008F_0^2]^{-1}$	1
$R = \Sigma(F_0 - F_c) / \Sigma F_0 $	0.076	0.047
$R_w = [\Sigma w(F_0 - F_c)^2 / (\Sigma w F_0^2)]^{1/2}$	0.078	0.052
Zahl d. variierten Parameter	288	294

zusätzlich eine empirische Absorptionskorrektur [17]. Nach Lösung des Phasenproblems mit Hilfe der Patterson-Schweratommethode ergaben sich die Lagen der C-Atome aus anschliessenden Differenz-Fourier-Synthesen. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Positionen der H-Atome berechnet. Im Fall von **6** wurden die Cyclopentadienylringe zunächst als starre Gruppen verfeinert, und die C-Atome in der abschliessenden LSQ-Rechnung gedämpft freigegeben.

Die Tabellen 2–4 enthalten die endgültigen Orts- und Temperaturparameter von **6** und **7**, die Tabellen 4 und 5 deren wichtigsten Bindungslängen und -Winkel.

Strukturverhältnisse und Diskussion

Wie ein in Fig. 1 wiedergegebener, repräsentativer Ausschnitt aus den letztlich analogen Strukturbildern für **6** und **7** zeigt, bilden beide Verbindungen im Kristall praktisch isomorphe Ketten aus einzelnen Cp₃Ln-Molekülen, von denen jedes drei eindeutig η⁵-koordinierte Cp-Liganden enthält (effektive Koordinationszahl jedes Ln³⁺-Ions: 9, "integrale Haptizität" aller Liganden: 15). Im Gegensatz zu den Kristall- und Molekülstrukturen der "leichteren" Homologen **4** und **5** (mit Ln = La [4] und Pr [12]) sowie auch des Komplexes **8a** ((CH₃C₅H₄)₃Nd [18]), in denen jeweils signifikante "Brückenkontakte" zwischen dem Metallion und ein bis zwei Ring-C-Atomen eines Nachbarmoleküls erkennbar sind, dürfte die "lose" Aneinanderreihung von Molekülen aus **6** bzw. **7** gemäss Fig. 1 und Fig. 2 nur noch auf reine Van der Waals-Wechselwirkungen zurückzuführen sein. So sind die jeweils kürzesten Ln'-C(μ)-Abstände um Δ = 44.4 bis 67.0 pm länger als die zugehörigen

TABELLE 2

ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN U_{eq} MIT STANDARDABWEICHUNGEN FÜR $C_{15}H_{15}Er$, ($U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
<i>Molekül 1</i>				
Er(1)	0.2407(1)	0.2206(1)	0.0000	0.033(1)
C(111)	0.3005(7)	0.0498(7)	-0.0396(7)	0.069(1)
C(112)	0.2318(7)	0.0264(7)	-0.0373(7)	0.043(1)
C(113)	0.2021(7)	0.0659(7)	-0.1699(7)	0.040(1)
C(114)	0.2522(7)	0.1137(7)	-0.2542(7)	0.052(1)
C(115)	0.3128(7)	0.1043(7)	-0.1731(7)	0.092(1)
C(121)	0.2218(7)	0.2257(7)	0.3112(7)	0.059(1)
C(122)	0.1976(7)	0.1387(7)	0.2547(7)	0.058(1)
C(123)	0.1381(7)	0.1573(7)	0.1725(7)	0.039(1)
C(124)	0.1260(7)	0.2567(7)	0.1792(7)	0.066(1)
C(125)	0.1776(7)	0.2991(7)	0.2654(7)	0.069(1)
C(131)	0.1853(7)	0.3787(7)	-0.1188(7)	0.080(1)
C(132)	0.2081(7)	0.3279(7)	-0.2487(7)	0.061(1)
C(133)	0.2796(7)	0.3287(7)	-0.2462(7)	0.053(1)
C(134)	0.3001(7)	0.3801(7)	-0.1147(7)	0.083(1)
C(135)	0.2415(7)	0.4110(7)	-0.0359(7)	0.092(1)
<i>Molekül 2</i>				
Er(2)	0.4866(1)	0.2536(1)	0.3662(3)	0.034(1)
C(211)	0.4828(7)	0.1222(7)	0.5689(7)	0.087(1)
C(212)	0.4293(7)	0.0952(7)	0.4694(7)	0.072(1)
C(213)	0.4584(7)	0.0624(7)	0.3310(7)	0.042(1)
C(214)	0.5288(7)	0.0686(7)	0.3439(7)	0.046(1)
C(215)	0.5443(7)	0.1049(7)	0.4909(7)	0.070(1)
C(221)	0.3786(7)	0.2290(7)	0.1807(7)	0.042(1)
C(222)	0.3741(7)	0.3253(7)	0.2280(7)	0.037(1)
C(223)	0.4267(7)	0.3765(7)	0.1584(7)	0.049(1)
C(224)	0.4651(7)	0.3126(7)	0.0688(7)	0.051(1)
C(225)	0.4347(7)	0.2209(7)	0.0825(7)	0.089(1)
C(231)	0.5720(7)	0.3724(7)	0.5111(7)	0.069(1)
C(232)	0.5243(7)	0.4309(7)	0.4374(7)	0.056(1)
C(233)	0.4617(7)	0.4175(7)	0.5117(7)	0.074(1)
C(234)	0.4708(7)	0.3506(7)	0.6311(7)	0.102(1)
C(235)	0.5399(7)	0.3222(7)	0.6310(7)	0.078(1)

mittleren Ln-C(Cp)-Kontakte (Tab. 6). Die hier resultierenden, grossen Δ -Werte übertreffen die bislang für echte "Brückenkontakte" in Cp'_2Ln -Systemen charakteristischen Δ -Werte um das Zwei- bis Dreifache [19a]. In letzter Zeit sind zwar die Strukturen mehrerer Seltenerdorganyle des allgemeinen Typs $Cp_2^*M \cdots CH_3Si(CH_3)_2ZSi(CH_3)_3$ ($Cp^* = C_5Me_5$; $Z = CH$ bzw. N) mit auffällig kurzen intramolekularen $M \cdots C$ -Abständen bekanntgeworden, für die sich gleichfalls relativ hohe Δ -Werte zwischen 37 und 50 pm errechnen [19b], obwohl die $M \cdots C$ -Kontakte hier nicht allein auf Van der Waals-Wechselwirkungen beruhen dürften. Im Gegensatz zu **6** und **7** ergeben sich hier allerdings auch für $M = Y$ noch $M \cdots C$ -Kontakte von maximal 297 pm [19b].

Interessanterweise liegt auch die Summe der drei individuellen Winkel Cent-Ln-Cent' (Cent = Cp-Ringzentrum) von **6** und **7** mit 354 bis 357° (Tab. 6)

TABELLE 3

ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN U_{eq} MIT STANDARDABWEICHUNGEN FÜR $C_{15}H_{15}Tm$ ($U_{eq} = 1/3 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
<i>Molekül 1</i>				
Tm(1)	0.2395(1)	0.2192(1)	0.0000	0.032(1)
C(111)	0.2975(11)	0.0444(13)	-0.0197(31)	0.058(22)
C(112)	0.2296(12)	0.0226(11)	-0.0301(27)	0.056(22)
C(113)	0.2046(9)	0.0631(13)	-0.1643(23)	0.045(18)
C(114)	0.2564(11)	0.1119(16)	-0.2462(27)	0.056(20)
C(115)	0.3133(11)	0.0982(15)	-0.1568(30)	0.061(24)
C(121)	0.2210(9)	0.2271(15)	0.3215(22)	0.049(18)
C(122)	0.1964(10)	0.1392(14)	0.2645(25)	0.050(18)
C(123)	0.1390(10)	0.1549(14)	0.1790(19)	0.044(17)
C(124)	0.1275(10)	0.2577(13)	0.1757(25)	0.047(18)
C(125)	0.1783(10)	0.3014(16)	0.2663(26)	0.052(19)
C(131)	0.1910(13)	0.3814(15)	-0.1100(41)	0.076(28)
C(132)	0.2118(11)	0.3323(13)	-0.2411(27)	0.053(19)
C(133)	0.2809(10)	0.3290(12)	-0.2362(25)	0.049(17)
C(134)	0.3037(11)	0.3719(13)	-0.1010(33)	0.060(23)
C(135)	0.2486(15)	0.4061(13)	-0.0262(25)	0.067(27)
<i>Molekül 2</i>				
Tm(2)	0.4849(1)	0.2530(1)	0.3764(1)	0.033(1)
C(211)	0.4847(13)	0.1182(14)	0.5953(34)	0.066(26)
C(212)	0.4311(10)	0.0924(13)	0.5014(45)	0.065(23)
C(213)	0.4588(9)	0.0604(12)	0.3566(28)	0.039(19)
C(214)	0.5278(10)	0.0725(15)	0.3627(32)	0.046(21)
C(215)	0.5408(10)	0.1085(15)	0.5163(38)	0.061(22)
C(221)	0.3792(9)	0.2245(14)	0.1922(26)	0.046(17)
C(222)	0.3761(9)	0.3239(12)	0.2430(23)	0.043(16)
C(223)	0.4287(10)	0.3760(14)	0.1696(23)	0.048(18)
C(224)	0.4654(10)	0.3079(18)	0.0792(24)	0.057(22)
C(225)	0.4347(9)	0.2177(14)	0.0948(21)	0.044(16)
C(231)	0.5691(11)	0.3662(15)	0.5238(26)	0.053(19)
C(232)	0.5258(12)	0.4261(15)	0.4519(26)	0.057(22)
C(233)	0.4655(10)	0.4191(16)	0.5235(31)	0.063(23)
C(234)	0.4683(13)	0.3517(16)	0.6474(26)	0.060(23)
C(235)	0.5371(10)	0.3245(15)	0.6500(23)	0.053(19)

näher bei 360° als Σ Cent-Ln-Cent' von **4** (342.9°) und **5** (347.6°). Die Winkelsumme von 360° würde Cp_3Ln -Molekülen mit trigonal planar ausgerichteten Cp-Ringnormalen und optimal abgeschirmten Koordinationsstellen auf der dreizähligen Molekülachse entsprechen [20]; allerdings ist in Analogie zu jüngsten Befunden an Komplexen des Typs $M[N(SiMe_3)_2]_3$ ($M = Ln, Y, Sc$ [21]) nicht sicher, ob die streng planare (Cent) $_3M$ - bzw. N_3M -Anordnung auch einem absoluten Energieminimum entspricht. Weitere erwähnenswerte Unterschiede im Bau der Ketten von **6** und **7** einerseits und von **4** und **5** andererseits bilden die Winkel Ln-C(μ)-Ln': Werten zwischen 166 und 172° in **6** und **7** (Tab. 6) stehen Werte von 152.4° (**4**) bzw. von 141.7 und 161.9° (**5**) gegenüber.

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE ATOMABSTÄNDE MIT STANDARDABWEICHUNGEN (pm) UND WINKEL ($^{\circ}$) IN $(C_3H_5)_3Er$ (**6**) (Atomzählung gemäss Fig. 1)

Molekül 1		Molekül 2	
Er(1)-C(111)	267.2(10)	Er(2)-C(211)	252.9(8)
Er(1)-C(112)	272.3(9)	Er(2)-C(212)	262.8(10)
Er(1)-C(113)	271.0(9)	Er(2)-C(213)	273.0(9)
Er(1)-C(114)	265.8(7)	Er(2)-C(214)	270.8(9)
Er(1)-C(115)	262.0(10)	Er(2)-C(215)	259.1(10)
Er(1)-C(121)	271.0(6)	Er(2)-C(221)	268.7(11)
Er(1)-C(122)	261.5(8)	Er(2)-C(222)	270.9(11)
Er(1)-C(123)	266.0(10)	Er(2)-C(223)	274.3(9)
Er(1)-C(124)	278.4(11)	Er(2)-C(224)	272.6(7)
Er(1)-C(125)	282.4(8)	Er(2)-C(225)	269.1(8)
Er(1)-C(131)	265.8(10)	Er(2)-C(231)	267.0(10)
Er(1)-C(132)	269.0(8)	Er(2)-C(232)	264.5(10)
Er(1)-C(133)	271.2(8)	Er(2)-C(233)	264.7(9)
Er(1)-C(134)	269.5(10)	Er(2)-C(234)	267.1(7)
Er(1)-C(135)	266.4(9)	Er(2)-C(235)	268.8(8)
Er(1)-cent(11)	239.9	Er(2)-cent(21)	235.3
Er(1)-cent(12)	244.8	Er(2)-cent(22)	243.5
Er(1)-cent(13)	240.5	Er(2)-cent(23)	238.2
Er(1)-C(221)	313.7	Er(2)-C(124')	319.0
Er(1)-C(222)	359.3	Er(2)-C(123')	364.0
Er(1)-C(2)	580.6	Er(2)-Er(1')	593.4
cent(11)-Er(1)-cent(12)	117.8	cent(21)-Er(2)-cent(22)	116.2
cent(11)-Er(1)-cent(13)	116.8	cent(21)-Er(2)-cent(23)	121.5
cent(12)-Er(1)-cent(13)	119.4	cent(22)-Er(2)-cent(23)	118.3
Er(2)-Er(1)-cent(22)	17.0	Er(1')-Er(2)-cent(12')	15.5
Er(1)-cent(22)-Er(2)	135.9	Er(2)-cent(12')-Er(1')	139.7
Er(1)-Er(2)-Er(1')	114.3	Er(2)-Er(1')Er(2')	114.9
Er(1)-C(221)-Er(2)	171.2	Er(2)-C(124')-Er(1')	166.7
Er(1)-C(222)-Er(2)	133.7	Er(2)-C(123')-Er(1')	140.4

Während der Winkel $Ln'-Ln-Ln'$ bemerkenswert konstant bleibt (vgl. Tab. 4 und 5; **4**: 114.8° ; **5**: 115.0°), scheint der $Ln \cdots Ln'$ -Abstand bei **5** ein flaches Minimum zu durchlaufen (**4**: 584.9 [4]; **5**: 576.0 [12]; **8a**: 576.7 und 581.6 pm [18]; **6** und **7**: vgl. Tab. 4 und 5). Auf Grund der Lanthanoidenkontraktion wäre sowohl für chemisch jeweils gleichartig verbrückte, eindimensionale Polymere $[Cp_3Ln]_{\infty}$ als auch für vergleichbare, auf Grund reiner Van der Waals-Wechselwirkungen zustandekommende Ketten mit wachsender Ordnungszahl von Ln eine Abnahme des $Ln \cdots Ln'$ -Abstands zu erwarten [22]. Die sich demgegenüber experimentell (etwa ab Komplex **8a**) andeutende, leichte Zunahme von $Ln \cdots Ln'$ könnte dafür sprechen, dass die hier eigentlich zu erwartende Auswirkung der Lanthanoidenkontraktion – in Übereinstimmung mit dem mehrfach erfolgenden Strukturwechsel (vide infra) – durch eine nur allmählich erfolgende Abnahme der im Fall von **4** und **5** offenbar noch besonders ausgeprägten Cp-Verbrückung überkompensiert wird.

Während in **4** und **5** die individuellen $Ln-C(Cp)$ -Abstände von Ringligand zu Ringligand und sogar innerhalb einzelner Ringliganden merklich variieren [4], liegen alle $Ln-C(Cp)$ -Abstände von **6** und **7** vergleichsweise dicht zusammen (Tab. 4 und

TABELLE 5

CHARAKTERISTISCHE ATOMABSTÄNDE MIT STANDARDABWEICHUNGEN (pm) UND WINKEL (°) IN $(C_5H_5)_3Tm$ (7) (Atomzählung gemäss Fig. 1)

Molekül 1		Molekül 2	
Tm(1)–C(111)	268.2(16)	Tm(2)–C(211)	264.3(24)
Tm(1)–C(112)	273.3(15)	Tm(2)–C(212)	268.7(24)
Tm(1)–C(113)	266.7(17)	Tm(2)–C(213)	271.4(17)
Tm(1)–C(114)	260.2(21)	Tm(2)–C(214)	263.7(21)
Tm(1)–C(115)	260.3(19)	Tm(2)–C(215)	258.2(22)
Tm(1)–C(121)	278.4(19)	Tm(2)–C(221)	266.8(18)
Tm(1)–C(122)	266.6(18)	Tm(2)–C(222)	264.5(17)
Tm(1)–C(123)	267.9(17)	Tm(2)–C(223)	270.0(18)
Tm(1)–C(124)	275.0(20)	Tm(2)–C(224)	268.7(20)
Tm(1)–C(125)	282.9(19)	Tm(2)–C(225)	266.0(17)
Tm(1)–C(131)	261.6(18)	Tm(2)–C(231)	262.1(20)
Tm(1)–C(132)	264.9(19)	Tm(2)–C(232)	260.6(21)
Tm(1)–C(133)	266.1(17)	Tm(2)–C(233)	264.5(18)
Tm(1)–C(134)	261.4(19)	Tm(2)–C(234)	271.4(19)
Tm(1)–C(135)	259.5(18)	Tm(2)–C(235)	275.2(18)
Tm(1)–cent(11)	237.6	Tm(2)–cent(21)	237.5
Tm(1)–cent(12)	246.7	Tm(2)–cent(22)	238.7
Tm(1)–cent(13)	235.0	Tm(2)–cent(23)	239.5
Tm(1)···C(221)	324.3	Tm(2)···C(124')	333.4
Tm(1)···C(222)	372.6	Tm(2)···C(123')	373.8
Tm(1)···Tm(2)	589.1	Tm(1')···Tm(2)	604.0
cent(11)–Tm(1)–cent(12)	117.0	cent(21)–Tm(2)–cent(22)	118.6
cent(11)–Tm(1)–cent(13)	120.3	cent(21)–Tm(2)–cent(23)	117.2
cent(12)–Tm(1)–cent(13)	119.2	cent(22)–Tm(2)–cent(23)	120.1
Tm(2)–Tm(1)–cent(23)	16.0	Tm(1')–Tm(2)–cent(12')	15.4
Tm(1)–cent(22)–Tm(2)	137.2	Tm(2)–cent(12')–Tm(1')	139.5
Tm(1)–Tm(2)–Tm(1')	114.5	Tm(2)–Tm(1')–Tm(2')	113.8
Tm(1)–C(221)–Tm(2)	170.5	Tm(2)–C(124')–Tm(1')	166.1
Tm(1)–C(222)–Tm(2)	134.5	Tm(2)–C(123')–Tm(1')	140.0

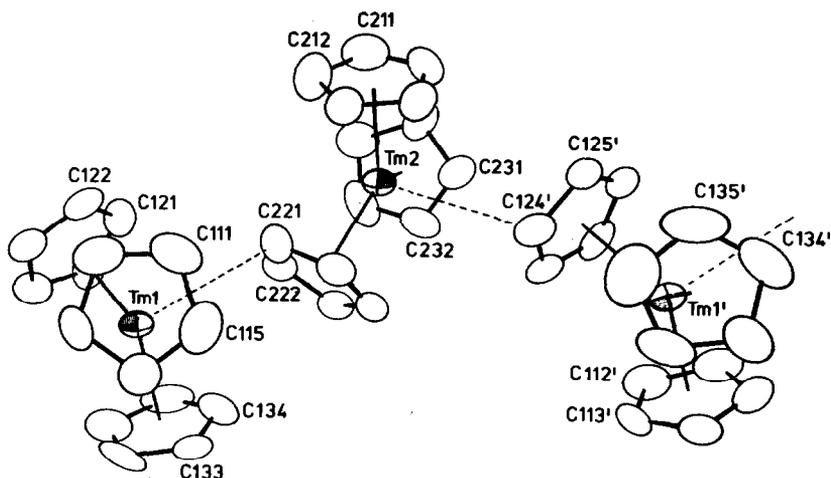


Fig. 1. ORTEP-Bild von $(C_5H_5)_3Tm$ (7) mit Atomindizierung für 6 und 7 (50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

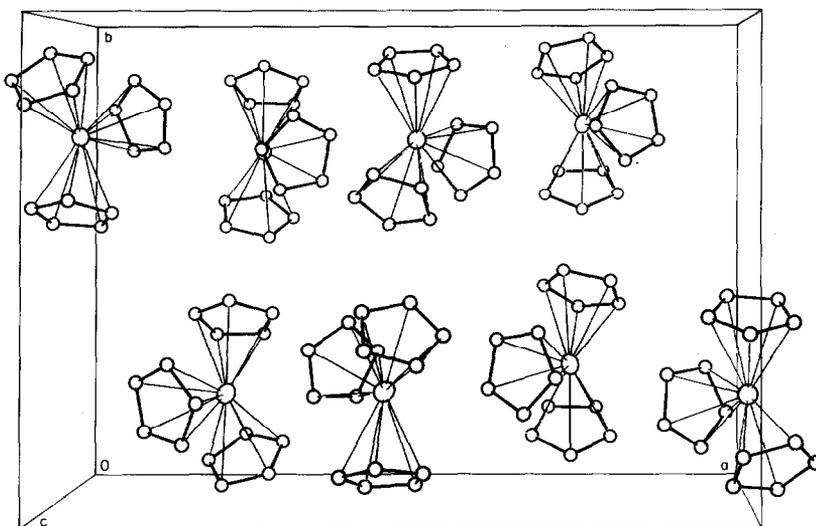


Fig. 2. Elementarzelle von Cp_3Er (6).

5). Von den drei Mittelwerten des Ln–C(Cp)-Abstands jedes Cp_3Ln -Moleküls übersteigt derjenige des jeweils Van der Waals-verbrückenden Cp-Liganden die zwei anderen Werte höchstens um Beträge, die noch innerhalb der massgeblichen Standardabweichungen liegen. Der Mittelwert aller 15 Er–C(Cp)-Abstände von **6** übertrifft mit 269.3 (Molekül 1) bzw. 267.0 pm (Molekül 2) nicht signifikant die bislang für Cp_2Er - und CpEr -Derivate bekannten Mittelwerte [15]. Aus dieser Sicht sollte im basenfreien Tricyclopentadienylkomplex **6** (und vermutlich ebenfalls in **7**) eine etwa vergleichbare koordinative Absättigung des Zentralmetallions erreicht sein wie in monomeren $\text{CpErCl}_2(\text{THF})_3$ [15d,23]. In Übereinstimmung mit der Differenz der Ionenradien von Tm^{III} und Er^{III} (ca. 1 pm [24]) unterscheiden sich die Mittelwerte aller 2×15 Ln–Cp)-Abstände von **7** und **6** um 1.2 pm. Der entsprechende Mittelwert aller Yb–C(Cp)-Abstände des bislang einzigen röntgenographisch untersuchten Cp_3Yb -Derivats ($\text{Cp}_3\text{Yb})_2\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4$ [25] ist andererseits um ca. 1 pm grösser als der von **7**, obwohl der Ionenradius von Tm^{III} den von Yb^{III} um

TABELLE 6

VERGLEICH EINIGER STRUKTURPARAMETER BEIDER MOLEKÜLFORMEN VON $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Er}$ (**6**) UND $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Tm}$ (**7**)

	6		7	
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2
$\text{M}'\text{--C}(\mu)$ ^a	313.7	319.0	324.3	333.4
$\text{M--C}(\text{Cp})$ ^b	269.3	267.0	267.5	266.4
Δ ^c	44.4	52.0	56.8	67.0
$\Sigma\text{Cent--Ln--Cent}'$	354.0	356.0	355.8	356.4
$\text{M--C}(\mu)\text{--M}'$	171.2	166.7	170.5	166.1

^a Vgl. die gestrichelten Linien in Fig. 1. ^b Mittelwert aller $\text{M--C}(\eta^5\text{-Cp})$ -Abstände. ^c Differenz aus $\text{M}'\text{--C}(\mu)$ und $\text{M--C}(\text{Cp})$.

rund 1 pm übertrifft [24]. Die experimentellen Strukturdaten von 6 und 7 führen zu Raumwinkelsummen (sog. "SAS-Werten [26]) in der Nähe von 0.73 [27] und lassen somit "optimal koordinierte" Zentralmetallionen erwarten. Demgegenüber würden sich für 4 und 5 unter Nichtberücksichtigung der Cp-Verbrückung für ausgeprägte "Unterkoordination" charakteristische SAS-Werte von 0.600 ± 0.02 ergeben [28].

Ausblick

Sämtliche bis heute röntgenographisch erfolgreich untersuchten Vertreter des 1:1-Addukttyps $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{THF}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ und Y , $\text{THF} = \text{Tetrahydrofuran}$) sind trotz der Variation des Ionenradius von Ln^{III} , jedoch in Übereinstimmung mit der "SAS-Regel" [26], "koordinativ befriedigend abgesättigt" und bemerkenswerterweise streng isomorph [29]. Demgegenüber bedingt im Fall des basenfreien Verbindungstyps Cp_3Ln in erster Linie wohl die ausgeprägte Unterkoordination der "leichtesten" Ln^{III} -Ionen in Verbindung mit der Lanthanoidenkontraktion eine überraschend grosse Strukturvielfalt (vgl. Tab. 7). Angesichts des bis heute noch nicht abgeschlossenen Problems der Struktur von Cp_3Sm (vide supra) dürften nicht weniger als vier verschiedene Strukturtypen vertreten sein, von denen nur Typ B chemisch nichtassoziierte Gitter- bzw. Kettenbausteine bildet. Auf Grund der nun bekannten Festkörperstruktur von 7 ist zu erwarten, dass auch die für 7 in benzolischer Lösung postulierte Struktur von 7 [30] zutrifft und eine sinnvolle Interpretation der schon bekannten Absorptionsspektren von 7 möglich wird.

Die Ergebnisse von Röntgenpulveruntersuchungen [14] lassen vermuten, dass entweder Cp_3Dy oder Cp_3Ho als "erstes" Typ-B-System in Frage kommt. Systematische Betrachtungen etwa der Schmelzpunkte, der Flüchtigkeit im Hochvakuum oder der Löslichkeit in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln erweisen sich im Hinblick auf den möglichen Assoziationsgrad als vergleichsweise aussagearm [31]. Besonderes Interesse verdient die Frage, inwieweit die zunächst unerwartete Struktur C von 3 primär auf sterische Voraussetzungen (bedingt letztlich durch die Lanthanoidenkontraktion) zurückzuführen ist [32], oder ob Lutetium als ein – als solches häufig verkanntes – Pseudo-5d-Element [33] ausgeprägtere Kovalenzbeziehungen in einem $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}$ -Derivat zur Geltung bringen kann. Weitere Aufschlüsse zu diesem Problem könnten möglicherweise Strukturuntersuchungen des basenfreien

TABELLE 7

ÜBERSICHT ÜBER DIE STRUKTURVERHÄLTNISSSE ALLER BISLANG UNTERSUCHTEN SELTENERDTRICYCLOPENTADIENYLE

	La (4 [4])	Pr (5 [12])	Sm (1)	Er (6), Tm (7) (diese Arbeit)	Lu (3) [5] Sc (2 [9])
Strukturtyp ^a	A	A'		B	C
integrale Haptizität ^b	17	16–17		15	12
Raumgruppe	$P2_1$		$Pbcm$ [8], bzw. $Pbc2_1$ [14]	$Pna2_1$	$Pbc2_1$
Kristallsystem	monoklin		orthorhombisch		

^a A/A': $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_\infty$, A: $x = 2$; A': $1 < x < 2$ B: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{M}$ C: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]_\infty$. ^b $\Sigma_i \eta_i^n$.

4d-Elementsystems Cp_3Y sowie des "letzten" 4f-Elementssystems Cp_3Yb erbringen. Der bislang einzige röntgenstrukturanalytisch untersuchte Cp_3M -Komplex mit $3d^1$ -Konfiguration ($\text{M} = \text{Ti}$ [34]) enthält nur zwei η^5 -Cp-Liganden und ist nicht polymer.

Dank

Wir danken Frau M. Rehwoldt für die Präparation der Einkristalle und Herrn Dr. Li Xing-fu für zahlreiche wertvolle Diskussionen. Der Allgemeine Forschungspool der Universität Hamburg unterstützte die Arbeit mit Personalmitteln.

Literatur

- 1 Cp_2Zn : P.H.M. Budzelaar, J. Boersma, G.J.M. van der Kerk, A.L. Spek und A.J.M. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 123.
- 2 Cp_2^*M ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) (a) $\text{M} = \text{Sm}$: W.J. Evans, L.A. Hughes und T.P. Hanusa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4270; (b) $\text{M} = \text{Si}$: P. Jutzi, D. Kanne und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 164.
- 3 Cp_3Ga : O.T. Beachley, Jr., T.D. Getman, R.U. Kirss, R.B. Hallock, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Organometallics*, 4 (1985) 751.
- 4 Cp_3La : S.H. Eggers, J. Kopf und R.D. Fischer, *Organometallics*, 5 (1986) 383.
- 5 Cp_3Lu : S.H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 631.
- 6 $[(\text{Cp}_3\text{Lu})_2\text{H}]^-$: H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.B. Hossain und D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 67.
- 7 $\text{Cp}_4^{**}\text{Th}$ ($\text{Cp}^{**} = \text{Idenyl}$, C_9H_7): J. Rebizant, M.R. Spirlet, B. Kanellakopulos und E. Dornberger, *ACTINIDES-85*, Aix en Provence (Frankreich), 2.-7. Sept. 1985. Abstr. Nr. 13E-70, S. 134.
- 8 C.-H. Wong, T.-Y. Lee und Y.-T. Lee, *Acta Cryst.*, B25 (1969) 2580.
- 9 J.L. Atwood und K.D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1488.
- 10 Eine kurze Übersicht hierzu enthält Ref. 13.
- 11 E.O. Fischer und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 181.
- 12 W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 251 (1983) 299.
- 13 Aus isolierten (η^5 -Cp) $_3\text{LnL}_x$ -Molekülen ($x = 2$ bzw. 1) aufgebaute Gitter sind demgegenüber wohl bekannt. Vgl. hierzu: X.-F. Li, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benetollo, A. Polo und G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 183, und dort zit. Lit.
- 14 Aus Röntgenpulverdiagrammen von 7 ist lediglich auf das Kristallsystem (orthorhombisch) und aus einer offenbar nicht weiter verfolgten Einkristallstudie auf die Gitterkonstanten (a 1998, b 1382, c 859 pm; mögliche Raumgruppen $Pnam$ oder $Pna2_1$) geschlossen worden: P.G. Laubereau und J.H. Burns, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1091.
- 15 (a) $[\text{Cp}_2\text{ErC}_2\text{CMe}_3]_2$: $\overline{\text{Er}-\text{C}(\text{Cp})}$ 262 pm; vgl. J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.L. Wayda und W.J. Evans, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4115; (b) $[(\text{Cp}_2\text{ErH})_3\text{Cl}][\text{Li}(\text{THF})_4]$: $\overline{\text{Er}-\text{C}(\text{Cp})}$ 265 pm; vgl. W.J. Evans, J.H. Meadows, A.L. Wayda, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2015; (c) $\text{Cp}_2\text{Er}(\mu\text{-Me})_2\text{Li}(\text{tmed})$: $\overline{\text{Er}-\text{C}(\text{Cp})}$ 264.1 pm; vgl. H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M.J. Heeg und D. van der Helm, *Organometallics*, 4 (1985) 321; (d) $\text{CpErCl}_2(\text{THF})_3$: $\overline{\text{Er}-\text{C}(\text{Cp})}$ 266.7 pm; vgl. C.S. Day, V.W. Day, R.D. Ernst und S.H. Vollmer, *Organometallics*, 1 (1982) 998.
- 16 G. Sheldrick, *SHELX-76*, Programs for Crystal Structure Determinations, Cambridge, England, 1975.
- 17 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 351.
- 18 Echte Ringverbrückung liegt auch im Kristall von $(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{Nd}$ vor: J.H. Burns, W.H. Baldwin und F.H. Fink, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1916.
- 19 (a) Vgl. hierzu die Refs. 4, 5, 8 und 12; (b) $\text{M} = \text{Nd}$, $\text{Z} = \text{CH}$: $\text{Nd}-\text{C}$ (bindend) 251.7 pm, $\text{Nd}-\text{C}$ (nichtbindend) 298.5 pm, vgl. H. Mauermann, P.N. Swepston und T.J. Marks, *Organometallics*, 4 (1985) 200; $\text{M} = \text{Y}$, $\text{Z} = \text{CH}$: $\text{Y}-\text{C}$ (bindend) 246.8 pm, $\text{Y}-\text{C}$ (nichtbindend) 287.8 pm; $\text{M} = \text{Y}$, $\text{Z} = \text{N}$: $\text{Y}-\text{C}$ (nichtbindend) 297.0 pm, vgl. K.H. den Haan, J.L. de Boer, J.H. Teuben, A.L. Spek, B. Kojić-Prodić, G.R. Hays und R. Huis, *Organometallics*, im Druck.
- 20 Die Ln-Atome von 6 und 7 liegen immerhin noch um ca. 30 pm oberhalb der durch die drei Cp-Ringzentren Cent n ($n = 1-3$) definierten "besten Ebene".

- 21 T. Fjeldberg und R.A. Andersen, *J. Mol. Struct.*, 129 (1985) 93.
- 22 Beispiele für eine Verringerung von $M \cdots M$ mit abnehmendem Ionenradius von M in verschiedenen Dimeren: (a) $[Cp'M(\mu-Cl)]_2$ ($Cp' = (Me_3Si)_2C_5H_3$); Pr \cdots Pr 436.7, Yb \cdots Yb 406.0, Sc \cdots Sc 398.2 pm; vgl. M.F. Lappert, A. Singh, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1191; ($M = Ti$ bzw. Yb: $Cp' = CH_3C_5H_4$; $M = Sc$: $Cp' = C_5H_5$); Yb \cdots Yb 397.9, Sc \cdots Sc 388.6 und 392.2, aber Ti-Ti 392.6 pm; vgl. E.C. Baker, L.D. Brown und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1376; J.L. Atwood und K.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2487; R. Jungst, D. Sekutowski, J. Davis, M. Luly und G. Stucky, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1645; (b) $[Cp'M(\mu-CH_3)]_2$ ($Cp' = C_5H_5$); Y \cdots Y 359.9, Yb \cdots Yb 348.4 pm; vgl. J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 54; J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard und R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 480; (c) $[Cp'M(THF)(\mu-H)]_2$ ($Cp' = CH_3C_5H_4$), Y \cdots Y 366.4, Er \cdots Er 361.6 pm; vgl. W.J. Evans, J.H. Meadows, A.L. Wayda, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2008; (d) $[Cp'M(\mu-C_2Me_3)]_2$ ($M = Sm$, $Cp' = CH_3C_5H_4$; $M = Er$, $Cp' = C_5H_5$), Sm \cdots Sm 379.7, Er \cdots Er 365.7 pm; vgl. W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 709 und Ref. 15a.
- 23 Demgegenüber belegen Vergleiche der entsprechenden Ln-C(Cp)-Werte mit Ln = Lu und Yb, dass in Basenaddukten $(\eta^5-Cp)_3Ln \cdot L$ (L = Lewis-Base) eine stärkere intramolekulare Ligandenabstoßung als in $(\eta^5-Cp)_2Ln$ -Derivaten zustandekommt. Vgl. Ch.-Z. Ni, D.-L. Deng und Ch.-T. Qian, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) L7 sowie auch Refs. 6 und 25.
- 24 R.D. Shannon, *Acta Cryst., Sect. A*, 32 (1976) 751.
- 25 E.C. Baker und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2710.
- 26 R.D. Fischer und X.-F. Li, *J. Less Common Met.*, 112 (1985) 303.
- 27 X.-F. Li, persönl. Mittlg.
- 28 M. Adam, X.-F. Li, W. Oroschin und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) C19.
- 29 Untersucht wurden bis heute $Cp_3M \cdot THF$ -Komplexe mit Ln = La, Pr, Nd, Gd, Y, Lu (sowie auch U); gemeinsame Raumgruppe: $P2_1/n$ (monoklin); vgl. hierzu Refs. 23, 26, 31 und 35 sowie weitere dort angegebene Literatur.
- 30 R.D. Fischer und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 155.
- 31 Vgl. H. Schumann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 474.
- 32 Weder die tatsächlich gefundene Struktur **C** noch die entsprechende, hypothetische Struktur **B** würden im Fall von **3** die "SAS-Regel" [26] verletzen. Auch ist **3** im Gitter vergleichbar dicht gepackt wie **7**. Dichten (ber.), **3**: 2.100 [5], **7**: 2.045 g cm⁻³.
- 33 Vgl. hierzu: W.B. Jensen, *J. Chem. Educ.*, 59 (1982) 634 und weitere dort angegebene Literatur.
- 34 C.R. Lucas, M. Green, R.A. Forder und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 97.
- 35 H.J. Wasserman, A.J. Zozulin, D.C. Moody, R.R. Ryan und K.V. Salazar, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 305.