

Tetraedrisch koordinierte Nickel(II)-Komplexe: Strukturen von Dijodo[2-(β -methylaminoäthyl)pyridin]- nickel(II) (A) und Dibromo[2-(β -dimethylaminoäthyl)- pyridin]nickel(II) (B)

Wolfgang Haase

Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Eingegangen am 13. April 1973

Die Kristall- und Molekülstrukturen von $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{J}_2$ (A) und $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Br}_2$ (B) werden mitgeteilt. Es liegt verzerrt tetraedrische Koordination um Nickel mit angenähert C_{2v} -Symmetrie in der ersten Koordinationssphäre vor. Die Chelat-6-Ringe sind unterschiedlich gewellt.

A: $a = 13.976$ (14), $b = 6.986$ (9), $c = 14.137$ (14) Å, $\beta = 106.75$ (13)°

RG: $P 2_1/c$

B: $a = 9.883$ (12), $b = 10.482$ (10), $c = 12.260$ (11) Å, $\beta = 95.16$ (12)°

RG: $P 2_1/c$

Die Mittelwerte der Abstände sind: Ni–N = 2.01 (2), Ni–J = 2.564 (4), Ni–Br = 2.324 (3) Å.

Tetrahedrally Coordinated Nickel(II) Complexes:

Crystal Structures of Dijodo[2-(β -methylaminoethyl)pyridine]nickel(II) (A) and Dibromo[2-(β -dimethylaminoethyl)pyridine]nickel(II) (B)

The crystal and molecular structures of the compounds $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{J}_2$ (A) and $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{Br}_2$ (B) has been determined by single-crystal X-ray diffraction methods. The crystals are monoclinic, the space group being $P 2_1/c$ with $Z = 4$ in a unit cell of dimensions

$a = 13.976$ (14), $b = 6.986$ (9), $c = 14.137$ (14) Å, $\beta = 106.75$ (13)° (A) and

$a = 9.883$ (12), $b = 10.482$ (10), $c = 12.260$ (11) Å, $\beta = 95.16$ (12)° (B), respectively.

The coordination around the nickel atoms may be described as a distorted tetrahedron. The atoms in the first coordination sphere correspond roughly to C_{2v} symmetry with the average distances: Ni–N: 2.01 (2), Ni–J: 2.564 (4) Å and Ni–Br: 2.324 (3) Å. The geometry of the chelate 6-ring is different.

1) Einleitung

Uhlig, Csaszar und Maaser¹⁾ konnten zeigen, daß Nickel(II)-halogenide mit an der Aminogruppe substituierten 2-(β -Aminoäthyl)pyridinen 1:1-Komplexverbindungen bilden. Als Vorschlag für die Struktur dieser Komplexe postulierten die Autoren eine verzerrt tetraedrische Koordination um Nickel, gebildet aus zwei Halogen- und zwei Stickstoffliganden. Nach dem UV-Spektrum muß bei einigen Vertretern dieser Ver-

¹⁾ E. Uhlig, J. Csaszar und M. Maaser, Z. Anorg. Allg. Chem. **331**, 324 (1964).

bindungen ein Strukturunterschied zwischen dem Zustand in acetonischer Lösung bzw. in der Schmelze und im Kristall vorliegen^{1,2)}. Für den kristallinen Zustand der Komplexe, bei denen dieser Strukturunterschied zu diskutieren ist, nahmen die Autoren zunächst eine oktaedrische Koordination mit Halogenobrücken an.

An dieser Stelle soll über die Kristallstrukturen der Verbindungen Dijodo[2-(β -methylaminoäthyl)pyridin]nickel(II) — im folgenden nach I. c.²⁾ auch als Ni(MAÄP)J₂ bezeichnet — und Dibromo[2-(β -dimethylaminoäthyl)pyridin]nickel(II) — Ni(DMAÄP)Br₂ nach I. c.¹⁾ — berichtet werden. Für beide Verbindungen wurde einheitlich eine verzerrt tetraedrische Koordination sowohl für den Zustand in Lösung bzw. Schmelze als auch im Kristall angenommen.

2) Experimentelles

Die stark feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in einer Trockenbox auf ihre Eignung für kristallographische Untersuchungen geprüft. Verwertbare Kristalle wurden in Lindemann-Glaskapillaren abgefüllt. Die Ermittlung der Gitterkonstanten und die Festlegung der Raumgruppe erfolgten aus Weissenberg- und Precessionsdiagrammen. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Weissenberg-Prinzip) vorgenommen. Mit den systematischen Auslöschungen für die Reflexe $h0l: l \neq 2n$ und $0k0: k \neq 2n$ konnte für beide Verbindungen auf die Raumgruppe $P 2_1/c$ geschlossen werden. Tab. 1 enthält die kristallographischen Angaben. Es sind jeweils 4 Moleküle in der Elementarzelle vorhanden.

Tab. 1. Kristallographische Angaben

	Ni(MAÄP)J ₂	Ni(DMAÄP)Br ₂
<i>a</i>	13.976 (14) Å	9.883 (12) Å
<i>b</i>	6.986 (9) Å	10.482 (10) Å
<i>c</i>	14.137 (14) Å	12.260 (11) Å
β	106.75 (13)°	95.16 (12)°
<i>V</i>	1321.68 Å ³	1264.91 Å ³
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
Anzahl Moleküle pro Elementarzelle	4	4
<i>D</i> _{röntg.}	2.255 g/cm ³	1.936 g/cm ³
F (000)	832	720
<i>M</i>	448.7	368.7
μ (Cu _{Kα})	419.0 cm ⁻¹	102.0 cm ⁻¹
$\mu \cdot r$	≈ 6.6	≈ 1.9
Farbe der Kristalle	dunkelgrün	rotviolett

Die Intensitäten für die Strukturermittlung von Ni(MAÄP)J₂ wurden aus Cu_{K α} -Weissenberg-Diagrammen für die Zonen $h0l - h4l$ mit einer Vergleichsskala gewonnen. Es standen im Streubereich bis $\vartheta \sim 55^\circ$ 1480 Reflexe zur Verfügung, davon 219 mit einer nicht von der Untergrundschwärzung unterscheidbaren Intensität. Der untersuchte Kristall hatte die Abmessungen $0.17 \times 0.33 \times 0.03$ mm mit den Flächen {100}, {110} und {001}.

²⁾ E. Uhlig und E. Unger, Z. Anorg. Allg. Chem. **363**, 151 (1968).

Für $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$ wurden die Intensitäten am automatischen Zweikreisdiffraktometer im Bereich $2\theta \leq 116^\circ$ nach dem ω -scan-Verfahren vermessen. Die Anzahl der $0kl$ - $10kl$ -Reflexe beträgt 1852; davon sind 347 nicht signifikant vom Untergrund abgehoben. Der Kristall hatte hier die Abmessungen $0.35 \times 0.10 \times 0.08$ mm mit den Flächen $\{100\}$, $\{010\}$ und $\{001\}$. Von den untersuchten Kristallen zeigten mehrere Zwillings-Kristallbildung parallel $[100]$. Die vermessenen integralen Intensitäten wurden um die Untergrundzählrate (Nullbeitrag) korrigiert.

Die weitere Behandlung der Intensitäten erfolgte bei beiden Strukturen analog: LP-Korrektur zur Ermittlung von $(F_o)_{\text{rel}}^2$ und indirekte Parameterbestimmung über dreidimensionale Patterson-Diagramme. Auf eine Absorptionskorrektur, die insbesondere bei $\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$ ($\mu_r \approx 6.6$) notwendig gewesen wäre, wurde verzichtet, da die Absorption durch die Glaskapillare (Kristalle hingen an verjüngten Stellen nahe der Abschmelzstelle) nur schwer zu berücksichtigen ist.

Während aus dem Patterson-Diagramm für $\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$ sehr leicht die Lagen der Schweratome J_1 , J_2 und Ni zu gewinnen waren, bereitete die Deutung des Patterson-Diagrammes von $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$ anfänglich Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten resultierten aus der Überlagerung von Schweratomvektoren. Deshalb wurde zunächst mit mehreren Modellen gearbeitet. Das richtige Modell mit den Atomkoordinaten

$$\text{Ni: } -0.23; 0.06; 0.32 \quad \text{Br}_1: -0.02; 0.05; 0.24 \quad \text{Br}_2: -0.43; 0.07; 0.22$$

ergab sich aus dem weiteren Gang der Verfeinerung.

Die Verfeinerung erfolgte — nach Fixierung der Schweratomlagen — nach den bekannten Verfahren: Kleinst-Quadrate-Verfeinerung unter Minimalisierung von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ und Fourier-Reihenentwicklung der F_o - bzw. $(F_o - F_c)$ -Werte. Bei mehreren solcher Zyklen ließen sich alle „leichten“ Atome C und N lokalisieren, die Atomlagen C_7 und C_8 von $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$ allerdings erst im späteren Gang der Verfeinerung. An Atomstreukurven wurden verwendet: Ni, N, C und J nach l. c.³⁾, Br^- nach l. c.⁴⁾. Der Realteil der anomalen Dispersion wurde durch $f = (f_o + \Delta f')$ berücksichtigt, wobei die Werte nach l. c.⁵⁾ Verwendung fanden: $\Delta f'$: Ni = -3.20 , Br = -0.96 , J = -1.03 . Die Verfeinerung erfolgte unter Einschluß der unbeobachteten Reflexe, sofern $F_c \geq F_{\text{min}}$ war. Für die Differenz galt dabei $\Delta F = (1/2 F_{\text{min}} - F_c)$. Bei der Kleinst-Quadrate-Verfeinerung wurden zunächst die Lageparameter, die isotropen Temperaturparameter und die Schichtskalierungsfaktoren variiert, im weiteren Gang auch die anisotropen Temperaturparameter. Die Verfeinerung wurde bei einem R -Wert von 9.6% für die beobachteten Reflexe (10.1% für alle Reflexe) bei $\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$ und $R = 6.9\%$ (7.3%) bei $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$ als beendet angesehen. Es ist anzumerken, daß die angegebenen — abgeschätzten — mittleren Standardabweichungen sich nur auf den reinen Rechenvorgang beziehen. Die systematischen Fehler, die durch die Absorption im Kristall und in der Glaskapillare zusätzlich vorhanden sein können, sind nicht erfaßt. Deshalb kommt den anisotropen Temperatur-

³⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964).

⁴⁾ J. A. Ibers, *International Tables for X-Ray Crystallography*, S. 201 ff., Bd. III, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

⁵⁾ D. T. Cromer, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).

parametern wahrscheinlich auch nur die Bedeutung von „Rechengrößen“ zu. Die Lage- und Temperaturparameter enthalten Tab. 2 für $\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$ und Tab. 3 für $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$. Die H-Atomlagen wurden bei beiden Strukturen nicht ermittelt. Eine Liste der $F_o - F_c$ -Werte für beide Verbindungen kann vom Autor angefordert werden.

3) Strukturdiskussion

Die strukturelle Anordnung von $\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$ ist aus Abb. 1 zu ersehen. Die Zahlen markieren die y -Koordinaten der Atome. Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. 4. Die Moleküle reihen sich in bevorzugter Anordnung entlang $[001]$ an, wobei die in der Abbildung gezeichneten zwei Moleküle in Richtung der b -Achse die allgemeinen Koordinaten y bzw. $1/2 - y$ besitzen. Eine zweite — nicht gezeichnete — „Schicht“ von Molekülen ist zentrosymmetrisch zur ersten. Entlang der relativ kurzen b -Achse treten keine Überlagerungen der Atome in der Elementarzelle auf.

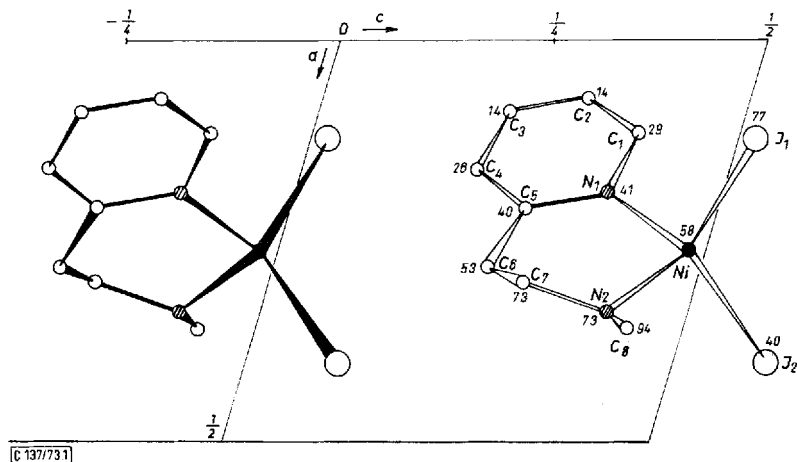


Abb. 1. $\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$; Projektion auf die Ebene (010).

Die Zahlen geben die mit dem Faktor 100 multiplizierten y -Koordinaten an

Abb. 2 zeigt die auf die y,z -Ebene projizierte Struktur von $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$, wieder mit Koordinatenangabe in Projektionsrichtung. Die zugehörigen Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. 4. Die Moleküle liegen mit ihren beiden Ringsystemen (Pyridinring und Chelat-6-Ring) nur wenig geneigt zur (100)-Ebene in $x \approx 1/4$ (stark gezeichnetes Molekül) bzw. $x \approx 3/4$ (schwach gezeichnet). Die beiden Bromliganden bilden mit Ni eine Ebene, die nahezu senkrecht zur größten Ausdehnung des Moleküls steht.

Die verzerrt tetraedrischen Koordinationsformen beider Moleküle zeigt die schematische Darstellung in Abb. 3. Die Abstände $\text{Ni}-\text{N}$ sind innerhalb der Fehlergrenze gleich; die $\text{Ni}-\text{J}$ - bzw. $\text{Ni}-\text{Br}$ -Abstände sind praktisch jeweils ebenfalls gleich.

Tab. 2. Atom- und Temperaturparameter von Dijodo[2-(β -methylaminoäthyl)pyridin]nickel(II). In Klammern werden die Standardabweichungen angegeben. Die anisotropen Temperaturparameter haben die Form: $\exp[-1/4 (B_{11}h^2a^*2 + \dots + B_{12}2hka^*b^* + \dots)]$

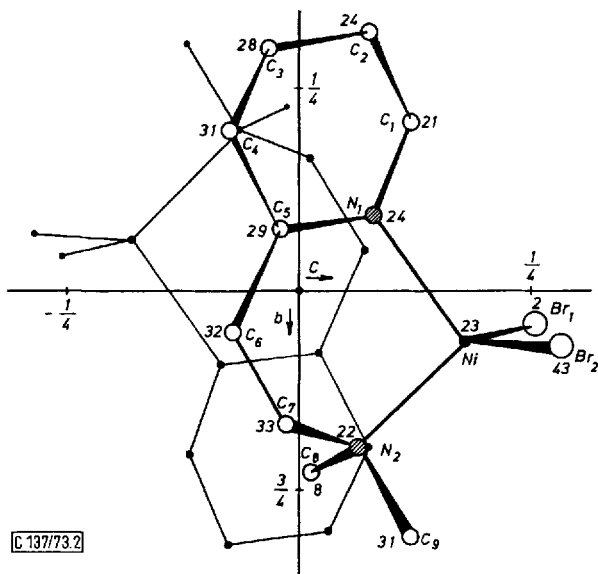
	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ni	-0.2632 (2)	0.0766 (7)	0.0194 (2)	2.78 (11)	3.24 (26)	3.40 (12)	0.03 (13)	0.59 (10)	0.03 (13)
J ₁	0.1244 (1)	-0.2679 (3)	0.0217 (1)	2.81 (6)	2.79 (14)	3.33 (6)	-0.09 (6)	0.70 (5)	-0.04 (6)
J ₂	0.4010 (1)	0.1044 (3)	0.1095 (1)	2.81 (6)	2.91 (14)	3.39 (6)	-0.09 (6)	0.70 (5)	-0.06 (6)
N ₁	0.190 (2)	0.408 (4)	0.367 (2)	3.6 (7)	2.5 (1.7)	3.4 (8)	-0.4 (8)	1.1 (6)	-0.2 (8)
N ₂	-0.339 (1)	0.230 (4)	0.096 (1)	2.4 (6)	1.6 (1.4)	2.3 (6)	-0.1 (7)	0.4 (5)	-0.5 (7)
C ₁	0.116 (2)	0.285 (5)	0.383 (2)	3.0 (8)	2.4 (1.8)	2.9 (8)	0.2 (9)	1.0 (6)	1.3 (9)
C ₂	0.072 (2)	0.139 (5)	0.315 (2)	3.2 (8)	2.6 (1.9)	4.0 (9)	-0.8 (1.0)	1.7 (7)	-0.6 (1.0)
C ₃	0.090 (2)	0.136 (5)	0.225 (2)	2.8 (8)	3.5 (2.0)	4.6 (1.1)	-2.1 (1.0)	0.9 (8)	-1.2 (1.2)
C ₄	0.162 (2)	0.260 (5)	0.207 (2)	2.3 (9)	4.0 (2.4)	4.9 (1.2)	-0.7 (1.0)	-0.0 (9)	0.5 (1.2)
C ₅	0.210 (2)	0.404 (5)	0.274 (2)	3.3 (8)	2.2 (1.9)	3.9 (8)	0.1 (9)	2.2 (6)	-0.1 (9)
C ₆	-0.285 (2)	0.032 (5)	0.252 (2)	2.8 (8)	2.1 (1.8)	3.5 (8)	-1.4 (9)	1.0 (6)	-0.3 (1.0)
C ₇	-0.301 (2)	0.226 (5)	0.203 (2)	2.9 (9)	1.4 (1.7)	3.7 (9)	0.1 (1.0)	0.2 (7)	1.4 (1.0)
C ₈	-0.359 (2)	0.444 (7)	0.065 (2)	3.1 (1.0)	7.4 (2.5)	4.9 (1.2)	0.4 (1.3)	0.9 (9)	-0.1 (1.3)

Tab. 3. Atom- und Temperaturparameter von Dibromo[2-(β -dimethylaminoäthyl)pyridin]nickel(II). In Klammern werden die Standardabweichungen angegeben. Die anisotropen Temperaturparameter haben die Form: $\exp[-1/4 (B_{11}h^2a^*2 + \dots + B_{12}2hka^*b^* + \dots)]$

	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ni	-0.2260 (2)	0.0642 (2)	0.3208 (2)	2.46 (7)	3.06 (8)	2.71 (7)	0.10 (6)	0.34 (6)	0.05 (6)
Br ₁	-0.0210 (1)	0.0461 (1)	0.2437 (1)	2.19 (5)	3.29 (6)	3.11 (5)	-0.12 (4)	-0.50 (4)	0.35 (5)
Br ₂	-0.4338 (1)	0.0715 (1)	0.2154 (1)	2.37 (5)	3.11 (6)	2.68 (5)	0.07 (4)	-0.21 (5)	0.03 (4)
N ₁	0.2445 (11)	0.4128 (10)	0.0831 (9)	1.7 (4)	2.9 (4)	2.6 (4)	0.1 (3)	-0.9 (3)	0.4 (4)
N ₂	0.2241 (12)	-0.2962 (12)	0.0663 (10)	2.6 (4)	3.8 (5)	3.2 (5)	-0.3 (4)	-0.5 (4)	0.4 (4)
C ₁	0.2133 (15)	0.2945 (14)	0.1228 (11)	3.0 (6)	3.0 (6)	2.7 (5)	-0.1 (5)	0.2 (5)	0.0 (5)
C ₂	0.2397 (15)	0.1831 (14)	0.0721 (14)	2.4 (5)	2.7 (6)	5.3 (7)	0.2 (5)	0.7 (5)	0.0 (6)
C ₃	0.2839 (14)	0.3051 (15)	0.4675 (11)	2.5 (5)	3.7 (6)	3.0 (5)	0.2 (5)	-1.3 (4)	0.3 (5)
C ₄	0.3136 (12)	0.1899 (14)	0.4233 (11)	1.3 (4)	3.8 (6)	2.2 (5)	-0.2 (4)	0.1 (4)	0.1 (5)
C ₅	0.2903 (15)	0.0743 (14)	0.4794 (13)	2.2 (5)	3.6 (6)	3.6 (6)	-0.2 (5)	-0.7 (5)	-0.2 (5)
C ₆	-0.3192 (17)	0.4494 (14)	0.0710 (13)	3.5 (6)	3.5 (6)	2.9 (6)	-0.3 (5)	-0.7 (5)	-0.5 (5)
C ₇	0.3254 (14)	-0.3333 (15)	-0.0103 (13)	2.5 (5)	3.3 (6)	4.1 (6)	1.2 (5)	-0.2 (5)	-0.5 (5)
C ₈	0.0818 (16)	-0.2708 (16)	0.0120 (14)	2.8 (6)	3.9 (7)	4.4 (7)	-0.2 (5)	0.5 (6)	-0.0 (6)
C ₉	0.3056 (15)	-0.1892 (16)	0.1204 (12)	2.9 (6)	3.9 (6)	3.3 (6)	0.1 (5)	-0.1 (5)	0.3 (6)

Tab. 4. Bindungsabstände und -winkel von Dijodo[2-(β -methylaminoäthyl)pyridin]nickel(II) (erste Spalte) und Dibromo[2-(β -dimethylaminoäthyl)pyridin]nickel(II) (zweite Spalte). X = J bzw. Br. In Klammern werden die Standardabweichungen angegeben

	Ni(MAÄP)J ₂	Ni(DMAÄP)Br ₂
Ni—X ₁	2.557 (4)	2.320 (3)
Ni—X ₂	2.570 (4)	2.327 (3)
Ni—N ₁	2.020 (23)	1.995 (11)
Ni—N ₂	2.020 (20)	2.013 (12)
N ₁ —C ₁	1.42 (4)	1.38 (2)
N ₁ —C ₅	1.42 (3)	1.39 (2)
N ₂ —C ₇	1.45 (4)	1.49 (2)
N ₂ —C ₈	1.56 (4)	1.52 (2)
N ₂ —C ₉		1.50 (2)
C ₁ —C ₂	1.41 (4)	1.36 (2)
C ₂ —C ₃	1.37 (4)	1.40 (2)
C ₃ —C ₄	1.41 (4)	1.37 (2)
C ₄ —C ₅	1.41 (4)	1.42 (2)
C ₅ —C ₆	1.51 (4)	1.49 (2)
C ₆ —C ₇	1.51 (4)	1.43 (2)
X ₁ —Ni—X ₂	124.0 (1)	122.4 (1)
X ₁ —Ni—N ₁	104.2 (7)	107.8 (3)
X ₁ —Ni—N ₂	113.1 (6)	112.7 (3)
X ₂ —Ni—N ₁	112.4 (7)	103.3 (3)
X ₂ —Ni—N ₂	103.8 (6)	108.1 (3)
N ₁ —Ni—N ₂	96.2 (9)	99.7 (5)
Ni—N ₁ —C ₁	117.1 (1.7)	118.2 (0.9)
Ni—N ₁ —C ₅	124.2 (1.7)	121.1 (0.9)
C ₁ —N ₁ —C ₅	119 (2)	120.7 (1.1)
Ni—N ₂ —C ₇	117.3 (1.6)	106.2 (0.8)
Ni—N ₂ —C ₈	116.2 (1.7)	112.2 (0.9)
Ni—N ₂ —C ₉		105.6 (0.9)
C ₇ —N ₂ —C ₈	107 (2)	114.7 (1.2)
C ₇ —N ₂ —C ₉		96.3 (1.1)
C ₈ —N ₂ —C ₉		120.0 (1.1)
N ₁ —C ₁ —C ₂	122 (2)	123.6 (1.3)
C ₁ —C ₂ —C ₃	118 (3)	115.7 (1.4)
C ₂ —C ₃ —C ₄	120 (3)	122.6 (1.3)
C ₃ —C ₄ —C ₅	122 (2)	120.7 (1.3)
C ₄ —C ₅ —N ₁	117 (3)	116.0 (1.2)
C ₄ —C ₅ —C ₆	119 (3)	120.3 (1.4)
N ₁ —C ₅ —C ₆	123 (2)	123.7 (1.3)
C ₅ —C ₆ —C ₇	116 (3)	122.4 (1.4)
C ₆ —C ₇ —N ₂	117 (2)	123.7 (1.3)

Abb. 2. $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$; Projektion auf die Ebene (100).

Die beiden Moleküle (stark und schwach gezeichnet) werden durch das Symmetriezentrum ineinander übergeführt. Die Zahlen geben die mit dem Faktor 100 multiplizierten x -Koordinaten an

Im Vergleich zum Tetraeder sind die Winkel $\text{X}_1\text{—Ni—X}_2$ stark aufgeweitet ($\text{J}_1\text{—Ni—J}_2$: 124° ; $\text{Br}_1\text{—Ni—Br}_2$: 122°), die Winkel $\text{N}_1\text{—Ni—N}_2$ dagegen gestaucht (96 bzw. 100°). Unterschiede zwischen beiden Koordinationspolyedern bestehen — abgesehen von $\text{Ni—J} \neq \text{Ni—Br}$ — in den Bindungswinkeln am Nickel. Lediglich die Winkel $\text{N}_2\text{—Ni—X}_1$ stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein. Betrachtet man die Geometrie in der unmittelbaren Umgebung des Zentralatoms (erste Koordinationssphäre), würde bei $\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$ ($\text{Ni—J}_1 = \text{Ni—J}_2$) C_2 -Symmetrie vorliegen. Bei $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$ wird die C_2 -Symmetrie nur angenähert erreicht. Vereinfachend betrachtet, besitzen beide Polyeder C_{2v} -Symmetrie.

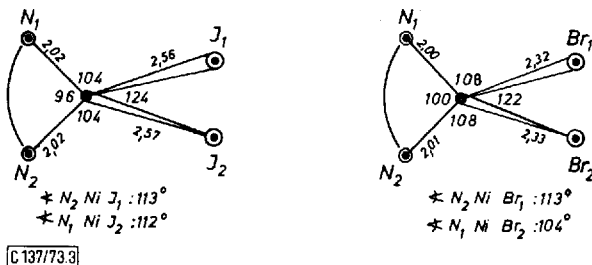


Abb. 3. Gegenüberstellung der ersten Koordinationssphäre um Nickel.

Links $\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2$, rechts $\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2$

Durch Kleinste-Quadrate-Berechnungen wurden für die Pyridinringe die Gleichungen der besten Ebenen ermittelt. Diese Ebenen bilden gleichzeitig die Hauptebenen der Moleküle. In Tab. 5 werden die Abweichungen der Atome von diesen Ebenen nebst zugehörigen Standardabweichungen angegeben. Abb. 4 zeigt die Projektionen der Molekülstrukturen auf die Hauptebenen. Die Pyridinringe sind praktisch planar. Bemerkenswert ist aber, daß übereinstimmend bei beiden Strukturen die Atome N₁, C₁ und C₂ Abweichungen von der Ebene besitzen, die etwas größer als die abgeschätzten Standardabweichungen sind. Es ist denkbar, daß durch die Ni—N₁-Bindung eine leichte Wellung des Ringes bedingt ist. Wahrscheinlicher ist, daß die Abweichungen innerhalb der schwer abschätzbaren systematischen Fehler (s. experimenteller Teil) liegen.

Tab. 5. Ebenengleichungen der Pyridinringe und Abstände von diesen Ebenen

$$\text{Ni}(\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{J}_2 \text{ (A): } 9.091x + 4.534y + 2.690z + 1.756 = 0$$

$$\text{Ni}(\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{Br}_2 \text{ (B): } 8.925x + 0.425y + 4.227z - 0.433 = 0$$

	A: X = J	B: X = Br
Ni	−0.238 (4) Å	−0.201 (2) Å
X ₁	1.781 (2)	1.295 (1)
X ₂	−2.658 (2)	−2.498 (1)
N ₁	−0.03 (2)	−0.02 (1)
N ₂	−0.03 (2)	0.35 (1)
C ₁	0.04 (3)	0.04 (2)
C ₂	−0.04 (3)	−0.03 (2)
C ₃	0.03 (3)	0.02 (2)
C ₄	−0.02 (3)	−0.01 (2)
C ₅	0.02 (3)	0.01 (2)
C ₆	−0.01 (3)	−0.02 (2)
C ₇	0.59 (3)	−0.24 (2)
C ₈	0.68 (4)	1.86 (2)
C ₉		−0.56 (2)

Im Chelat-6-Ring haben die Atome C₇ und N₂ die größte sterische Beweglichkeit, dagegen ist das C₆-Atom in seiner Lage relativ zum Ring festgelegt. Die Ni-Atome liegen 0.24 bzw. 0.20 Å unterhalb der Pyridinebenen. Bei Ni(MAÄP)J₂ liegt N₂ in der Pyridinebene; die Atome C₇ und C₈ stehen 0.59 bzw. 0.68 Å oberhalb dieser Ebene. Bei Ni(DMAÄP)Br₂ bedingt die C₉-Methylgruppe eine andere Wellung des Chelat-Ringes, wie man am Modell leicht studieren kann, wenn man die C₈-Gruppe bei Ni(MAÄP)J₂ in Richtung des in Abb. 4 projizierten Bindungsabstandes N₂—C₈ dreht. Bezogen auf die Pyridinebene ordnen sich bei Ni(DMAÄP)Br₂ die Atome C₇ und C₉ unterhalb (−0.24 bzw. −0.56 Å), die Atome N₂ und C₈ oberhalb (+0.35 bzw. +1.86 Å) dieser Ebene an.

Die mittleren Ni—Br-Abstände (Ni—Br = 2.32 Å) stimmen recht gut mit den in der Literatur bekannten Abständen bei verzerrt tetraedrischer Koordination überein, z. B. Ni(C₂₀H₂₄N₂)Br₂ 2.36 Å⁶⁾, Ni[(C₆H₅)₃P]₂Br₂ 2.34 Å⁷⁾. Hingegen liegt bei

⁶⁾ D. L. Johnston, W. L. Rohrbaugh und W. DeW. Horrocks jr., Inorg. Chem. **10**, 547 (1971).

⁷⁾ D. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais und P. G. Owston, J. Chem. Soc. A **1968**, 1473.

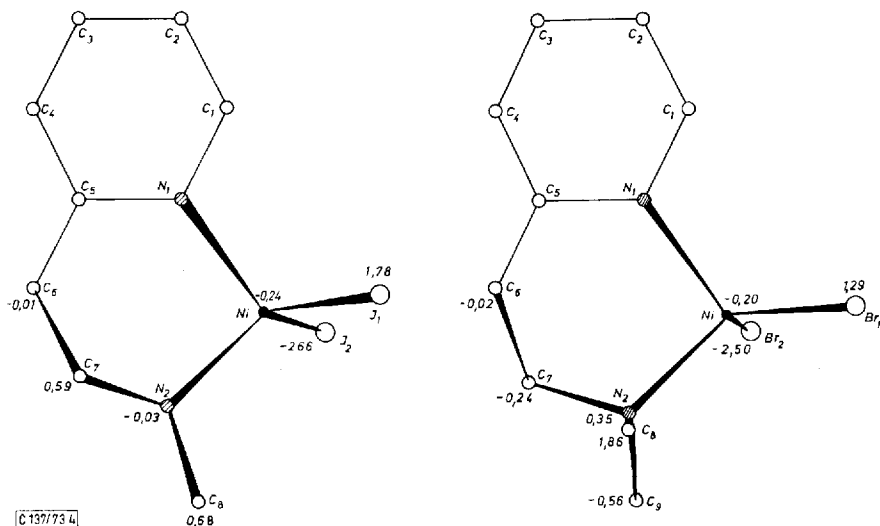


Abb. 4. Projektionen der Molekülstrukturen auf die Pyridinebenen. Die Zahlen bedeuten Abweichungen der Atome (in Å) von der Ebene nach oben (+) oder unten (-). Links Ni(MAÄP)₂, rechts Ni(DMAÄP)Br₂

verzerrt tetraedrischen Strukturen mit zwei Jodliganden weniger Vergleichsmaterial vor. Für den low-spin-Komplex Ni(C₃₀H₃₂O₂P₂)₂ sind Werte Ni—J = 2.506, 2.485 Å bekannt⁸⁾. Der Bindungswinkel J₁—Ni—J₂ beträgt bei dieser Verbindung 143.5°. Ein kleinerer Bindungswinkel – für Ni(MAÄP)₂ gilt 124° als entsprechender Wert – sollte eine geringe Aufweitung des Abstandes Ni—J (= 2.56 Å) erklären. Für [(C₆H₅)₄As][NiJ₃{P(C₆H₅)₃}] werden Mittelwerte Ni—J = 2.55 Å angegeben⁹⁾.

4) Vergleich mit anderen Strukturen der Reihe

Die hier beschriebenen Verbindungen sind in ihren Kristallstrukturen zwar verschieden, in ihren prinzipiellen Molekülstrukturen dagegen gleich. Bei Ersatz des Br im Ni(DMAÄP)Br₂ durch Cl kommt man zum Ni(DMAÄP)Cl₂, für das Uhlig¹⁾ einen Farbunterschied zwischen Lösung bzw. Schmelze (rotviolett) und Kristall (braungelb) nachweisen konnte. Wie Åsbrink und Åsbrink zeigten¹⁰⁾, handelt es sich im kristallinen Zustand um dimere Molekülkomplexe mit verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordination um Nickel und Chlorbrücken. Die Annahme liegt nahe, daß es sich bei allen Vertretern dieses Typs – wie von Uhlig und Unger¹¹⁾ für wahrscheinlich gehalten – im Kristall um dimere Strukturen mit Halogenbrücken (Chloro- oder Brombrücken, keine Jodbrücken) handelt. Diese Strukturen würden im Prinzip dem dimeren [Ni(dmp)Cl₂]₂ · 2CHCl₃¹²⁾ entsprechen.

⁸⁾ P. Dapporto und L. Sacconi, J. Chem. Soc. A **1971**, 1915.

⁹⁾ R. P. Taylor, D. H. Templeton, Z. Zalkin und W. DeW. Horrocks jr., Inorg. Chem. **7**, 2629 (1968).

¹⁰⁾ G. Åsbrink und S. Åsbrink, persönliche Mitteilung.

¹¹⁾ E. Uhlig und E. Unger, persönliche Mitteilungen.

¹²⁾ H. S. Preston und C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc. A **1969**, 2682 und Chem. Commun. **1968**, 819.

Pulveraufnahmen, die von allen zwölf Vertretern der Reihe $\text{Ni}(\text{R}^1\text{R}^2\text{A}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{X}_2$

$\text{X} = \text{Cl, Br oder J};$

$\text{R}^1 = \text{H und R}^2 = \text{CH}_3 (\text{MA}\ddot{\text{A}}\text{P}); \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3 (\text{DMA}\ddot{\text{A}}\text{P});$

$\text{R}^1 = \text{H und R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5 (\ddot{\text{A}}\text{A}\ddot{\text{A}}\text{P}); \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5 (\text{D}\ddot{\text{A}}\text{A}\ddot{\text{A}}\text{P})$

dargestellt wurden, sagen aus, daß bei $\text{Ni}(\ddot{\text{A}}\text{A}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) und $\text{Ni}(\text{D}\ddot{\text{A}}\text{A}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) jeweils isomorphe Strukturen vorliegen müssen. Übereinstimmend zeigen alle zwölf Verbindungen paramagnetisches Verhalten vom high-spin-Typ ^{1,2}.

Die Untersuchungen wurden am Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Stockholm und am Mineralogischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Frau Dr. G. Åsbrink und Herrn Dr. S. Åsbrink danke ich für die Unterstützung bei den Untersuchungen und für wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. Dr. Uhlig sei freundlich für die Überlassung von Kristallmaterial gedankt.

[137/73]