

## Zur Kristallechemie der Triäthanolaminkomplexe

Die Struktur von  $\beta$ -Sn[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sub>2</sub>  
(Triäthanolaminkomplexe, 6. Mitt.)

Von

**Rainer Fiedler und Heinz Follner**

Mineralogisch-Kristallographisches Institut,  
Technische Universität Clausthal, Bundesrepublik Deutschland

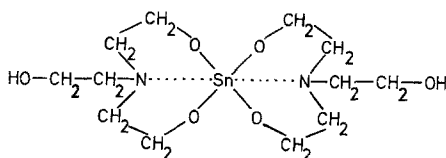
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. August 1976)

*On the Crystal Chemistry of Triethanolamine Complexes. The Structure of  $\beta$ -Sn[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sub>2</sub>. Triethanolamine Complexes, VI*

$\beta$ -Sn[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sub>2</sub> crystallizes with space group Pccn and cell dimensions  $a = 16.35$  (2),  $b = 7.26$  (1),  $c = 12.82$  (1) Å and  $Z = 4$ . The structure was solved by the heavy atom technique (571 observed reflections,  $R_1 = 5.9\%$ ). Tin is octahedrally coordinated by four oxygen and two nitrogen atoms (Sn—O 2.01; 2.04 Å, Sn—N 2.33 Å) of the triethanolamine molecules. The complexes possess a crystallographic twofold axis of rotation. They are linked by hydrogen bonds, thus forming infinite chains parallel to the twofold axis.

Der Sn[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sub>2</sub>-Komplex tritt in zwei kristallinen Modifikationen auf. Die bereits bekannte  $\alpha$ -Form<sup>1</sup> gehört zur Gruppe der spirocyclischen Triäthanolaminverbindungen mit einer 6-Koordination des zentralen Kations. Zwischen den Stickstoffatomen und dem Zinnatom bestehen transannuläre Donator—Akzeptor-Bindungen. Die Kristallstrukturanalyse der  $\beta$ -Phase ist ein weiterer Beitrag zur Kenntnis dieser Verbindungsklasse.



### Experimenteller Teil

$\beta$ -Sn[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sub>2</sub> wird durch Reaktion von wasserfr. SnCl<sub>4</sub> mit Triäthanolamin erhalten. Bei einem Überschuß von Triäthanolamin kristallisiert die Substanz in Form von sechseckigen Prismen aus. Unter gleichen Bedingungen kann sich allerdings auch die  $\alpha$ -Modifikation<sup>1</sup> bilden. Das Auftreten von  $\alpha$ -Kristallen hat stets das Verschwinden der  $\beta$ -Form zur Folge.

$\beta$ -Sn[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sub>2</sub> kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pcen mit den Gitterkonstanten  $a = 16,35$  (2),  $b = 7,26$  (1),  $c = 12,82$  (1) Å und vier Einheiten in der Elementarzelle. Die Zellkonstanten wurden Weissenbergfilmen (Si als Eichsubstanz) entnommen. Die Kristalle sind stets verzwilligt und zeigen in der Regel bereits im frühen Stadium Verwachsungen. Infolge eines außerordentlich langsamen Kristallwachstums (der Kristallisationsvorgang erstreckte sich über Monate) standen für die Röntgenuntersuchungen nur kleinere Einkristalle zur Verfügung. Wie aus Intensitätsmehrfachmessungen hervorging, zersetzen sich die wegen ihrer Hygroskopizität in einer Kapillare eingeschlossenen Kristalle im Laufe der Zeit. Mit einem Stoe-Einkristallgoniometer nach dem Weissenbergverfahren (kristallmonochromatisierte AgK $\alpha$ -Strahlung) wurden 3411 Einzelmessungen (1554 unabhängige Reflexe innerhalb  $\sin \vartheta/\lambda = 0,75$  Å<sup>-1</sup>) an einem unverzwilligten Individuum durchgeführt. Daraus resultierten 571 beobachtbare Reflexe mit  $I > 2 \sigma(I)$ . Von mehrfach vermessenen Reflexen wurde nach einer Angleichung der Mittelwert gebildet.

Die Strukturbestimmung erfolgte mit der Schweratommethode. Das Zinn befindet sich auf einer der speziellen vierzähligen Punktlagen 4c oder 4d [intensitätsschwache ( $hkl$ )-Reflexe mit ungeradem  $l$ ]. Die Verfeinerung der Atompositionen und der thermischen Parameter (Tab. 1 und 2) nach der Methode der kleinsten Quadrate (Vollmatrix-Verfahren) führte zu einem R-Wert von 5,9%  $\{[\Sigma (|F_0| - |F_c|)^2/(m - n)]^{1/2} = 1,16\}$  \*. Als Gewichtsfunktion diente der Ausdruck  $\omega = 1/(\sigma_e^2 + 0,0032 \cdot |F_0|^2)$  ( $\sigma_e$  statistischer Fehler). Der Faktor  $k = 0,0032$  wurde mit Hilfe eines  $\delta$  R-Normalverteilungstestes<sup>2, 3</sup> bestimmt.

Das Kohlenstoffatom C-3 liegt nahezu auf einer  $c$ -Gleitspiegelebene (Abb. 1). Die Verfeinerung gibt auf Grund des inhomogenen Datensatzes [das Verhältnis von „intensitätsstarken“ ( $l = 2n$ ) zu „schwachen“ Reflexen ( $l = 2n + 1$ ) beträgt etwa 9 : 1] keine gesicherte Auskunft über den  $y$ -Parameter.

### Diskussion

Die Struktur enthält diskrete Sn[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sub>2</sub>-Komplexe, bestehend aus zwei spirocyclischen 8-Ringen. Zinn wird ähnlich wie in der  $\alpha$ -Modifikation<sup>1</sup> von zwei Stickstoff- und vier Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben. Die Hydroxylgruppen sind am Komplex nicht beteiligt. Die Zinn—Sauerstoff- (Sn—O 2,01; 2,04 Å) und Zinn—Stickstoff-Abstände (Sn—N 2,33 Å) unterscheiden sich in beiden Formen nur unwesentlich ( $\alpha$ -Phase: Sn—O 2,024; 2,034 Å bzw. 2,041; 2,043 Å, Sn—N 2,383 Å bzw. 2,332 Å). Die Stickstoffatome befinden sich in

\* Die Intensitätstabelle kann bei den Autoren angefordert werden.

den Koordinationsoktaedern in *cis*-Stellung [N—N 3,71 ( $\beta$ ), 3,91 Å ( $\alpha$ )]. Der  $\beta$ -Komplex besitzt eine kristallographisch bedingte zweizählige Drehsymmetrie. Die Konformation der achtgliedrigen Ringe ist vom

Tabelle 1. *Endparameter (der y-Wert von C-3 wurde nicht verfeinert)*

	X	Y	Z
Sn	0,25	0,25	0,19508 (9)
O-1	0,1889 (7)	0,3953 (20)	0,3036 (7)
O-2	0,1655 (7)	0,0464 (17)	0,1723 (9)
O-3	0,0925 (8)	0,5354 (20)	— 0,1356 (10)
N	0,1578 (8)	0,3996 (22)	0,0854 (9)
C-1	0,116 (1)	0,534 (3)	0,157 (1)
C-2	0,112 (1)	0,455 (3)	0,270 (1)
C-3	0,1031 (9)	0,25	0,043 (1)
C-4	0,092 (1)	0,097 (3)	0,120 (1)
C-5	0,201 (1)	0,500 (3)	— 0,002 (1)
C-6	0,145 (1)	0,630 (3)	— 0,065 (1)

Tabelle 2. *Individuelle anisotrope Temperaturkoeffizienten*  
[exp ( $-h^2b_{11} - k^2b_{22} - l^2b_{33} - 2hkb_{12} - 2hbl_{13} - 2klb_{23}$ )]

$10^4 \cdot$	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$
Sn	18,1 (4)	237 (4)	51,2 (8)	6 (3)	0	0
O-1	27 (5)	366 (43)	44 (7)	23 (13)	— 1 (5)	— 25 (16)
O-2	23 (4)	182 (35)	94 (11)	— 13 (11)	— 9 (6)	19 (15)
O-3	33 (6)	313 (46)	83 (10)	3 (15)	— 5 (6)	— 15 (19)
N	31 (7)	171 (42)	48 (9)	— 11 (14)	2 (6)	11 (15)
C-1	34 (8)	219 (59)	70 (13)	— 8 (20)	2 (9)	— 34 (24)
C-2	27 (8)	276 (66)	94 (16)	32 (20)	— 1 (9)	— 26 (26)
C-3	32 (6)	244 (44)	74 (10)	47 (31)	— 20 (7)	— 40 (34)
C-4	28 (8)	356 (80)	64 (13)	— 4 (22)	— 5 (8)	— 6 (27)
C-5	57 (12)	193 (52)	70 (14)	5 (23)	— 14 (10)	0 (24)
C-6	40 (9)	305 (66)	74 (13)	0 (23)	— 21 (9)	21 (26)

Wanne—Wanne-Typ<sup>4</sup> mit einer transularen 1,5-Sn . . . N-Donator—Akzeptor-Bindung. Die Wannenteile werden durch die Atome C—C—O gebildet. Die fünfgliedrigen Chelatringe, die in allen bisher bekannten Triäthanolaminverbindungen nicht planar sind, befinden sich, qualitativ betrachtet, in enantiomeren Konformationen; das heißt, sie verhalten sich nahezu spiegelsymmetrisch. Die Chiralität des Moleküls wird dadurch praktisch aufgehoben.

Die beiden 8-Ringe des  $\alpha$ -Komplexes, die in der energetisch günstigen Wanne—Sessel-Konformation auftreten, sind, qualitativ gesehen, Enantiomere. Die fünfgliedrigen Chelatringe eines Triäthanol-

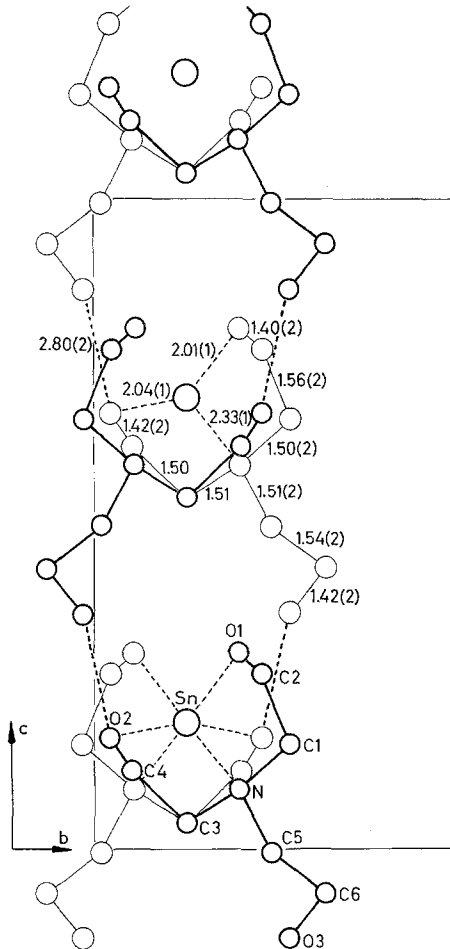


Abb. 1. Projektion eines Strukturausschnittes von  $\beta$ - $\text{Sn}[(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]_2$  auf die  $b,c$ -Ebene

aminliganden haben jeweils die gleiche Konformation. Eine ähnliche Konfiguration besitzt auch der  $\{\text{Ni}[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}]_2\}^{2+}$ -Komplex in der Nitratverbindung<sup>5</sup>. Durch ein Symmetriezentrum sind die beiden enantiomeren 8-Ringe kristallographisch äquivalent. Die Stickstoffatome sind hier im Koordinationsoktaeder *trans*-ständig (N—N 4,23 Å).

Die Struktur von  $\beta$ -Sn[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH]<sub>2</sub> besteht aus Ketten, die längs der zweizähligen Drehachsen verlaufen (Abb. 1). Die beiden OH-Gruppen der Moleküle gehen Wasserstoffbrückenbindungen nur zu einem Nachbarkomplex ein (O—H . . . O 2,80 Å). Der Strukturzusammenhalt erfolgt durch *van der Waals*-Kräfte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Follner, Mh. Chem. **103**, 1438 (1972).
- <sup>2</sup> S. C. Abrahams, Acta Cryst. **B 30**, 261 (1974).
- <sup>3</sup> M. Bonczek und H. Follner, Mh. Chem. **107**, 283 (1976).
- <sup>4</sup> F. A. L. Anet, Topics Curr. Chem./Fortschr. Chem. Forsch. **45**, 169 (1974).
- <sup>5</sup> K. Nielson, R. Grönbäck-Hazell und S. E. Rasmussen, Acta chem. Scand. **26**, 889 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. H. Follner  
Mineralogisch-Kristallographisches  
Institut  
Technische Universität  
Sägemüllerstraße 4  
D-3392 Clausthal-Zellerfeld  
Bundesrepublik Deutschland*