

Dynamik von Liganden-Wassermolekülen in dreikernigen Carboxylatkomplexen

Heinz Dieter Lutz*

Dreikernige Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel $[M_3O(L)_6(L_t)_3]$ ($M = \text{Übergangsmetall}$, $L = \text{zweizähniger Brückenligand}$, $L_t = \text{terminaler Ligand}$) mit zentralem Sauerstoffatom haben sich als wichtige Modellsubstanzen für Studien einiger grundlegender chemischer und physikalischer Phänomene erwiesen.^[1] Zur Untersuchung der Dynamik von Liganden-Wassermolekülen in solchen dreikernigen Carboxylatkomplexen haben Stride et al.^[2] Messungen mit der inkohärenten inelastischen Neutronenstreuungsspektroskopie (IINS) an dem Chrom-Aacetat-Komplex $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CRAC, CRACHH) sowie an teildeuterierten $([\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{D}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ (CRACHD), $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CD}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CRACDH)) und isotopenverdünnten Präparaten (ca. 5 % H; $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CD}_3\text{CO}_2)_6(\text{D}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 5\text{D}_2\text{O}$ (CRACDD)) durchgeführt. Die beobachteten IINS-Signale wurden aufgrund des großen Neutronenstreuungsquerschnitts von Wasserstoffatomen den Schwingungen der Acetat-Methylgruppen und insbesondere denen der Liganden- und Kristallwassermoleküle zugeordnet, d.h. der Deformationsschwingung ($\delta(\text{HOH})$) und der Pendel- ($\rho(\text{H}_2\text{O})$ oder $r(\text{H}_2\text{O})$), Kipp- ($\omega(\text{H}_2\text{O})$ oder $\gamma(\text{H}_2\text{O})$) und Torsions-Libration ($\tau(\text{H}_2\text{O})$ oder $t(\text{H}_2\text{O})$) sowie der Cr-OH₂-Translationsschwingung ($\nu(\text{CrOH}_2)$).^[3]

Bei den in partiell deuterierten und in isotopenverdünnten Präparaten neben H₂O und D₂O vorliegenden HDO-Molekülen ist, wie Stride et al. zu Recht postuliert haben,^[2] eine intramolekulare Kopplung der OH- bzw. OD-Streckschwingungen nicht mehr möglich. Die Frequenz der beobachteten OH-Streckschwingung von HDO entspricht dann dem Mittel

der symmetrischen (ν_{sym}) und der antisymmetrischen OH-Streckschwingung (ν_{asym}) der H₂O-Moleküle. Analoge Überlegungen kann man, wie von Stride et al. vorgenommen,^[2] auch für die Out-of-plane-Librationen ($\gamma(\text{H}_2\text{O})$ und $t(\text{H}_2\text{O})$) anstellen.^[4, 5] Bei den In-plane-Schwingungen ($\delta(\text{HOH})$ und $r(\text{H}_2\text{O})$) ist dies jedoch nicht möglich. Bei $\delta(\text{HOH})$ handelt es sich nämlich um eine innere Schwingung, an der im wesentlichen kovalente Bindungen innerhalb der H₂O- oder der HDO- und D₂O-Moleküle beteiligt sind. Die Pendelschwingung ($r(\text{H}_2\text{O})$) ist dagegen eine äußere Schwingung, bei der die Moleküle mehr oder weniger als starre Einheiten schwingen. Sie wird in erster Linie von den Gitterkräften bestimmt. Die von Stride et al. diskutierte Annahme, daß die Frequenz der In-plane-OH- und der -OD-Deformationschwingung von HDO-Molekülen den Mittelwerten der Frequenzen von $\delta(\text{HOH})$ und $r(\text{H}_2\text{O})$ bzw. $\delta(\text{DOD})$ und $r(\text{D}_2\text{O})$ entspricht,^[2] entbehrt daher jeder Grundlage. So wird die Deformationsschwingung von HDO-Molekülen ($\delta(\text{HDO})$) in festen Hydraten und Aquakomplexen bei $1400 - 1460 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet^[5] und nicht bei ca. 970 cm^{-1} , wie von Stride et al.^[2] angenommen. Zumindest in diesem Punkt muß die Arbeit von Stride et al.^[2] korrigiert werden.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3639

Stichwörter: Carboxylatkomplexe • Isotopeneffekte • Korrespondenz • Schwingungsspektroskopie

[*] Prof. Dr. H. D. Lutz
Anorganische Chemie I
Universität-Gesamthochschule Siegen
D-57068 Siegen
Fax: (+49) 271-740-2555
E-mail: lutz@chemie.uni-siegen.de

- [1] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 195.
- [2] J. A. Stride, U. A. Jayasoorya, J. Eckert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *111*, 116.
- [3] Bei den H₂O-Librationen werden nach den in der zitierten Arbeit (Lit. [2]) verwendeten Symbolen die hierfür in der Literatur allgemein üblichen genannt.
- [4] A. Eriksson, J. Lindgren, *Acta Chem. Scand. A* **1978**, *32*, 737.
- [5] H. D. Lutz, *Struct. Bonding (Berlin)* **1988**, *69*, 97.