Metallkomplexe mit Hexamethylentetramin als Ligand: Kristallstruktur des Cadmiumiodid-Addukts 3 CdI₂ \cdot 2 C₆H₁₂N₄ \cdot 4 H₂O

Metal Complexes with Hexamethylenetetramine as Ligand: Crystal Structure of the Cadmium Iodide Adduct $3CdI_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$

Joachim Pickardt*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Reuter zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 36b, 1225-1227 (1981); eingegangen am 4. Mai 1981

Hexamethylenetetramine Complexes, Cadmium Iodide Adduct, Crystal Structure

The reaction of aqueous solutions of cadmium iodide and hexamethylenetetramine yields crystals of an adduct $3 \operatorname{CdI}_2 \cdot 2 \operatorname{C}_6 \operatorname{H}_{12} \operatorname{N}_4 \cdot 4 \operatorname{H}_2 O$. The crystals are monoclinic, space group $\operatorname{P2}_{1/n}, Z = 2, a = 811.5(2), b = 1049.2(4), c = 1849.5(6)$ pm, $\beta = 97.73(2)^\circ$. The adduct is polymeric and may be regarded as built up from groups of two tetrahedrally and one octahedrally coordinated Cd(II) ions in which the tetrahedra and the octahedron are sharing common iodine atoms at the corners; neighbouring Cd₃ units are interlinked by hexamethylenetetramine molecules.

Hexamethylentetramin, $C_6H_{12}N_4$ (1), bildet mit zahlreichen Schwermetallionen Komplexverbindungen [1], deren Strukturen bisher jedoch kaum untersucht sind. Bisher wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse folgende Kupferkomplexe charakterisiert: $K[Cu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3]$, in dem 1 als einzähniger Ligand fungiert und die axialen Positionen einer trigonalen Bipyramide besetzt [2]; ferner der Komplex [{ $[Cu(CH_3COO)_2]_2C_6H_{12}N_4\}_n$], (A), in dem 1 als zweizähniger, brückenbildender Ligand auftritt, was zur Ausbildung einer Kettenstruktur führt [3]. An Komplexen mit anderen Schwermetallionen wurden bisher identifiziert: ein Addukt an $HgCl_2 der Zusammensetzung HgCl_2 \cdot C_6 H_{12}N_4 \cdot HCl,$ in dem 1 offenbar protoniert als Kation vorliegt und als Gegenanionen [HgCl₃]--Ionen auftreten [4], sowie ein Cadmiumiodid-Addukt, dessen Struktur in der vorliegenden Arbeit behandelt wird und das die formale Zusammensetzung $3CdI_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$ aufweist.

Experimentelles

In einem Reagenzglas wurden gesättigte, wäßrige Lösungen von Cadmiumiodid und 1 überschichtet. Nach einigen Tagen hatten sich an der Grenzfläche farblose Kristalle gebildet. Die Zusammensetzung ergab sich aus der Röntgenstrukturanalyse, der Wassergehalt wurde durch eine thermogravimetrische Analyse bestätigt.

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P21/n mit 2 Formeleinheiten 3 CdI2 · 2 C₆H₁₂N₄ · 4 H₂O in der Elementarzelle; die Gitterkonstanten sind a = 811,5(2) pm, b = 1049,2(4) pm, $c = 1849,5(6) \text{ pm} \text{ und } \beta = 97,73(2)^{\circ}; \text{ berechnete}$ Dichte: 3,05 g/cm³, gemessene Dichte: 2,95(1) g/cm³. Einzelheiten zur Röntgenmessung: Syntex P2₁-Diffraktometer, MoKa-Strahlung (Graphitmonochromator), Intensitätsmessung nach der ω -Scan-Methode, 4560 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 60^{\circ}$; Methode, 4500 unabhangige Kenexe mit $2b \leq 60^{\circ}$; Lp-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan; $\mu = 80,6$ cm⁻¹). Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Methode gelöst; die anisotrope Verfeinerung (volle Matrix) mit Wichtung w = $1/[\sigma^2(F_0) + 0,001 F_0^2]$ ergab einen *R*-Wert von 0,049. Die Datenreduktion wurde mit den Program-men des Suntex XTI Systems alle weiteren Rach men des Syntex XTL-Systems, alle weiteren Rechnungen mit dem Programmsystem SHELX 76 [5] ausgeführt. Die Atomparameter der Nichtwasserstoffatome sind in Tab. I zusammengestellt. Die Positionen der H-Atome der C₆H₁₂N₄-Moleküle wurden aus den Kohlenstoffparametern berechnet, die H-Atome der Wassermoleküle konnten nicht eindeutig lokalisiert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Cadmiumionen besetzen in der Elementarzelle des kristallinen Komplexes zwei unterschiedliche Lagen; ein Cadmiumion, Cd(1), besetzt eine allgemeine, vierzählige Lage, das zweite, Cd(2), eine spezielle, zweizählige Punktlage, nämlich das Inversionszentrum bei 1/2, 1/2, 1/2 (bzw. 0, 0, 0). Cd(1) ist annähernd tetraedrisch koordiniert (vgl. Abb. 1) von einem Stickstoffatom, N(4), eines Moleküls **1** und von drei Iodatomen, von denen eines, I(1), eine

^{*} Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Pickardt. 0340-5087/81/1000-1225/\$ 01.00/0

Atom	x	y	z	U11	U_{22}	U33	U_{23}	U13	U ₁₂
Cd(1)	0.40774(6)	0,19138(5)	0,31530(3)	0,0305(2)	0,0286(3)	0,0279(2)	-0,0045(2)	0,0017(2)	0,0024(2)
Cd(2)	0	0	0	0,0241(3)	0.0191(3)	0,0251(3)	-0,0010(2)	0,0055(2)	0.0015(2)
I(1)	0,60019(5)	0,41000(4)	0,36168(2)	0,0304(2)	0,0278(2)	0,0237(2)	-0,0058(1)	0,0051(2)	-0.0018(1)
$\mathbf{I}(2)$	0,08224(6)	0,22183(6)	0,32993(3)	0,0329(3)	0,0473(3)	0,0416(3)	0,0021(2)	0,0110(2)	0,0045(2)
I(3)	0.61937(7)	-0,01020(5)	0,33317(3)	0,0396(3)	0.0350(3)	0.0554(3)	0.0128(2)	0.0041(2)	0.0105(2)
$\dot{N}(1)$	0.3231(7)	0,3583(5)	0,0826(3)	0,034(3)	0,023(2)	0,020(2)	0,002(2)	-0,001(2)	0,000(2)
N(2)	0,2297(6)	0,1352(5)	0,0685(3)	0,018(2)	0,018(2)	0,022(2)	-0,002(2)	0,003(2)	0,000(2)
N(3)	0,5255(7)	0,1904(6)	0,0763(3)	0,025(2)	0,034(3)	0,018(2)	-0,002(2)	0,002(2)	-0.001(2)
N(4)	0,3884(6)	0,2117(5)	0,1845(3)	0,025(2)	0,020(2)	0,020(2)	-0,003(2)	0,001(2)	0,000(2)
C(1)	0,3451(8)	0,3446(6)	0,1614(3)	0,033(3)	0.015(2)	0,027(2)	-0.006(2)	0,003(2)	0.005(2)
C(2)	0,2528(7)	0,1260(6)	0,1495(3)	0,022(2)	0,022(3)	0,025(3)	-0,004(2)	0,000(2)	-0.001(2)
C(3)	0,1887(7)	0,2715(6)	0,0510(3)	0,025(3)	0,020(3)	0,027(3)	-0,005(2)	-0,001(2)	0,005(2)
C(4)	0,3909(8)	0,1046(7)	0,0431(3)	0,028(3)	0,031(3)	0,023(3)	-0.006(2)	0,009(2)	0,002(2)
C(5)	0,4793(9)	0,3240(7)	0,0550(4)	0.036(3)	0.026(3)	0.035(3)	0,001(3)	0,006(3)	-0.006(3)
C(6)	0,5484(7)	0,1762(7)	0,1552(3)	0,022(3)	0,036(3)	0,023(3)	0,000(2)	0,002(2)	0.003(2)
O(1)	-0,1842(6)	0,1611(5)	0,0097(3)	0,034(2)	0,024(2)	0.037(2)	0,005(2)	0,015(2)	0,009(2)
O(2)	0,3476(9)	0,0868(7)	0,4775(5)	0,062(5)	0,037(4)	0,103(6)	-0,015(4)	-0,009(4)	-0,005(3)

Tab. I. Lage- und Temperaturparameter der Atome. Der anisotrope Temperaturfaktor besitzt die Form: T = exp [$-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \cdots + 2U_{12}hka^*b^*)$].



Abb. 1. Ausschnitt aus der polymeren Struktur. Symmetriecode: i = 1 - x, 1 - y, 1 - z, ii = 1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z,iii = 1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z.

unsymmetrische Brücke zum nächsten Cd-Ion in spezieller Lage (in Abb. 1 nicht eingezeichnet) ausbildet. Cd(2) ist dagegen oktaedrisch koordiniert von zwei Iodatomen, dem Atom I(1) und dem dazu über das Inversionszentrum symmetrieäquivalente Atom I(1⁴), die ihrerseits Brücken zu benachbarten Cd-Ionen in allgemeiner Lage ausbilden, ferner von den Stickstoffatomen N(2) und N(2⁴) zweier Moleküle 1 sowie den Sauerstoffatom O(1) und O(1⁴) zweier Moleküle Koordinationswasser.



Abb.2. Packungsdiagramm, Blick, in *a*-Richtung.

Das Hexamethylentetramin fungiert hier, ähnlich wie im eingangs erwähnten Kupferkomplex A, als zweizähniger, brückenbildender Ligand, wobei ebenfalls Ketten entstehen. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einer solchen Kette. Abweichend von A sind die Ketten jedoch durch die ebenfalls vorhandenen Iodidbrücken zu polymeren Schichten verknüpft. Abb. 2 zeigt die Anordnung der Schichten in der Elementarzelle.

Alternativ kann man sich die Struktur jedoch auch aus Cd₃-Baueinheiten aufgebaut denken, nämlich einem Tetraeder [Cd($C_6H_{12}N_4$)_{1/2}I₂I_{1/2}], einem Oktaeder $[Cd(H_2O)_2(C_6H_{12}N_4)_{2/2}I_{2/2}]$ und einem weiteren Tetraeder, die über Brückeniodatome eckenverknüpft sind. Benachbarte Cd3-Baueinheiten sind über Moleküle 1 miteinander verbunden.

Der mittlere Abstand zwischen dem tetraedrisch koordinierten Cadmiumatom Cd(1) und den endständigen Iodatomen I(2), I(3) beträgt 271,4 pm (vgl. Tab. II), zum Brücken-Iodatom I(1) findet man dagegen einen Bindungsabstand von 284,2 pm. Der Abstand Cd(2)-I(2) ist erwartungsgemäß länger, er beträgt 294,3 pm und entspricht damit

Tab. II. Bindungsabstände und wichtige Bindungswinkel.

Atome	Abstand [pm]	Atome	Winkel [°]
Cd(1)–I(1)	284,2(1)	I(1)-Cd(1)-I(2)	112,2(1)
Cd(1) - I(2)	271,0(1)	I(1)-Cd(1)-I(3)	106, 2(1)
Cd(1) - I(3)	271,6(1)	I(1) - Cd(1) - N(4)	101,0(1)
Cd(1) - N(4)	241,2(5)	I(2) - Cd(1) - I(3)	133,5(1)
$Cd(2)-I(1^{ii})$	294,2(1)	I(2) - Cd(1) - N(4)	99,0(1)
Cd(2) - N(2)	254,1(5)	I(3)-Cd(1)-N(4)	98,4(1)
Cd(2) - O(1)	228,0(5)	$I(1^{ii})-Cd(2)-N(2)$	89,0(1)
N(1) - C(1)	145,3(7)	$I(1^{ii})-Cd(2)-O(1)$	94,9(1)
N(1) - C(3)	147,9(8)	O(1) - Cd(2) - N(2)	89,2(2)
N(1) - C(5)	147,3(9)	Cd(1) - I(1) - Cd(2)	108.4(1)
N(2) - C(2)	148,7(7)	Cd(1) - N(4) - C(1)	110,6(2)
N(2) - C(3)	149.4(8)	Cd(1) - N(4) - C(2)	109,0(2)
N(2) - C(4)	148.4(7)	Cd(2) - N(2) - C(2)	116.8(2)
N(3) - C(4)	148,4(8)	Cd(2) - N(2) - C(3)	107.4(2)
N(3) - C(5)	149,0(9)	C(2) - N(2) - C(3)	106,0(4)
N(3) - C(6)	145.4(7)	C(2) - N(2) - C(4)	108,0(4)
N(4) - C(1)	148,6(8)	C(3) - N(2) - C(4)	108,6(4)
N(4) - C(2)	149,9(7)	C(1) - N(4) - C(2)	107,9(5)
N(4) - C(6)	151,9(7)	C(1) - N(4) - C(6)	107,9(5)
.,,		C(2)-N(4)-C(6)	108,2(5)

größenordnungsmäßig dem Cd-I-Abstand im CdI2 von 299 pm [6].

Die Cadmium-Stickstoff-Abstände sind mit 241,2 pm für das tetraedrisch koordinierte und mit 254,1 pm für das oktaedrisch koordinierte Cadmiumatom relativ groß; in den meisten Komplexen und Addukten von Cadmiumhalogeniden mit stickstoffhaltigen Verbindungen werden wesentlich kürzere Cd-N-Abstände gefunden, z.B. 224,3 pm im Di-µchloroimidazolcadmium [7] und 225,5-227,3 pm im 1.3-Bis(methylamino)-2.2-dimethylpropancadmiumiodid [8]; lediglich im Dibromo-(N.N.N'.N'-tetramethylethylendiamin)cadmium [9] wird ein vergleichbarer Cd-N-Abstand von 246 pm gefunden.

Aus dem Packungsdiagramm (Abb. 2) ist zu erkennen, daß in den Schichten relativ große Hohlräume existieren. In diese Hohlräume eingelagert sind Strukturwassermoleküle, deren Sauerstoffatome, O(2), in Abb. 2 als isolierte Kreise eingezeichnet sind. Diese Wassermoleküle sind offenbar in den Hohlräumen relativ frei beweglich, wie aus der ausgeprägten Anisotropie des Temperaturfaktors für O(2) geschlossen werden kann; der kürzeste Kontaktabstand tritt zwischen O(2) und dem Stickstoffatom N(1) des nächstgelegenen Moleküls 1 auf, er beträgt 292(1) pm und könnte allenfalls einer recht schwachen Wasserstoffbrückenbindung entsprechen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

- [1] J. Altpeter, Das Hexamethylentetramin und seine Verwendung. Knapp, Halle 1931. [2] J. Pickardt, Z. Naturforsch. 36b, 649 (1981).
- [3] J. Pickardt, Acta Crystallogr., im Druck.
- J. Pickardt, noch unveröffentlicht.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England, 1976.
- [6] R. S. Mitchell, Z. Kristallogr. 108, 296 (1956).
 [7] L. R. Nassimbeni und A. L. Rodgers, Acta
- Crystallogr. B 32, 257 (1976).
- [8] P. Richard, A. Boulanger und J.-F. Guedon,
- Acta Crystallogr. B **33**, 1310 (1977). [9] S. Htoon und M. F. C. Ladd, J. Cryst. Mol. Struct. 4, 97 (1974).