

Selten-Erd-Mandelate. Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ und $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

Synthesis and Crystal Structures of $\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ and $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$

Claudia Bromant, Wassiliki Nika, Ingo Pantenburg und Gerd Meyer

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Sonderdruckenforderungen an Prof. Dr. Gerd Meyer. Fax: +49 221 470 5083.

E-mail: gerd.meyer@uni-koeln.de

Z. Naturforsch. **60b**, 753–757 (2005); eingegangen am 11. April 2005

$\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ and $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (ManH = mandelic acid) have been synthesized by slow evaporation of aqueous solutions of rare-earth salts ($\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) with mandelic acid (α -hydroxy-phenyl acetic acid, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$) and their crystal structures were determined on the basis of X-ray data. In the crystal structure of $\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ (**1**) (monoclinic, $P2_1$, $a = 574.8(1)$, $b = 3042.5(4)$, $c = 908.4(1)$ pm, $\beta = 92.09(2)^\circ$, $Z = 2$) the Pr(III) ions are surrounded by eight oxygen atoms in a distorted square antiprismatic fashion with distances Pr-O in the range 241 to 254 pm. These polyhedra are connected by coordinative bonds to chains paralleling the crystallographic [100] direction. In $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**) (orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 577.7(3)$, $b = 1816.3(13)$, $c = 2329.4(13)$ pm, $Z = 4$) the crystal structure contains isolated complexes with octa-coordinated erbium atoms chelated by three mandelate anions through one of their carboxylate oxygen atoms and the alcoholic hydroxyl group. Two water molecules complete the distorted square antiprismatic coordination sphere.

Key words: Rare-Earth Mandelates, Praseodym Mandelates, Erbium Mandelates, Mandelic Acid

Einleitung

α -Hydroxycarbonsäuren spielen in vielen biologischen Prozessen eine wichtige Rolle. Darüber hinaus finden Mandelsäurederivate, speziell die Atropinderivate Homatropin und Ipratropiumbromid, aufgrund ihrer bakteriziden Wirkung in der Medizin ein breites Anwendungsgebiet.

Wir beschäftigen uns seit geraumer Zeit intensiv mit der systematischen Untersuchung der Selten-Erd-Salze verschiedener Mono- und Dicarbonsäuren [3–13], die dem derzeit sehr stark beachteten Gebiet der Koordinationspolymere zugeordnet werden können. Während bei den Selten-Erd-Salzen der Monocarbonsäuren besonders die Acetate und Formiate strukturell recht gut untersucht sind [14, 15], sind unsere Kenntnisse über die Hydroxy- und Dicarbonsäuren noch sehr lückenhaft. Dies gilt insbesondere auch für Salze der α -Hydroxyphenyl-essigsäure, der Mandelsäure [16–19]. Diese erschien uns wegen ihrer zusätzlichen funktionellen Gruppe für eine weitergehende Erkundung der Mono- und Dicarbonsäuren als besonders geeignet. Unser zusätzliches Interesse galt der Frage, ob sich durch den Einsatz des kom-

plexen Mandelat-Anions azentrisch kristallisierende Salze darstellen lassen, deren nicht-linear optische Eigenschaften von besonderem Interesse sein könnten.

Als erste Ergebnisse dieser Untersuchungen möchten wir im Folgenden die Verbindungen $\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ (**1**) [1] und $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**) [2] (ManH = Mandelsäure) vorstellen.

Experimenteller Teil

Synthesen

Hellgrüne prismatische Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ (**1**) erhielt man durch langsames Einengen einer frisch bereiteten wässrigen Lösung von Praseodymhydroxid (0,4 g; 2 mmol), zu der ein Überschuss eines racemischen Mandelsäuregemisches (0,9 g; 6 mmol) gegeben wurde.

Zur Synthese von $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**) wurden in einer wässrigen Lösung von 0,8 g (2 mmol) $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,5 g (10 mmol) R(-)-Mandelsäure gelöst. Anschließend wurde bis zum Erreichen von pH = 5 tropfenweise Ammoniakwasser hinzu gegeben. Durch langsames Verdunsten bei Raumtemperatur erhielt man nach etwa vier Tagen rosafarbene Einkristalle der Zusammensetzung $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

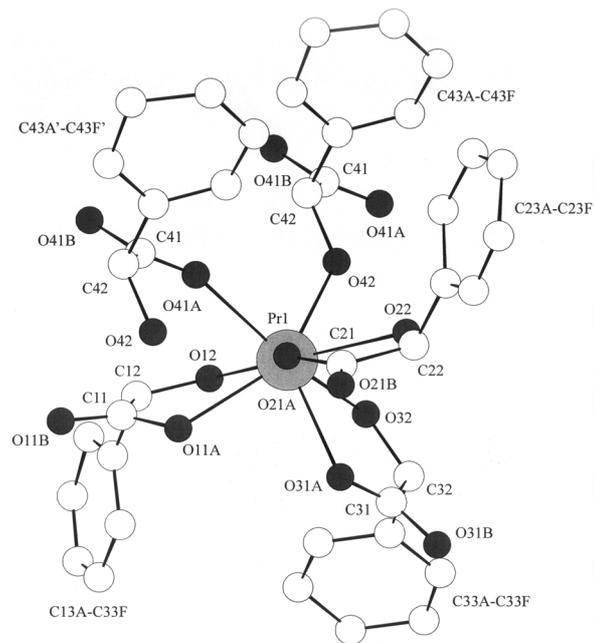
Tab. 1. Pr(Man)₃(ManH) (**1**) und Er(Man)₃(H₂O)₂ (**2**): Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

	1	2
Summenformel	C ₃₂ H ₂₉ O ₁₂ Pr	C ₂₄ H ₂₅ O ₁₁ Er
Kristallform	prismatisch	prismatisch
Kristallfarbe	grün	rosa
Abmessungen [mm]	0,25×0,2×0,15	0,3×0,2×0,2
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ (Nr. 4)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Zellparameter <i>a</i> [pm]	574,8(1)	577,7(3)
<i>b</i> [pm]	3042,5(4)	1816,3(13)
<i>c</i> [pm]	908,4(1)	2329,4(13)
β [°]	92,09(2)	
Zellvolumen [pm ³]	1587,4(4) 10 ⁶	2444,0(3) 10 ⁶
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1,561	1,785
Formelmass [g mol ⁻¹]	746,23	656,70
<i>F</i> (000)	752	1300
Messgerät	STOE Image Plate Diffraction System I	
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm)	
Messgeometrie	0° ≤ φ ≤ 200°; $\Delta\varphi = 2^\circ$	
Anzahl Bilder	100	100
Belichtungszeit [min]	4	5
Detektorabstand [mm]	60	60
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\max}$	1,90°/28,15°	1,75°/24,21°
h_{\min}/h_{\max} , k_{\min}/k_{\max}	-6/6, -34/34,	-6/6, -20/20
l_{\min}/l_{\max}	-10/10	-26/26
Reflexe, gesamt	10196	15670
unabhängig	4705	3648
beobachtet	4094	2797
σ -Schranke	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]
<i>R</i> _{int}	0,0842	0,2141
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1,495	3,494
Absorptionskorrektur	-	numerisch [21, 22]
Transmission <i>T</i> _{min/max}	-/-	0,5030 / 0,6845
Flack <i>x</i>	-*	0,00 (4)
Strukturlösung	SIR92 [23]	
Verfeinerung	SHELXL93 [24]	
Anzahl Parameter	412	328
<i>R</i> 1 (beob./alle)	0,0676 / 0,0802	0,0759 / 0,0984
<i>wR</i> 2 (beob./alle)	0,1501 / 0,1554	0,1662 / 0,1755
<i>S</i> (beob./alle)	1,100 / 1,100	1,087 / 1,087
Restdichte [$\Delta\rho$]	-2,114/1,392	-1,548/1,564
[e 10 ⁻⁶ pm ⁻³]		

F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren. Es gilt: $R1 = \Sigma||F_o| - |F_c||/\Sigma|F_o|$, $wR2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2/\Sigma w(|F_o|^2)^2]^{1/2}$, $S_2 = [\Sigma w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2/(n-p)]^{1/2}$. Die minimierte Funktion ist $w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$ mit dem Gewichtsschema $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0,0486P)^2 + 16,2338P$ für **1** und $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|^2) + (0,0686P)^2$ für **2**, mit $P = (|F_o|^2 + 2|F_c|^2)/3$. Die sekundäre Extinktion wird über $F_c^* = kF_c[1 + 0,001 \cdot |F_c|^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$ berücksichtigt. * Die Verbindung Pr(Man)₃(ManH) wurde als Inversionszwilling verfeinert. Dabei ergab sich ein Individuenverhältnis von 2:1 (Batch Scale Factor = 0,33).

Tab. 2. Pr(Man)₃(ManH) (**1**) und Er(Man)₃(H₂O)₂ (**2**): Ausgewählte interatomare Abstände [pm] (Standardabweichung).

	1	2	
Pr-O11A	243,8(10)	Er-O11A	228,2(13)
Pr-O12	251,1(11)	Er-O12	239,6(13)
Pr-O21A	241,4(10)	Er-O21A	230,6(13)
Pr-O22	254,3(11)	Er-O22	234,8(13)
Pr-O31A	247,6(9)	Er-O31A	232,9(16)
Pr-O32	250,6(11)	Er-O32	243,3(16)
Pr-O41A	244,2(9)	Er-O4	236,1(16)
Pr-O42	249,5(10)	Er-O5	247,0(13)
C12-O12	140,5(18)	C12-O12	142,0(20)
C22-O22	143,0(20)	C22-O22	142,0(20)
C32-O32	144,5(16)	C32-O32	146,0(20)
C42-O42	146,4(16)		
C11-O11A	129,2(18)	C11-O11A	126,0(20)
C11-O11B	120,1(19)	C11-O11B	126,0(20)
C21-O21A	127,8(11)	C21-O21A	130,0(20)
C21-O21B	121,3(18)	C21-O21B	122,0(20)
C31-O31A	125,0(20)	C31-O31A	127,0(30)
C31-O31B	128,3(19)	C31-O31B	128,0(30)
C41-O41A	123,0(20)		
C41-O41B	133,0(20)		

Abb. 1. Umgebung von Pr³⁺ in Pr(Man)₃(ManH) (**1**).

Kristallstrukturbestimmungen

Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem STOE-Diffraktometer gesammelt (IPDS-Flächenzähler, Mo-K α -Strahlung: $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator, Steuerrechner DEC Alpha). Zur Erfassung der Messdaten, Bestimmung der Metrik, Integration der Reflexe und Da-

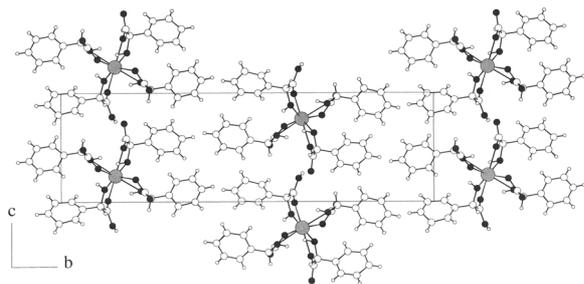


Abb. 2. Zur Kristallstruktur von $\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ (**1**). Projektion entlang der a -Achse.

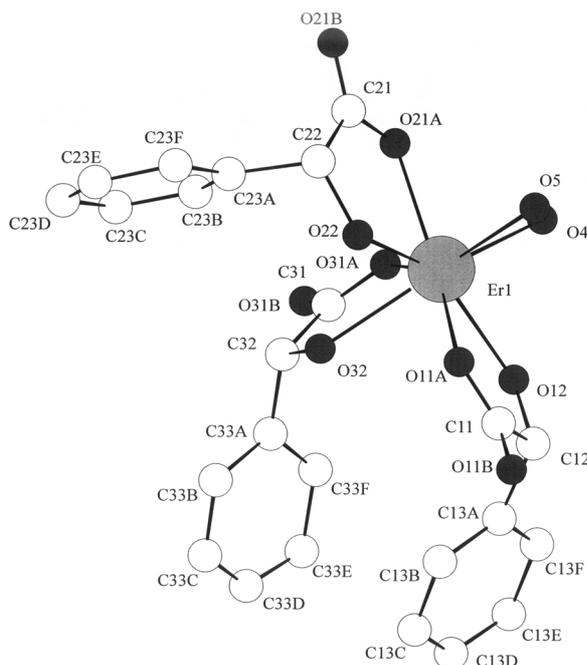


Abb. 3. Umgebung von Er^{3+} in $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**).

tenreduktion diente das STOE-Programmsystem [20]. Die Reflexe wurden unter der Annahme eines dynamischen Profils integriert. Dabei traten keine Reflexüberlappungen auf. Die Datenreduktion erfolgte über eine Lorentz- und Polarisationskorrektur. Die Absorptionseffekte wurden nach Vermessen der Kristalle unter dem Lichtmikroskop und Optimierung der Kristallabmessungen mit dem Programm X-SHAPE [21] numerisch korrigiert [22]. Die Strukturlösungen gelangen jeweils mit Direkten Methoden [23]. Die Strukturen wurden mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit $|F_0|^2$ unter Verwendung der vollständigen Matrix verfeinert [24]. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. Chemisch äquivalenten H-Atomen wurde dabei jeweils ein gemeinsam verfeinerter isotroper Auslenkungsparameter zugeordnet. Die H_2O -Moleküle in (**2**) wurden ohne Angabe von H-Atomen

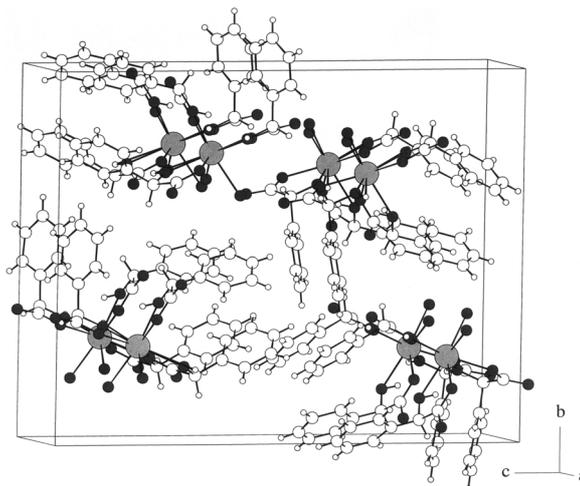


Abb. 4. Perspektivische Darstellung eines Ausschnittes aus der Kristallstruktur von $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**).

verfeinert. Die Kristalldaten der Verbindungen sowie Daten zur Messung der Reflexe und zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefasst [25]. Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Abb. 1 und 3 zeigen die einzelnen Baugruppen, die Abb. 2 und 4 die jeweilige Packung der Ionen im Kristall.

Ergebnisse und Diskussion

Strukturbeschreibungen

$\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ (**1**). An das Pr^{3+} -Kation im wasserfreien $\text{Pr}(\text{Man})_3(\text{ManH})$ (**1**) koordinieren acht Sauerstoffatome und bilden, wie auch in $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**), ein verzerrtes quadratisches Antiprisma mit Pr-O-Abständen zwischen 241,4(10) (Pr-O21A) und 254,3(11) pm (Pr-O22), Abb. 1. Die acht Sauerstoffatome gehören zu drei Mandelat-Anionen (Man^- , O11A, O12, O21A, O22, O31A, O32) und zwei Mandelsäure-Molekülen (ManH , O41A, O42) (Abb. 1). Kristallographisch existieren zwei unterschiedliche Mandelat-Anionen im Verhältnis 1:2. Sie haben R- bzw. S-Konformation. Das Mandelsäuremolekül zeigt S-Konformation. Bei den Mandelat-Anionen erfolgt die Koordination an das zentrale Pr^{3+} -Kation jeweils über das Sauerstoffatom der OH-Gruppe (O12, O22, O32) und ein Sauerstoffatom der jeweiligen Carboxylgruppe (O11A, O21A, O31A). Unter Ausbildung eines Fünfringes werden dabei Pr-O(OH)-Abstände zwischen 250,6(11) und 254,3(11) pm und Pr-O(Carboxyl)-Abstände zwischen 241,4(10) und 247,6(9) pm beobachtet.

Vergleichbare Werte ergeben sich bei den koordinativen Bindungen des Mandelsäure-Moleküls zum Selten-Erd-Kation (Pr1-O41A = 244,2(9); Pr1-O42 = 249,5(10) pm).

Die Mandelsäure-Moleküle verknüpfen jeweils zwei Praseodym-Ionen monodentat zu einer Kette entlang [100]. Die Praseodym-Kationen haben in diesen Ketten einen äquidistanten Abstand von 574,8(13) pm (Abb. 2). Entlang [100] ordnen sich die drei Mandelat-Anionen sowie die Mandelsäure-Moleküle zu einem Rechteck entlang der Kette. Dabei sind die Phenylringe derart gegeneinander verdreht, dass die Kante des einen auf die Fläche des anderen Ringes zeigt und somit π - π -Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der Mandelsäure und dem nicht an Pr^{3+} bindenden Carboxylat-Sauerstoffatom des R-konfigurierten Mandelat-Anions ($\text{O} \cdots \text{O} = 243,4(10)$ pm) werden die Ketten zu gewellten Schichten parallel (010) verknüpft.

$\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (**2**). In der zentralen, molekularen Baueinheit der neutralen, einkernigen Verbindung $\text{Er}(\text{Man})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ist das Er^{3+} -Ion von acht Sauerstoff-Atomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas umgeben (Abb. 3). Die Abstände der Sauerstoff-Atome zum Zentralion liegen dabei im Bereich von 228,2(13) (Er-O11A) bis 247,0(13) pm (Er-O5). Das Koordinationspolyeder wird aus zwei Hydratwasser-Molekülen (O4, O5) sowie sechs

Sauerstoff-Atomen aus drei kristallographisch unabhängigen Mandelat-Anionen gebildet. Jedes dieser Anionen koordiniert einerseits über das Sauerstoffatom der Hydroxy-Gruppe (Er-O12 = 239,6(13); Er-O22 = 234,8(13); Er-O32 = 243,3(16) pm) und andererseits monodentat über das Sauerstoffatom der Carboxylat-Gruppe (Er-O11A = 228,2(13); Er-O21A = 230,6(13); Er-O31A = 232,9(16) pm) an das zentrale Erbium-Ion. Die C-O-Abstände in den Carboxylatgruppen liegen im Bereich von 126 (C11-O11B) bis 128 pm (C31-O31B), bei den Hydroxy-Gruppen werden C-O-Abstände im Bereich von 142 (C12-O12) bis 146 pm (C32-O32) gemessen.

Der kürzeste Abstand zwischen den Erbiumatomen zweier Monomere beträgt 577,7(13) pm. In der Kristallstruktur ordnen sich die Phenylringe zweier benachbarter Monomere parallel zueinander an (Abb. 4). Der Abstand der aromatischen Zentren beträgt 580 pm, so dass stabilisierende π - π -Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können [26]. Desweiteren werden keine ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Monomeren beobachtet. Donor-H-Akzeptor-Kontakte werden lediglich zwischen den Atomen O12 und O11B sowie zwischen den Atomen O22 und O31A beobachtet. Die $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände betragen dabei 266 bzw. 264 pm.

Dank

Wir danken dem Land Nordrhein-Westfalen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Azentrische Kristalle“) für die finanzielle Unterstützung.

- | | |
|---|--|
| <p>[1] C. Bromant, G. Meyer, Z. Kristallogr. Suppl. 17, 135 (2000).</p> <p>[2] W. Nika, G. Meyer, Z. Kristallogr. Suppl. 18, 133 (2001).</p> <p>[3] D. Deiters, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 622, 325 (1996).</p> <p>[4] I. Kutlu, G. Meyer, G. Oczko, J. Legendziewicz, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 34, 231 (1997).</p> <p>[5] G. Oczko, J. Legendziewicz, J. Mrozinski, G. Meyer, J. Alloys Comp. 275-277, 219 (1998).</p> <p>[6] J. Legendziewicz, M. Borzechowska, G. Oczko, G. Meyer, New J. Chem. 24, 53 (2000).</p> <p>[7] G. Meyer, I. Kutlu, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 975 (2000).</p> <p>[8] C. Bromant, G. Meyer, Z. Kristallogr. Suppl. 18, 139 (2001).</p> <p>[9] C. Bromant, M. S. Wickleder, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 627, 768 (2001).</p> <p>[10] G. Oczko, J. Legendziewicz, M. S. Wickleder, G. Meyer, J. Alloys Comp. 341, 255 (2002).</p> | <p>[11] G. Meyer, C. Bromant, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 6 (2003).</p> <p>[12] H. Flemig, C. Bromant, G. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 630, 1721 (2004).</p> <p>[13] W. Nika, I. Pantenburg, G. Meyer, Acta Crystallogr. E61, m138 (2005).</p> <p>[14] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, Coord. Chem. Rev. 92, 29 (1988).</p> <p>[15] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyathan, Angew. Chem. 116, 1490 (2004), Angew. Chem. Int. Ed. 43, 1466 (2004).</p> <p>[16] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, Acc. Chem. Res. 16, 146 (1983).</p> <p>[17] G. Bergerhoff, I. D. Brown, Crystallographic Databases, p. 77–95, IUCr, Chester (1987).</p> <p>[18] Y. Ren, G. Yan, L. Wang, J. Wu, Taiyuan Gongye Daxue Xuebao 26(3), 20 (1995).</p> <p>[19] D. K. Koppikar, S. Soundararajan, Bull. Soc. Chim. Belges 90(11), 1109 (1981).</p> <p>[20] IPDS-Bedienungsanleitung, Stoe, Darmstadt (1997).</p> |
|---|--|

- [21] X-SHAPE V 1.02, Stoe, Darmstadt (1997).
- [22] X-RED V 1.08a, Stoe, Darmstadt (1997).
- [23] A. Altomare, G. Cascarano, A. Guagliardi, C. Giacovazzo, *J. Appl. Crystallogr.* **27**, 435 (1994).
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. Göttingen, Deutschland (1993).
- [25] Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „Supplementary publication nos. CCDC-268155, Pr(Man)₃(ManH) (**1**) und CCDC-268154, Er(Man)₃(H₂O)₂ (**2**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [26] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 651 (2001).