

Tetraiodide von Tris(1,2-ethandiamin)- komplexen der Metalle Zink und Nickel¹

Carsten Wieczorrek[‡]

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln, Deutschland

Correspondence e-mail: cwieczorrek@macherey-nagel.de

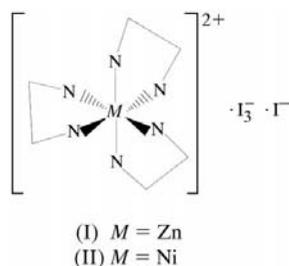
Eingegangen am 9. März 2000

Angenommen am 22. Juni 2000

The isotopic compounds tris(1,2-ethanediamine-*N,N'*)zinc(II) triiodide iodide, $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{I}_3)\text{I}$, and tris(1,2-ethanediamine-*N,N'*)nickel(II) triiodide iodide, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{I}_3)\text{I}$, contain the octahedral $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ cation, with $M = \text{Zn}$ and Ni , in both enantiomeric forms, an essentially linear triiodide anion and an iodide anion. The geometries of the complex ions are as expected, e.g. $d(\text{Ni}-\text{N}) = 2.123$ (5), 2.127 (6) and 2.134 (5) Å, and $d(\text{Zn}-\text{N}) = 2.176$ (4), 2.193 (4) and 2.210 (4) Å. The shortest contact between the triiodide and iodide ions is 3.979 (1) Å for the nickel compound and 4.013 (1) Å for the zinc compound.

Kommentare

Obwohl die Verbindungen Tris(1,2-ethandiamin)zink-triiodid-iodid, (I), und Tris(1,2-ethandiamin)nickel-triiodid-iodid, (II), lange bekannt sind (Spacu & Spacu, 1932; Gmelin, 1956), fehlen bisher strukturelle Daten beider Verbindungen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Polyiodide (Tebbe, 1977) wurden einfache Synthesewege für die Verbindungen entwickelt und die Kristallstrukturen gelöst.



Beide Verbindungen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$. Die Abbildungen beziehen sich auf die Struktur der Zinkverbindung.

¹ Fortsetzung der Arbeiten über Polyiodide von Professor Dr K.-F. Tebbe.

[‡] Gegenwärtige Adresse: MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Valencienner Straße 11, D-52355 Düren, Deutschland.

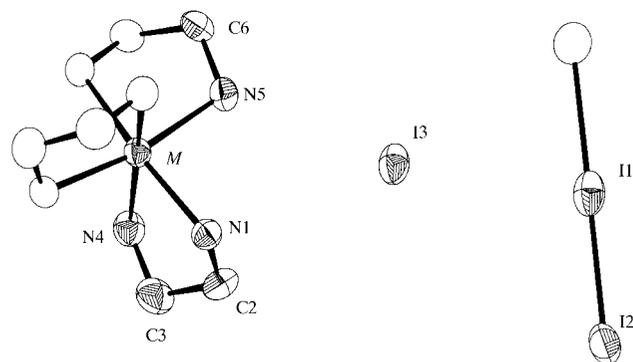


Abbildung 1

Molekülstruktur von $[\text{M}(\text{en})_3](\text{I}_3)\text{I}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$) mit 50%igen Wahrscheinlichkeitsellipsoiden.

Die Kristallstruktur (Abb. 1) enthält ein chirales Kation, welches als Enantiomerenpaar vorliegt, ein Triiodidanion und ein Iodidanion, alle mit Symmetrie 2 (Zähligkeit 1/2).

Die Metallkationen bilden zusammen mit den Iodid- und Triiodidanionen Schichten senkrecht $[001]$. Dabei bilden die Metallionen nahezu quadratische Netze mit Iodidanionen in den Zentren der Maschen und Triiodidanionen auf der Hälfte der Kanten (Abb. 2). Eine Elementarzelle enthält vier dieser Schichten. Die Schichten sind um 90° gegeneinander verdreht und um eine halbe Translationseinheit in a - und b -Richtung verschoben.

Die komplexen Kationen können aufgrund der sterischen Zwänge der Liganden als verzerrte Oktaeder beschrieben werden. Die Metall-Stickstoff Bindungslängen der Zinkverbindung liegen zwischen 2,176 (4) und 2,210 (4) Å und damit in dem Bereich, der von Sabirov *et al.* (1982) in der Verbindung Tris(1,2-ethandiamin)zinkbis(*p*-aminobenzoat)monohydrat mit 2,173 (1) bis 2,211 (1) Å angegeben wird. In der Nickelverbindung werden Metall-Stickstoffbindungen von

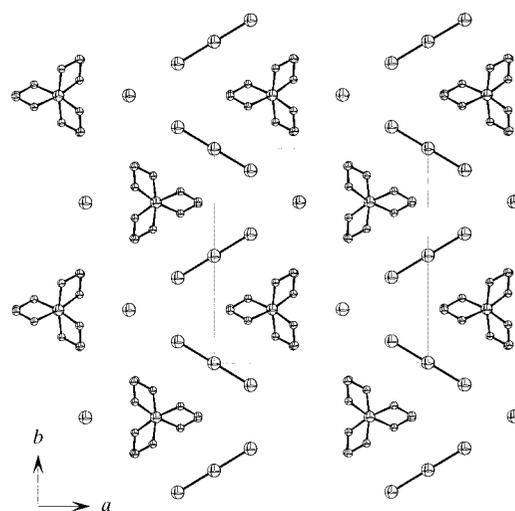


Abbildung 2

Projektion der Zelle von $[\text{M}(\text{en})_3](\text{I}_3)\text{I}$ ($M = \text{Zn}, \text{Ni}$) auf die a, b -Ebene im Bereich $0 < z < \frac{1}{4}$. Die Iodatome liegen nahezu auf einer Ebene, der Iodid-Triiodid-Abstand (siehe Text) wird nicht als Bindung interpretiert.

2,123 (5) bis 2,134 (6) Å gefunden, die sich ebenfalls mit den Literaturdaten der Verbindung Tris(1,2-ethandiamin)nickelbis[2-methyl-4-chlorophenoyl(cyanamid)acetat] von 2,106 (4) bis 2,130 (17) Å decken (Jäger *et al.*, 1996). Diese Bindungen sind damit erwartungsgemäß etwas kleiner als die von Mahadevan (1985) und Wieczorrek & Tebbe (1998) für den Tris(1,2-ethandiamin)cadmiumkomplex ermittelten Abstände von 2,348 (5) bis 2,418 (5) Å.

Das Triiodid ist in beiden Verbindungen fast exakt linear (Tabelle 1 und 3), und die beobachteten Iod–Iod Abstände innerhalb des Triiodidanions sind typisch für bekannte Triiodide (Tebbe, 1977; Wieczorrek, 2000).

Die kürzesten Iod–Wasserstoff-Abstände (Tabelle 2 und 4) deuten auf schwache Wasserstoffbrücken zwischen den Liganden und den Triiodid- und Iodidanionen hin. Es treten keine bemerkenswerten Kontakte zwischen den Iodid- und den Triiodidanionen auf. Die Abstände liegen bei der Zinkverbindung oberhalb 4,0130 (5) Å bzw. und bei der Nickelverbindung oberhalb 3,9793 (7) Å.

Experimentelles

Für das Tetraiodid des Tris(1,2-ethandiamin)-zinkkations werden wasserfreies Zinksulfat (0,50 g; 3,10 mmol), Kaliumiodid (2,06 g; 12,4 mmol) und 1,2-Diaminoethan (0,56 g; 9,3 mmol) in Wasser (40 ml) gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. In die heiße Lösung wird eine Lösung aus Kaliumiodid (0,51 g; 3,1 mmol) und Iod (0,79 g; 3,1 mmol) in Wasser (20 ml) gegeben. Sofort fällt rotes Tris(1,2-Ethandiamin)zinktetraiodid aus. Die Nickelverbindung ist durch Vereinigung einer Lösung aus Nickelsulfat-monohydrat (0,5 g; 2,89 mmol), Kaliumiodid (1,92 g; 11,58 mmol) und 1,2-Diaminoethan (0,52 g; 8,67 mmol) in Wasser (40 ml) mit einer Lösung aus Kaliumiodid (0,48 g; 2,89 mmol) und Iod (0,73 g; 2,89 mmol) in Wasser (20 ml) in der Hitze zugänglich. Die roten Niederschläge werden in der Kälte abfiltriert und bei 333 K getrocknet. Die pulvrigen Substanzen lassen sich aus 2-Methoxyethanol innerhalb mehrerer Tage umkristallisieren.

Verbindung (I)

Kristalldaten

[Zn(C₂H₈N₂)₃](I₃)I
M_r = 753,28
 Viereckig, *I*42*d*
a = 14,742 (1) Å
c = 17,791 (1) Å
V = 3866,5 (3) Å³
Z = 8
D_x = 2,588 Mg m⁻³
 Mo-*K*α-Strahlung

Gitterparameter aus 5000 Reflexen
 $\theta = 2,76\text{--}25,18^\circ$
 $\mu = 7,652\text{ mm}^{-1}$
T = 293 (2) K
 Tetragonale Bipyramide nach <101>, dunkel rot
 0,40 × 0,36 × 0,36 mm

Datensammlung

Stoe & Cie IPDS Diffraktometer
 Oszillation Scans
 Absorptionskorrektur: numerisch (WINGX; Farrugia, 1998; Alcock, 1970)
T_{min} = 0,174, *T_{max}* = 0,232
 16727 gemessene Reflexe

978 unabhängige Reflexe (plus 752 Friedel-Reflexpaare)
 1631 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
R_{int} = 0,077
 $\theta_{\text{max}} = 25,18^\circ$
h = -17 → 17
k = -17 → 17
l = -21 → 21

Tabelle 1

Geometrische Parameter (Å, °) für (I).

I1–I2	2,9254 (3)	Zn–N5	2,193 (4)
Zn–N1	2,176 (4)	Zn–N4	2,210 (4)
I2–I1–I2 ⁱ	179,50 (3)		

Symmetrieeoperator: (i) 1 – *x*, 1 – *y*, *z*.

Tabelle 2

Geometrie der Wasserstoffbrücken (Å, °) für (I).

<i>D</i> –H... <i>A</i>	<i>D</i> –H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> –H... <i>A</i>
N1–H1A...I3	0,90	3,04	3,855 (4)	151
N1–H1B...I3 ⁱ	0,90	2,92	3,767 (4)	159
N4–H4A...I2 ⁱⁱ	0,90	2,96	3,765 (4)	150

Symmetrieeoperatoren: (i) $y - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - z$; (ii) $y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} + z$.

Verfeinerung

Verfeinerung auf *F*²
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,020$
 $wR(F^2) = 0,042$
S = 1,094
 1730 Reflexe
 82 Parameter
 H-atome: mit geometrischen Bedingungen
 Berechnete Gewichtungen
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 7,2246P]$
 wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

(Δ/σ)_{max} = 0,001
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,47\text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,48\text{ e \AA}^{-3}$
 Extinktionskorrektur: SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Extinktionskoeffizient: 0,00167 (5)
 Absolute Konfiguration: Flack (1983)
 Flack-Parameter = -0,02 (4)

Verbindung (II)

Kristalldaten

[Ni(C₂H₈N₂)₃](I₃)I
M_r = 746,62
 Viereckig, *I*42*d*
a = 14,670 (1) Å
c = 17,754 (2) Å
V = 3820,8 (6) Å³
Z = 8
D_x = 2,596 Mg m⁻³
 Mo-*K*α-Strahlung

Gitterparameter aus 5000 Reflexen
 $\theta = 2,78\text{--}26,12^\circ$
 $\mu = 7,473\text{ mm}^{-1}$
T = 293 (2) K
 Tetragonale Bipyramide nach <101>, dunkel rot
 0,35 × 0,28 × 0,28 mm

Datensammlung

Stoe & Cie IPDS Diffraktometer
 Oszillation Scans
 Absorptionskorrektur: numerisch (WINGX; Farrugia, 1998; Alcock, 1970).
T_{min} = 0,241, *T_{max}* = 0,350
 10875 gemessene Reflexe

1062 unabhängige Reflexe (plus 824 Friedel-Reflexpaare)
 1477 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
R_{int} = 0,080
 $\theta_{\text{max}} = 26,12^\circ$
h = -18 → 18
k = -17 → 17
l = -21 → 21

Verfeinerung

Verfeinerung auf *F*²
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,028$
 $wR(F^2) = 0,052$
S = 0,905
 1886 Reflexe
 82 Parameter
 H-atome: mit geometrischen Bedingungen
 Berechnete Gewichtungen
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0191P)^2]$
 wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

(Δ/σ)_{max} < 0,001
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,74\text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,64\text{ e \AA}^{-3}$
 Extinktionskorrektur: SHELXL97 (Sheldrick, 1997)
 Extinktionskoeffizient: 0,00019 (3)
 Absolute Konfiguration: Flack (1983)
 Flack-Parameter = 0,09 (6)

Tabelle 3

Geometrische Parameter (Å, °) für (II).

I1—I2	2,9241 (5)	Ni—N5	2,127 (6)
Ni—N1	2,123 (5)	Ni—N4	2,134 (5)
I2 ⁱ —I1—I2	179,45 (4)		

Symmetrieoperator: (i) 1 - x, 1 - y, z.

Tabelle 4

Geometrie der Wasserstoffbrücken (Å, °) für (II).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
N1—H1B...I3 ⁱ	0,90	2,90	3,753 (6)	159
N4—H4A...I2 ⁱ	0,90	3,00	3,791 (5)	148

Symmetrieoperator: (i) $\frac{1}{2} - y, 1 - x, z - \frac{1}{4}$.

Zur Sammlung der Strukturdaten wurden 130 Bilder (70,0 mm Abstand, 6 Minuten Belichtung) im Bereich von $0 < \varphi < 260^\circ$ für die Zinkverbindung und 75 Bilder (70,0 mm Abstand, 7 Minuten Belichtung) im Bereich von $0 < \varphi < 150^\circ$ in einer Schrittweite von 2° aufgenommen. Die Datenreduktion schließt eine numerische Absorptionskorrektur anhand indexierter Flächen ein.

Der Datensatz enthält 94,3% (Zn) bzw. 67,8% (Ni) der vollen Kugel. Von der Verfeinerung wurde kein Reflex ausgeschlossen. Die Zellbesetzung $Z = 8$ läßt sich über Volumeninkremente (Biltz, 1934) abschätzen.

Die H-Lagen wurden geometrisch berechnet und mit gemeinsamen isotropen Auslenkungsparametern für chemisch gleichartige H-Atome versehen. Der X—H Abstand wurde frei verfeinert.

Beide Verbindungen, Datensammlung: *IPDS-Programmsystem* (Stoe & Cie, 1996); Zellverfeinerung, Datenreduktion, Lösung der Strukturen: *SIR92* (Altomare *et al.*, 1993); Verfeinerung der Strukturen: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); Molekülgrafik: *DIAMOND* (Brandenburg, 1997); Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: *WINGX* (Farrugia, 1998), *PARST95* (Nardelli, 1995), *PLATON96* (Spek, 1988) und *CIFEDIT* (Wieczorrek, 1999).

In Gedenken an Professor Dr Karl-Friedrich Tebbe, der im Dezember 1999 nach schwerer Krankheit starb. Wir danken Herrn Professor Dr G. Meyer für die Meßzeit am IPDS-Diffraktometer. Diese Arbeit wurde finanziell durch den Verband der Chemischen Industrie gefördert.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1409) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

Literatur

- Alcock, N. W. (1979). *Crystallogr. Comput.* p. 271.
- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C. & Guagliardi, A. (1993). *J. Appl. Cryst.* **26**, 343–350.
- Biltz, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Verlag von Leopold Voss.
- Brandenburg, K. (1997). *DIAMOND*. V. 2.0. Universität Bonn, Deutschland.
- Farrugia, L. J. (1998). *WinGX*. V. 1.61. Universität Glasgow, Schottland.
- Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
- Gmelin, L. (1968). *Handbuch der anorganischen Chemie*, 57, Teil G, Lief. 1, pp. 157–158. Weinheim: Verlag Chemie.
- Jager, L., Krug, A., Hartung, H. & Kolbe, A. (1996). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 361–366.
- Mahadevan, C., Seshasayee, M., Sastry, S. & Subrahmanyam, Ch. (1985). *Z. Kristallogr.* **171**, 173.
- Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
- Sabirov, V., Batsanov, A., Struchkov, Yv., Aleksandrov, G., Azizov, M. & Shabilalov, A. (1982). *Koord. Khim.* **8**, 384.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Spacu, G. & Spacu, P. (1932). *Bul. Soc. Stiinte Cluj. Rom.* **7**, 154–159.
- Spek, A. (1988). *J. Appl. Cryst.* **21**, 578–579.
- Stoe & Cie (1996). *IPDS Bedienungshandbuch*. Stoe Publikation 4801-007. Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland.
- Tebbe, K.-F. (1977). *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, herausgegeben A. L. Rheingold, pp. 551–606. Amsterdam: Elsevier.
- Wieczorrek, C. (1999). *CIFEDIT*. V. 1.3. Universität zu Köln, Deutschland.
- Wieczorrek, C. (2000). Dissertation, Universität zu Köln, Deutschland.
- Wieczorrek, C. & Tebbe, K.-F. (1998). *Acta Cryst.* **C54**, 1804–1807.