

**Die Kristallstruktur von  
Kalium-bis(hexamethylenetetramin)-tris-  
(isothiocyanato)cuprat(II)-dihydrat,  
 $K[Cu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3] \cdot 2 H_2O$ , einem  
trigonal-bipyramidalen Kupfer(II)-Komplex**

The Crystal Structure of  
Potassium-bis(hexamethylenetetramine)-tris-  
(isothiocyanato)cuprate(II)-dihydrate,  
 $K[Cu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3] \cdot 2 H_2O$ ,  
a Trigonal Bipyramidal Cupric Complex

Joachim Pickardt\*

Institut für Anorganische und Analytische  
Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **36b**, 649–650 (1981);  
eingegangen am 28. Januar 1981

Cupric Complexes,  
Trigonal Bipyramidal Complexes,  
Bis(hexamethylenetetramine)-tris-  
(isothiocyanato)cuprate(II), X-ray

From an aqueous solution of cupric acetate containing an excess of KSCN and hexamethylenetetramine crystals of the title compound could be obtained. An X-ray structure analysis showed that the cuprate(II) anion has trigonal bipyramidal geometry. The three equatorial positions are occupied by NCS groups, the axial positions by the hexamethylenetetramine molecules.

Pentakoordinierte Kupfer(II)-komplexe, in denen die Liganden eine trigonal-bipyramidale Anordnung einnehmen, sind relativ selten. Beispiele für einkernige Komplexkationen mit dieser Geometrie sind Komplexe mit mehrzähligen Liganden, etwa das Thiocyanato[tris(2-aminoethyl)-amin]kupfer(II)-thiocyanat [1], für einkernige Komplexanionen Chlorokomplexe wie  $[Cr(NH_3)_6]CuCl_5$  [2] und der Isothiocyanatokomplex  $Ag[Cu(NH_3)_2(NCS)_3]$  [3].

Ein zweites Beispiel für einen trigonal-bipyramidalen Isothiocyanatokomplex wurde jetzt in der Verbindung Kalium-bis(hexamethylenetetramin)-tris(isothiocyanato)cuprat(II)-dihydrat (**1**),  $K[Cu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3] \cdot 2 H_2O$ , gefunden. Der Komplex kristallisiert aus einer gesättigten wäßrigen Lösung von Kupfer(II)-acetat, die KSCN und Hexamethylenetetramin im Überschuß enthält, beim Stehenlassen in Form grüner Prismen aus. Seine Struktur wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt.

Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppentyp  $P2_1/n$ , mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle, die Gitterparameter betragen  $a =$

1142,5(3) pm,  $b = 1251,4(3)$  pm,  $c = 1934,7(4)$  pm und  $\beta = 109,25(5)^\circ$ . Auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> wurden mit  $MoK_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) 3287 unabhängige Reflexe mit  $2\theta \leq 50^\circ$  vermessen, von denen 2090 mit Intensitäten  $I \geq 2\sigma(I)$  nach Lp-Korrektur (keine Absorptionskorrektur) für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst und anisotrop bis zu einem konventionellen  $R$ -Wert von 3,8% verfeinert.

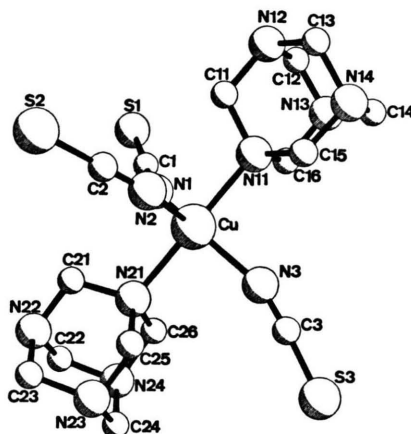


Abb. 1. Struktur des Anions  $[Cu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3]^-$ . Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

Abb. 1 zeigt eine perspektivische Darstellung des Cuprat-Anions, aus dem auch die Bezifferung der Atome hervorgeht. Die Atomparameter sind in Tab. I angegeben (die Methylenwasserstoffe sind nicht aufgeführt, sie wurden aus den C-Positionen berechnet und dem Strukturmodell hinzugefügt). Einige wichtige Bindungslängen und Kontaktabstände sind in Tab. II zusammengestellt.

In kristallinem **1** liegen trigonal-bipyramidale Anionen  $[Cu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3]^-$  vor, in denen die beiden Hexamethylenetetraminmoleküle die axialen, die drei Thiocyanatgruppen die äquatorialen Positionen besetzen; die Bindung der Thiocyanatgruppen an das Zentralmetall erfolgt über die N-Atome, die mittlere Bindungslänge Cu–N (Thiocyanat) beträgt 202 pm. Der N–C-Bindungsabstand in den NCS-Liganden ist mit 116 pm geringfügig länger als die N–C-Bindung in kristallinem KSCN [4], die 114,9 pm beträgt, die mittlere S–C-Bindungslänge in **1** ist mit 162 pm erwartungsgemäß etwas kürzer als in KSCN (168,9 pm). Die SCN-Gruppen sind, ebenso wie in KSCN, nahezu linear, der Mittelwert für den Winkel S–C–N beträgt  $178,1^\circ$  (KSCN:  $178,3^\circ$ ). Die Thiocyanatgruppen weichen in ihrer Anordnung zueinander von der  $D_{3h}$ -Idealgeometrie erheblich ab, der Winkel N1–Cu–N2 beträgt  $108^\circ$ , der Winkel N1–Cu–N3 dagegen  $137^\circ$ . Diese Verzerrung ist zum einen durch Packungseffekte bewirkt, zum anderen koordiniert die Thiocyanat-

\* Sonderdruckanforderungen an Dr. J. Pickardt.  
0340-5087/81/0500-0649/\$ 01.00/0

Tab. I. Fraktionelle Koordinaten der Atome in  $K[Cu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3] \cdot 2 H_2O$  mit Standardabweichungen.

Atom	x	y	z
K	.75723(16)	.47628(15)	.09589(9)
Cu	.54494(7)	.47460(7)	.33729(4)
S1	.8542 (2)	.2076 (2)	.3843 (1)
S2	.4436 (2)	.4715 (2)	.0781 (1)
S3	.3035 (2)	.6626 (2)	.4490 (1)
N1	.6521 (5)	.3463 (5)	.3536 (3)
N2	.4912 (5)	.5134 (5)	.2264 (3)
N3	.4780 (5)	.5706 (5)	.3967 (3)
N11	.7036 (4)	.5703 (4)	.3617 (3)
N12	.8933 (5)	.6085 (5)	.3328 (3)
N13	.8980 (5)	.6120 (5)	.4603 (3)
N14	.7899 (5)	.7527 (4)	.3758 (3)
N21	.3912 (4)	.3732 (4)	.3201 (4)
N22	.2868 (5)	.2078 (5)	.2639 (3)
N23	.1645 (5)	.3576 (5)	.2827 (3)
N24	.2947 (5)	.2546 (5)	.3877 (3)
C1	.7361 (6)	.2873 (6)	.3670 (4)
C2	.4702 (6)	.4964 (5)	.1648 (4)
C3	.4070 (6)	.6112 (6)	.4193 (4)
C11	.7788 (6)	.5464 (6)	.3130 (3)
C12	.9666 (6)	.5844 (7)	.4105 (4)
C13	.8614 (6)	.7235 (6)	.3273 (4)
C14	.8655 (7)	.7255 (6)	.4517 (4)
C15	.6765 (6)	.6881 (5)	.3551 (4)
C16	.7833 (6)	.5493 (5)	.4395 (3)
C21	.3903 (6)	.2799 (6)	.2698 (4)
C22	.2983 (7)	.1672 (6)	.3371 (4)
C23	.1695 (6)	.2672 (6)	.2354 (4)
C24	.1778 (6)	.3148 (6)	.3562 (4)
C25	.2689 (5)	.4291 (6)	.2885 (4)
C26	.3998 (6)	.3283 (6)	.3932 (4)
O1	.9555 (4)	.5027 (5)	.2158 (3)
O2	.8807 (5)	.3750 (5)	.0177 (3)

Tab. II. Wichtige Abstände [pm] in  $K[Cu(C_6H_{12}N_4)_2(NCS)_3] \cdot 2 H_2O$ , Standardabweichungen der letzten Dezimale in Klammern.

Cu - N1	198,0(6)	S1 - C1	162(1)
- N2	208,6(6)	S2 - C2	163(1)
- N3	198,3(7)	S3 - C3	161(1)
- N11	209,2(5)		
- N21	210,2(5)	K - S1	324(1)
		- N14	293(1)
N1 - C1	117 (1)	- O1	268(1)
N2 - C2	116 (1)	- O2	270(1)
N3 - C3	116 (1)		

gruppe S1-N1-C1 mit ihrem Schwefelatom das Kaliumion, der Abstand K-S1 beträgt 324 pm und entspricht damit in etwa dem kürzesten K-S-Abstand in KSCN (327 pm).

Um das Kaliumion sind ferner die beiden Kristallwassermoleküle koordiniert (Sauerstoffatome O1 und O2 in Tab. I, die H-Atome konnten nicht eindeutig lokalisiert werden), der mittlere Kalium-Sauerstoff-Abstand beträgt 269 pm. Schließlich besteht eine Wechselwirkung zwischen dem Kaliumion und einem Stickstoffatom, N14, einer Hexamethylentetramingruppe des benachbarten Komplexanions (Abstand K-N14 293 pm), so daß für das Kaliumion eine annähernd tetraedrische Koordination resultiert.

Die beiden Hexamethylentetraminliganden im Komplexanion sind ebenfalls, jedoch nur geringfügig, aus der Ideallage gedrängt; der Winkel N11-Cu-N21 beträgt 175,9°. Der Bindungsabstand zwischen dem Kupferatom und den komplexierenden Stickstoffatomen ist mit ca. 210 pm deutlich länger als der Cu-N-Abstand von etwa 200 pm im  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ -Kation [5], eine Folge der geringeren Basizität des Hexamethylentetramins; er ist auch länger als der Cu-N-Abstand in Komplexen mit anderen tertiären Aminen, z.B. Tetramethylethyldiamin mit 203 pm [6], allerdings lassen die unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse und der Raumbedarf nur bedingt einen Vergleich zu.

Die C-N-Bindungen in den Hexamethylentetraminmolekülen entsprechen den Erwartungswerten [7], der Abstand zwischen den Kohlenstoff- und den nichtkomplexierenden Stickstoff-Atomen beträgt im Mittel 147,3(9) pm, dagegen für die Bindungen zwischen Kohlenstoff und N11 bzw. N21 im Mittel 150,4(9) pm.

Obwohl die Strukturen der Komplexanionen in **1** und im Komplex  $Ag[Cu(NH_3)_2(NCS)_3]$  ähnlich sind, bestehen in bezug auf die Thiocyanat-Liganden erhebliche Unterschiede: in der Silberverbindung ist jeder SCN-Ligand über die Schwefelatome an je zwei Ag-Atome gebunden (Ag-S-Abstand 294 pm), jedes Ag-Atom ist daher oktaedrisch von 6 Schwefelatomen koordiniert, die Kristallstruktur besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk, während in **1** (bis auf die Wechselwirkung mit dem Kaliumion) isolierte Anionen vorliegen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

- [1] P. C. Jain und E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6131 (1967).  
 [2] K. N. Raymond, D. W. Meek und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **7**, 1111 (1968).  
 [3] Ch.-L. Huang, Ch.-M. Li und Ch.-H. Lu, *Acta Chim. Sinica* **32**, 162 (1966), vgl. dazu *Structure Reports* **31 A**, 118.

- [4] C. Akers, S. W. Peterson und R. D. Willett, *Acta Crystallogr.* **B 24**, 1125 (1968).  
 [5] B. Morosin, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 19 (1969).  
 [6] T. P. Mitchell, W. H. Bernard und J. R. Wasson, *Acta Crystallogr.* **B 26**, 2096 (1970).  
 [7] L. N. Becca und D. W. J. Cruickshank, *Proc. Royal Soc. A* **273**, 435 (1963).