

Acta Cryst. (1975). B31, 2357

Oxidationsprodukt von Bis-(1,2-benzochinondioximato)nickel(II), [Ni(BCD)₂], mit Jod: Kristall- und Molekülstruktur

VON H. ENDRES, H. J. KELLER, W. MORONI UND J. WEISS

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D 6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270,
Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 6. Dezember 1974; angenommen am 3. April 1975)

Abstract. Ni(C₆H₅N₂O₂)₂·I_{0.5}, tetragonal, *P4/mcc*, *a* = 15·553(4), *c* = 6·307(3) Å, *Z* = 4. The structure has been determined by standard methods from single-crystal X-ray diffractometer data and refined by least-squares methods to *R* = 0·095 for 725 independent reflexions. The metal-complex units form columnar stacks with Ni–Ni distances of 3·153(3) Å. Iodine chains run parallel to the stacks.

Einleitung. Die Metallatome in Bis-(1,2-benzochinondioximato)nickel(II), -palladium(II) und -platin(II) können in 1,2-Dichlorbenzol mit überschüssigem elementarem Jod oxidiert werden (Endres, Keller, Magnani-Bélombé, Moroni & Nöthe, 1974). Die Oxidationsprodukte des Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexes kristallisieren in langen Nadeln mit tetragonalem Habitus, die einen ausgeprägten, goldgelben, metallischen Glanz zeigen. Diese 'metallisch' aussehende Reflexion ist parallel zur Nadelachse polarisiert.

Da die physikalischen und chemischen Eigenschaften wie auch Weissenbergaufnahmen der Nickel- und Palladiumverbindung fast identisch sind, jedoch der Nickelkomplex bessere Kristalle liefert, wurden von diesem die Strukturbestimmung durchgeführt.

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit Cu *K* α -Strahlung ergaben die Symmetrie, die Auslöschungsbedingungen und die ungefähren Gitterkonstanten.

Genaue Gitterkonstanten wurden aus den θ -Werten von 36 Reflexen nach einem Ausgleichsverfahren von Berdesinski & Nuber (1966) berechnet. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens) mit Mo *K* α -Strahlung nach der Fünfwertmethode ($\theta/2\theta$ scan) durchgeführt. Dabei wurden bis $2\theta = 55^\circ$ 1291 *hkl*- und *khl*-Reflexe

beobachtet, wobei Reflexe, deren Intensität $I < 2,58\sigma(I)$ war, als nicht beobachtet eingestuft wurden. Nach Mittelung der Intensitäten der identischen *hkl*- und *khl*-Reflexe verblieben 725 unabhängige Reflexe, deren Intensitäten in der üblichen Weise korrigiert wurden. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Die systematischen Auslöschungen sind: *hhl* für $l = 2n + 1$ und *0kl* für $l = 2n + 1$. Damit kamen die beiden Raumgruppen *P4cc* (*C*_{4v}⁵) und *P4/mcc* (*D*_{4h}²) in Frage. Da bei *Z* = 4 Nickel- und Jodatome spezielle Punktlagen der maximalen Zähligkeit 4 bzw. 2 besetzen müssen und die Pattersonsynthese nur Maxima bei $w = 0$ und $w = \frac{1}{4}$ zeigte, kamen für beide Atomarten nur Punktlagen mit $z = 0$ oder $z = \frac{1}{4}$ in Frage. Da nur die zentrische Raumgruppe *P4/mcc* solche Punktlagen als spezielle Punktlagen hat, wurde diese Raumgruppe zugrunde gelegt, die sich im Verlaufe der Strukturbestimmung auch bestätigte.

Die Lagen der leichten Atome (C, N und O) konnten der Pattersonsynthese nur ungenau entnommen werden. Sie wurden zunächst mit *R*-Wertberechnungen genauer lokalisiert.

Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren führte zu einem *R*-Wert von 13,2%, die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren zu einem *R*-Wert von 9,5% (mittlere Änderung/Fehler 0,083, maximale Änderung/Fehler 0,52). Die Atomparameter sind Tabelle 1 zu entnehmen.*

* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31050: 6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 1. Atomparameter

Die Ortskoordinaten sind mit 10⁴, die *U*_{*ij*} mit 10³ multipliziert. $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ni	0	0	0	34 (2)	50 (2)	45 (3)	4 (12)	0	0
J	5000	5000	2500	68 (1)	68 (1)	99 (4)	0	0	0
N(1)	1221 (13)	4865 (16)	0	47 (11)	72 (17)	52 (12)	-11 (11)	0	0
N(2)	252 (14)	6194 (15)	0	64 (15)	62 (13)	62 (14)	11 (11)	0	0
O(1)	1598 (12)	4098 (12)	0	48 (10)	67 (12)	65 (12)	16 (9)	0	0
O(2)	9684 (12)	6792 (12)	0	73 (12)	66 (12)	64 (12)	17 (10)	0	0
C(1)	1643 (18)	5564 (17)	0	51 (15)	61 (17)	46 (14)	1 (13)	0	0
C(2)	1107 (18)	6362 (18)	0	66 (17)	69 (17)	39 (13)	-14 (14)	0	0
C(3)	1479 (23)	7196 (21)	0	96 (25)	84 (23)	55 (18)	-28 (19)	0	0
C(4)	2390 (28)	7150 (32)	0	104 (31)	159 (41)	71 (23)	-76 (28)	0	0
C(5)	2923 (23)	6410 (31)	0	73 (23)	141 (36)	71 (23)	-26 (24)	0	0
C(6)	2568 (19)	5638 (27)	0	51 (17)	154 (34)	62 (19)	-33 (20)	0	0

Diskussion. Fig. 1 zeigt die positiv geladene monomere Komplexeinheit $\text{Ni}(\text{BCD})_2$ mit den Bindungsabständen und Bindungswinkeln. Fig. 2 gibt eine Projektion auf die ac -Ebene wieder.

Der Chelat-Ligand bildet mit dem Ni-Ion ebene Komplexeinheiten $\text{Ni}(\text{BCD})_2$ (alle Atome auf einer Spiegelebene mit $z=0$), die, wie Fig. 2 und 3 zeigen, direkt übereinandergestapelt sind, so dass die Ni-Atome lineare Ketten bilden (Kolumnarstruktur). Dabei ist der Ni-Ni Abstand von 3,153 Å der kürzeste bisher gefundene Abstand aller kolumnarstrukturierten Ni-Komplexe. Parallel zu den Ni-Ketten im Abstand von $\frac{1}{2}a = 7,776$ Å bilden die Jodatome ebenfalls lineare Ketten. Durch die Anordnung der $\text{Ni}(\text{BCD})_2$ -Stränge entstehen zwei unterschiedliche, schlauchförmige Hohlräume, die sich im Querschnitt und in ihrer Umgebung unterscheiden. Im engeren Hohlraum befinden sich die Jod-Atome, die hier nur vom unpolaren Teil des Liganden umgeben sind.

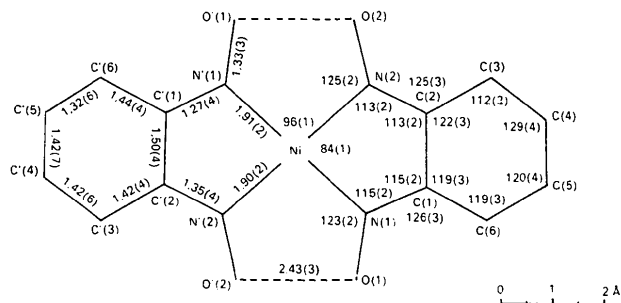


Fig. 1. Eine Komplexeinheit $[\text{Ni}(\text{BCD})_2]^+$ mit Bindungsabständen und Bindungswinkeln.

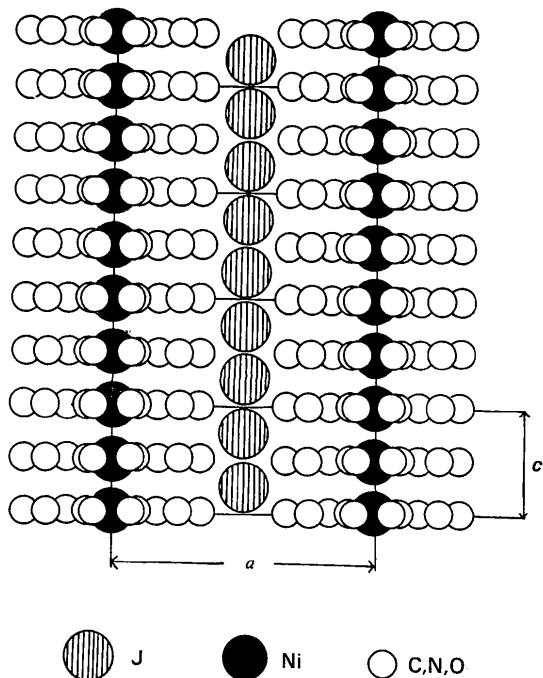


Fig. 2. Projektion eines Teiles der Struktur auf die ac -Ebene.

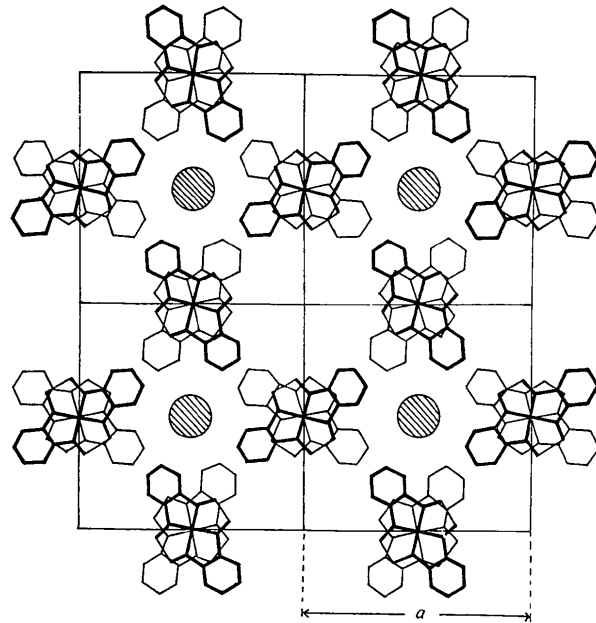


Fig. 3. Projektion auf die ab -Ebene.

Drehkristallaufnahmen um die c -Achse zeigen zwischen den normalen Zonen noch weitere sehr schwache diffuse Zonen, die auf eine Überstruktur bzw. Fehlordnung im Kristall hinweisen. Sicher sind hierdurch auch zum Teil der relativ schlechte R -Wert und die grossen Standardabweichung in den Parametern und damit Bindungsabständen und Bindungswinkeln bedingt. Hierüber sind weitere Untersuchungen imange.

Die Rechnungen wurden zum Teil auf einer Siemens 2002 im Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg durchgeführt, die Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem X-RAY-System 70 (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970) enthaltenen Programmen *ORFLS* (isotrop) und *CRYLSQ* (anisotrop) auf einer IBM 360/67 am Deutschen Krebsforschungszentrum in Heidelberg. Dabei wurden Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) verwendet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

References

- BERDESINSKI, W. & NUBER, B. (1966). *Neues Jb. Miner. Mitt.* **104**, 113–146.
 ENDRES, H., KELLER, H. J., MÉGNAMISI-BÉLOMBÉ, M., MORONI, W. & NÖTHER, D. (1974). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 467–471.
 HANSON, H., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–44.
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). X-RAY 70, Computer Science Center, Univ. of Maryland.