

## Über Triäthanolaminkomplexe\*

Von

**Heinz Föllner**

Aus dem Mineralogisch-Kristallographischen Institut  
der Technischen Universität Clausthal, D-3392 Clausthal

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Oktober 1970)

Kristallstrukturelle Untersuchungen an Zinkchlorid—Triäthanolaminverbindungen haben innermolekulare Triäthanolaminkomplexe mit koordinativer Metall—Stickstoffbindung ergeben. Dieses Resultat kann bei bestimmten Verbindungen verallgemeinert werden.

### *Triethanolamine Complexes*

Crystal structures of  $\text{ZnCl}_2$ —triethanolamine compounds have been determined. The triethanolamine complexes contain a *trans*-anular donor—acceptor bond between metal and nitrogen. It is possible to apply this result to different triethanolamine compounds.

Die in der Literatur vertretenen Ansichten über Triäthanolaminverbindungen stimmen im allgemeinen in dem Punkt überein, daß an einem Metallkomplex Amino- und Alkoholgruppen gleichzeitig beteiligt sind<sup>1-7</sup>. Bei der Deutung von Triäthanolaminkomplexen standen allerdings in erster Linie geometrische Gesichtspunkte im Vordergrund. Wertigkeit und Koordinationszahlen haben das Aussehen eines Komplexes weitgehend bestimmt. Ein solches Vorgehen schloß aber von vornherein die Möglichkeit aus, daß die Komplexbildung des Triäthanolamins mit Metallsalzen in ganz spezifischer Weise erfolgen kann.

\* Nach einem Vortrag auf der 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Saarbrücken 1970.

<sup>1</sup> W. Hieber und E. Levy, Ann. Chem. **500**, 14 (1932).

<sup>2</sup> W. Hieber und E. Levy, Z. anorg. allgem. Chem. **219**, 225 (1934).

<sup>3</sup> H. Brintzinger und B. Hesse, Z. anorg. allgem. Chem. **252**, 293 (1944).

<sup>4</sup> R. C. Olberg und M. Stammeler, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 565 (1964).

<sup>5</sup> J. W. Conant, L. Corrigan, M. Stammeler, R. C. Olberg und W. Schmidt, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 895 (1964).

<sup>6</sup> M. Stammeler, Metall **20**, 841 (1966).

<sup>7</sup> M. N. Hughes und K. J. Rutt, J. Chem. Soc. A **1968**, 2788.

## Strukturuntersuchungen an Triäthanolaminverbindungen

Die folgenden Untersuchungen gestatten konkrete Strukturaussagen über Triäthanolaminkomplexe.

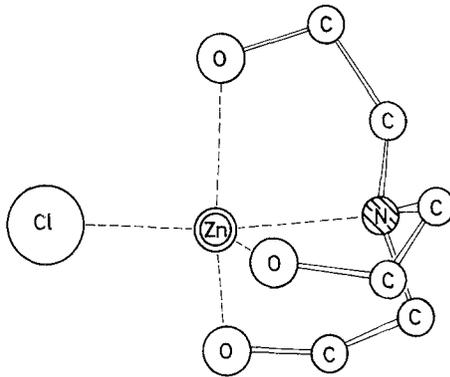


Abb. 1. Strukturausschnitt von  $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$

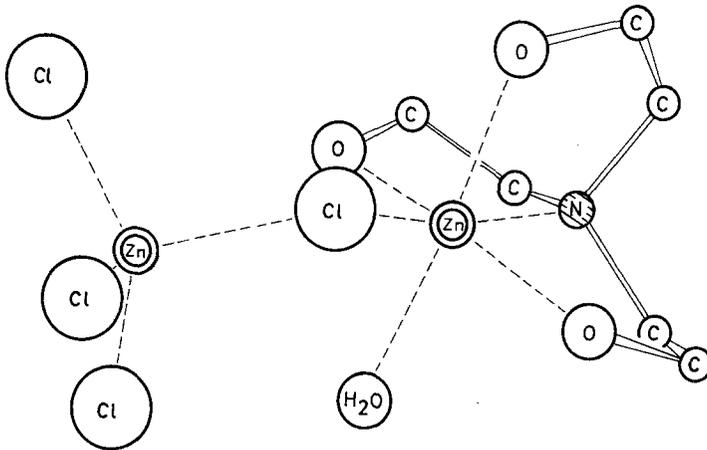


Abb. 2. Strukturausschnitt von  $2 \text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$

1. Durch Messung und Berechnung von Dipolmomenten an Silicium-komplexen der Zusammensetzung  $\text{R}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$  ( $\text{R} = \text{organ. Rest}$ ) konnten *Woronkow* und Mitarb.<sup>8-9</sup> eindeutig zeigen, daß den Verbindungen ein innermolekularer Siliciumkomplex mit koordinativer  $\text{Si} \leftarrow \text{N}$ -Bin-

<sup>8</sup> *M. G. Woronkow*, *Pure Appl. Chem.* **13**, 35 (1966).

<sup>9</sup> *M. G. Woronkow, G. I. Seltshan, A. Lapsina und W. A. Pestanowitsch*, *Z. Chem.* **8**, 214 (1968).

dung zugrunde liegt. Das Triäthanolamin ( $C_6H_{15}O_3N$ ) kann dabei nur die in der Abb. 3 dargestellte Molekülform haben.

2. Röntgenstrukturbestimmungen von *Follner* an Zinkchlorid—Triäthanolaminkomplexen haben jetzt ergeben, daß in diesen Verbindungen das Triäthanolamin ebenfalls innermolekulare Komplexe mit einer Metall—Stickstoff-Koordinationsbindung bildet. Untersucht wurde das von *Hieber* und *Levy*<sup>2</sup> beschriebene  $ZnCl \cdot C_6H_{14}O_3N$  und eine Verbindung der Zusammensetzung  $2 ZnCl_2 \cdot C_6H_{15}O_3N \cdot H_2O$ .

$ZnCl \cdot C_6H_{14}O_3N$  ist nicht, wie *Hieber* und *Levy*<sup>2</sup> vermuteten, ein dimerer Komplex mit oktaedrischer Zinkumgebung. Die Verknüpfung

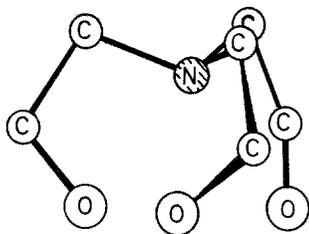


Abb. 3

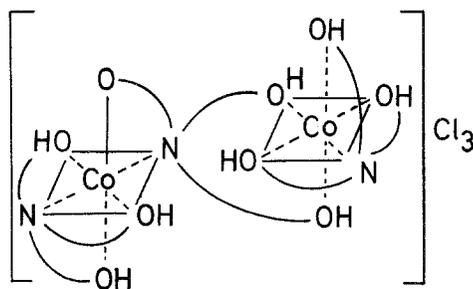


Abb. 4

Abb. 3. Triäthanolaminmolekül

Abb. 4. Struktur von  $Co_2Cl_3 \cdot C_{18}H_{44}O_9N_3$  nach *Hieber* und *Levy*<sup>1</sup>

eines isolierten Zink—Triäthanolaminkomplexes in dieser Struktur erfolgt nur über Wasserstoffbrückenbindungen. Das Zink ist fünffach von Chlor, Stickstoff und den drei Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 1). Das Koordinationspolyeder ist eine verzerrte trigonale Bipyramide.

In der Verbindung  $2 ZnCl_2 \cdot C_6H_{15}O_3N \cdot H_2O$  wird die Hälfte der Zinkatome von Triäthanolamin, einem Chlor und einem Wassermolekül oktaedrisch umgeben. Die übrigen Zinkatome haben eine tetraedrische Chlorumgebung. Beide Koordinationspolyeder sind durch ein gemeinsames Chloratom miteinander verknüpft (Abb. 2).

3. Vergleichbar mit dem Triäthanolamin ist das 2,2',2''-Triaminoäthylenamin. Kristallstrukturuntersuchungen von *Rasmussen*<sup>10-11</sup> an 2,2',2''-Triaminoäthylenamin—Ni(II)-dithiocyanat haben die gleiche Molekülform wie in den Triäthanolaminverbindungen ergeben. Auch hier besteht eine koordinative Bindung zwischen Nickel und dem zentralen Stickstoffatom.

<sup>10</sup> *S. E. Rasmussen*, Acta Chem. Scand. **13**, 2009 (1959).

<sup>11</sup> *S. E. Rasmussen* und *R. Grönbäk*, Acta Chem. Scand. **17**, 832 (1963).

## Diskussion

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß davon ausgegangen werden kann, daß das Triäthanolamin mit Metallsalzen bevorzugt innermolekulare Komplexe mit koordinativer Metall–Stickstoffbindung bildet. Ein solcher Komplex ist wegen der Abstände und wegen der Bindungsgeometrie nur dann möglich, wenn das Triäthanolamin die in Abb. 3 dargestellte Molekülform besitzt. Die Metallionen befinden sich etwa in der Ebene der drei Sauerstoffatome. Diese Molekülform ist in den drei im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Untersuchungen gefunden worden.

Mit dieser Annahme läßt sich auch eine Reihe anderer Triäthanolaminverbindungen einleuchtender erklären. In der von *Hieber* und *Levy*<sup>1</sup> dargestellten Verbindung  $\text{Co}_2\text{Cl}_3 \cdot [3 \text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} - 1\text{H}]$  sollten die Kobaltatome oktaedrisch von Sauerstoff und Stickstoff der Triäthanolaminmoleküle umgeben sein. Die Abb. 4 zeigt, daß dies nur mit verschiedenartigen Kobaltumgebungen möglich sein kann. Diese Substanz ist mit Sicherheit als gemischtes Salz  $2(\text{CoCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl})$  aufzufassen. Neben dem Kobaltkomplex  $\text{CoCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$ , der sich nicht von der entsprechend zusammengesetzten Zinkverbindung unterscheidet, kommt in der Kristallstruktur das Triäthanolaminhydrochlorid vor.

Auf gleiche Weise können auch Verbindungen  $\text{MX}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$  gedeutet werden. Eine solche Substanz ist als  $(\text{MX} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}) \cdot (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HX})$  aufzufassen. Allerdings kann eine oktaedrische Metallkoordination durch ein Triäthanolamin und die beiden Liganden *X* nicht ausgeschlossen werden. Der Komplex ist dann als  $(\text{MX}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$  zu formulieren. Beiden Möglichkeiten liegt aber ein innermolekularer Triäthanolaminkomplex zugrunde.

Dem Direktor des Mineralogisch-Kristallographischen Instituts, Herrn Professor Dr. *B. Brehler*, danke ich für sein förderndes Interesse.