The Layered Structure of $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

R. Köferstein, C. Robl

Z. Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) 1756–1758.

DOI: 10.1002/zaac.200500141

Abstract

Triclinic single crystals of $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been grown in an aqueous silica gel. Space group $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 723.94(7)$ pm, $b = 813.38(14)$ pm, $c = 931.0(2)$ pm, $\alpha = 74.24(2)^\circ$, $\beta = 79.24(2)^\circ$, $\gamma = 65.451(10)^\circ$, $V = 0.47819(14)$ nm³, $Z = 1$. Cu^{2+} is coordinated in a distorted, octahedral manner by two water molecules, three oxygen atoms of the pyromellitate anions and one nitrogen atom of pyrazine (Cu—O 194.1(2)–229.3(3) pm; Cu—N 202.0(2) pm). The connection of Cu^{2+} and $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ yields infinite strands, which are linked by pyrazine molecules to form a two-dimensional coordination polymer. Thermogravimetric analysis in air showed that the dehydrated compound was stable between 175 and 248 °C. Further heating yielded CuO.

Über die Schichtstruktur von $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

The Layered Structure of $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Roberto Köferstein und Christian Robl*

Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

Abstract. Triclinic single crystals of $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been grown in an aqueous silica gel.

Space group P-1 (Nr. 2), $a = 723.94(7)$ pm, $b = 813.38(14)$ pm, $c = 931.0(2)$ pm, $\alpha = 74.24(2)^\circ$, $\beta = 79.24(2)^\circ$, $\gamma = 65.451(10)^\circ$, $V = 0.47819(14)$ nm³, $Z = 1$. Cu^{2+} is coordinated in a distorted, octahedral manner by two water molecules, three oxygen atoms of the pyromellitate anions and one nitrogen atom of pyrazine ($\text{Cu}-\text{O}$ 194.1(2)–229.3(3) pm; $\text{Cu}-\text{N}$ 202.0(2) pm). The connection of

Cu^{2+} and $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ yields infinite strands, which are linked by pyrazine molecules to form a two-dimensional coordination polymer. Thermogravimetric analysis in air showed that the dehydrated compound was stable between 175 and 248 °C. Further heating yielded CuO .

Keywords: Copper; Pyrazine; Pyromellitate; Coordination polymer

Polymere Koordinationsverbindungen erwecken gegenwärtig wegen ihrer strukturellen Vielfalt und den damit verbundenen Eigenschaften großes Interesse [1–8]. Zum Aufbau derartiger Verbindungen eignen sich besonders Komplexbildner mit mehreren Koordinationsstellen, die an ein starres Gerüst gebunden sind. Durch Koordination mit geeigneten Metallkationen kommt es zur Ausbildung ein-, zwei- oder dreidimensional unendlicher Verbände, die elektrische Überschußladung tragen oder elektrisch neutral sein können. In diesem Zusammenhang untersuchen wir seit längerer Zeit [9–21] systematisch die Eignung von Benzolcarbonsäureanionen zur Herstellung von Koordinationspolymeren, um struktur-dirigierende Prinzipien zu erkennen. Beispielsweise ist Tricobalt(II)-mellitat-Octahydrat durch kettenartige Verbände gekennzeichnet [12], während Zinkpyromellitat-Heptahydrat Schichtstruktur aufweist [9]. Von besonderem Interesse erweisen sich Koordinationspolymere, die ähnlich wie die bekannten Zeolithe bzw. Molekularsiebe durch Hohlräume zur Aufnahme von Gastkomponenten befähigt sind. In $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [14] liegt ein dreidimensionales Gerüst aus Zn^{2+} und Pyromellitanionen vor, das kanalartige Hohlräume aufweist, in denen Wassercluster eingelagert sind, deren wesentliches Bauelement ein zentrosymmetrischer Ring aus acht Wassermolekülen ist.

Es ist zu erwarten, daß aus niederdimensional vernetzten Koordinationspolymeren in Gegenwart weiterer Liganden höherdimensional verbundene Polymere hergestellt werden können und damit der Synthespielraum erheblich erweitert wird. Im vorliegenden Fall wurde zu diesem Zweck Pyrazin als zusätzlicher Koordinationspartner in wässriger Lösung eingesetzt. Pyrazin verbindet hierbei kettenartige Verbände zu einer Schichtstruktur.

Experimentelles

Einkristalle von $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Kristallisation in wässrigem Kieselgel bei Zimmertemperatur erhalten. Dazu wurde zu einem Gemisch aus 10 ml 2 N HNO_3 , 5 ml H_2O und 10 ml 0.1 M Natriumpyromellitatlösung soviel 2 M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ -Lösung zugegeben, daß sich ein pH-Wert von 5 einstellte. Nach dem Erstarren des Gels, wurde dieses mit einer Lösung aus 5 ml einer 0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 5 ml einer wässrigeren 0.1 M Pyrazinlösung überschichtet. Im Verlaufe von 10 Tagen entstanden hellblaue Kristalle.

Die *simultanthermoanalytische Untersuchung* an Luft in einer Netzsch STA 429-Apparatur zeigte, daß die Abgabe des Kristallwassers bei etwa 115 °C begann und bei 175 °C abgeschlossen war. Die wasserfreie Verbindung war bis 248 °C stabil. Anschließend kam es zu einem Zersetzungsprozeß mit stark exothermer Wärmetönung, der bis 324 °C zu einem erheblichen Gewichtsverlust führte, der mit der Bildung von CuO erklärt werden kann, welches im Zersetzungsrückstand röntgenographisch nachgewiesen wurde.

Röntgenbeugungsintensitäten wurden bei Zimmertemperatur mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung bis zu einem maximalen Beugungswinkel von 27° in ω -Abtastung gemessen. Absorptionseffekte wurden numerisch korrigiert. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden. Die H-Atompositionen wurden Differenz-Fourierkarten entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern in die abschließenden Verfeinerungszyklen aufgenommen. Kristallographische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, weitere Daten zur Röntgenstrukturbestimmung wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 265058 hinterlegt und können von dort unter der folgenden Adresse abgerufen werden: The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, Fax 144(1223)336-033, e-mail data_request@ccdc.cam.ac.uk; www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Ergebnisse und Diskussion

Im $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist das Cu^{2+} verzerrt oktaedrisch von zwei *cis*-ständigen Wassermolekülen, drei Carbo-

* Prof. Dr. Christian Robl Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
August-Bebel-Str. 628
D-07743 Jena
Fax 1149 (0)3641 948152
e-mail: crr@uni-jena.de

Tabelle 1 Kristallographische Daten für
 $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cu}_2\text{O}_{14}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$ (no. 2)
Gitterkonstanten	$a = 723.94(7) \text{ pm}$ $b = 813.38(14) \text{ pm}$ $c = 931.0(2) \text{ pm}$ $\alpha = 74.24(2)^\circ$ $\beta = 79.24(2)^\circ$ $\gamma = 65.451(10)^\circ$
Elementarzellvolumen	$0.47819(14) \text{ nm}^3$
Formeleinheiten pro EZ	Z 5 1
Molmasse	565.38 g/mol
berechnete Dichte	1.963 g/cm^3
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient	2.306 mm^{-1}
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	$0.468/0.681$
Meßtemperatur	$293(2) \text{ K}$
Meßmodus	ω -scan
Kristallabmessung	$0.50 \text{ mm} \times 0.26 \text{ mm} \times 0.24 \text{ mm}$
Gemessener θ -Bereich	2.28° bis 27.03°
$F(000)$	286
Oktanten	Halbkugel
Anzahl der gemessenen Reflexe	2587
davon symmetrieunabhängig	2083 ($R_{\text{int}} 5.0.0160$)
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-LS an $ F ^2$
verfeinerte Parameter	175
Extinktionskoeffizient	$0.018(2)$
Residual-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 5.0.0351$ $wR_2 5.0.0750$
Extrema der letzten Differenz-Fouriersynthese	$1939/2807 \text{ e/nm}^3$
Programm	SHELXTL [23]

xylatsauerstoffatomen aus den Pyromellittatetraanionen (O(1), O(2), O(4)) und einem Stickstoffatom des Pyrazinmoleküls koordiniert (Abb.1). Die Carboxylatsauerstoffatome (O(1), O(2)), die einer chelatartig koordinierenden Carboxylatgruppe des Pyromellittatetraanions (Abb. 2) angehören, stehen jeweils in *trans*-Position zu den Wassermolekülen. Senkrecht zu dieser durch O(1), O(2), O(w1) und O(w2) definierten Ebene sind das Sauerstoffatom O(4) aus der einzähnig koordinierenden Carboxylatgruppe des Pyromellittatetraanions und das N-Atom des Pyrazinliganden positioniert. Die längsten Cu-O-Abstände treten mit den Carboxylatsauerstoffatomen der chelatartigen Koordination auf (219.8(3) und 229.3(3) pm). Die kürzesten Kontakte zu Cu^{2+} bilden O(4) (194.1(2) pm) und das Stickstoffatom des Pyrazinliganden (202.0(2) pm). Dazwischen liegen die Abstände zu den beiden Wassermolekülen O(w1) und O(w2) (208.5(3) und 212.8(3) pm). Die nach der Methode von *Brese* [22] errechnete Bindungsordnung liegt mit 1.890 etwa 5 % unter dem Erwartungswert.

Das Kohlenstoffgerüst des zentrosymmetrischen Pyromellittatetraanions weicht nur wenig von einer berechneten Ausgleichsebene ab (max. 10.25 pm bei C(3)). Die Carboxylatgruppen sind um 83.3 bzw. 21.3° gegen die Ebene der Kohlenstoffatome verdreht. Die C-O-Bindungen reichen von 123.0(4) bis 127.8(3) pm (Tab. 2), wobei das nicht an Cu^{2+} gebundene Sauerstoffatom O(3) an dem kürzesten C-O-Abstand beteiligt ist. Die Carboxylatgruppe O(1)-C(3)-O(2) wirkt als Chelatbildner, die zugehörigen C-O-Abstände sind im Rahmen der experimentellen Fehlergrenze gleich groß (125.1(5) und 124.6(5) pm). Das gleiche gilt für die C-C-Abstände des C_6 -Ringes (139.1(4) - 139.8(4) pm).

Abb. 1 Die Koordinationssphäre des Cu^{2+} . Bindungslängen in pm; Auslenkungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, H-Atome mit willkürlichem Radius gezeichnet.

Abb. 2 Die aus Cu^{2+} und $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ aufgebauten Stränge mit der Zusammensetzung $\{\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\}_n$ werden durch die Pyrazinliganden zu einem Schichtverband verknüpft (Blickrichtung [010]).

Tabelle 2 Interatomare Abstände (pm)

Pyromellitat-Anion:					
C(5)-C(7)	139.1(4)	C(4)-C(6)	150.7(4)	O(2)-C(3)	124.6(5)
C(5)-C(6)	139.8(4)	C(3)-C(5)	150.7(4)	O(3)-C(4)	123.0(4)
C(6)-C(7)	139.2(4)	O(1)-C(3)	125.1(5)	O(4)-C(4)	127.8(3)
Pyrazin:					
C(1)-C(2)	139.2(4)	N-C(1)	133.2(4)	N-C(2)	133.5(4)

Tabelle 3 Wasserstoffbrückenbindungen

O...O Abstand (pm)			
O(w1)-H(11)...O(3)	264.0	O(w2)-H(22)...O(w3)	273.6
O(w1)-H(12)...O(1)	266.6	O(w3)-H(31)...O(2)	298.8
O(w2)-H(21)...O(w1)	276.8	O(w3)-H(32)...O(4)	290.2

Das Pyrazinmolekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Nichtwasserstoffatome des Pyrazinmoleküls liegen in guter Näherung in einer gemeinsamen Ebene (größte Abweichung 0.22 pm). Die Längen der C-C und der C-N-Bindungen (Tab. 2), weisen auf weitgehend ungestörte Delokalisierung der π -Elektronen hin.

Cu^{2+} und $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ bilden unendliche zentrosymmetrische Stränge, die entlang [100] verlaufen und unter Berücksichtigung der koordinativ gebundenen Wassermoleküle die Zusammensetzung $\{\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]\}_n$ haben. Durch die Pyrazinmoleküle, die die sechste Koordinationsstelle im Koordinationsoktaeder des Cu^{2+} belegen, werden die parallel verlaufenden Stränge zu einem Schichtverband verknüpft (Abb. 2).

Zwischen den Schichten befindet sich nicht koordinativ gebundenes Kristallwasser (O(w3)). Dieses wirkt als Protonendonator für die Carboxylatsauerstoffatome O(2) und O(4) in Wasserstoffbrückenbindungen geringerer Stärke (O...O 290.2 und 298.8 pm, Tab. 3). O(w3) ist seinerseits Protonenakzeptor in einer mittelstarken H-Brücke mit O(w2) (O...O 273.6 pm). Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung mittlerer Stärke liegt zwischen O(w2) und O(w1) vor (O...O 276.8 pm). In den beiden kürzesten H-Brücken (O...O 264.0 und 266.6 pm) treten als Akzeptoren der Protonen des O(w1) das nicht an Cu^{2+} gebundene O(3) sowie O(1) auf, das im Koordinationsoktaeder die längste Cu-O-Bindung bildet.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] P. J. Hargman, D. Hargman, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2638.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460.
- [3] Q. Gao, N. Guillou, M. Nogues, A. K. Cheetham, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2937.
- [4] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2633.
- [5] C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1546.
- [6] D. Poletti, L. Karanovic, *Acta Crystallogr.* **1989**, *C45*, 1716.
- [7] R. D. Fulton, R. R. Ryan, J. H. Hall, *Acta Crystallogr.* **1990**, *C46*, 1621.
- [8] R. Cao, D. Sun, Y. Liang, M. Hong, K. Tatsumi, Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2087.
- [9] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 79.
- [10] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 57.
- [11] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 144.
- [12] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1188.
- [13] C. Robl, S. Hentschel, *Mat. Res. Bull.* **1991**, *26*, 1355.
- [14] C. Robl, *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 99.
- [15] S. Hentschel, *Dissertation*, Univ. München **1993**.
- [16] M. Arnold, *Dissertation*, Univ. Jena **1998**.
- [17] R. Köferstein, *Dissertation*, Univ. Jena **2003**.
- [18] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2186.
- [19] C. Robl, in: *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium*, L. Fabrizzi, A. Poggi (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 2000, S. 279.
- [20] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1374.
- [21] R. Köferstein, C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 185.
- [22] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* **1991**, *B47*, 192.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.