Cu₂[Cu(H₂O)₄][(CH₂)₄(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]₂·4H₂O — A Three-Dimensional Coordination Polymer with Negative Excess Charge and Channel-like Voids

R. Köferstein, C. Robl

Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 1374–1378.

DOI: 10.1002/zaac.200300077

Abstract

Triclinic single crystals of Cu₂[Cu(H₂O)₄][(CH₂)₄(NH₃)₂][C₆H₂(COO)₄]₂·4H₂O have been prepared in aqueous solution at 55 °C. Space group P1[−] (no. 2), *a* = 799.73(7), *b* = 977.43(8), *c* = 1086.27(9) pm, *α* = 87.194(7), *β* = 84.679(7), *γ* = 74.744(6)°, *V* = 0.81540(12) nm³, *Z* = 1. There are two unique Cu²⁺ with CN 4+1 (Cu(1)) and CN 4+2 (Cu(2)), respectively. The Cu-O distances range from 197.4(2) to 214.9(2) pm (Cu(1)) and 191.6(2) to 240.1(4) pm (Cu(2)). There is a short Cu(1)-Cu(1) contact of 267.02(6) pm. A three-dimensional coordination polymer with negative excess charge and channel-like voids extending parallel to [−110] is made up by Cu²⁺ and [C₆H₂(COO)₄]^{4−}. These voids accommodate [(CH₂)₄(NH₃)₂]²⁺ and water molecules, which are not coordinated to Cu²⁺. Thermoanalytical measurements in air indicated a step-wise loss of water of crystallization commencing at 63 °C, which is finished at approx. 250 °C followed by an exothermic decomposition yielding CuO. The Cu(1) pairs show anti-ferromagnetic coupling.

$\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit negativer Überschußladung und kanalartigen Hohlräumen

Roberto Köferstein und Christian Robl*

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

Professor Heinrich Nöth zum 75. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Triklone Einkristalle von $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden in wässriger Lösung bei 55 °C erhalten. Raumgruppe $\bar{P}-1$ $a=799.73(7)$, $b=977.43(8)$, $c=1086.27(9)$ pm, $\alpha=87.194(7)^\circ$, $\beta=84.679(7)^\circ$, $\gamma=74.744(6)^\circ$, $V=0.81540(12)$ nm³, $Z=1$. Es liegen zwei kristallographisch unabhängige Cu^{2+} -Ionen mit Koordinationszahl 411 (Cu(1)) bzw. 412 (Cu(2)) vor. Die Cu-O Bindungslängen betragen 197.4(2) bis 214.9(2) pm (Cu(1)) und 191.6(2) bis 240.1(4) pm (Cu(2)). Zwischen je zwei Cu(1) kommt es zu einem kurzen Ab-

stand von 267.02(6) pm. Cu^{2+} und $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$ bauen ein dreidimensionales Koordinationspolymer mit negativer Überschußladung und kanalartigen Hohlräumen auf, die sich parallel $[-110]$ erstrecken. Diese Hohlräume enthalten $[(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Ionen und Wassermoleküle, die nicht an Cu^{2+} gebunden sind. Die thermoanalytische Untersuchung an Luft ergab, daß die Kristallwasserabgabe zwischen 63 und etwa 250 °C schrittweise erfolgte, worauf sich eine exotherme Zersetzung zu CuO anschloß. Die Cu(1)-Paare zeigen antiferromagnetische Kopplung.

$\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ A Three-Dimensional Coordination Polymer with Negativ Excess Charge and Channel-like Voids

Abstract. Triclinic single crystals of $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ have been prepared in aqueous solution at 55°C. Space group $\bar{P}-1$ (no. 2), $a=799.73(7)$, $b=977.43(8)$, $c=1086.27(9)$ pm, $\alpha=87.194(7)^\circ$, $\beta=84.679(7)^\circ$, $\gamma=74.744(6)^\circ$, $V=0.81540(12)$ nm³, $Z=1$. There are two unique Cu^{2+} with CN 411 (Cu(1)) and CN 412 (Cu(2)), respectively. The Cu-O distances range from 197.4(2) to 214.9(2) pm (Cu(1)) and 191.6(2) to 240.1(4) pm (Cu(2)). There is a short Cu(1)2Cu(1) contact of 267.02(6) pm. A three-dimensional coordination polymer with negative excess charge and channel-like voids extending parallel to

$[-110]$ is made up by Cu^{2+} and $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]^{4-}$. These voids accommodate $[(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ and water molecules, which are not coordinated to Cu^{2+} . Thermoanalytical measurements in air indicated a step-wise loss of water of crystallization commencing at 63 °C, which is finished at approx. 250 °C followed by an exothermic decomposition yielding CuO. The Cu(1) pairs show antiferromagnetic coupling.

Keywords: Coordination Polymer, Copper, Pyromellitate antiferromagnetic coupling

Einleitung

Polymere Koordinationsverbindungen erwecken gegenwärtig großes Interesse [1-6]. Als Bausteine zum Aufbau derartiger Verbindungen eignen sich besonders Anionen mit mehreren Koordinationsstellen, die an ein starres Gerüst gebunden sind. In Verbindung mit geeigneten Kationen ist mit der Ausbildung ein-, zwei- und dreidimensional unendlicher Verbände zu rechnen. Bereits seit längerer Zeit [7-16] benutzen wir in diesem Zusammenhang u.a. Anionen von Benzolcarbonsäuren zur Herstellung von Koordinationspolymeren. Beispielsweise ist Tricobalt(II)-mellitat-Octadeca-hydrat durch kettenförmige Verbände charakterisiert [10],

Zinkpyromellitat-Heptahydrat hat Schichtstruktur [7]. Als besonders reizvoll erscheinen Koordinationspolymere, die ähnlich wie die bekannten Zeolithe und Molekularsiebe durch Hohlräume zur Aufnahme von Gastkomponenten ausgezeichnet sind. In $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ liegt ein dreidimensionales Gerüst aus Zn^{2+} und Pyromellittatetraanionen vor, das von kanalartigen Hohlräumen durchzogen ist, in denen Wassercluster beherbergt sind, deren wesentliches Bauelement ein zentrosymmetrischer Ring aus acht Wassermolekülen ist [12].

Die Ausbildung sich selbst durchdringender Strukturen wie z.B. im Falle der reinen Trimesinsäure [17] ist zu vermeiden. Zu diesem Zweck und zur Steuerung der Struktureigenschaften ist die Verwendung von Templatmolekülen wie niedermolekulare Amine geeignet.

Ergebnisse und Diskussion

In der Struktur der aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und Natriumpyromellitat in Anwesenheit von 1,4-Diaminobutan zugängli-

* Prof. Dr. Christian Robl Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
August-Bebel-Str. 6-8
D-07743 Jena
Fax 1149 (0)3641 948152
e-mail crr@uni-jena.de

Tabelle 1 Interatomare Abstände (in pm)

Cu(1)-O(1)	198.2(2)	Cu(2)-O(3)	191.6(2) (2x)
Cu(1)-O(2)	197.6(2)	Cu(2)-O(w1)	199.0(2) (2x)
Cu(1)-O(5)	197.4(2)	Cu(2)-O(w2)	240.1(4) (2x)
Cu(1)-O(6)	197.5(2)	Cu(1)-O(8)	214.9(2)
Anion I			
C(3)-C(4)	140.1(4)	C(3)-C(5)	138.5(4)
C(4)-C(5)	139.7(4)	C(4)-C(7)	150.7(4)
C(6)-O(2)	126.5(3)	C(7)-O(3)	126.2(4)
Anion II			
C(8)-C(9)	140.3(4)	C(8)-C(10)	139.3(4)
C(9)-C(10)	139.1(4)	C(9)-C(12)	151.4(3)
C(11)-O(6)	126.6(3)	C(12)-O(7)	124.0(3)
		C(8)-C(11)	150.8(3)
		C(11)-O(5)	125.3(3)
		C(12)-O(8)	126.5(3)

Abb. 1 Die Koordinationskugel der Cu^{2+} -Kationen. Cu(2) besetzt ein kristallographisches Symmetriezentrum.

chen Verbindung $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liegen zwei kristallographisch unabhängige Cu^{2+} -Ionen vor. Cu(1) besetzt die allgemeine Lage der Raumgruppe P-1, Cu(2) liegt auf einem Inversionszentrum (Wyckoff-Position 1h). Cu(1) ist quadratisch pyramidal von fünf Carboxylatsauerstoffatomen (O(1), O(2), O(5), O(6) und O(8)) koordiniert. Die Cu2O-Bindungslängen der äquatorialen Positionen erstrecken sich auf das enge Intervall zwischen 197.4(2) und 198.2(2) pm (Tab. 1, Abb. 1), die axiale Cu-O-Bindung ist deutlich länger (Cu(1)-O(8) 214.9(2) pm). Cu(2) hat die Koordinationszahl 412. Die kürzeren Cu(2)-O-Bindungslängen treten mit O(3) (191.6(2) pm) aus dem Pyromellitanion und einem Wassermolekül (O(w1), 199.0(2) pm) auf. Der längere Cu(2)-H₂O-Abstand mißt 240.1(4) pm (Tab. 1, Abb. 1). Mit der Methode von Trömel [18, 19] errechnet sich die Bindungsordnung für Cu(1) zu 1.996, für Cu(2) zu 2.151.

Durch Carboxylatgruppen (Abb. 2) werden zwei durch ein kristallographisches Symmetriezentrum miteinander in Beziehung stehende Cu(1)-Ionen zu Paaren mit einem Cu(1)-Cu(1)-Abstand von 267.02(6) pm verbunden. Ähnliche Verhältnisse wurden in Kupfersuccinat [20] mit einem Cu-Cu-Abstand von 261.0(1) pm festgestellt. In metallischem Kupfer beträgt der kürzeste Abstand zwischen Kupferatomen 255.64 pm.

Abb. 2 Cu(1)-Kationen sind durch Carboxylatgruppen miteinander zu Paaren mit kurzem Cu-Cu-Abstand verbunden.

Es liegen ebenfalls zwei kristallographisch unabhängige Pyromellitanionen vor, die Symmetriezentren besetzen. Die Kohlenstoffgerüste der Pyromellitanionen weichen nur wenig von den berechneten Ausgleichsebenen ab (max. 7 pm). Die Carboxylatgruppen sind bei beiden Anionen in unterschiedlichem Maße gegen diese Ebenen verdreht (Anion I: 87.9 und 13.3°, Anion II: 75.7 und 22.6°). Die nicht an Cu^{2+} gebundenen Carboxylatsauerstoffatome sind in beiden Anionen an den kürzesten C-O-Bindungslängen beteiligt (C(7)-O(4) 124.0(4) pm, C(12)-O(7) 124.0(3) pm, Tab. 1).

Aus der Verknüpfung der Anionen II mit Cu(1) resultiert der in Abbildung 3 wiedergegebene parallel zu (001) orientierte zwei-dimensional unendliche Verband. Diese Schichten stehen in [001]-Richtung durch Anionen I, die ebenfalls mit Cu(1) verbunden sind, in Kontakt. Das somit aus Cu(1) und Pyromellitanionen aufgebaute dreidimensionale Koordinationspolymer beinhaltet Cu(2)-Kationen, die zum Ausgleich der negativen Überschuladung des Gerüsts beitragen (Abb. 4). Zum vollständigen Ausgleich der negativen Überschuladung des dreidimensionalen Gerüsts dienen 1,4-Butyldiammoniumkationen, die in kanalartigen Hohlräumen des Gerüsts untergebracht sind. Als weitere Gäste in den Hohlräumen treten Wassermoleküle, die nicht an Cu^{2+} gebunden sind auf (O(w3) und O(w4)). Die 1,4-Butyldiammoniumkationen besetzen kristallographische Symmetriezentren. Die Nichtwasserstoffatome dieser Kationen weichen nur wenig von einer berechneten gemeinsamen Ebene ab (max. 7 pm).

Ohne die 1,4-Butylammoniumkationen und die Wassermoleküle O(w3) und O(w4) lassen sich in verschiedenen Richtungen kanalartige Hohlräume im $\{\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2\}_n^{2n-}$ -Gerüst erkennen. In [001]-Richtung (Abb. 5) verlaufen zwei Kanäle, die mit 1,4-Butyldiammoniumkationen (Kanal A) bzw. mit den nicht an Cu^{2+} gebundenen Wassermolekülen (Kanal B) besetzt sind. Unter Berücksichtigung des Raumbedarfs des Gerüsts lassen sich die lichten Weiten zu 440 pm x 500 pm (A) und 400 pm x 670 pm (B)

Abb. 7 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften. Die Molsuszeptibilität ist bezogen auf die Formel $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

serstoffbrückenbindungen als Protonendonatoren ausschließlich zu Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppen auf, die in drei Fällen mit Cu(1) verbunden sind (Tab. 2). H(1) bildet eine gegabelte H-Brücke aus. Der kürzeste N $\cdots$ O-Abstand tritt mit O(7) auf (280,5 pm), das nicht an Cu $^{2+}$ koordiniert ist. Bei den H-Brücken, in denen Wasser-moleküle als Protonendonatoren wirken, sind als Protonen-akzeptoren mit Ausnahme von O(8) nur Wassermoleküle oder Carboxylatsauerstoffatome vertreten, die nicht an Cu $^{2+}$ gebunden sind.

Experimentelles

Grüne, quaderförmige Einkristalle von $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurden durch Kristallisation in wässriger Lösung bei 55 °C erhalten. Dazu wurden zu 5 ml einer 0,1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung 5 ml einer 0,2 M 1,4-Diaminobutanlösung und 5 ml einer 0,05 M Natriumpyromellitatlösung gegeben. Ein auftretender Niederschlag wurde durch eine geringe Zugabe von 2 M HNO_3 gelöst, anschließend wurde 0,2 g Harnstoff zugesetzt. Nach etwa zwei Tagen schieden sich Einkristalle von $\text{Cu}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ab. Im IR-Spektrum treten als auffällige Banden die durch die Streckschwingungen der Carboxylatgruppe verursachten Absorptionen bei 1568 und 1374 cm^{-1} sowie bei 1139 und 930 cm^{-1} die Absorptionsbanden der C-H-Deformationsschwingung des Pyromellitanions auf.

Tabelle 3 Kristallographische Daten für

Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Cu}_3\text{O}_{24}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 799,73(7) \text{ pm}$ $b = 977,43(8) \text{ pm}$ $c = 1086,27(9) \text{ pm}$ $\alpha = 87,194(7)^\circ$ $\beta = 84,679(7)^\circ$ $\gamma = 74,744(6)^\circ$
Elementarzellvolumen	$0,81540(12) \text{ nm}^3$
Formeleinheiten in der EZ	$Z = 1$
Molmasse	$925,16 \text{ g/mol}$
berechnete Dichte	$1,884 \text{ Mg/m}^3$
Diffraktometer	Siemens P4
Strahlung	MoK α
Monochromator	Graphit
Absorptionskoeffizient	$2,043 \text{ mm}^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0,667/0,838
Meßtemperatur	293 K
Meßmodus	ω -scan
Kristallabmessungen	$0,16 \text{ mm} \times 0,10 \text{ mm} \times 0,26 \text{ mm}$
Θ -Bereich	$2,16$ $26,00^\circ$
F(000)	471
Oktanten	Halbkugel
gemessene Reflexe	3929
davon symmetrieunabhängig	3202
R_{int}	0,0208
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Vollmatrix-LS mit $ F ^2$
verfeinerte Parameter	298
Residualwerte (alle Daten)	R_1 0,0359 wR_2 0,0686
Extrema der letzten Differenz-Fourier-Synthese	$1434/2742 \text{ e/nm}^3$
Programm	SHELXTL [21]

Die simultanthermoanalytische Untersuchung an Luft in einer Netzsch STA 429-Apparatur zeigte, daß die Abgabe von Wasser bei 63 °C beginnt und bis etwa 250 °C zu einem Gewichtsverlust von 14,1 % (theor. 15,6 %) führt, worauf sich unmittelbar eine weitere Zersetzung unter exothermer Bildung von CuO bei 412 °C anschloß.

Die *magnetischen Eigenschaften* der Verbindung wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design, MPMS2) im Bereich zwischen 5 und 295 K untersucht. Unterhalb 65 K kann der Verlauf der Suszeptibilität durch ein Curie-Weiss-Gesetz ($\Theta = 20,73 \text{ K}$) beschrieben werden, was durch eine anti-ferromagnetische Kopplung der Cu(1)-Kationen, die paarweise über ein kristallographisches Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen und eng benachbart sind (267,02(6) pm) sowie dem erwarteten paramagnetischen Verhalten der Cu(2)-Kationen erklärt werden kann (Abb. 7). Bis 295 K konnte keine vollständige Aufhebung der anti-ferromagnetischen Kopplung innerhalb der Cu(1)-Paare beobachtet werden.

Röntgenbeugungsintensitäten wurden bei Zimmertemperatur mit einem Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung bis zu einem maximalen Beugungswinkel von 26° in ω -Abtastung gemessen. Absorptionseffekte wurden numerisch korrigiert. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden. H-Atompositionen wurden Differenz-Fourierkarten entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern in die abschließenden Verfeinerungszyklen aufgenommen.

Kristallographische Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, weitere Daten zur Röntgenstrukturbestimmung wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter CCDC 206172 hinterlegt und können von dort unter der folgenden Adresse abgerufen werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK, Fax 1(1223)336-033, e-mail fileserv@ccdc.cam.ac.uk.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Herrn *Dipl.-Chem. Guido Leibel* für die Ausführung der magnetischen Messungen.

Literatur

- [1] P. J. Hargman, D. Hargman, J. Zubietta, *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] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 79.
- [8] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 57.
- [9] C. Robl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *566*, 144.
- [10] C. Robl, S. Hentschel, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1188.
- [11] C. Robl, S. Hentschel, *Mat. Res. Bull.* **1991**, *26*, 1355.
- [12] C. Robl, *Mat. Res. Bull.* **1992**, *27*, 99.
- [13] S. Hentschel, *Dissertation*, Univ. München **1993**.
- [14] M. Arnold, *Dissertation*, Univ. Jena **1998**.
- [15] R. Köferstein, *Dissertation*, Univ. Jena **2003**.
- [16] C. Robl, in: *Chemistry at the Beginning of the Third Millennium*, L. Fabrizzi, A. Poggi (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 2000, S. 279.
- [17] D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 5.
- [18] M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1983**, *B39*, 664.
- [19] M. Trömel, *Acta Crystallogr.* **1984**, *B40*, 338.
- [20] B. H. O'Connor, E. N. Malsen, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 824.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1994.