Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I)

XIV. Iodocuprate(I) mit n - σ -gebundenen Kationen [1]

Synthesis and Structure Investigations of Iodocuprates(I)

XIV. Iodocuprates(I) with n - σ -Bonded Cations [1]

Dirk Adam, Bernhard Herrschaft und Hans Hartl*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34/36, D-1000 Berlin 33

Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 738–746 (1991); eingegangen am 16. November 1990

Iodocuprates(I), Cationic Ligands, Crystal Structure

Reactions of CuI with N-methylpyrazinium iodide, (pyr)I, N-methyl-4,4'-bipyridinium iodide, (bp4)I and N-methyl-2,2'-bipyridinium iodide, (bp2)I, in organic solvents led to three novel types of copper(I) complexes of stoichiometries (pyr) Cu_3I_3 , (bp4) Cu_3I_4 and (bp2) Cu_3I_3 . In all of them the cations are n - σ -bonded to copper(I) through donation of their unshared electron pairs. (pyr) Cu_3I_3 crystallizes with an ionic structure (trigonal, $R3c$, hexagonal axes $a = 3053(2)$, $c = 671.9(3)$ pm, $Z = 18$). Polymeric cations $[(\text{pyr})\text{CuI}_{3/3}]_3^{3+}$ and anions $[\text{CuI}_{4/2}]^-$ form parallel rod packings. The structure motif of the cations can be described as a columnar part of the β -CuI structure in which the copper and iodine atoms are also arranged to Cu_3I_3 rings.

The crystal structure of (bp4) Cu_3I_4 (triclinic, $P\bar{1}$, $a = 938.8(2)$, $b = 980.0(4)$, $c = 1070.1(3)$ pm, $\alpha = 73.56(3)^\circ$, $\beta = 75.79(2)^\circ$, $\gamma = 89.50(3)^\circ$, $Z = 2$) is built up by uncharged chains $[(\text{CuI}_{4/3})(\text{CuI}_{3/3}\text{I}_{1/2})(\text{bp4})\text{CuI}_{2/3}\text{I}_{1/2}]$. The trinuclear units (bp4) Cu_3I_4 are connected *via* common iodide edges. The copper halide connection motif of the polymeric compound has some features in common with the "stair" and "cube" structures of adducts of CuI with unidentate, neutral P-, As- or N-bases.

The compound (bp2) Cu_3I_3 (monoclinic, $P2_1/n$, $a = 1054.0(2)$, $b = 1034.8(3)$, $c = 1512.6(3)$ pm, $\beta = 108.10(2)^\circ$, $Z = 2$) has a structure, in which two edge-sharing $(\text{CuI}_{4/2})$ -tetrahedra and two approximately planar $(\text{CuI}_{2/2}(\text{bp2}))$ -units form tetranuclear molecules $(\text{bp2})_2\text{Cu}_4\text{I}_6$. These are linked to chains with a "stair" motif by intermolecular $\text{Cu} \cdots \text{I}$ contacts.

Einleitung

Durch Variation der Kationen konnte in den letzten Jahren eine große Zahl von Halogenometallaten(I) $[\text{M}_m\text{X}_n]^{(n-m)-}$ ($\text{M} = \text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) mit teilweise sehr ungewöhnlichen Anionenstrukturen dargestellt und durch Röntgenstrukturaufklärung beschrieben werden. Größe, Form und Ladungsverteilung der beteiligten Kationen bestimmen dabei den Typ des Anions, der von niedermolekularen Einheiten bis zu polymeren Halogenometallat(I)-Ionen mit Ketten- oder Schichtstruktur reicht [1–6]. Bei der Synthese von Iodocupraten(I) mit organischen Kationen, die zusätzlich zur positiven Ladung noch über eine Donatorfunktion verfügen, erhielten wir anstelle der erwarteten Iodocuprate(I) mit isolierten Kat-

ionen und Anionen eine Reihe von Verbindungen, bei denen die organischen Kationen koordinativ an Cu(I) gebunden sind.

Es liegen zahlreiche Arbeiten über ein- und mehrkernige Addukte der Kupfer(I)-halogenide mit neutralen Phosphor-, Arsen- oder Stickstoffliganden vor [z. B. 7–10], und es konnten kürzlich durch Reaktion von Triphenylphosphan oder -arsan mit koordinativ ungesättigten Iodo- und Bromocupraten(I) auch Halogenocuprat(I)-Komplexe dargestellt und untersucht werden [11, 12]. Analoge Verbindungen mit kationischen Liganden waren aber bisher nicht bekannt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Strukturuntersuchungen von drei Verbindungen, die bei der Umsetzung von N-Methylpyraziniumiodid, (pyr)I, N-Methyl-4,4'-bipyridiniumiodid, (bp4)I, und N-Methyl-2,2'-bipyridiniumiodid, (bp2)I, mit CuI in organischen Lösungsmitteln isoliert werden konnten.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Hartl.

Experimenteller Teil

Darstellung der Verbindungen

N-Methylpyrazinium-triiododicuprat(I), (pyr) Cu_2I_3

In 50 ml Acetonitril (p.a., MERCK) werden 0,583 g (2,63 mmol) *N*-Methylpyraziniumiodid, (pyr)I, und 1 g (5,25 mmol) Kupfer(I)-iodid (reinst, MERCK) 8 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält ein schwarzes Pulver der Zusammensetzung (pyr) Cu_2I_3 . Aus der heiß filtrierten, gelben Lösung kristallisieren beim Abkühlen dunkelrote, in dickerer Schicht schwarze, nadelförmige Kristalle. Kristalle in geeigneter Größe für eine Röntgenstrukturaufklärung erhält man durch langsames Abkühlen des Filtrates von 70 auf 30 °C (ca. 5 °C/Tag).

Elementaranalytische Daten: $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{Cu}_2\text{I}_3$
M = 602,95 g · mol⁻¹

Ber. C 9,96 H 1,17 N 4,65 Cu 21,08 I 63,15,
Gef. C 9,98 H 1,20 N 4,62 Cu 20,30 I 63,90.

Schmp.: 155 °C (Zers.).

N-Methyl-4,4'-bipyridinium-tetraiodotricuprat(I), (bp4) Cu_3I_4

a) Es werden 0,262 g (0,88 mmol) *N*-Methyl-4,4'-bipyridiniumiodid und 0,5 g (2,63 mmol) Kupfer(I)-iodid (reinst, MERCK) in 100 ml Acetonitril (p.a., MERCK) suspendiert. Die Suspension wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration erhält man ein rotes Pulver der Zusammensetzung (bp4) CuI_2 . Bei Zugabe von Diethylether zum Filtrat fallen hellrote, plättchenförmige Kristalle der gleichen Zusammensetzung aus. Bei höherer Verdünnung (100 ml Diethylether) beginnen dunkelrote Prismen der Zusammensetzung (bp4) Cu_3I_4 zu kristallisieren.

b) 0,3 g (0,31 mmol) der Verbindung (bp4) CuI_2 (Rückstand aus a)) werden mit 0,06 g (0,32 mmol) Kupfer(I)-iodid (reinst, MERCK) in 50 ml DMF (reinst, FERA) 10 min auf 40 °C erwärmt. Geht der Bodenkörper nicht vollständig in Lösung, fügt man noch 10 ml DMF in der Wärme hinzu. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert in geringen Mengen (bp4) CuI_2 aus. Bei Zugabe von Diethylether zum Filtrat entsteht (bp4) Cu_3I_4 in Form von schwarz glänzenden Prismen mit bis zu 3 mm Kantenlänge.

Elementaranalytische Daten: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cu}_3\text{I}_4$
M = 869,53 g · mol⁻¹

Ber. C 15,19 H 1,28 N 3,22 Cu 21,93 I 58,38,
Gef. C 15,23 H 1,46 N 3,26 Cu 21,20 I 58,70.

Schmp.: 205–206 °C (Zers.).

(*N*-Methyl-2,2'-bipyridinium)-triiododicuprat(I), (bp2) Cu_2I_3

1,12 g (4 mmol) *N*-Methyl-2,2'-bipyridiniumiodid, (bp2)I, und 1,5 g (8 mmol) CuI (reinst, MERCK) werden in 150 ml Aceton (p.a., MERCK) ca. 4 h unter Rückfluß gerührt. Die heiß filtrierte, gelbe Lösung wird über Nacht langsam abgekühlt. Die erste Fällung enthält Kristalle von CuI und einer Verbindung der Zusammensetzung (bp2) Cu_2I_3 . Läßt man die überstehende Lösung mehrere Tage bei ca. 8 °C stehen, so fällt ein Gemenge zweier Kristallsorten der Zusammensetzungen (bp2) CuI_2 und (bp2) Cu_2I_3 aus. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten (2,25 bzw. 2,88 g · cm⁻³) kann das Kristallgemisch durch Zugabe einer Lösungsmittelmischung ($\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{I}_2$) mit einer Dichte von ungefähr 2,5 g · cm⁻³ gut in die beiden Komponenten getrennt werden. (bp2) Cu_2I_3 kristallisiert in hellroten, klaren Quadern.

Elementaranalytische Daten: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cu}_2\text{I}_3$
M = 679,85 g · mol⁻¹

Ber. C 19,45 H 1,63 N 4,12 Cu_2I_3 74,80,
Gef. C 20,95 H 1,83 N 4,42 Cu_2I_3 72,80.

Schmp.: 162–163 °C.

Die Iodide (pyr)I, (bp4)I und (bp2)I wurden durch Umsetzung von Pyrazin, 4,4'-Bipyridin und 2,2'-Bipyridin (p.a., MERCK) mit Methyljodid (p.a., MERCK) in einer Mischung aus Aceton und Diethylether im Verhältnis 1:2 (beide p.a., MERCK) erhalten.

Die Phasenzusammensetzung bzw. -reinheit der Reaktionsprodukte wurde mit Pulverbeugungsdiagrammen überprüft (Automatisches Pulverdiffraktometer Philips PW 1700, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung/Graphitmonochromator).

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Zur Strukturaufklärung geeignete Kristalle wurden anhand von Einkristallaufnahmen (Weissenberg- und Präzessionsverfahren) ausgewählt. Die Gitterkonstanten (Tab. I) wurden mit jeweils 15–20 Reflexen (Einkristalldiffraktometer) hoher Beugungswinkel verfeinert.

Angaben über die Intensitätsmessungen und über die Strukturaufklärungen sind in Tab. I, die Lageparameter und Temperaturfaktoren in den Tab. II, IV und VI, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in den Tab. III, V und VII aufgeführt.

Listen der beobachteten und berechneten Strukturparameter sowie der anisotropen Temperatur-

Tab. I. Experimentelle Daten der Strukturaufklärung*.

Verbindung	(pyr)Cu ₃ I ₃	(bp4)Cu ₃ I ₄	(bp2)Cu ₂ I ₃
Kristalldimensionen [mm]	0,205×0,05×0,05	0,225×0,175×0,05	0,3×0,125×0,125
Kristallform	Nadelbruchstück	Plättchen	Quader
Kristallsystem	trigonal	triklin	monoklin
Raumgruppe	R 3 c (Nr. 161)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P 2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten a [pm]	3053(2)	938,8(2)	1054,0(2)
b [pm]		980,0(4)	1034,8(3)
c [pm]	671,9(3)	1070,1(3)	1512,6(3)
α [°]		73,56(3)	
β [°]		75,79(2)	108,10(2)
γ [°]	120	89,50(3)	
Zellvolumen V [10 ⁶ ·pm ³]	5423,6	913,4	1567,9
Berechnete Dichte d _c [g·cm ⁻³]	3,323	3,161	2,875
Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	18	2	2
Diffraktometer	STOE	NONIUS CAD4	NONIUS CAD4
Meßtemperatur [°C]	20	20	20
Meßbereich [°]	2 < θ < 25	2 < θ < 25	2 < θ < 25
Abtastung	ω	ω/2θ	ω/2θ
Gemessene Reflexe	3129	3209	5563
Krist. unabhängige Reflexe	1056	2897	2754
Als unbeobachtet eingestuft	258 < 3 σ(F)	312 < 3 σ(F)	179 < 2 σ(F)
Strahlung/Filter		MoKα/Graphitmonochromator	
Absorptionskorrektur	–	DIFABS	DIFABS
Startkoordinaten		Direkte Methoden	
Atomformfaktoren für Neutralatome		International Tables for X-Ray Crystallography Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham (1968)	
Verfeinerung		kleinste Quadrateverfeinerung, anisotrope Temperaturfaktoren für I, Cu, N, C	
Minimalisierung		Σ w (F _o – F _c) ²	
Gewichtung		w = 1/σ ² (F)	
Isotroper Extinktionsfaktor	–	0,53	3,45
Anzahl der Variablen	108	214	197
R [%]	3,5	2,7	3,5
R _w [%]	2,2	2,5	2,4
Max. Restelextronendichte [e · 10 ⁻⁶ · pm ⁻³]	1,5	1,2	2,07
Rechenprogramme	SHELXS-86 [17], XTAL 2.2 [18], DIFABS [19], SCHAKAL-88 [20]		

* Zusätzliche Angaben zur Strukturaufklärung im Text.

Atom	x	y	z	U _{eq} *·100
I1	0,91265(4)	–0,00338(4)	0,24110(–)	3,698
I2	1,08846(4)	0,26976(4)	–0,2598(2)	4,461
I3	1,13998(4)	0,38077(4)	–0,7538(3)	4,422
Cu1	0,99639(8)	0,07427(8)	0,3559(3)	4,619
Cu2	1,16423(9)	0,32600(9)	–0,5058(5)	6,092
N1	0,9939(6)	0,1375(5)	0,237(2)	4,398
C2	0,9519(6)	0,1343(7)	0,144(3)	4,937
C3	0,9514(7)	0,1771(6)	0,092(3)	3,988
N4	0,9907(6)	0,2225(6)	0,136(2)	5,661
C5	1,0324(7)	0,2271(6)	0,222(3)	4,173
C6	1,0346(6)	0,1843(6)	0,279(3)	4,596
C11	0,9899(6)	0,2705(5)	0,084(3)	4,443

Tab. II. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} [Å²] von N-Methylpyrazinium-triiododicuprat. (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.)

* U_{eq} = 1/3 Σ_i Σ_j U_{ij} a_i* a_j* $\vec{a_i} \vec{a_j}$.

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel [°] in (pyr)₃Cu₃I₃. (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.)

Kation: $[\frac{1}{3}[(\text{pyr})\text{CuI}_{3/3}]_3]^{3+}$			
Cu1–I1	258,6(2)	Cu1–I1–Cu1 ^c	101,4(1)
Cu1–I1 ^a	261,5(4)	Cu1–I1–Cu1 ^e	100,4(1)
Cu1–I1 ^b	261,1(3)	Cu1 ^c –I1–Cu1 ^e	106,3(1)
Cu1–N1	213(2)	I1–Cu1–N1	104,6(4)
Cu1...Cu1 ^c	399,3(3)	I1–Cu1–I1 ^a	121,2(1)
Cu1...Cu1 ^e	402,6(5)	I1–Cu1–I1 ^b	113,8(1)
Cu1...Cu1 ^d	418,0(4)	N1–Cu1–I1 ^a	104,4(5)
		N1–Cu1–I1 ^b	105,8(4)
		I1 ^a –Cu1–I1 ^b	105,7(1)
N1–C2	139(3)	Cu1–N1–C2	124(1)
N1–C6	137(2)	Cu1–N1–C6	116(1)
C2–C3	139(3)	C2–N1–C6	120(2)
C3–N4	132(2)		
N4–C5	138(3)		
N4–C11	153(3)		
C5–C6	139(3)		
Anion: $[\infty[\text{CuI}_{4/2}]]^{-}$			
Cu2–I2	265,7(3)	Cu2–I2–Cu2 ^d	78,6(1)
Cu2–I3	271,3(4)	Cu2–I3–Cu2 ^f	77,0(1)
Cu2–I2 ^f	265,1(4)	I3–Cu2–I2 ^f	101,9(1)
Cu2–I3 ^d	268,6(3)	I2–Cu2–I3 ^d	102,5(1)
Cu2...Cu2 ^d	336,0(5)	I2–Cu2–I3	111,3(1)
Cu2...Cu2 ^f	336,0(5)	I2–Cu2–I2 ^f	111,8(1)
		I2 ^f –Cu2–I3 ^d	114,6(1)
		I3–Cu2–I3 ^d	115,1(1)

Symmetrieerzeugte Atome: ^a 2+(y–x), 1–x, z; ^b 1–y, 1–x, 1/2+z; ^c 1–y, x–y–1, z; ^d 2+(y–x), y, 1/2+z; ^e 1–y, 1–x, z–1/2; ^f 2+(y–x), y, z–1/2.

Tab. V. Abstände [pm] und Winkel [°] in (bp4)Cu₃I₄. (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.)

Cu1–I1	261,0(1)	I1–Cu1–I3	111,7(1)
Cu1–I3	275,1(1)	I1–Cu1–I4	115,6(1)
Cu1–I4	261,8(1)	I3–Cu1–I4	108,1(1)
Cu1–N1	205,0(6)	I1–Cu1–N	107,2(2)
Cu2–I2	267,0(1)	I3–Cu1–N	103,8(2)
Cu2–I3	264,7(1)	I4–Cu1–N	109,9(1)
Cu2–I4	275,2(1)	I2–Cu2–I3	108,4(1)
Cu2–I3 ^b	267,6(1)	I2–Cu2–I4	111,6(1)
Cu3–I1	262,8(1)	I2–Cu2–I3 ^b	108,8(1)
Cu3–I2	266,9(1)	I3–Cu2–I4	107,2(1)
Cu3–I4	277,4(1)	I3–Cu2–I3 ^b	114,3(1)
Cu3–I2 ^a	266,3(1)	I4–Cu2–I3 ^b	106,6(1)
Cu1...Cu2	289,7(2)	I1–Cu3–I2	106,2(1)
Cu1...Cu3	276,5(2)	I1–Cu3–I4	109,9(1)
Cu2...Cu3	293,8(2)	I1–Cu3–I2 ^a	114,8(1)
Cu2...Cu2 ^b	288,8(2)	I2–Cu3–I4	111,0(1)
Cu3...Cu3 ^a	285,4(2)	I2–Cu3–I2 ^a	115,3(1)
		I4–Cu3–I2 ^a	99,7(1)
N–C2	134,8(8)	Cu1–N–C2	122,6(4)
N–C6	134,0(7)	Cu1–N–C6	119,0(4)
N'–C2'	134,8(8)	C2–N–C6	117,3(5)
N'–C6'	134,8(9)		
N'–C11	146,7(9)		
C2–C3	138,1(9)		
C3–C4	139,0(7)		
C4–C5	138,0(8)		
C4–C4'	147,4(8)		
C5–C6	139,4(9)		
C2'–C3'	136,6(9)		
C3'–C4'	139,3(9)		
C4'–C5'	139,1(9)		
C5'–C6'	137,1(9)		

Symmetrieerzeugte Atome: ^a 2–x, –y, 2–z; ^b 2–x, 1–y, 2–z.

Atom	x	y	z	U _{eq} * · 100
I1	0,96335(4)	0,18552(4)	0,65545(4)	3,436
I2	1,17818(5)	0,16940(5)	0,96376(4)	3,622
I3	1,02321(5)	0,57315(4)	0,77782(4)	3,326
I4	0,69511(5)	0,23730(5)	1,03946(4)	3,809
Cu1	0,8316(1)	0,3576(1)	0,78706(9)	4,610
Cu2	0,9735(1)	0,3553(1)	0,99936(9)	5,197
Cu3	0,9251(1)	0,1006(1)	0,9182(1)	5,320
N	0,6857(5)	0,4617(5)	0,6846(5)	3,328
N'	0,3191(6)	1,0320(5)	0,3647(5)	3,350
C2	0,5503(7)	0,4890(7)	0,7477(7)	3,516
C3	0,4671(7)	0,5888(7)	0,6830(6)	3,331
C4	0,5229(6)	0,6666(6)	0,5490(6)	2,619
C5	0,6575(7)	0,6322(7)	0,4820(7)	3,237
C6	0,7345(7)	0,5288(7)	0,5526(6)	3,635
C2'	0,2867(7)	0,9783(8)	0,4998(7)	3,874
C3'	0,3465(7)	0,8575(7)	0,5604(7)	3,620
C4'	0,4466(6)	0,7880(6)	0,4837(6)	3,077
C5'	0,4735(7)	0,8428(7)	0,3443(7)	3,711
C6'	0,4096(7)	0,9631(7)	0,2873(7)	3,692
C11	0,2497(8)	1,1604(7)	0,3013(7)	4,630

Tab. IV. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} [Å²] von N-Methyl-4,4'-bipyridinium-tetraiodotricuprat(I). (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.)

$$* U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j.$$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq} \cdot 100$
I1	0,52117(3)	0,10427(4)	0,61941(2)	3,883
I2	0,10349(4)	0,07308(3)	0,40472(3)	4,108
I3	0,29308(3)	-0,25335(3)	0,58185(2)	3,810
Cu1	0,34376(8)	-0,04358(8)	0,49728(5)	5,588
Cu2	0,0944(1)	-0,15968(8)	0,46035(7)	7,106
N	-0,0451(5)	-0,2829(4)	0,3782(3)	3,566
N'	0,1990(4)	-0,3951(4)	0,3302(3)	3,174
C2	-0,0217(5)	-0,4043(5)	0,3547(3)	3,232
C3	-0,1247(5)	-0,4892(5)	0,3127(4)	3,760
C4	-0,2554(6)	-0,4492(6)	0,2928(4)	4,226
C5	-0,2782(6)	-0,3246(6)	0,3153(4)	4,390
C6	-0,1724(6)	-0,2456(6)	0,3583(4)	4,231
C2'	0,1178(5)	-0,4507(5)	0,3738(4)	3,282
C3'	0,1625(6)	-0,5564(6)	0,4303(4)	4,315
C4'	0,2899(7)	-0,6042(6)	0,4442(4)	4,933
C5'	0,3699(7)	-0,5441(6)	0,4011(5)	5,037
C6'	0,3220(6)	-0,4411(6)	0,3433(4)	4,385
C11	0,1530(6)	-0,2903(6)	0,2619(4)	4,476

Tab. VI. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren U_{eq} [$\text{\AA}^2$] von (N-Methyl-2,2'-bipyridinium)-triiododicuprat(I). (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.)

$$* U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j.$$

Tab. VII. Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in (bp2) Cu_2I_3 . (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.)

Cu1–I1	266,5(1)	I1–Cu1–I1 ^a	101,0(1)
Cu1–I1 ^a	266,4(1)	I1–Cu1–I2	115,8(1)
Cu1–I2	276,2(1)	I1–Cu1–I3	109,8(1)
Cu2–I2	256,3(1)	I1 ^a –Cu1–I2	111,2(1)
Cu2–I2 ^b	345,8(1)	I1 ^a –Cu1–I3	110,8(1)
Cu2–I3	251,2(1)	I2–Cu1–I3	108,1(1)
Cu2–N	204,8(4)	I2–Cu2–I3	119,7(1)
Cu1...Cu1 ^a	339,1(1)	I2–Cu2–I2 ^b	92,37(3)
Cu1...Cu2	278,4(1)	I3–Cu2–I2 ^b	100,8(1)
N–C2	134,9(7)	I2–Cu2–N	118,6(1)
N–C6	133,7(8)	I3–Cu2–N	118,8(1)
N'–C2'	136,1(8)	I2 ^b –Cu2–N	93,9(2)
N'–C6'	133,7(7)	Cu2–N–C2	125,8(3)
N'–C11	147,2(7)	Cu2–N–C6	115,9(4)
C2–C2'	148,7(8)	C2–N–C6	117,5(4)
C2–C3	138,7(7)		
C3–C4	137,9(8)		
C4–C5	137,3(9)		
C5–C6	137,3(8)		
C2'–C3'	137,7(7)		
C3'–C4'	138(1)		
C4'–C5'	137(1)		
C5'–C6'	137,1(9)		

Symmetrieerzeugte Atome: ^a 1–*x*, –*y*, –*z*; ^b –*x*, –*y*, 1–*z*.

faktoren können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterle-

gungsnummer CSD 55234, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Beschreibung und Diskussion der Kristallstrukturen

In der Kristallstruktur von (pyr) Cu_2I_3 stehen einem polymeren, röhrenförmigen Kation $\frac{1}{\infty}[(\text{pyr})\text{CuI}_{3/3}]^{3+}$ drei kettenförmige Anionen $\frac{1}{\infty}[\text{CuI}_{4/2}]^-$ gegenüber. Die Kationen und Anionen sind parallel zur Achse *c* angeordnet und bilden den Raster einer hexagonalen Stabpackung vom Typ AX₃ (Abb. 1).

In den säulenförmigen Kationen sind jeweils drei $[(\text{pyr})\text{CuI}_{3/3}]$ -Tetraeder cyclisch über gemeinsame Ecken unter Ausbildung von Cu_3I_3 -Sechsringen mit Sesselkonformation kondensiert. Diese dreikernigen Einheiten werden weiter durch Verknüpfung über gemeinsame Iodatome zur röhrenförmigen Kationenkette $\frac{1}{\infty}[(\text{pyr})\text{CuI}_{3/3}]^{3+}$ verknüpft (Abb. 2). Man kann das Kation als Ausschnitt aus dem Kristallgitter des hexagonalen β -CuI (Wurzit-Struktur) beschreiben. Wie im β -CuI liegen im Kation $\frac{1}{\infty}[(\text{pyr})\text{CuI}_{3/3}]^{3+}$ neben Cu_3I_3 -Sechsringen mit Sesselkonformation senkrecht zur *c*-Achse auch solche mit Wannenkonformation parallel zur hexagonalen Achse *c* vor (Abb. 2). Die im CuI vorliegende dreidimensionale Verknüpfung der $\text{CuI}_{4/4}$ -Tetraeder wird dadurch unterbrochen, daß jeweils ein I-Atom der CuI_4 -Tetraeder durch den Kationenliganden pyr ersetzt ist. Der

Abb. 1. Kristallstruktur von (pyr)Cu₂I₃ in Blickrichtung [001]. Abb. 2. Ausschnitt der Kettenstruktur des Kations $\frac{1}{3}[(\text{pyr})\text{CuI}_{3/3}]^{3+}$. (N1 ist das nichtquaternäre N-Atom des N-Methylpyrazinium-Liganden. Die Kette verläuft entlang [001]. (Die Symmetrie-Operationen a bis e sind in der Legende zu Tab. III angegeben.)

Cu–N-Bindungsabstand ist mit 213 pm deutlich länger als die bei ungeladenen CuI-Pyridin-Addukten gefundenen Werte, die 10 pm kürzer sind.

Die Zentren der über gemeinsame Flächen entlang der Kettenachse gestapelten Iod-Oktaeder sind unbesetzt.

Die Anionenketten aus kantenverknüpften CuI₄-Tetraedern (SiS₂-Typ) sind ein bei Iodocupraten(I) häufig auftretendes Strukturelement [1]. Auffällig sind im vorliegenden Fall die relativ langen Cu–Cu-Abstände von 336,0(5) pm, die eine Streckung der Kette zur Folge haben. Letztere ist immer dann besonders ausgeprägt, wenn starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Iodatomen der Anionenketten vorliegen [1]. Die kürzesten Abstände haben die beiden C-Atome, die den methylierten N-Atomen der Ringe benachbart sind (C3...I3 = 367(2) pm; C5...I2 = 359(2) pm; Abb. 1). Sie liegen in einem Bereich, in dem neben elektrostatischen Anzie-

Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(bp4)Cu_3I_4$. (Die Symmetrie-Operationen a und b sind in der Legende zu Tab. V angegeben.)

hungskräften auch Charge-Transfer-Wechselwirkungen eine Rolle spielen [13].

$(bp4)Cu_3I_4$

Polymere, ungeladene Ketten

$[(CuI_{4/3})(CuI_{3/3}I_{1/2})((bp4)CuI_{2/3}I_{1/2})]$ bauen die Kristallstruktur dieser Verbindung auf. Die Struktur der dreikernigen Baugruppe $(bp4)Cu_3I_4$ kann folgendermaßen beschrieben werden: Drei Flächen eines I_4 -Tetraeders sind mit 2 Iodatomen und

dem nichtquaternären N-Atom des Kation-Liganden überkappt. Die dadurch erzeugten I_4 - bzw. I_3N -Tetraederlücken sind mit Cu(I) besetzt; die zentrale Tetraederlücke bleibt leer. Die beiden CuI_4 -Tetraeder sind weiter über gemeinsame Iod-Kanten zu Ketten kondensiert (Abb. 3).

Das neuartige Verknüpfungsmotiv der $((bp4)Cu_3I_4)$ -Einheiten zu Ketten (Abb. 4a) enthält sowohl Strukturmerkmale der polymeren Kupferhalogenidkomplexe $(CuXL)_\infty$ mit stufenförmiger Vernetzung, als auch des Verbindungstyps

Abb. 4. Gegenüberstellung der Verknüpfungsmuster der Ketten in a) $(bp4)Cu_3I_4$ mit $L^2 \equiv$ N-Methyl-4,4'-bipyridinium, b) $(bp2)Cu_2I_3$ mit $L^3 \equiv$ N-Methyl-2,2'-bipyridinium.

$(\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_3)_\infty$ mit eckenverknüpften Cu_4I_4 -Würfeln [8, 14]. Zur Ausbildung einer Cuban-Struktur fehlt der dreikernigen Baugruppe $(\text{bp}4)\text{Cu}_3\text{I}_4$ lediglich eine Ecke „CuL“. Der Cu–N-Abstand von 205 pm unterscheidet sich nicht wesentlich von den Werten, die für CuI-Addukte mit ungeladenen Pyridin- oder Bipyridinliganden beobachtet werden.

Die Liganden bp4 benachbarter Ketten sind so miteinander verzahnt, daß eine Anordnung zu Schichten parallel (-110) entsteht (Abb. 5). Die dabei auftretenden kurzen $\text{I}\cdots\text{N}$ - und $\text{I}\cdots\text{C}$ -Abstände von 350,1(6) bzw. 364,5(7) pm sprechen für relativ starke, intermolekulare Wechselwirkungen,

wie sie bei vergleichbaren Verbindungen häufig anzutreffen sind [15]. Die beiden Pyridinringe des Liganden bp4 sind um $25,2(2)^\circ$ gegeneinander verdreht.

$(\text{bp}2)\text{Cu}_2\text{I}_3$

Die Verbindung ist aus (CuI_4) -Tetraedern und angenähert trigonal-planaren $((\text{bp}2)\text{CuI}_2)$ -Einheiten aufgebaut. Die CuI_4 -Tetraeder sind mit der CuI_2N -Baugruppe über gemeinsame Iod-Kanten verknüpft und jeweils zwei von diesen Baugruppen sind wiederum über eine gemeinsame Tetraederkante zum vierkernigen, zentrosymmetrischen Molekül $(\text{bp}2)_2\text{Cu}_4\text{I}_6 \equiv [((\text{bp}2)\text{CuI}_{2/2})(\text{CuI}_{4/2})]_2$

Abb. 5. Kristallstruktur von $(\text{bp}4)\text{Cu}_3\text{I}_4$ in Blickrichtung $[010]$.

verbunden (Abb. 6). Die Verbindung ähnelt in ihrem Aufbau dem Iodocuprat(I)-Ion $\text{Cu}_4\text{I}_8^{4-}$ [16]. Wie dort tritt Cu(I) nebeneinander mit den Koordinationszahlen 3 und 4 auf; die beiden endständigen Iodatome sind gegen die sperrigen Liganden bp2 ausgetauscht. Cu2 liegt 23,4(2) pm unterhalb der Ebene I2–I3–N. Die Ursache für die Abweichung von der planaren Anordnung, die von Cu(I) mit der Koordinationszahl 3 bevorzugt wird, sind intermolekulare Cu–I-Kontakte, durch welche die Koordinationszahl von Cu2 auf 3+1 erhöht wird. Der Abstand Cu2–I2' ist aber mit 345,8(1) pm deutlich länger als die üblicherweise bei Iodocupraten(I) und Lewis-Base-Addukten des CuI gefundenen Werte von 250 bis 280 pm. Das Verknüpfungsmuster der dadurch gebildeten polymeren Ketten weist auch hier wieder ein für CuI-Komplexverbindungen typisches Treppmotiv auf. Die einzelnen Stufen (Cu_4I_4) sind in diesem Fall über gemeinsame CuI_4 -Tetraederkanten verbunden (Abb. 4b).

Die Cu–N-Bindungslänge beträgt wie bei (bp4) Cu_3I_4 205 pm. Ausgeprägte intermolekulare I-Kation-Kontakte über die dafür geeigneten Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind hier aus sterischen Gründen nicht möglich. Die kürzesten

Abb. 6. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (bp2) Cu_2I_3 in Blickrichtung $[0\bar{1}1]$. (Die Symmetrie-Operationen a und b sind in der Legende zu Tab. VII angegeben.)

I...C/N-Kontakte liegen über 393 pm. Die Ebenen der beiden Pyridinringe des bp2 bilden einen Diederwinkel von 62,2(2)°.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

- [1] M. Hoyer und H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] H. Hartl und I. Brüdgam, *Z. Naturforsch.* **44b**, 936 (1989).
- [3] R. Frydrych, Th. Muschter, I. Brüdgam und H. Hartl, *Z. Naturforsch.* **45b**, 679 (1990).
- [4] K. P. Bigalke, A. Hans und H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **563**, 96 (1988).
- [5] G. Helgesson und S. Jagner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2413.
- [6] S. Andersson und S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **A40**, 52 (1986).
- [7] M. R. Churchill und F. I. Rotella, *Inorg. Chem.* **16**, 3267 (1977).
- [8] P. C. Healy, Ch. Pakawatchai, C. L. Raston, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1905.
- [9] K. D. Caulton, G. Davies und E. M. Holt, *Polyhedron* **9**, 2319 (1990).
- [10] J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, Ch. Pakawatchai, V. A. Patrick, C. L. Raston und A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 831.
- [11] G. A. Bowmaker, B. W. Skelton, A. H. White und P. C. Healy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2825.
- [12] G. A. Bowmaker, A. Camus, P. C. Healy, B. W. Skelton und A. H. White, *Inorg. Chem.* **28**, 3883 (1989).
- [13] G. R. Freeman und C. E. Bugg, *Acta Crystallogr.* **B30**, 431 (1974).
- [14] E. Eitel, D. Oelkrug, W. Hiller und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1247 (1980).
- [15] H. Hartl, I. Brüdgam und F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch.* **38b**, 57 (1983).
- [16] H. Hartl, *Angew. Chem.* **99**, 925 (1987).
- [17] G. Sheldrick, SHELXS-86, Inst. f. anorg. Chemie der Universität Göttingen, FRG (1986).
- [18] S. R. Hall und J. M. Stewart, Eds. *XTAL 2.2 User's Manual*. Universities of Western Australia and Maryland (1988).
- [19] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [20] E. Keller, SCHAKAL, a Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Kristallographisches Institut der Albert-Ludwig-Universität Freiburg, FRG (1988).