

Die Kristallstruktur von $\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$

(Triäthanolaminkomplexe, 3. Mitt.)

Von

H. Follner

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. November 1971)

*The Crystal Structure of $\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$ (Triethanol-
amine Complexes, III)*

$\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$ crystallizes with space group Pna_21 and the lattice parameters $a = 18.14$, $b = 10.92$, $c = 7.87 \text{ \AA}$ ($Z = 4$). The structure was solved by the heavy-atom method [$R = 5.2\%$, 1912 F(hkl)]. Tin is octahedrally coordinated by four oxygen and two nitrogen atoms of the triethanolamine molecules. The metal—nitrogen distances are remarkably longer than in hitherto known triethanolamine complexes (2.33, 2.38 Å).

$\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$ kristallisiert in Pna_21 mit den Gitterkonstanten $a = 18,14$, $b = 10,92$, $c = 7,87 \text{ \AA}$ ($Z = 4$). Die Struktur konnte mit der Schweratommethode aufgeklärt werden [$R = 5,2\%$, 1912 F(hkl)]. Zinn wird von vier Sauerstoff- und den Stickstoffatomen der beiden Triäthanolaminmoleküle oktaedrisch umgeben. Die Metall—Stickstoff-Abstände sind beträchtlich größer als in den bisher bekannten Triäthanolaminkomplexen (2,33, 2,38 Å).

Strukturuntersuchungen an 1-Phenylsilatran¹, 1-Äthylgermatran² und an Zinkchlorid—Triäthanolaminkomplexen³⁻⁵ haben gezeigt, daß das Triäthanolamin in Verbindungen dieser Art bevorzugt als vierzähliger Ligand auftritt. Diese Arbeiten ließen es interessant erscheinen, das Verhalten des Triäthanolamins in anionenfreien Metallkomplexen zu untersuchen. Die Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$ ergab, daß hier andere Koordinationsverhältnisse vorliegen.

Experimenteller Teil

$\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$ wird durch Reaktion von wasserfr. SnCl_4 mit Triäthanolamin erhalten. Die Kristalle haben in der Regel eine prismatische Form. Röntgenographische Untersuchungen ergaben orthorhombische Struktursymmetrie. Die Gitterparameter und übrigen kristallographischen Daten sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 18,14 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 10,92 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 7,87 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \text{Raumgruppe: } &Pna2_1 \\ \text{Formeleinheiten: } &Z = 4 \end{aligned}$$

Dreidimensionale Intensitätsdaten konnten mit dem *Stoe—Weissenberg*-Zählrohr-Diffraktometer mit kristall-monochromatisierter $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung vermessen werden. Insgesamt wurden bis $\sin \vartheta/\lambda = 0,68 \text{ \AA}^{-1}$ 2071 — davon 159 nicht beobachtbare — unabhängige Reflexe erhalten⁶. Die Korrektur durch *Lorentz*- und *Polarisationsfaktor* wurde in üblicher Weise durchgeführt.

Tabelle 2. Atomkoordinaten

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> [Å ²]
Sn	0,13763 (3)	0,17557 (5)	0,0	2,46 (1)
O 11	0,1224 (4)	0,3455 (7)	— 0,1021 (10)	3,27 (14)
O 12	0,0396 (4)	0,0897 (7)	— 0,0459 (10)	3,50 (15)
O 13	0,0772 (5)	0,3952 (8)	0,5777 (13)	4,42 (18)
C 11	0,0851 (7)	0,3998 (11)	0,1895 (17)	3,70 (22)
C 12	0,0862 (6)	0,4351 (9)	0,0020 (29)	3,83 (19)
C 13	— 0,0149 (6)	0,2398 (10)	0,1472 (15)	3,18 (19)
C 14	— 0,0163 (6)	0,1097 (10)	0,0743 (17)	3,51 (21)
C 15	0,0771 (6)	0,2171 (11)	0,3827 (17)	3,71 (22)
C 16	0,0383 (6)	0,2855 (10)	0,5268 (19)	4,29 (23)
N 1	0,0639 (5)	0,2656 (8)	0,2081 (12)	3,02 (16)
O 21	0,1817 (4)	0,1157 (7)	— 0,2226 (12)	3,57 (15)
O 22	0,2263 (4)	0,2314 (7)	0,1355 (11)	3,50 (14)
O 23	0,1954 (5)	— 0,3004 (9)	0,1287 (14)	5,13 (20)
C 21	0,2307 (6)	— 0,0572 (11)	— 0,0600 (16)	3,88 (23)
C 22	0,1918 (7)	— 0,0142 (11)	— 0,2245 (18)	3,97 (24)
C 23	0,2382 (7)	0,0200 (12)	0,2343 (18)	3,99 (24)
C 24	0,2755 (7)	0,1417 (11)	0,1932 (18)	3,86 (22)
C 25	0,1298 (6)	— 0,1043 (11)	0,1456 (17)	3,65 (22)
C 26	0,1559 (8)	— 0,2197 (13)	0,2409 (20)	4,72 (27)
N 2	0,1882 (5)	— 0,0146 (8)	0,0921 (13)	3,09 (17)

Die Strukturbestimmung gelang mit der Schweratommethode. Das Zinnatom wurde in einer dreidimensionalen *Pattersonsynthese* lokalisiert ($R = 28\%$). Die *Fouriersynthese*, die mit den beobachtbaren $F(hkl)$ und den Phasen aus der Zinnposition gerechnet wurde, wies senkrecht zur *c*-Achse

Tabelle 3. Wasserstoffpositionen (H ik1 — C ik — H ik2)

	x	y	z	Abstand zu C ik
H 111	0,045 (9)	0,432 (15)	0,261 (27)	0,99 Å
H 112	0,133 (9)	0,412 (15)	0,241 (25)	0,97
H 121	0,029 (8)	0,463 (14)	— 0,012 (26)	1,09
H 122	0,124 (7)	0,519 (13)	— 0,039 (42)	1,19
H 131	— 0,049 (9)	0,261 (16)	0,260 (26)	1,11
H 132	— 0,025 (8)	0,316 (14)	0,033 (23)	1,24
H 141	— 0,022 (10)	0,041 (14)	0,155 (24)	0,99
H 142	— 0,068 (8)	0,098 (13)	— 0,006 (31)	1,14
H 151	0,062 (9)	0,122 (16)	0,388 (25)	1,08
H 152	0,130 (8)	0,226 (14)	0,505 (22)	1,36
H 161	— 0,021 (7)	0,316 (13)	0,530 (40)	1,13
H 162	0,027 (9)	0,220 (16)	0,631 (25)	1,11
H 211	0,282 (9)	— 0,015 (15)	— 0,032 (22)	1,06
H 212	0,234 (8)	— 0,160 (14)	— 0,047 (22)	1,13
H 221	0,226 (10)	— 0,035 (16)	— 0,347 (25)	1,17
H 222	0,137 (9)	— 0,048 (16)	— 0,226 (27)	1,06
H 231	0,201 (9)	0,020 (15)	0,334 (26)	1,04
H 232	0,276 (9)	— 0,053 (16)	0,249 (27)	1,06
H 241	0,305 (9)	0,156 (14)	0,317 (26)	1,12
H 242	0,320 (9)	0,148 (14)	0,093 (24)	1,13
H 251	0,091 (9)	— 0,066 (16)	0,252 (27)	1,17
H 252	0,103 (8)	— 0,129 (13)	0,003 (24)	1,25
H 261	0,192 (9)	— 0,195 (15)	0,358 (24)	1,16
H 262	0,104 (9)	— 0,265 (15)	0,277 (25)	1,10

eine zusätzliche Spiegelebene auf. Durch Abstandsbetrachtungen gelang es, weitere Atomlagen zu identifizieren. Drei sukzessive *Fouriersynthesen* reichten aus, um die gesamte Struktur (abgesehen von den Wasserstoffpositionen) zu erhalten.

Die Verfeinerung der Strukturparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (Vollmatrix-Verfahren) ergab mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren einen R -Wert von 6,5%. Die Koordinaten der zu den Kohlenstoffatomen gehörigen Wasserstoffatome wurden auf Grund der Tetraederbeziehung berechnet. Eine Differenz-*Fouriersynthese* gab keine Anhaltspunkte für die OH-Wasserstoffpositionen. Die Verfeinerung mit allen jetzt bekannten Atomen führte zu einem R -Wert von 5,2% für 1912 beobachtbare $F(hkl)$ und zu $R = 6,2\%$ für alle 2071 Reflexe (die nicht beobachtbaren Intensitäten haben den Wert Null erhalten). Der Temperaturfaktor $B = 4,5$ für die Wasserstoffatome wurde nicht verfeinert (Tab. 2 und 3).

Diskussion der Struktur

Die Abb. 1, 2 und 3 zeigen Ausschnitte der Struktur von $\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$. Das Zinn wird oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen und den Stickstoffatomen der beiden Triäthanolaminmoleküle umgeben. In dem verzerrten Koordinationsoktaeder befinden sich die

Stickstoffatome in *cis*-Stellung. Die OH-Gruppen der Triäthanolaminmoleküle sind nicht am Komplex beteiligt. In den bisher untersuchten Silicium-, Germanium- und Zinkchloridverbindungen¹⁻⁵ verhält sich das Triäthanolamin dagegen als vierzähliger Ligand. Die Zinn—Stickstoff-Abstände sind mit 2,33 Å und 2,38 Å bedeutend länger als die entsprechenden Zn—N-Werte in den Verbindungen $\text{ZnCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$ (2,15 Å) und $2 \text{ZnCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,14 Å). Die C—N—C- und C—N—Zn-Valenzwinkel weichen in den Zinkverbindungen nur wenig

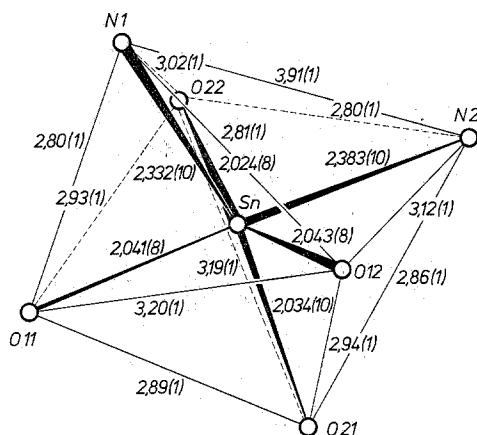


Abb. 3. Zinn-Koordinationsoktaeder

Tabelle 4. Valenzwinkel

Fehler: $\pm 1^\circ$	$i = 1$	$i = 2$	Fehler: $\pm 0,3^\circ$	
Ni — C i1 — C i2	109,9°	109,9°	O 11 — Sn — O 12	103,3°
C i1 — C i2 — O i1	112,7	110,5	O 11 — Sn — N 1	79,4
C i2 — O i1 — Sn	117,2	112,2	O 11 — Sn — O 21	90,4
			O 11 — Sn — O 22	92,4
Ni — C i3 — C i4	107,6	109,4	O 11 — Sn — N 2	164,6
C i3 — C i4 — O i2	112,6	113,3	O 12 — Sn — N 1	79,5
C i4 — O i2 — Sn	116,0	117,8	O 12 — Sn — O 21	92,4
			O 12 — Sn — O 22	157,4
Ni — C i5 — C i6	115,8	116,9	O 12 — Sn — N 2	89,4
C i5 — C i6 — O i3	112,7	110,8	N 1 — Sn — O 21	165,0
			N 1 — Sn — O 22	87,6
C i1 — Ni — C i3	112,5	111,5	N 1 — Sn — N 2	112,0
C i1 — Ni — C i5	112,9	112,6	O 21 — Sn — O 22	103,8
C i3 — Ni — C i5	111,9	112,6	O 21 — Sn — N 2	80,2
C i1 — Ni — Sn	101,2	103,0	O 22 — Sn — N 2	78,3
C i3 — Ni — Sn	103,8	104,0		
C i5 — Ni — Sn	113,9	112,4		

vom idealen Tetraederwinkel ab. Dagegen sind zwei der C—N—Sn-Winkel (mittel 103°) kleiner und der dritte (mittel 113°) größer als 109° (Tab. 4). Diese Abstände und Winkelangaben geben Aufschluß über die Stärke der Sn ← N-Bindung. In diesem Zusammenhang ist die Feststellung interessant, daß an Stelle einer denkbaren regelmäßig oktaedrischen Zinn-Sauerstoffumgebung fünfgliedrige Ringe bevorzugt werden, obwohl die N—N-Oktaederkante mit $3,91 \text{ \AA}$ sehr lang ist. In der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}$ ist Si—N $2,19 \text{ \AA}$ und im $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}$ ist Ge—N $2,24 \text{ \AA}$.

In der $\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$ -Struktur unterscheiden sich die Atomabstände (Mittelwerte: N—C = $1,51 \text{ \AA}$, C—C = $1,54 \text{ \AA}$, C—O = $1,43 \text{ \AA}$) und Valenzwinkel (Tab. 4) der Triäthanolaminmoleküle nur unwesentlich von denen ähnlicher Verbindungen. Die Zinn—Sauerstoff-Abstände bewegen sich mit $2,02$ — $2,04 \text{ \AA}$ im Rahmen der für vierwertiges Zinn bekannten Werte.

Die Zinn—Triäthanolaminkomplexe sind in der Struktur durch zwei verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Abb. 1). Über die Sauerstoffatome O-13 und O-11 besteht zwischen zwei in *c*-Richtung translatorisch identischen Triäthanolaminmolekülen eine solche Verbindung (O—H . . . O = $2,71 \text{ \AA}$). Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Sauerstoffatomen O-23 und O-21 eines durch die *n*-Gleitspiegelebene erzeugten Triäthanolaminmoleküls (O—H . . . O = $2,68 \text{ \AA}$) führt zu einer Verknüpfung der Komplexe diagonal zur (100)-Ebene. Dadurch kommt es parallel zur *b,c*-Ebene zur Bildung von Schichten. Der schwächere Bindungscharakter zwischen den einzelnen Komplexen macht sich in den höheren Temperaturkoeffizienten für die C—OH-Atomgruppen bemerkbar (Tab. 2).

Die Berechnungen konnten im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt auf der IBM 7091 und im Rechenzentrum der Technischen Universität Clausthal auf einer Telefunken TR 4 durchgeführt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Untersuchungen mit Sachbeihilfen unterstützt hat, bin ich zu außerordentlichem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ J. W. Turley und F. P. Boer, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4026 (1968).
- ² L. O. Atovmyan, J. Bleidelis, A. A. Kemme und R. P. Shibaeva, J. Strukt. Khim. [russ.] **11**, 318 (1970).
- ³ H. Follner, Mh. Chem. **102**, 245 (1971).
- ⁴ H. Follner, Acta Cryst. **B 28**, 157 (1972).
- ⁵ H. Follner, Z. anorg. allgem. Chem. **387**, 43 (1972).
- ⁶ Auf den Abdruck der Intensitätstabelle wurde aus Platzgründen verzichtet. Sie kann aber beim Autor angefordert werden.