

Die Kristallstruktur von $[(\text{THF})\text{LiCl}]_n$

The Crystal Structure of $[(\text{THF})\text{LiCl}]_n$

Mike R. Kopp and Bernhard Neumüller*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg,
Germany

Z. Naturforsch. **54b**, 818–820 (1999);
eingegangen am 27. Januar 1999

Lithiumchloride THF Solvate, Crystal Structure

Single crystals of $[(\text{THF})\text{LiCl}]_n$ (**1**) were obtained by the reaction of $(\text{PhCH}_2)_2\text{GaCl}$ with LiSe^tBu in THF/toluene. **1** is polymeric in the solid state and crystallizes in the space group Pbcn, $Z = 8$, lattice dimensions at -83°C : $a = 1438.6(2)$, $b = 1140.9(2)$, $c = 746.2(1)$ pm, $R_1 = 0.0395$.

Die Darstellung von Dibenzylgalliumchalkogenolaten wurde kürzlich von uns beschrieben [1]. Unter anderem wurde die dimere Verbindung $[(\text{PhCH}_2)_2\text{GaSe}^t\text{Bu}]_2$ vorgestellt, die durch Umsetzung von $(\text{PhCH}_2)_2\text{GaCl}$ mit LiSe^tBu in THF/Toluol gebildet werden kann. Bei Lagerung eingengerter Reaktionsmischungen bei -20°C bilden sich nach mehreren Wochen farblose Kristalle von **1**, die im Schutzgasstrom oder unter Vakuum rasch das verbliebene koordinierte THF verlieren, wobei die Kristalle zu einem farblosen Pulver zerfallen.

Generell können in Lithiumhalogenid-Solvaten $[(\text{L})_m\text{LiX}]_n$, die man in den letzten Jahren intensiv untersucht hat, abhängig von L, X und m eine große Anzahl verschiedener Aggregate realisiert werden [1,2]. Von isolierten Molekülstrukturen wie im $[(\text{DME})_2\text{LiI}]$ [3] oder im $[(\text{THF})_3\text{LiI}]$ [4] über Vierringaggregate wie im $[(\text{THF})_2\text{LiCl}]_2$ [5–7] bis zu größeren Komplexen wie im $[(\text{TMEDA})_4\text{Li}_6\text{Cl}_6]_n$ [8] oder im $[(\text{TMEDA})_{3,5}(\text{LiCl})_4]_2$ [9] reichen die Varianten. Bei dem zugrunde liegenden Strukturmotiv handelt es sich aber bei den größeren Aggregaten meist ebenfalls um einen $(\text{LiX})_2$ -Vierring. Besonders reizvoll sind Koordinationspolymere wie im $[(\text{Dioxan})_2\text{LiI}]_n$ [10] oder wie im bisher unpublizierten $[(\text{THF})\text{LiBr}]_n$ [4,11]. Die im $[(\text{THF})\text{LiBr}]_n$ beobachtete polymere Leiterstruktur weist auch das $[(\text{THF})\text{LiCl}]_n$ auf (Abb. 1). Je-

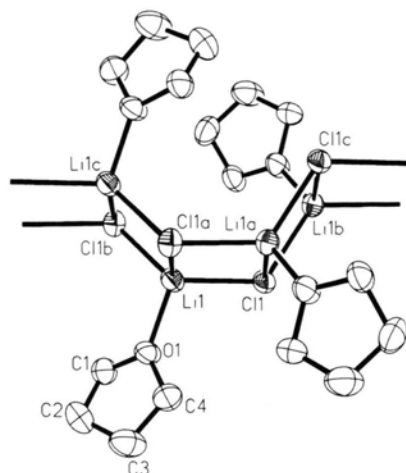


Abb. 1. Ansicht eines Ausschnittes der Polymerkette von **1** (Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit; ohne H-Atome).

des Li^+ -Ion besitzt die Koordinationszahl vier und ist verzerrt tetraedrisch von drei Cl^- -Liganden und einem THF-Molekül umgeben. Eine solche gewellte Leiterstruktur liegt z. B. auch im $[\text{Cs}\{\text{Me}_3\text{GaF}\}]_n$ in Form einer $(\text{Cs}_2\text{F}_2)_n$ -Vierringstruktur vor [12], wobei dort das an das F^- -Ion koordinierte GaMe_3 die Rolle des THF in **1** übernimmt. Die drei $\text{Li}-\text{Cl}$ -Bindungen sind mit durchschnittlich 237 pm etwas länger als bei μ_2 -Verbrückung des Cl -Atoms, die im $[(\text{THF})_2\text{LiCl}]_2$ [5] oder im $[(\text{TMEDA})_2\text{Li}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{TMEDA}$ [13] gefunden wird und zu einer mittleren Bindungslänge von 233 pm führt. Durch die aus der μ_3 -Verbrückung bedingten längeren $\text{Li}-\text{Cl}$ -Kontakte sind die $\text{Li}\cdots\text{Li}$ -Abstände über die Vierringdiagonale ebenfalls aufgeweitet. Während im $[(\text{THF})_2\text{LiCl}]_2$ 290 pm gefunden wurden [5,13], liegen die Werte in **1** bei 301,6(9) ($\text{Li1}\cdots\text{Li1c}$) und 305,4(9) ($\text{Li1}\cdots\text{Li1a}$). Der eingeschlossene Winkel zwischen den planaren Li_2Cl_2 -Ringern innerhalb der Polymerkette, die entlang $[001]$ verläuft (Abb. 2), beträgt 128° .

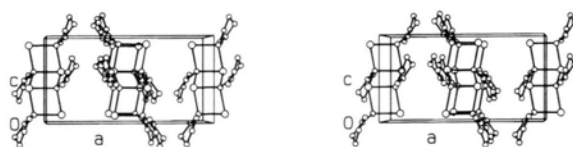


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **1** (Kettenbildungsrichtung $[001]$; ORTEP [20]).

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller. Fax: (06421) 288917.



Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturanalyse von **1**.

Formel	C ₄ H ₈ ClLiO
Formelmasse (g/mol)	114,5
Meßgerät	IPDS-System (Stoe); MoK α -Strahlung; Graphitmonochromator
Kristallabmessungen (mm)	0,08x0,1x0,4
a (pm)	1438,6(2)
b (pm)	1140,9(2)
c (pm)	746,2(1)
Zellvolumen (pm ³ ·10 ⁶)	1224,7(3)
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch; Pbcn (Nr. 60 [16])
Z	8
d _{rönt} (g/cm ³)	1,242
Meßtemperatur (K)	190
Numerische Absorptionskorrektur; μ (cm ⁻¹)	5,0
2 θ _{max} (°)	51,8
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-17 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 13 -8 ≤ l ≤ 8
Gemessene Reflexe	9579
Unabhängige Reflexe	1162
Meßwerte mit F _o > 4 σ (F _o)	636
Parameter	65
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-Plus)
Verfeinerung	gegen F ² (SHELXTL)
Die Lagen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.	
Verwendete Programme	SHELXTL-Plus [17], SHELXTL [18], PLATON-94 [19], ORTEP [20]
R ₁	0,0395
wR ₂ (alle Daten)	0,0732 ^a
Maximale Restelektronendichte (e/pm ³ ·10 ⁶)	0,2

$$^a w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0303 \cdot P)^2] \text{ und } P = [\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3.$$

Tab. II. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [°] in **1**.

Li1–Cl1	236,1(5)	Li1–Cl1–Li1a	80,1(2)
Li1a–Cl1	238,7(4)	Li1–Cl1–Li1b	123,2(2)
Li1b–Cl1	234,9(5)	Li1a–Cl1–Li1b	79,1(2)
Li1–O1	192,2(5)	Cl1–Li1–O1	107,1(2)
		Cl1–Li1–Cl1a	99,9(2)
		Cl1–Li1–Cl1b	124,8(2)
		O1–Li1–Cl1a	113,8(2)
		O1–Li1–Cl1b	109,9(2)
		Cl1a–Li1–Cl1b	100,9(2)

Experimenteller Teil

Für die ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen stand ein Gerät Bruker AC-300 (¹H: 300,134 MHz, ¹³C: 75,469 MHz) zur Verfügung. Standard ist jeweils TMS mit $\delta = 0,0$. Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS-88-Spektrometer (CsI- und Polyethylenscheiben) angefertigt, die EI-Massenspektren mit einem Gerät Varian CH 7a. Alle Arbeiten wurden unter Reinstargon durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach gängigen Methoden [15].

Darstellung von 1 [21]: 2,0 g (7 mmol) (PhCH₂)₂GaCl in 30 ml Toluol werden mit 2,5 g (7 mmol) [Li(THF)₃(Se^tBu)] in 20 ml THF versetzt und 1 h bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf ca. 15 ml eingengt und mehrere Wochen bei -20 °C gelagert. Dabei kristallisiert **1** in Form farbloser Platten. Ausbeute: 0,55 g (69% d. Th.). – ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 1,75$ (m, 4 H, OCH₂CH₂); 3,63 (m, 4 H, OCH₂CH₂). – ¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 18,5$ (OCH₂CH₂); 75,8 (OCH₂CH₂). – IR (Nujol, cm⁻¹): 1174 m; 1154 m; 1096 m; 1027 m; 968 vs, 897 s; 487 m (ν LiO, ν LiCl); 402 (ν LiO, ν LiCl) m; 306 m (ν LiO, ν LiCl); 235 m; 219 m; 158 w; 144 w. – EI-MS (70 eV), *m/z* (%): 270 (12) [Li₃Cl₃(THF)₂]⁺; 149 (78) [LiCl₂(THF)]⁺; 114 (100) (M)⁺; 72 (21) (THF)⁺; 42 (6) (LiCl)⁺.

Elementaranalyse

Die Proben verlieren sehr rasch THF, so daß eine korrekte Elementaranalyse nicht möglich war.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung.

- [1] W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24**, 353 (1985) und dort zit. Lit.
- [2] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **91**, 137 (1991) und dort zit. Lit.
- [3] H. Riffel, B. Neumüller, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1682 (1993).
- [4] H. Nöth, R. Waldhör, *Z. Naturforsch.* **53b**, 1525 (1998).
- [5] F. E. Hahn, S. Rupprecht, *Z. Naturforsch.* **46b**, 143 (1991).
- [6] A. Schmuck, D. Leopold, S. Wallenhauer, K. Sepelt, *Chem. Ber.* **123**, 761 (1990).
- [7] S. De Angelis, E. Solari, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **31**, 2520 (1992).
- [8] C. L. Raston, B. W. Skelton, C. R. Whitacker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **41**, 1925 (1988).
- [9] D. Hoffmann, A. Dorigo, P. v. R. Schleyer, H. Reif, D. Stalke, G. M. Sheldrick, E. Weiss, M. Geissler, *Inorg. Chem.* **34**, 262 (1995) und dort zit. Lit.
- [10] C. Eaborn, A. Farook, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Acta Crystallogr.* **C53**, 1387 (1997).
- [11] A. J. Edwards, M. A. Paser, P. R. Raithby, C. A. Russel, D. S. Wright, nicht veröffentlichte Ergebnisse erwähnt in: *Lithium Chemistry, A Theoretical and Experimental Overview*, Editors: A.-M. Sapse, P. v. R. Schleyer, J. Wiley, New York (1995).
- [12] B. Werner, B. Neumüller, *Chem. Ber.* **129**, 355 (1996).
- [13] B. Werner, B. Neumüller, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1348 (1995) und dort zit. Lit.
- [14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ unter der Hinterlegungsnummern CCDC 117902 angefordert werden (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford (1980).
- [16] *International Tables for Crystallography*, Bd. A, 2. Aufl., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1989).
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (Wisconsin), (1990).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Release 5.05/VMS for Siemens R3 Crystallographic Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (1996).
- [19] A. L. Spek, PLATON-94, Utrecht (1994).
- [20] C. K. Johnson, ORTEP, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [21] Die rationale Synthese aus LiCl in THF oder THF/*n*-Pentan-Gemischen ergab bisher nur die literaturbekannte Verbindung [(THF)₂LiCl]₂ [5-7].