

ungefähr bekannt ist, sobald die Anordnung der Schwefelringe bestimmt war. $R(F)$ -Werte (4197 Reflexe) für die Verfeinerung mit starren Molekülen: Schwefel allein: 0.020, mit Orientierung I: 0.078, Orientierung I + II: 0.06. Die Tatsache, daß diese R -Werte schon sehr nahe an dem inneren R -Wert von 0.03 liegen, bedeutet, daß die experimentell bestimmte Gestalt des Moleküls schon sehr nahe an der theoretisch vorhergesagten liegt. Zusätzlich wurde versucht, das Molekül durch Aufsuchen der einzelnen Kohlenstoffatome aus sukzessiven Fourier-Synthesen aufzubauen. Die so gewonnene Tabelle beinhaltet die meisten der tatsächlich durch schrittweise Orientierungssuche gefundenen Atompositionen. Wegen der Überlagerung von vier Molekülen auf dem gleichen Platz, ist es aber nahezu unmöglich die Fourier-Peaks den vier einzelnen C_{76} Molekülen zweifelsfrei zuzuordnen, ohne dabei Bezug auf die Gestalt des Moleküls zu nehmen.

- [27] Für die zweite Orientierung resultiert aus der Überlagerung der beiden Enantiomerenpaare fast dieselbe Einhüllende wie für die erste Orientierung, jedoch ist die lokale Anordnung der C-Atome verschiedentlich und eindeutig nicht identisch mit der Anordnung, die man durch Anwendung einer zweizähligen Achse oder durch Vertauschen der beiden Enantiomere erhalten hätte. Auf den letzten Fall „korrekte Orientierung aber falsches Isomer“ ist im übrigen das flache Nebenminimum in Abbildung 2 zurückzuführen. Außer diesem existieren noch eine Reihe weiterer flacher lokaler Minima.
- [28] Die ideale Symmetrie des „freien“ Moleküls wurde durch die Nebenbedingung erzwingen, daß Abstände, die unter der idealisierten Symmetrie gleich sind, innerhalb einer Standardabweichung von 0.01 Å gleich sein sollten. Diese Nebenbedingung macht Gruppen aus jeweils vier Atomen (ineinander überführt durch die drei zweizähligen Molekülachsen) äquivalent, wodurch sich die Zahl der unabhängigen Kohlenstoffatome des C_{76} -Moleküls von 76 auf 19 und die Zahl der verschiedenen C-C-Bindungen von 114 auf 30 reduziert. Äquivalente Bindungen auf den beiden Molekülen mit verschiedener Orientierung wurden auf die gleiche Weise aneinander gebunden. Die 30 C-C-Bindungen, die man erhält, wenn alle Variablen unter diesen Nebenbedingungen frei verfeinert werden, reichen von 1.25 bis 1.55 Å. Dieser breite Bereich spiegelt die hochgradige Überlagerung der Atome verschiedener Moleküle auf dem gleichen Platz wider. Deshalb wurden die 30 unabhängigen Bindungen des idealisierten Moleküls weiter in vier Klassen topologisch äquivalenter Bindungen (siehe Text) eingeteilt, die unter der Nebenbedingung einer geschätzten Standardabweichung von 0.03 Å gleich sein sollten. Diese gemittelten Abstände wurden frei verfeinert. Nebenbedingungen dieser Art werden vom Verfeinerungsprogramm als zusätzliche „weiche Daten“ behandelt. Die relative Gewichtung der Beugungsdaten und der Nebenbedingungen ist jedoch ein heikles Problem. Genaue Betrachtet, hängen die Bindungslängen tatsächlich von der Gewichtung (und auch von der Art der gewählten Nebenbedingungen) ab. Die angenommene Standardabweichung unterschätzt daher sehr wahrscheinlich die tatsächlichen Fehler, weshalb das hier aufgezeigte Bild nur als Näherung betrachtet werden sollte.
- [29] Vollmatrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate [30], isotroper Auslenkungsparameter ($u = 0.044(1) \text{ Å}^2$) für alle Kohlenstoffatome, 692 Variablen, $R(F) = 0.0395$ für 3487 beobachtete, $R(F) = 0.0634$ für alle Daten, Definitionen siehe Lit. [30]. Goodness of fit (g.o.f.) aller Daten: 1.055, g.o.f. einschließlich der Nebenbedingungen: 0.941. Größter Peak in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese unter 0.49 Elektronen pro Å³, lokalisiert auf der Einhüllenden des Moleküls. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-380024 angefordert werden.
- [30] G. M. Sheldrick, Program System SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.*, eingereicht.
- [31] Sie beinhalten jedoch, daß der Einfluß der van-der-Waals-Bindung auf die einzelnen C-C-Bindungslängen des C_{76} -Moleküls vernachlässigbar ist. Eine derartige Annahme erscheint im vorliegenden Fall vernünftig, da die experimentelle Genauigkeit für die Bestimmung der einzelnen Bindungslängen bei weitem nicht ausreicht, die erwarteten kleinen Deformationen in der Größenordnung von 0.01 Å zu identifizieren; siehe auch Q. M. Zhang, J. Y. Yi, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2633–2636.
- [32] Hier definiert als zweimal der Abstand vom Schwerpunkt des Moleküls zu den Atomen, die um die drei zweizähligen Molekülachsen gruppiert sind. Es ist nicht ganz klar, welche Definitionen die Autoren von Lit. [5] und Lit. [9] benutzt haben.
- [33] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Mathewman, K. Prassides, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, P. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147–149; S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408–410; H. B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. Ibers, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 640–643.
- [34] Die Unordnung in dieser Verbindung ist vermutlich intrinsisch: Ein zweiter, viel kleinerer Kristall aus dem gleichen Ansatz, der bei Raumtemperatur untersucht wurde, zeigte qualitativ ähnliche Fehlernordnungserscheinungen.
- [35] Die Dimensionalität des Parameterraums wird mehr als verdoppelt (sechs Rotations-, sechs Translations-, ein zusätzlicher Besetzungsparameter), wenn man das zweite Enantiomerenpaar hinzufügt. Für eine „verifizierte Lösung“ des Problems wäre es notwendig, den R -Wert in einem räumlich ausreichend dichten

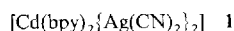
ten Netz dieses 13dimensionalen Raums zu bestimmen – was bei der gegebenen Größe der Struktur praktisch unmöglich ist. Was wir tatsächlich getan haben ist, das Problem in einem sechsdimensionalen Schnitt durch den 13dimensionalen Raum zu behandeln. Leider gibt es in einem solchen Fall keine Garantie dafür, daß die Lösung in diesem Unterraum auch das globale Optimum im wirklichen 13dimensionalen-Parameterraum ist.

[36] R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, *363*, 685–693.

Strukturen mit zwei und drei sich durchdringenden dreidimensionalen Untergittern in $[\text{Cd}(\text{bpy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ bzw. $[\text{Cd}(\text{pyrz})\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]$

Takayoshi Soma, Hidetaka Yuge und Toschitake Iwamoto*

Durch das Ersetzen von CN-Brücken in mehrdimensionalen CN-verknüpften Metallkomplexen durch NC-Ag-CN- oder NC-Ag-(CN)-Ag-CN-Einheiten gelang uns die Synthese von **1** ($\text{bpy} = 4,4'$ -Bipyridin) und von **2** ($\text{pyrz} = \text{Pyrazin}$), in deren Strukturen sich zwei bzw. drei Untergitter durchdringen. In beiden Verbindungen sind die dreidimensionalen Netzwerke ausschließlich aus koordinativen Bindungen aufgebaut. Strukturen mit drei in sich verschlungenen Untergittern wurden bisher noch nicht gefunden.



Ausgehend von $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Bausteinen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$: quadratisch-planar; $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Zn}$: tetraedisch) wurden schon eine Reihe topologisch unterschiedlicher, mehrdimensionaler Strukturen mit M-CN-Cd-Brücken hergestellt^[1–5]. Ersetzt man die CN-Gruppe in der ca. 5.5 Å langen M-CN-Cd-Einheit durch die lineare, zweizählige NC-Ag-CN- oder NC-Ag-(CN)-Ag-CN-Gruppe, so wird diese Brücke auf ca. 10.5 bzw. ca. 16 Å verlängert. Auf diese Weise erhielten wir im ersten Fall $[\text{Cd}(\text{4-methylpyridin})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$, 4-Methylpyridin, eine Verbindung mit zwei sich durchdringenden Netzwerken, im zweiten Fall den polymeren Komplex $[\text{Cd}(\text{4-methylpyridin})_4\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$, der aus linearen Ketten besteht^[6] und bei dem 4-Methylpyridin nur als Hilfsligand zur Absättigung der oktaedrischen Koordinationssphäre der Cadmiumatome dient. Neuartige supramolekulare Strukturen sollten entstehen, wenn man verlängerte, lineare Brückenliganden als Abstandhalter zwischen den Cadmiumatomen verwendet.

Farblose Kristalle von **1** entstehen bei der Reaktion von CdCl_2 mit $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ im Molverhältnis 1:2 und einem geringen Überschuß an bpy in Wasser; der pH-Wert der Lösung wurde mit $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ auf 10 eingestellt. Kristalle von **2** wurden aus einer wäßrigen Lösung von $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$, AgNO_3 und Pyrazin im Molverhältnis 1:2:1 unter den gleichen Bedingungen erhalten. Die postulierten Zusammensetzungen wurden durch Elementaranalysen bestätigt und die Strukturen durch eine Einkristallstrukturanalyse bestimmt^[7].

[*] Prof. Dr. T. Iwamoto, T. Soma, Dr. H. Yuge
Department of Chemistry, College of Arts and Sciences
University of Tokyo
Komaba, Meguro, Tokyo 153 (Japan)
Telefax: Int. + 3/3485-2904

In der Struktur von **1** belegen die Cd-Atome den Ursprung und dessen äquivalente Lagen in der Raumgruppe $P2_1/c$ und sind über vier *catena-μ*-[Ag(CN)₂]⁻-Liganden mit je vier weiteren Cd-Atomen verknüpft (Abb. 1 oben). So ergibt sich in der

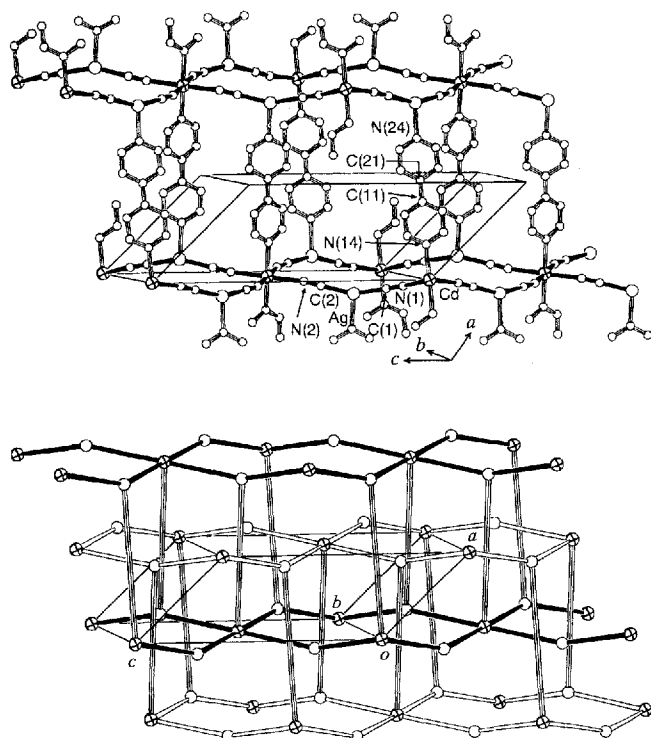


Abb. 1. Oben: Eines der dreidimensionalen Untergitter in der Struktur von **1**; Blickrichtung parallel zur *b*-Achse, Elementarzelle mit feinen Linien eingezeichnet. Unten: Perspektivische Darstellung der zwei sich durchdringenden Untergitter von **1**. Cd: Kreise mit Kreuzen; Ag: leere Kreise; CN: leere Stäbe; bpy: linierte Stäbe.

bc-Ebene ein zweidimensionales Netzwerk aus annähernd rhombischen Maschen (Kantenlänge $(b + c)/2 = \text{ca. } 10.5 \text{ \AA}$, spitzer Winkel von $\text{ca. } 66^\circ$). Die Cd-NC-Ag-CN-Cd-Brücke in **1** ist etwa doppelt so lang wie die Cd-NC-Ni-Brücke vom Hofmann-Typ^[1]. Die leicht verzerrte, oktaedrische Koordination der Cd-Atome wird durch zwei *trans*-ständige bpy-Liganden vervollständigt. Der Cd-N(2)-C(2)-Winkel beträgt $157.9(4)^\circ$, d. h. die Cd-NC-Ag-Brücken weichen von der Linearität ab und das Maschenwerk faltet sich, so daß die Ag(CN)₂-Einheiten alternierend nach oben und unten aus der *bc*-Ebene herausragen. Die bpy-Liganden werden durch die Maschen der benachbarten gleichartigen Schicht gefädelt, aber erst an die Ag-Atome der übernächsten Netzwerkschicht gebunden (Abb. 1 unten). Die Ag-Atome sind dreifach koordiniert, der Ag-N(24)-Abstand beträgt $2.463(3) \text{ \AA}$ und die C-Ag-C-Einheiten ragen aus der *bc*-Ebene heraus ($\text{C}(1)\text{-Ag-C}(2) \text{ } 153.6(2)^\circ$). Das durch Translation um eine Elementarzelle in Richtung der *a*-Achse erzeugte, „aufgefädelt“ Untergitter ist somit völlig unabhängig von den beiden, über die bpy-Liganden verbundenen Netzwerkschichten, und es bestehen keine kovalente Bindungen zwischen den sich durchdringenden Untergittern. Durch die Faltung der Netze ist der Cd-(bpy)-Ag-Abstand mit $11.39(2) \text{ \AA}$ kleiner als $2a \sin \beta = 12.85(1) \text{ \AA}$. Der Diederwinkel zwischen den Pyridinringen des bpy-Liganden beträgt 27.5° .

Die sechsfach koordinierten Cd-Atome der Verbindung **2** liegen auf den zweizähligen Achsen der Raumgruppe $P2_1/c$ und sind in allen drei Raumrichtungen unter Bildung eines dreidi-

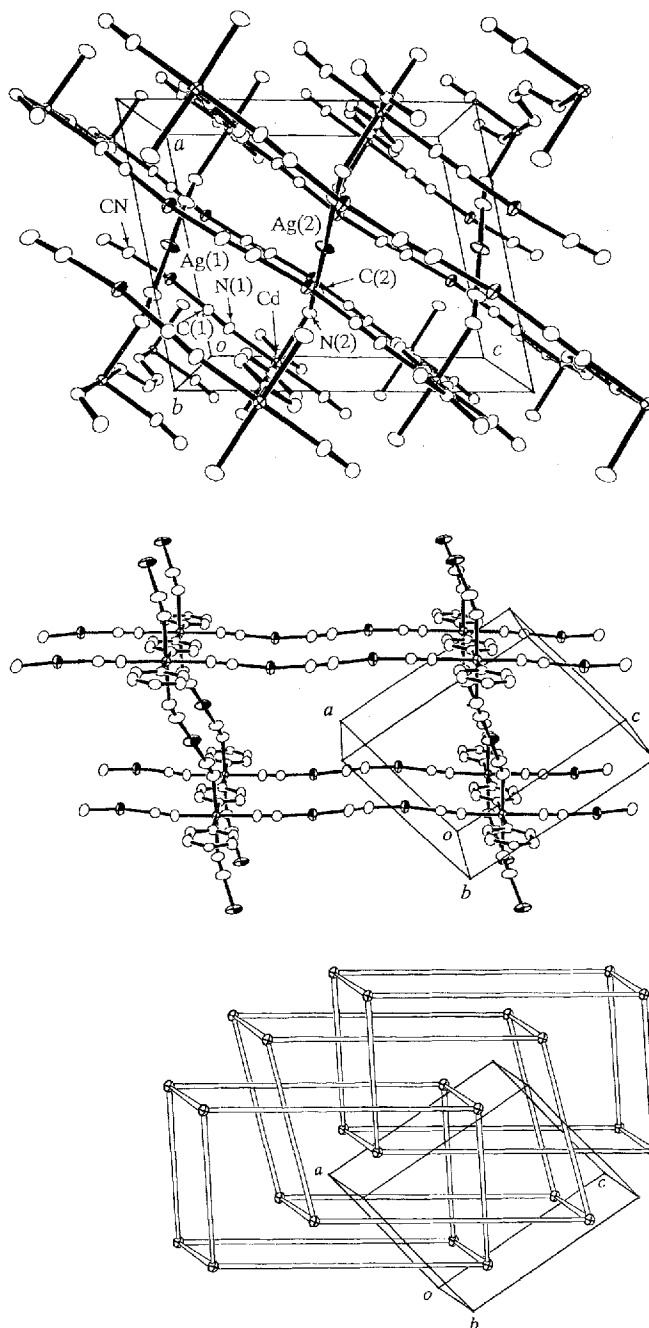


Abb. 2. Oben: Elementarzelle der Struktur von **2**; Blickrichtung parallel zur *b*-Achse, Elementarzelle mit feinen Linien eingezeichnet. Mitte: Darstellung eines der drei Untergitter. Unten: Perspektivische Darstellung der drei sich durchdringenden Untergitter sowie der Elementarzelle; Cd: Kugeln mit Kreuzen; pyr₂, Ag(CN)₂- und Ag₂(CN)₃-Brücken: Stäbe.

mensionalen Untergitters miteinander verknüpft (Abb. 2). Der Cd...Cd-Abstand in der Cd-(*catena-μ*-pyr₂)-Cd-Einheit beträgt $7.560(3) \text{ \AA}$ (auf der zur *b*-Achse parallelen C₂-Achse), $\text{ca. } 16 \text{ \AA}$ in der Cd-(*catena-μ*-NC-Ag-(CN)-Ag-CN)-Cd-Einheit (in Richtung [101]) sowie $\text{ca. } 9.6 \text{ \AA}$ in der Cd-(*catena-μ*-NC-Ag-CN)-Einheit (in Richtung [121] oder [121]). Wegen der C₂-Symmetrie kann man kristallographisch nicht zwischen dem C- und N-Atom in der zentralen CN-Gruppe der NC-Ag-(CN)-Ag-CN-Einheit unterscheiden. Die aus Cd-pyr₂-Cd- und Cd-NC-Ag-(CN)-Ag-CN-Cd-Einheiten gebildeten, in Abbildung 2 Mitte horizontal dargestellten Schichten stapeln sich mit einer

Translationsperiode von 3.2 Å in Richtung [101] übereinander. Zwei solche Schichten werden über senkrecht dazu angeordnete Cd-NC-Ag-CN-Cd-Brücken zu einem dreidimensionalen Untergitter verknüpft. Dabei „fädelt“ diese Brücken die Maschen der jeweils nächsten und übernächsten Schicht auf, so daß die erste und die vierte Schicht koordinativ verbunden sind. Auf diese Weise entsteht aus drei sich durchdringenden, aber durch keine chemische Bindung verbundenen Untergitter ein ganz neuer Strukturtyp. Die in Abbildung 2 Mitte und unten horizontal dargestellten Schichten sind zickzackartig angeordnet, da sich die Cd-NC-Ag-CN-Cd-Einheiten abwechselnd in Richtung [121] und $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ erstrecken. Der Ag-Ag-Abstand in den NC-Ag-CN- und NC-Ag-(CN)-Ag-CN-Brücken ist mit 3.144(1) Å nur geringfügig größer als in metallischem Silber (2.89 Å).

Linear ausgedehnte Strukturen mit Ag(CN)₂-Brücken wurden beispielsweise in $[\text{Zn}(\text{en})_2][\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ (en = Ethylendiamin)^[8a] und $[\text{Cu}(2,2'\text{-bpy})_2][\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ ^[8b] beobachtet. Verbindungen mit mehreren dreidimensionalen, sich durchdringenden Untergittern sind ebenfalls bekannt: Zwei ineinander verschlungene Untergitter, die über koordinative Bindungen verknüpft sind, treten im Anticuprit-Typ $\text{M}(\text{CN})_2$ (M = Cd, Zn)^[2d, 4a] und in $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})_2] \cdot \text{SiF}_6$ ^[9] auf. Im Bipyridinkomplex sind jedoch die einzähligen Aqualiganden nicht an der Verbrückung beteiligt. In $[\text{Cu}\{\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}\}_2]_n \cdot n\text{NO}_3$ sind sogar sechs dreidimensionale, diamantartige Untergitter ineinander verschlungen^[10]; die Adiponitrilbrücke zwischen den Cu^I-Atomen ist ca. 12.0 Å lang, die NO₃⁻-Ionen haben keine Brückenfunktion. Eine Durchdringungsstruktur mit fünf Untergittern wurde für Adamantan-1,3,5,7-tetracarbonsäure nachgewiesen, in der die diamantähnlichen Untergitter durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden^[11].

Die einzelnen Untergitter in den Strukturen von **1** und **2** kann man sich als zweidimensionale Gitter vorstellen, die über Säulen aus bpy- oder NC-Ag-CN-Einheiten miteinander verbunden sind. Eine Kristallstruktur mit so großen Hohlräumen erfordert eine Stabilisierung entweder durch Einlagerung geeigneter Gastmoleküle oder durch sich durchdringende Untergitter. Wieviele Untergitter ineinander verschlungen sind, hängt im

wesentlichen von der unterschiedlichen Spannweite der Brücken (bpy, pyrz, -NC-Ag-CN- oder -NC-Ag-(CN)-Ag-CN-) ab.

Eingegangen am 21. März 1994 [Z 6780]

- [1] T. Iwamoto in a) *Inclusion Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 177; b) *Chemistry of Microporous Crystals* (Hrsg.: T. Inui, S. Namba, T. Tatsumi), Kodansha/Elsevier, Tokyo, **1991**, S. 1.
- [2] a) T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 459 und 1729; b) T. Kitazawa, S. Nishikiori, T. Iwamoto, *Mater. Sci. Forum* **1992**, 91–93, 257; c) T. Kitazawa, S. Nishikiori, A. Yamagishi, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 413; d) T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1029.
- [3] K.-M. Park, T. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom.* **1991**, 11, 397; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1875; S. Nishikiori, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8590; H. Yuge, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2841.
- [4] a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546; b) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *ibid.* **1991**, 113, 3045; c) B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, G. A. Williams, *ibid.* **1992**, 114, 10641.
- [5] J. Černák, I. Potočňák, J. Chomič, M. Duraj-Jurčo, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, 46, 1098; J. Černák, J. Chomič, P. Domiano, O. Ori, G. D. Andreotti, *ibid.* **1990**, 46, 2103; J. Černák, I. Potočňák, J. Chomič, M. Duraj-Jurčo, *ibid.* **1991**, 47, 1088; J. Černák, I. Potočňák, V. Petříček, K. Kalý, *J. Inclusion Phenom.* **1992**, 14, 73.
- [6] T. Soma, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1994**, 821.
- [7] Röntgenstrukturanalysen: **1**: Ag₂CdC₂₄H₁₆N₈, *M* = 744.66, monoklin, *P*2₁/c, *a* = 8.891(4), *b* = 11.464(3), *c* = 17.656(4) Å, β = 133.73(2)°, *V* = 1300.3(7) Å³, *Z* = 2, ρ_{exp} = 1.92(1), ρ_{ber.} = 1.90 g cm⁻³, *R* = 0.039, *R*_w = 0.040, GOF = 1.61 für 168 Parameter und 3461 (*F* > 3σ(*F*_o)) Reflexe. – **2**: Ag₃CdC₃₀H₂₄N₁₂, *M* = 646.19, monoklin, *P*2₁/c, *a* = 9.235(2), *b* = 7.560(3), *c* = 11.274(1) Å, β = 101.71(2)°, *V* = 770.7(6) Å³, *Z* = 2, ρ_{exp} = 2.78(1), ρ_{ber.} = 2.78 g cm⁻³, *R* = 0.038, *R*_w = 0.041, GOF = 1.52 für 95 Parameter und 1864 (*F* > 3σ(*F*_o)) Reflexe. **1** und **2**: Rigaku-AFC5S-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung 2θ-ω-Scan im Bereich 4° < 2θ < 60°, alle Nichtwasserstoffatome mit SHELX76 anisotrop verfeinert. Weitere Einheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] a) C. Kappenstein, A. Ouli, M. Guerin, J. Černák, J. Chomič, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 147, 189; b) J. Černák, F. Gerard, J. Chomič, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, 49, 1294.
- [9] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [10] Y. Kinoshita, I. Matsubara, T. Higuchi, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1959**, 32, 1221.
- [11] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747.