

[Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂]·CH₃COOH, ein Essigsäureaddukt des Samarium(III)-acetatdihydrates

[Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂]·CH₃COOH, an Acetic Acid Adduct of Samarium(III) Acetate Dihydrate

Adalbert Lossin und Gerd Meyer*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover, Callinstraße 9, D-W-3000 Hannover 1

Robert Fuchs und Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-W-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **47b**, 179–182 (1992); eingegangen am 5. September 1991

Samarium Acetate, Acetic Acid Adduct, Synthesis, Crystal Structure

The crystal structure of the acetic acid adduct of the so far unknown samarium(III) acetate dihydrate was determined from single-crystal four-circle diffractometer data. It has the composition [Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂]·CH₃COOH containing {[Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂]}₂ dimers and crystallizes in the trigonal system, R $\bar{3}$, $a = 2695.1(3)$, $c = 1030.8(4)$ pm, $V_m = 216.97(5)$ cm³/mol, $R = 0.041$, $R_w = 0.030$.

Einleitung

Von den Acetaten der Lanthanide, M(CH₃COO)₃, sind unterschiedliche Hydrate bekannt: Monohydrate (M = Pr–Nd) [1], Sesquihydrate (M = La–Nd) [2], Trihydrat (M = Tm) [1] und Tetrahydrat (M = Nd–Lu) [1, 3]. Ein Dihydrat ist bislang unbekannt. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen enthalten acetatverbrückte Baueinheiten, die ihrerseits über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. In den Monohydraten sind es unendliche Ketten, in den Sesquihydraten Ketten, die über Dimere zu Schichten verbunden sind. Die Kristallstruktur des Samarium(III)-acetatdihydrat-Essigsäureadduktes, [Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂]·CH₃COOH, über das hier berichtet wird, ist mit jenen der Tri- und Tetrahydrate eng verwandt. Sie enthalten fast identische Dimere, zwischen denen entweder ein oder zwei Kristallwassermoleküle bzw. im vorliegenden Fall ein Essigsäuremolekül in die Kristallstruktur eingelagert ist.

Experimentelles

Blaßgelbe, flache Quader von [Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂]·CH₃COOH kristallisieren beim isothermen Eindunsten aus einer stark essigsäuren Lösung von „frisch gefälltem“ Sama-

rium(III)-hydroxid. Die Kristallisation kann sowohl bei +4 °C (Kühlschrank) im Exsikkator über festem KOH oder konz. Schwefelsäure als auch bei +45 °C in einem thermostatisierten, offenen Gefäß erfolgen. Verdünnt man die Mutterlauge, so erhält man nach dem Eindunsten Samarium(III)-acetattetrahydrat, [Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂]·2H₂O.

Vom Samarium(III)-acetatdihydrat-Essigsäureaddukt wurde die Kristallstruktur anhand von Einkristalldaten bestimmt. Meßparameter sowie Gitterkonstanten, Lageparameter und „äquivalente“ Temperaturfaktoren sind in Tab. I aufgeführt. Tab. II enthält wichtige Abstände und Winkel.

Das Schwingungsspektrum wurde an KBr-Preßlingen mit einem Beckman-Spektrometer (Modell IR 12) im Bereich zwischen 4000 und 200 cm⁻¹ aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur des Samarium(III)-acetatdihydrat-Essigsäureadduktes ist von dimeren Baugruppen {[Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂]}₂ geprägt, die Symmetriezentren der Raumgruppe R $\bar{3}$ besetzen (Abb. 1). In den Lücken dieser Packung befinden sich pro dimerer Baueinheit zwei Essigsäuremoleküle (O9, O10, C4, C44), die jeweils zu zwei Dimeren Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (Abb. 2). An jedem Samariumkation koordinieren fünf Acetatgruppen und zwei Wassermoleküle, so daß die Zentralatome von insgesamt neun Sauerstoffatomen im mittleren Abstand von 248 pm (Bereich: 239–258 pm, Tab. II) umgeben sind. Das resultierende Koordinationspolyeder ent-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. G. Meyer.

Tab. I. [Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂] · CH₃COOH: Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Gitterkonstanten [pm, grd]; molares Volumen, V _m [cm ³ /mol]			
Vierkreis-Diffraktometerdaten:			
<i>a</i> = 2695,1(3)	<i>c</i> = 1030,8(4)	V _m = 216,97(5)	
Guinier-Daten:			
<i>a</i> = 2694,8(2)	<i>c</i> = 1030,7(1)	V _m = 216,88 (4)	
Kristallsystem: trigonal; Raumgruppe: R $\bar{3}$ (Nr. 148); Z = 18			
Datensammlung: Vierkreis-Diffraktometer Siemens-Stoe AED2, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 71,07 pm, ω -scan, Scangeschwindigkeit und -breite: variabel („learn-profile“-Methode), 3° ≤ 2 θ ≤ 45°, F(000) = 3420, μ = 41,25 cm ⁻¹			
Datenkorrektur: Untergrund, Polarisations- und Lorentz-Faktoren; Absorption: ψ -scan (20 Reflexe)			
Datenstatistik: 6018 Reflexe gemessen, davon 1859 symmetrieunabhängig; R _{int} = 0,024; 1859 mit F _o ≥ 2 σ (F _o)			
Strukturbestimmung und -verfeinerung: Programm SHELXS 86 und SHELX 76 [6], Streufaktoren nach Cromer <i>et al.</i> [7], Sm: Direkte Methoden; O, C: sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen, „full-matrix least-squares“-Verfeinerung; R = 0,041; R _w = 0,030; w = 0,809/(σ^2 (F _o))			

Lageparameter und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} [pm²]:

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U _{eq} [*]
Sm	0,45487(2)	0,03551(2)	0,55816(4)	231(2)
O1	0,6804(2)	0,8201(2)	0,7045(5)	283(24)
O2	0,6246(2)	0,7308(2)	0,6479(5)	362(27)
C1	0,6558(3)	0,7820(4)	0,6142(8)	301(42)
C11	0,6636(4)	0,8003(4)	0,4760(8)	509(48)
O3	0,7335(2)	0,8081(2)	0,9532(6)	357(28)
O4	0,5600(2)	0,7720(2)	0,8077(6)	350(25)
C2	0,7763(3)	0,8537(4)	0,9127(8)	304(42)
C22	0,8364(4)	0,8614(4)	0,928(1)	555(53)
O5	0,5609(2)	0,7278(2)	0,0825(5)	385(32)
O6	0,6215(2)	0,5863(2)	0,7725(6)	418(29)
C3	0,5853(4)	0,7063(3)	0,1475(9)	349(46)
C33	0,5581(4)	0,6734(4)	0,2733(9)	479(49)
O7w	0,6792(2)	0,6977(2)	0,8510(6)	361(27)
O8w	0,7654(2)	0,7786(2)	0,1894(6)	371(27)
O9	0,4731(3)	0,7266(4)	0,1968(9)	950(52)
O10	0,5329(4)	0,7911(4)	0,3351(9)	890(56)
C4	0,4841(6)	0,7599(5)	0,306(1)	818(80)
C44	0,4314(5)	0,7512(6)	0,381(1)	965(83)

$$* U_{eq} = 1/3[U_{33} + 4/3(U_{11} + U_{22} - U_{12})].$$

spricht einem verzerrten, dreifach überkappten trigonalen Prisma.

Die Carboxylationen treten in unterschiedlichen Koordinationsmustern auf, die von Ouchi *et al.* [4] beschrieben und klassifiziert wurden. Eine ver-

Tab. II. Wichtige internukleare Abstände [pm] und Winkel [grd] in [Sm(CH₃COO)₃(H₂O)₂] · CH₃COOH.

Abstände:			
Sm–Sm'	395,9(5)		
„tridentate-bridging“-Acetatgruppe			
Sm–O1	252,3(5)	Sm–O2	256,5(6)
Sm–O1'	240,8(3)		
C1–O1	129,6(10)	C1–O2	125,2(10)
C1–C11	148,8(12)		
„Z,Z-type-bridging-bidentate“-Acetatgruppe			
Sm–O3'	247,6(5)	Sm–O4	238,6(5)
C2–O3	126,3(9)	C2–O4	127,2(9)
C2–C22	153,6(6)		
„bidentate-chelating type“-Acetatgruppe			
Sm–O5	257,8(6)	Sm–O6	247,1(5)
C3–O5	126,4(8)	C3–O6	125,3(7)
C3–C33	153,4(12)		
Sm–O7w	244,2(4)	Sm–O8w	254,5(4)
Essigsäuremolekül			
C4–O9	137,5(16)	C4–O10	119,4(13)
C4–C44	152,9(4)		
Sm–O9	505,4(8)	Sm–O10	464,9(8)
O9–O5	262,8(7)	O10–O8w	272,0(10)
O7w–O6	272,3(7)	O8w–O3	282,4(8)
O7w–O2	274,2(6)		
O7w–O3	278,5(7)		
Winkel:			
O1–C1–O2	118,0(7)		
O1–C1–C11	119,5(7)	O2–C1–C11	122,4(8)
O3–C2–O4	124,4(4)		
O3–C2–C22	119,0(6)	O4–C2–C22	116,6(7)
O5–C3–O6	118,6(7)		
O5–C3–C33	120,3(5)	O6–C3–C33	121,2(6)
O9–C4–O10	117,9(10)		
O9–C4–C44	115,8(9)	O10–C4–C44	126,3(12)

brückende dreizählige (tridentate-bridging [4]) Acetatgruppe (O1, O2, C1, C11) koordiniert chelatisierend an einem Zentralatom und überbrückt gleichzeitig mit einem Sauerstoffatom zu einem zweiten Samariumkation. Eine andere Art der Brückenfunktion bildet die zweizählige verbrückende (Z,Z-type-bridging-bidentate [4]) Acetatgruppe O3, O4, C2, C22. Sie greift mit ihren Sauerstoffatomen jeweils einzählige an beiden Zentralatomen des Zweikernkomplexes an. Insgesamt entstehen auf diese Weise vier Acetatbrücken pro Dimer. Eine dritte Bindungsfunktion weist das Acetation O5, O6, C3, C33 auf. Es koordiniert zweizählige chelatisierend (bidentate-chelating [4])

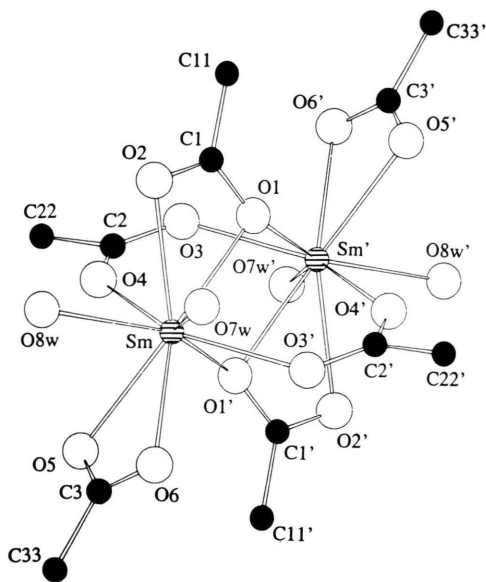


Abb. 1. Die dimere Baueinheit $\{[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\}_2$ in $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$.

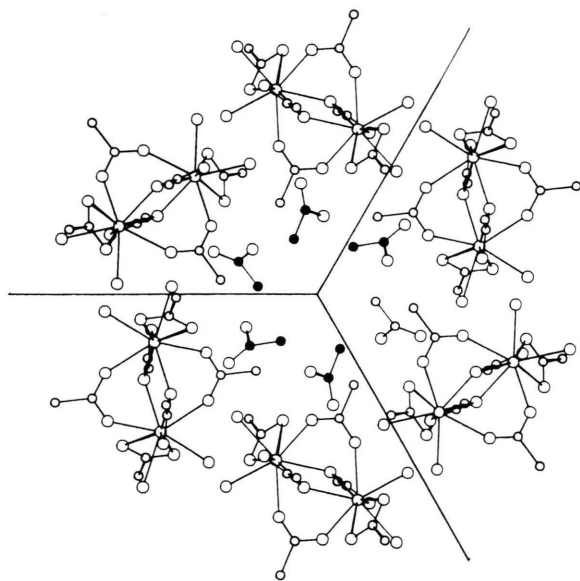


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$: Die Umgebung der einsamen Essigsäuremoleküle.

nur an einem Samariumatom und wirkt somit nicht verbrückend innerhalb des Zweikernkomplexes. Die Koordinationssphäre der Samariumkationen wird durch zwei Wassermoleküle (O7w und O8w) vervollständigt.

Acetatverbrückte dimere Baugruppen treten in der Kristallchemie der Lanthanidacetathydrate recht häufig auf, wie z. B. in den Tri- und Tetrahydraten. Diesen Baugruppen kommt die gleiche Summenformel $\{[\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\}_2$ wie im Essigsäureaddukt zu, jedoch liegen pro Metallion zwei zweizählig chelatisierende und eine dreizählig verbrückende Acetatgruppe vor, so daß die Metallatome nur durch zwei Brücken verbunden sind. Ähnliche Zweikernkomplexe bilden auch einige Acetat-Chlorid-Hydrate der Lanthanide $[\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{La} - \text{Sm}$) [5], in denen allerdings nur eine Acetatgruppe pro Lanthanidkation vorhanden ist. Auffällig ist der recht kurze Abstand $\text{Sm} - \text{Sm}$ von 395,9 pm im Essigsäureaddukt im Vergleich zum Acetat-tetrahydrat mit $d(\text{Sm} - \text{Sm}) = 423,9$ pm. Ob dies eine Folge der zwei zusätzlichen „Verklammerungen“ ist, bleibt offen. Die mittleren Abstände $\text{Sm} - \text{O}$ (247,8 pm) im Essigsäureaddukt und im Tetrahydrat (247,5 pm) sind hingegen gleich groß. Dem gegenüber steht der kurze überbrückende $\text{Sm} - \text{O}$ -Abstand der dreizähligen Acetatgruppe von 240,8 pm im Vergleich zum entsprechenden Abstand im Tetrahydrat, der mit 259,4 pm deutlich länger ist.

Die Abstände $\text{C} - \text{O}$ und $\text{C} - \text{C}$ innerhalb der Acetationen sind trotz verschiedener Bindungsfunktion in $[\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ einander sehr ähnlich. Sie liegen im Bereich von 125 bis 130 pm für $\text{C} - \text{O}$ - und 148–153 pm für $\text{C} - \text{C}$ -Bindungen. Ein gewisser Trend zeichnet sich aber ab: Die unsymmetrisch koordinierende, verbrückende dreizählige Acetatgruppe weist ungleiche Abstände $\text{C}1 - \text{O}1$ (129,6 pm) und $\text{C}1 - \text{O}2$ (125,2 pm) auf, während diese Abstände bei symmetrischer Koordination nahezu gleich lang sind. Die Bindungswinkel $\text{O} - \text{C} - \text{O}$ bzw. $\text{O} - \text{C} - \text{C}$ weichen nur wenig von 120° ab. Die Bindungsabstände $\text{C} - \text{O}$ im Essigsäuremolekül sind mit 119 und 138 pm hingegen sehr verschieden. Sie entsprechen den Abständen einer $\text{C} = \text{O}$ -Doppelbindung (122 pm) bzw. einer $\text{C} - \text{O}$ -Einfachbindung (142 pm), so daß man O9 der OH-Funktion und O10 der Carbonylfunktion im Essigsäuremolekül zuordnen kann. Diese Unterschiede spiegeln sich auch im

IR-Spektrum wider: Die Absorptionsbande bei 1705 cm⁻¹ kann man der C=O-Valenzschwingung des Essigsäuremoleküls zuordnen. Die aufgespaltenen Banden bei 1600, 1560 und 1470, 1430 cm⁻¹ entstehen durch die antisymmetrischen bzw. symmetrischen CO-Valenzschwingungen der verschiedenen Acetationen.

Wasserstoffbrückenbindungen unterschiedlicher Art und Stärke verbinden die Zweikernkomplexe miteinander. Die Koordinationswasser-Moleküle unterhalten mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen zu Carboxylsauerstoffatomen, wie man den Kernabständen O7w-O6 (272 pm) bzw. O7w-O2 (274 pm) und O8w-O3 (282 pm) entnehmen kann. Sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen treten zwischen der Hydroxylfunktion des Essigsäuremoleküls und den dimeren Baueinheiten

auf, d(O9-O5) = 263 pm, während der Carbonylteil zu einem Koordinationswasser-Molekül eine schwächere Bindung unterhält: d(O10-O8w) = 272 pm. Diese Aussage wird auch durch das IR-Spektrum gestützt: Banden zwischen 2500 und 2900 cm⁻¹ zeigen starke Wasserstoffbrückenbindungen an, in die Carbonsäureprotonen eingebunden sind*.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Unterstützung.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55683, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

-
- [1] S. Ganapathy, V. P. Chacko, R. G. Bryant und M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3159 (1986); R. Fuchs, Dissertation, Univ. Tübingen (1983).
- [2] A. Lossin und G. Meyer, bisher unveröffentlicht.
- [3] M. C. Favas, D. L. Kepert, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc.* **1980**, 454 (1980); J. W. Bats, R. Kalus und H. Fuess, *Acta Crystallogr.* **B35**, 1225 (1979); L. A. Aslanow, I. K. Abdul'minev, M. A. Porai-Koshits und V. I. Ivanow, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **205**, 343 (1972).
- [4] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki und Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **92**, 29 (1988).
- [5] Th. Schleid und G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **583**, 44 (1990); G. Meyer, A. Lossin und Th. Schleid, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 529 (1991).
- [6] G. M. Sheldrick, Programm SHELX 76, Cambridge (U.K.) (1976); Programm SHELXS 86, Göttingen (1986).
- [7] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968); D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).