Die Kristallstrukturen der Dysprosium-Komplexe $[\text{DyCl}_3(\text{DME})_2]$ und $[\text{DyCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]^-$

Crystal Structures of the Dysprosium Complexes $[\text{DyCl}_3(\text{DME})_2]$ and $[\text{DyCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]^-$

Stefan Anfang^a, Kurt Dehnicke^{a,*}, Jörg Magull^b

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

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

Herrn Prof. E. Hoyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51b**, 531–535 (1996); eingegangen am 26. Oktober 1995

Dysprosium Complexes, Crystal Structure

$[\text{DyCl}_3(\text{DME})_2]$ (DME = 1,2-dimethoxyethane) has been prepared from the known tetrahydrofuran complex $[\text{Dy}_2\text{Cl}_6(\text{THF})_7]$ in boiling DME. Both complexes were characterized by structure determinations.

$[\text{DyCl}_3(\text{DME})_2]$: Space group $P2_1/c$, $Z = 4$, lattice dimensions at -70°C : $a = 1141.9(6)$, $b = 884.2(4)$, $c = 1558.3(6)$ pm, $\beta = 104.83(4)^\circ$. The complex has a molecular structure with a distorted pentagonal bipyramidal geometry in which the oxygen atoms of the chelating DME molecules and one chlorine atom occupy the pentagonal plane.

$[\text{DyCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]^-$: Space group $C2/c$, $Z = 4$, lattice dimensions at -70°C : $a = 1241.4(9)$, $b = 1139.4(6)$, $c = 2735.1(19)$ pm, $\beta = 91.19(4)^\circ$. The complex contains a seven-coordinate cation with axial chloride ligands in a pentagonal bipyramidal structure and a six-coordinate anion with a trans octahedral geometry.

1. Einleitung

Bei der Realisierung unserer Absicht, das Studium der Phosphaniminato-Komplexe von Übergangsmetallen [1] auf Seltenerdelemente auszuweiten, begaben wir uns auf die Suche nach möglichst gut löslichen Solvat-Komplexen der Chloride dieser Elemente als Edukte für die Synthesen. Zudem erwies es sich als notwendig, Zusammensetzung und Strukturen dieser Solvat-Komplexe zu kennen, die nach neueren Untersuchungen [2] nicht immer dem von den solvatreien Seltenerdhalogeniden her bekannten Trend in Abhängigkeit von den Ionenradien [3] folgen. Wir berichten daher hier zunächst über die Strukturen zweier Solvat-Komplexe des Dysprosiumtrichlorids. Solvat-Komplexe der Seltenerdelemente, die analoge oder ähnliche Strukturelemente wie die hier beschriebenen Komplexe aufweisen, sind $[\text{TbCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{TbCl}_4(\text{THF})_2]^-$ [2], $[\text{YCl}_3(\text{DME})_2]$ [4], $[\text{GdCl}_3(\text{DME})_2]$ [5], $[\text{LnCl}_3(\text{THF})_4]$ (Ln = Eu [6], Nd [7], $[\text{SmCl}_3(\text{DME})(\text{THF})_2]$ [8] und $[\text{SmI}_2(\text{THF})_5]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ [9].

2. Ergebnisse

Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle von $[\text{DyCl}_3(\text{DME})_2]$ erhielten wir durch Reaktion von $[\text{Dy}_2\text{Cl}_6(\text{THF})_7]$ [10] mit überschüssigem 1,2-Dimethoxyethan unter Rückflußbedingungen und längerem Ruhigstellen des erkalteten Filtrats bei 20°C . In entsprechender Weise wurden Einkristalle von $[\text{Dy}_2\text{Cl}_6(\text{THF})_7]$ durch langsames Abkühlen heiß gesättigter THF-Lösungen und längeres Ruhigstellen erhalten.

Im FIR-Spektrum von $[\text{DyCl}_3(\text{DME})_2]$ tritt im Lanthanoid-Chlor-Valenzschwingungsbereich [11] nur eine, wenngleich etwas strukturierte sehr starke Bande bei 242 cm^{-1} auf. Demgegenüber beobachten wir im Spektrum von $[\text{Dy}_2\text{Cl}_6(\text{THF})_7]$ in diesem Bereich zwei Banden bei 265 cm^{-1} mit mittlerer Intensität und eine starke Bande bei 235 cm^{-1} . Dies ist im Einklang mit der komplexionischen Struktur und den etwas verschiedenen langen Dy-Cl-Abständen im Kation $[\text{DyCl}_2(\text{THF})_5]^+$ ($258,1\text{ pm}$) und im Anion $[\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]^-$ ($259,7\text{ pm}$).

In Tab. I sind die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturösungen zusammengestellt, die Tabellen II und III enthalten die

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

	[DyCl ₃ (DME) ₂]	[DyCl ₂ (THF) ₅] ⁺ [DyCl ₄ (THF) ₂] ⁻
Gitterkonstanten	$a = 1141,9(6)$; $b = 884,2(4)$; $c = 1558,3(6)$ pm; $\beta = 104,83(4)^\circ$	$a = 1241,4(9)$; $b = 1139,4(6)$; $c = 2735,1(19)$ pm; $\beta = 91,19(4)^\circ$
Zellvolumen	$V = 1521,0(9)$ Å ³	$V = 3868(4)$ Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1,961$ g/cm ³	$\rho = 1,790$ g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c	monoklin, C2/c
Meßgerät	STOE STADI IV	STOE STADI IV
Strahlung	MoK α , Graphit-Monochromator	MoK α , Graphit-Monochromator
Meßtemperatur	-70°C	-70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$\Theta = 1,8^\circ - 27,0^\circ$, ω -scans	$\Theta = 2,4^\circ - 25,0^\circ$, ω -scans
Zahl der gemessenen Reflexe	2183	2897
Zahl der unabhängigen Reflexe	2180	2897
Zahl der beobachteten Reflexe	2066 mit $I > 2\sigma(I)$	1410 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 54,36$ cm ⁻¹	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 42,87$ cm ⁻¹
Strukturaufklärung	Patterson-Methode	Patterson-Methode
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an F ²	Vollmatrix-Verfeinerung an F ²
Anzahl der Parameter	150	197
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [17], SHELXL-93 [17]	SHELXS-86 [17], SHELXL-93 [17]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C	Internationale Tabellen, Vol. C
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,021 für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	0,073 für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
wR_2 (alle Daten)	0,0626	0,2635

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in [DyCl₃(DME)₂].

Dy-Cl(1)	259,84(13)	Dy-O(1)	244,1(3)
Dy-Cl(2)	259,80(11)	Dy-O(2)	245,0(3)
Dy-Cl(3)	259,64(13)	Dy-O(3)	239,5(3)
		Dy-O(4)	247,2(3)
Cl(1)-Dy-Cl(2)	97,15(4)	Cl(3)-Dy-O(1)	79,44(9)
Cl(1)-Dy-Cl(3)	168,84(3)	Cl(3)-Dy-O(2)	107,02(8)
Cl(2)-Dy-Cl(3)	91,47(5)	Cl(3)-Dy-O(3)	85,01(8)
Cl(1)-Dy-O(1)	98,00(9)	Cl(3)-Dy-O(4)	90,19(8)
Cl(1)-Dy-O(2)	81,50(8)	O(1)-Dy-O(2)	66,37(9)
Cl(1)-Dy-O(3)	89,51(8)	O(1)-Dy-O(3)	135,94(9)
Cl(1)-Dy-O(4)	78,71(8)	O(1)-Dy-O(4)	72,02(9)
Cl(2)-Dy-O(1)	140,80(8)	O(2)-Dy-O(3)	157,28(10)
Cl(2)-Dy-O(2)	80,50(8)	O(2)-Dy-O(4)	130,40(10)
Cl(2)-Dy-O(3)	79,98(8)	O(3)-Dy-O(4)	67,04(10)
Cl(2)-Dy-O(4)	146,69(6)		

Bindungslängen und -winkel, die Tabellen IV und V die Atomkoordinaten.*

[DyCl₃(DME)₂] hat die in Abb. 1 wiedergegebene monomere Molekülstruktur, die ohne Lage-

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in [DyCl₂(THF)₅]⁺[DyCl₄(THF)₂]⁻.

Kation	Anion		
Dy(1)-Cl(1)	258,1(6)	Dy(2)-Cl(2)	259,7(7)
Dy(1)-O(1)	239(2)	Dy(2)-Cl(3)	261,9(7)
Dy(1)-O(2)	242(2)	Dy(2)-O(4)	232(2)
Dy(1)-O(3)	236(2)		
Cl(1)-Dy(1)-Cl(1')	179,9(3)	Cl(2)-Dy(2)-Cl(2')	180
Cl(1)-Dy(1)-O(1)	85,4(4)	Cl(3)-Dy(2)-Cl(3')	180
Cl(1)-Dy(1)-O(1')	94,6(4)	O(4)-Dy(2)-O(4')	180
Cl(1)-Dy(1)-O(2)	90,0(2)	Cl(2)-Dy(2)-Cl(3)	88,1(2)
Cl(1)-Dy(1)-O(3)	93,2(4)	Cl(2)-Dy(2)-Cl(3')	91,9(2)
Cl(1)-Dy(1)-O(3')	86,8(4)	Cl(2)-Dy(2)-O(4)	89,9(5)
O(1)-Dy(1)-O(1')	71,5(7)	Cl(2)-Dy(2)-O(4')	90,1(5)
O(1)-Dy(1)-O(2)	144,2(4)	Cl(3)-Dy(2)-O(4)	89,3(5)
O(1)-Dy(1)-O(3)	72,9(6)	Cl(3)-Dy(2)-O(4')	90,7(5)
O(1)-Dy(1)-O(3')	142,8(6)		
O(2)-Dy(1)-O(3)	72,0(5)		

symmetrie ist. Die Verbindung kristallisiert isotyp mit [YCl₃(DME)₂] [4]. Alle Bindungslängen und -winkel sind bei beiden Komplexen nahezu gleich, was angesichts der praktisch identischen effektiven Ionenradien nach Shannon [12] (für KZ = 7: Y³⁺ 110 pm, Dy³⁺ 111 pm) auch zu erwarten ist. Die Molekülstruktur entspricht der einer verzerr-

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 59159 angefordert werden.

Abb. 1. Ansicht des Komplexes $[DyCl_3(DME)_2]$.

Tab. IV. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[DyCl_3(DME)_2]$ bei -70°C . U_{eq} wurde berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
Dy(1)	7493(1)	6158(1)	2132(1)	21(1)
Cl(1)	7680(1)	8837(2)	2840(1)	32(1)
Cl(2)	7635(1)	4632(2)	3580(1)	34(1)
Cl(3)	6995(1)	3727(2)	1174(1)	33(1)
O(1)	8631(2)	6638(4)	1030(2)	30(1)
O(2)	9692(2)	6204(4)	2754(2)	29(1)
O(3)	5398(2)	6100(4)	2139(2)	27(1)
O(4)	6192(2)	7658(4)	917(2)	28(1)
C(1)	8205(5)	6280(7)	97(3)	43(2)
C(2)	9928(4)	6573(8)	1305(3)	35(2)
C(3)	10330(3)	7109(7)	2242(3)	32(2)
C(4)	10280(4)	6357(7)	3688(3)	43(2)
C(5)	4920(4)	6862(8)	2807(3)	37(2)
C(6)	4601(4)	6303(6)	1262(3)	38(2)
C(7)	4917(3)	7713(7)	870(3)	33(2)
C(8)	6572(4)	9037(6)	587(3)	38(2)

ten pentagonalen Bipyramide mit zwei Chloratomen in den Axialpositionen, deren Bindungswinkel von $168,84^\circ$ ($169,1^\circ$ in $[YCl_3(DME)_2]$ [4]) allerdings deutlich von der Linearität abweicht. Ursache hierfür sind vor allem die verdreht angeordneten DME-Chelatmoleküle, deren Diederwinkel $O(1)\text{-Dy-O}(2)/O(3)\text{-Dy-O}(4)$ zueinan-

Tab. V. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für $[DyCl_2(THF)_5]^+[DyCl_4(THF)_2]^-$ bei -70°C . U_{eq} wurde berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U(eq)
C(1)	-1217(30)	2791(27)	3216(13)	82(13)
C(2)	-1052(21)	3880(24)	3491(10)	46(7)
C(3)	158(23)	3840(25)	3587(10)	52(8)
C(4)	577(25)	3296(28)	3131(10)	64(10)
C(5)	668(31)	-2125(28)	2811(14)	82(13)
C(6)	305(47)	-3352(30)	2720(17)	129(20)
C(7)	-295(27)	171(39)	3717(9)	103(17)
C(8)	-824(24)	-656(30)	4031(11)	68(10)
C(9)	-1818(26)	-987(37)	3776(11)	94(15)
C(10)	-1843(26)	-466(29)	3296(10)	68(10)
C(11)	6482(25)	-263(25)	5074(14)	73(12)
C(12)	6479(30)	-1164(36)	5468(13)	90(12)
C(13)	7621(25)	-1202(29)	5640(13)	72(11)
C(14)	8121(22)	-169(29)	5462(13)	68(10)
Cl(1)	1932(5)	755(7)	2867(2)	47(2)
Cl(2)	5530(5)	2816(7)	5273(2)	48(2)
Cl(3)	6737(6)	2046(7)	4120(2)	51(2)
Dy(1)	0	753(2)	2500	29(1)
Dy(2)	7500	2500	5000	33(1)
O(1)	-269(12)	2454(14)	2993(6)	30(4)
O(2)	0	-1373(20)	2500	37(6)
O(3)	-765(14)	112(18)	3236(6)	53(5)
O(4)	7368(13)	520(17)	5190(8)	63(7)

der immerhin $27,17^\circ$ beträgt. Eine analoge Struktur weist auch $[GdCl_3(DME)_2]$ [5] auf, während ein zumindest ähnliches Koordinationspolyeder in dem polymeren Triethylenglykol(TEG)-Komplex $[YCl_3(TEG)(18\text{-Krone-6})]$ [13] gefunden wurde.

Die Struktur des ionischen Dysprosium-Komplexes $[DyCl_2(THF)_5]^+[DyCl_4(THF)_2]^-$ ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Verbindung kristallisiert isotyp mit dem entsprechenden Terbium-Komplex, über dessen Struktur kürzlich berichtet wurde [2]. Das Zellvolumen ist mit $3882\text{ \AA}^3$ (bei -105°C) etwas größer als das der Dysprosium-Verbindung mit $3868\text{ \AA}^3$ (bei -70°C), was mit den geringfügig verschiedenen effektiven Ionenradien von Tb^{3+} und Dy^{3+} [12] korreliert. In dem Kation $[DyCl_2(THF)_5]^+$ mit zweizähliger Lagesymmetrie nehmen die Chloratome die Axialpositionen der pentagonalen Bipyramide ein, während die O-Atome der fünf THF-Moleküle die Äquatorialpositionen besetzen. Insgesamt wird durch die Atome $DyCl_2O_5$ nahezu D_{5h} -Symmetrie erreicht. Die THF-Moleküle sind propellerartig verdreht angeordnet. Ähnliche Strukturelemente wurden auch in den Kationen der Komplexe

Abb. 2. Ansicht der Formeleinheit $[\text{DyCl}_2(\text{THF})_5]^+[\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]^-$.

$[\text{SmI}_2(\text{THF})_5]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ [8] und $[\text{YCl}(\text{OCMe}_3)(\text{THF})_5]^+\text{BPh}_4^-$ [14] angetroffen. Das Anion $[\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]^-$ hat zentrosymmetrische Lagesymmetrie entsprechend D_{2h} für die Gerüst-atome DyCl_4O_2 . Von Interesse ist ein Vergleich der Dy-O und Dy-Cl-Abstände von Kation und Anion. Die Bindungslängen Dy-O betragen im Kation im Mittel 239 pm, im Anion 232 pm, was gut mit der Schrumpfung des effektiven Ionenradius von Dy^{3+} für KZ = 7 (111 pm) und für KZ = 6 (105,2 pm) [12] übereinstimmt. Dagegen sind die Dy-Cl-Abstände im Kation mit 258,1 pm trotz der Koordinationszahl 7 noch etwas kürzer als im Anion mit Koordinationszahl 6 (im Mittel 260,8 pm). Wir schließen daraus, daß sich der Einfluß der unterschiedlichen Ladung der beiden Ionen allein auf die Chloroliganden erstreckt. Die *trans*-Anordnung von THF-Molekülen wie im $[\text{DyCl}_4(\text{THF})_2]^-$ -Ion wurde auch in den Anionen von $\text{PPh}_4[\text{MoCl}_4(\text{THF})_2]$ [15] und $\text{NBu}_4[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2] \cdot \text{THF}$ [16] beobachtet.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden

entsprechend getrocknet. $[\text{Dy}_2\text{Cl}_6(\text{THF})_7]$ erhielten wir nach Lit. [10] aus Dysprosium-Spänen (Fluka) in Tetrahydrofuran, Trimethylchlorsilan und der berechneten Menge Methanol. IR-Spektrum (Bruker-Gerät IFS-86, CsI- und Polyethylen-scheiben, Nujol-Verreibungen; Zahlenwerte in cm^{-1}): 1299 vw, 1178 w, 1074 vw, 1040 sh, 1011 st, 957 vw, 919 m, 859 st, 673 w, 480 m, br, 376 w, br, 265 m-st, 235 vst, 185 st, 164 sh, 113 m.

$[\text{DyCl}_3(\text{DME})_2]$

Man erhitzt 1,40 g $[\text{Dy}_2\text{Cl}_6(\text{THF})_7]$ (1,35 mmol) 4 h in 25 ml 1,2-Dimethoxyethan am Rückfluß. Nach dem Erkalten filtriert man den weißen Niederschlag, wäscht mit Hexan und trocknet i.Vak. Ausbeute 1,09 g (90 %). Ruhigstellen des Filtrats bei 20 °C führt zur Bildung farbloser Einkristalle. IR-Spektrum (Bedingungen w.o., cm^{-1}): 1303 w, 1286 w, 1252 vw, 1242 w, 1192 m, 1166 vw, 1114 m, 1079 st, 1030 vst, 1009 m, 980 st, 852 vst, 831 m, 560 m, 468 m, 392 mst, 309 w, 242 vst, 198 sh, 160 w, 129 st.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{DyO}_4$ (449,10)

Ber. C 21,40 H 4,49 Cl 23,68%,
Gef. C 21,16 H 4,31 Cl 23,38%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

-
- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **8**, 707 (1989).
[2] W.J. Evans, J.L. Shreeve, J.W. Ziller, R.J. Doedens, *Inorg. Chem.* **34**, 576 (1995).
[3] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
[4] W.J. Evans, T.J. Boyle, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5084 (1993).
[5] W. Gecheng, G. Hanrong, J. Zhongsheng, S. Qi, *J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)* **8**, 61 (1989).
[6] S.-H. Lin, Z.-C. Dong, J.-S. Huang, Q.-E. Zhang, X.-L. Lu, *Acta Crystallogr.* **C47**, 426 (1991).
[7] C. Wenqi, X.Y. Zhongsheng, F. Yuguo, Y. Guangdi, *Inorg. Chem. Acta* **130**, 125 (1987).
[8] J. Zhongsheng, N. Guojin, H. Ninghai, C. Wenqi, *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)* **6**, 68 (1989).
[9] W.J. Evans, I. Bloom, J.W. Grate, L.A. Hughes, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *Inorg. Chem.* **24**, 4620 (1985).
[10] S. Wu, Z. Ding, X. Li, *Polyhedron* **18**, 2679 (1994).
[11] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York (1968).
[12] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
[13] R.D. Rogers, E.J. Voss, R.D. Etzenhouser, *Inorg. Chem.* **27**, 533 (1988).
[14] W.J. Evans, J.M. Olofson, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2308 (1990).
[15] A. Hills, G.J. Leigh, J. Hutchinson, J.A. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1069.
[16] P. Sobota, M.O. Mustafa, T. Lis, *Polyhedron* **8**, 2013 (1989).
[17] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86, SHELXL-93*, Programme zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Göttingen (1986), (1993).