Einkristallzüchtung und Röntgenstrukturanalyse polymerer 1:1-Komplexe von CuBr₂ und CuCl₂ mit Pyrazin aus Gelen

Crystal Growth in Gels and X-Ray Characterization of Polymeric 1:1-Complexes of CuBr₂ and CuCl₂ with Pyrazine

Th. Fetzner, A. Lentz* und T. Debaerdemaeker

Abt. Anorganische Chemie und Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. **44b**, 553–556 (1989); eingegangen am 26. Januar 1989

Pyrazine, Copper Complexes, Polymeric Complexes, Gel Crystallization

Single crystals of Cu(pz)Br₂ and Cu(pz)Cl₂ were grown by using gel methods with tetramethoxysilane as the gel-forming reagent. Thermal decomposition is interpreted. Crystal data for the bromo complex: monoclinic, space group C2/m with $a = 1239.2(3)$ pm, $b = 685.9(2)$ pm, $c = 390.7(3)$ pm, $\beta = 96.23(5)^\circ$. Crystal data for the chloro-complex: monoclinic, space group C2/m with $a = 1197.1(3)$ pm, $b = 684.9(3)$ pm, $c = 370.1(3)$ pm, $\beta = 95.96(5)^\circ$. Crystal structure analyses reveal that CuHal₂ molecules are bonded by pyrazine to form linear chains. These chains are cross-linked by bridging halogen atoms.

Einführung

Nach wie vor erregt die Bildung polymerer Komplexe zwischen Übergangsmetallsalzen und mehrzähligen organischen Liganden großes Interesse. Lever *et al.* [1] stellten Pyrazinkomplexe von Co(II), Ni(II), Cu(II) und Cu(I) dar. Diese besitzen eine hohe Bildungstendenz und entstehen durch Zutropfen des Liganden zur wässrigen oder alkoholischen Metallsalzlösung. Die Elementaranalyse ergibt vielfach ein Metall:Ligand-Verhältnis von 1:1. Die Komplexe sind in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Da häufig Einkristalle fehlten, konnte nur von sehr wenigen Verbindungen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Vranka *et al.* [3] schlossen aus Röntgenuntersuchungen, daß der 1:1-AgNO₃-Pyrazinkomplex Ketten vom Typ $(-\text{Ag}-\text{NC}_4\text{H}_4\text{N}-)$ enthält. Ebenfalls sind Cu(NO₃)₂·Pyrazin [4] und NiBr₂·2,5-dimethylpyrazin [5] polymer mit Metall-Pyrazin-Ketten. Aus IR-spektroskopischen und magnetischen Untersuchungen wird auch für die übrigen Komplexe ein polymerer Charakter vorausgesetzt. So wurde für die Komplexe Cu(pz)Cl₂ (I) und Cu(pz)Br₂ (II) eine polymere Struktur mit oktaedrischer Koordination am Cu-Atom und Pyrazin-Brücken angenommen [6–8].

Da die Gelkristallisation [9] durch den diffusionsgesteuerten Stofftransport geeignete Keimbildungs- und Kristallwachstumskonzentrationen ermöglicht, versuchten wir mit dieser Züchtungsmethode Einkristalle von (I) und (II) darzustellen. Mit diesen Einkristallen sollte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und die Struktur dieser Komplexe endgültig aufgeklärt werden.

Kristallzüchtung in Gelen

Bei den zur Gelkristallisation üblicherweise aus Natronwasserglas gewonnenen Silikatgelen ist man im pH-Bereich auf das saure Medium beschränkt. Um auch den alkalischen Bereich für die Kristallzüchtung zugänglich zu machen, wird Tetramethoxysilan („TMOS“) [10] als Gelbildner verwendet. Die Gelbildung basiert auf der Hydrolyse des Kieselsäureesters und anschließender Polykondensation:

Von den möglichen apparativen Techniken wurde die Zwischengelmethode bevorzugt. Spontane Keimbildung auf der Geloberfläche wird vermieden, weil alle Reaktionskomponenten in den Reaktionsraum diffundieren müssen, somit die bei starker lokaler Übersättigung auftretende Massenkristallisation ausbleibt. Wichtig für die Kristallzüchtung ist ein alkalisches Medium im Reaktionsraum, das allein durch die Zwischengelmethode realisiert wird. Die Grundgele müssen aufgrund der Hydrolysereaktion der Kupferhalogenide sauer angesetzt werden.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Lentz.

Experimentelles

Die eingesetzten Chemikalien (alle vom Reinheitsgrad p. A.) stammen von der Firma Fluka (CH-Buchs) und wurden ohne zusätzliche Behandlung eingesetzt. Zur Kristallzüchtung verfährt man wie folgt: 90 ml einer 0,1 molaren Kupferchlorid-(bromid-)lösung werden mit 10 ml TMOS versetzt. Das Gemisch wird solange intensiv gerührt, bis die vorübergehend auftretende Trübung durch in Wasser unlösliches TMOS wieder verschwunden ist. Die klare Lösung wird auf 5 Reagenzgläser (180 mm/20 mm) verteilt, mit Parafilm verschlossen und bis zur Gelbildung nach wenigen Tagen stehengelassen. Das feste Grundgel wird mit Zwischengelösung überschichtet. Diese wird bereitet, indem man 90 ml Wasser mit 10 ml TMOS versetzt. Vor der TMOS-Zugabe wird mit Ammoniak ein pH-Wert von 10,75 eingestellt. Das erstarrte Zwischengel wird mit 10 ml einer 0,1 molaren wässrigen Pyrazinlösung überschichtet. Kristallisation tritt nach 4–8 Tagen ein.

Diskussion der Züchtungsergebnisse

Mit der oben geschilderten Methode konnten Einkristalle von Pyrazinokupfer(II)-chlorid und -bromid erhalten werden. Es stellte sich heraus, daß ein alkalisches Reaktionsmedium im Zwischengel Voraussetzung ist, um definierte Einkristalle zu züchten. In solchen alkalischen Gelen bilden sich völlig klare, intensiv grüne Kristalle von Cu(pz)Cl₂. Die neben vielen verwachsenen Kristallen entstandenen Einkristalle zeigen einen pseudohexagonal-columnar monoklinodrischen Habitus und erreichen eine Größe bis zu 2 mm Kantenlänge. Die Cu(pz)Br₂-Kristalle besitzen im Gel eine braun-schwarze Farbe, während sie daraus isoliert metallisch glänzen. Sie haben einen orthorhombischen Habitus und bilden sich tafelig mit einer Kantenlänge bis zu 1,5 mm. Auch hier sind Einkristalle selten, es treten überwiegend Verwachsungen auf.

Analytische Ergebnisse

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte (Jodometrie, C–H–N-Analyse) [%]:

I: Ber.	Cu 29,62	C 22,39	H 1,88	N 13,06,
Gef.	Cu 29,4	C 22,33	H 1,97	N 13,04.
II: Ber.	Cu 20,94	C 15,83	H 1,33	N 9,23,
Gef.	Cu 20,8	C 15,90	H 1,38	N 9,20.

Die Gleichheit der hier dargestellten mit den früher beschriebenen Produkten ergibt sich aus der Übereinstimmung der hier aufgenommenen mit den publizierten IR-Spektren [6]:

IR-Daten von I (KBr; Perkin-Elmer 883): 284 m, 307 m, 491 s, 802 s, 971 w, 1064 s, 1092 m, 1113 s, 1166 s, 1417 s, 1482 m, 3061 w, 3108 m.

IR-Daten von II (KBr; Perkin-Elmer 883): 280 m, 491 s, 797 s, 966 w, 1063 s, 1092 m, 1113 s, 1161 s, 1416 s, 1481 m, 3055 w, 3100 m.

Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten der beiden untersuchten Komplexe ist ähnlich. In jedem Fall werden der Ligand und ein mol Halogen in einem Reaktionsschritt unter Bildung des resultierenden Kupfer(I)-Halogenids abgegeben. Beide Komplexe besitzen kein Kristallwasser. Cu(pz)Cl₂ ist bis 280 °C, Cu(pz)Br₂ bis 270 °C thermisch stabil. Damit bestätigt sich das Elementaranalysenergebnis fehlenden Kristallwassers.

Cu(pz)Cl₂ verliert bei 280 °C in endothermer Reaktion mit 52,4 Gewichtsprozent seinen gesamten Pyrazingehalt und ein Äquivalent Chlor unter gleichzeitiger CuCl-Bildung. Danach erfolgt eine typische Sublimation, in deren Verlauf zunächst langsam (400–500 °C), dann aber rasch (T > 500 °C) CuCl absublimiert.

Cu(pz)Br₂ zerfällt bei 270 °C in endothermer Reaktion. 50,2 Gewichtsprozent Substanzverlust entspricht der Abspaltung von je einem Äquivalent Brom und Pyrazin in einem Reaktionsschritt (theoretisch: 52,7%). Gleichzeitig entsteht CuBr. Bei 400 °C beginnt CuBr zu sublimieren. Dies zeigt sich wiederum in einer typischen Sublimationskurve.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

	Cu(pz)Br ₂	Cu(pz)Cl ₂
M [g/mol] (monomer)	303,44	214,54
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/m, Z = 2	C2/m, Z = 2
a [pm]	1239,2(3)	1197,1(3)
b [pm]	685,9(2)	684,9(3)
c [pm]	390,7(3)	370,1(3)
β [°]	96,23(5)	95,96(5)
V [pm ³]	330,12 · 10 ⁶	301,80 · 10 ⁶
D _(ber.) [g/cm ³]	6,105	4,722
μ(MoKα) [1/cm]	149,98	–
Kristallgröße [mm]	1,0 × 0,7 × 0,5	1,1 × 0,8 × 0,8
Meßmethode	θ–2θ-scan	–
2θ (max) [°]	50	–
Unabh. Reflexe	316	–
Benutzte Reflexe	309	–
(F _o > 2,0σ(F _o))	–	–
Max. Restelextronendichte [e/pm ³]	3,64	–
R(Σ ΔF /Σ F _o)	6,04	–

Tab. II. Atomparameter von Cu(pz)Br₂.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i>
Br(1)	0,1530(1)	0,0000(0)	0,4441(4)	0,012(1)
Cu(1)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,012(2)
N(1)	0,0000(0)	-0,2960(21)	0,0000(0)	0,011(11)
C(1)	-0,0898(9)	-0,3980(18)	0,0556(29)	0,015(9)

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i \cdot a_j \cdot a_i^* \cdot a_j^*.$$

Tab. III. Anisotropie-Faktoren.

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	118(9)	138(9)	107(8)	0	15(6)	0
Cu(1)	142(15)	34(14)	173(15)	0	0	0
N(1)	57(59)	140(72)	124(62)	0	0	0
C(1)	140(54)	93(59)	228(63)	35(50)	99(46)	1(49)

Tab. IV. Abstände [pm] und Winkel [°] in Cu(pz)Br₂.

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Cu...Cu	390,7(3)	N-Cu-Br(1)	90(0)
Cu-Br(1)	242,7(2)	Br(1)-Cu-Br(1')	89,4(3)
Cu-Br(1')	303,4(2)	Cu-N-C(1)	121,2(7)
Cu-N(1)	203,0(15)	C(1)-N-C(1)	117,6(7)
N(1)-C(1)	135,2(14)		
C(1)-C(1')	139,9(24)		

Strukturbestimmung

Die Röntgenmessungen wurden auf einem Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung (λ = 710,69 pm) durchgeführt. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung und Kristalldaten sind in Tab. I aufgelistet.

Wie aus den Gitterkonstanten der beiden Verbindungen hervorgeht, kann man davon ausgehen, daß die beiden Strukturen isotyp sind. Die Cu-Pz-Cu-Abstände (*b*-Gitterkonstanten) sind innerhalb der Fehlergrenze vollkommen identisch (in dieser Richtung spielt die Größe des Anions keine Rolle). Der Unterschied der van-der-Waals-Radien von Brom und Chlor führt zu entsprechend größeren Gitterkonstanten *a* und *c* bei der Brom- gegenüber der Chlor-Verbindung. Die Strukturbestimmung erfolgte deshalb nur für Cu(pz)Br₂ und kann direkt auf die von Cu(pz)Cl₂ übertragen werden. Die Koordination des Cu-Atoms wurde dadurch bestimmt, daß nur zwei Moleküle in die Einheitszelle passen und dadurch nur die vier möglichen 2/*m*-Lagen für diese Raumgruppe in Frage kommen. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte die noch fehlen-

den Atome. Die Atomlagen und die Temperaturfaktoren des erhaltenen Strukturmodells wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit dem Programm von Sheldrick [11] erst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren solange verfeinert, bis die Parameterverschiebungen kleiner als die dazugehörigen Standardabweichungen waren. Es wurde nicht versucht, die Lage der Wasserstoffatome zu bestimmen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde vorgenommen [12]. Die Atomparameter sind in den Tab. II–IV zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53649, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalysen ergaben, daß beide Pyrazinkomplexe von polymerer Struktur sind (Abb. 1). Aufgrund der festgestellten Isotypie erfolgt die Beschreibung anhand der Bromverbindung.

In ihr (wie in der Chlorverbindung) liegen lineare [Cu-NC₄H₄N-]_n-Ketten vor. Die sechsfach koordinierten Cu-Atome sind in erster Sphäre quadratisch-planar von zwei N- und zwei Br-Atomen in *trans*-Stellung umgeben. In zweiter Sphäre komplettieren zwei weitere Brom-Atome die verzerrt oktaedrische Umgebung (Abb. 2). Diese Koordination ähnelt der des Cu-Atoms in CuBr₂, wo ebenfalls vier kurze und zwei längere Cu-Br-Abstände auftreten. Im Pyrazin-Komplex sind zwei kurze Br-Abstände durch zwei kurze N-Abstände ersetzt.

Abb. 1. Polymerer Komplex von CuBr₂ mit Pyrazin-Projektion auf die *a,b*-Ebene.

Abb. 2. Koordinationssphäre des Cu-Atoms in Cu(pz)Br_2 .

Die Cu-Atome liegen auf dem Schnittpunkt der Spiegelebene m entlang der kristallographischen a -Achse, senkrecht dazu verläuft die C_2 -Achse in b . Die Punktlage des Cu-Atoms ist $2/m$.

Die Br–Cu–N-Winkel sind kristallographisch bedingt exakt 90° . Die beiden kurzen Cu–Br-Abstände betragen 242,7 pm, was der Bindungslänge der kurzen Cu–Br-Bindungen in CuBr_2 (240 pm) nahe kommt. Die Länge der Cu–N-Bindung (203 pm) entspricht ebenfalls dem üblichen Abstand, der in Komplexen von Cu^{2+} mit quadratisch planar gebundenen N-Liganden auftritt. Zum Vergleich beträgt diese Bindungslänge in Cu(pz)NO_3 198,4 pm [4].

Die beiden langen Cu–Br-Abstände betragen 303,4 pm (CuBr_2 : 318 pm). Über diese Wechselwirkung erfolgt der Zusammenhalt der Ketten. Die Bindungslängen im komplexierten Pyrazin sind gegenüber denen im freien Pyrazin (C–N: 133,4 pm, C–C: 137,8 pm) [13] verlängert. Über die Cu–N-Bindung wird Elektronen-Dichte vom Pyrazinring angezogen, was zu einer Verlängerung der Bindungen führt. Der C–N–C-Winkel weicht mit $117,6^\circ$ stärker von freiem Pyrazin ab (115°) und entspricht eher dem in Cu(pz)NO_3 mit $118,7^\circ$.

Kristallchemische Betrachtung

CuBr_2 -Einheiten sind entlang der kristallographischen b -Achse durch den zweizähligen Pyrazinliganden zu Fadenmolekülen eindimensional verknüpft. In der bc -Ebene werden diese Fäden zu einer zweidimensionalen Schicht verbunden, wobei Br-Atome die Cu-Zentren verbrücken. Die Schichtenabfolge in a -Richtung entspricht einer hexagonal dichten Packung (ABABA). Direkte chemische Bindungen treten nicht auf.

Erfolgversprechende Versuche zur Züchtung von Einkristallen zwischen CuCl_2 (bzw. CuBr_2) und Pyridazin werden derzeit durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Hierfür danken wir.

- [1] a) A. B. P. Lever, J. Lewis und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1235;
b) *ibid.* **1963**, 3156;
c) *ibid.* **1963**, 5042.
- [2] A. B. P. Lever, J. Lewis und R. S. Nyholm, *Nature (London)* **189**, 58 (1961).
- [3] G. G. Vranka und E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **5**, 1020 (1966).
- [4] A. Santoro, A. D. Mighell und C. W. Reimann, *Acta Crystallogr.* **B26**, 979 (1970).
- [5] F. D. Ayres, P. Pauling und G. B. Robertson, *Inorg. Chem.* **3**, 1303 (1964).
- [6] J. R. Ferraro, J. Zipper und W. Wozniak, *Appl. Spectrosc.* **23**, 160 (1969).
- [7] M. D. Child und G. C. Percy, *Spectrosc. Lett.* **10(2)**, 71 (1977).
- [8] M. D. Child, G. A. Foulds, G. C. Percy und D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.* **75(2)**, 191 (1981).
- [9] H. K. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, The Pennsylvania University Press, Pennsylvania (1968).
- [10] H. Arend und J. J. Connelly, *J. Crystal Growth* **56**, 642 (1982).
- [11] SHELX-76-Programmsystem; G. M. Sheldrick, Göttingen, unveröff. Ergebnisse.
- [12] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [13] P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.* **10**, 182 (1957).