

## Die Kristallstruktur von $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$

Crystal Structure of  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$

M. Karl, G. Seybert, W. Massa und K. Dehnicke

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

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke. Fax: (+049) 6421 2828917

Z. Naturforsch. **54b**, 1609–1610 (1999); eingegangen am 23. August 1999

Ytterbium, Chloro-THF-Complex, Tungsten, Crystal Structure

Blue moisture sensitive single crystals of  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$  were obtained as a by-product from the reaction of the ytterbium trisamide  $\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  with tungsten hexachloride in THF solution. The crystals were suitable for an X-ray crystal structure determination. Space group P2/c,  $Z = 2$ , lattice dimensions at  $-80^\circ\text{C}$ :  $a = 1192.5(1)$ ,  $b = 1117.1(1)$ ,  $c = 1349.9(1)$  pm,  $\beta = 104.115(7)^\circ$ ,  $R = 0.0424$ . The structure consists of cations  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+$  in which the ytterbium atom is coordinated in a pentagonal-bipyramidal way by the chlorine atoms in the axial positions and by the oxygen atoms of the THF molecules in equatorial positions. Counterions are the well-known  $[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$  ions.

In der Absicht, Nitrido-Brücken zwischen Wolframatom und Seltenerd-Elementen aufzubauen, haben wir das silylierte Trisamid des Ytterbiums [1] mit Wolframhexachlorid in Toluol-Lösung im Molverhältnis 1:3 umgesetzt. Hierbei entstand ein roter Festkörper, der nach Trocknung im Vakuum bei  $-78^\circ\text{C}$  mit THF aufgenommen wurde. Aus der entstandenen roten Lösung bildeten sich beim längeren Stehen bei  $20^\circ\text{C}$  wenige, wohlausgebildete blaue Einkristalle, die wir kristallographisch charakterisiert haben. Danach handelt es sich um  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$ .

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturklärung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel.\* Die Struktur besteht aus getrennten Ionen, die in Abb. 1 wiedergegeben sind. Beide haben kristallographische zweizählige Lage-symmetrie. Im Kation verläuft die  $C_2$ -Achse entlang der Atome  $\text{Yb}-\text{O}(3)$ , im Anion entlang der

Tab. I. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturklärung von  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$ .

Kristallabmessungen	0,33 × 0,23 × 0,16 mm
Gitterkonstanten	$a = 1192.5(1)$ $b = 1117.1(1)$ $\beta = 104,115(7)^\circ$ $c = 1349.9(1)$ pm 1744,0(2)
Zellvolumen/Å <sup>3</sup>	Z = 2
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	
Dichte (ber.) / g·cm <sup>-3</sup>	1,939
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2/c
Meßgerät	STOE, IPDS
Strahlung	MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	$-80^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	5000
Meßbereich	$\theta = 2,40 - 25,95^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	16117
Zahl der unabhängigen Reflexe	3391 [ $R_{\text{int}} = 0,0717$ ]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2794
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, numerische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 64,57 \text{ cm}^{-1}$
Strukturklärung	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrix gegen $F^2$
Anzahl der Parameter	180
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-96 [9]; SHELXL-96 [9], SHELXTL [10]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  F_o $	0,0424
wR2 (alle Daten)	0,1035

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^\circ$  in  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$ .

Yb-Cl(1)	253,3(2)	W-Cl(3)	237,7(2)
Yb-O(1)	235,5(5)	W-Cl(4)	237,4(2)
Yb-O(2)	235,5(5)	W-O(4)	237,5(7)
Yb-O(3)	231,5(7)	W-O(6)	171,7(8)
Cl(1)-Yb-Cl(1A)	177,49(8)	Cl(3)-W-Cl(4)	89,30(7)
Cl(1)-Yb-O(1)	84,56(13)	Cl(3A)-W-Cl(4)	88,74(7)
Cl(1)-Yb-O(2)	86,71(11)	Cl(3A)-W-Cl(3)	164,79(11)
Cl(1)-Yb-O(3)	91,25(4)	O(4)-W-Cl(3)	82,40(5)
Cl(1A)-Yb-O(1)	93,41(13)	O(4)-W-Cl(4)	82,58(5)
Cl(1A)-Yb-O(2)	94,06(11)	O(6)-W-Cl(3)	97,60(5)
O(1)-Yb-O(2)	142,9(2)	O(6)-W-Cl(4)	97,42(5)
O(1)-Yb-O(3)	143,85(13)	O(4)-W-O(6)	180
O(2)-Yb-O(3)	72,17(13)	W-O(4)-C(12)	125,3(4)
O(1A)-Yb-O(1)	72,3(3)		
O(1A)-Yb-O(2)	72,4(2)		

\* Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC-133673“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.



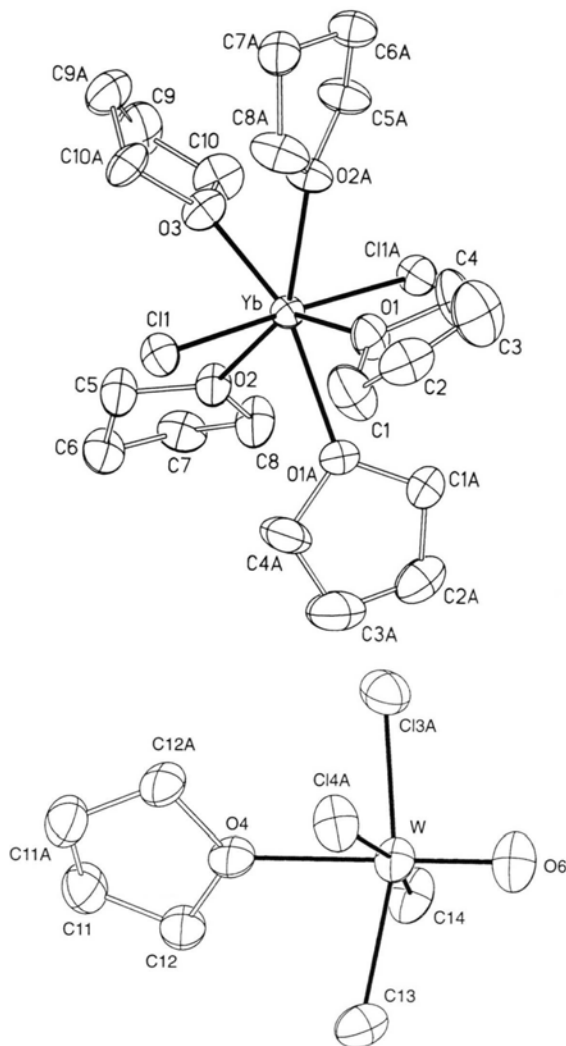


Abb. 1. Struktur von Kation und Anion in  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$  in getrennter Darstellung (ohne H-Atome). Auslenkungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit bei  $-80^\circ\text{C}$ .

Atome O(4)–W–O(6). Im  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+$ -Ion ist das Ytterbium-Atom pentagonal-bipyramidal von den axial angeordneten Chloratomen und äquatorial von den fünf O-Atomen der THF-Moleküle koordiniert. Die Abweichung von lokaler  $D_{5h}$ -Symmetrie ist relativ gering. Die Achse Cl(1)–Yb–Cl(1A) ist allerdings mit einem Bindungswinkel von  $177,49(8)^\circ$  etwas abgewinkelt im Vergleich mit den Kationen der isotyp miteinander kristallisierenden Komplexe  $[\text{LnCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{LnCl}_4(\text{THF})_2]^-$  mit Ln = Y [2], Tb [3], Dy [4] und Er [5] mit linearer Achse Cl–Ln–Cl. Auf die Yb–Cl-Abstände ( $253,3(2)$  pm) hat die geringfügige Abweichung der Cl–Yb–Cl-Achse von der Linearität ebensowenig Einfluß wie auf die Yb–O-Abstände, die im Vergleich mit den zitierten Komplexen die nach Shannon [6] zu erwartende Verkürzung der Bindungslängen erfahren.

Das  $[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$ -Ion wurde bereits als  $\text{PPh}_4^+$ -Salz kristallographisch bestimmt. Die Strukturbestimmung des in der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisierenden Präparats [7] führt zu W–O-Abständen, die mit  $169,2(8)$  und  $235,8(7)$  pm beide etwas kürzer sind als in  $[\text{YbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$  ( $171,7(8)$  und  $237,5(7)$  pm). Noch deutlicher ist dieser Unterschied zur Struktur des in der Raumgruppe  $P2_1/n$  kristallisierenden  $\text{PPh}_4^+[\text{WOCl}_4(\text{THF})]^-$  [8], in dem W–O-Abstände von  $168,1(5)$  und  $232,3(5)$  pm beobachtet werden. Dies entspricht immerhin einer maximalen Stauchung der Summe der Abstände O=W–O dieser Achse von 9 pm. Wahrscheinlich tragen hierzu interionische Wechselwirkungen maßgeblich bei.

- [1] W. A. Herrmann, R. Anwänder, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, G. R. J. Artus, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1789 (1994).  
 [2] Z.-W. Xie, C. T. Qian, J. Sun, X.-L. Jin, *J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)* **12**, 107 (1993); P. Sobota, J. Utako, S. Szafert, *Inorg. Chem.* **33**, 5203 (1994).  
 [3] W. J. Evans, J. L. Shreeve, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **34**, 576 (1995).  
 [4] G. R. Willey, P. R. Meehan, T. J. Woodman, M. G. B. Drew, *Polyhedron* **16**, 623 (1997).  
 [5] S. Anfang, M. Karl, N. Faza, W. Massa, J. Magull, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623**, 1425 (1997).

- [6] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).  
 [7] B. Siewert, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **609**, 77 (1992).  
 [8] S. Buth, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Kristallogr.* **208**, 326 (1993).  
 [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-96, SHELXL-96, Programme zur Lösung bzw. zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1996).  
 [10] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1995).