

Л. А. АСЛАНОВ, И. К. АБДУЛЬМИНЕВ, М. А. ПОРАЙ-КОШИЦ, В. И. ИВАНОВ

# СТРОЕНИЕ ЧЕТЫРЕХВОДНОГО АЦЕТАТА ЭРБИЯ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 13 XII 1971)

Ацетаты редкоземельных элементов от самария до лютеция кристаллизуются с четырьмя молекулами воды, причем все эти вещества изоструктурны <sup>(1)</sup>. Представляло интерес расшифровать строение одного из них и сравнить со структурой моногидрата ацетата церия <sup>(2)</sup>. Для рентгеноструктурного исследования был выбран ацетат эрбия  $\text{Er}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Монокристаллы были получены упариванием на водяной бане раствора, образовавшегося в результате взаимодействия окиси эрбия и ледяной уксусной кислоты. Так как вещество на воздухе выветривается, то съемка рентгенограмм ацетата эрбия проводилась с кристалла, помещенного в капилляр.

Трехмерный набор рефлексов ( $h k 0 - h k 7$ ,  $h 0 l$  и  $0 k l - 6 k l$ )  $|F|_{\max}^2 / |F|_{\min}^2 = 101$ ,  $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 0,69$  получен в камерах КФОР (МО-

Таблица 1

Координаты атомов и индивидуальные тепловые поправки в структуре  $\text{Er}(\text{ac})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  \*

| Атомы                            | x          | y          | z          | $B_j, \text{\AA}^2$ |
|----------------------------------|------------|------------|------------|---------------------|
| Er                               | 0,4116 (1) | 0,0898 (1) | 0,1846 (2) | 2,0 (2)             |
| O <sub>1</sub>                   | 0,648 (2)  | 0,096 (2)  | 0,0229 (3) | 4,1 (3)             |
| O <sub>2</sub>                   | 0,727 (2)  | 0,209 (2)  | -0,071 (2) | 2,7 (3)             |
| O <sub>3</sub>                   | 0,177 (3)  | 0,181 (2)  | 0,363 (3)  | 4,9 (5)             |
| O <sub>4</sub>                   | 0,454 (2)  | 0,307 (2)  | 0,202 (3)  | 3,9 (4)             |
| O <sub>5</sub>                   | 0,468 (2)  | 0,096 (2)  | -0,127 (3) | 3,5 (4)             |
| O <sub>6</sub>                   | 0,390 (2)  | 0,270 (2)  | -0,074 (3) | 4,1 (4)             |
| O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O  | 0,162 (2)  | -0,062 (2) | 0,272 (3)  | 4,0 (4)             |
| O <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O  | 0,278 (2)  | -0,080 (2) | 0,523 (3)  | 4,7 (4)             |
| O <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O  | 0,736 (3)  | 0,494 (2)  | 0,083 (3)  | 4,7 (5)             |
| O <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O | 0,897 (3)  | 0,331 (2)  | 0,272 (3)  | 4,6 (5)             |
| C <sub>1</sub>                   | 0,783 (4)  | 0,171 (3)  | 0,021 (5)  | 4,4 (5)             |
| C <sub>2</sub>                   | 0,956 (4)  | 0,209 (3)  | -0,025 (4) | 3,7 (4)             |
| C <sub>3</sub>                   | 0,278 (3)  | 0,288 (3)  | 0,315 (4)  | 3,4 (4)             |
| C <sub>4</sub>                   | 0,266 (4)  | 0,413 (3)  | 0,360 (5)  | 4,2 (2)             |
| C <sub>5</sub>                   | 0,442 (3)  | 0,222 (2)  | -0,182 (4) | 4,0 (5)             |
| C <sub>6</sub>                   | 0,435 (5)  | 0,290 (4)  | -0,347 (6) | 5,0 (6)             |

\* Здесь и в табл. 2 в скобках указаны погрешности координат атомов для эрбия в четвертом, для остальных атомов в третьем значке после запятой.

излучение). Для каждого слоя обратной решетки был получен пакет пленок (5—8 штук) с кратными экспозициями. Параметры элементарной ячейки определялись в камере КФОР с точностью 0,3%  $a = 9,44$ ,  $b = 10,57$ ,  $c = 9,32$  Å,  $\alpha = 64,9$ ,  $\beta = 55,7$ ,  $\gamma = 91,1^\circ$ , пространственная группа  $P\bar{1}$ ,  $N = 2$ . Структура была решена методом тяжелого атома: координаты атома эрбия найдены в результате расчета межатомной функции, а все легкие атомы выявлены из двух последовательных приближений трехмерного рас-

пределения электронной плотности. Позиционные и тепловые параметры атомов уточнялись методом наименьших квадратов в изотропном приближении по 2207 отражениям до  $R = 0,106$ . Их значения приведены в табл. 1.

Основным структурным элементом, повторением которого построен практически (если не считать двух молекул воды) весь кристалл, является центросимметричный димер состава  $\text{Er}_2(\text{OOCCH}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Его строение изображено на рис. 1.

Две карбоксильные группы из трех независимых являются бидентатно-циклическими, а третья — тридентатной мостиково-циклической. Коор-

Таблица 2  
Межатомные расстояния в структуре  
 $\text{Er}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

| Атомы                              | Расстояния, Å | Атомы                          | Расстояния, Å |
|------------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| Er—O <sub>1</sub>                  | 2,49 (2)      | C <sub>1</sub> —O <sub>1</sub> | 1,36 (4)      |
| Er—O <sub>2</sub>                  | 2,30 (2)      | C <sub>1</sub> —O <sub>2</sub> | 1,19 (4)      |
| Er—O <sub>3</sub>                  | 2,41 (3)      | C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> | 1,45 (5)      |
| Er—O <sub>4</sub>                  | 2,41 (2)      | C <sub>3</sub> —C <sub>3</sub> | 1,20 (4)      |
| Er—O <sub>5</sub>                  | 2,60 (2)      | C <sub>3</sub> —O <sub>4</sub> | 1,31 (4)      |
| Er—O <sub>6</sub>                  | 2,48 (3)      | C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> | 1,55 (5)      |
| Er—O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O | 2,31 (3)      | C <sub>5</sub> —O <sub>5</sub> | 1,29 (4)      |
| Er—O <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O | 2,30 (3)      | C <sub>5</sub> —O <sub>6</sub> | 1,19 (4)      |
| Er—O <sub>5</sub> '*               | 2,39 (2)      | C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> | 1,45 (5)      |

\* Штрих означает атом, полученный разномножением центром симметрии.

мостиково-циклической ацетатной группы, получаемый из атома O<sub>5</sub> разномножением в центре инверсии. Такой способ присоединения карбоксильных групп к вершинам координационного полиэдра придает половине димера приблизительную симметрию C<sub>2</sub>. Полиэдр эрбия сильно искажен — треугольные основания призмы не вполне параллельны и слегка повернуты друг относительно друга вокруг оси третьего порядка. Ребро многогранника, на концах которого лежат атомы O<sub>5</sub> и O<sub>5</sub>', является общим для двух координационных полиэдров димера.

Межатомные расстояния Er—O для одной из бидентатно-циклических групп равны между собой Er—O<sub>3</sub> = Er—O<sub>4</sub> = 2,41 Å, а у другой подчиняются общей для бидентатно-циклических групп закономерности (<sup>2-5</sup>): связь Er—O<sub>2</sub> = 2,30 Å существенно короче связи Er—O<sub>1</sub> = 2,49 Å (погрешности см. в табл. 2). Тридентатная мостиково-циклическая группа имеет, как обычно, две короткие, но неравноценные связи Er—O<sub>5</sub>' = 2,39, Er—O<sub>6</sub> = 2,48 Å, стягивающие два атома эрбия, и одну ослабленную Er—O<sub>5</sub> = 2,60 Å, придающую группе циклический характер. Молекулы воды лежат от атома эрбия на расстояниях меньших, чем большинство атомов кислорода карбоксильных групп (табл. 2). Межатомные расстояния и валентные углы в ацетатных группах не отличаются от приводимых в литературе (табл. 2 и 3).

Молекулы воды образуют водородные связи между димерами. Молекула O<sub>7</sub> связана с атомом O<sub>2</sub>' (2,70 Å), полученным разномножением атома O<sub>2</sub>

динационное число эрбия равно девяти; его координационный полиэдр может быть описан как трехпачечная тригональная призма (рис. 2). Все три ацетатных остатка отдают по одному атому кислорода O<sub>2</sub>, O<sub>4</sub>, O<sub>6</sub> в одно и то же треугольное основание призмы, а по второму — O<sub>1</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>5</sub> — на образование «шапочек» над ее четырехугольными боковыми гранями. По углам второго основания тригональной призмы расположены два атома кислорода молекул воды O<sub>7</sub> и O<sub>8</sub> и атом O<sub>5</sub>'

Таблица 3  
Величины валентных углов\* в структуре  
 $\text{Er}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

| Атомы                                          | Углы, град | Атомы                                          | Углы, град |
|------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------|------------|
| O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —O <sub>2</sub> | 114,2      | O <sub>4</sub> —C <sub>3</sub> —C <sub>4</sub> | 115,9      |
| O <sub>1</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> | 107,4      | O <sub>5</sub> —C <sub>5</sub> —O <sub>6</sub> | 119,6      |
| O <sub>2</sub> —C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> | 136,7      | O <sub>5</sub> —C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> | 121,9      |
| O <sub>3</sub> —C <sub>3</sub> —O <sub>4</sub> | 116,3      | O <sub>5</sub> —C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> | 117,0      |
| O <sub>3</sub> —C <sub>3</sub> —O <sub>4</sub> | 127,7      |                                                |            |

центром симметрии  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$  и с атомом  $O_8$  (2,67 Å), размноженным центром  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Молекула воды  $O_8$  образует одну водородную связь с атомом  $O_{10}''$  (2,72 Å), принадлежащим комплексу, полученному размножением исходного центром  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , и вторую — с молекулой воды  $O_{10}'$  (2,30 Å — аномально короткое расстояние). Молекула воды  $O_9$  соединяет два димера, образуя связи с атомом  $O_4$  (2,60 Å) и с атомом  $O_6'$  (2,77 Å), размноженным центром  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ . Наконец, между молекулами воды  $O_9$  и  $O_{10}' \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$ ,

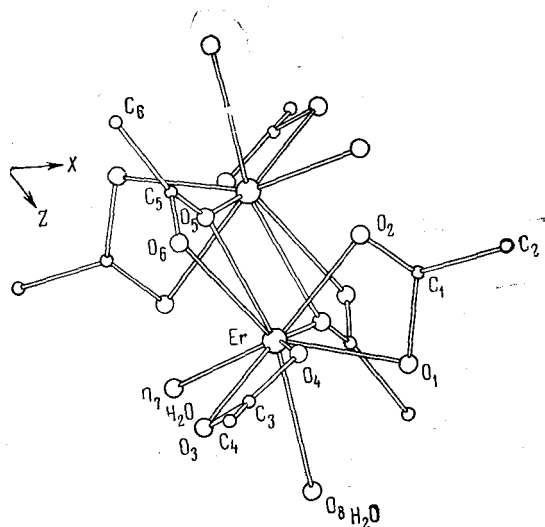


Рис. 1

по-видимому, также есть водородная связь (2,80 Å).

Результаты структурных исследований показывают, что представление о координационном числе 6—7 в тетрагидратах ацетатов лантанидов, полученное на основе

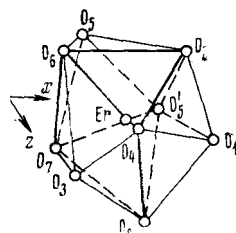


Рис. 2

интерпретации и.-к. и абсорбционных спектров <sup>(6)</sup>, оказалось ошибочным. По-видимому, эти данные не учитывают наличия в координационной сфере атома металла двух молекул воды.

Из сопоставления структур ацетатов  $Er(ac)_3 \cdot 4H_2O$  и  $Ce(ac)_3 \cdot H_2O$  <sup>(2)</sup> следует, что увеличение количества молекул воды в первом соединении по сравнению со вторым и уменьшение радиуса атома металла не меняет координационное число лантанидов, но, вероятно, влияет на структурные функции лигандов. Возможно, сохранению высокого координационного числа при уменьшении размера центрального атома способствует то обстоятельство, что циклические ацетатные группы более компактны, чем мостиковые или мостиково-циклические. Уменьшение радиуса при переходе от церия к лантанидам, лежащим после неодима, компенсируется превращением одной мостиковой и одной тридентатной группы в  $Ce(ac)_3 \cdot H_2O$  в две циклические в  $Er(ac)_3 \cdot 4H_2O$ .

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
30 XI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. В. Надеждина, В. И. Иванов и др., ЖОХ, 36, № 9, 1560 (1966). <sup>2</sup> Г. Г. Садиков, Г. А. Кукина, М. А. Порай-Кошиц, ЖСХ, 8, № 3, 551 (1967). <sup>3</sup> Г. Г. Садиков, Г. А. Кукина и др., ЖСХ, 9, № 1, 145 (1968). <sup>4</sup> Л. А. Асланов, И. К. Абдульминев и др., ЖСХ, 12, № 5, 937 (1971). <sup>5</sup> И. К. Абдульминев, Л. А. Асланов, М. А. Порай-Кошиц, ЖСХ, 12, № 5, 936 (1971). <sup>6</sup> D. G. Karraker, J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, № 9, 2815 (1969).