Einkristallzüchtung und Röntgenstrukturanalyse des polymeren 1:1-Komplexes zwischen CuCl_2 und Pyridazin

Crystal Growth in Gels and X-Ray Characterization of the Polymeric 1:1-Complex of CuCl_2 with Pyridazine

Th. Fetzer, A. Lentz*, T. Debaerdemaeker

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

O. Abou-El-Wafa

Dept. Inorg. Chem. Suez-Canal Univ. Ismailia, Egypt

Z. Naturforsch. **45b**, 199–202 (1990); eingegangen am 28. August 1989

Pyridazine, Copper Complexes, Polymeric Complexes, Gel Crystallization

Single crystals of $\text{Cu}(\text{pdz})\text{Cl}_2$ were grown by using gel methods with tetramethoxysilane as the gel-forming reagent. Thermal decomposition is interpreted. Crystal data for the complex: monoclinic, space group $C2/c$ with $a = 938.3(3)$ pm, $b = 1242.9(3)$ pm, $c = 675.7(4)$ pm, $\beta = 128.48(5)^\circ$. A crystal structure analysis reveals CuCl_2 molecules connected by pyridazine in the form of zigzag-chains. Between these chains there are only Van-der-Waals-Interactions.

Einleitung

In der Verbindung 1,2,4-Triazol-kupfer(II)-chlorid ist jedes Kupferatom durch 4 Chlor- und 2 Stickstoffatome in Form eines verzerrten Oktaeders koordiniert. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu endlosen polymeren Ketten verknüpft [1]. Pyridazin, welches über dieselbe Anordnung der zur Komplexbildung herangezogenen Stickstoffatome verfügt, sollte mit CuCl_2 eine vergleichbare Struktur ausbilden.

Erstmals wurde über eine Komplexbildung zwischen CuCl_2 und Pyridazin von Reimann berichtet [2]. Dort wurde aus IR- und UV-spektroskopischen Daten ein Strukturvorschlag geliefert. Weitere IR-Untersuchungen [3, 4] und Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität [5, 6] bestätigten diesen Vorschlag, der mit der Umgebung des Kupferatoms in 1,2,4-Triazol-kupfer(II)-chlorid konform geht. Da jedoch Einkristalle fehlten, sind keine Röntgenstrukturdaten bekannt.

Die Verbindung erregt aus mehreren Gründen Aufmerksamkeit. Bisher wurde nach unserem Wissen keine röntgenographische Untersuchung eines Komplexes zwischen $\text{Cu}(\text{II})$ und Pyridazin veröffentlicht. Weiterhin verdient die erwartungs-

gemäß polymere Verbindung bezüglich ihres Leitfähigkeitsverhaltens entlang der Polymerenkette Interesse [6]. Bestimmungen der magnetischen Suszeptibilität am Pulver [7] weisen auf elektronische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Kupferatomen über die verbrückenden Heterocyclen hin. Untersuchungen am Einkristall sollten hier zu tieferen Erkenntnissen führen.

Positive Erfahrungen, die wir bei der Einkristallzüchtung von CuCl_2 - bzw. CuBr_2 -Pyridazin-komplexen [8] mittels der Gelkristallisation gewannen, veranlaßten uns, auch die Züchtung von $\text{Cu}(\text{pdz})\text{Cl}_2$ -Einkristallen mit dieser Methodik zu versuchen. Mit Einkristallen sollte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt und die Struktur dieser Verbindung endgültig geklärt werden.

Die Gelkristallisation stellt eine geeignete Methode dar, polymere Verbindungen zwischen Übergangsmetallsalzen und organischen zweizähligen Brückenliganden in einkristalliner Form zu gewinnen. Diese generell als „unlöslich“ bezeichneten Substanzen fallen bei der Zugabe des Liganden zur wäßrigen oder alkoholischen Metallsalzlösung als Pulver an. In der Lösung bilden sich unmittelbar Oligomere, denen es nicht gelingt, sich geordnet auf der Oberfläche eines Keimes anzuordnen. Im Gel jedoch können sich aufgrund der lokal sehr niedrigen Konzentration Keime bilden. Durch den diffusionsgesteuerten Stofftransport im Gel wird dann Wachstum ermöglicht.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Lentz.

Experimentelles

Die eingesetzten Chemikalien (alle vom Reinheitsgrad p.A.) stammen von der Firma Fluka (CH-Buchs), Pyridazin (97-proz.) von der Firma Aldrich (D-Steinheim). Sie wurden ohne zusätzliche Behandlung eingesetzt. Die Kristallzüchtung erfolgt nach der Zwischengelmethode [9]. Man verfährt wie folgt:

90 ml einer 0,5 molaren Kupferchlorid-Lösung werden mit 10 ml Tetramethoxysilan (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; Gelhöhe *ca.* 60 mm) verteilt, mit Parafilm verschlossen und bis zur Gelbildung nach wenigen Tagen stengelgelassen. Das feste Grundgel wird mit inerter Zwischengellösung überschichtet. Ein Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 45 ml Wasser und 45 ml Methanol, wird mit 10 ml Tetramethoxysilan versetzt. Für die Kristallzüchtung ist ein alkalisches Reaktionsmedium notwendig. Mit Ammoniak wird ein pH-Wert von 10,2 eingestellt. Jedes erstarrte Zwischengel wird mit 10 ml einer 0,5 molaren, methanolischen Pyridazinslösung überschichtet. Erste Kristallisationen werden nach 3–5 Tagen beobachtet.

Diskussion der Züchtungsergebnisse

Mittels der Gelkristallisation gelang es erstmals, von der polymeren Verbindung Pyridazino-kupfer(II)-chlorid Einkristalle zu züchten. Die Bildung von Einkristallen ist auf das alkalische Medium beschränkt, im sauren Bereich bilden sich verwachsene oberflächentrübe Gebilde von undefiniertem Habitus. Zusätzlich ist ein Lösungsmittelgemisch Wasser/Methanol im Verhältnis 1:1 notwendig. Aus rein wässriger Lösung beobachtet man lediglich dendritisches Wachstum.

Die Kristalle bilden sich jedoch nicht, wie bei der Gelkristallisation üblich, homogen im Gel. Vielmehr wirken sich Risse, Spalten und insbesondere der Zwischenraum zwischen Grund- und Zwischengel kristallisationsfördernd aus. Das Gel zeichnet sich hier weniger als Wachstumsmedium als vielmehr hervorragendes Ionen- bzw. Liganden-Reservoir aus.

Durch den diffusionskontrollierten Stofftransport kann lokal die Konzentration so gering gehalten werden, daß das Löslichkeitsprodukt überschritten und geordnetes Kristallwachstum ermög-

licht wird. Da sich die Keimbildung auf Gelunregelmäßigkeiten beschränkt, darf ein heterogener Bildungsmechanismus angenommen werden.

Die Kristalle sind völlig klar und intensiv grün. Sie zeigen einen rhombisch-klinodrischen Habitus vom Arsenopyrit-Typ und erreichen Kantenlängen von 0,5–1,2 mm [10].

Analytische Ergebnisse

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

$\text{Cu}(\text{pdz})\text{Cl}_2$

Ber.	Cu 29,62	C 22,39	H 1,88	N 13,06,
Gef.	Cu 29,7	C 22,35	H 1,81	N 13,03.

Die Gleichheit des hier dargestellten mit dem früher beschriebenen Produkt ergibt sich aus der Übereinstimmung des hier aufgenommenen mit dem publizierten IR-Spektrum [3]:

IR-Daten von $\text{Cu}(\text{pdz})\text{Cl}_2$ (KBr-Pille; Perkin-Elmer 883): 269 m, 297 s, 422 m, 661 w, 678 s, 765 vs, 972 w, 1064 sh, 1072 s, 1095 w, 1228 w, 1279 wv, 1405 vs, 1427 w, 1455 m, 1572 m, 3005 w, 3090 m, 3105 m, 3153 w.

Thermische Zersetzung von $\text{Cu}(\text{pdz})\text{Cl}_2$

Die Verbindung $\text{Cu}(\text{pdz})\text{Cl}_2$ ist bis 240 °C thermisch stabil. Bei dieser Temperatur beginnt die Abspaltung eines Äquivalents Pyridazin in endothermer Reaktion. Im Temperaturbereich von 240–300 °C werden 95 Gew.-% des Pyridazingehalts abgegeben. Bis 465 °C erfolgt die Abgabe des Restgehalts an Pyridazin. Ohne jedoch Gewichtskonstanz zu erreichen, schließt sich direkt eine typische Sublimationskurve an. Die Abgabe von Cl_2 und die Sublimation von CuCl erfolgen nebeneinander, wie ein Vergleich mit der thermischen Zersetzung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigt [11].

Strukturbestimmung

Die Röntgenmessung wurde auf einem Phillips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 710,69 \text{ pm}$) durchgeführt. Weitere Kristalldaten sind in Tab. I aufgelistet.

Die Lage des Cu-Atoms wurde dadurch bestimmt, daß nur vier Moleküle in die Einheitszelle passen und dadurch nur die vier möglichen $\bar{1}$ - und die 2-Lage für diese Raumgruppe in Frage kom-

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

	Cu(pdz)Cl ₂
M (g/mol) (monomer)	214,54
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c, Z = 4
a pm	938,3(3)
b pm	1242,9(3)
c pm	675,7(4)
β (°)	128,48(5)
V (pm ³)	616,89 · 10 ⁶
D _(ber.) (g/cm ³)	2,31
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	41,42
Kristallgröße (mm)	0,8 × 0,4 × 0,4
Meßmethode	θ – 2 θ scan
2 θ (max) (°)	50
Unabh. Reflexe	544
Benutzte Reflexe mit ($F_o > 2,0 \sigma(F_o)$)	528
Max. Restelektronendichte (e/pm ³)	0,74
R bzw. R _w	0,056 bzw. 0,077

Tab. II. Atomparameter von Cu(pdz)Cl₂.

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{iso} (× 10 ⁻⁴)
Cu	0,0000	0,0000	0,0000	205(6)
Cl(1)	0,2304(2)	-0,0671(1)	0,0045(2)	244(6)
N(1)	-0,0103(6)	-0,1424(3)	0,1425(7)	185(10)
C(1)	-0,0160(8)	-0,3329(5)	0,1347(11)	279(13)
C(2)	-0,0263(8)	-0,2344(4)	0,0347(10)	249(12)

men. Es stellte sich heraus, daß die $\bar{1}$ -Lage die richtige ist. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte die noch fehlenden Atome. Die Atomlagen und die Temperaturfaktoren des erhaltenen Strukturmodells wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit dem Programm SHELX-76 [12] mit isotropen 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 [13]. Die Atomparameter sind in den Tab. II und III zusammengestellt*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54126, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. III. Abstände (pm) und Winkel (°) in Cu(pdz)Cl₂.

Atome	Abstand/Winkel
Cu...Cu	337,85
Cu–Cl(1) _{kurz}	230,0(1)
Cu–Cl(1) _{lang}	279,6(1)
Cu–N(1)	204,5(3)
N(1)–N(1)	134,0(6)
N(1)–C(2)	131,4(9)
C(2)–C(1)	137,3(9)
C(1)–C(1)	139,2(9)
N(1)–Cu–Cl(1)	90,0(1)
Cl(1) _{lang} –Cu–Cl(1) _{kurz}	94,9(1)
Cu–N(1)–N(1)	119,5(3)
Cu–N(1)–C(2)	121,0(3)
N(1)–N(1)–C(2)	119,4(2)
N(1)–C(2)–C(1)	123,7(3)
C(2)–C(1)–C(1)	116,8(3)

Abb. 1. Ausschnitt einer Polymerenkette in Cu(pdz)Cl₂.

Ergebnisse und Diskussion

Erwartungsgemäß zeigt die Kristallstrukturanalyse von Pyridazino-kupfer(II)-chlorid eine polymere Struktur. Aufgrund der 1,2-Ständigkeit der N-Atome im zweizähligen Liganden resultieren jedoch, im Gegensatz zum analogen Pyrazinkomplex, Zick-Zack-Ketten im Gitter, die infolge der Ligandenanordnung letztlich eine Art Bandstruktur ausbilden.

Die exakt lineare Polymerenachse, gebildet aus Cu-Zentren, ist längs [00 1] ausgerichtet, wobei der Abstand zwischen 2 Cu-Atomen aufgrund der Gleitspiegelebene *c* der halben Gitterkonstanten *c* entspricht. Die Cu²⁺-Ionen belegen die speziellen Punktlagen 4a, (000) und (00½), der Raumgruppe C2/c.

Abb. 2. Stereographische Darstellung einer Elementarzelle von $\text{Cu}(\text{pdz})\text{Cl}_2$.

Die Koordination des Cu^{2+} -Ions ist (4+2) in Form eines verzerrten Oktaeders. In erster Sphäre koordinieren quadratisch-planar 2 N-Atome und 2 Cl-Atome in *trans*-Stellung, in zweiter Sphäre axial 2 weitere Cl-Atome das Zentralatom.

Dieselbe Art der Koordination findet man in CuCl_2 , wo das Cu^{2+} -Ion 4 kurze und 2 lange Cu–Cl-Abstände aufweist. Im Pyridazin-Komplex sind zwei kurze Cl-Abstände durch zwei kurze N-Abstände ersetzt.

Die kurzen Cl-Abstände mit 230 pm entsprechen exakt den kurzen Cu–Cl-Bindungen in CuCl_2 (230 pm). Die längeren Cu–Cl-Abstände sind mit 279,6 pm etwas kürzer als im Chlorid mit 295 pm. Dies liegt an der koordinativen Absättigung des Cu^{2+} -Ions, welche innerhalb einer Kette erfolgt. Im Unterschied zu $\text{Cu}(\text{pz})\text{Br}_2$ herrschen zwischen den Ketten lediglich van-der-Waalsche Kräfte.

Die Länge der Cu–N-Bindung liegt mit 204,5 pm im typischen Bereich für Cu(II)-Stickstoff-Wechselwirkung (z. B. $\text{Cu}(\text{pz})\text{Br}_2 = 203,0 \text{ pm}$) [8].

Die Cl–Cu–N-Winkel in der Basisfläche des Oktaeders sind kristallographisch bedingt 90° . Die axiale Cu–Cl-Bindung steht nicht genau senkrecht auf dieser Fläche, der Cl–Cu–Cl-Winkel beträgt $85,15^\circ$, was zu einem leicht verzerrten Oktaeder führt.

Die Bindungsabstände und -winkel in Pyridazin (Tab. III) liegen im erwarteten Rahmen. Ein Vergleich mit dem unkomplexierten Liganden ist nicht möglich, da eine Kristallstruktur fehlt. Vergleiche mit anderen Pdz-Komplexen zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede [14].

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

- [1] J. A. J. Jarvis, *Acta Crystallogr.* **15**, 964 (1962).
- [2] C. Reimann und G. Gordon, *Nature (London)* **205**, 902 (1965).
- [3] J. R. Ferraro, J. Zipper und W. Wozniak, *Appl. Spectrosc.* **23**, 160 (1969).
- [4] M. D. Child und G. C. Percy, *Spectrosc. Lett.* **10**(2), 71 (1977).
- [5] K. Hyde, G. F. Kokoszka und G. Gordon, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1993 (1969).
- [6] F. F. Seelig, *Z. Naturforsch.* **34a**, 986 (1979).
- [7] S. Emori, M. Inoue und M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 2259 (1972).
- [8] Th. Fetzer, A. Lentz und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch.* **44b**, 553 (1989).
- [9] H. K. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, The Pennsylvania University Press, Pennsylvania (1968).
- [10] H. von Phillipsborn, *Tafeln zum Bestimmen der Mineralien nach äußeren Kennzeichen*, E. Schweizerbarth'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1967).
- [11] J. Krustinsons, *Z. Elektroch.* **44**, 537 (1938).
- [12] SHELX-76; Program für Crystal Structure Determination. G. M. Sheldrick, University of Cambridge, England (1976).
- [13] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [14] D. T. Cromer und A. C. Larson, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1052 (1972).