

Bis-Triiodide von 1,2-Ethandiamin- komplexen am Beispiel des Metalls Kupfer¹

Carsten Wieczorrek[‡]

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

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

Eingegangen am 28. März 2000

Angenommen am 22. Juni 2000

In bis(1,2-ethanediamine-*N,N'*)bis[triiodo(1-)-*I*]copper, $[\text{Cu}(\text{I}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]$, the triiodide anions form chains parallel to [001]. The central metal ion (site symmetry $2/m$) of the complex cation is coordinated to four N atoms and to two I atoms. The geometry of the square-bipyramidal complex is as expected, with $d(\text{Cu}-\text{N}) = 2.006(5)$ and $d(\text{Cu}-\text{I}) = 3.3600(9)$ Å.

Kommentare

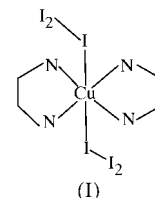
Unsere Arbeitsgruppe interessiert sich seit langem für Strukturen von Polyiodiden komplexer Kationen (Tebbe, 1977). Dabei wurden 1,2-Ethandiaminkomplexe von Schwermetallionen intensiv untersucht (Düker, 1978).

Die Polyiodide der Diaminoethan-komplexe zweiwertiger Schwermetallionen lassen sich ihrer Zusammensetzung nach in die zwei Familien $[\text{M}_1(\text{en})_3]\text{I}(\text{I}_3)$ und $[\text{M}_2(\text{en})_2](\text{I}_3)_2$ aufteilen. Dabei finden sich in der ersten Familie nur die Metalle $\text{M}_1 = \text{Zn}, \text{Ni}$ und Cd . Alle enthalten ein isoliertes Triiodidanion und ein Iodidanion sowie das verzerrt-oktaedrische Kation (Wieczorrek, 2000a).

Die hier am Beispiel der Kupferverbindung (Bis-1,2-Diaminoethan-kupfer)bis-triiodid, (I), vorgestellte zweite Familie $[\text{M}_2(\text{en})_2](\text{I}_3)_2$ wird von den Metallen $\text{M}_2 = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pd}$ realisiert (Freckmann, 1983). In allen Fällen bilden die Triiodid-Anionen unendliche Ketten parallel einer Zellachse. In der Palladiumverbindung liegt eine nahezu lineare $-\text{I}_3^- - \text{I}_3^-$ -Kette vor. Bei den Metallen Nickel und Kupfer wird eine $-\text{I}_2 - \text{I}^-$ -Anordnung bevorzugt, die im ersten Fall nahezu linear und beim Kupfer stark gewinkelt ist. Die Cadmiumverbindung läßt sich eher als $\text{I}^- - \text{I}_5^-$ -Kette interpretieren (Wieczorrek & Tebbe, 1998).

Im Festkörper erweitert das Kupfer seine Koordinationssphäre auf die Zahl 6 durch Anlagerung zweier Iodatome zu einem quadratisch-bipyramidalen Komplex. Das komplexe Kation liegt auf einer speziellen Lage (Symmetrie $2/m$,

Zähligkeit 1/4), wie auch das Triiodidanion (Symmetrie m , Zähligkeit 1/2). Abb. 1 zeigt die beteiligten Ionen; symmetrieeerzeugte Atome sind leer gezeichnet.



Die an das Kupfer koordinierten Iodidionen sind derart an zwei Iodmoleküle gebunden, daß unendliche Ketten parallel [001] gebildet werden. Dabei alternieren die Abstände $d(\text{I}-\text{I}_2) = 3,388(2)$ Å mit der Bindung des Iodmoleküls $[2,807(2)$ Å]. Der Winkel $\text{I}_2-\text{I}-\text{I}_2$ innerhalb einer Iodkette beträgt dabei $152,91(3)^\circ$.

Über die Kupferatome sind die Iodketten zu Netzen mit 16-gliedrigen Maschen verknüpft (siehe Abb. 2). Die Maschen eines Netzes sind um $118,24^\circ$ gegeneinander gekippt, so daß die Netze eine gefaltete Schicht bilden. Im Zentrum dieser Maschen befinden sich weitere komplexe Kationen, welche einem weiteren Netz angehören (in Abb. 2 leer gezeichnet). Beide Netze durchdringen sich, haben aber keinen Kontakt zueinander. Die Struktur baut sich durch wiederholtes ineinanderstellen dieser Iod-Kupfer Netze auf.

Das Kupferatom wird im Abstand von $2,006(5)$ Å auch von vier Stickstoffatomen planar umgeben. Der Winkel $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ gegenüberliegender Stickstoffatome beträgt immer genau 180° . Wie für die *gauche*-Konformation des Liganden zu erwarten, liegen die Kohlenstoffatome unterhalb bzw. oberhalb der $\text{Cu}-\text{N}$ -Ebene. Aufgrund sterischer Zwänge des Liganden kann der Komplex keine exakt quadratische Anordnung der vier Stickstoffatome realisieren. Das Rechteck weist Kantenlängen von $2,708(3)$ Å für den $\text{N}-\text{N}$ -Abstand innerhalb eines 1,2-Ethandiaminmoleküls und $2,960(3)$ Å für den $\text{N}-\text{N}$ -Abstand zwischen zwei 1,2-Ethandiaminmolekülen auf. Die Winkel $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ liegen entsprechend bei $84,9(1)$ und $95,1(1)^\circ$. Diese Ergebnisse entsprechen damit den in der Literatur bekannten Daten. Für den $\text{Cu}-\text{N}$ Abstand fand z.B. Sabirov *et al.* (1982) in der Verbindung Bis-1,2-Ethandiaminkupfer-bis-*p*-aminosalicylatdihydrat $2,002(1)$ und $2,005(1)$ Å.

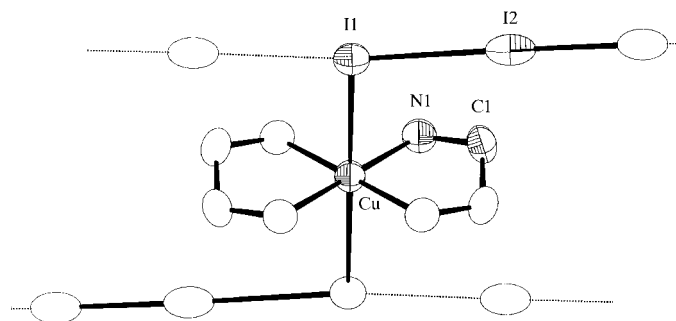


Abbildung 1
Struktur von (I) mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

¹ Fortführung der Studien über Polyiodide von Professor Dr K.-F. Tebbe.

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

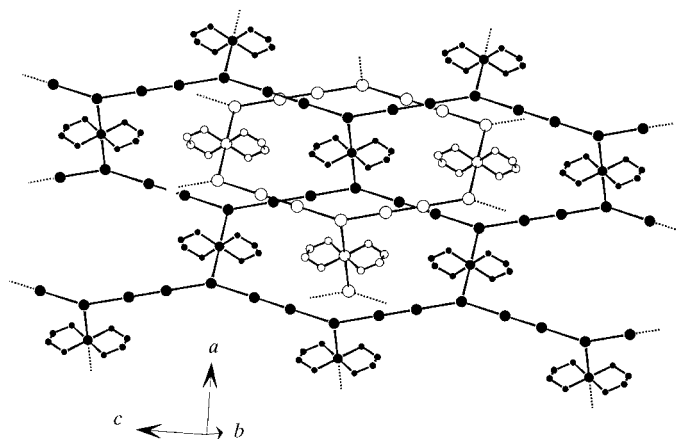


Abbildung 2
Ausschnitt aus der räumlichen Struktur von (I).

Im unsymmetrischen Triiodidanion $I-I_2^-$ liegt ein Bindungswinkel von $179,07(2)^\circ$ vor. Diese geringe Abweichung von idealen 180° ist bemerkenswert klein für ein Triiodidanion, daß eine kovalente Bindung zu einem Nichtiodatom unterhält, und kann nur im polymeren Iodverband erreicht werden. Auch sind die Bindungen innerhalb des Triiodidanions mit $2,807(2) \text{ \AA}$ für die I_2 -Einheit und $3,388(1) \text{ \AA}$ für die Bindung $I-I_2$ sehr klein bzw. sehr groß für unsymmetrische Triiodide (Tebbe, 1977). Für ein kovalent gebundenes, isoliertes Triiodidanion sind danach Abstände um 2,9 und $3,1 \text{ \AA}$ und ein Winkel um 170° zu erwarten (Wieczorrek, 2000b).

Der kürzeste Iod-Wasserstoff-Abstand von $d(H1B-I1) = 3,073(5) \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 2) deutet auf schwache Wasserstoffbrücken zwischen den Liganden und benachbarten Iodketten hin.

Experimentelles

Es wurden Kupfersulfat-heptahydrat (0,5 g; 1,75 mmol) und Kaliumiodid (1,16 g; 7,0 mmol) in Wasser (40 ml) gelöst. Zu dieser Lösung werden 1,2-Ethandiamin (0,21 g; 3,5 mmol) gegeben. Die Bildung des $[Cu(en)_2]^{2+}$ -Komplexes ist an der charakteristischen blauen Farbe der Lösung zu erkennen. In der Siedehitze wird eine Lösung aus Kaliumiodid (0,21 g; 3,5 mmol) und Iod (0,89 g; 3,5 mmol) in Wasser (20 ml) schnell zugegeben. Es fällt sofort ein metallisch-grauer Niederschlag aus. Die mit Wasser gewaschene und an der Luft getrocknete Substanz wird in einem Gemisch aus 2-Methoxyethanol (5 ml) und 2-Propanol (40 ml) in der Wärme gelöst. In einem mit perforiertem Parafilm abgedeckten Becherglas kristallisieren nach wenigen Tagen schwarze, metallisch glänzende Kristalle aus.

Kristalldaten

$[Cu(I_3)_2(C_2H_8N_2)_2]$	Gitterparameter aus 5000 Reflexen
$M_r = 945,15$	$\theta = 3,2-51,3^\circ$
Orthorhombisch, <i>Ibam</i>	$\mu = 11,053 \text{ mm}^{-1}$
$a = 7,490(2) \text{ \AA}$	$T = 293(2) \text{ K}$
$b = 13,400(3) \text{ \AA}$	Kombination aus den Quader- und Pyramidenflächen (010), (001) und (101), schwarz
$c = 18,639(6) \text{ \AA}$	$0,38 \times 0,36 \times 0,33 \text{ mm}$
$V = 1870,7(9) \text{ \AA}^3$	
$Z = 4$	
$D_x = 3,356 \text{ Mg m}^{-3}$	
Mo- $K\alpha$ -Strahlung	

Tabelle 1
Geometrische Parameter (\AA).

I1—Cu	3,3600 (10)	I2—I2 ⁱ	2,8068 (16)
I1—I2	3,3883 (13)	Cu—N1	2,007 (6)

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

Tabelle 2
Geometrie der Wasserstoffbrücken ($\text{\AA}, ^\circ$).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N1—H1NB \cdots I1 ⁱ	0,88	3,078 (5)	3,936 (4)	164,2 (1)

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

Datensammlung

Stoe & Cie IPDS Diffraktometer	927 unabhängige Reflexe
Oszillation Scans	740 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
Absorptionskorrektur: analytische (WINGX; Farrugia, 1998; Alcock, 1970)	$R_{\text{int}} = 0,099$
	$\theta_{\text{max}} = 25,75^\circ$
	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{min}} = 0,051, T_{\text{max}} = 0,104$	$k = -16 \rightarrow 16$
8344 gemessene Reflexe	$l = -22 \rightarrow 22$

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,039$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,25 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0,091$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1,01 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1,110$	Extinktionskorrektur: <i>SHELXL97</i> (Sheldrick, 1997)
927 Reflexe	Extinktionskoeffizient: $0,0074(3)$
43 Parameter	
H-atome: mit geometrischen Bedingungen	
Berechnete Gewichtungen	
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0402P)^2 + 4,5689P]$ wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Es wurden 125 Bilder (72,0 mm Abstand, je 3 Minuten Belichtung) im Bereich von $0 < \varphi < 250^\circ$ in einer Schrittweite von 2° aufgenommen. Die Datenreduktion schließt eine numerische Absorptionskorrektur nach indexierten Flächen ein [Quader nach (010), (001) mit Pyramidenflächen (101), Optimierung mit *XSHAPE* (Stoe & Cie, 1997)]. Der Datensatz enthält alle erwarteten Reflexe. Die Zellbesetzung $Z = 4$ läßt sich über Volumeninkremente (Biltz, 1934) abschätzen. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden. Die H-Lagen wurden geometrisch berechnet und mit gemeinsamen isotropen Auslenkungsparametern für chemisch gleichartige H-Atome versehen. Dabei wurden die $X-H$ Abstände frei verfeinert. Restelektronendichten größer 1 e \AA^{-3} werden nur innerhalb eines Radius von $0,8 \text{ \AA}$ um Iodatome gefunden und können als Folge einer nicht optimalen Absorptionskorrektur interpretiert werden.

Datensammlung: *IPDS-Programmsystem* (Stoe & Cie, 1996); Zellverfeinerung: *IPDS-Programmsystem*; Datenreduktion: *IPDS-Programmsystem*, *XSHAPE* (Stoe & Cie, 1997) and *XRED* (Stoe & Cie, 1997); 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, 1999), *PARST95* (Nardelli, 1995), *PLATON* (Spek, 1988) and *CIFEDIT* (Wieczorrek, 1999).

In Gedenken an Professor Dr K.-F. Tebbe, der im Dezember 1999 verstarb. Wir danken Herrn Professor Dr G. Meyer für die Meßzeit am IPDS-Diffraktometer. Diese Arbeit wurde finanziell gefördert durch den Verband der Chemischen Industrie.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1410) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

Literatur

- Alcock, N. W. (1970). *Cryst. Comput.* p. 231.
- 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.
- Düker, H.-U. (1978). *Untersuchungen an Polyiodiden von Komplexen des Ethylendiamins*, Staatsarbeit. Universität Münster, Deutschland.
- Farrugia, L. J. (1999). *WinGX*. V. 1.61. Universität Glasgow, Schottland.
- Freckmann, B. (1983). Dissertation, Universität Münster, Deutschland.
- Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
- Sabirov, V., Azizov, M., Shabilalov, A., Struchkov, Yu. & Aleksandrov, G. (1982). *Koord. Khim.* **8**, 245.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Spek, A. (1988). *J. Appl. Cryst.* **21**, 578–579.
- Stoe & Cie (1996). *IPDS Bedienungshandbuch*. Stoe Publikation 4801-007. Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland.
- Stoe & Cie (1997). *XRED* (V. 1.08a) and *XSHAPE* (V. 1.02). Stoe Publikation 4801-007. Stoe & Cie, Darmstadt, Deutschland.
- Tebbe, K.-F. (1977). *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, herausgeber A. L. Rheingold. Amsterdam: Elsevier.
- Wieczorrek, C. (1999). *CIFEDIT*. V. 1. Universität zu Köln, Deutschland.
- Wieczorrek, C. (2000a). *Acta Cryst.* **C56**, 1079–1081.
- Wieczorrek, C. (2000b). Dissertation, Universität zu Köln, Deutschland.
- Wieczorrek, C. & Tebbe, K.-F. (1998). 18th European Crystallographic Meeting, Prag, Tschechien, Poster C5-P11.