

- [7] S. Iida, M. Schaub, M. Schulze, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 564–568.
 [8] B. Tieke, H.-J. Graf, G. Wegner, B. Naegle, H. Ringsdorf, A. Banerjee, D. Day, J. B. Lando, *Colloid Polym. Sci.* **1977**, *255*, 521.
 [9] H. Rehage, M. Veysié, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 497–506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 439–448.
 [10] B. J. Lee, T. Kunitake, *Langmuir* **1994**, *10*, 557–562.
 [11] G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *235*, 1–34.
 [12] S. Schwiegk, T. Vahlenkamp, Y. Xu, G. Wegner, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2513–2525.
 [13] M. Schaub, K. Mathauer, S. Schwiegk, P.-A. Albouy, G. Wenz, G. Wegner, *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 397–400.
 [14] K. Müllen, A. Böhm, G. Fieser, R. O. Garay, H. Mauermann, S. Stein, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1993**, *34*(1), 195.
 [15] H. Wollweber, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952; Bd. 5/1c, **1970**, S. 977–1139.
 [16] F. Rieutord, J. J. Benattar, L. Bosio, *J. Phys.* **1986**, *47*, 1249–1256.
 [17] F. Rieutord, J. J. Benattar, L. Bosio, P. Robin, C. Blot, R. de Kouchkovsky, *J. Phys.* **1987**, *48*, 679–687.
 [18] M. Schaub, C. Fakirov, G. Lieser, G. Wenz, G. Wegner, P. A. Albouy, A. Schmidt, C. Majrzkak, S. Satija, H. Wu, M. D. Foster, *Macromolecules*, im Druck.
 [19] G. Wegner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1326, zit. Lit.

$15 \leq x \leq 23$ die intensivsten Signale ergeben (Abb. 1). Die Produktverteilung im Falle der $[Zn_x(CN)_{2x+1}]^-$ -Ionen ist ähnlich, wenn auch die Ionen mit $x = 15, 17$ und 19 etwas häufiger auftreten und Ionen im Bereich $3 \leq x \leq 8$ nachzuweisen sind.

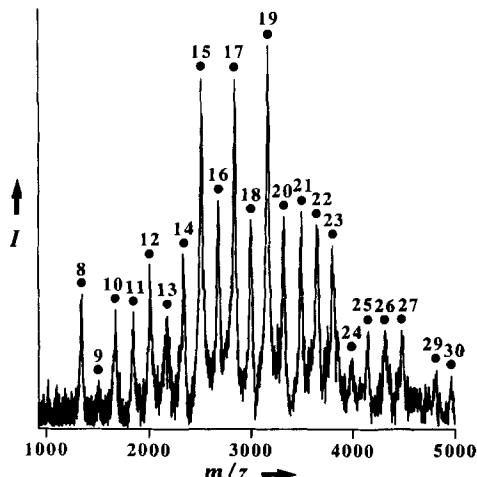


Abb. 1. Massenspektrum der Ionen $[Cd_x(CN)_{2x+1}]^-$, die durch Laserverdampfung von festem $Cd(CN)_2$ mit Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm (Leistung ca. $12\,000\text{ MW cm}^{-2}$) erzeugt wurden. Die Werte von x sind an den Peaks vermerkt.

Selbstorganisation von Zink- und Cadmiumcyaniden $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$, $x \leq 27$, zu Helicaten**

Ian Dance*, Phillip A. W. Dean und Keith Fisher

Metallicyanide sind in fester Phase und in Lösung schon seit langem bekannt, doch über ihre Eigenschaften in der Gasphase weiß man noch kaum etwas^[1]. Wir berichten hier über die Bildung einer Reihe von Zink- und Cadmiumcyanid-Anionen in der Gasphase, die sich durch die allgemeine Formel $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$ mit $x \leq 27$ beschreiben lassen. Berechnungen der Molekülstrukturen mit Dichtefunktional(DF)- und Kraftfeld(FF)-Methoden lassen auf einen regelmäßigen, helicalen Aufbau dieser Ionen schließen.

Wird festes CuCN und AgCN mit Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm verdampft, so bilden sich zwei Serien von Ionen, $[M_x(CN)_{x-1}]^+$ und $[M_x(CN)_{x+1}]^-$ mit $x \leq 5$ und $M = Cu$ oder Ag , und sehr wahrscheinlich auch Neutralmoleküle $[M_x(CN)_{2x}]$ mit $x \leq 5$ ^[1a]. Drei Argumente sprechen für vollständig lineare Strukturen der Ionen $[M_x(CN)_{x-1}]^+$ und $[M_x(CN)_{x+1}]^-$, in denen sich M- und CN-Bausteine abwechseln: Erstens lassen sich zwei Moleküle NH_3 , H_2S oder CO an die Kationen $[M_x(CN)_{x-1}]^+$ addieren, zweitens assoziieren die Anionen $[Ag_x(CN)_{x+1}]^-$ mit einem oder zwei Na^+ -Ionen, und drittens stimmt dieser Strukturvorschlag mit den Ergebnissen einer DF-Optimierung der Molekülgeometrie überein.

Die analog durch Laserverdampfung von $Zn(CN)_2$ und $Cd(CN)_2$ erzeugten Anionen haben Zusammensetzungen vom Typ $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$ mit x bis zu 27 und vielleicht sogar noch höher. Das Massenspektrum des Produktgemisches aus der Verdampfung von Cadmiumcyanid zeigt, daß Ionen der Serie bis $x < 8$ quasi nicht vorhanden sind, während Ionen im Bereich

Welche Stukturen haben diese Ionen? Es gilt, ein Strukturprinzip zu finden, nach dem sich eine kontinuierliche Reihe $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$ aufbauen läßt, wobei Zink- und Cadmiumcyanide wahrscheinlich isostrukturell sind. Wir erwarten, daß mit diesem Strukturprinzip die Clusterdichte ein Maximum erreichen sollte, so wie es mit anisotropen Strukturen in der Cu/Ag-Reihe erreicht wird. Es gibt zwei Gründe, weshalb die $[M_x(CN)_{2x+1}]^-$ -Ionen keine Ausschnitte der diamantartigen Kristallgitter von $Zn(CN)_2$ und $Cd(CN)_2$ sein sollten: Zum einen haben die $M(CN)_2$ -Gitter eine geringe Dichte mit großen M-CN-M-Abständen, die durch eine gegenseitige Durchdringung nicht miteinander verbundener, diamantartiger Gitter^[2] oder durch ein Füllen des Gitters mit Solvensmolekülen kompensiert werden^[3–5], zum anderen lassen sich keine Teilstrukturen herauslösen, die unter Erhaltung einer chemisch sinnvollen Koordination aller Metallzentren die beobachteten Zusammensetzungen liefern könnten.

Um die Strukturen der beobachteten Ionen zu ermitteln, wurde zunächst an den kleineren Ionen der Reihe versucht, mit DF-Methoden^[7] die relevanten Strukturprinzipien festzulegen (Abb. 2). Sowohl bei $[Zn_2(CN)]^-$ als auch bei $[Zn_3(CN)]^-$ ist das Isomer mit linearen Zn-CN-Zn-Brücken, trigonal-planar umgebenem Zn-Atom und linearen Zn-CN-Endgruppen das eindeutig stabilste. Die einzelnen Optimierungsstufen deuten darauf hin, daß nicht-lineare CN-Brücken weniger favorisiert sein werden (Abb. 2). Dieser Schluß ist in Einklang mit den Berechnungen für Kupfer und Silber sowie mit den Kristallstrukturen anderer $Zn(CN)_2$ - und $Cd(CN)_2$ -Derivate^[3–6, 8].

Strukturelement 4 liegt der ganzen Reihe zugrunde, wie das Beispiel $[Zn_{27}(CN)_{55}]^-$ in Abbildung 3 zeigt. Bei diesem helicalen Strukturtyp ist die primäre Koordinationssphäre jedes Zn-Atoms trigonal-planar mit linearen M-C-N-Brücken oder linearen endständigen M-C-N-Gruppen. Durch sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Zn-Atomen und den verbrückenden C- und N-Atomen des benachbarten Stranges wird eine helicale Konformation stabilisiert. Die stabilisierenden Wechselwirkungen kommen nur bei gebrochenen Zahlen n von $Zn(CN)_2$ -Einheiten pro

* Prof. I. Dance, Prof. P. A. W. Dean^[1+], Dr. K. Fisher
School of Chemistry, University of New South Wales
Sydney 2052 (Australien)
Telefax: Int. + 2/662-2835

^[1+] Ständige Adresse: Department of Chemistry, University of Western Ontario, London (Kanada)

** Wir danken dem Australian Research Council für die finanzielle Unterstützung und den Australian Numerical Simulation and Modelling Services für die großzügig zur Verfügung gestellten Rechnerkapazitäten. P.A.W.D. dankt der University of Western Ontario für die Freistellung und dem National Sciences and Engineering Research Council of Canada für den Reisekostenzuschuß.

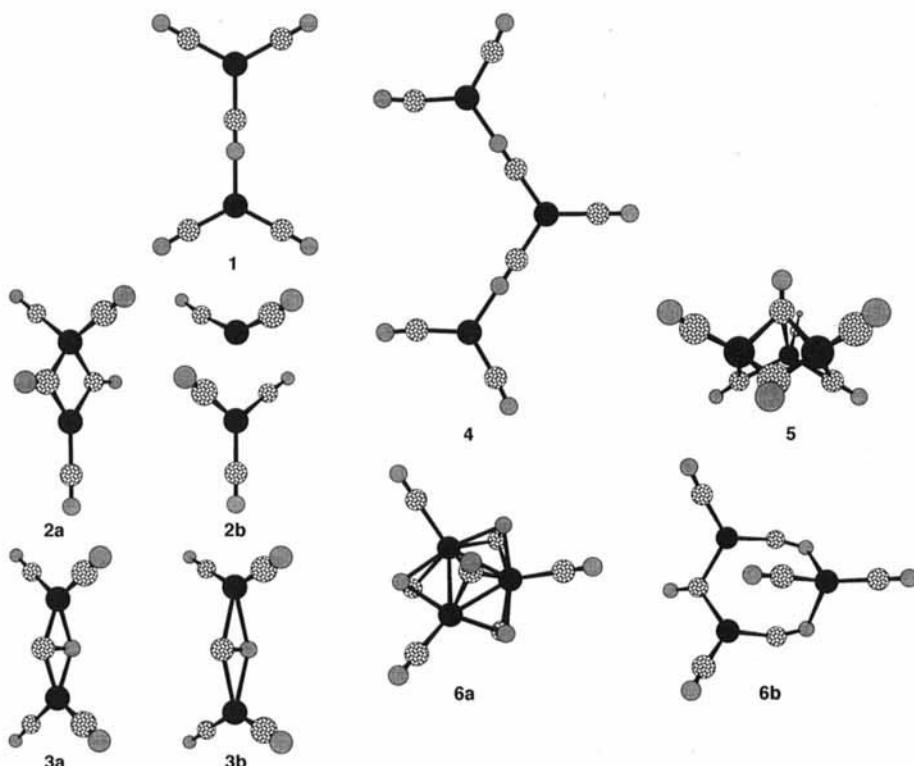


Abb. 2. Mit DF-Rechnungen optimierte Strukturen von Zinkcyaniden ($\bullet = \text{Zn}$, $\circ = \text{C}$, $\ominus = \text{N}$). a) $[\text{Zn}_2(\text{CN})_8]^-$: bezogen auf die stabilste Struktur **1** liegen die Energien von **2b** bei +80 und von **3b** bei $+118 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Optimierung ausgehend von **2a** mit $(\mu\text{-CN})_2$ zu **2b** beinhaltet eine Trennung der Brücken und Annäherung an eine lineare Anordnung (140°) von NC-Zn-CN sowie eine trigonal-planare Anordnung ($116, 122^\circ$) von $[\text{Zn}(\text{CN})_3]$. Der Weg von **3a** mit $(\mu,\eta^2\text{-CN})_2$ zu **3b** verlief über eine Dehnung der Brücke und Annäherung an zwei lineare Einheiten (140°) NC-Zn-NC. b) $[\text{Zn}_3(\text{CN})]^-$: bezogen auf die stabilste Struktur **4** liegen die Energien von **5** bei +110 und von **6b** bei $+230 \text{ kJ mol}^{-1}$. Zur Optimierung von **6a** mit $(\mu,\eta^2\text{-CN})_3(\mu_3\text{-CN})$ nach **6b** gehörte eine Umlagerung der Brücken zu stabileren, parallel angeordneten Struktureinheiten mit sekundären Wechselwirkungen.

Drehung zustande. Sinnvolle Geometrien werden für $n = 4.67$ oder 5.67 erhalten (Abb. 3). Bei einer helicalen Struktur werden lineare M-CN-M-Brücken aufrechterhalten, was zu einer einheitlichen Koordination aller Metallatome führt. Dies ermög-

DF-Methoden^[7] optimierten Strukturen von $[\text{Zn}_n(\text{CN})_{19}]^-$ mit $n = 4.67$ oder 5.67 sind stabile Helices mit normalen Bindungslängen; den sekundären Wechselwirkungen zwischen benachbarten Strängen entsprechen Abstände von 3.65 bis 3.85 Å. Die Geometrieeoptimierung ergab außerdem, daß die terminalen CN-Liganden im Außenbereich der Helix nicht senkrecht zur Helixachse ausgerichtet sind, sondern infolge der Coulomb-Anziehung zwischen $\text{CN}^{\delta-}$ und $\text{Zn}^{\delta+}$ leicht in Richtung auf eine angrenzende Windung gekippt sind. Zum Modelling der helicalen Ionen mit $x > 9$ konnten FF-Rechnungen mit den Bindungslängen, Bindungswinkeln und Partialladungen aus den DF-Rechnungen verwendet werden. Diese Berechnungen bestätigten die Stabilität von Helices mit $n = 4.67$ und $n = 5.67$, geben die Abstände zwischen den Strängen aus den DF-Rechnungen korrekt wieder und liefern die charakteristischen Kippungen der terminalen CN-Gruppen. Die FF-Methode ist auf alle beobachteten Ionen anwendbar. Die in Abbildung 3 gezeigte Struktur wurde ebenfalls in dieser Weise optimiert.

Insgesamt sprechen die Ergebnisse für die Stabilität einer helicalen Struktur. Dies erklärt einerseits das Auftreten einer kontinuierlichen Ionenserie und andererseits die geringen Signalintensitäten der Ionen mit $x < 8$ im Massenspektrum.

Die Zinkcyanide und das Fehlen analoger Cadmiumcyanide, da in diesem Fall eine Stabilisierung durch Wechselwirkungen zwischen den Strängen ausbleibt. Alternative Strukturen, z.B. graphitartige Schichten aus M-CN-M-Einheiten oder M_x -Polyeder mit linearen CN-Brücken entlang der Kanten, lassen dagegen Zusammensetzungen und somit Massenspektren erwarten, die sich von denen, die wir erhalten haben, klar unterscheiden sollten. Die Helix ist supramolekular, da ihre Selbstorganisation auf nichtbindenden Wechselwirkungen basiert.

Abschließend bleibt die Frage nach den Aussichten für eine Kristallisation dieser Strukturen oder auch nach der unendlich langen, ungeladenen Helix. Die Kristallisation von Zink- und Cadmiumcyaniden hat bisher immer zu Einschlüßgittern ohne helicale Strukturelemente geführt^[3–6]. Eine Kristallisation aus unpolaren, aprotischen Solventien oder cokristallisierende Medien sollten aber den Einfluß der intrahelicalen elektrostatischen Wechselwirkungen erhöhen.

Ein eingegangen am 19. Juli,
veränderte Fassung am 26. September 1994 [Z 7140]

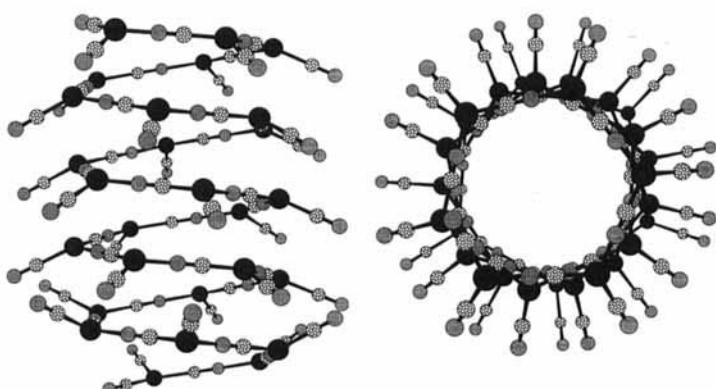


Abb. 3. Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) der optimierten helicalen Struktur von $[\text{Zn}_2(\text{CN})_{5,5}]^-$ mit 5.67 $\text{Zn}(\text{CN})_2$ -Einheiten pro Windung.

licht eine kontinuierliche Reihe $[\text{M}_x(\text{CN})_{2x+1}]^-$ und erklärt die erhöhte Stabilität für höhere Werte von x infolge der verbesserten Möglichkeiten zur Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen den Windungen des Stranges.

Wir haben die Stabilitäten und Geometrien der helicalen Strukturen mit DF- und FF-Rechnungen untersucht. Die mit

Stichworte: Cadmiumverbindungen · Cyanide · Dichtefunktional-Methoden · Helicate · Zinkverbindungen

- [1] a) I. G. Dance, P. A. W. Dean, K. J. Fisher, *Inorg. Chem.*, eingerichtet; b) W. M. Mackenzie, A. H. Clyne, L. S. MacDonald, *J. Inst. Brew.* **1990**, *96*, 223–232.
- [2] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [3] a) T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 459; b) T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *ibid.* **1988**, 1729; c) T. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 413; d) T. Iwamoto in *Inclusion Compounds*, Vol. 5

(Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, 1991, S. 177–212.

- [4] a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *60*; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3045; c) B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, *ibid.* **1992**, *114*, 10641.
- [5] J. Kim, D. Whang, J. I. Lee, K. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1400.
- [6] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe in *Spectroscopic and Computational Studies of Supramolecular Systems* (Hrsg.: J. E. D. Davies), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 1–27.
- [7] a) Programm DMol V2.3 der Biosym Technologies Inc. Es wurden doppelte numerische Basissätze mit Polarisationsfunktionen verwendet; die inneren Orbitale wurden nicht explizit berücksichtigt (frozen core). Die Vosko-Wilk-Nusair-Korrelationsfunktion [7b] und die Becke-Austauschfunktion [7c] mit nicht-lokalen Korrekturen wurden eingesetzt. Rechnungen für die Anionen mit einer geraden Zahl von negativen Ladungen wurden „spin restricted“, d.h. mit gleichen Orbitalen für Elektronen mit α - und β -Spin, durchgeführt; die Struktur wurde ohne Geometriebeschränkung optimiert. Die elektronischen Strukturen und Details zu den Geometrien werden in einer ausführlichen Originalmitteilung veröffentlicht werden. b) S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547.
- [8] T. Kitazawa, M. Akiyama, M. Takashi, M. Takeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1112.
- [9] Partialladungen der Atome für $[M_{27}(CN)_{55}]^-$: Zn + 0.59, Cd + 0.69; $C_{\text{tern}} - 0.21$ (Zn), -0.24 (Cd); $N_{\text{tern}} - 0.14$ (Zn), -0.15 (Cd); $C_{\text{Br}} - 0.18$ (Zn), -0.21 (Cd); $N_{\text{Br}} - 0.10$ (Zn), -0.11 (Cd); Dielektrizitätskonstante = r ; quadratische Winkelkonstanten ($\text{kJ rad}^{-2} \text{ mol}^{-1}$) C-M-C 125, C-M-N 125, M-C-N 209, M-N-C 209; Parameter der Potentialmulde für nichtbindende Wechselwirkungen r^* [\AA], ε^* [kJ mol^{-1}] 2.03, 0.63 (C); 1.96, 0.71 (N); 1.90, 0.62 (Zn); 2.30, 0.96 (Cd); Berechnungen mit Discover V2.9 von Biosym Technologies Inc.

Verbindungen mit planar-tetrakoordinierten Boratomen: Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie ohne Metallzentren**

Matthias Menzel, Dirk Steiner, Heinz-Jürgen Winkler, Dieter Schweikart, Sigrid Mehle, Stefan Fau, Gernot Frenking, Werner Massa und Armin Berndt*

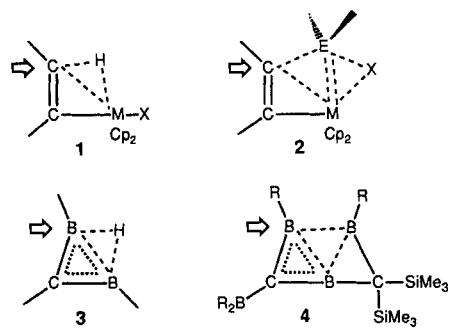
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie^[11, 2] ist in zahlreichen Verbindungen **1**^[3, 4] und **2**^[5] mit planar-tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen realisiert. Alle enthalten mindestens ein Metallatom (M = Ti, Zr, Hf ...; E = H, B), die meisten sogar zwei (E = Al, Ga, Zr ...; Schema 1). Die Verbindungen **3** und **4**^[6] mit planar-tetrakoordinierten Boratomen sind durch Kristallstrukturanalysen gesicherte Beispiele für Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Geometrie ohne Metallzentren.

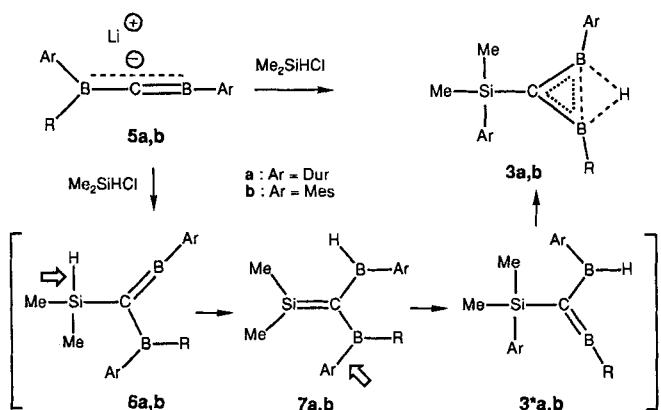
Die H-verbrückten Borylmethylenborane **3a, b** erhält man durch Umsetzung der Borylborataalkine **5a, b**^[6] mit Chlormethylsilan bei 25 °C (Schema 2). Bei diesen Reaktionen muß ein Wasserstoffatom von einem Silicium- zu einem Boratom und ein Arylrest von einem Bor- zu einem Siliciumatom wandern. Primärprodukte dürften die Silylmethylenborane **6a, b** sein, die durch 1,3-Wanderung des Wasserstoffatoms vom tetrakoordinierten Silicium- zum dikoordinierten Boratom die Diborylsi-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. M. Menzel, D. Steiner, H.-J. Winkler, D. Schweikart, Dr. S. Mehle, Dipl.-Chem. S. Fau, Prof. Dr. G. Frenking, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28 89 17

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. In dieser Arbeit werden die unsubstituierten Stammverbindungen mit dem Buchstaben u gekennzeichnet, alle klassischen Strukturen mit einem Stern, alle α - oder β -agostischen mit dem Index α bzw. β .

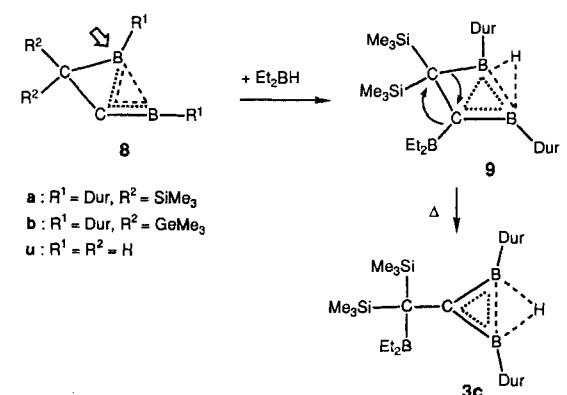


Schema 1. **1, 2:** M = Ti, Zr, Hf ...; **1:** X = \oplus , Cl, Br, CH_3 ; **2:** X = H, Cl, CH_3 , $\text{C}\equiv\text{CR}$; **2:** E = B, Al, Ga, Zr ...; **4:** R = 2,3,5,6- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}$.



Schema 2. R = $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$; Dur = 2,3,5,6- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}$; Mes = 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

Iaethene **7a, b** ergeben. Die 1,3-Wanderung des Arylrests vom Boratom mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten R zum trikoordinierten Siliciumatom führt formal zu den klassischen Borylmethylenboranen **3a, b**, die die β -agostisch^[6] verbrückte Struktur **3a, b** haben. **3c** entsteht beim Schmelzen (150 °C) des aus **8a**^[6] und Diethylboran zugänglichen **9**^[7], wobei zwei an die Gerüst-Kohlenstoffatome gebundene Boratome mit Substituenten – möglicherweise über eine doppelte 1,2-Umlagerung – die Plätze tauschen (Schema 3).



Schema 3.

Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **3a** und **3c** im Kristall^[8]; aus der Ähnlichkeit der NMR-Daten (Tabelle 1) der Gerüstatome von **3a** und **3b** folgt die entsprechende Konstitution für **3b**.