

**Die Kristallstruktur von  
Dinatriumdi- $\mu$ -azido-tetraazido-bis-  
(hexamethylenetetramin)-  
dicuprat(II)-trihydrat,  
 $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  
einem pentakoordinierten Kupfer(II)-  
Komplex**

The Crystal Structure of Sodium  
Di- $\mu$ -azido-tetraazidobis(hexamethylene-  
tetramine)dicuprate(II)-trihydrate,  
 $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  
a Pentacoordinated Copper(II) Complex

Joachim Pickardt

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

Z. Naturforsch. **37b**, 110–111 (1982);  
eingegangen am 2. September 1981

Cupric Complexes,  
Pentacoordinated Complexes,  
Di- $\mu$ -azido-tetraazido-bis(hexamethylene-  
tetramine)dicuprate(II), X-ray

By reaction of cupric chloride with sodium  
azide and hexamethylenetetramine in aqueous  
solution crystals of the title compound could be  
obtained. An X-ray analysis showed the com-  
pound to contain a dimeric cuprate(II) anion  
with terminal as well as bridging azido groups.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an  
Addukten des Hexamethylenetetramins,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$   
(„HMTA“), mit Schwermetallsalzen wurde kürz-  
lich ein pentakoordinierter Kupfer(II)-Komplex,  
 $\text{K}[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2(\text{NCS})_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , synthetisiert und  
seine Struktur aufgeklärt [1]. In diesem Komplex  
sind die Liganden verzerrt trigonal-bipyramidal um  
das Kupferatom angeordnet. Es lag nun nahe, zu  
versuchen, ähnlich aufgebaute Kupferkomplexe mit  
anderen Pseudohalogenidionen als Liganden herzu-  
stellen; dabei wurden auch Versuche zur Synthese  
von Azidokomplexen unternommen.

Gibt man zu 10 ml einer wäßrigen Lösung, die  
1,5 mol/l HMTA und 0,15 mol/l  $\text{NaN}_3$  enthält,  
tropfenweise 1 ml 0,5 M  $\text{CuCl}_2$ -Lösung, so entsteht  
an der Eintropfstelle zunächst schwarzes Kupfer(II)-  
azid, das sich jedoch beim Rühren unter Bildung  
einer rotbraunen Lösung auflöst. Aus dieser Lösung  
kristallisieren beim Stehenlassen tiefdunkelrote, fast  
schwarz erscheinende Kristalle. Aufgrund der che-  
mischen Analyse und der Röntgenstrukturanalyse  
konnten diese Kristalle als Dinatriumdi- $\mu$ -azido-  
tetraazidobis(hexamethylenetetramin)dicuprat(II)-  
trihydrat, (1)  $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , iden-  
tifiziert werden.

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, die  
Gitterkonstanten betragen  $a = 894,4(3)$  pm,  $b =$   
 $1453,4(6)$  pm und  $c = 1265,1(5)$  pm. Aus der experi-  
mentell bestimmten Dichte  $\rho_{\text{exp}} = 1,60$  g/cm<sup>3</sup> ergab  
sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elemen-  
tarzelle zu  $Z = 2$ , die Röntgengichte wird damit  
 $\rho_{\text{ber}} = 1,63$  g/cm<sup>3</sup>. Als Raumgruppen kamen auf-  
grund der Auslöschungen Pnmm oder Pnn2 in Frage.  
Unter Berücksichtigung der E-Wert-Statistik wurde  
die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnmm gewäl-  
hlt. Mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex  
P2<sub>1</sub> wurden 2529 unabhängige Reflexe mit  $2\theta \leq 60^\circ$   
vermessen (MoK $\alpha$ -Strahlung, keine Absorptions-  
korrektur). Die Struktur wurde mit Patterson-  
Methoden gelöst. Die anisotrope Verfeinerung kon-  
vergierte bei einem R-Wert von 0,044. In Tab. I  
sind die Atomparameter, in Tab. II wichtige Bin-

Tab. I. Atomparameter in  
 $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^*$ .

Atom	x	y	z	B <sub>eq</sub>
Cu	0,03994(3)	0,10641(2)	0	2,04
N1	—0,1993(2)	0,1693(1)	0	1,97
N2	—0,4349(2)	0,1849(1)	—0,0964(1)	2,83
N3	—0,3351(2)	0,3160(1)	0	2,81
N4	0	0	0,0985(2)	3,02
N5	0	0	0,1935(2)	3,17
N6	0	0	0,2837(2)	7,01
N7	0,1206(2)	0,1790(1)	0,1195(1)	3,13
N8	0,1457(2)	0,2592(1)	0,1227(1)	2,53
N9	0,1736(3)	0,3361(1)	0,1310(2)	4,49
C1	—0,2853(2)	0,1426(1)	—0,0947(1)	2,66
C2	—0,4170(2)	0,2856(1)	—0,0943(2)	3,07
C3	—0,1878(3)	0,2717(2)	0	2,59
C4	—0,5147(3)	0,1577(2)	0	3,08
Na	0	1/2	0,1401(1)	6,31
O1	0,1772(3)	0,5139(1)	0	4,24
O2	—0,1248(2)	0,4069(2)	0,2558(2)	5,51

\* Die Lagen der Methylenwasserstoffatome sind nicht  
angegeben, da sie aus den C-Positionen berechnet  
wurden; die H-Atome der Wassermoleküle konnten  
nicht eindeutig lokalisiert werden.

$$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (\bar{U}_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

Tab. II. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] in  
 $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , Standardabweichun-  
gen der letzten Dezimale in Klammern.

Bindung	Abstand	Bindung	Winkel
Cu—N1	232,7(2)	N1—Cu—N4	98,0(1)
—N4	201,8(1)	N1—Cu—N7	97,2(1)
—N7	197,9(2)	N7—Cu—N7 <sup>i</sup>	99,6(1)
Cu...Cu <sup>ii</sup>	317,5(1)	N4—Cu—N4 <sup>i</sup>	76,3(1)
N4—N5	120,1(3)	Cu—N4—Cu <sup>ii</sup>	103,7(1)
N5—N6	114,1(4)	Cu—N4—N5	128,1(1)
N7—N8	118,8(2)	Cu—N7—N8	128,2(1)
N8—N9	115,0(2)	N7—N8—N9	176,3(2)

dungslängen und -winkel zusammengestellt. Abb. 1 zeigt eine Darstellung des Cuprat-Anions, die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber fortgelassen, Abb. 2 schließlich die Anordnung der Atome in der Elementarzelle.

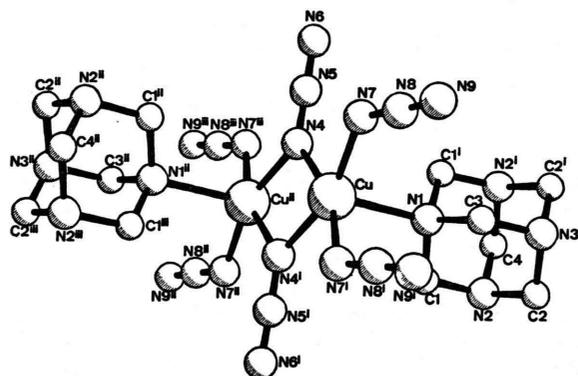


Abb. 1. Struktur des Anions  $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2]^{2-}$ . Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Symmetriecode: i =  $x, y, -z$ ;  
ii =  $-x, -y, -z$ ;  
iii =  $-x, -y, z$ .

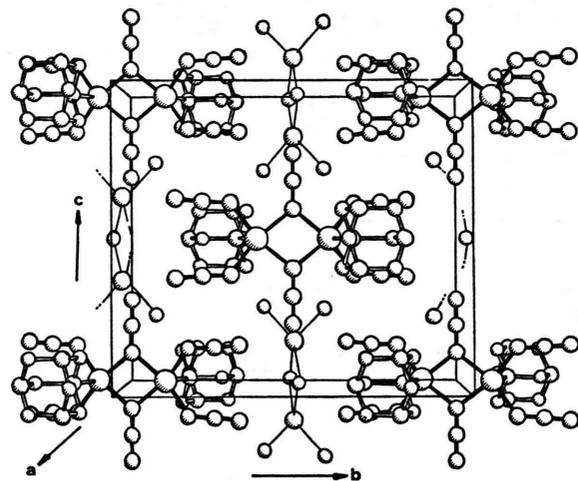


Abb. 2. Elementarzelle von  $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Der Übersichtlichkeit halber sind die Anionen in der Höhe  $x = 1$  nicht eingezeichnet.

Im Gegensatz zum eingangs erwähnten Isothiocyanatkomplex [1] handelt es sich bei dem Cuprat-Anion in **1** um einen zweikernigen Kupferkomplex, in dem die beiden Kupferatome über zwei  $\mu$ -Azido-Brücken verbunden sind. Derartige Di- $\mu$ -azido-verbrückte Metallkomplexe sind bisher z. B. auch von Gold und Palladium hergestellt worden [2]. Die Kupferatome sind pentakoordiniert, die Liganden bilden eine tetragonal-pyramidale Anordnung, wobei das HMTA-Molekül die Spitze der Pyramide einnimmt. Der Bindungsabstand Kupfer-HMTA beträgt 232,7 pm (Cu-N1); er ist damit wesentlich länger als die entsprechenden Abstände (ca. 210 pm) im Isothiocyanatkomplex. Die Bindungslängen für die Kupfer-Azid-Bindungen betragen 197,9 pm für die endständigen  $\text{N}_3$ -Gruppen und (erwartungsgemäß etwas größer) 201,8 pm für die verbrückenden  $\text{N}_3$ -Gruppen; diese Werte entsprechen gut der im  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  gefundenen Cu-N-Bindungslänge von 200 pm [3], sind jedoch etwas kleiner als die Cu-N(Azid)-Bindungslängen im Komplex  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$  von 205 pm [4].

Die Azidgruppen sind praktisch linear und unsymmetrisch gebaut, wie dies für kovalente Azide zu erwarten ist; die N-N-Bindungslängen (vgl. Tab. II) entsprechen denen in anderen kovalenten Aziden, z. B. in  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  mit 121 und 112 pm (Mittelwerte) und in  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$  mit 118 bzw. 114 pm (Mittelwerte). Wie in diesen Verbindungen ist die Cu-N-N-Bindung in **1** gewinkelt, der Winkel beträgt für beide Arten von Azidgruppen  $128^\circ$  und stimmt mit den entsprechenden Werten von 126 bis  $129^\circ$  in  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$  gut überein.

Der Kupfer-Kupfer-Abstand (Cu...Cu<sup>II</sup>) beträgt 317,5 pm; dieser Wert ist zu groß, als daß wesentliche Cu-Cu-Wechselwirkungen angenommen werden könnten.

Die C-N-Bindungslängen im HMTA-Molekül entsprechen den Erwartungswerten [5]; der Mittelwert für die Abstände N2-C und N3-C beträgt 146,9(3) pm, für die Bindungen N1-C 148,1(9) pm.

Die Natriumionen sind im Kristall von vier Wassermolekülen koordiniert (die Na...O-Bindungen sind in Abb. 2 durch Striche angedeutet), die Abstände betragen 238,6(2) pm für Na...O1 und 228,4(2) pm für Na...O2.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

- [1] J. Pickardt, Z. Naturforsch. **36b**, 649 (1981).  
[2] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und R. S. Tobias, Inorg. Chim. Acta **2**, 467 (1968).  
[3] R. Söderquist, Acta Crystallogr. **B 24**, 450 (1968).

- [4] I. Agrell, Acta Chem. Scand. **20**, 1281 (1966).  
[5] L. N. Becka und D. W. J. Cruickshank, Proc. Royal Soc. A **273**, 435 (1963).