

## Kristallstrukturen von drei Addukten des Zinkazides mit Dimethylpyridinen

Franz A. Mautner und Harald Krischner\*

Abteilung für Strukturforchung, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

### Crystal Structures of Three Adducts of Zinc Azide with Dimethylpyridines

**Summary.** Three adducts of zinc azide with 2,4-/3,4- and 3,5-dimethylpyridine (*DMP*), respectively, were prepared and the crystal structures determined by single crystal X-ray diffraction methods. The three compounds crystallize in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $Z=4$ :

$Zn(N_3)_2 \cdot 2,4\text{-}DMP$  at 300 (2) K:  $a=1\,098.6(4)$ ,  $b=1\,600.2(6)$ ,  $c=608.8(3)$  pm,  $\beta=102.47(3)^\circ$ ;  $R=0.071$  ( $R_w=0.056$ ).

$Zn(N_3)_2 \cdot 3,4\text{-}DMP$  at 103 (3) K:  $a=1\,102.1(3)$ ,  $b=1\,649.0(4)$ ,  $c=611.8(1)$  pm,  $\beta=104.54(2)^\circ$ ;  $R=0.055$  ( $R_w=0.051$ ).

$Zn(N_3)_2 \cdot 3,5\text{-}DMP$  at 97 (3) K:  $a=602.1(2)$ ,  $b=2\,037.9(7)$ ,  $c=853.8(3)$  pm,  $\beta=90.77(3)^\circ$ ;  $R=0.069$  ( $R_w=0.055$ ).

The molecular geometry is similar for the three adducts, but the packing of the *DMP*-molecules is different. The zinc atoms are surrounded by five nitrogen atoms, four belonging to the azide groups and one to the *DMP*-adduct. The trigonal bipyramidal shaped  $ZnN_5$ -polyhedra share common edges to form chains.

**Keywords.** Azide; Crystal structure; Dimethylpyridine; Zinc.

### Einleitung

Es ist seit langem bekannt, daß Zinkazid mit Pyridin eine Verbindung der Zusammensetzung  $Zn(N_3)_2 \cdot (C_5H_5N)_2$  bildet, in der Zink tetraedrisch von zwei Stickstoffatomen der Azidgruppen und von zwei Pyridinstickstoffatomen umgeben wird [1]. Die  $ZnN_4$ -Tetraeder sind isoliert voneinander angeordnet und die Pyridinringe stehen fast senkrecht zueinander.

Mit einfach substituierten Pyridinen bildet Zinkazid Addukte, die sich deutlich vom Zinkazid-Dipyridin unterscheiden. Bisher konnten die Kristallstrukturen von drei verschiedenen Addukten des Zinkazids mit Methylpyridinen (Picolinen) untersucht werden [2–4]. In diesen Verbindungen sind die Zinkatome zu fünf Stickstoffatomen koordiniert, vier stammen von Azidgruppen und eines vom substituierten Pyridin. Die Koordinationspolyeder haben die Form verzerrter trigonaler Bipyramiden, die über gegenüberliegende Kanten zu Ketten verknüpft sind. Die

substituierten Pyridinmoleküle beteiligen sich nicht an der Kettenbildung. Im Zinkazid·2- und 4-Methylpyridin sind die Pyridinringe benachbarter Schichten fast parallel zueinander angeordnet, im Zinkazid·3-Methylpyridin stehen sie etwa senkrecht aufeinander.

Um den Einfluß weiterer Liganden zu untersuchen, wurden drei Verbindungen des  $Zn(N_3)_2$  mit verschiedenen substituierten Dimethylpyridinen (Lutidinen) hergestellt und deren Kristallstrukturen bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion

Es wurden die Kristallstrukturen von Addukten des Zinkazides mit 2,4-, 3,4- und 3,5-Dimethylpyridin untersucht, die alle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z=4$  kristallisieren. Die Molekülgeometrien sind in den drei Strukturen ähnlich und unterscheiden sich nur geringfügig von denen der monosubstituierten Pyridin-Zinkazid-Addukte. Die Zinkatome werden von fünf Stickstoffatomen umgeben, davon sind vier N-Atome verschiedener Azidgruppen und ein N-Atom des Lutidins. Die  $ZnN_5$ -Polyeder entsprechen am ehesten trigonalen Bipyramiden. Da jede Azidgruppe mit einem Endstickstoffatom zu zwei Zinkatomen koordiniert ist, bilden sich kantenverknüpfte Polyederketten, an deren Verknüpfung die Pyridinmoleküle nicht teilhaben. Die Lage der Pyridinmoleküle zueinander ist unterschiedlich. In Zinkazid·2,4- und 3,4-Dimethylpyridin stehen die Ringe benachbarter Schichten fast parallel zueinander, im 3,5-Dimethylpyridin aber beinahe senkrecht.

Die Azidgruppen sind annähernd linear und fungieren als  $\mu(1,1)$ -Brückenliganden. Sie sind abwechselnd axial und äquatorial zu zwei benachbarten Zentralatomen angeordnet. Die N-N-Abstände zu den mittleren Stickstoffatomen der Azidgruppen sind für die zu Zink koordinierten N-Atome länger als für die nicht koordinierten. Dies ist charakteristisch für kovalente Bindungsanteile zwischen Zentralatom und Azidgruppen [6].

Die Bindungslängen und -winkel der substituierten Pyridinmoleküle sind in allen drei Verbindungen wie erwartet. Die mittleren C-C-Abstände betragen im Pyridinring 138(2) pm und zu den Methylgruppen 149(2) pm. Die C-N-Abstände wurden mit 134(1) pm bestimmt und die Pyridinringe sind fast planar.

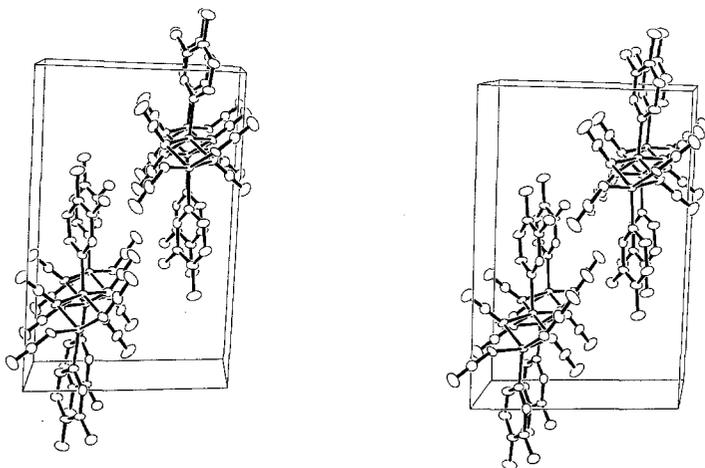


Abb. 1. Stereozeichnung der Struktur von Zinkazid·3,4-Dimethylpyridin in Richtung der  $c$ -Achse

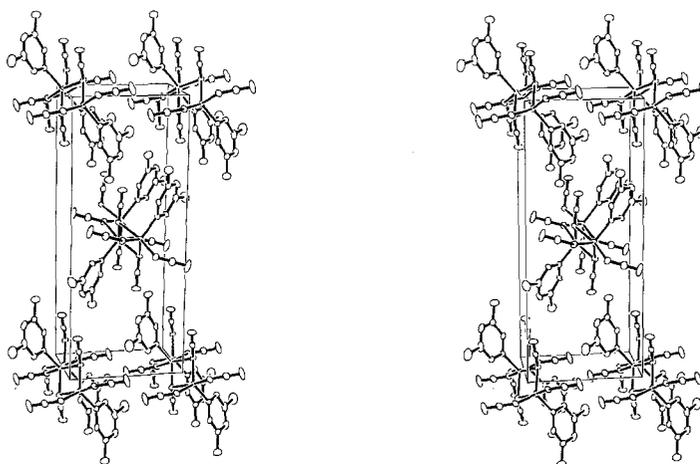


Abb. 2. Stereozeichnung der Struktur von Zinkazid·3,5-Dimethylpyridin in Richtung der *a*-Achse

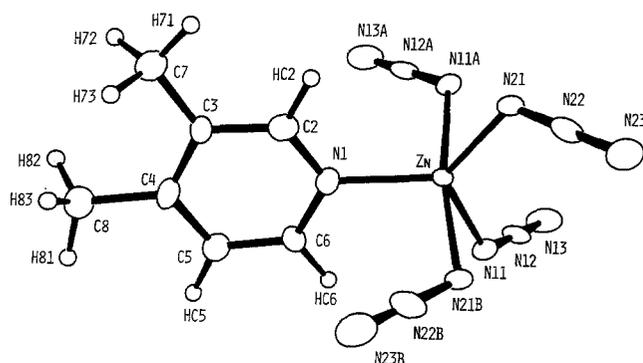


Abb. 3. Zinkazid·3,4-Dimethylpyridin: Koordinationspolyeder um das Zentralatom. Die Atombezeichnung gilt sinngemäß auch für das 2,4- und das 3,5-Dimethylpyridinaddukt

Stereozeichnungen der Zinkazidaddukte von 3,4- und 3,5-Dimethylpyridin in Abb. 1 und 2 veranschaulichen den Aufbau der Strukturen. Die Benennung der Atome ist aus Abb. 3 zu entnehmen. Wichtige interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

## Experimenteller Teil

### Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung fanden annähernd kugelförmige Kristalle Verwendung, deren Abmessungen neben anderen Angaben zur Strukturbestimmung in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die Kristalle wurden in Mark-Kapillaren eingeschmolzen und bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen auf einem STOE Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die durch Strahlenschädigung auftretenden Intensitätsänderungen während der Röntgenaufnahmen wurden an Hand von wiederholt gemessenen Standardreflexen korrigiert.

Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mittels Schweratommethoden (Subprogramm PATT von SHELXS-86) und Differenzfouriersynthesen. Nach Verfeinerung der Koordinaten der Zn-, N-

**Tabelle 1.** Gitterkonstanten und experimentelle Angaben zur Strukturbestimmung von drei Addukten des Zinkazides mit 2,4-(A), 3,4-(B) und 3,5-(C)-Dimethylpyridin

Chemische Formel	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>7</sub> Zn		
Formelmasse	256.57		
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c		
Z	4		
F(000)	512		
Strahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71.069$ pm		
lin. Absorptionskoeffizient	2.38 mm <sup>-1</sup>		
Scanmodus	$\omega$ -scan, $\Delta\omega = 1.6^\circ$		
Anzahl/Frequenz der Standardreflexe	3/100		
atomare Streufaktoren	International Tables (1974)		
Gitterkonstanten	A(2,4-DMP)	B(3,4-DMP)	C(3,5-DMP)
a (pm)	1 098.6(4)	1 102.1(3)	602.1(2)
b (pm)	1 600.2(6)	1 649.0(4)	2 037.9(7)
c (pm)	608.8(3)	611.8(1)	853.8(3)
$\beta$ (Grad)	102.47(3)	104.54(2)	90.77(3)
$\rho(X)$ (Mg·m <sup>-3</sup> )	1.63	1.58	1.63
Kr. Abmessung (mm <sup>3</sup> )	0.15·0.21·0.22	0.21·0.24·0.19	0.12·0.17·0.19
Meßbereich	$3 \leq 2\Theta \leq 65^\circ$	$3 \leq 2\Theta \leq 55^\circ$	$3 \leq 2\Theta \leq 65^\circ$
h, k, l	0, 0, -9/13, 24, 9	-14, 0, 0/13, 24, 9	-9, 0, 0/9, 30, 10
Meßtemperatur (K)	300(2)	103(3)	97(3)
Anzahl unabh./signifik.	2 028/951	3 432/1 291	2 734/1 523
Reflexe $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$			
Anzahl der least squares parameter	160	162	157
Absorptionskorrektur	keine	Kugel	keine
$R_1: \Sigma( F_0  -  F_c ) / \Sigma F_0 $	0.071	0.055	0.069
$R_w: [\Sigma W \cdot ( F_0  -  F_c )^2 / \Sigma W \cdot  F_0 ^2]^{1/2}$	0.056	0.051	0.055
Gewichtsfunktion	$1.606 \cdot \sigma^{-2}(F_0)$	$1.302 \cdot \sigma^{-2}(F_0)$	$1.575 \cdot \sigma^{-2}(F_0)$
min./max. Restelektronendichte (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.7/1.1	-0.6/0.8	-1.5/1.0

und C-Atome mit anisotropen Temperaturkoeffizienten waren die Positionen der H-Atome aus Differenzfouriersynthesen zu erkennen. In weiterer Folge wurden die Protonen des Pyridinrings auf den berechneten Lagen festgehalten. In den letzten least squares Zyklen wurden die Positionen der sechs Methylprotonen unter Fixierung der C-H- und H-H-Abstände verfeinert. Für die Berechnungen fanden die Programme SHELX-76 [6], SHELXS-86 [7] und X-RAY [8] Verwendung. Relative Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturkoeffizienten der drei Verbindungen sind in den Tabellen 2.1 bis 2.3 angegeben [9].

#### Präparation

Zu 25 ml HN<sub>3</sub>-gesättigter Zinkazidlösungen ( $2 \cdot 10^{-2}$  mol Zn) wurden tropfenweise 0.12 ml substituierter Dimethylpyridine zugesetzt und zum Auflösen der primär gebildeten Niederschläge auf 368 K

**Tabelle 2.1.** Atomkoordinaten und aequivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-4}$ ) für Zinkazid-2,4-Dimethylpyridin.  $U_{eq}$  wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors berechnet. Der Temperaturfaktor hat die Form:  $T = \exp(-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2\Theta / \lambda^2)$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Zn	0.2166 (2)	0.2135 (1)	0.0267 (2)	0.034 (1)
N11	0.103 (1)	0.272 (1)	0.191 (2)	0.048 (8)
N12	0.005 (1)	0.302 (1)	0.107 (2)	0.056 (10)
N13	-0.085 (1)	0.333 (1)	0.033 (2)	0.093 (9)
N21	0.334 (1)	0.274 (1)	-0.134 (1)	0.034 (7)
N22	0.417 (1)	0.320 (1)	-0.062 (1)	0.038 (8)
N23	0.497 (1)	0.364 (1)	0.011 (2)	0.071 (10)
N1	0.242 (1)	0.089 (1)	0.004 (1)	0.036 (7)
C2	0.199 (1)	0.029 (1)	0.124 (2)	0.038 (8)
C3	0.230 (1)	-0.054 (1)	0.101 (2)	0.049 (9)
C4	0.305 (1)	-0.076 (1)	-0.043 (2)	0.043 (9)
C5	0.345 (1)	-0.014 (1)	-0.166 (2)	0.057 (10)
C6	0.313 (1)	0.065 (1)	-0.136 (2)	0.061 (11)
C7	0.112 (1)	0.053 (1)	0.269 (2)	0.069 (11)
C8	0.338 (1)	-0.165 (1)	-0.065 (2)	0.061 (10)

**Tabelle 2.2.** Atomkoordinaten und aequivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$ ) für Zinkazid-3,4-Dimethylpyridin.  $U_{eq}$  wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors berechnet. Der Temperaturfaktor hat die Form:  $T = \exp(-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2\Theta / \lambda^2)$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Zn	0.2593 (1)	0.2141 (< 1)	0.2329 (1)	0.0174 (4)
N11	0.1406 (6)	0.2739 (4)	-0.0251 (9)	0.023 (3)
N12	0.0550 (6)	0.3183 (4)	-0.0102 (10)	0.025 (4)
N13	-0.0261 (6)	0.3602 (5)	0.0041 (11)	0.038 (4)
N21	0.3754 (5)	0.2744 (4)	0.4863 (9)	0.023 (4)
N22	0.4376 (6)	0.3300 (4)	0.4413 (11)	0.029 (4)
N23	0.4959 (7)	0.3852 (5)	0.3974 (12)	0.048 (5)
N1	0.2450 (6)	0.0906 (3)	0.2055 (10)	0.024 (3)
C2	0.2968 (7)	0.0390 (5)	0.3721 (13)	0.024 (4)
C3	0.2874 (7)	-0.0457 (4)	0.3540 (13)	0.025 (4)
C4	0.2163 (8)	-0.0771 (4)	0.1436 (14)	0.031 (5)
C5	0.1619 (8)	-0.0230 (5)	-0.0286 (13)	0.030 (5)
C6	0.1777 (8)	0.0592 (4)	0.0067 (13)	0.027 (4)
C7	0.3503 (8)	-0.0994 (5)	0.5464 (13)	0.032 (5)
C8	0.2012 (9)	-0.1685 (5)	0.1065 (15)	0.040 (5)

**Tabelle 2.3.** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$ ) für Zinkazid-3,5-Dimethylpyridin.  $U_{eq}$  wurde als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors berechnet. Der Temperaturfaktor hat die Form:  $T = \exp(-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2)$

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Zn	0.2551 (1)	0.0179 (1)	0.0514 (1)	0.015 (1)
N11	0.0466 (9)	-0.0572 (3)	0.0831 (8)	0.016 (3)
N12	0.1102 (9)	-0.1127 (3)	0.0593 (8)	0.017 (4)
N13	0.1674 (10)	-0.1650 (3)	0.0374 (9)	0.029 (4)
N21	0.4500 (8)	0.0271 (3)	-0.1344 (7)	0.017 (3)
N22	0.3877 (9)	0.0405 (3)	-0.2659 (8)	0.023 (4)
N23	0.3280 (11)	0.0531 (4)	-0.3889 (9)	0.046 (5)
N1	0.217 (1)	0.091 (1)	0.203 (1)	0.017 (4)
C2	0.052 (1)	0.087 (1)	0.307 (1)	0.019 (4)
C3	-0.003 (1)	0.140 (1)	0.400 (1)	0.031 (5)
C4	0.110 (1)	0.198 (1)	0.386 (1)	0.032 (5)
C5	0.278 (1)	0.202 (1)	0.278 (1)	0.032 (5)
C6	0.325 (1)	0.148 (1)	0.191 (1)	0.021 (4)
C7	-0.186 (1)	0.131 (1)	0.517 (1)	0.050 (7)
C8	0.404 (2)	0.264 (1)	0.254 (1)	0.052 (7)

**Tabelle 3.** Wichtige interatomare Abstände (pm) und Winkel (Grad) für 2,4-(A), 3,4-(B) und 3,5-(C)-Dimethylpyridin-Zinkazid

	A (2,4-DMP)	B (3,4-DMP)	C (3,5-DMP)
Zn-N11	199 (2)	203 (2)	200 (1)
Zn-N11 <sup>a</sup>	217 (4)	222 (2)	228 (2)
Zn-N21	203 (2)	201 (2)	199 (2)
Zn-N21 <sup>b</sup>	219 (4)	222 (2)	211 (1)
Zn-N1	202 (1)	206 (1)	199 (1)
Zn-N11-N12	125.8 (9)	126.4 (5)	119.4 (4)
Zn <sup>b</sup> -N11-N12	129.9 (19)	126.6 (5)	119.6 (5)
Zn-N21-N22	129.5 (8)	119.0 (5)	125.5 (4)
Zn <sup>a</sup> -N21-N22	123.2 (8)	122.9 (5)	131.1 (5)
N11-Zn-N21	123.5 (4)	121.3 (3)	123.8 (3)
N11-Zn-N1	127.2 (5)	113.4 (2)	114.0 (2)
N11-Zn-N21 <sup>a</sup>	78.1 (4)	78.4 (2)	98.5 (2)
N11-Zn-N11 <sup>b</sup>	97.2 (4)	95.9 (2)	88.8 (2)
N21-Zn-N1	109.2 (4)	125.2 (2)	121.5 (2)
N21-Zn-N21 <sup>a</sup>	95.9 (4)	96.8 (8)	78.8 (2)
N21-Zn-N11 <sup>b</sup>	77.9 (4)	79.0 (2)	92.3 (2)
N1-Zn-N21 <sup>a</sup>	95.2 (3)	94.3 (3)	102.1 (2)
N1-Zn-N11 <sup>b</sup>	95.9 (4)	95.6 (3)	88.1 (2)
N21 <sup>a</sup> -Zn-N11 <sup>b</sup>	168.6 (4)	169.9 (2)	168.9 (2)
N11-N12	119 (2)	122 (1)	121 (1)
N12-N13	111 (2)	115 (1)	114 (1)
N21-N22	118 (2)	122 (1)	121 (1)
N22-N23	113 (2)	118 (1)	113 (1)
N11-N12-N13	177.8 (14)	179.9 (7)	179.2 (7)
N21-N22-N23	178.9 (11)	178.5 (8)	179.6 (7)

Die Indizes entsprechen den folgenden Symmetrieoperationen:

<sup>a</sup> A:  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; B:  $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; C:  $1-x, -y, -z$ ;

<sup>b</sup> A:  $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; B:  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ; C:  $-x, -y, -z$ .

erwärmt. Durch langsames Abkühlen im Wasserbad bildeten sich nach einigen Tagen farblose Einkristalle, die sich für Strukturbestimmungen eigneten. Die folgenden Analysenwerte wurden erhalten:

Gew. %	ber.	A (2,4-DMP)	B (3,4-DMP)	C (3,5-DMP)
Zn:	25.48	25.47	25.50	25.51
N <sub>3</sub> <sup>-</sup> :	32.76	32.75	32.73	32.72

## Dank

Herrn Doz. Dr. Ch. Kratky danken wir für die Benützung des Vierkreisdiffraktometers. Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- [1] Agrell I. (1970) Acta Chem. Scand. **24**: 1247
- [2] Mautner F. A., Kratky Ch. (1988) Cryst. Res. Technol. **23**: 1477
- [3] Mautner F. A., Krischner H., Kratky Ch. (1987) Z. Kristallogr. **180**: 219
- [4] Mautner. F. A., Krischner H., Kratky Ch. (1988) Z. Naturforsch. **43b**: 253
- [5] Krischner H. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 189
- [6] Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England
- [7] Sheldrick G. M. (1986) SHELXS-86, Universität Göttingen, BRD
- [8] Stewart J. M. (1976) The X-RAY SYSTEM, Version of 1976. Techn. report TR-466 of the computer science center. University of Maryland, College Park, USA
- [9] Weitere Informationen zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55464, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

*Eingegangen 20. Juni 1991. Angenommen 8. Juli 1991*