

JOM 23284PC

Preliminary Communication

Die Kristallstruktur von $[(CH_3)_2InCN]_\infty$

J. Blank, H.-D. Hausen und J. Weidlein

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55,
W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Oktober 1992)

Abstract

Dimethylindium cyanide exists as a polymer in the solid state. The basic repeating unit, Me_2InCN ($Me = CH_3$), forms a spiral along the z -axis of an orthorhombic cell (space group $C222_1$, $Z = 8$). The $C \equiv N$ groups are disordered and the structure has been refined to an R value of 0.029.

Die Dimethylmetallcyanide von Al, Ga und In sind erstmals von Coates *et al.* [1] durch Umsetzung äquimolarer Mengen von wasserfreier Blausäure und dem jeweiligen Trialkyl, MMe_3 , in guten Ausbeuten dargestellt worden. Weit aus unproblematischer lassen sich diese Produkte aus MMe_3 und Me_3GeCN (Bildung von $GeMe_4$ [2]) oder auch aus Me_2MCl und KCN (Bildung von KCl [1,3]) gewinnen. In benzolischer Lösung ist durch kryoskopische Molmassebestimmungen ein Assoziationsgrad von 4 erwiesen [1,2]; im Massenspektrum von Me_2GaCN sind die Peaks des um eine Methylgruppe verarmten Molekülions $[(Me_2GaCN)_4 - Me]^+$ zu erkennen. Schließlich sind die IR- und Ramanspektren der drei Cyanide im festen [2,4] und teilweise auch im gelösten Zustand [4] ausgewertet und unter Annahme von "pseudosymmetrischen" $M-E \equiv E-M$ ($E = C$ oder N) Brückeneinheiten in Tetrameren zugeordnet und zur Näherungsrechnung zugehöriger Kraftkonstanten genutzt worden [4]:

$M-E \equiv E-M$ mit $M =$	$f(M-E)$ (in $N\ cm^{-1}$)	$f(E \equiv E)$ (in $N\ cm^{-1}$)
Al	2,5	17,3
Ga	2,25	17,4
In	1,9	17,2

Unter den zahlreichen, schon seit langem bekannten und auch röntgenographisch charakterisierten Organo-

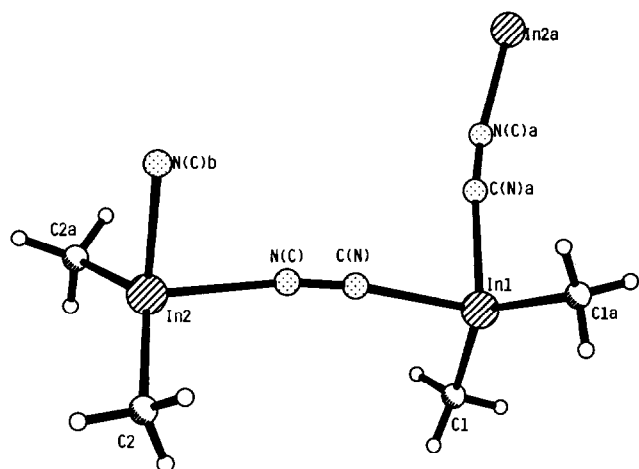
metallcyaniden ist offenbar nur für die Goldverbindung $[(iPr)_2AuCN]_4$ [5] ein cyclisches Assoziat bewiesen, während in der Regel nur Kettenstrukturen mit mehr oder minder symmetrischen $M-C \equiv N-M$ -Brücken auftreten [6]. Zweifel an der Existenz einfacher Ringmoleküle bei den Dimethylmetallcyaniden von Al, Ga und In scheinen somit gerechtfertigt, zumal kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol für Me_2AlCN wie auch Et_2AlCN Assoziationsgrade von 7–8 ergeben haben [7], und außerdem neuere, massenspektrometrische Analysen für Me_2GaCN nicht nur Peaks eines tetrameren, sondern auch des pentameren Assoziats zeigen (z.B. $[(Me_2GaCN)_5 - Me]^+$ mit $m/e = 610, 612, 614, 616$ und einer Gesamtintensität von $\sim 0,3\%$ [3]). Schließlich erwies sich die verwandte, in Lösung als trimer beschriebene Pseudohalogenverbindung Me_2GaN_3 [8] im Kristall als Polymer mit Kettenstruktur [9].

Es erschien daher wünschenswert, die Kristallstruktur von Me_2InCN – einem Vertreter der homologen Reihe der Dimethylmetallcyanide – zu bestimmen.

Wir erhielten Dimethylindiumcyanid durch langsames Eintragen einer hochkonzentrierten, etherischen Lösung von $InMe_3$ in überschüssiges Me_3SiCN . Nach Entfernen aller leicht flüchtigen Komponenten (Ether und $SiMe_4$) ist Me_2InCN durch Sublimation bei $110^\circ C$ und $0,01\ hPa$ gereinigt worden. Da sich die Verbindung in allen gängigen, aprotischen Lösungsmitteln nur mäßig löst, konnten für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle nur durch Kristallisation aus lewisbasischem Acetonitril erhalten werden. Die elementaranalytische und spektroskopische Prüfung der Kristalle zeigte, daß CH_3CN weder eingelagert noch als Aduktbestandteil aufgenommen worden ist.

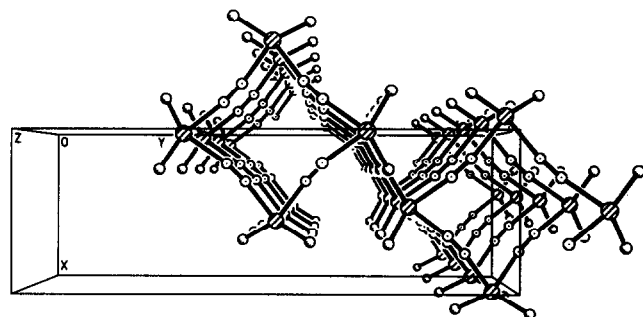
$[Me_2InCN]_\infty$ ($MG = 170,91$ für monomer) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $C222_1$ (D_2^5 , Nr. 20 [10]) mit den Gitterkonstanten $a\ 562,2(1)$, $b\ 1724,4(3)$, $c\ 1137,1(2)$ pm und $V\ 1102,3(3) \cdot 10^6\ pm^3$. Für $Z = 8$ errechnet sich die Dichte d_c zu $2,084\ g\ cm^{-3}$. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte durch Ermittlung der Winkelwerte von 34 ausgesuchten Reflexen ($25^\circ < 2\theta < 35^\circ$) und Verfeinerung der Meßwerte. An einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ sind bei $ca. -100^\circ C$ (Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) in einem Bereich von $3^\circ < 2\theta < 65^\circ$ insgesamt 1973 unabhängige Reflexe, davon 1873 mit $F > 4\sigma(F)$ gesammelt wor-

Correspondence to: Prof. Dr. J. Weidlein.

Abb. 1. Segment einer Spiralkette von $[Me_2InCN]_\infty$.

den. Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [11]. Durch halbempirische Korrektur (ψ -scan) wurde der Absorption ($\mu(Mo K\alpha) = 40.8 \text{ cm}^{-1}$) Rechnung getragen. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet (riding-model); die Verfeinerung der Struktur konvergierte bei einem abschließenden R -Wert von 0.029 (Einheitsgewichte).

Me_2InCN ist polymer; die Basiseinheit (s. Abb. 1) bildet spiralförmige Ketten (s. Abb. 2) aus, wobei die Achsen der Spiralen parallel zur z -Achse der Zelle orientiert sind. Insgesamt 4 solcher gleichsinniger Spiralen durchziehen die Elementarzelle, womit die Struktur von Me_2InCN derjenigen von Me_2GaCN_3 [9] sehr ähnlich ist. Die Indiumatome besetzen die speziellen vierzähligen Lagen 4a und 4b, die übrigen Atome die allgemeine, achtzählige Lage der Raumgruppe [10]. Wie bei $[Me_3SnCN]_\infty$ [12] und zahlreichen anderen Cyanidkomplexen [6] ist auch hier kristallographisch eine Unterscheidung des Kohlenstoff- und des Stickstoffatoms der Cyanidgruppe nicht möglich. Vielmehr ergibt die Strukturbestimmung eine statisti-

Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Me_2InCN]_\infty$ (Es sind nur zwei der vier die Zelle durchlaufenden Spiralen eingezeichnet).TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm^2)

	x	y	z	U_{eq}^a
In1	1093(1)	0	0	301(1)
In2	0	2994(1)	2500	290(1)
C1	2530(13)	-800(4)	-1235(6)	478(18)
C2	2463(11)	2530(3)	3758(5)	384(14)
N(C)	2058(9)	3911(3)	1508(5)	426(14)
C(N)	-1686(9)	-680(3)	994(4)	400(14)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

sche Verteilung (1 : 1) mit den in Tabelle 1 aufgeführten Positionen.

Damit erfährt die zur Kraftkonstantenrechnung benutzte, "pseudosymmetrische" $M-E \equiv E-M$ Brückenpezies [4] nachträglich ihre Bestätigung.

Die beiden $In-E$ Abstände ($E = C, N$) sind mit 226,0(5) und 225,7(5) pm praktisch identisch und gegenüber den Distanzen der polymeren Me_3SnCN -Kette [12] um mehr als 20 pm verkürzt. Ebenso spiegelt die Verringerung der $E \equiv E$ ($\hat{=} C \equiv N$)-Bindungslängen von 115,7(7) (In) auf 109(3) (Sn) pm den abnehmend-kovalenten $M-E$ Bindungscharakter der beiden Verbindungen wider. Die Indium Zentralatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, dabei korreliert der $Me-In-Me$ Valenzwinkel wiederum sehr gut mit der Frequenzdifferenz zwischen der asymmetrischen (533 cm^{-1}) und der symmetrischen (500 cm^{-1}) InC_2 -Valenzschwingung [2,4] (nach $\Delta\nu + 102 = \chi \pm 2^\circ$).

Die in der Me_2InCN -Spirale übereinander angeordneten, sich entsprechenden Atome (s. Abb. 2) sind jeweils um die Gitterkonstante c versetzt – woraus sich z.B. die Steigung der Spirale berechnen läßt. Weitere Atomabstände und -winkel sind in Tabelle 2, die Atomkoordinaten in Tabelle 1 zusammengefaßt; die benutzte Nomenklatur der Atome ist Abb. 1 zu entnehmen.

TABELLE 2. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^\circ$)

In1-C1	212.8(6)	In1-C(N)	225.7(5)
In1-C1a	212.8(6)	In1-C(N)b	225.7(5)
In2-C2	214.6(6)	In2-N(C)	226.0(5)
In2-C2a	214.6(6)	In2-N(C)b	226.0(5)
N(C)-C(N)a	115.7(7)	C(N)-N(C)a	115.7(7)
C1-In1-C(N)	104.9(2)	C1-In1-C1a	135.4(4)
C(N)-In1-C1a	105.6(2)	C1-In1-C(N)b	105.6(2)
C(N)-In1-C(N)b	92.4(3)	C1a-In1-C(N)b	104.9(2)
C2-In2-N(C)	105.3(2)	C2-In2-C2a	136.2(3)
N(C)-In2-C2a	105.0(2)	C2-In2-N(C)b	105.0(2)
N(C)-In2-N(C)b	91.2(3)	C2a-In2-N(C)b	105.3(2)
In2-N(C)-C(N)a	172.3(5)	In1-C(N)-N(C)a	173.0(4)

Diese und andere Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56717, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 G. E. Coates und R. N. Mukherjee, *J. Chem. Soc.*, (1963) 229.
- 2 J. Müller, F. Schmock, A. Klopsch und K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 664.

- 3 J. Blank, *Dissertation*, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 4 G. Tatzel, unveröffentlichte Ergebnisse, 1975.
- 5 R. F. Phillips und H. M. Powell, *Proc. R. Soc., Ser. A*, 173 (1939) 147.
- 6 A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Edition, Clarendon, Oxford, 1975.
- 7 R. Ehrlich und A. R. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 674.
- 8 J. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, 34 (1979) 531.
- 9 D. A. Atwood, R. A. Jones, A. H. Cowley, J. L. Atwood und S. G. Bott, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) C6.
- 10 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I bzw. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 11 Siemens Analytical X-Ray Instruments, *SHELXTL PLUS*, Release 3.4, Jan. 1989.
- 12 E. O. Schlemper und D. Britten, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 507.