

Di- μ -iodo-bis[iodo(thiobenzamid-S)quecksilber(II)]

VON WOLFGANG HILLER UND ALFONSO CASTINEIRAS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland

UND AGUEDA ARQUERO UND JOSE R. MASAGUER

Departamento de Química Inorganica, Facultad de Ciencias, Universidad Autonoma, Canto Blanco, Madrid – 34, Spanien

(Eingegangen am 17. April 1985; angenommen am 2. Oktober 1985)

Abstract. $[\text{HgI}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{NS})]_2$, $M_r = 1183.21$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 9.985(3)$, $b = 14.533(4)$, $c = 8.488(3)$ Å, $\beta = 106.49(4)^\circ$, $V = 1181.1$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.327$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 183.32$ cm⁻¹, $F(000) = 1032$, $T = 190$ K, $R = 0.044$ for 1754 observed reflections. The complex is dimeric with asymmetric iodo bridges, resulting in a distorted tetrahedral coordination sphere for the Hg atom. Each Hg atom is bonded to three I atoms [Hg–I(1) 2.818(1), Hg–I(2) 2.673(1), Hg–I(1') 3.201(1) Å] and to the S atom of the thiobenzamide ligand [Hg–S 2.467(2) Å].

Einleitung. Quecksilber(II)halogenide bilden Komplexe der Stöchiometrie $L\text{Hg}X_2$ (L = Ligand, X = Cl, Br, I), in denen die Hg-Atome meist über Halogenbrücken zu dimeren Einheiten verknüpft sind. Um die koordinationschemischen Unterschiede zu den entsprechenden Cd^{II} -Verbindungen zu studieren, berichten wir im folgenden über die Struktur von $[\{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{S}\}\text{HgI}_2]$.

Experimentelles. Durch Umsetzung von HgI_2 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)\text{S}$ in 1,2-Dichlorethan bilden sich gelbliche, prismenförmige Kristalle. Da sich die Verbindung im Röntgenstrahl bei Raumtemperatur zersetzt, wurden alle Messungen bei 190 K durchgeführt. Bei dieser Temperatur erwies sich der Komplex als stabil. Kristallgröße $0,6 \times 0,2 \times 0,05$ mm, Gitterkonstanten auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD-4 (Fa. Enraf–Nonius) anhand von 25 Reflexen ($8 < \theta < 16^\circ$), Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; systematische Auslöschungen ($h0l: l \neq 2n, 0k0: k \neq 2n$) führten zur Raumgruppe $P2_1/c$; 3871 Reflexintensitäten ($3 < \theta < 28^\circ$) erfasst, $h0 \rightarrow 13, k-19 \rightarrow 19, l-11 \rightarrow 11, \omega/\theta$ scan; drei Kontrollreflexe mit keiner signifikanten Änderung der Intensitäten; LP-Korrektur, nach erfolgter Strukturlösung empirische Absorptionskorrektur (Walker & Stuart, 1983), nach der Mittelung ($R_{\text{int}} = 0,037$) verblieben 2848 symmetriunabhängige Reflexe, 1754 mit $I >$

$3\sigma(I)$ für die Verfeinerungen. Lösung der Struktur mit direkten Methoden. H-Atomlagen der Phenylgruppe berechnet [$d(\text{C}–\text{H}) = 0,95$ Å] und nur in die Strukturfaktorrechnung einbezogen, H-Atompositionen der NH_2 -Gruppe einer Differenzfouriersynthese entnommen und mit festgelegten Temperaturfaktoren ($B = 5$ Å²) in die Verfeinerung einbezogen, alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturparametern; Extinktionskorrektur nach $F_{\text{corr}} = F_c(1 + kF_c^2/\sin 2\theta)^{0,25}$ mit $k = 1,036 \times 10^{-7}$. Der endgültige R -Wert ergab sich zu $R = 0,044$, $wR = 0,051$, 118 Parameter, $\sum w(\Delta F)^2$ minimalisiert, $w^{-1} = \sigma^2(F)$, $S = 5,325$, max. $\Delta/\sigma = 0,001$, höchster Peak in abschliessender Differenzfouriersynthese $|1,61| \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. Atomformfaktoren aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Alle Rechnungen wurden auf einer VAX 11/750 mit dem VAXSDP (Frenz, 1985) durchgeführt.

Diskussion. Lageparameter und Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 1, Abstände und Winkel in Tabelle 2.* Fig. 1 enthält die Molekülstruktur und Atombezeichnung, Fig. 2 eine stereoskopische Abbildung.

Im dimeren Komplex sind die verzerrt tetraedrisch koordinierten Hg-Atome von je einem S-Atom des Thiobenzamid-Liganden, einem terminalen I-Atom und zwei überbrückenden I-Atomen umgeben. Die Hg_2I_2 -Einheit [Hg, I(1), Hg', I(1')] ist planar, die Atome I(2), S, C(1) und N befinden sich 2,481(1), 2,172(4), 3,39(2) und 3,16(2) Å von obiger Ebene entfernt. Der Abstand des Hg-Atoms zum terminalen I(2)-Atom beträgt 2,673(1) Å und ist kürzer als die Summe der Kovalenzradien (2,81 Å) (Pauling, 1968). In den unterschiedlichen Abständen zu den μ -Iodatomen zeigt

* Listen der Strukturfaktoren, Temperaturparameter, H-Atompositionen und die Geometrie der Phenylgruppe sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42559: 20 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter $U_{\text{äq}}$ (\AA^2)

Standardabweichungen sind in Klammern.

$$U_{\text{äq}} = 1/24\pi^2 \sum_i \sum_k B_{ik} a_i^* a_k^* (a_i, a_k).$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Hg	0,12362 (7)	0,40154 (5)	0,43712 (9)	0,037
I(1)	-0,1513 (1)	0,45480 (8)	0,2695 (1)	0,030
I(2)	0,1110 (1)	0,24308 (8)	0,5922 (1)	0,035
S	0,3166 (4)	0,4729 (3)	0,3527 (5)	0,032
N	0,125 (1)	0,599 (1)	0,217 (2)	0,052
C(1)	0,252 (2)	0,569 (1)	0,242 (2)	0,028
C(11)	0,352 (2)	0,627 (1)	0,182 (2)	0,027
C(12)	0,322 (2)	0,720 (1)	0,149 (2)	0,029
C(13)	0,410 (2)	0,775 (1)	0,088 (2)	0,042
C(14)	0,527 (2)	0,734 (1)	0,053 (2)	0,045
C(15)	0,554 (2)	0,642 (1)	0,086 (2)	0,040
C(16)	0,466 (2)	0,585 (1)	0,144 (2)	0,035
H(1)	0,07 (2)	0,55 (2)	0,24 (3)	0,063
H(2)	0,09 (2)	0,65 (2)	0,12 (3)	0,063

Tabelle 2. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$)

Die Geometrie der Phenylgruppe entspricht den Erwartungswerten und ist deshalb an dieser Stelle nicht aufgeführt.

Symmetrieeoperatoren: (i) $\bar{x}, \bar{y}+1, \bar{z}$; (ii) $\bar{x}, 0,5+y, 0,5-z$.

Hg-I(1)	2,818 (1)	H(1)...I(1)	2,7 (1)
Hg-I(1 ^h)	3,201 (1)	H(2)...I(2 ^h)	2,6 (1)
Hg-I(2)	2,673 (1)	N...I(1)	3,591 (8)
Hg-S	2,467 (2)	N...I(2 ^h)	3,648 (7)
S-C(1)	1,703 (8)	N...Hg	3,427 (8)
C(1)-N	1,307 (9)	N...S	2,67 (1)
C(1)-C(11)	1,50 (1)	Hg...Hg ^l	4,114 (1)
N-H(1)	1,0 (1)	I(1)...I(1 ^h)	4,411 (1)
N-H(2)	1,1 (1)		
I(1)-Hg-I(1 ^h)	94,03 (2)	Hg-I(1)-Hg ^l	85,97 (2)
I(1)-Hg-I(2)	108,05 (2)	Hg-S-C(1)	107,6 (2)
I(1)-Hg-S	117,86 (5)	S-C(1)-N	124,2 (6)
I(1)-Hg-I(2)	100,63 (2)	S-C(1)-C(11)	117,7 (5)
I(1 ^h)-Hg-S	92,84 (5)	N-C(1)-C(11)	117,9 (7)
I(2)-Hg-S	130,92 (5)		
		I(1)...H(1)-N	157 (8)
		I(2 ^h)...H(2)-N	152 (7)

sich die Asymmetrie der Halogenbrücken. Während die Bindung zum Brückenatom I(1) mit 2,818 (1) \AA dem Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung entspricht, ist der Abstand Hg-I(1^h) mit 3,201 (1) \AA deutlich verlängert. Ähnlich schwache Hg-I-Bindungen werden auch in Hg₂OI [3,051 (1), 3,136 (2) \AA] beobachtet (Stälhanske, Aurivillius & Bertinsson, 1985). Der Hg-S-Abstand [2,467 (2) \AA] ist gegenüber der Summe der Kovalenzradien leicht aufgeweitet. Die Geometrie des Liganden Thiobenzamid (synonym Benzocarbothioamid, BCTA) ist in guter Übereinstimmung mit den Werten analog gebauter Verbindungen (Bruns, Hiller & Kunze, 1984). Bemerkenswert ist die Verdrillung der Phenylgruppe um 25 (1)° gegen die Ebene, die von den Atomen S, C(1), N und C(11) gebildet wird. Nach theoretischen Berechnungen (Aarts, Desseyn, van der Vecken & Herman, 1979) beträgt dieser Diederwinkel bei der stabilsten Konformation im freien BCTA 90°. Aus den verfeinerten Lagen der H-Atome der NH₂-Gruppe und den Abständen $d[\text{N}\cdots\text{I}(1)] = 3,591 (8)$ bzw. $d[\text{N}\cdots\text{I}(2^h)] = 3,648 (7)$ \AA resultiert das Vorliegen von intra- bzw. intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Im Unterschied zur Summe der Kovalenzradien $d(\text{N}-\text{H}) = 1,01$ \AA (Bondi, 1964; Rahim & Barman, 1978) und dem van-der-Waals-Abstand $d(\text{H}\cdots\text{I})$ von 3,25 - 3,45 \AA (Cotton & Wilkinson, 1972) sind obige Distanzen signifikant verkürzt. Eine vergleichbare Wasserstoffbrückenbindung findet sich in NH₄I₃ (Tebbe, Freckmann, Hörner, Hiller & Strähle, 1985).

Wir danken Professor Dr J. Strähle für seine grosszügige Unterstützung und dem DAAD für die Gewährung eines Stipendiums (AC).

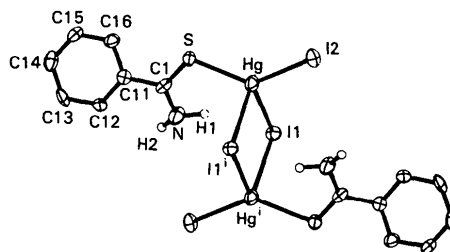


Fig. 1. Molekülstruktur und Atombezeichnung.

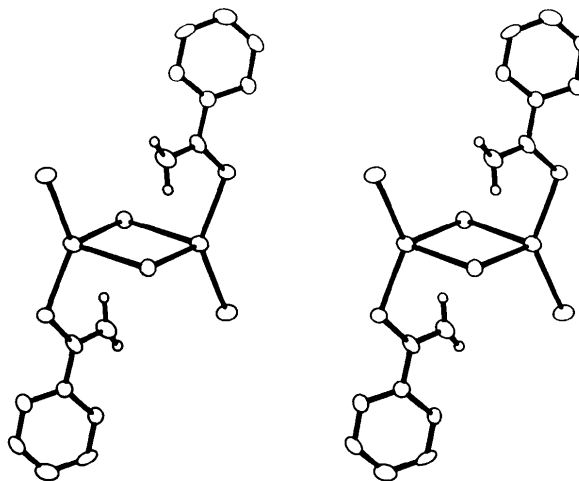


Fig. 2. Stereoskopische Abbildung der Struktur.

Literatur

- AARTS, J. A., DESSEYN, H. O., VAN DER VECKEN, B. J. & HERMAN, M. A. (1979). *Can. J. Spectrosc.* **24**, 29-33.
 BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441-451.
 BRUNS, A., HILLER, W. & KUNZE, U. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*, **39**, 14-18.

COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1972). *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., S. 118, 151. Weinheim: Verlag Chemie.

FRENZ, B. A. & ASSOCIATES INC. (1985). *Structure Determination Package VAXSDP*, Version 2.2. Texas, USA, und Fa. Enraf-Nonius, Delft, Holland.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV, Tabelle 2.2B. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)

PAULING, L. (1968). In *Die Natur der chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie.

RAHIM, Z. & BARMAN, B. N. (1978). *Acta Cryst.* A34, 761–764.

STÄLHANDSKE, C., AURIVILLIUS, K. & BERTINSSON, G.-I. (1985). *Acta Cryst.* C41, 167–168.

TEBBE, K.-F., FRECKMANN, B., HÖRNER, M., HILLER, W. & STRÄHLE, J. (1985). *Acta Cryst.* C41, 660–663.

WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158–166.

Acta Cryst. (1986). C42, 153–155

Structure of [2,6-Bis(3,6-diazahex-2-yl)pyridine]iodocobalt(III) Iodide Dihydrate

BY CARL J. RALEIGH, ARTHUR E. MARTELL,* PHILIP R. RUDOLF AND ABRAHAM CLEARFIELD

Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, USA

(Received 10 September 1984; accepted 11 October 1985)

Abstract. $[\text{CoI}(\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_5)]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 726.6$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 12.201(4)$, $b = 16.300(4)$, $c = 11.245(2)$ Å, $\beta = 92.18(2)^\circ$, $V = 2235(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.161$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 50.02$ cm⁻¹, $F(000) = 1376$, $T = 296$ K, $R = 0.044$ for 1994 unique observed data. The Co atom is octahedrally coordinated by the five N atoms of the organic ligand. The sixth position, *trans* to the pyridyl nitrogen, is coordinated by an iodine. The remaining iodines and water molecules form an intermolecular hydrogen-bonding network throughout the structure.

Introduction. The pentamine ligand epyden [2,6-bis(3,6-diazahex-2-yl)pyridine] forms a cobalt(II) complex which has a high affinity for dioxygen (Harris, Murase, Timmons & Martell, 1978), readily forming the complex $[\text{Co}_2(\text{epyden})_2\text{O}_2]^{4+}$ in aqueous solution at and above pH 4. An attempt to crystallize this dioxygen complex from a concentrated aqueous solution in the presence of iodide (to supply a large anion) resulted in displacement of the peroxide and crystallization of $[\text{Co}(\text{epyden})\text{I}]^{2+} \cdot 2\text{I}^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Raleigh, 1984). This iodo-pentamine cobalt(III) complex is a new compound and the determination of its crystal structure is now described.

Experimental. 5.0 ml of a solution of 1.2 mmol of epyden.4HCl and 1.2 mmol of CoI_2 was adjusted to pH 5.6 and exposed to atmospheric oxygen. The dioxygen complex formed immediately, as indicated by its intense brown color. After the solution had been allowed to stand for 60 h at 288 K, the dark-red

crystals that formed were filtered off and examined for suitability for X-ray single-crystal structure analysis. Density not measured.

Dark-red equidimensional crystal cut to size ca 0.2 mm side, CAD-4 automated diffractometer, cell parameters from 25 centered medium- and high-angle reflections. Scans by θ - 2θ method, scan speed 2–20° min⁻¹, step width $A + 0.347(\tan\theta_{\lambda_{a2}})$ where $\theta_{\lambda_{a2}}$ is determined from $\theta_{\lambda_{a2}} = \theta_{\lambda_{a1}} + (\lambda_{a2} - \lambda_{a1})/\lambda_{a1} \cdot (360/2\pi)^\circ \tan\theta_{\lambda_{a1}}$ and A depends on the crystal mosaic spread and on the divergence of the primary beam, $A = 0.7^\circ$. Standard reflections every 110 measured, no drop-off in intensity. No absorption correction as crystal shape regular. Intensities calculated as $I = S(C - RB)$, where S = scan rate, C = total integrated peak count, B = total background count, and R = ratio of the scan time for the peak to the scan time for the background; estimated error calculated as $\sigma(I) = [S^2(C + R^2B) + (pI)^2]^{1/2}$ where the value of p was 0.05. Lorentz and polarization corrections applied. Weights as $1/\sigma(F_o)^2$ applied. Neutral-atom scattering factors used (Cromer & Waber, 1974), and metal atom corrected for both real and imaginary anomalous dispersion (Cromer, 1974). A total of 2878 unique data collected with $0 < 2\theta < 46^\circ$ ($h = 0-12$; $k = 0-17$; $l = -13-13$), 884 unobserved [$I < 3\sigma(I)$]. Absences: $0k0$, $k = 2n + 1$; $h0l$, $l = 2n + 1$. Direct methods for two iodine positions, remaining structure by full-matrix least-squares refinement of F magnitudes with positional and anisotropic thermal parameters and difference Fourier techniques. H atoms not located. $R = 0.044$, $wR = 0.055$, $S = 1.47$. Final $\Delta/\sigma < 1.0$. Final difference Fourier map, random ripples < 0.3 e Å⁻³. PDP11/60 computer with programs from Enraf-Nonius SDP (Enraf-Nonius, 1975).

* To whom correspondence should be addressed.