

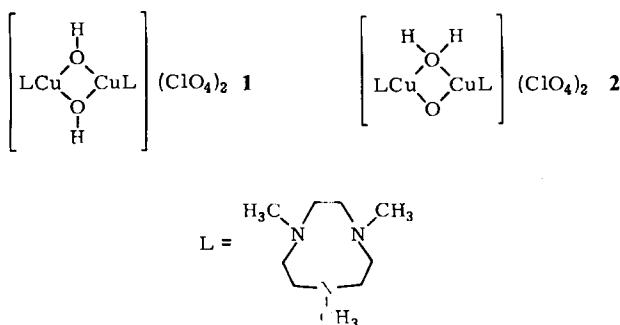
Herstellung, Magnetismus und Kristallstrukturen der Tautomere $[LCu(\mu_2-OH)_2CuL](ClO_4)_2$ (blau) und $[LCu(\mu_2-OH_2)(\mu_2-O)CuL](ClO_4)_2$ (grün): μ -Aqua- μ -oxo- vs. Di- μ -hydroxo-Verknüpfung

Von Phalguni Chaudhuri*, Dirk Ventur, Karl Wieghardt,
Eva-M. Peters, Karl Peters und Arndt Simon

Zweikernige, di- μ -hydroxo-verbrückte Komplexe sind von nahezu allen Übergangsmetallen hergestellt und strukturchemisch gut untersucht worden. Antiferromagnetische und ferromagnetische intramolekulare Wechselwirkungen ungepaarter Elektronen der Metallzentren sind Gegenstand zahlreicher Studien, wobei insbesondere Beziehungen zwischen Struktur und Magnetismus gesucht werden^[1]. Für derartige Verbindungen von Kupfer(II) haben Hodgson und Hatfield et al. eine Korrelation zwischen dem Spin-Wechselwirkungsparameter $2J$ und dem Cu—O—Cu-Bindungswinkel ϕ gefunden^[2]. Wir berichten hier erstmals über die unsymmetrische, tautomere Verbrückung durch einen Oxo- und einen Aqua-Liganden.

Aus wäßrigen Lösungen von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kristallisieren nach Zugabe einer methanolischen Lösung des cyclischen Amins *N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan*^[3] blaue Einkristalle von $\text{I}^{[4]}$.

Interessanterweise erhielten wir aus methanolischen Lösungen von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (*nicht* von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und dem Amin nach Zugabe einer wäßrigen NaClO_4 -Lösung grüne Kristalle von **2**, deren Zusammensetzung identisch mit der von **1** ist^[4]. Wäßrige Lösungen von **2** sind blau; aus ihnen kristallisiert jedoch nur **1**.



Die UV/VIS-Spektren von **1** und **2** im festen Zustand unterscheiden sich etwas: **1**: $\lambda_{\max} = 620, 950 \text{ nm}$; **2**: 630, 1070 nm. Wässrige Lösungen von **1** und **2** sind blau, ihre UV/VIS-Spektren sind identisch: $\lambda_{\max} = 636 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 138 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ≈ 1000 (70).

Die Röntgen-Strukturanalyse von 1 ergab^[5], daß der blaue Kristall aus $[\text{LCu}(\mu\text{-OH})_2\text{CuL}]^{2+}$ -Ionen mit C₁-Symmetrie und isolierten ClO_4^- -Ionen aufgebaut ist (Abb. 1). Die Lagen der H-Atome der OH-Gruppen waren in der Differenzfourier-Synthese als Maxima deutlich zu erkennen.

Überraschenderweise kristallisiert **2** in der gleichen Raumgruppe mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten wie **1**^[5]. Nach einer Strukturanalyse liegt in **2** eine nahezu identische Packung von zweikernigen Dikationen und ClO_4^- -Ionen wie in **1** vor. Allerdings sind in **2** die O-Atome der

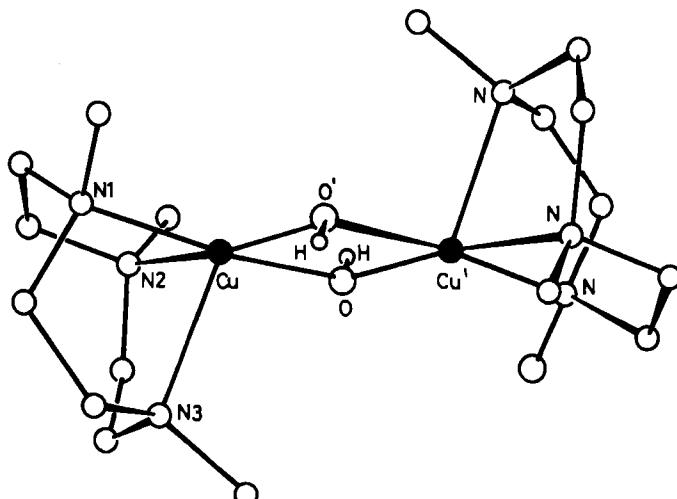


Abb. 1. Struktur des dimeren Kations im Kristall von **1**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] (Werte für **2** in Klammern): Cu—O 193.9(4) (222.0(5)), Cu—O' 193.6(4) (219.9(5)), Cu—N1 208.3(4) (207.3(7)), Cu—N2 206.0(5) (206.4(7)), Cu—N3 223.8(4) (222.1(7)), Cu—Cu' 297.1(1) (303.2(1)), Cu—O—Cu' 100.1(2) (88.6(2)), O—Cu—O' 79.9(2) (91.4(2)), N1—Cu—O' 97.0(2) (91.1(2)), N1—Cu—N2 85.7(2) (86.3(3)), N2—Cu—O' 96.6(2) (90.8(2)), O—Cu—N3 102.6(2) (107.8(2)), N2—Cu—N3 83.6(2) (84.0(3)).

Brücken zwischen den Cu^{II}-Zentren fehlgeordnet (bisher mit ausgeprägt anisotropen Temperaturfaktoren beschrieben), und die H-Atome an den O-Atomen konnten nicht lokalisiert werden. 1 und 2 sind laut Differentialthermalyse im festen Zustand nicht ineinander umwandelbar.

Auf signifikante Unterschiede zwischen **1** und **2** deuten die IR-Spektren im Bereich 3700–3000 und 1800–1600 cm^{-1} . Das Spektrum von **1** weist eine scharfe $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3600 cm^{-1} auf, in Einklang damit, daß keine H-Brückenbindungen ausgebildet werden und kein Kristallwasser vorhanden ist. Das Spektrum von **2** hingegen zeigt eine sehr breite $\nu(\text{O—H})$ -Bande bei 3400 und eine $\delta(\text{H—O—H})$ -Schwingung bei 1630 cm^{-1} ; diese fehlt im Spektrum von **1**.

Da auch **2** kristallwasserfrei kristallisiert, deuten wir diese Befunde durch eine unsymmetrische μ -Aqua- μ -oxo-Verbrückung der beiden Cu^{II}-Zentren. Diese Art der Verbrückung wurde noch nicht beschrieben; auch eine reine μ -Aqua-Verbrückung zwischen Übergangsmetallen ist sehr selten^[9]. Das Kation ist im Kristall von **2** statistisch fehlgeordnet. Auch in **2** werden keine H-Brücken von der Aquabrücke zu ClO₄⁻ gebildet. **1** und **2** sind tautomere Komplexe; in wässriger Lösung liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite von **1**.

Die magnetischen Suszeptibilitäten von **1** und **2**^[6] unterscheiden sich deutlich. Der Ausdruck für die temperaturabhängige Suszeptibilität wurde vom allgemeinen, isotropen Spin-Hamilton-Operator, $H = -2J \cdot S_1 \cdot S_2$, für $S_1 = S_2 = 1/2$ abgeleitet^[7].

$$\chi_M = 2Ng^2\beta^2/3kT \quad [1 + 1/3\exp(-J/kT)]^{-1}$$

Aus ESR-Messungen an 1 konnte $\langle g \rangle$ zu 2.13 bestimmt werden^[8]; für 2 wurde der gleiche Wert angenommen. Für 1 wurde J zu -45 und für 2 zu $+37 \text{ cm}^{-1}$ durch eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. 1 ist also ein Antiferromagnet (Singulett-Grundzustand), während 2 ein Ferromagnet (Triplet-Grundzustand) ist. Der berechnete $2J/\phi$ -Wert für 1 paßt gut in die $2J/\phi$ -Korrelation^[2].

Eingegangen am 10. September,
in veränderter Fassung am 30. Oktober 1984 [Z 989]

[*] Dr. P. Chaudhuri, Dipl.-Chem. D. Ventur, Prof. Dr. K. Wieghardt
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
 Postfach 102148, D-4630 Bochum

E.-M. Peters, Dr. K. Peters, Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Postfach 800665, D-7000 Stuttgart 80

- [1] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* 32 (1982) 203.
[2] a) D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* 19 (1975) 173; b) K. T. McGregor, N. T. Watkins, D. L. Lewis, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 423.
[3] K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3086.
[4] Arbeitsvorschrift: 1: Zu 40 mL einer wäßrigen Lösung von 0.90 g $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden 4 mL einer 1 M methanolischen Lösung von *N,N,N'*-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan gegeben. Die Lösung wurde sofort tiefblau. Aus dieser Lösung wuchsen langsam (24 h) analysenreine Kristalle von 1, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 60–75% bezogen auf $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. – 2: 1.2 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gelöst in 20 mL einer 1 M methanolischen Lösung des cyclischen Amins, wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung (25°C) wurden 10 mL Wasser und 1 mL einer wäßrigen 1 M NaClO_4 -Lösung gegeben. Aus der gekühlten (2°C) Lösung fielen analysenreine grüne Kristalle von 2 aus, die abfiltriert und mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Bei Versuchen, 2 aus wäßriger Lösung umzukristallisieren, kristallisierte immer 1. Beide Salze ergaben nahezu identische Elementaranalysen, die mit den berechneten Werten sehr gut übereinstimmen.
[5] Röntgen-Strukturanalysen von 1 und 2 (Angaben zu 2 in Klammern): P_{21}/n (P_{21}/n), $a = 2041(2)$ (2067(2)), $b = 825.7(4)$ (827.04(4)), $c = 867.1(6)$ (874.7(6)) pm, $\beta = 91.44(6)$ (91.20(6))°, $Z = 2$ (2), $V = 440.0$ (450.3) cm^3 mol⁻¹; $\rho_s = 1.597$ (1.561) g cm⁻³; $R = 0.061$ (0.096) für 2877 (2843) unabhängige Reflexe ($F_0 > 3\sigma(F_0)$); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Syntex R3. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktureruntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51119, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] Magnetische Messungen: Die molaren Suszeptibilitäten von 1 und 2 wurden nach der Faraday-Methode an gepulverten Proben im Temperaturbereich 93–293 K gemessen. Diamagnetische Korrekturen für die Liganden und ClO_4^- wurden mittels der Pascalschen Konstanten durchgeführt.
[7] S. Sikorov, I. Bkouche-Waksman, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 490.
[8] Die vorläufige Auswertung der ESR-Spektren an einem Einkristall von 1 ergeben folgende Spin-Hamilton Parameter: $D = 0.96$ cm⁻¹, $E = -0.037$ cm⁻¹, $g_x = 2.05$, $g_y = 2.08$, $g_z = 2.26$; D. Reinen, A. Ozarowski, unveröffentlicht.
[9] M. Rüegg, A. Ludi, K. Rieder, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1773.

kannt ist^[5] und seine Zusammensetzung sich bei Entgläsung nicht ändert. Kristallines Lithiumdisilicat ist aus Doppelketten von eckenverknüpften SiO_4^{4-} -Tetraedern aufgebaut, wobei jedes Siliciumatom drei gleichen Siliciumatomen benachbart ist. Teilkristallines Lithiumdisilicat enthält kleinste Mikrokristalle eingebettet in eine amorphe Matrix, was in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen und durch Elektronenbeugung leicht nachzuweisen ist.

Bei der Aufnahme der ²⁹Si-NMR-Spektren bemerkten wir, daß sich die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 der ²⁹Si-Kerne in mikrokristallinen und nichtkristallinen Bereichen stark unterscheiden (Sekunden bzw. Stunden!). Dies ermöglichte, die relativen Anteile beider Bereiche zu bestimmen. Ein Spektrum des kristallinen Anteils läßt sich leicht erhalten, eines das die Signale von kristallinem und nichtkristallinem Material enthält, erfordert größeren Aufwand: kurze Pulse (30°) und lange Wartezeiten (90 min).

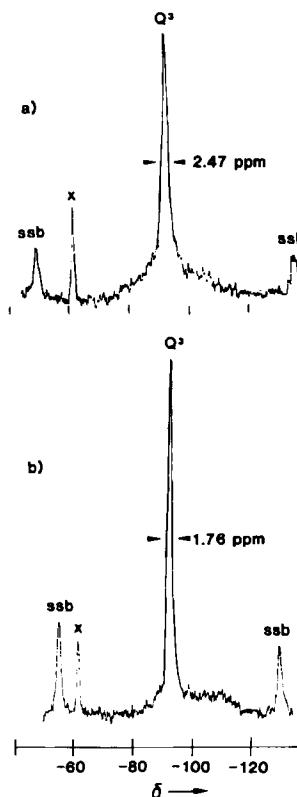


Abb. 1. ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren (59.60 MHz, Bruker CXP-300) von a) teilkristallinem $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ und b) fast völlig kristallinem $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. – Rotationsfrequenz ca. 3.5 kHz, Andrew-Beams-Rotor aus Delrin. δ -Werte bezogen auf TMS. Details siehe Text.

Untersuchung von Struktur und Kristallinität eines Lithiumsilicat-Glases durch ²⁹Si-Magic-Angle-Spinning-NMR-Spektroskopie

Von C. N. R. Rao*, John M. Thomas*, Jacek Klinowski, U. Selvaraj, K. J. Rao, G. Robert Millward und Subramaniam Ramdas

Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Spektroskopie eignet sich zur Untersuchung von Nahordnungen in nichtkristallinen und kristallinen Feststoffen^[1,2]. Nach ²⁹Si-MAS-NMR-spektroskopischen Studien an Silicaten läßt sich die ²⁹Si-chemische Verschiebung mit Si-O-Si-Winkel und Atomabständen korrelieren^[3]. Bei Gläsern, in denen diese Strukturparameter innerhalb einer Probe stark variieren, können Linienbreiten in ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren Information über die Verteilung liefern^[4]. Wir fanden, daß aus solchen Spektren die Verteilung der Si-O-Si-Winkel von Gläsern erhalten werden kann, deren elektronenmikroskopisch ermittelte Kristallinität zwischen 0 und 100% variierte.

Wir untersuchten Lithiumdisilicat-Glas, dessen Kristallinität durch Erhitzen zwischen 0% und 100% eingestellt werden kann. Lithiumdisilicat $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ eignet sich für solche Studien besonders, weil seine Kristallstruktur be-

Selbst Proben, die mikroskopisch fast völlig nichtkristallin (80%) erscheinen, enthalten kleine mikrokristalline Bereiche, so daß ein ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum ein charakteristisches, aber etwas breiteres Signal bei $\delta = -92$ (bezogen auf Tetramethylsilan (TMS)) zeigt (Abb. 1a). Ein breiter Untergrund zwischen $\delta = -70$ und -120 führt von den nichtkristallinen Bereichen der Probe her.

²⁹Si-chemische Verschiebungen in Silicaten liegen zwischen $\delta = -60$ und -120 ; fünf Bereiche sind zu unterscheiden und bestimmten Si-Atomsorten zuzuordnen^[2]: Si-Atome in Monosilicaten, d.h. isolierte SiO_4^{4-} -Gruppen (Q^0), Si-Atome in Disilicaten und an den Enden von Silicatketten (Q^1), Si-Atome in Silicatketten (Q^2), Si-Atome in verknüpften Silicatketten an Verzweigungspositionen (Q^3) und Si-Atome in völlig vernetzten Silicaten (Q^4). Die genauen ²⁹Si-chemischen Verschiebungen innerhalb dieser fünf Bereiche hängen noch von den Si-O-Si-Bindungswin-

* Prof. Dr. C. N. R. Rao, U. Selvaraj, Dr. K. J. Rao
Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science
Bangalore-560012 (Indien)
Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. J. Klinowski, Dr. G. R. Millward,
Dr. S. Ramdas
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)