

Kristall- und Molekülstruktur von Arsen-*tris*(trifluoracetat)

D. Rosmann, K.-W. Klinkhammer und A. Schmidt*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, D-70569 Stuttgart,
Federal Republic of Germany

Zusammenfassung. Arsen-*tris*(trifluoracetat) (**1**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc mit $a = 1229.3$, $b = 1697.9$, $c = 1243.5$ pm, $\beta = 110.01^\circ$ und $Z = 8$. Die Trifluoracetatanionen fungieren gegenüber As als zweizählige Liganden und verknüpfen die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle zusätzlich intermolekular. As erreicht dadurch gegenüber O die Koordinationszahl $3 + 3(+2)$. Die Elementarzelle enthält zwei Sätze von chirameren Molekülen.

Crystal and Molecular Structure of Arsenic *Tris*(trifluoroacetate)

Summary. Arsenic *tris*(trifluoroacetate) (**1**) crystallizes monoclinic in the space group Cc with $a = 1229.3$, $b = 1697.9$, $c = 1243.5$ pm, $\beta = 110.01^\circ$, and $Z = 8$. The trifluoroacetic acid ions acts as chelating ligands. Additionally they are bridging crystallographic independent molecules. As has a coordination number of $3 + 3(+2)$. The unit cell contains two sets of chirameres.

Keywords. Coordination of As(III); Structure; Stereoisomeres.

Einleitung

Carboxylatanionen fungieren gegenüber Arsen(III) in den bisher röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen als Chelatliganden [1–3]. Im festen Zustand binden die Anionen mit einem kurzen (Mittelwert 182 pm) und einem langen As-O-Abstand (Mittelwert 265 pm) an das zentrale Atom. Zusätzlich sind schwache, aber signifikante intermolekulare As...O-Kontakte möglich. Im Arsen-triacetat (achirale Raumgruppe Cc) [1] liegen im Feststoff übereinandergestapelte, isolierte und, bedingt durch die Zweizähligkeit der Liganden, chirale Moleküle in Form der Δ - und Λ -Isomeren [4] in gleicher Anzahl vor. Das Arsen-*tris*(2,2-dimethylpropionat) [3] (achirale Raumgruppe $P2_1/n$) kristallisiert dagegen in dimeren Einheiten (As-O-As-O-Vierling mit Inversionszentrum), und die intermolekularen As...O-Abstände liegen deutlich unter der Summe der *van der Waals*-Radien. Die beiden Moleküle im Dimer sind chiral.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Koordination und stereochemischen Umgebung von Arsen(III)- und Antimon(III)-Atomen war auch die Struktur des Arsen-*tris*(trifluoracetats) (**1**) [5] mit dem im Vergleich zum Acetat und 2,2-Dimethylpropionat erheblich weniger basischen Trifluoracetatliganden von In-

teresse. Für **1** wurde auf Grund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen angenommen, daß im Feststoff und in Lösung identische, diskrete Moleküle vorliegen, in denen jede Trifluoracetatgruppe als einzähniger Ligand bindet und As die Koordinationszahl 3 hat [5]. Wie die Erfahrung zeigt, haben Strukturannahmen, die auf den Schwingungsspektren basieren, bei As(III)- und Sb(III)-Verbindungen die intra- und intermolekulare Wechselwirkungen untereinander eingehen können, selten zum richtigen Ergebnis geführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen, als Ergebnisse der Strukturbestimmung durch Röntgenstrahlung, zwei der in der Elementarzelle vorliegende kristallographisch unabhängige Moleküle. In Tabelle 1 stehen ausgewählte Bindungsabstände für **1**.

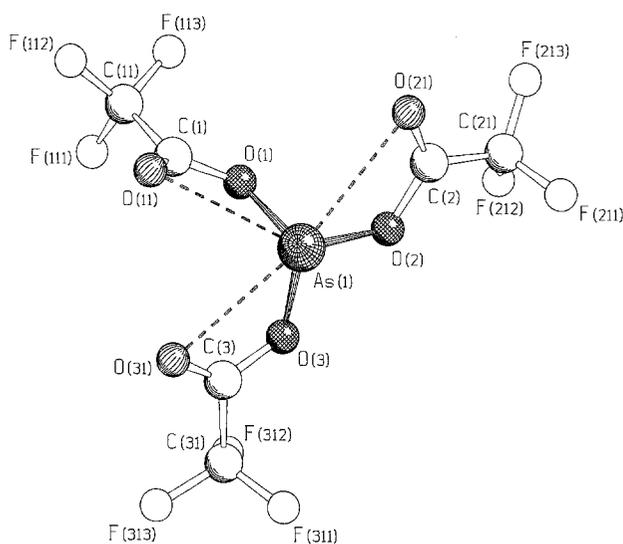


Abb. 1. Struktur und Bezeichnung der Atome des Moleküls **1** von Arsen-*tris*(trifluoracetat) (**1**); alle Abbildungen wurden nach Lit. [6] erstellt

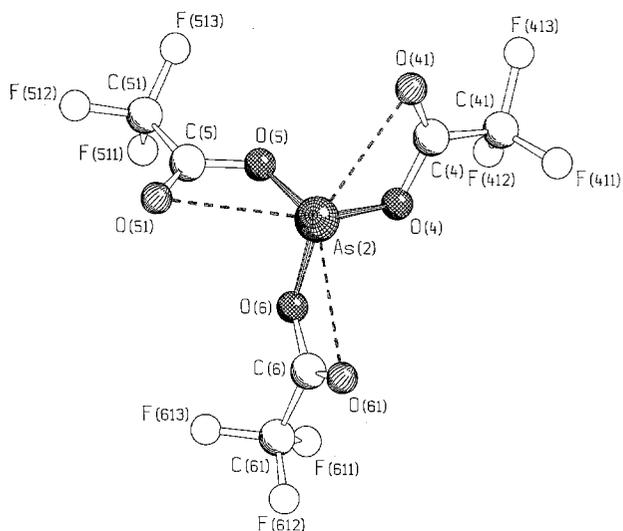


Abb. 2. Struktur und Bezeichnung der Atome des Moleküls **2** von Arsen-*tris*(trifluoracetat) (**1**, Δ -Isomer)

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **1**; *intermolekulare Kontakte; die Zahlen in Klammern in dieser und den folgenden Tabellen geben die Standardabweichung bezogen auf die letzte Stelle an

As(1)–O(1)	182.7(9)	C(1)–O(1)	130.5(13)	As(2)–O(4)	182.0(9)	C(4)–O(4)	130.7(14)
As(1)–O(2)	183.4(8)	C(1)–O(11)	119.9(14)	As(2)–O(5)	180.9(7)	C(4)–O(41)	123.0(2)
As(1)–O(3)	183.1(7)	C(2)–O(2)	132.1(12)	As(2)–O(6)	184.1(9)	C(5)–O(5)	130.7(12)
As(1)–O(11)	289.3*	C(2)–O(21)	122.5(14)	As(2)–O(41)	281.9*	C(5)–O(51)	119.3(11)
As(1)–O(21)	285.3*	C(3)–O(3)	128.3(11)	As(2)–O(51)	288.1*	C(6)–O(6)	131.8(12)
As(1)–O(31)	283.6*	C(3)–O(31)	119.7(12)	As(2)–O(61)	291.2*	C(6)–O(61)	117.0(13)
As(1)–O(51)	291.6*	C(1)–C(11)	153.0(2)	As(2)–O(21)	332.3*	C(4)–C(41)	154.0(2)
As(1)–O(41)	344.4*	As(2)–O(11)	329.7*				
O(1)–As(1)–O(2)	90.4(4)	O(1)–C(1)–O(11)	125.7(12)	O(1)–C(1)–C(11)	112.7(11)		
O(1)–As(1)–O(3)	92.3(4)	O(2)–C(2)–O(21)	123.4(10)	O(3)–C(3)–O(31)	125.3(9)		
O(2)–As(1)–O(3)	86.3(3)	O(1)–As(1)–O(11)	50.4*	O(2)–As(1)–O(21)	51.7*		
O(3)–As(1)–O(31)	50.9*	O(11)–As(1)–O(21)	102.2*	O(11)–As(1)–O(31)	67.1*		
O(21)–As(1)–O(31)	169.2*	O(11)–As(1)–O(41)	80.4*	O(41)–As(1)–O(51)	63.2*		
O(41)–As(2)–O(51)	119.3*	O(41)–As(2)–O(61)	133.3*	O(51)–As(2)–O(61)	106.1*		
O(11)–As(2)–O(21)	96.7*	O(11)–As(2)–O(41)	84.1*	O(4)–As(2)–O(5)	88.7(4)		
O(4)–As(2)–O(6)	91.2(4)	O(5)–As(2)–O(6)	89.1(4)	O(4)–As(2)–O(41)	52.7*		
O(5)–As(2)–O(51)	50.3*	O(6)–As(2)–O(61)	49.6*	O(4)–C(4)–C(41)	111.1(12)		
O(4)–C(4)–O(41)	124.7(12)	O(5)–C(5)–C(51)	125.0(9)	O(6)–C(6)–O(61)	126.1(11)		

Aus den Abbildungen kann die Bezeichnung der Atome, die Bindung der Trifluoracetatanionen sowie die stereochemische Umgebung der As-Atome in den gezeigten Molekülen **1** und **2** entnommen werden.

Im Gegensatz zur Annahme in Lit. [5] binden alle Liganden chelatartig mit kurzen und langen Abständen (As–O: \approx 183 pm; As–O: \approx 287 pm) an das As, das dadurch die Koordinationszahl 3+3 erhält. Im Arsentriacetat und -*tris*(2,2-dimethylpropionat) betragen die As–O-Abstände im Mittel 182 bzw. 265 pm. Der *ca.* 8% längere Abstand zwischen den Carbonyl-O-Atomen und As in **1** bringt die vergleichsweise schlechtere Donoreigenschaft des Trifluoracetats deutlich zum Ausdruck. Mit *ca.* 287 pm ist der As...O-Abstand zwar erheblich kürzer als die Summe der *van der Waals*-Radien ($\Sigma_{v.d.w} = 350$ pm), trotzdem scheint die O-As-Wechselwirkung schwingungsspektroskopisch nicht erfaßbar zu sein.

Die Carbonyl-O-Atome (O(11) bis O(31) bzw. O(41) bis O(61)) und die Atome As(1) (Σ der Winkel O–As(1)–O = 339°) bzw. As(2) (Σ der Winkel O–As(2)–O = 359°) liegen wie beim Acetat und 2,2-Dimethylpropionat fast in einer Ebene. Die Stereochemie des Moleküls **1** ist vergleichbar mit der des Arsen-*tris*(2,2-dimethylpropionats), die des Moleküls **2** mit der des Arsentriacetats. Von beiden Molekülen gibt es in der Elementarzelle zwei Chiramerie. Das in Abb. 2 gezeigte Molekül hat nach den Nomenklaturregeln für *tris*(zweizählige), oktaedrische Komplexe [4] die absolute Konfiguration Δ . Für das Stereoisomer der Abb. 1 ist in Lit. [4] keine Bezeichnung vorgesehen.

Je ein Molekül **1** und **2** bilden, wie im Arsen-*tris*(2,2-dimethylpropionat), dimere Einheiten durch Kontakte zwischen As(1) und O(41) (344.4 pm) bzw. As(2) und O(11)

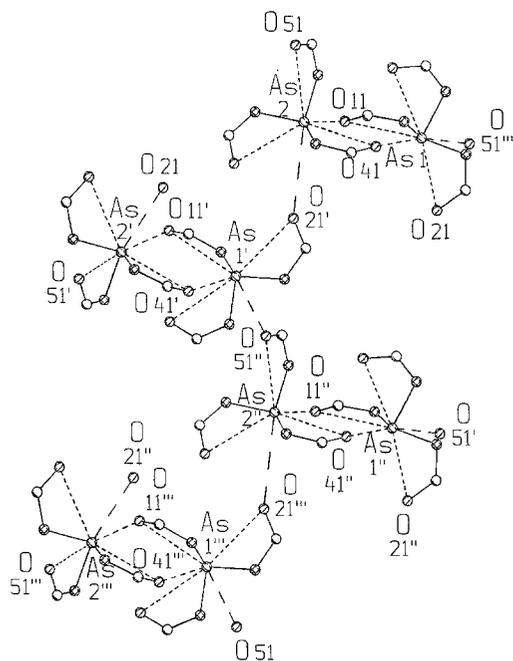


Abb. 3. Intermolekulare Verknüpfung der Moleküle 1 und 2 in **1**; die CF_3 -Gruppen sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

Tabelle 2. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von Arsen-*tris*(trifluoracetat) (**1**)

Summenformel	$\text{C}_6\text{AsF}_9\text{O}_6$
Formelgewicht	413.98
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc (Nr.9 [8])
a (pm)	1229.3(2)
b (pm)	1697.9(3)
c (pm)	1243.5(2)
β (°)	110.01(3)
Zellvolumen (pm^3)	$2438.8(7) \cdot 10^6$
Zahl der Formeleinheiten	8
ρ röntgenographisch (g/cm^3)	2.255
Meßtemperatur (K)	173(2)
Meßbereich (2θ)	$2.13 \leq 2\theta \leq 29.00$
Datenbereich	$-1 \leq h \leq 16$ $-1 \leq k \leq 23$ $-16 \leq l \leq 16$
Zahl der gemessenen Reflexe	3899
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3623
Zahl der beobachteten Reflexe $I > 2.0\sigma(I)$	2585
Zahl der verfeinerten Parameter	398
$F(000)$	1584
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	2.935
min./max. Restelextronendichte ($\text{e} \times \text{m}^{-3}$)	$-0.465/0.538 \times 10^{30}$
$R_1 = \sum \ F_o\ - F_c / \sum F_o $; $I > 2\sigma(I)$ /alle Daten	0.0512/0.0845
$wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$; $I > 2\sigma(I)$ /alle Daten	0.116/0.133
$w = 1/[\sigma^2 * F_o^2 + (0.0706 * P)^2 + 1.0371 * P]$	
$\text{GooF} = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{1/2}$	1.041

Tabelle 3. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^{-1}$) (pm^2) von **1**; der äquivalente isotrope thermische Auslenkungsparameter U_{eq} ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

Atom	x	y	z	U_{eq}
As(1)	3361(1)	1668(1)	3757(1)	37(1)
O(1)	1843(7)	1579(4)	3641(7)	46(2)
O(2)	3815(7)	1519(4)	5309(6)	39(2)
O(3)	3383(7)	2723(4)	4068(6)	42(2)
C(1)	1104(10)	1448(6)	2617(10)	42(2)
O(11)	1342(8)	1343(6)	1770(7)	64(2)
C(2)	3935(9)	777(6)	5648(9)	47(2)
O(21)	3671(8)	218(4)	4986(8)	65(2)
C(3)	3134(9)	3170(5)	3185(8)	41(2)
O(31)	2722(9)	2954(4)	2213(7)	69(2)
C(11)	-148(11)	1413(8)	2593(11)	54(3)
F(111)	-509(9)	2120(5)	2685(14)	145(6)
F(112)	-828(7)	1074(8)	1684(8)	114(3)
F(113)	-232(8)	1015(7)	3466(9)	108(3)
C(21)	4419(12)	673(8)	6921(11)	70(3)
F(211)	5533(9)	704(13)	7267(10)	198(9)
F(212)	4106(12)	1212(8)	7497(9)	127(5)
F(213)	4116(17)	46(7)	7264(10)	187(7)
C(31)	3440(14)	4029(6)	3559(11)	55(3)
F(311)	4557(8)	4110(5)	4012(10)	114(4)
F(312)	2961(8)	4248(4)	4265(7)	73(2)
F(313)	3053(9)	4516(4)	2655(6)	85(2)
As(2)	2531(1)	1574(1)	-218(1)	40(1)
O(4)	4004(7)	1531(4)	-236(7)	41(2)
O(5)	2596(8)	2636(4)	-293(8)	45(2)
O(6)	1935(8)	1541(4)	-1792(8)	53(2)
C(4)	4798(11)	1623(6)	771(11)	47(3)
O(41)	4602(9)	1742(5)	1660(8)	63(2)
C(5)	1638(8)	3021(5)	-427(7)	41(2)
O(51)	719(5)	2725(4)	-571(6)	51(2)
C(6)	1477(9)	866(6)	-2251(10)	50(3)
O(61)	1511(10)	274(4)	-1760(7)	76(3)
C(41)	6021(13)	1540(8)	702(15)	65(4)
F(411)	6305(8)	811(4)	760(10)	99(3)
F(412)	6132(7)	1902(6)	-133(8)	89(2)
F(413)	6777(7)	1866(6)	1688(8)	88(2)
C(51)	1782(10)	3908(6)	-475(9)	47(2)
F(511)	1930(11)	4124(4)	-1431(7)	103(3)
F(512)	884(8)	4294(4)	-468(12)	128(5)
F(513)	2693(9)	4171(4)	331(7)	93(3)
C(61)	920(10)	967(7)	-3560(10)	57(3)
F(611)	1650(10)	1152(12)	-4020(9)	153(6)
F(612)	362(13)	354(5)	-4004(8)	132(5)
F(613)	171(10)	1530(5)	-3812(8)	113(4)

(329.7 pm) unter Ausbildung eines nahezu planaren As(1)-O(11)-As(2)-O(41)- Vier-ringes (Abb. 3).

Daneben gibt es zwischen As(1) und O(51) (291.6 pm) bzw. As(2) und O(21) (332.3 pm) weitere Kontakte, die zu einer räumlichen Vernetzung der Dimeren führen. Die Koordination der As-Atome kann deshalb mit $3 + 3(+2)$ beschrieben werden. Diese Verknüpfung ist für vier dimere Einheiten, die den acht Molekülen der Elementarzelle entsprechen, ebenfalls aus der Abb. 3 zu entnehmen. Die geometrische Umgebung der Atome As(1) und As(1'') bzw. As(1') und As(1''') und der Atome As(2) und As(2'') bzw. As(2') und As(2''') in den vier Stereomeren ist dabei jeweils gleich. Die Moleküle mit den Atomen As(2) und As(2'') haben die absolute Konfiguration Δ , die mit den Atomen As(2') und As(2''') liegen als Λ -Isomer vor.

Experimentelles

Arsen-*tris*(trifluoracetat) (**1**) wurde nach Lit. [5] dargestellt.

Die röntgenographischen Messungen wurden unter Kühlung des Kristalls mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator) ausgeführt.

Über die Positionen von 39 ausgesuchten Reflexen ($10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$) konnten die Gitterkonstanten ermittelt und durch Ausgleichsrechnungen verfeinert werden. Das Phasenproblem wurde mit direkten Methoden gelöst, und die Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern (Vollmatrix, Least Squares basierend auf F_o^2 -Werten) verfeinert. Für die Rechnungen wurden die Programmsysteme SHELXTL-PLUS und SHELXL-93 [7] auf einem PC verwendet.

Die kristallographischen Daten von **1**, weitere Einzelheiten zu den Messungen sowie die Ortsparameter sind in den Tabellen 2 und 3 enthalten.

Zusätzliche Informationen zur Strukturbestimmung können beim Autor oder beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 405247, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] Kamenar B, Bruvo M, Butumovic J (1993) *Z anorg allg Chem* **619**: 943
- [2] Rosmann D, Hübler K, Schmidt A (1995) *Monatsh Chem* **126**: 1045 (dort weitere Literatur)
- [3] Rosmann D, Klinkhammer K-W, Schmidt A (1996) *Monatsh Chem* (dort weitere **127**: 461 Literatur)
- [4] Nomenklatur der anorganischen Chemie; VCH Verlag Weinheim, 1995; Regel I-10.7.2 ff, S 224
- [5] Garner CD, Hughes B (1975) *Inorg Chem* **14**: 1722
- [6] Keller E, Schakal 92, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models
- [7] Sheldrick GM (1989) Programmsystem SHELXTL Plus, Rel. 4.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, Wisconsin; Sheldrick GM (1993) Programm SHELXL93, Göttingen
- [8] Hahn T (1984) *International tables for crystallography, A, Space-Group Symmetry*, 2nd edn. Reidel Publishing Company, Dordrecht

Received May 30, 1996. Accepted July 31, 1996