

Präparation und Kristallstrukturanalyse von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$

Franz Andreas Mautner^a, Harald Krischner^{*a} und Christoph Kratky^b

^a Abteilung für Strukturforschung, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 8. April 1986. Angenommen 21. April 1986)

Preparation and Structure Analysis of $\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$

Diazido-dipyridine-calcium was prepared by the reaction of $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ with pyridine. The crystals are tetragonal, space group $I4_2m$ (121), $N = 2$, $a = 699.7$ (1), $c = 1450.6$ (5) pm. The crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction, 415 independent observed Mo-K α -counter reflexions, $R = 0.049$. The calcium atoms are sixcoordinated to four nitrogen atoms of azide groups and to two nitrogen atoms of pyridine. The coordination polyhedra are tetragonal bipyramids which are linked together by four azide groups to form sheets of composition $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$. The pyridine rings are directed perpendicular to the sheets.

(Keywords: Azide; Calcium; Crystal structure; Pyridine)

Einleitung

Das Koordinationsverhalten von Calcium in Festkörperaziden war Gegenstand verschiedener Untersuchungen [1]. Während Calcium in $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ die Koordinationszahl acht aufweist (verzerrte Antiprismen) [2], wurden in komplexen Aziden Koordinationszahlen von sieben (pentagonale Bipyramiden) [3] oder sechs (Oktaeder) [4] um Calcium nachgewiesen. Die Koordinationspolyeder um Calcium können in verschiedener Weise miteinander verknüpft werden, so daß sich komplexe Calciumazide in ihren Zusammensetzungen und ihrem strukturellen Aufbau unterscheiden.

Azidverbindungen des Calciums können neben Azidgruppen auch zusätzliche Liganden in den Koordinationspolyedern um Calcium einbauen. Am besten untersucht wurden bisher Azidhydrate. Zwar sind von

den Azidhydraten des Calciums bisher nur die Gitterkonstanten bestimmt worden [5], von komplexen Calciumaziden kennt man aber die Kristallstrukturen einiger Hydrate. Calcium kann auch in diesen Hydraten die Koordinationszahlen acht [6], sieben [7], oder sechs [8] haben, wobei Sauerstoffatome des Wassers neben N-Atomen der Azidgruppen in den Koordinationspolyedern um Calcium eingebaut werden.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß auch größere Moleküle, wie etwa Dimethylsulfoxid (*DMSO*), in Calciumazid eingebaut werden können. Mit *DMSO* bildet Calciumazid einen neutralen Komplex der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{N}_3)_2[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_2$, der rhombisch in der Raumgruppe *Cmca* kristallisiert. Calcium wird in dieser Verbindung oktaedrisch von vier Azidgruppen und zwei Sauerstoffatomen des *DMSO* umgeben [9].

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, eine Verbindung von Calciumazid mit Pyridin herzustellen und deren Kristallstruktur zu bestimmen. Von Aziden einiger anderer Metalle ist nämlich bekannt, daß sie Pyridin neben Azidgruppen einbauen können. Von drei dieser Verbindungen wurden bisher Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Da sich die Kristallstrukturen in wesentlichen Punkten unterscheiden, sollen sie im folgenden kurz beschrieben werden.

$\text{Zn}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ [10]. Die Zinkatome werden tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben, zwei stammen von Azidgruppen und zwei vom Pyridin. Die Koordinationspolyeder haben weder Atome noch Azidgruppen gemeinsam.

$\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmc*2₁ [11]. Die Kupferatome werden quadratisch planar von zwei Stickstoffatomen der Azidgruppen und von zwei Stickstoffatomen des Pyridin umgeben. Zwei weitere Azidstickstoffe haben wesentlich längere Abstände, wodurch sich stark verzerrte Oktaeder bilden. Diese sind über ein Azidstickstoffatom und über eine gemeinsame Azidgruppe zu Ketten verknüpft. Die Pyridinringe stehen senkrecht zu den Ketten.

$\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4_1/a$ [12]. Cadmium wird oktaedrisch von vier Azidstickstoffen und zwei Stickstoffatomen des Pyridin umgeben. Die $\text{Cd}(\text{N})_6$ -Oktaeder sind über vier Azidgruppen dreidimensional verknüpft.

Experimentelles

Präparation

15 ml einer kalt gesättigten wäßrigen Calciumazidlösung ($4.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Ca}$) werden auf 50°C erwärmt und 1.7 ml Pyridin zugetropft. Zur Auflösung des teilweise gebildeten Niederschlages wird die Lösung auf ca. 85°C erwärmt. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur bilden sich klare, farblose, plättchenförmige Kristalle der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, die an Luft unbeständig sind.

Analyse: Ca: 14.25% (gef.) 14.20% (ber.); N_3^- : 29.84% (gef.) 29.77% (ber.).

Kristallstrukturbestimmung

Ein ca. $0.55 \times 0.28 \times 0.20 \text{ mm}^3$ großer Einkristall wurde in eine Kapillare eingeschmolzen und mit einem modifizierten STOE-Vierkreisdiffraktometer (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator) vermessen. Die Verfeinerung der Zelldimensionen erfolgte durch least-squares-Anpassung an die Einstellwinkel von 35 Reflexen. Die reduzierte monokline Zelle ließ sich durch Verdoppelung des Zellvolumens auf eine tetragonale, innenzentrierte Zelle transformieren. Anhand symmetrieäquivalenter Reflexe wurde die *Laue*gruppe 4/mmm ermittelt. Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten.

Tabelle 1. *Kristallographische Daten*

Formel	$\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$
Formelmasse	282.32
Gitterkonstanten	$a = 699.7 (1) \text{ pm}$ $c = 1450.6 (5) \text{ pm}$
Elementarzellvolumen	$V = 710.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Formeleinheiten	$N = 2$
Raumgruppe	$I\bar{4}2m$ (Nr. 121)
d_x	1.32 Mgm^{-3}
$F(000)$	288
Reflexe	415 [davon 407 mit $F \geq 4\sigma(F)$]
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	4.05 cm^{-1}
R	0.049
R_w	0.047
Gewichtsfunktion	$w = 1.0 (\sigma^2(F_0) + 1.018 \cdot 10^{-2} \cdot F_0^2)^{-1}$

Die Datensammlung umfaßte ein Achtel des reziproken Raumes im Bereich $3-65^\circ (2\theta)$ ($0 \leq h \leq 10$; $0 \leq k \leq 10$; $0 \leq l \leq 21$) im ω/θ -scan-Modus ($\Delta\omega = 1.6^\circ$). Die Datenreduktion beinhaltete *Lorentz*-Polarisation, isotrope Extinktion, hingegen keine Absorptionskorrektur. Nach Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe verblieben 415 unabhängige Strukturfaktoren, von denen 407 mit $F_0 \geq 4\sigma F_0$ in die Berechnungen zur Strukturanalyse eingingen.

Von den fünf auf Grund der systematischen Auslöschungen möglichen Raumgruppen wurde aus Symmetrieüberlegungen die Raumgruppe $I\bar{4}2m$ (Nr. 121) gewählt. Nur in dieser Raumgruppe ist die Aufstellung eines mit der *Patterson*synthese konformen Strukturmodelles möglich. Dieses Strukturmodell wurde mit Hilfe von *Fourier*- und *Differenzfourier*synthesen verfeinert. Die Verfeinerung erfolgte für Ca-, C- und N-Atome mit anisotropen Schwingungskomponenten, die H-Atome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren und fixierten C—H-Abständen berücksichtigt. Die Verfeinerung umfaßte 37 Parameter und konvergierte bei $R = 0.049$ bzw. $R_w = 0.047$. Alle Berechnungen wurden mit einer UNIVAC 1108 am Rechenzentrum Graz durchgeführt, Atomformfaktoren [13], Rechenprogramme [14, 15].

Die Lageparameter der Atome sowie die Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Liste der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren kann von den Autoren angefordert werden.

Tabelle 2. $\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und anisotrope (für Wasserstoff isotope) Temperaturparameter (in pm^2); Standardabweichungen in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca	2a	0	0	0	266(3)	266(3)	363(4)	0	0	0
N(11)	8f	3371(4)	0	0	289(11)	1617(54)	946(28)	131(82)	0	0
N(12)	4c	0	5000	0	822(26)	283(12)	535(17)	0	0	0
N	4e	0	0	1736(3)	687(18)	687(18)	405(15)	0	0	-186(67)
C(2)	8i	1123(9)	1123(9)	2207(6)	1277(47)	1277(47)	659(29)	-114(20)	-114(20)	-636(59)
C(3)	8i	1128(18)	1128(18)	3179(6)	1784(69)	1784(69)	668(38)	-395(38)	-395(38)	-261(102)
C(4)	4e	0	0	3633(6)	2105(115)	2105(115)	372(26)	0	0	305(399)
H(C2)	8i	2028(67)	2028(67)	1829(83)	1200					
H(C3)	8i	2192(51)	2192(51)	3295(106)	1500					
H(C4)	4e	0	0	4355(15)	1800					

Die Temperaturfaktoren sind definiert als $T_{\text{anisotr.}} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{23}k1b^*c^* + \dots)]$
 $T_{\text{isotr.}} = \exp(-8\pi^2u^2\sin^2\theta/\lambda^2)$

Ergebnisse und Diskussion

Eine stereoskopische Zeichnung der Kristallstruktur (ORTEP) ist in Abb. 1 wiedergegeben. $\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ bildet eine Struktur, die aus $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ -Schichten aufgebaut wird, zwischen denen sich die Pyridinringe befinden. Diese stehen senkrecht zu den Schichten und sind um 90° gegeneinander verdreht.

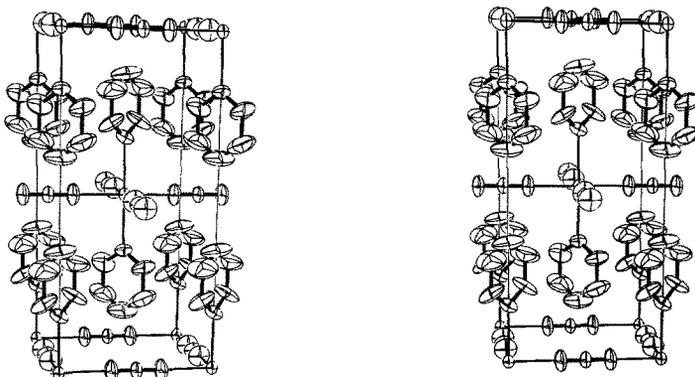


Abb. 1. Stereographische Darstellung der Struktur von $\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$; Blick in Richtung der b -Achse; die Ellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen

Die Calciumatome werden von vier Endstickstoffatomen der Azidgruppen und von zwei Stickstoffatomen der Pyridinringe umgeben. Die Abstände der Calciumatome zu den Stickstoffatomen der Azidgruppen betragen 235.9 (3) pm, zu den Stickstoffatomen des Pyridin 251.8 (5) pm. Die Koordinationsfiguren haben die Form tetragonaler Bipyramiden. Diese sind an vier Ecken über Azidgruppen mit Nachbarpyramiden verknüpft, wodurch sich $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ -Schichten bilden.

Die Azidgruppen sind linear und symmetrisch, die $M\text{—N—N}$ -Bindungswinkel betragen 180° . Die N—N -Abstände sind mit 114.0 (3) pm deutlich kürzer als in den meisten anderen Aziden [1]. Ähnlich kurze Abstände innerhalb der Azidgruppen wurden bisher vor allem bei Azidverbindungen beobachtet, deren Bindungswinkel nahe bei 180° gelegen sind und deren N-Atome durchwegs hohe Temperaturfaktoren aufweisen [16].

Die Pyridinringe sind symmetriebedingt planar und symmetrisch, $\text{N—C}(2) = 130.5(7)$, $\text{C}(2)\text{—C}(3) = 141.0(11)$, $\text{C}(3)\text{—C}(4) = 129.6(13)$ pm, die Winkel im Pyridinring betragen $120(3)^\circ$. Die Abstandswerte werden durch relativ hohe richtungsabhängige Temperaturkoeffizienten der Atome beeinflusst.

Die Kristallstruktur des $\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ läßt sich am ehesten mit der Struktur des $\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ vergleichen, die ebenfalls tetragonale Symmetrie aufweist, allerdings in einer anderen Raumgruppe [12]. In der Cadmiumverbindung sind die Abstände des Cadmiums zu allen Stickstoffatomen etwa gleich lang, die Koordinationspolyeder sind daher $\text{Cd}(\text{N})_6$ -Oktaeder, die an vier Ecken über Azidgruppen mit Nachbaroktaedern verknüpft sind. Allerdings bildet $\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ keine Schichtstruktur, die Azidgruppen sind nicht symmetrisch und die $M\text{—N—N}$ -Bindungswinkel betragen $129(1)$ und $139(1)^\circ$.

Der Umstand, daß die Stickstoffatome des Pyridins in $\text{Ca}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ einen längeren Abstand zum Zentralatom haben als die Azidstickstoffe, wurde auch bei den Pyridinverbindungen des Kupferazides und Zinkazides beobachtet und tritt häufig bei Azidverbindungen auf, die neben Azidgruppen und Pyridin noch weitere Liganden in den Koordinationspolyedern enthalten. Als Beispiele seien die Verbindungen $\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ [17] sowie $\text{MoN}(\text{N}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ [18] genannt.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Unterstützung.

Literatur

- [1] *Krischner H* (1985) *Monatsh Chem* 116: 189
- [2] *Krischner H, Kelz G* (1982) *Z Anorg Allg Chem* 494: 203

- [3] *Krischner H, Mautner FA, Kratky Ch* (1984) *Z Krist* 167: 83
- [4] *Krischner H, Maier HE, Baumgartner O* (1981) *Z Krist* 155: 211
- [5] *Krischner H* (1968) *Monatsh Chem* 99: 2134
- [6] *Krischner H, Maier HE, Baumgartner O* (1980) *Z Krist* 153: 63
- [7] *Krischner H, Mautner FA, Kratky Ch* (1983) *Acta Cryst C* 39: 941
- [8] *Krischner H, Saracoglu AI, Mautner FA, Kratky Ch* (1983) *Z Krist* 165: 85
- [9] *Taeb A, Krischner H, Kratky Ch*, *Z Krist* (in Vorbereitung)
- [10] *Agrell I* (1970) *Acta Chem Scand* 24: 1247
- [11] *Agrell I* (1969) *Acta Chem Scand* 23: 1667
- [12] *Agrell I* (1970) *Acta Chem Scand* 24: 3575
- [13] *Ibers JA, Hamilton WC* (eds) (1974) *International tables for X-ray crystallography*, vol IV. Kynoch Press, Birmingham
- [14] *Sheldrick GM* (1976) *SHELX-76*, A program for crystal structure determination. University of Cambridge, England
- [15] *Stuart JM* (1976) *The X-RAY SYSTEM*, version of 1976. Technical report TR-446, University of Maryland
- [16] *Mautner FA, Krischner H, Kratky Ch*, *Z Krist* (in Vorbereitung)
- [17] *Schweda E, Strähle J* (1981) *Z Naturf* 36 B: 662
- [18] *Schweda E, Strähle J* (1980) *Z Naturf* 35 B: 1146