

Kristallstrukturen von Chloro- und Bromo-(2-diäthylaminoäthanolato)-zink(II)

VON W. HAASE UND R. MERGEHENN

Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt, 61 Darmstadt, Petersenstrasse 15, Deutschland (BRD)

UND R. ALLMANN

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg, 355 Marburg, Lahnberge, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 28. Oktober 1974; angenommen am 6. Dezember 1974)

The crystal and molecular structure of chloro-(2-diethylaminoethanolato)zinc(II) has been determined using 1025 independent reflexions from three-dimensional X-ray diffractometer data. The compound crystallizes in the tetragonal space group $P4_2/n$ with eight formula units $C_6H_{14}ClNOZn$ in a unit cell of dimensions $a=b=15.539$ (12) Å and $c=8.021$ (6) Å. The structure has been refined by least-squares methods to a final $R=0.037$. The molecules consist of eight-membered non-planar Zn_4O_4 rings with symmetry $\bar{4}$ (S_4). Zn-O distances are 1.962 (4) and 1.918 (4) Å. The observed density of 1.49 (1) g cm⁻³ is in good agreement with the calculated value of 1.49 g cm⁻³. Bromo-(2-diethylaminoethanolato)-zinc(II) is isomorphous with the chloro compound. The lattice dimensions are $a=b=15.58$ (1) Å and $c=8.349$ (10) Å; $D_c=1.71$ g cm⁻³; $D_m=1.69$ (3) g cm⁻³.

Einleitung

Hein & Beerstecher (1955) beschrieben die Existenz eines Chloro-(2-diäthylaminoäthanolato)zink(II)-Komplexes. In Analogie zum Strukturvorschlag für den entsprechenden Cu(II)-Komplex war zu vermuten, dass es sich hierbei um eine zweikernige, über Sauerstoff der Äthanolatgruppen verbrückte Verbindung handeln sollte. Für den kristallinen Zustand der Halogeno-(2-dialkylaminoäthanolato)kupfer(II)-Komplexe konnte nun gezeigt werden, dass diese sowohl dimere (Haase, 1970, 1973; Pajunen & Lehtonen, 1971; Mergehenn & Haase, 1975) als auch tetramere Strukturen vom kubanähnlichen Typ (Haase, 1973; Mergehenn, Haase & Allmann, 1975) ausbilden. Eine weitere Struktur dieser Verbindungsklasse, für die eine polymere Anordnung mit Bromobrücken diskutiert wird, beschrieben Mergehenn, Merz & Haase (1975). Im Zusammenhang mit unseren EPR-Experimenten an spingekoppelten Cu(II)-Systemen stellte sich die Frage, ob die für Cu(II) aufgefundenen Strukturen auch von den formelmässig analogen Zinkkomplexen ausgebildet werden, die dann als Wirtsgitter für den Einbau von Cu verwendet werden könnten.

Experimentelles

Die Präparation der Substanzen erfolgte analog nach den von Hein & Beerstecher (1955) für die entsprechenden Kupferkomplexe angegebenen Verfahren. Nach Umkristallisation aus absolutem Äthanol wurden für die Strukturanalyse gut verwendbare farblose Nadeln in Gestalt tetragonaler Prismen mit [001] als Nadelachse gewonnen. Durch Vergleich der Weissenberg-Diagramme konnte festgestellt werden, dass der Bromokomplex isomorph mit dem Chlorokomplex kristallisiert. Deshalb wurde die Strukturbearbeitung

nur für die Chloroverbindung betrieben. Für die Bromoverbindung wurden darüber hinaus nur die Gitterparameter und die Dichte experimentell bestimmt. Die Dichten wurden nach der Schwebemethode erhalten. Die Gitterparameter wurden an einem Philips-4-Kreisdiffraktometer PW 1100 durch Verfeinerung der Orientierungsmatrix UB aus zugehörigen Daten von 25 starken Reflexen bestimmt.

Zur Sammlung der 2103 Reflexintensitäten (ein Viertel der Ewaldkugel) der Chloroverbindung ($\omega/2\theta$ -Scan-Verfahren, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Messzeit pro Reflex: 40 s, Messzeit pro Untergrund: 2×10 s, Messbereich: θ von 2 bis 22°) diente ein Einkristall der Abmessungen $0,17 \times 0,17 \times 2,2$ mm. Nach Mittellung symmetriegleicher Reflexe stand für die Strukturanalyse ein Datensatz von 1025 unabhängigen Reflexintensitäten zur Verfügung. Die systematischen Auslöschungen: $hk0$ nicht vorhanden für $h+k=2n+1$ und $00l$ nicht vorhanden für $l=2n+1$ führten auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. 86) mit 8 Einheiten $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OZnCl$ pro Elementarzelle.

Die Strukturbestimmung mit den um den Untergrund korrigierten Reflexintensitäten erfolgte nach einem Programmsystem von G. Sheldrick (Cambridge) und E. Oeser (Darmstadt) über Patterson- und Fourier-synthesen sowie Kleinste-Quadrate-Berechnungen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Als Formfaktoren wurden die bei Cromer & Waber (1965) tabellierten verwendet. Der R -Wert betrug bei Beginn der Berechnungen 0,29 und nach Verfeinerung mit allen Nichtwasserstoffatomen bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren 0,049. In diesem Stadium wurden unter Zugrundelegung eines C-H-Abstandes von 1,03 Å und unter Annahme der staggered-Konformation der Äthylgruppe die Parameter der Wasserstoffatome berechnet. Diese Lagen entsprachen Maxi-

Tabelle 1. Orts- und Temperaturparameter

Die Form der thermischen Ellipsoide ist $q(h,k,l) = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* + \dots)]$.

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn	0,09758 (4)	0,23055 (4)	0,30569 (8)	0,0433 (5)	0,0420 (5)	0,0303 (5)	0,0025 (3)	0,0014 (3)	0,0032 (3)
Cl	0,0263 (1)	0,2728 (1)	-0,4710 (2)	0,082 (1)	0,078 (1)	0,045 (1)	0,020 (1)	0,021 (1)	0,001 (1)
O	0,1461 (3)	0,3153 (3)	0,1505 (4)	0,056 (3)	0,051 (3)	0,033 (2)	-0,011 (2)	-0,009 (2)	0,008 (2)
N	0,0153 (3)	0,1940 (3)	0,1128 (6)	0,044 (3)	0,058 (3)	0,051 (3)	-0,012 (3)	-0,004 (3)	0,003 (3)
C(1)	0,1071 (5)	0,3086 (5)	-0,0095 (8)	0,080 (5)	0,076 (5)	0,044 (4)	-0,019 (4)	-0,026 (4)	0,019 (4)
C(2)	0,0692 (5)	0,2196 (4)	-0,0346 (8)	0,083 (5)	0,069 (5)	0,036 (4)	-0,031 (4)	-0,016 (4)	0,009 (3)
C(3)	-0,0004 (5)	0,0987 (4)	0,1034 (9)	0,087 (5)	0,053 (4)	0,059 (4)	-0,023 (5)	-0,007 (5)	0,009 (5)
C(4)	-0,0377 (6)	0,0638 (5)	0,2660 (10)	0,112 (7)	0,078 (6)	0,080 (6)	-0,016 (5)	0,010 (5)	0,016 (5)
C(5)	-0,0664 (5)	0,2437 (5)	0,1249 (12)	0,046 (4)	0,081 (5)	0,124 (7)	0,002 (4)	-0,021 (5)	0,010 (5)
C(6)	-0,1301 (6)	0,2303 (7)	-0,0150 (15)	0,077 (6)	0,138 (9)	0,202 (12)	-0,009 (6)	-0,074 (8)	0,038 (9)

ma in der abschliessenden $F_o - F_c$ -Synthese mit C-H $\sim 1,0$ Å-Abstand. Unter Einschluss der so fixierten Wasserstoffatome, für die ein konstanter Temperaturparameter $U_{iso} = 0,07$ vorgegeben wurde, erfolgte eine weitere Verfeinerung aller Orts- und Temperaturparameter (susser für Wasserstoff) in zwei Kleinst-Quadrat-Zyklen. Dabei sank der R -Wert auf 0,037. Alle variierten Ort- und Temperaturparameter enthält Tabelle 1, die Ortsparameter der berechneten Wasserstoffatome enthält Tabelle 2. Die Aufstellung der Raumgruppe $P4_2/n$ wurde so gewählt, dass das Symmetriezentrum im Koordinatenursprung liegt, der Molekülmittelpunkt ist danach $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ vom Koordinatenursprung entfernt.*

Diskussion

Der Komplex kristallisiert in einer tetrameren 8-Ring-Struktur (siehe Fig. 1). Die Symmetrie des Moleküls

* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30816: 4 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

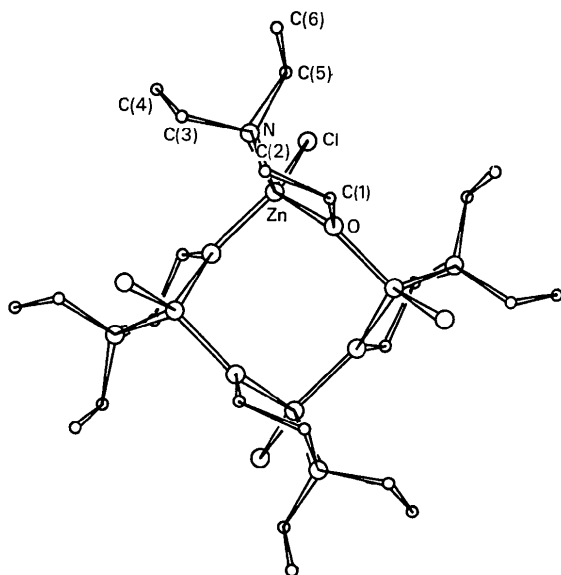


Fig. 1. Projektion der Molekülstruktur auf die Ebene (001).

Tabelle 2. Ortsparameter der Wasserstoffatome

 $U_{iso} = 0,07$ (ohne Verfeinerung)

	x/a	y/b	z/c
H(11)	0,058	0,355	-0,021
H(12)	0,152	0,322	-0,102
H(21)	0,032	0,218	-0,142
H(22)	0,119	0,175	-0,048
H(31)	0,057	0,068	0,081
H(32)	-0,043	0,086	0,008
H(41)	0,004	0,077	0,365
H(42)	-0,096	0,095	0,292
H(43)	-0,049	-0,001	0,260
H(51)	-0,052	0,309	0,130
H(52)	-0,098	0,227	0,234
H(61)	-0,101	0,248	-0,130
H(62)	-0,147	0,166	-0,026
H(63)	-0,184	0,267	-0,001

im Kristall ist exakt $\bar{4}$ (S_4). Zink ist verzerrt tetraedrisch von Chlor, Stickstoff und 2 Sauerstoffatomen des 8-Ringes koordiniert. Relativ stark abweichend vom Tetraederwinkel sind die Winkel O-Zn-N ($87,0^\circ$) und O-Zn-Cl ($120,5^\circ$) (Tabelle 3). Analog zu den in der Einleitung genannten Kupferkomplexen wird ein fünfgliedriger Chelating ausgebildet, ansonsten liegt ein vollkommen anderes Strukturprinzip als bei diesen vor, denn bei den Kupferkomplexen ist die Koordination verzerrt quadratisch-planar bzw. verzerrt quadratisch-pyramidal, und ihre Struktur wird wesentlich bedingt durch die antiferromagnetische oder

Tabelle 3. Bindungsabstände (Å) und Winkel ($^\circ$)

Zn—Cl	2,206 (2)	Cl—Zn—O	120,5 (1)
Zn—O	1,962 (4)	O'	114,2 (1)
Zn—O'	1,918 (4)	N	112,1 (2)
Zn—N	2,086 (5)	O—Zn—O'	107,7 (2)
		N	87,0 (2)
O—C(1)	1,423 (7)	O'—Zn—N	112,5 (2)
N—C(2)	1,502 (8)	Zn—O—Zn'	128,3 (1)
N—C(3)	1,488 (8)	C(1)	111,1 (3)
N—C(5)	1,489 (9)	Zn'—O—C(1)	120,5 (3)
		Zn—N—C(2)	99,8 (3)
C(1)—C(2)	1,516 (9)	C(3)	113,5 (4)
C(3)—C(4)	1,515 (10)	C(5)	109,5 (4)
C(5)—C(6)	1,510 (12)	C(2)—N—C(3)	108,9 (5)
		C(5)	112,9 (6)
Zn...Zn'(2)	3,493 (1)	C(3)—N—C(5)	111,8 (5)
Zn...Zn''	4,775 (1)	O—C(1)—C(2)	110,6 (5)
O...O'(2)	3,134 (2)	N—C(2)—C(1)	110,7 (6)
O...O''	3,814 (2)	N—C(3)—C(4)	113,2 (6)
		N—C(5)—C(6)	116,0 (8)

ferromagnetische Spinkopplung des d^9 -Elektronensystems am Kupfer (Merz, Haase & Keller, in Vorbereitung).

Bei anderen tetraedrisch koordinierten Zentralatomen wurden prinzipiell ähnliche 8-Ring-Strukturen aufgefunden. Für das $P_4O_{12}^{4-}$ -Anion in der Verbindung $Tl_4P_4O_{12}$ wurde kürzlich von Fawcett, Kocman & Nyburg (1974) das Vorliegen der Symmetrie $\bar{4}$ (S_4) nachgewiesen. Angenähert S_4 -Symmetrie der tetrameren 8-Ring-Komplexe haben Cyclotetra- $[\mu$ -oxochloro- π -cyclopentadienyl]titan(IV) (Skapski & Troughton, 1970) und Dimethylgold(III)hydroxid (Glass, Konnert, Miles, Britton & Tobias, 1968). Eine ähnlich gebaute Zinkstruktur mit Schwefelbrücken beschrieben Hu, Barton & Lippard (1973), obwohl hier zwei chemisch verschiedene Zinkatome als Ringglieder fungieren.

Innerhalb der Ringstruktur weichen die 4 Zinkatome um $\pm 0,447$ Å von der Ebene mit $z = \frac{1}{4}$ ab; sie besitzen 4 kurze [3,493 (1) Å] und 2 lange [4,775 (1) Å] Abstände voneinander (Tabelle 3). Der Sauerstoff ist annähernd sp^2 -hybridisiert mit zwei Bindungen zu den benachbarten Zinkatomen und einer Bindung zu dem Kohlenstoffatom C(1). Der Chelat-5-Ring ist leicht gewellt. Aus der Ebene, in der die Atome N, Zn und O liegen, weichen die Atome C(1) um 0,057 und C(2) um 0,656 Å ab.

Der Zn-N-Abstand mit 2,086 (5) Å (Tabelle 3) ist vergleichbar mit anderen Werten bei tetraedrischer Koordination am Zink, z.B. Lynton & Sears (1971): 2,046 (5) und 2,042 (5) Å; Hu, Barton & Lippard (1973): 2,079 (11) und 2,103 (11) Å; Spaulding, Eller, Bertrand & Felton (1974): 2,076 (9) Å (Mittelwert). Auch für den relativ kurzen Zn-Cl-Abstand (2,206 (2) Å, Tabelle 3) gibt es Literaturbeispiele vergleichbarer Verbindungen (Herceg & Fischer (1974): 2,209 (4) und 2,220 (3) Å; Baenziger & Schultz (1971): 2,198 (5) und 2,206 (5) Å; Lynton & Sears (1971): 2,211 (2) und 2,204 (2) Å; Preston & Kennard (1967): 2,19 (1) und 2,18 (1) Å; Reimann, Block & Perloff (1966): 2,207 (3) und 2,198 (3) Å). Der Wert liegt fast an der unteren Grenze des von Baenziger & Schultz (1971) mit 2,18–2,30 Å angegebenen Bereichs für vergleichbare tetraedrische Zink-Verbindungen. Aus der Summe der Kovalenzradien (Zink: 1,25 Å, Chlor: 0,99 Å) würde sich ein Abstand von 2,24 Å berechnen.

Die Zink-Sauerstoff-Abstände mit 1,962 (4) und 1,918 (4) Å (Tabelle 3) sind unterschiedlich. Bemerkenswert ist, dass der kürzere der beiden Abstände zwischen Atomen besteht, die nicht zur gemeinsamen Chelatgruppe gehören. Während der Zn-O-Abstand mit anderen Werten vergleichbarer Strukturen übereinstimmt, z.B. bei Herceg & Fischer (1974), ist der

Zn-O'-Abstand nur mit tetraedrisch koordinierten Hydroxid- und Phosphatstrukturen vergleichbar (Ghose, Leo & Wan (1974): 1,929 (4) bis 1,971 (4) Å; Christensen (1969): 1,88 (4) bis 2,07 (4) Å; Chao (1969): 1,925 (6) bis 1,997 (6) Å).

Die C-H-Abstände, die sich zwischen den berechneten Wasserstoffatomen und den Kohlenstoffatomen nach der letzten Verfeinerung ergeben, liegen zwischen 1,01 und 1,06 Å.

Herrn Dr E. Oeser danken wir für die Einführung in die Handhabung des verwendeten Programmsystems. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- BAENZIGER, N. C. & SCHULTZ, R. J. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 661–667.
- CHAO, G. Y. (1969). *Z. Kristallogr.* **130**, 261–266.
- CHRISTENSEN, A. N. (1969). *Acta Chem. Scand.* **23**, 2016–2021.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FAWCETT, J. K., KOCMAN, V. & NYBURG, S. C. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1979–1982.
- GHOSE, S., LEO, S. R. & WAN, C. (1974). *Amer. Min.* **59**, 573–581.
- GLASS, G. E., KONNERT, J. H., MILES, M. G., BRITTON, D. & TOBIAS, R. J. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 1131–1138.
- HAASE, W. (1970). Habilitationsschrift, Univ. Marburg.
- HAASE, W. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3132–3148.
- HEIN, F. & BEERSTECHE, W. (1955). *Z. anorg. allgem. Chem.* **282**, 93–109.
- HERCEG, M. & FISCHER, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1289–1293.
- HU, W. J., BARTON, D. & LIPPARD, S. J. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 1170–1173.
- LYNTON, H. & SEARS, M. C. (1971). *Canad. J. Chem.* **49**, 3418–3424.
- MERGEHENN, R. & HAASE, W. (1975). *Z. Naturforsch.* Im Druck.
- MERGEHENN, R., HAASE, W. & ALLMANN, R. (1975). *Acta Cryst.* Im Druck.
- MERGEHENN, R., MERZ, L. & HAASE, W. (1974). *Z. Naturforsch.* Im Druck.
- PAJUNEN, A. & LEHTONEN, M. (1971). *Suom. Kemistil.* **B44**, 200–206.
- PRESTON, H. S. & KENNARD, C. H. L. (1967). *Chem. Commun.* **S**, 708–709.
- REIMANN, C. W., BLOCK, S. & PERLOFF, A. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1185–1189.
- SKAPSKI, A. C. & TROUGHTON, P. G. H. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 716–722.
- SPAULDING, L. D., ELLER, P. G., BERTRAND, J. A. & FELTON, R. H. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 982–987.