

Untersuchung der Dynamik von Liganden-Wassermolekülen in dreikernigen Carboxylat-komplexen mit zentralem Sauerstoffatom durch inkohärente inelastische Neutronenstreuungsspektroskopie**

John A. Stride, Upali A. Jayasooriya* und Jürgen Eckert

Dreikernige Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel $[M_3O(L)_6(L_t)_3]$ mit zentralem Sauerstoffatom haben sich als wichtige Modells substanzen für Studien einiger grundlegender chemischer und physikalischer Phänomene erwiesen (M: Übergangsmetall, L: zweizähliger Brückenligand, L_t : terminaler Ligand).^[1] Von besonderem Interesse ist der Mechanismus des Elektronentransfers bei den gemischtvalenten Komplexen dieses Typs. Viele Arbeiten hatten daher zum Ziel, durch Messung der niedrig liegenden Schwingungs- und magnetischen Übergänge detaillierte Kenntnisse der Potentialenergieflächen dieser Verbindungen zu erhalten. Die größten Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Signale der Verbindungen bereiteten bislang die Schwingungen der Wassermoleküle, die als terminale Liganden L_t oder als Kristallwasser vorliegen können. Wir stellen hier ein Experiment zur inelastischen Neutronenstreuungsspektroskopie an einer isotopisch verdünnten Spezies vor; durch diese Methode wird die Zuordnung der Schwingungssignale in solchen stark wasserstoffverbrückten Systemen wesentlich erleichtert.

Die am besten untersuchte Verbindung dieses Typs ist der Chrom-Acetat-Komplex $[Cr_3O(CH_3CO_2)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 5H_2O$ (CRAC), der auch als erster hergestellt worden war.^[2-7] Über eine Kristallstrukturbestimmung von CRAC berichteten Chang und Jeffreys;^[8] sie konnten zeigen, daß die Verbindung in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle in Lagen mit C_1 -Symmetrie kristallisiert. Diese Analyse war allerdings nicht sehr genau, und man konnte nicht hinreichend zwischen den nicht koordinierenden Wassermolekülen und den Gegenionen unterscheiden. So hatte sie zum Ergebnis, daß diese Einheiten in hohem Maße wechselseitig fehlgeordnet sind. Eine präzisere Neubestimmung dieser Kristallstruktur^[9] ergab dagegen, daß die Chloridionen wohldefinierte Positionen besetzen und daß keine Fehlordnung zwischen ihnen und den Wassermolekülen

vorliegt. Bei Temperaturen von 211.4 bis 215.5 K wurden Phasenübergänge festgestellt, die durch Anomalien der spezifischen Wärme^[10] sowie NMR-spektroskopisch bestätigt wurden. Aus Röntgenbeugungsexperimenten ergibt sich darüber hinaus die Raumgruppe $P2_12_12$ bei tiefer Temperatur, wobei die Elementarzelle entlang der c -Achse doppelt so groß ist. Zwar ist die Tieftemperaturstruktur noch nicht vollständig bestimmt, doch es ist bekannt, daß sie eine gleiche Zahl von zwei kristallographisch nicht äquivalenten Gruppen trimerer Komplexionen enthält. Sorai et al.^[10] fanden heraus, daß die spezifische Wärme bei tiefer Temperatur am besten erklärt werden kann, wenn man annimmt, daß eine der beiden Gruppen von Verbindungen eine wesentlich verzerrtere Geometrie aufweist als die andere. Zu diesem Ergebnis kamen auch Ferguson und Güdel^[11] durch Elektronenspektroskopie und unsere Arbeitsgruppe^[12] durch magnetische Neutronenstreuung.

Gemischtvalente Verbindungen dieser Klasse und solche mit verschiedenen Metallionen haben für die zentrale trigonale Einheit die allgemeine Formel $A_2^III B^IV O$, wobei das Ion B gleich oder ungleich A sein kann. Die Untersuchungen über die Schwingungs- und magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen deuten auf eine starke Verzerrung der Bindungsgeometrie am zentralen Sauerstoffatom hin.^[13, 14] Von den Aquakomplexen liegen keine Strukturdaten vor, möglicherweise weil sie sich meistens nur schwer kristallisieren lassen.

Mehrere Arbeiten beschäftigten sich mit den Schwingungsspektren der dreikernigen Carboxylatkomplexe.^[13, 15, 16] Die Komplexität der Verbindungen äußert sich in einer großen Zahl von Normalschwingungen, und die genaue Zuordnung nach dem semiempirischen Kraftfeldansatz ist nicht trivial.^[17] Durch Isotopensubstitutionsversuche waren aber viele Zuordnungen möglich. Von besonderem Interesse sind die Identifizierung der Schwingungen des zentralen Sauerstoffatoms und die Nutzung dieser Schwingungen für die Untersuchung der Elektronentransfereigenschaften der gemischtvalenten Verbindungen.

Obwohl diese Verbindungen mit etlichen Methoden intensiv untersucht worden sind, blieben alle Bemühungen erfolglos, mit denen die Stärke der Bindungswechselwirkung zwischen einem Metallion und einem terminalen Wasserliganden bestimmt werden sollte. Frühere Versuche zur Zuordnung der Metall-Wasser-Streckschwingung in den Schwingungsspektren dieser Verbindungen wurden stets durch die Interferenz von starken überlappenden Carboxylatbanden verhindert, die sowohl in den Infrarot- als auch in den Raman-Spektren auftreten.^[15] Dieses Problem kann mit der inkohärenten inelastischen Neutronenstreuungsspektroskopie (IINS) überwunden werden. Bei dieser Methode werden die Intensitäten des Energietransfers bestimmt durch den Neutronenstreuungsquerschnitt der Atome und ihre Bewegungsamplituden in der für den Übergang relevanten Normalschwingung. Wasserstoff als leichtestes Element hat den größten inkohärenten Streuungsquerschnitt (fast eine Größenordnung größer als bei jedem anderen Element) und dominiert daher die IIN-Spektren von Molekülen, die Wasserstoff enthalten. Von besonderem Interesse sind ferner Substitutionsstudien mit Deuterium. Neben einer Verschie-

[*] Dr. U. A. Jayasooriya, Dr. J. A. Stride^[+]

School of Chemical Sciences

University of East Anglia

Norwich NR47TJ (Großbritannien)

Fax: (+44) 1603-259-396

E-mail: u.jayasooriya@uea.ac.uk

Dr. J. Eckert

LANSCE, Los Alamos National Laboratory, New Mexico (USA)

[+] Derzeitige Adresse:

BENSCE, Hahn-Meitner-Institut, D-14109 Berlin

[**] Wir danken dem Science and Engineering Research Council, Großbritannien, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und ein Stipendium für J.A.S. Diese Arbeit wurde dadurch ermöglicht, daß wir Einrichtungen am Los Alamos Neutron Scattering Centre und der Neutron User Facility nutzen konnten, die vom Department of the Environment/Office of Basic Energy Science finanziert wird. Für hilfreiche Diskussionen danken wir ferner Dr. Roderick Cannon.

bung der Frequenzen zu niedrigeren Werten, die auch in den Infrarot- und Raman-Spektren beobachtet werden, stellt man ferner fest, daß der jeweils interessierende Schwingungsmodus beinahe vollständig verschwindet, da der inkohärente Streuungsquerschnitt von Deuterium besonders klein ist. Auf diese Weise sind eventuell zuverlässige Zuordnungen möglich. Bisherige Versuche zur Untersuchung der Metall-Wasser-Schwingungsmoden durch IINS blieben erfolglos, weil im Festkörper ein starkes Netz von Wasserstoffbrückenbindungen von koordinierendem und nicht koordinierendem Wasser vorliegt.^[15] Diese Wasserstoffbrückenbindungen liefern im Bereich zwischen ca. 400 und 800 cm^{-1} eine Hüllkurve von Signalen, die keine präzise Zuordnung zu den Schwingungen des koordinierenden Wassers zuläßt.

Wir berichten hier über ein Experiment, bei dem wir eine Isotopenverdünnungstechnik anwendeten, um die O-H-Schwingungen von den Signalen des Wasserstoffbrückennetzes (einschließlich der Signale für Kristallwasser) zu entkoppeln. Die breiten Banden, die in den IIN-Spektren nicht-deuterierter Verbindungen auftreten, ließen sich fast vollkommen unterdrücken, wenn die Messung an einer nahezu vollständig deuterierten Probe (ca. 5% H) durchgeführt wurde; dadurch waren die $n(\text{M-OH}_2)$ -Schwingungen besser zu erkennen.

Die IINS-Messungen wurden bei einer Probentemperatur von ca. 20 K am Filter Difference Spectrometer (FDS)^[18] am LANSCE, Los Alamos, New Mexico, USA, mit einem nutzbaren Spektralbereich von ca. 75–3500 cm^{-1} durchgeführt. Die Spektren wurden mit einem Be-Filterdetektor aufgenommen. Mit einer numerischen Methode nach Mezei und Vorderwisch et al.^[19, 20] wurde die durch lange Flugzeit bedingte Divergenz herausgefiltert und so die Auflösung der Spektren erhöht. Wegen unzureichender Zählstatistik sind die hier dargestellten Spektren allerdings nur im Bereich unterhalb von etwa 1500 cm^{-1} aussagekräftig. Die Proben wurden nach Literaturangaben^[15] erhalten und durch Elementaranalysen und Infrarot-Spektren charakterisiert. Es zeigte sich, daß die Synthesemethoden für die hier untersuchten Verbindungen mit verschiedenen Metallen zu stöchiometrisch zusammengesetzten Produkten führen.^[15, 21]

Gegenüber den Infrarot- und Raman-Verfahren ist bei den IIN-Spektren mit möglicherweise nicht unerheblichen Komplikationen zu rechnen: Möglich ist das Auftreten von Oberton- und Kombinationsbanden und das gleichzeitige Auftreten der externen mit jeder internen Schwingung, das von der Stärke der betreffenden Kopplung abhängt. Wir schlagen hier deshalb eine Zuordnung vor, die auf einem Vergleich der Spektren aller Isotopomere beruht. Dieser wird durch Spektrendekonvolution erleichtert.

Abbildung 1a zeigt das IIN-Spektrum von CRACHH ($[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Es herrscht ein breites Signal vor, das sich von ca. 400 bis 800 cm^{-1} erstreckt und das sich auf das Kristallwasser zurückführen läßt. Aus dieser breiten Hüllkurve ragen mindestens vier Signale heraus (deren Intensität bei den entsprechenden partiell deuterierten Verbindungen vom ^1H -Gehalt abhängt). Das Spektrum weist darüber hinaus ein deutliches Signal bei ca. 1000 cm^{-1} und mehrere Peaks unterhalb von 400 cm^{-1} auf. Die partiell deuterierte Probe, $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CD}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

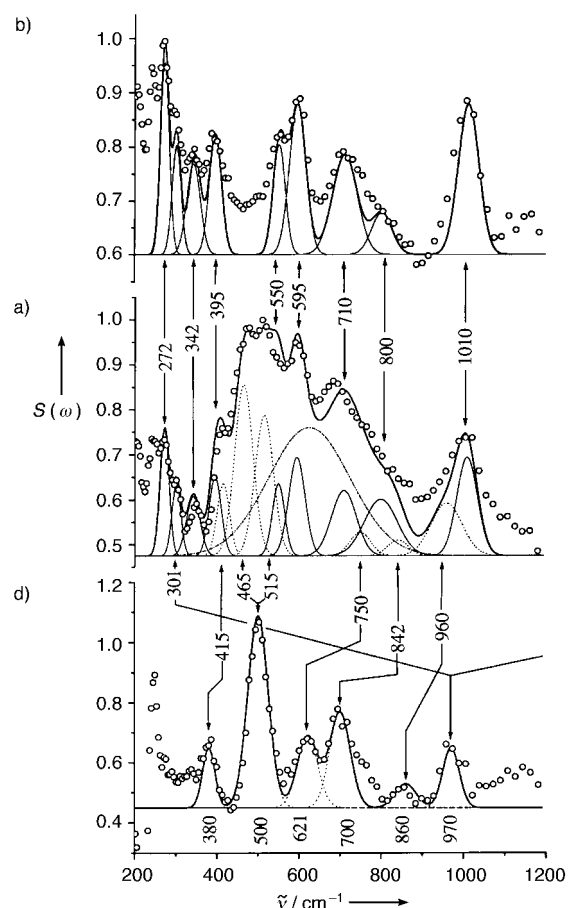


Abbildung 1. IIN-Spektren von b) CRACHD, a) CRACHH und d) CRACDD bei 20 K, die die durch die Isotopensubstitution hervorgerufenen Verschiebungen der Signalpositionen erkennen lassen. (Die Spektren sind mit (b), (a) und (d) bezeichnet zwecks Konsistenz mit den Spektren in Abbildung 4 und 5, d. h., das Deuterierungsmuster ist für (a), (b) und (d) jeweils gleich.) Spektrendekonvolutionen sind gezeigt, um die vorgeschlagenen Zuordnungen zu verdeutlichen. $S(\omega)$ = Intensität der inelastischen Streuung (in willkürlichen Einheiten), $\tilde{\nu}$ = Verlust der Neutronenenergie.

(CRACDH), lieferte ein Spektrum, in dem diese Signale mit stark verringerter Intensität auftreten. Dies deutet darauf hin, daß diese Normalschwingungen zu den Acetatgruppen gehören (Abbildung 2). Übrig bleiben die sehr intensiven breiten Signale, die von den Schwingungen der Wassermoleküle herrühren.

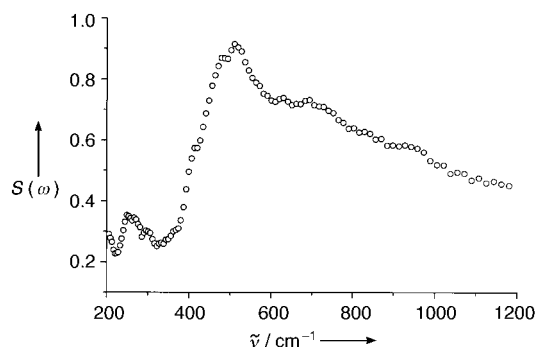


Abbildung 2. IIN-Spektrum von CRACHD bei 20 K. Bezüglich des Deuterierungsmusters entspricht diese Abbildung den Abbildungen 4c und 5c.

Durch Verwendung von D_2O und CH_3COOH bei der Synthese konnten wir $[Cr_3O(CH_3CO_2)_6(D_2O)_3]Cl \cdot 5D_2O$ (CRACHD) herstellen; die breiten Peaks der H_2O -Schwingungen, die die anderen Spektren dominieren, treten im IIN-Spektrum dieser Verbindung nicht auf (Abbildung 1 b). Vielmehr enthält es die Acetat-Schwingungen als relativ scharfe Signale bei ca. 272, 342, 395, 550, 595, 710, 800 und 1010 cm^{-1} ; diese Werte entsprechen zum Teil recht gut der Feinstruktur, die beim breiten H_2O -Signal im Spektrum von CRACHH erkennbar ist.

Das IIN-Spektrum der vollständig deuterierten Verbindung $[Cr_3O(CD_3CO_2)_6(D_2O)_3]Cl \cdot 5D_2O$ (CRACDD) ist in Abbildung 1 d wiedergegeben. Der intensivste Peak ist hier ein relativ scharfes Signal bei ca. 500 cm^{-1} . Bei ca. 380, 621, 700, 860 und 970 cm^{-1} treten weitere Signale auf, die offensichtlich zu den Schwingungen der Restprotonen gehören (siehe unten). Diese Untersuchung beschränkt sich im wesentlichen auf die Schwingungsmoden der Wasserliganden, da man hierüber bislang am wenigsten wußte. Die Probe, die wir hier IIN-spektroskopisch untersuchen, enthält nur wenige HOD-Moleküle in einer D_2O -Matrix; im Hinblick auf Schwingungswechselwirkungen ist das Wasserstoffbrückennetz daher so weit aufgelockert, daß man die Protonenschwingungen der HOD-Moleküle als lokalisierte Schwingungsmoden betrachten kann. Die Spektren, die man von solchen isotopisch verdünnten Proben erhält, lassen sich verstehen, wenn man die Entwicklung der Normalschwingungsmoden aus ihren jeweiligen internen Schwingungsmoden betrachtet (Abbildung 3). Im gebundenen Wasser sind die Normalschwingungen $\nu_s(HOH)$ und $\nu_{as}(HOH)$ phasengleiche und phasenver-

schobene Kombinationen der internen O-H-Streckschwingungen. In HOD wird diese Kombination weitgehend verschwinden, so daß zum einen eine O-H-Streckschwingung übrigbleibt, deren Frequenz ungefähr in der Mitte zwischen den Werten von $\nu_s(HOH)$ und $\nu_{as}(HOH)$ liegt, zum anderen eine O-D-Streckschwingung, deren Frequenz beinahe $\frac{1}{\sqrt{2}}$ mal so groß ist wie die O-H-Schwingungs-Frequenz. Diese Schwingungen treten bei höheren Frequenzen auf und sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

Analog läßt sich das Ergebnis für die jeweils zwei O-H-Inplane-Deformationsschwingungen (die Scherenschwingung $\delta(HOH)$ und die Pendelschwingung $\rho(HOH)$) und Out-of-plane-Schwingungen (die Kippschwingung $\omega(HOH)$ und die Torsionsschwingung $\tau(HOH)$) vorhersagen. Der Übergang von HOH zu HOD liefert damit zusammengefaßt folgendes Ergebnis: Jedes dieser beiden Frequenzpaare von HOH wird ersetzt durch eine Bande, deren Frequenz wegen der nun isolierten Normalschwingung der O-H-Bindung ungefähr beim Mittelwert der beiden HOH-Schwingungs-Frequenzen liegt, und einen zweiten Peak für die Schwingung der O-D-Bindung, der etwa um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ niedriger liegt. Das Signal dieser Schwingung wird jedoch im IIN-Spektrum nur mit wesentlich geringerer Intensität auftreten, da Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff einen sehr geringen Querschnitt für die inkohärente Neutronenstreuung hat. Die verbleibende interne Schwingung des koordinierenden Wassers, die $Cr-OH_2$ -Streckschwingung, verhält sich anders als die übrigen genannten Schwingungsmoden; entsprechend der Massenzunahme des Liganden von 18 (H_2O) auf 19 (HOD) atomare Masseneinheiten ist nur eine relativ kleine Veränderung zu erwarten. Ebenso werden die Librationsmoden des Kristallwassers durch die mit dieser Isotopenvariation einhergehende Veränderung des Trägheitsmoments nur geringfügig verschoben.^[22, 23]

Die Wassermoleküle der Proben von CRACDD und CRACHD waren zu ca. 5 % mit 1H kontaminiert. In Anbetracht der jeweiligen Neutronenstreuungsquerschnitte von H und D sollten die Schwingungen der O-H-Bindungen in diesen Verbindungen im Spektrum ungefähr vier- bis achtmal so starke Signale ergeben wie die entsprechenden Schwingungen der O-D-Bindungen. Die statistische Wahrscheinlichkeit, daß in dieser Matrix H_2O -Einheiten vorkommen, ist vernachlässigbar. Trotz der hohen Isotopenverdünnung von 1H sollten daher die Schwingungen der HOD-Moleküle die IIN-Spektren dieser Substanzen ausmachen. Der Deuteriumgehalt für die Acetat-Methylgruppen in CRACHD und CRACDD ist höher als 99,9 %.

Die Spektren von CRACHH, CRACHD und CRACDD sind zusammen in Abbildung 1 zusammengestellt, um zu verdeutlichen, welche relativen Veränderungen der Intensität mit den Isotopensubstitutionen einhergehen, so daß die vorgeschlagene Zuordnung verständlich wird. Wir wenden uns zunächst dem Spektrum von CRACHH zu (Abbildung 1 a). Die Acetat-Schwingungen lassen sich durch Vergleich mit dem Spektrum von CRACHD (Abbildung 1 b) den Banden bei ca. $1010, 800, 710, 595, 550, 395, 342$ und 272 cm^{-1} zuordnen. Die Schwingungen der Wassermoleküle lassen sich am besten ausgehend vom Spektrum von CRACDD (Abbildung 1 d) zuordnen. Die dominierenden Signale in diesem

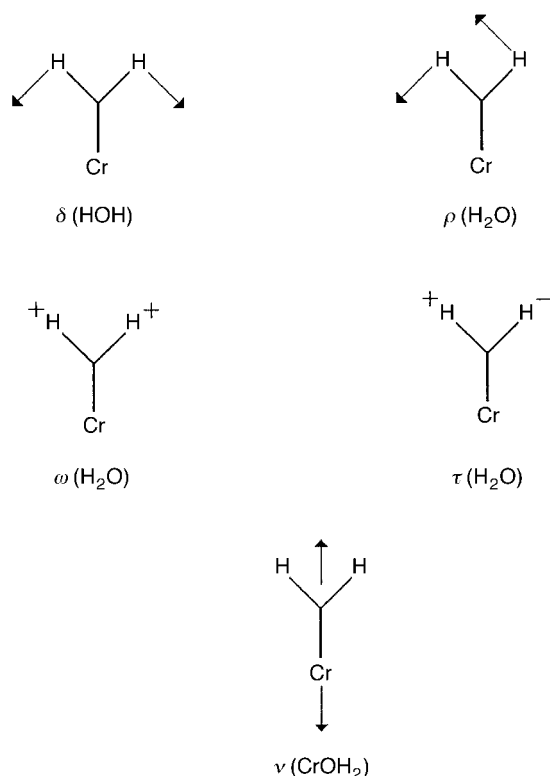


Abbildung 3. Normalschwingungen der Wasserliganden von CRAC, deren Frequenzen oberhalb von ca. 250 cm^{-1} zu erwarten sind.

Spektrum sollten auf die ^1H -Schwingungen von Verunreinigungen durch HOD-Moleküle zurückzuführen sein. Folgende Schwingungsmoden von HOD werden in diesem Spektrum zwischen 300 und 1200 cm^{-1} erwartet: die Bewegungen der O-H-Bindung (innerhalb und außerhalb der Ebene) der an die Cr-Atome koordinierenden HOD-Moleküle, die Cr-OHD-Streckschwingung und die drei Librationsmoden R, W und T der Kristall-HOD-Moleküle. Die Röntgenbeugungsuntersuchung von Anson et al.^[9] enthält keine genauen Angaben über die exakte Struktur der Wassermoleküle. Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß die einzelnen Moleküle des Kristallwassers innerhalb der Auflösung dieses Versuchs zur inelastischen Neutronenstreuung unterscheidbar sind. Daher werden sechs Schwingungsmoden in diesem Frequenzbereich erwartet, die auch im Experiment zu beobachten sind (Abbildung 1 d).

Die In-plane-Deformationsschwingung der O-H-Bindung von gebundenem HOD innerhalb der Ebene, deren Frequenz beim Mittelwert von $\delta_{\text{sym}}(\text{HOH})$ (ca. 1650 cm^{-1}) und $\rho(\text{HOH})$ von gebundenem H_2O liegen müßte, kann der Bande mit der höchsten Wellenzahl in diesem Bereich (bei ca. 970 cm^{-1}) zugeordnet werden. Dies wiederum ermöglicht die Zuordnung einer Wellenzahl von ca. 290 cm^{-1} von CRACHH zur Pendelschwingung des HOH-Liganden. Überlappende Banden erschweren diese Zuordnung, daher wird diese Schwingung mit Vorbehalt der Wellenzahl von 301 cm^{-1} zugeordnet. Von den verbleibenden in Abbildung 1 d gezeigten Banden ist diejenige bei 500 cm^{-1} deutlich intensiver als die anderen vier. Eine IINS-Untersuchung eines Einkristalls von Bariumchlorat-Hydrat von Thaper et al.^[23] ergab, daß die Intensitäten der Schwingungsmoden R, W und T eines Kristallwassermoleküls in der gleichen Größenordnung liegen, was auf ähnliche Amplituden der Protonenbewegung für jede dieser Schwingungen hindeutet. Ferner ist zu erwarten, daß die Cr-OHD-Streckschwingung nur eine geringe Intensität aufweist, da die Bewegung des H-Atoms in dieser Schwingung durch das Sauerstoffatom bestimmt wird, an das es gebunden ist. Es liegt daher nahe, die relativ starke Bande bei ca. 500 cm^{-1} der Out-of-plane-Deformationsschwingung der O-H-Bindung in der Cr-OHD-Einheit zuzuordnen. Es erscheint vernünftig, für die Wasserstoffbewegung in dieser Schwingung eine große Amplitude und folglich auch ein großes IINS-Signal zu erwarten. Unseren zuvor dargestellten Überlegungen zufolge gehören die Banden bei ca. 465 und 515 cm^{-1} im Spektrum von CRACHH (Abbildung 1 a, siehe oben) zur Torsions- und Kippschwingung des HOH-Liganden. Von den verbleibenden vier Banden läßt sich die der niedrigsten Frequenz bei ca. 380 cm^{-1} der Cr-OHD-Streckschwingung zuordnen. An dieser Stelle ist festzuhalten, daß diese Schwingung mit der O-H-Out-of-plane-Deformationsschwingung gemischt sein kann, die als stärkste Schwingung in diesem Bereich des Spektrums einen Mechanismus zur Intensitätsverstärkung ermöglicht. Der Ef-

fekt einer solchen Überlagerung ist offensichtlicher im Falle der gemischtvalenten Verbindungen, die später diskutiert werden sollen. Das entsprechende Signal im Spektrum von CRACHH (Abbildung 1 a) ist die Schulter bei ca. 415 cm^{-1} . Damit bleiben im Spektrum von CRACDD noch drei Banden bei ca. 621 , 700 und 860 cm^{-1} übrig, die den Librationsmoden der Kristallwassermoleküle zugeordnet werden. Die vorliegenden Daten erlauben keine präziseren Aussagen zu diesen Schwingungen. Tayal et al. haben über die für diese Schwingungsmoden zu erwartenden isotopischen Verschiebungen berichtet.^[22] Nimmt man einen HOH-Winkel von 116° an und weist die HOD-Schwingungen R, T und W den Peaks bei ca. 621 , 700 bzw. 860 cm^{-1} im Spektrum von CRACDD zu, so kommt man für die entsprechenden Pendelschwingungen des Kristallwassers in CRACHH zu Peaks bei ca. 750 , 842 und 960 cm^{-1} . Im diesem Frequenzbereich läßt das Spektrum von CRACHH, wie in Abbildung 1 a dargestellt, tatsächlich eine deutliche Neutronenstreuungsintensität erkennen. Die durch Wasserstoffbrückenbindungseffekte hervorgerufene Hüllkurve der IINS-Intensität und die Translationsschwingungen der Kristallwassermoleküle sind im Spektrum von CRACHH (Abbildung 1 a) durch eine intensive breite Bande bei ca. 625 cm^{-1} zu erkennen. Die endgültigen Zuordnungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Die Spektren der Isotopenvarianten von zwei gemischtmetallischen Komplexen, $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FeMn) und $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (FeCo), sind in Abbildung 4 bzw. 5 wiedergegeben. Diese Gruppen von Spektren ähneln einander, wie es aufgrund ihrer Molekülstrukturen auch zu erwarten ist. Vergleicht man diese Spektren mit denen von CRAC (Abbildung 1 und 2), so sieht man, daß die größten Unterschiede im Bereich der Schwingungen des Kristallwassers sind. Dies ist im Einklang mit den unterschiedlichen Mengen an Kristallwasser in den Verbindungen: fünf Moleküle pro Formeleinheit in CRAC und drei in den gemischtmetallischen Komplexen.

Tabelle 1. Zuordnung der Schwingungen im Bereich zwischen 240 und 1100 cm^{-1} in den Spektren von CRAC, FeMn und FeCo, die H_2O enthalten (a; Abbildung 1 a, 4 a und 5 a) oder D_2O (b; Abbildung 1 b, 4 b und 5 b). Geschätzte relative Intensitäten sind in Klammern angegeben.

CRAC		FeMn		FeCo		Zuordnung
(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	
1010 (25)	1010 (25)	1007 (24)	1007 (24)	1005 (25)	1005 (25)	Acetat
960 (20)						W (Kristallwasser)
842 (4)						T (Kristallwasser)
800 (23)	800 (7)	790 (10)		790 (10)		Acetat
750 (6)						R (Kristallwasser)
710 (20)	710 (12)	715 (30)	715 (30)	715 (28)	715 (28)	Acetat
625 (130)		650 (55)		660 (60)		Hintergrund (H-Brückennetz)
595 (20)	595 (15)	590 (27)	590 (26)	595 (27)	595 (27)	Acetat
550 (11)	550 (7)	507 (18)	507 (23)	510 (22)	510 (22)	Acetat
515 (32)		515 (12)		515 (12)		$\tau/\omega(\text{H}_2\text{O}-\text{Cr})$
465 (39)		465 (9)		465 (9)		$\omega/\tau(\text{H}_2\text{O}-\text{Cr})$
415 (11)		420 (5)		420 (5)		$\nu(\text{Cr}-\text{OH}_2)$
395 (12)	395 (7)	390 (10)	390 (11)	390 (12)	400 (12)	Acetat
342 (10)	345 (6)	335 (7)	335 (8)	320 (9)	330 (9)	Acetat
301 (8)	298 (6)	297 (5)	297 (6)	295 (5)	295 (5)	$\rho(\text{H}_2\text{O}-\text{Cr})$ und Acetat-Überlappung
272 (14)	272 (8)	272 (8)	272 (10)	272 (10)	272 (10)	Acetat

Tabelle 2. Zuordnung der Schwingungen im Bereich zwischen 240 und 1100 cm^{-1} in den Spektren von vollständig deuteriertem CRAC (CRACDD, Abbildung 1d), FeMn (Abbildung 4d) und FeCo (Abbildung 5d). Geschätzte relative Intensitäten sind in Klammern angegeben.

CRACDD	FeMn	FeCo	Zuordnung
970 (10)	970 (10)	990 (9)	O-H-In-plane-Deformations-schwingung (Ligand)
860 (5)	815 (5)	805 (28)	W (HDO, Kristallwasser)
700 (20)	700 (20)	690 (16)	T (HDO, Kristallwasser)
621 (15)	615 (12)	628 (18)	R (HDO, Kristallwasser)
500 (40)	500 (45)	500 (65)	O-H-Out-of-plane-Deformations-schwingung (Ligand)
380 (7.5)			$\nu(\text{Cr-OHD})$
	325 (4)	328 (11)	$\nu(\text{Fe-OHD})$
	385 (7.5)		$\nu(\text{Mn-OHD})$
		395 (11)	$\nu(\text{Co-OHD})$

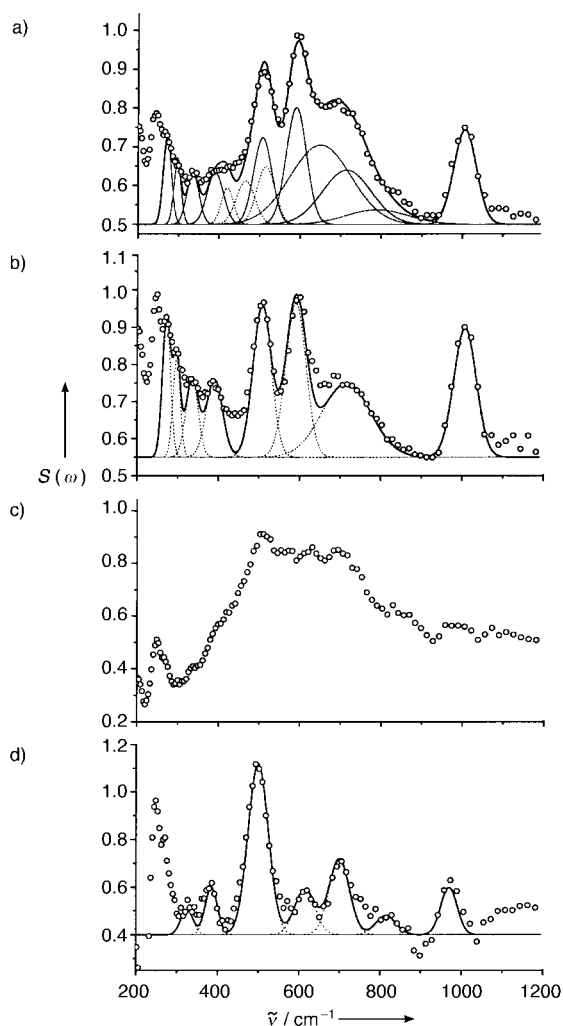


Abbildung 4. IIR-Spektren von a) $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{D}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$, c) $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CD}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und d) $[\text{Fe}_2\text{MnO}(\text{CD}_3\text{CO}_2)_6(\text{D}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$ bei 20 K.

Sowohl in Abbildung 4 als auch in Abbildung 5 ermöglicht ein Vergleich der Spektren (a) und (b) eine Zuordnung von Signalen zu den Acetat-Schwingungen. Diese Banden liegen für FeMn und FeCo bei ähnlichen Frequenzen (Tabelle 1). Von den Peaks, die im Spektrum von CRAC den Acetat-Schwingungen zugeordnet wurden, unterscheidet sich der bei

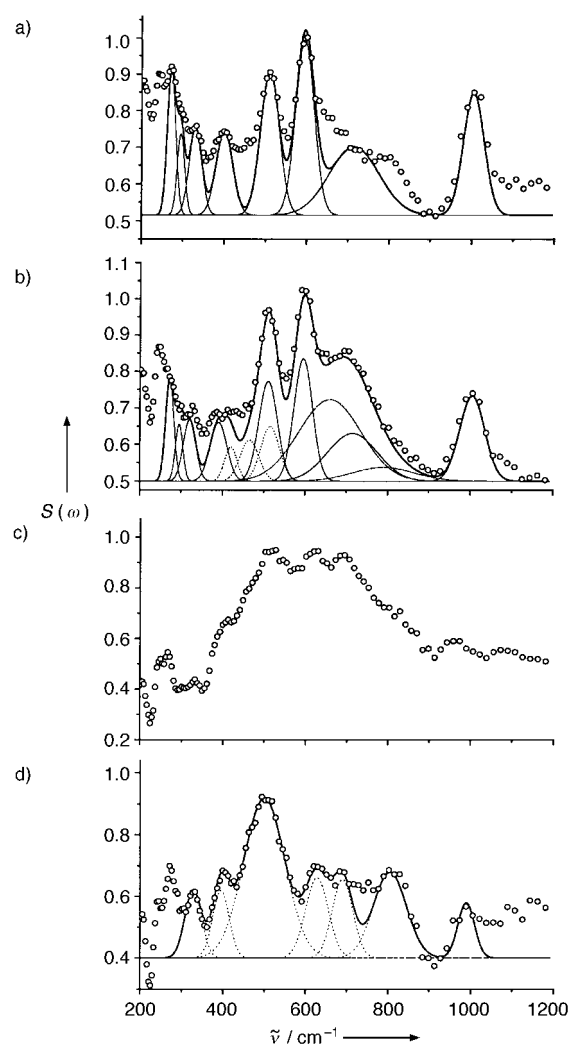


Abbildung 5. IIR-Spektren von a) $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{D}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$, c) $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CD}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und d) $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CD}_3\text{CO}_2)_6(\text{D}_2\text{O})_3] \cdot 3 \text{D}_2\text{O}$ bei 20 K.

550 cm^{-1} am auffälligsten: In FeMn und FeCo ist er nach ca. 507 bzw. 510 cm^{-1} verschoben. In diesem Bereich sind die Peaks für die Streckschwingungen zwischen Metall und Acetat-Sauerstoffatomen zu erwarten; demzufolge repräsentieren diese Signale wahrscheinlich die beiden Typen von Metall-Acetat-Bindungen, die in diesen Verbindungen vorliegen.

Wie bei CRAC lassen sich die Schwingungen der Wassermoleküle am besten anhand der IIR-Spektren der vollständig deuterierten Verbindungen zuordnen (Abbildung 4d und 5d). Die deutlichsten Signale rühren von den in den Proben enthaltenen Restprotonen her (ca. 5 %). Die Zuordnung der Signale des Spektrums in Abbildung 4d erfolgt direkt durch Vergleich mit dem Spektrum von CRAC (Abbildung 1d). Der einzige auffällige Unterschied bei diesen Spektren sind die Signale für die M-OH₂-Streckschwingung; sie sind hier aufgespalten in zwei Peaks ungleicher Intensität bei ca. 385 und 325 cm^{-1} . Es erscheint sinnvoll, die intensivere Bande bei 385 cm^{-1} den Streckschwingungen der beiden Fe-OH₂-Bindungen und die schwächere Bande bei 325 cm^{-1} der Streckschwingung der nur einmal vorkommenden Mn-OH₂-Bin-

dung zuzuordnen. Die Möglichkeit besteht jedoch, daß die höhere Intensität der ersten Bande nicht auf die die größere Zahl der Bindungen zurückzuführen ist, sondern auf Überlagerung mit der starken Out-of-plane-Deformationsschwingung bei 500 cm^{-1} .

Trotz der unzureichenden Zählstatistik konnte die Zuordnung im Spektrum der vollständig deuterierten FeCo-Verbindung (Abbildung 5d) ebenfalls durch Vergleich mit dem Spektrum von CRAC (Abbildung 1d) vorgenommen werden. Auch hier liegt der wesentliche Unterschied in den Banden bei 395 cm^{-1} und 328 cm^{-1} , die den Streckschwingungen der Fe-OH₂- bzw. Co-OH₂-Bindungen zugeordnet werden können. Eine Überlagerung von internen Schwingungsmoden mit der Out-of-plane-Deformationsschwingung kann auch bei dieser Verbindung die Ursache für die größere Intensität des erstgenannten Signals sein.

Die hier dargestellten Zuordnungen für die M-OH₂-Streckschwingungen in FeMn und FeCo führen zum Ergebnis, daß die Mn-OH₂- und Co-OH₂-Schwingungen dieselbe Frequenz bei ca. 325 cm^{-1} haben, während die Fe-OH₂-Schwingung in den beiden Verbindungen unterschiedliche Frequenzen hat. Wenn man annimmt, daß die Intensitätsverhältnisse dieser Signale auf Schwingungsüberlagerungen beruhen, dann erscheint auch die eigentlich sinnvollere Zuordnung der Fe-OH₂-Schwingungen in beiden Verbindungen zu derselben Frequenz möglich. Diese Zuordnung ist darüber hinaus mit Untersuchungen über die M-OH₂-Streckschwingungen in einer Reihe von Hexaaquakomplexen vereinbar.^[24] Daß $\nu(\text{Co}^{\text{II}}\text{-OH}_2)$ größer ist als die entsprechenden Werte für $\nu(\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2)$ und $\nu(\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2)$, deutet auf die relativen Bindungsstärken der Übergangsmetalle in oktaedrischen Umgebungen hin und könnte eine Folge der Ligandenfeldstabilisierungsenergie sein. In dieser Hinsicht könnte eine Analogie zu den Ergebnissen vorliegen, die Jenkins und Lewis in ihrer Studie über Ni^{II}, Fe^{II} und Zn^{II} in den Hexaaquakomplexionen einfacher Salze erhielten.^[25] Bemerkenswert ist auch die wesentlich größere Linienbreite der Peaks im Spektrum von FeCo (z. B. das Signal der O-H-Out-of-plane-Deformationsschwingung bei ca. 500 cm^{-1} , siehe Abbildung 5d) im Vergleich zu den Linienbreiten in den Spektren der anderen Verbindungen. Dies kann ein zusätzlicher Hinweis darauf sein, daß zwischen Fe-OH₂ und Co-OH₂ ein größerer Unterschied in der Bindungsstärke besteht als zwischen Fe-OH₂ und Mn-OH₂. Mängel bei der Zählstatistik machen jedoch gesicherte Schlußfolgerungen unmöglich.

Wir haben hiermit gezeigt, wie die Signalzuordnung im IIR-Spektrum eines komplizierten wasserstoffverbrückten Molekülsystems durch Anwendung einer Isotopenverdünnungsmethode vereinfacht werden kann. Wir stellten fest, daß in den untersuchten trimeren Komplexen geringere Bindungsstärken und M-OH₂-Streckschwingungen mit geringeren Frequenzen vorliegen als in den entsprechenden monomeren Komplexen (dies gilt selbst dann, wenn man den Einfluß der Metallionen auf die Schwingungsmoden berücksichtigt). Dieser Befund entspricht der Beobachtung von größeren Bindungslängen für Mn-OH₂-Bindungen in trimeren Komplexen im Vergleich zu denen in analogen monomeren Verbindungen und bestätigt so den *trans*-Effekt des zentralen Sauerstoffatoms. Die hier vorgestellte Methode der Signalzuordnung

sollte generell auf Schwingungen in Systemen anwendbar sein, bei denen durch zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen bedingte Zuordnungsprobleme bestehen.

Eingegangen am 14. April 1998 [Z11717]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 116–121

Stichwörter: Carboxylatkomplexe • Isotopeneffekte • Neutronenstreuung • Schwingungsspektroskopie • Wasserstoffbrücken

- [1] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 195.
- [2] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 3447.
- [3] R. F. Weinland, *Chem. Ztg.* **1908**, 32, 812.
- [4] R. F. Weinland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 3236.
- [5] L. A. Welo, *Phys. Rev.* **1928**, 32, 320.
- [6] L. A. Welo, *Philos. Mag.* **1928**, 6, 481.
- [7] B. N. Figgis, G. B. Robertson, *Nature* **1965**, 205, 694.
- [8] S. C. Chang, G. A. Jeffreys, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 673.
- [9] C. E. Anson, J. P. Bourke, R. D. Cannon, U. A. Jayasooriya, M. Molinier, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1265.
- [10] M. Sorai, M. Tachiki, H. Suga, S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1971**, 30, 750.
- [11] J. Ferguson, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 17, 547.
- [12] U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, R. P. White, J. A. Stride, R. Grinter, G. J. Kearley, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 9303.
- [13] L. Meesuk, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2009; R. P. White, J. A. Stride, S. K. Bollen, N. C. Sa-Ard, G. J. Kearley, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7778.
- [14] A. B. Blake, A. Yavari, W. E. Hatfield, C. N. Sethulekshmi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2509.
- [15] R. P. White, N. C. Sa-Ard, S. K. Bollen, R. D. Cannon, U. A. Jayasooriya, S. T. Robertson, U. Steigenberger, J. Tomkinson, *Spectrochim. Acta A* **1990**, 46, 673.
- [16] M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta A* **1981**, 37, 995.
- [17] A. Triantafillou, Dissertation, University of East Anglia, **1993**.
- [18] A. D. Taylor, E. J. Wood, J. A. Goldstone, J. Eckert, *J. Nucl. Instr. Meth.* **1984**, 221, 408.
- [19] F. Mezei, P. Vorderwisch, *Physica B* **1989**, 156, 678.
- [20] D. S. Sivia, P. Vorderwisch, R. N. Silver, *J. Nucl. Instr. Meth. A* **1990**, 290, 492.
- [21] J. B. Vincent, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5604.
- [22] V. P. Tayal, B. K. Srivastava, P. Khandelwal, *Appl. Spec. Rev.* **1980**, 16, 43.
- [23] C. L. Thaper, B. A. Dasannacharya, A. Sequeira, P. K. Iyengar, *Solid State Commun.* **1970**, 8, 497.
- [24] S. P. Best, J. K. Beattie, R. S. Armstrong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 299.
- [25] T. E. Jenkins, J. Lewis, *Spectrochim. Acta A* **1981**, 37, 47.