

**Die Kristallstruktur von
Dinatriumdi- μ -azido-tetraazido-bis-
(hexamethylentetramin)-
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- μ -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- μ -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 Hexamethylentetramins, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$
(„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 NaN_3 enthält,
tropfenweise 1 ml 0,5 M 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- μ -azido-
tetraazidobis(hexamethylentetramin)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/cm³ ergab
sich die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementar-
zelle zu $Z = 2$, die Röntgengichte wird damit
 $\rho_{\text{ber}} = 1,63$ g/cm³. Als Raumgruppen kamen auf-
grund der Auslöschungen Pnnm oder Pnn2 in Frage.
Unter Berücksichtigung der E-Wert-Statistik wurde
die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnnm ge-
wählt. Mit einem Vierkreisdiffraktometer Syntex
P2₁ wurden 2529 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 60^\circ$
vermessen (MoK α -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	Beq
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.

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

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 ⁱ	99,6(1)
Cu...Cu ⁱⁱ	317,5(1)	N4–Cu–N4 ⁱ	76,3(1)
N4–N5	120,1(3)	Cu–N4–Cu ⁱⁱ	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.

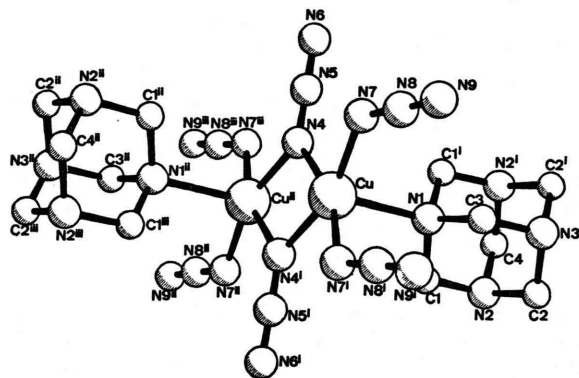


Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2]^{2-}$. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

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

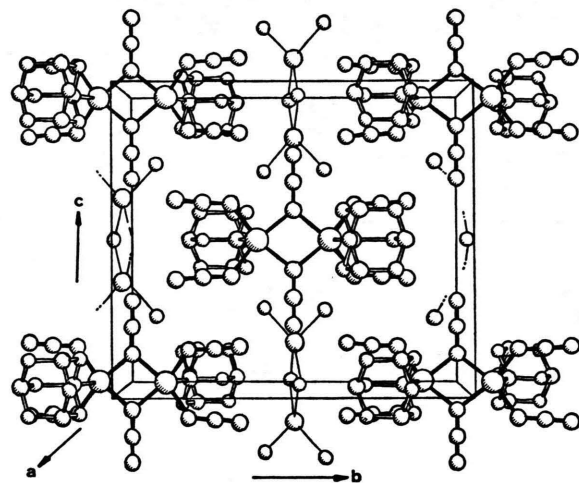


Abb. 2. Elementarzelle von $\text{Na}_2[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Der Übersichtlichkeit halber sind die Anionen in der Höhe $x=1$ nicht eingezeichnet.

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 μ -Azido-Brücken verbunden sind. Derartige Di- μ -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 N_3 -Gruppen und (erwartungsgemäß etwas größer) 201,8 pm für die verbrückenden 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° und stimmt mit den entsprechenden Werten von 126 bis 129° in $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ gut überein.

Der Kupfer-Kupfer-Abstand ($\text{Cu} \cdots \text{Cu}^{\text{II}}$) 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 $\text{Na} \cdots \text{O}$ -Bindungen sind in Abb. 2 durch Striche angedeutet), die Abstände betragen 238,6(2) pm für $\text{Na} \cdots \text{O1}$ und 228,4(2) pm für $\text{Na} \cdots \text{O2}$.

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).