

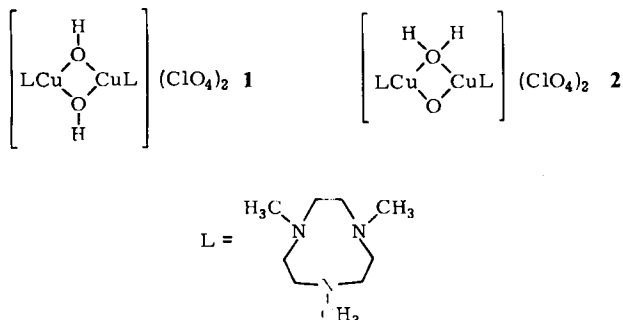
**Herstellung, Magnetismus und Kristallstrukturen der Tautomere  $[\text{LCu}(\mu_2\text{-OH})_2\text{CuL}](\text{ClO}_4)_2$  (blau) und  $[\text{LCu}(\mu_2\text{-OH}_2)(\mu_2\text{-O})\text{CuL}](\text{ClO}_4)_2$  (grün):  $\mu$ -Aqua- $\mu$ -oxo- vs. Di- $\mu$ -hydroxo-Verknüpfung**

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

Zweikernige, di- $\mu$ -hydroxo-verbrückte Komplexe sind von nahezu allen Übergangsmetallen hergestellt und strukturell 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<sup>[1]</sup>. 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  $\phi$  gefunden<sup>[2]</sup>. 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 cyclischenamins  $N,N',N''$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan<sup>[3]</sup> blaue Einkristalle von **1**<sup>[4]</sup>.

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  $\text{NaClO}_4$ -Lösung grüne Kristalle von **2**, deren Zusammensetzung identisch mit der von **1** ist<sup>[4]</sup>. 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**:  $\lambda_{\text{max}} = 620, 950 \text{ nm}$ ; **2**:  $630, 1070 \text{ nm}$ . Wäßrige Lösungen von **1** und **2** sind blau, ihre UV/VIS-Spektren sind identisch:  $\lambda_{\text{max}} = 636 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 138 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $\approx 1000 (70)$ .

Die Röntgen-Strukturanalyse von **1** ergab<sup>[5]</sup>, daß der blaue Kristall aus  $[\text{LCu}(\mu_2\text{-OH})_2\text{CuL}]^{2+}$ -Ionen mit  $C_2$ -Symmetrie und isolierten  $\text{ClO}_4^-$ -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**<sup>[5]</sup>. Nach einer Strukturanalyse liegt in **2** eine nahezu identische Packung von zweikernigen Dikationen und  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen wie in **1** vor. Allerdings sind in **2** die O-Atome der

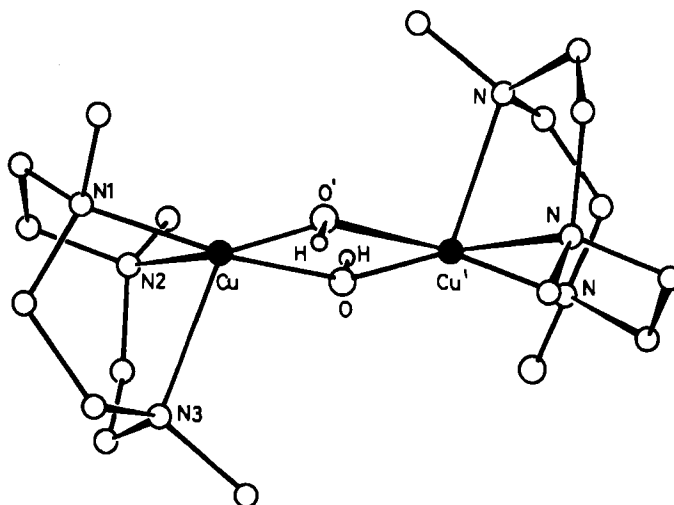


Abb. 1. Struktur des dimeren Kations im Kristall von **1**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $^\circ$  (Werte für **2** in Klammern): Cu–O 193.9(4) (222.0(5)), Cu–O' 193.6(4) (219.9(5)), Cu–N1 208.3(4) (207.3(7)), Cu–N2 206.0(5) (206.4(7)), Cu–N3 223.8(4) (222.1(7)), Cu–Cu' 297.1(1) (303.2(1)); 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  $\text{Cu}^{II}$ -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 Differentialthermoanalyse im festen Zustand nicht ineinander umwandlungsfähig.

Auf signifikante Unterschiede zwischen **1** und **2** deuten die IR-Spektren im Bereich  $3700\text{--}3000$  und  $1800\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum von **1** weist eine scharfe  $\nu(\text{OH})$ -Bande bei  $3600 \text{ cm}^{-1}$  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  $1630 \text{ cm}^{-1}$ ; diese fehlt im Spektrum von **1**.

Da auch **2** kristallwasserfrei kristallisiert, deuten wir diese Befunde durch eine unsymmetrische  $\mu$ -Aqua- $\mu$ -oxo-Verbrückung der beiden  $\text{Cu}^{II}$ -Zentren. Diese Art der Verbrückung wurde noch nicht beschrieben; auch eine reine  $\mu$ -Aqua-Verbrückung zwischen Übergangsmetallen ist sehr selten<sup>[9]</sup>. Das Kation ist im Kristall von **2** statistisch fehlgeordnet. Auch in **2** werden keine H-Brücken von der Aquabrücke zu  $\text{ClO}_4^-$  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**<sup>[6]</sup> 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<sup>[7]</sup>.

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

Aus ESR-Messungen an **1** konnte  $\langle g \rangle$  zu 2.13 bestimmt werden<sup>[8]</sup>; 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 (Triplett-Grundzustand) ist. Der berechnete  $2J$ -Wert für **1** paßt gut in die  $2J/\phi$ -Korrelation<sup>[2]</sup>.

[\*] 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

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

- [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. Wiegand, 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  $\text{NaClO}_4$ -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):  $P2_1/n$  ( $P2_1/n$ ),  $a = 2041(2)$  (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)  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ;  $\rho_x = 1.597$  (1.561)  $\text{g cm}^{-3}$ ;  $R = 0.061$  (0.096) für 2877 (2843) unabhängige Reflexe ( $F_0 > 3\sigma(F_0)$ );  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Syntex R3. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen 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  $\text{ClO}_4^-$  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:  $D = 0.96 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E = -0.037 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_x = 2.05$ ,  $g_y = 2.08$ ,  $g_z = 2.26$ ; D. Reinen, A. Ozarowski, unveröffentlicht.  
 [9] M. Rüegg, A. Ludi, K. Rieder, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1773.

## Untersuchung von Struktur und Kristallinität eines Lithiumsilicat-Glases durch $^{29}\text{Si}$ -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<sup>[1,2]</sup>. Nach  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-spektroskopischen Studien an Silicaten läßt sich die  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebung mit Si-O-Si-Winkeln und Atomabständen korrelieren<sup>[3]</sup>. Bei Gläsern, in denen diese Strukturparameter innerhalb einer Probe stark variieren, können Linienbreiten in  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren Information über die Verteilung liefern<sup>[4]</sup>. 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-

kannt ist<sup>[5]</sup> und seine Zusammensetzung sich bei Entglasung nicht ändert. Kristallines Lithiumdisilicat ist aus Doppelketten von eckenverknüpften  $\text{SiO}_4^{4-}$ -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  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren bemerkten wir, daß sich die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  der  $^{29}\text{Si}$ -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).

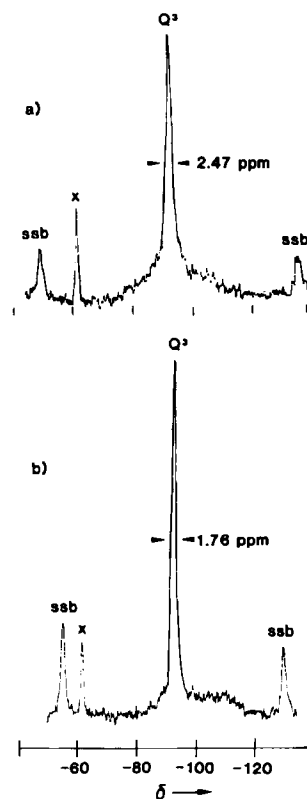


Abb. 1.  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren (59.60 MHz, Bruker CXP-300) von a) teilkristallinem  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  und b) fast völlig kristallinem  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ . – Rotationsfrequenz ca. 3.5 kHz, Andrew-Beams-Rotor aus Delrin.  $\delta$ -Werte bezogen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

Selbst Proben, die mikroskopisch fast völlig nichtkristallin (80%) erscheinen, enthalten kleine mikrokristalline Bereiche, so daß ein  $^{29}\text{Si}$ -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  $-120$  rührt von den nichtkristallinen Bereichen der Probe her.

$^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen in Silicaten liegen zwischen  $\delta = -60$  und  $-120$ ; fünf Bereiche sind zu unterscheiden und bestimmten Si-Atomsorten zuzuordnen<sup>[2]</sup>: Si-Atome in Monosilicaten, d.h. isolierte  $\text{SiO}_4^{4-}$ -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  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen innerhalb dieser fünf Bereiche hängen noch von den Si-O-Si-Bindungswinkel-

[\*] 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)