

## NOTIZEN

**Die Kristallstruktur von polymerem  
Bis(dimethyl-glyoximato)-pyrazin-  
eisen(II)<sup>a</sup>**

Crystal Structure of Polymeric  
Bis(dimethylglyoximato)pyrazine Iron (II)<sup>a</sup>

Frank Kubel und Joachim Strähle\*  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **38b**, 258–259 (1983);  
eingegangen am 20. Oktober 1982

Bis(dimethylglyoximato)pyrazine-iron(II),  
Crystal Structure

Bis(dimethylglyoximato)pyrazine-iron(II), (dmgH)<sub>2</sub>Fepyz, crystallizes isotypically with the Co(II) compound (dmgH)<sub>2</sub>Copyz in the space group C2/m, the lattice constants being  $a = 1407$ ,  $b = 680.0$ ,  $c = 919$  pm,  $\beta = 125.6^\circ$ ,  $Z = 2$ . The structure was determined using the powder pattern. It shows planar (dmgH)<sub>2</sub>Fe moieties which are polymerized *via* axially bonded, bridging pyrazine ligands to form a linear chain of symmetry 2/m. The distance Fe–N = 200 pm in the chain is considerably shorter than in (dmgH)<sub>2</sub>Copyz (Co–N = 224 pm), since the latter has one extra electron in an antibonding orbital.

In vorausgehenden Arbeiten berichteten wir über die Synthese polymerer Glyoximato-pyrazin- [2] und -4,4'-bipyridin-Komplexe [3] des zweiwertigen Cobalts und Eisens, die als Modellsubstanzen für eindimensionale elektrische Leiter [4] unser Interesse finden. Die Kristallstrukturanalyse von Bis(dimethylglyoximato)-pyrazin-cobalt(II), (dmgH)<sub>2</sub>Copyz [2] und Bis(dimethylglyoximato)-4,4'-bipyridin-cobalt(II), (dmgH)<sub>2</sub>Cobpy [3], zeigt, daß die planaren Komplexe (dmgH)<sub>2</sub>Co über die axial gebundenen Brückenliganden Pyrazin bzw. 4,4'-Bipyridin zu linearen Ketten polymerisiert sind (Abb. 1). Überraschendes Ergebnis der Untersuchungen ist die Stabilität der Co(II)-Komplexe gegenüber Oxidationsmitteln, obwohl die Co-Atome durch die Komplexbildung eine über die Edelgas-

konfiguration hinausgehende Zahl von 19 Elektronen erreichen. Ungewöhnlich lange Co–N-Abstände von 224 pm ((dmgH)<sub>2</sub>Copyz) bzw. 228 pm ((dmgH)<sub>2</sub>Cobpy) deuten auf eine Besetzung antibindender Orbitale in der Polymerkette hin. In den analogen Fe(II)-Komplexen werden aufgrund der Edelgas-konfiguration festere Bindungen erwartet, für die auch spektroskopische Befunde sprechen [2]. Allerdings war eine genaue Strukturbestimmung wegen des amorphen Charakters der Eisenkomplexe zunächst nicht möglich. Inzwischen gelang es jedoch von (dmgH)<sub>2</sub>Fepyz kristalline Proben zu erhalten und die Struktur anhand des Pulverdiagramms aufzuklären.



Abb. 1. Kristallstruktur von (dmgH)<sub>2</sub>Fepyz.

Die Indizierung des Pulverdiagramms von (dmgH)<sub>2</sub>Fepyz sowie eine Intensitätsberechnung [5] mit den Atomkoordinaten des analogen Co-Komplexes [2] beweisen die Isotypie beider Verbindungen. Ein Vergleich der in Tab. I angegebenen Kristalldaten zeigt, daß lediglich die Gitterkonstanten  $b$ , die der Polymerachse entsprechen, einen merklichen Unterschied aufweisen; und zwar ist  $b$  im Eisenkomplex mit 680 pm um 48 pm kürzer.

Tab. I. Kristalldaten von (dmgH)<sub>2</sub>Fepyz und (dmgH)<sub>2</sub>Copyz.

	(dmgH) <sub>2</sub> Fe pyz	(dmgH) <sub>2</sub> Co pyz [2]
$a$	1407(4) pm	1405,9(2) pm
$b$	680,0(6) pm	728,0(2) pm
$c$	919(2) pm	913,1(3) pm
$\beta$	125,6(1)°	125,80(3)°
$z$	2	2
Raumgruppe	C2/m	C2/m

<sup>a</sup> 20. Mitteilung über: Synthese und Eigenschaften eindimensionaler elektrischer Leiter. 19. Mitt. siehe [1].  
\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Joachim Strähle.

Da sowohl das Metallatom als auch das Zentrum des Pyrazinrings jeweils Symmetriezentren auf der *b*-Achse besetzen, kann der Abstand Fe-N(py<sub>z</sub>) in einfacher Weise und mit guter Genauigkeit bereits aus dieser Gitterkonstanten abgeleitet werden. Er ergibt sich zu  $200,0 \pm 0,2$  pm und ist somit um 24 pm kürzer als im (dmgH)<sub>2</sub>Copyz. Dieses Ergebnis zeigt deutlich den Einfluß der ungünstigen Elektronenbilanz im Cobaltkomplex.

Die nahezu gleiche Größe der jeweiligen Gitterkonstanten *a*, *c* und  $\beta$  in (dmgH)<sub>2</sub>Copyz und (dmgH)<sub>2</sub>Fepyz deutet auf unveränderte Bindungsverhältnisse im planaren Glyoximato-Metall-Komplex hin.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- 
- [1] A. Datz, K. Fischer, M. Hanack, W. Kobel, J. Koch, M. Mezger, O. Schneider und J. Metz, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. **23**, 126 (1982).  
[2] F. Kubel und J. Strähle, Z. Naturforsch. **36b**, 441 (1981).  
[3] F. Kubel und J. Strähle, Z. Naturforsch. **37b**, 272 (1982).

- [4] M. Hanack, F. F. Seelig und J. Strähle, Z. Naturforsch. **34a**, 983 (1979).  
[5] K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe, J. Appl. Crystallogr. **10**, 73 (1977); Lazy Pulverix, Program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction powder patterns.