

# Kristallstruktur des cyanoverbrückten polymeren Zinkcyanid-Pyridin-Komplexes [Zn(py)<sub>2</sub>][Zn(CN)<sub>4</sub>]

Crystal Structure of the Cyano Linked Polymeric Zinc Cyanide Pyridine Complex  
[Zn(py)<sub>2</sub>][Zn(CN)<sub>4</sub>]

Joachim Pickardt\*, Benedikt Staub

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Herrn Prof. Dr. Herbert Schumann zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50b**, 1517–1520 (1995); eingegangen am 4. Mai 1995

Zinc Cyanide Pyridine Complex, Crystal Structure

The reaction of aqueous solutions of potassium tetracyanozincate, zinc chloride, and pyridine yields crystals of [Zn(py)<sub>2</sub>][Zn(CN)<sub>4</sub>]. The crystals are orthorhombic, space group Cccm,  $a = 926.7(4)$ ,  $b = 1340.8(4)$ ,  $c = 1343.3(4)$  pm. The structure is polymeric and consists of alternate arrays of tetrahedrally and octahedrally coordinated zinc atoms, bridged by CN ligands. Two pyridine molecules ligate at the axial positions of the octahedrally coordinated zinc atoms.

## Einleitung

Die Entwicklung neuer Typen anorganischer dreidimensionaler Verbindungen mit großen Hohlräumen und Kanälen gewinnt im Hinblick auf mögliche Anwendungen als Molekularsiebe und Katalysatoren zunehmend an Interesse [1].

Die Verwendung von Cd(CN)<sub>2</sub> als Gerüstbildner ist in dieser Hinsicht schon vielfältig untersucht worden [2]. Ein großer Teil der Arbeiten konzentriert sich auf die Beschreibung von Einlagerungsverbindungen, in denen z. B. Amine als Liganden von zusätzlichem Einfluß auf das Cadmiumcyanid-Grundgerüst sind.

Einerseits können dabei Einlagerungsverbindungen (Clathrate) entstehen, wie z. B. im Fall von 4 Cd(CN)<sub>2</sub> · 5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> [3]. Andererseits können Koordinationskomplexe gebildet werden, in denen die organischen Stickstoffbasen direkt an das Cadmium binden und so eine Veränderung des Wirtsgitters bewirken, wie von Yuge und Iwamoto [4] für die Struktur von [Cd(py)<sub>2</sub>][Cd(CN)<sub>4</sub>] beschrieben, oder, wie es auch von Abrahams *et al.* für den Cadmiumcyanid-Hexamethylentetramin-Komplex [Cd(CN)<sub>2</sub> · 1/3 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>] [5] und von uns für [Cd(CN)<sub>2</sub> · 2/3 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>] [6] gezeigt wurde.

Es gelang uns nun, eine dem Komplex [Cd(py)<sub>2</sub>][Cd(CN)<sub>4</sub>] vergleichbare Verbindung mit Zn(CN)<sub>2</sub> als Wirtsgitter herzustellen und ihre Struktur aufzuklären.

## Experimentelles

Die Darstellung des Komplexes [Zn(py)<sub>2</sub>][Zn(CN)<sub>4</sub>] erfolgte durch Kristallisation aus einer wäßrigen Lösung von ZnCl<sub>2</sub> (0,34 g), K<sub>2</sub>[Zn(CN)<sub>4</sub>] (0,62 g) und Natriumcitrat (2,0 g) in 170 ml Wasser, zu der 2,5 ml Pyridin getropft wurden. Nach einigen Tagen hatten sich farblose Kristalle gebildet. Die Verbindung wurde durch IR- und CHN-Analysen sowie durch die Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Zn<sub>2</sub>C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub> (392,94 g/mol)

Ber. C 41,72 H 2,48 N 20,81%,

Gef. C 42,79 H 2,54 N 21,39%.

Die Intensitätsmessung erfolgte bei Raumtemperatur mit MoK $\alpha$ -Strahlung unter Verwendung eines Diffraktometers Enraf-Nonius CAD-4 nach der  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan-Methode. Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengefaßt.

Als mögliche Raumgruppen kamen Ccc2 und Cccm infrage. Es wurde die zentrosymmetrische Gruppe Cccm gewählt, welche durch die folgende Strukturlösung und Verfeinerung als die richtige bestätigt wurde. Die Zinkatome konnten mit der Patterson-Methode mit Hilfe des Programms

\* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

Tab. I. Kristallstrukturen für [Zn(py)<sub>2</sub>][Zn(CN)<sub>4</sub>].

Summenformel	Zn <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub>
M <sub>r</sub>	392,94 g mol <sup>-1</sup>
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cccm (Nr. 66)
Gitterkonstanten	a = 926,8(4) pm b = 1340,8(4) pm c = 1343,3(4) pm
Zellvolumen	1669,2(8) · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1,57 g cm <sup>-3</sup>
Kristallgröße	0,15 × 0,15 × 0,1 mm
F(000)	784
Meßbereich	0 ≤ 2θ ≤ 50°
Abtastung	ω-2θ-Scan
Gemessene Reflexe	861
Symmetrieunabhängige Reflexe	861
Verwendete Reflexe	642 F ≥ 4σ(F)
Absorptionskoeff. μ(Mo-K <sub>α</sub> )	29,5 cm <sup>-1</sup>
Parameterzahl	56
R = Σ  F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>    / Σ F <sub>o</sub>	0,036
wR = [Σw( F <sub>o</sub> - F <sub>c</sub>  ) <sup>2</sup> / ΣwF <sub>o</sub> <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup>	0,032
Wichtung	1/σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> )
Δρ <sub>fin.</sub> (max./min.)	0,48/-0,50 e/10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren U<sub>eq</sub> (10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>) für [Zn(py)<sub>2</sub>][Zn(CN)<sub>4</sub>].

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Zn1	0	0	0,25	0,0229
Zn2	0,25	0,25	0	0,0252
N1	0,1765(4)	0,1474(3)	0,1128(3)	0,0357
N2	0,0393(5)	0,3176(4)	0	0,0333
C1	0,1181(4)	0,0918(3)	0,1630(3)	0,0285
C2	-0,0286(6)	0,3384(4)	0,0837(4)	0,0548
C3	-0,1648(6)	0,3787(5)	0,0873(5)	0,0785
C4	-0,2310(10)	0,3960(7)	0	0,0889

$$U_{eq} = 8/3 \pi^2 \sum_j (U_{ij} \cdot a_i a_j a_i^* a_j^*)$$

Tab. III. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) in [Zn(py)<sub>2</sub>][Zn(CN)<sub>4</sub>].

Zn1-C1	202,0(4)	C1-Zn1-C1 <sup>ii</sup>	109,3(2)*
Zn2-N1	215,7(4)	C1-Zn1-C1 <sup>viii</sup>	114,4(2)
Zn2-N2	215,3(5)	C1-Zn1-C1 <sup>ix</sup>	104,9(2)
N1-C1	114,2(6)	N1-Zn2-N1 <sup>i</sup>	89,3(2)
N2-C2	131,8(6)	N1-Zn2-N1 <sup>iv</sup>	90,8(2)
C2-C3	137,4(8)	N1-Zn2-N1 <sup>vii</sup>	180
C3-C4	134,9(8)	N1-Zn2-N2	89,0(1)
		N1-Zn2-N2 <sup>iv</sup>	91,0(1)
		Zn1-C1-N1	175,3(4)
		Zn2-N1-C1	168,8(3)

\* Symmetriecode s. Abb. 2.

SHELXS-86 [7] lokalisiert werden. Über anschließende Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76 [8]) erfolgte die Lokalisierung der restlichen Nichtwasserstoffatome. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden unter Annahme von sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der Ringkohlenstoffatome berechnet (d<sub>CH</sub> = 108 pm) und mit festen Temperaturfaktoren von 8 · 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup> dem Strukturmodell hinzugefügt. Nach Absorptionskorrektur (DIFABS [9]) und anisotroper Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome konnte ein Gütefaktor von R = 0,036 bzw. R<sub>w</sub> = 0,032 erreicht werden.

Die Atomparameter sind in Tab. II aufgeführt, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. III zusammengestellt\*.

Die Abbildungen wurden mit den Programmen PLUTON und PLATON [10] erstellt. Abb. 1 zeigt die Raumnetzstruktur des Zinkcyanid-Wirtsgitters (Pyridin-Liganden nicht eingezeichnet), Abb. 2 einen Ausschnitt aus der polymeren Struktur und die Atomnumerierung\*.

## Diskussion

Die vorliegende dreidimensionale Struktur ist topologisch vergleichbar mit der von Yuge und Iwamoto gefundenen Struktur von [Cd(py)<sub>2</sub>][Cd(CN)<sub>4</sub>] [4], bzw. dem Netzwerk von Clathraten des Hofmann-Td-Typs [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Cd(CN)<sub>4</sub>] · 2 G, mit G = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> [11]. Das Netzwerk besteht in der vorliegenden Struktur aus über CN-Liganden verbrückten tetraedrisch koordinierten Atomen Zn1 (Zn<sub>tet</sub>) und oktaedrisch koordinierten Atomen Zn2 (Zn<sub>oct</sub>). Es ist aus Ketten der Art {Zn<sub>2</sub>[NC-Zn1(CN)<sub>2</sub>-CN]<sub>2</sub>}<sub>∞</sub> aufgebaut, wobei jedes Zn<sub>tet</sub> Bestandteil zweier sich kreuzender Ketten ist (s. Ausschnitt Abb. 2). Dabei kommt es zur Ausbildung von hexagonalen (β-) und annähernd quadratischen (α-) Kanälen, von denen je vier die hexagonalen umgeben (s. Abb. 1). Beide Kanäle verlaufen parallel in Richtung der Flächendiagonalen a-b.

Während im Hofmann-Td-Wirtsgitter die relativ kleinen NH<sub>3</sub>-Liganden möglichen organischen Gastmolekülen genügend Platz in den α- und β-

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401865 angefordert werden.

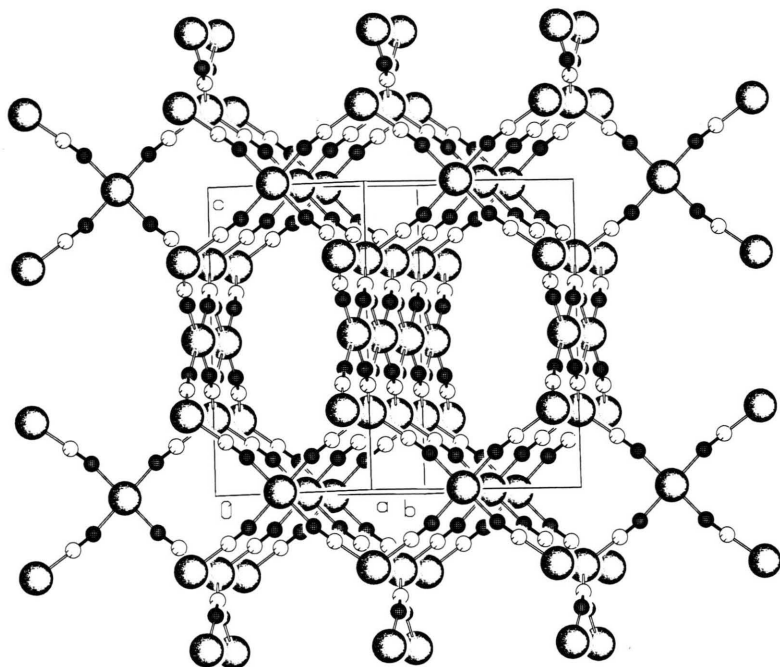


Abb. 1. Ausschnitt aus der Raumnetzstruktur des Zinkcyanid-Teilgitters (die Pyridin-Liganden sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet).

Kanälen belassen, werden die Kanäle vom sperrigeren Pyridin-Liganden stärker in Beschlag genommen. Zn1 befindet sich auf einer speziellen, vierzähligen Lage der Punktsymmetrie 222 bei  $0,0,3/4$ ; es ist in Form eines verzerrten Tetraeders von vier symmetrieäquivalenten C-Atomen der CN-Liganden umgeben. Zn2 ist auf einer vierzähligen speziellen Lage der Punktsymmetrie  $..2/m$  bei  $1/4,1/4,0$  lokalisiert.

metrieäquivalente N-Atome der CN-Brücken das Zinkatom annähernd quadratisch-planar, während zwei Pyridin-Liganden die axialen Positionen des Oktaeders besetzen. Zn2 ist auf einer vierzähligen speziellen Lage der Punktsymmetrie  $..2/m$  bei  $1/4,1/4,0$  lokalisiert.

Der Bindungsabstand  $Zn_{tet}-C1$  ist mit 201,9 pm kürzer als der Bindungsabstand  $Zn_{oct}-N1$  mit 215,7 pm; beide Abstände sind größer als die vergleichbaren Bindungslängen in der von Hoskins und Robson untersuchten Struktur von  $Zn(CN)_2$  [12], die zu 192,3 bzw. 203,7 pm angegeben werden. Der C-N-Bindungsabstand von 114,2 pm im CN-Liganden stimmt mit dem entsprechenden Abstand von 112 pm in der von Yuge und Iwamoto untersuchten Cadmiumverbindung [4] überein.

Die Abweichungen von der regulären Tetraeder- bzw. Oktaedergeometrie sind relativ gering (vgl. Tab. III). Die Bindung  $Zn_{tet}-C-N-Zn_{oct}$  ist nicht exakt linear: die Abweichung von der Linearität ist für  $Zn_{oct}-N-C$  mit  $11,2^\circ$  größer als für  $Zn_{tet}-C-N$  mit  $4,7^\circ$ . Dies wurde auch für die Cadmiumverbindung gefunden ( $Cd_{oct} = 11,5^\circ$ ,  $Cd_{tet} = 5,4^\circ$ ). Die Bindungslängen und -winkel des Pyridin-Liganden zeigen keine signifikanten Abweichungen von den Erwartungswerten.

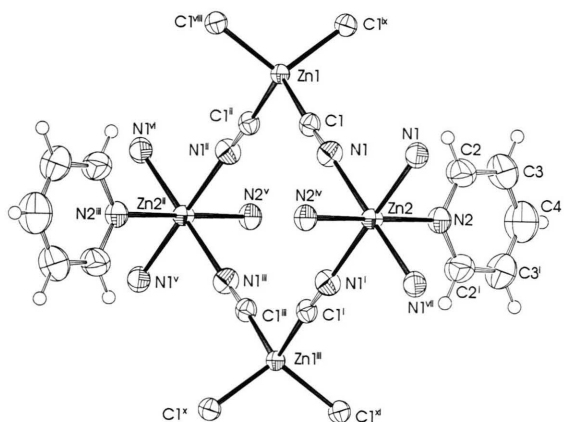


Abb. 2. Koordination der Zinkatome (die restlichen Pyridin-Ringatome an  $N2^{iv}$  und  $N2^v$  sind fortgelassen). Symmetriecode: i =  $x, y, -z$ ; ii =  $-x, -y, z$ ; iii =  $-x, -y, -z$ ; iv =  $1/2-x, 1/2-y, z$ ; v =  $x-1/2, y-1/2, -z$ ; vi =  $x-1/2, y-1/2, z$ ; vii =  $1/2-x, 1/2-y, -z$ ; viii =  $x, -y, 1/2-z$ ; ix =  $x, -y, 1/2-z$ ; x =  $-x, y, z-1/2$ .

- [1] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **4**, 31 (1992).
- [2] a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 60;  
b) K. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 413;  
c) J. Kim, D. Whang, J. I. Lee, K. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1400;  
d) J. Kim, D. Whang, Y.-S. Koh, K. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 637;  
e) K. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1029.
- [3] P. Mesnard, D. Gode, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **253**, 870 (1961).
- [4] H. Yuge, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2841.
- [5] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3045 (1991).
- [6] J. Pickardt, G.-T. Gong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 183 (1994).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Univ. Göttingen (1986).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England (1976).
- [9] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [10] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **A46**, C34 (1990).
- [11] H. Yuge, I. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom.* **14**, 217 (1992).
- [12] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1546 (1990).