

Strukturisomere von Kupfer(I)iodid · Pyridin und ihre Lumineszenzeigenschaften. Darstellung und Kristallstruktur einer neuen Modifikation von $\text{CuI} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

Structural Isomers of Copper(I) Iodide Pyridine and their Luminescence Properties
Synthesis and Crystal Structure of a New Modification of $\text{CuI} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

Erika Eitel und Dieter Oelkrug*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen

und

Wolfgang Hiller und Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **35b**, 1247–1253 (1980); eingegangen am 27. Mai 1980

Copper(I) Iodide Pyridine, Crystal Structure, Luminescence Properties

A new modification of $\text{CuI} \cdot \text{py}$ was prepared by the reaction of a saturated solution of CuI in CH_3CN with a solution of pyridine in ethanol at 60 °C. It crystallizes monoclinic with four formula units in the space group $P2_1/c$. $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ forms a polymeric ribbon structure. Contrary to the cubane-like tetrameric modification, $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ does not show luminescence thermochromism. The luminescence properties of both modifications of $\text{CuI} \cdot \text{py}$ are interpreted.

Einleitung

Die Addukte der Kupfer(I)halogenide mit Stickstoffbasen zeigen häufig auffällige Lumineszenzeigenschaften, die stark temperaturabhängig sind. Diese Lumineszenzthermochromie [1] wird beispielsweise beim kubanähnlichen, tetrameren $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$ beobachtet, und zwar leuchtet die Verbindung bei tiefen Temperaturen intensiv blau, während bei Raumtemperatur eine gelbe bis rote Farbe auftritt. Der Vorgang ist reversibel. In einer früheren Arbeit [2] wurde nachgewiesen, daß das Phänomen durch zwei lumineszenzfähige Terme verursacht wird, von denen der kurzwellig emittierende B-Term an das Vorhandensein eines aromatischen π -Elektronensystems gebunden ist. Die Besetzung des langwellig emittierenden, bisher noch nicht zugeordneten R-Terms, benötigt thermische Aktivierung. Deshalb ist Lumineszenz von diesem Zustand aus nur bei höheren Temperaturen zu beobachten.

Parallel zum Studium der Lumineszenzeigenschaften von $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$ durchgeführte präparative Untersuchungen zeigten, daß im System CuI /Pyridin noch eine zweite Modifikation von $\text{CuI} \cdot \text{py}$

auftritt. Wir berichten im folgenden über die Struktur der neuen Modifikation von $\text{CuI} \cdot \text{py}$. Bei ihr wird die Lumineszenzumwandlung von blau nach rot nicht beobachtet. Da jedoch die Koordination von Cu, N und I in beiden Modifikationen gleich ist, müssen Wechselwirkungen zwischen den Komplexeinheiten eine wichtige Rolle für das Auftreten der Lumineszenzthermochromie spielen. Im folgenden wird daher nach der Beschreibung der Kristallstruktur der neu entdeckten Modifikation ein Modell für die Lumineszenzthermochromie vorgeschlagen, das die Strukturunterschiede beider Modifikationen berücksichtigt.

Darstellung der neuen Modifikation $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$

Die Umsetzung einer gesättigten CuI -Lösung in Acetonitril mit einer Ethanollösung von Pyridin führt bei Zimmertemperatur gewöhnlich zu einem Gemisch aus der bekannten tetrameren und der neuen polymeren Modifikation von $\text{CuI} \cdot \text{py}$. Reines $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$ entsteht, wenn man bei Temperaturen unter 0 °C arbeitet. Zur Darstellung von reinem $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ hingegen muß die Temperatur bis zum Ende der Kristallisation auf 60 °C gehalten werden. Trotz dieses Sachverhalts war es nicht möglich, eine temperaturabhängige Phasenumwandlung im festen Zustand zu beobachten. Hochtemperatur-Guinier-Lenne-Aufnahmen an pulver-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dieter Oelkrug.

förmigen Proben zeigen, daß sich beide Strukturisomere von $\text{CuI} \cdot \text{py}$ bei ca. 60 °C unter Abspaltung von Pyridin zu CuI zersetzen.

Eine Unterscheidung zwischen beiden Modifikationen kann aufgrund der unterschiedlichen Kristallform oder aufgrund der Lumineszenzeigenschaften getroffen werden. $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$ kristallisiert in kompakten, isometrischen Kristallen, während das polymere $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ lange Kristallnadeln ausbildet.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$

Der blau lumineszierende Komplex $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ bildet farblose, nadelförmige Einkristalle, von denen einer mit den Abmessungen $0,05 \times 0,05 \times 0,3$ mm für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Er kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 (Firma Enraf-Nonius Delft) anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt (Tab. I). Zur Registrierung der In-

tensitäten wurde der Kristall im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3^\circ$ bis 27° mit ω/θ scan vermessen. Hierbei wurde MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator) angewandt, um die Absorptionsfehler möglichst gering zu halten. Nach der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 1203 symmetrieunabhängige Reflexe.

Aus einer Patterson-Synthese ergaben sich die Lageparameter der I- und Cu-Atome, deren Verfeinerung bereits auf einen R -Wert von 0,14 führte. Anschließend Differenz-Fourier-Synthesen konnten dann die Lagen der C- und N-Atome entnommen werden. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter ließ sich das Strukturmodell bis zu einem Gütefaktor von $R = 0,044$ verfeinern. Nach der Einführung der berechneten Wasserstoffpositionen verbesserte sich der R -Wert auf 0,042. Eine anschließende Gewichtung der Strukturaktoren mit $\omega = 0,095$ ($\sigma^2 F + 0,001 F^2$) ergab keine weitere Steigerung der Genauigkeit ($R = 0,042$; $R_w = 0,035$). In Tab. II sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome angegeben.

Diskussion der Struktur

Im Gegensatz zum kubanartigen, tetrameren $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$ [3] bildet das polymere $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ eine Bandstruktur aus (Abb. 1, 2), in der die Cu–I-

Tab. I. Kristalldaten von $(\text{CuI} \cdot \text{Py})_\infty$.

Kristallklasse:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/c$
Gitterkonstanten:	$a = 918,2 \pm 0,2$ pm, $b = 420,4 \pm 0,2$ pm, $c = 1904,9 \pm 0,5$ pm, $\beta = 111,56 \pm 0,02^\circ$, $Z = 4$ $V = 684,12 \cdot 10^6$ pm ³ , $\rho_x = 2,617$ g/cm ³ , $\rho_{\text{pyk}} = 2,60$ g/cm ³ .

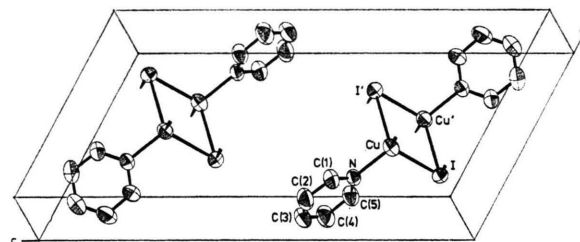


Abb. 1. Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$.

Tab. II. Ortsparameter und Temperaturfaktoren der Atome im $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$.

Die U-Werte sind als 10^{-2} -fache Werte im pm² angegeben. Sie beziehen sich auf den Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I	0,3303(0)	0,0636(1)	0,1501(0)	4,83(3)	3,28(2)	4,93(3)	−0,31(2)	1,89(2)	−0,12(2)
Cu	0,4823(1)	0,0568(3)	0,2977(1)	5,20(5)	5,08(2)	5,82(5)	0,56(5)	2,89(4)	0,51(5)
N	0,320 (1)	0,063 (2)	0,348 (0)	5,1 (3)	4,3 (3)	4,8 (3)	0,0 (3)	2,6 (3)	−0,3 (3)
C(1)	0,344 (1)	−0,078 (2)	0,413 (0)	6,8 (5)	6,9 (6)	5,5 (5)	0,3 (5)	3,3 (4)	0,6 (5)
C(2)	0,235 (1)	−0,072 (3)	0,448 (1)	9,6 (7)	8,9 (7)	6,4 (5)	−0,5 (7)	4,7 (5)	0,6 (6)
C(3)	0,099 (1)	0,087 (3)	0,414 (1)	7,2 (6)	8,8 (8)	8,4 (6)	−0,5 (6)	5,0 (5)	−1,1 (6)
C(4)	0,073 (1)	0,230 (3)	0,347 (1)	6,4 (6)	11,1 (9)	8,5 (7)	2,0 (6)	3,9 (5)	−0,6 (6)
C(5)	0,186 (1)	0,217 (2)	0,315 (1)	5,9 (5)	7,0 (6)	6,6 (5)	1,7 (5)	3,2 (4)	−0,1 (5)

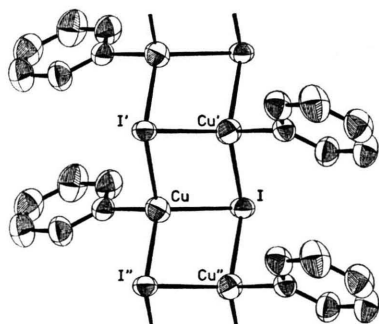


Abb. 2. Darstellung der Bandstruktur von $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ in Projektion parallel $[100]$.

Einheiten treppenartig zu einer Zick-Zack-Leiter verknüpft sind. Die Bandrichtung verläuft parallel zur Kristallachse b , die zugleich Nadelachse ist. Die einzelnen Cu_2I_2 -Segmente der Leiter bilden planare Rauten. Die Verbindung $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ enthält damit das gleiche Strukturelement, das auch im $(\text{CuCl} \cdot \text{py})_\infty$ [4] gefunden wird. Beide Verbindungen sind jedoch nicht isotyp.

$\text{CuI} \cdot \text{py}$ stellt in der Reihe der Komplexe $\text{CuX} \cdot \text{L}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{L} = \text{Lewis-Base}$) das erste Beispiel dar, das im festen Zustand sowohl in der Kubanal- als auch in der Bandstruktur auftritt. Eine ähnliche Strukturisomerie wurde bisher nur bei $\text{AgI} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [5] gefunden, das eine Kuban-Sessel-Isomerie aufweist.

Insgesamt gesehen sind alle drei Strukturelemente, die Kuban-, Sessel- und Band-Struktur, eng miteinander verwandt. Aus der Kubanstruktur kann man durch Lösen von zwei Cu-I -Bindungen und Aufklappen des Würfels die Sesselstruktur ableiten. In ihr haben nun zwei der vier Cu -Atome nur noch die Koordinationszahl drei. Eine Polymerisation der Sesselstruktur führt zur Bandstruktur des $(\text{CuCl} \cdot \text{py})_\infty$. Die Sesselstruktur tritt z.B. im $[\text{CuBr} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ [6]; $[\text{CuI} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ [7] oder im $[\text{AgI} \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ [5] auf.

Im hier untersuchten $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ ist das I-Atom näherungsweise sp^3 -hybridisiert. Es befindet sich an der Spitze einer trigonalen Pyramide 164 pm oberhalb der Basis, die von den Atomen Cu , Cu' und Cu'' gebildet wird. Das Cu -Atom ist ebenfalls sp^3 -hybridisiert und tetraedisch von drei I-Atomen (mittlerer Abstand 266 pm) und der Lewis-Base (Abstand $\text{Cu-N} = 204$ pm) umgeben (Tab. III). Die Cu-I -Abstände sind etwa gleich lang wie im reinen CuI (262 pm) und entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Auch der Cu-N -Abstand ent-

Tab. III. Interatomare Abstände [pm] und Winkel [Grad] im $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ und Vergleich mit $(\text{CuCl} \cdot \text{py})_\infty$ [4].

Abstände	$(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$	$(\text{CuCl} \cdot \text{py})_\infty$
$\text{Cu} - \text{X}$	264,1(1)	253,0
$\text{Cu} - \text{X}'$	268,9(1)	236,3
$\text{Cu} - \text{X}''$	264,4(1)	236,3
$\text{Cu} - \text{N}$	203,8(6)	199,3
$\text{Cu} - \text{Cu}'$	287,5(2)	295,5
$\text{Cu} - \text{Cu}''$	287,5(2)	295,5
$\text{X} - \text{X}'$	446,2(2)	390,3
$\text{X} - \text{X}''$	446,2(2)	390,3
$\text{X}' - \text{X}''$	420,4(2)	
Winkel		
$\text{X} - \text{Cu} - \text{X}'$	113,6(1)	105,8
$\text{X} - \text{Cu} - \text{X}''$	115,2(1)	105,8
$\text{X}' - \text{Cu} - \text{X}''$	104,0(1)	109,0
$\text{X} - \text{Cu} - \text{N}$	107,7(2)	105,0
$\text{X}' - \text{Cu} - \text{N}$	107,7(2)	115
$\text{X}'' - \text{Cu} - \text{N}$	108,7(2)	115
$\text{Cu} - \text{X} - \text{Cu}'$	65,9(1)	74,3
$\text{Cu} - \text{X} - \text{Cu}''$	65,3(1)	74,3
$\text{Cu}' - \text{X} - \text{Cu}''$	104,0(1)	109,0

spricht dem Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung (202 pm [8]). Fast derselbe Abstandswert wird im kubanartigen $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$ (2,04 pm [3]) gefunden. Die Pyridinringe sind erwartungsgemäß planar. Die Abstände und Winkel weichen nicht signifikant von den Werten im freien Pyridin ab. Benachbarte Pyridinringe sind parallel zueinander angeordnet. Der Abstand der Ringebenen entspricht der Gitterkonstanten b .

Innerhalb der rautenförmigen Cu_2I_2 -Vierringe der Bandstruktur treten kurze Cu-Cu -Abstände von 287,5 pm auf, die nur 32 pm länger sind als im Cu-Metall (255,1 pm [9]). Die I-I -Abstände hingegen liegen im erwarteten Bereich. Sie entsprechen etwa dem doppelten van der Waals-Radius (430 pm [10]). Noch kürzere Cu-Cu -Abstände werden in der kubananalogen Modifikation gefunden. Sie variieren von 262–272 pm mit einem Mittelwert von 269 pm. Zugleich nehmen hier die Cu-I -Abstände leicht zu. Ihr mittlerer Wert beträgt 270 pm.

Ein Vergleich mit der Chlorverbindung $(\text{CuCl} \cdot \text{py})_\infty$ zeigt, daß beim Ersatz des Chlors durch Iod die Cu-Cu -Abstände abnehmen (Tab. III). Hierfür können sterische Effekte entscheidend sein. Mit der Zunahme des Radius der Halogenatome rücken diese in der Cu_2X_2 -Raute weiter auseinander, und die X-Cu-X -Winkel nehmen zu. Sie steigen im Durchschnitt von 105,8° auf 114,4° an. Verbunden damit ist eine Verkürzung des Cu-Cu -Ab-

stands. Andererseits haben Berechnungen von Mehrotra und Hoffmann [11] gezeigt, daß neben diesen sterischen Gründen auch bindende Cu-Cu-Wechselwirkungen für die relativ kleinen Abstände verantwortlich gemacht werden können.

Spektroskopische Untersuchungen

Es werden vor allem die Unterschiede zwischen den Elektronenspektren der beiden Modifikationen des $\text{CuI} \cdot \text{py}$ beschrieben. Zur Verdeutlichung der Bandenzuordnung wird $(\text{CuI} \cdot \text{pip})_4$ (pip = Piperidin) [12], ein Komplex ohne aromatisches π -Elektronensystem, mit aufgeführt. Die Argumente für die Zuordnung können allerdings nur angedeutet werden. Sie resultieren aus den Spektren und der Lumineszenzkinetik von etwa 50 Verbindungen zwischen Kupfer(I)-halogenid und Stickstoffbase und werden an anderer Stelle ausführlich dargestellt [13].

Tieftemperaturspektren ($T = 15 \text{ K}$)

Das Spektrum von $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ zeigt keine ungewöhnlichen Aspekte. Die Verbindung emittiert eine einzige Bande im Blauen (B-Bande), deren Lage und Form von der Anregungsfrequenz unabhängig ist. Entsprechendes gilt für das breite Anregungsspektrum, das unabhängig von der Beobachtungsfrequenz ist. Die Stokes-Verschiebung zwischen Lumineszenz- und Anregungsmaximum beträgt 5200 cm^{-1} und liegt damit im üblichen Bereich. Die Banden werden einem (d, π^*) -Übergang zwischen dem höchsten besetzten $3d$ -Orbital des Cu(I) und dem niedrigsten antibindenden π^* -Orbital des Pyridins zugeordnet. Dieser Übergang tritt auch in der tetrameren Modifikation und in vielen Verbindungen mit substituiertem Pyridinliganden auf. Aus den Zusammenhängen zwischen Übergangsenergie und den Substituenten am Pyridin bzw. der Art des Halogenatoms mußte die frühere Zuordnung, bei der ein (π, π^*) -Übergang innerhalb des Pyridins angenommen worden ist [2], korrigiert werden.

Wesentlich komplexer erweist sich das Spektrum der tetrameren Modifikation $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$. Zunächst erscheint bei Anregungsfrequenzen zwischen 25500 und 27500 cm^{-1} die B-Lumineszenz. Die Übergangsenergie ist nur geringfügig höher als im Polymeren, und die Schwingungsstruktur ist etwas besser aufgelöst (Abb. 3). Die Stokes-Verschiebung zum er-

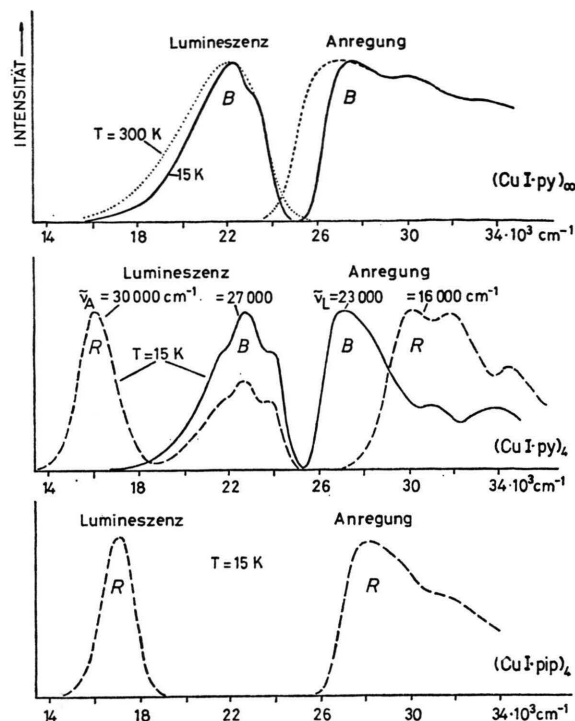


Abb. 3. Lumineszenz- und Anregungsspektren bei tiefer Temperatur (für $(\text{CuI} \cdot \text{py})_\infty$ auch bei 300 K). In $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$ hängt das Lumineszenzspektrum von der Anregungsfrequenz ν_A , das Anregungsspektrum von der Abnahmefrequenz ν_L ab.

sten Anregungsmaximum liegt mit 4100 cm^{-1} ebenfalls in einem ähnlichen Bereich wie im Polymeren. Regt man die Verbindung dagegen in einem Bereich über 27500 cm^{-1} an, dann erscheint eine zweite Lumineszenzbande im Roten (R-Bande). Diese Lumineszenz besitzt ein eigenes Anregungsspektrum (Abb. 3) und klingt schneller ab als die B-Lumineszenz (Tab. IV). Es muß sich also um zwei voneinander unabhängige Lumineszenzprozesse handeln. Ungewöhnlich groß ist im R-Bandensystem die Stokes-Verschiebung von 14000 cm^{-1} .

Bei der Zuordnung der R-Banden kann das Spektrum des tetrameren Piperidin-Komplexes $(\text{CuI} \cdot \text{pip})_4$ helfen. Diese Verbindung besitzt kein aromatisches π -Elektronensystem und deshalb auch keine B-Bande. Es ist aber intensive R-Lumineszenz mit einer Quantenausbeute nahe 1 zu beobachten. Diese Lumineszenz ist zu ihrem Anregungsspektrum wieder auffällig stark Stokes-verschoben (Abb. 3). Eine solche Verschiebung bedeutet z.B., daß die Verbindung von einem Term emittiert, der vom Grundzustand nicht direkt durch Lichtab-

Tab. IV. Lumineszenzmaxima (ν_L), Anregungsmaxima (ν_E) und Lumineszenz-Abklingzeiten (τ) der 1:1-Addukte von Kupfer(I)iodid mit Pyridin (py), 3-Methylpyridin (pic) und Piperidin (pip).

Addukt	B-Bande $d^{10} \leftrightarrow d^9 \pi^*$ ν_L [cm ⁻¹]	ν_E [cm ⁻¹]	τ [10 ⁻ s]	R-Bande $d^{10} \leftrightarrow d^9 s^1$ ν_L [cm ⁻¹]	ν_E [cm ⁻¹]	τ [10 ⁻ s]
T = 15 K						
(CuI · pip) ₄	—	—	—	16 950	28 000	18,7
(CuI · py) _∞	22 250	27 400	45,3	—	—	—
(CuI · py) ₄	22 900	27 000	34,7	16 250	30 200	24,3
CuI · pic	21 900	26 800	31,6	17 000	30 000	26,7
T = 300 K						
(CuI · pip) ₄	—	—	—	16 850	24 200	15,1
(CuI · py) _∞	22 200	27 000	7,6	—	—	—
(CuI · py) ₄	—	—	—	17 100	27 000	11,6
CuI · pic	—	—	—	17 000	26 200	11,1

sorption erreichbar ist, oder daß im angeregten Komplex vor der Emission eine starke geometrische Umordnung stattgefunden hat. Unser Vorschlag, die Banden einem $3 d^{10} \leftrightarrow 3 d^9 4 s^1$ -Übergang zuzuordnen, macht geometrische Umordnungen im Anregungszustand verständlich. Dieser Zustand unterscheidet sich sowohl im radialen wie im angularen Anteil der Elektronendichteverteilung stark vom Grundzustand. Im freien Cu⁺-Ion beträgt die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand 1S_0 ($3 d^{10}$) und dem ersten Anregungszustand $^3D_{1,2,3}$ ($3 d^9 4 s^1$) etwa 23000 cm⁻¹. Wird das Ion in LiCl, also in ein oktaedrisches Ligandenfeld eingebaut, so steigt die Energiedifferenz zum ersten Anregungsterm 3E_g ($3 d^9 4 s^1$) auf 39400 cm⁻¹ für das Absorptionsmaximum bzw. 30800 cm⁻¹ für das Lumineszenzmaximum [14, 15]. (Es sei darauf hingewiesen, daß schon im starren Alkalichloridgitter eine große Stokes-Verschiebung auftritt). Im Fall von nur vier Liganden sind kleinere Übergangsenergien zu erwarten. Damit sprechen die R-Bandenlagen der hier besprochenen Verbindungen für die getroffene Zuordnung.

Temperaturabhängigkeit der Spektren

Während in den Spektren von (CuI · py)_∞ und (CuI · pip)₄ außer Bandenverbreiterungen keine bemerkenswerten Temperatureffekte zu beobachten sind, verschwindet in (CuI · py)₄ die B-Lumineszenz innerhalb eines Temperaturbereichs von ca. 50 K vollständig zugunsten der R-Lumineszenz. Dieses Phänomen tritt auch bei Bestrahlungsfrequenzen unterhalb 27000 cm⁻¹ auf, bei denen die R-Lumineszenz gar nicht direkt anregbar ist (Abb. 3).

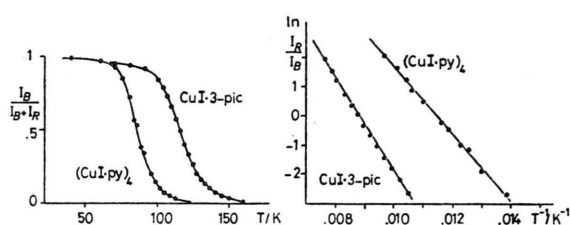


Abb. 4. Links: Intensität der B-Bande, bezogen auf die Gesamtlumineszenz. Rechts: Arrhenius-Darstellung der Lumineszenzumwandlung B → R. Hieraus berechnete Aktivierungsenergien: 9,7 kJ/mol für (CuI · py)₄ und 13,2 kJ/mol für CuI · pic.

Wir konnten bisher nur bei einer einzigen weiteren Verbindung, nämlich CuI · pic (pic = 3-Methylpyridin) ein sowohl in der Lumineszenz wie im Anregungsspektrum zu (CuI · py)₄ analoges Verhalten finden; weiterhin fanden wir auch in diesem System eine zweite Modifikation [13]. Der Bereich der Lumineszenzumwandlung ist allerdings deutlich zu höherer Temperatur verschoben (Abb. 4). Dies zeigt, daß die Stickstoffbase bei der Umwandlung eine Rolle spielt.

Modell der Lumineszenzthermochromie

Da sich die Lumineszenzumwandlung über einen größeren Temperaturbereich erstreckt und die R-Lumineszenz kinetisch als Folgereaktion zu behandeln ist [2], wird nicht eine Strukturänderung des gesamten Kristallgitters, sondern die Dynamik der angeregten Zustände für die Lumineszenzthermochromie verantwortlich gemacht. In den beiden Anregungszuständen, die an den B- und R-Übergängen beteiligt sind, werden folgende Änderungen der Gleichgewichtsstrukturen wahrscheinlich:

Der Übergang $d^{10} \rightarrow d^9\pi^*$

Er besitzt charge-transfer-Charakter, bei dem die Oxidationszahl des Cu im Anregungszustand erhöht wird. Damit kontrahieren die Cu-Valenzorbitale, und die Cu-Ligand-Abstände werden im Anregungszustand kürzer. Die geringste Übergangsenergie ist von einem d-Orbital aus zu erwarten, das dem π^* -Orbital des Pyridins nicht nur energetisch, sondern auch räumlich am nächsten liegt. Dies ist das höchste besetzte, antibindende σ^* -Cu-N-Orbital. Am meisten verkürzt sich daher im Anregungszustand der Cu-N-Abstand.

Der Übergang $d^{10} \rightarrow d^9s^1$

Alle Elektronen bleiben um das Cu-Ion zentriert. Im Anregungszustand dehnt sich das Cu durch das nunmehr besetzte 4s-Orbital aber stark aus, so daß sich die Cu-Ligand-Abstände vergrößern. Außerdem erhält die Elektronendichteverteilung eine stark nichtsphärische Komponente. Damit werden Komplexverzerrungen möglich, die mit Verzerrungen des Grundzustandes von d^9 -Komplexen vergleichbar sind (z.B. Jahn-Teller-Verzerrungen in Cu(II)-Verbindungen). Weiter führt die π -Wechselwirkung zwischen aromatischen Elektronensystemen und den d-Orbitalen zu einer Vorzugsrichtung der Ringebene, da ein halbbesetztes d-Orbital stärker bindet als ein volles.

Besitzen beide Anregungszustände ähnliche Energien, können Termüberschneidungen in der Nähe der Energieminima vorkommen. Zwei wichtige Fälle sind in Abb. 5 schematisch wiedergegeben (es sei festgehalten, daß sich die bei den beiden Übergängen ändernden Kernkoordinaten eigentlich nicht in eine Dimension projizieren lassen). Der linke

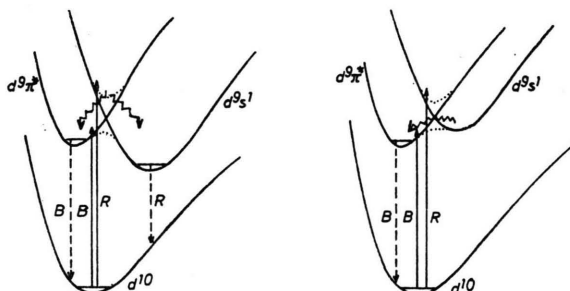


Abb. 5. Potentialflächen-Schema des $\text{CuX} \cdot \text{Pyridin}$. Links: Emission aus beiden Anregungszuständen möglich. Rechts: Emission nur aus $d^9\pi^*$ möglich. $-->$ = Lumineszenz, $-->$ = Absorption, $~~~~>$ = strahlungslos.

Fall repräsentiert die Elektronenübergänge im $(\text{CuI} \cdot \text{py})_4$: Wenn der $(d^9\pi^*)$ -Zustand niederenergetisch angeregt wird (z.B. mit 27000 cm^{-1} , Absorptionspfeil B), dann ist bei tiefer Temperatur nur B-Lumineszenz möglich. Wenn die Anregungsenergie dagegen das Absorptionsgebiet des (d^9s^1) -Zustands erreicht (z.B. 30000 cm^{-1} , Absorptionspfeil R), können sowohl die Potentialminima von $(d^9\pi^*)$ wie von (d^9s^1) durch strahlungslose Relaxation erreicht werden. Damit sind B- und R-Lumineszenz zu beobachten. Bei höherer Temperatur kann das (d^9s^1) -Minimum auch vom $(d^9\pi^*)$ -Minimum aus erreicht werden. Dies ist durch eine thermische Reaktion (also über die Potentialbarriere hinweg) oder durch Energieübertragung (Überlappung von R-Absorptionsbande mit der B-Emissionsbande) möglich. Da die Geschwindigkeiten bei der Prozesse mit zunehmender Temperatur rasch anwaschen, ist eine Änderung der Lumineszenzfarbe zu beobachten, bis schließlich über 110 K die R-Lumineszenz der einzige nachweisbare Emissionsprozeß bleibt.

Natürlich werden Lage und Form der Potentialflächen nicht allein durch die nächsten Nachbarn von Cu(I) bestimmt, sondern auch durch die Komplexverknüpfung und die Gitterkräfte. In diesen Punkten unterscheiden sich die beiden Modifikationen von $\text{CuI} \cdot \text{py}$ sehr voneinander.

1) Im Tetrameren bleiben Anregungsenergie und geometrische Verzerrungen mit hoher Wahrscheinlichkeit innerhalb eines Clusters lokalisiert. Im Polymeren ist dagegen rasche eindimensionale Energiewanderung entlang der Doppelkette möglich. Dies verhindert geometrische Verzerrungen im Anregungszustand, deren Einstellung längere Zeit benötigt als ein Zentrum überhaupt angeregt bleibt.

2) Das starre $[\text{CuI}]_\infty$ -Gerüst setzt Änderungen der Cu-I-Abstände einen größeren Widerstand entgegen als das $[\text{CuI}]_4$ -Gerüst.

3) Die berechneten Dichten ρ_x des Tetrameren ($2,45 \text{ g/cm}^3$) und des Polymeren ($2,62 \text{ g/cm}^3$) sind verschieden. Die höhere Dichte geht auf Kosten des den Pyridinliganden zur Verfügung stehenden Raums. Deshalb sind die weit voneinander stehenden Ringe des Tetrameren leichter aus der Gleichgewichtslage des Grundzustandes auszulenken als die in einem Abstand von nur $4,2 \text{ \AA}$ parallel zueinander orientierten Ringe des Polymeren.

4) Im Tetrameren ist jedes Cu-Atom von drei nächsten Cu-Atomen im mittleren Abstand von

269 pm umgeben, im Polymeren von nur zwei Atomen im größeren Abstand von 288 pm. Der geringere Abstand macht im Tetrameren Metall-Metall-Wechselwirkung wahrscheinlich, die zusammen mit der höheren Koordination das 4s-Orbital energetisch stark absenkt (1) und dadurch den d^9s^1 -Zustand stabilisiert. Da die Metallbindung bei nur teilweise besetzten Orbitalen stärker wird, ist im Anregungszustand sogar eine weitere Attraktion der Cu-Atome denkbar, die die zur Vergrößerung der Cu-I-Abstände aufzubringende Energie teilweise kompensiert.

Alle Punkte führen dazu, daß sich die Gleichgewichtskoordinaten des d^9s^1 -Zustands im Tetrameren weiter vom Grundzustand entfernen als im Polymeren. Schon dies ergibt ein tieferes Energieminimum. Wird die Energieabsenkung durch Metall-Metall-Wechselwirkung verstärkt, kann im Tetrameren schließlich der linke Fall von Abb. 5, im Polymeren dagegen der rechte realisiert sein. Den Beweis für die Notwendigkeit einer Termumkehr liefern die aufgeführten Argumente natürlich nicht. Sicher ist ein entsprechender Fall auch selten. So scheint das Phänomen der Lumineszenzthermochromie bei den 1:1-Addukten eher die Ausnahme als die Regel zu sein. Außer den beiden aufgeführten Verbindungen ist bisher keine 1:1-Verbindung $CuX \cdot L$ (X = Halogen, L = Lewis-Base) mit dualer Lumineszenz bekannt. Alle anderen Addukte der Iodide, Bromide und Chloride mit Pyridin sowie mit mono-, di- oder trimethylierten Pyridinen emittieren unabhängig von der Tempe-

ratur nur die B-Bande. Soweit bisher bekannt ist, kristallisieren diese Verbindungen polymer bzw. dimer mit jeweils paralleler Orientierung der aromatischen Ringe [4]. Wenn in der Literatur trotzdem häufiger über lumineszenzthermochrome Verbindungen berichtet wird, handelt es sich um die 2:1-Addukte $(CuX)_2 \cdot L$. Diese Verbindungen, deren Struktur an anderer Stelle beschrieben wird [16], besitzen aber zweierlei Lumineszenzzentren mit den Koordinationen $[CuX_4]$ und $[CuX_3L]$, so daß das Phänomen dualer Lumineszenz hier unter ganz anderen Gesichtspunkten zu diskutieren ist.

Experimenteller Teil

Im Unterschied zur Literaturvorschrift für $(CuI \cdot py)_4$ [17] werden zur Darstellung von Einkristallen der Modifikation $(CuI \cdot py)_{\infty}$ eine $3 \cdot 10^{-2}$ -molare, ethanolische Lösung von Pyridin und eine gesättigte Lösung von CuI in Acetonitril bei 60 °C im stöchiometrischen Verhältnis gemischt. Innerhalb von zwei Tagen, während der die Lösung auf 60 °C gehalten wurde, wuchsen farblose Nadeln.

Elementaranalyse

Gef.	I 47,0	N 5,1	C 21,8	H 1,8,
Ber.	I 47,08	N 5,2	C 22,28	H 1,87.

Die Methoden zur Aufnahme der Lumineszenz- und Anregungsspektren sowie der Lumineszenzabklingkurven sind in [1] und der dort zitierten Literatur beschrieben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- | | |
|--|--|
| <p>[1] H. D. Hardt u. H. D. De Ahna, <i>Naturwissenschaften</i> 37, 244 (1970).</p> <p>[2] M. Radjaipour u. D. Oelkrug, <i>Ber. Bunsenges. Phys. Chem.</i> 82, 159 (1978).</p> <p>[3] C. L. Raston u. A. H. White, <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> 1976, 2153.</p> <p>[4] J. R. Campbell, C. L. Raston u. A. H. White, <i>Aust. J. Chem.</i> 30, 1937 (1977).</p> <p>[5] B. K. Teo u. J. C. Calabrese, <i>Inorg. Chem.</i> 15, 2474 (1976).</p> <p>[6] M. R. Churchill u. K. L. Kalra, <i>Inorg. Chem.</i> 13, 1427 (1974).</p> <p>[7] M. R. Churchill, B. G. De Boer u. D. J. Donovan, <i>Inorg. Chem.</i> 14, 617 (1975).</p> <p>[8] L. Pauling, <i>Die Natur der chemischen Bindung</i>, S. 237, Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage 1968.</p> | <p>[9] A. F. Wells, <i>Structural Inorganic Chemistry</i>, p. 1021, Clarendon Press, Oxford 1973.</p> <p>[10] L. Pauling, <i>Die Natur der chemischen Bindung</i>, S. 249, Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage 1968.</p> <p>[11] P. K. Mehrotra u. R. Hoffmann, <i>Inorg. Chem.</i> 17, 2187 (1978).</p> <p>[12] V. Schramm, <i>Inorg. Chem.</i> 17, 714 (1978).</p> <p>[13] E. Eitel, Dissertation, Tübingen 1979.</p> <p>[14] J. Simonetti u. D. S. McClure, <i>Phys. Rev. B</i> 16, 3887 (1977).</p> <p>[15] J. Yamazaki, K. Sushida u. H. Baba, <i>J. Luminescence</i> 18/19, 425 (1979).</p> <p>[16] J. Strähle, W. Hiller, E. Eitel u. D. Oelkrug, <i>Z. Kristallogr.</i>, im Druck.</p> <p>[17] H. V. Malik, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 29, 2106 (1967).</p> |
|--|--|