

STEREISOMERE TRIHALOGENOTRICARBONYLOSMATE(II)

F.H. JOHANNSEN und W. PREETZ*

*Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, 23 Kiel 1,
 Olshausenstr. 40-60 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Juli 1975)

Summary

Mononuclear *cis*-dicarbonyls of divalent osmium react in suitable organic solvents with CO to produce at 20°C *mer*-[OsX₃(CO)₃]⁻ and at above 100°C *fac*-[OsX₃(CO)₃]⁻ (X = Cl, Br, I). The bands of the IR and Raman spectra are assigned on the basis of their relative intensities. The force constants, calculated by the Cotton–Kraihanzel method, allow comparison with those of other halocarbonylsmates.

Zusammenfassung

Einkernige *cis*-Dicarbonyle des zweiwertigen Osmiums reagieren in geeigneten organischen Lösungsmitteln mit CO bei 20°C zu *mer*-[OsX₃(CO)₃]⁻ und bei über 100°C zu *fac*-[OsX₃(CO)₃]⁻ (X = Cl, Br, J). Die Banden der IR- und Raman-Spektren werden auf Grund ihrer relativen Intensitäten zugeordnet. Die nach der Cotton–Kraihanzel-Methode berechneten Kraftkonstanten erlauben den Vergleich mit denen anderer Halogenocarbonylsmate.

Einleitung

Neuere Untersuchungen an phosphinsubstituierten Mangan- und Rheniumcarbonylkomplexen [1-3] haben Möglichkeiten aufgezeigt, reine stereoisomere, oktaedrische Komplexe mit einzähnigen Liganden darzustellen. Die Isomerisierung wird hier durch sterische Beeinflussung der Phosphinliganden gesteuert, die sich bevorzugt *trans*-ständig anordnen. Ähnliches trifft wahrscheinlich auch für *cis*- und *trans*-[RhX₄(CO)₂]⁻ (X = Br, J) zu [4].

Aber auch elektronische Wechselwirkungen können, besonders bei den grösseren Ionen der dritten Übergangsmetallreihe, die *cis*–*trans*-Umwandlung bestimmen. So lagert sich *trans*-[OsJ₂(CO)₄] bei Energiezufuhr durch Bestrahlung oder erhöhte Temperatur in *cis*-[OsJ₂(CO)₄] um [5]. Eigene Untersuchungen an *trans*-(TBA) [OsX₄(CO)₂] und *trans*-(TBA)₂[OsX₄(CO)₂] (TBA⁺ = Tetrabutyl-

ammonium, X = Br, J) zeigen, dass sich hier die CO-Gruppen bei höheren Temperaturen *cis*-ständig anordnen, wodurch sie die optimale Möglichkeit zur π -Rückbindung erlangen [6].

Die *fac*-Tricarbonyle des zweiwertigen Osmiums sind bereits als *fac*-Cs-[OsX₃(CO)₃] (X = Cl, Br, J) aus der Reaktion von Hexahalogenoosmaten(IV) mit Ameisensäure bekannt [7]. Als erstes *mer*-Tricarbonyl fanden wir *mer*-(TBA)[OsJ₃(CO)₃] [6]. Jetzt gelang es, durch temperaturkontrollierte Reaktionen die kürzlich von uns beschriebenen Tetraäthylammoniumsalze, *cis*-(TAA)₂-[OsX₄(CO)₂] [8], mit CO in Äthylenglykoläthern zu den vollständigen Reihen *mer*- bzw. *fac*-[OsX₃(CO)₃]⁻ (X = Cl, Br, J) umzusetzen.

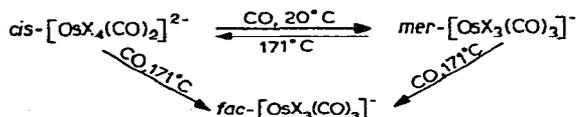
Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der Hochspannungselektrolyse [9] kann man zeigen, dass sich wässrige Lösungen von *cis*-Cs₂[OsX₄(CO)₂] (X = Cl, Br, J) bei 20°C innerhalb von zwei Stunden zum grössten Teil in die Monoquokomplexe [OsX₃(CO)₂(H₂O)]⁻ umwandeln. Das haben auch Cleare und Griffith auf Grund IR-spektroskopischer Messungen an wässrigen Lösungen der *cis*-Dicarbonyle vermutet [7].

In wässriger Lösung lässt sich das komplexgebundene Wasser auch während langer Reaktionszeiten bei tiefen Temperaturen nicht durch CO eliminieren. Löst man jedoch *cis*-(TAA)₂[OsX₄(CO)₂] unter gelindem Erwärmen in Monoglyme (Äthylenglykolmonomethyläther) und leitet bei 20°C CO ein, so bilden sich die *mer*-Verbindungen [OsX₃(CO)₃]⁻, die als TBA-Salze durch Zugabe von (TBA)X und Wasser ausgefällt werden können. Es ist anzunehmen, dass diese Reaktion unter zeitweiliger Koordination des Lösungsmittels abläuft.

Nimmt man die gleiche Umsetzung in einem höhersiedenden Lösungsmittel vor, wie z.B. Äthylenglykolmonobutyläther, so bilden sich beim Kochen unter Rückfluss (171°C) in kurzer Zeit mit dem eingeleiteten CO die entsprechenden *fac*-Verbindungen. Man erhält sie auch, wenn man statt von den *cis*-Dicarbonylen von den *mer*-Tricarbonylen ausgeht.

Werden Lösungen der *mer*-Tricarbonyle ohne CO-Einleitung erhitzt, so lagert sich nur ein Teil in die *fac*-Form um, der andere bildet unter CO-Abspaltung das *cis*-Dicarbonyl zurück. Um die vollständige Umlagerung zu erreichen, muss daher unter CO gearbeitet werden, wie auch das Reaktionsschema 1 zeigt.



Schema 1

Wegen des grossen *trans*-Effektes der CO-Gruppen erfolgt die Substitution bei den *cis*-Dicarbonylen in *trans*-Stellung zu einer von diesen. Unter milden Bedingungen bilden sich daher zunächst die kinetisch bevorzugten *mer*-Tricarbonyle. Bei Steigerung der Temperatur auf über 100°C entstehen daraus in immer stärkerem Masse als Endprodukte die thermodynamisch stabileren *fac*-Verbindungen. Tritt eine Stabilisierung durch CO-Abspaltung ein, so geht das rückgebildete *cis*-Dicarbonyl erneut die beschriebene Reaktion ein, bis schliesslich nur noch das *fac*-Tricarbonyl vorliegt.

Die besondere Stabilität der *fac*-Isomeren erklärt sich aus der optimalen Möglichkeit zur π -Rückbindung, da die CO-Gruppen jeweils verschiedene Bahnfunktionen des Osmium(II) besetzen. In den *mer*-Formen ebenso wie in den *trans*-Dicarbonylen oder *trans*-Tetracarbonylen konkurrieren die gegenüberliegenden CO-Gruppen um die gleichen Orbitale, so dass bei Energiezufuhr eine Stabilisierung durch Umlagerung oder Abspaltung eintritt.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die experimentellen Bedingungen für die Messungen sind in [8] angegeben. Die Zuordnung der gefundenen Banden werden in Tab. 1 und 2 für $\nu(\text{C—O})$, $\delta(\text{Os—CO})$, $\nu(\text{Os—C})$ und $\nu(\text{Os—X})$ auf Grund der relativen IR- und Raman-Intensitäten getroffen, da im Raman die A_1 -Schwingungen intensiv auftreten, im IR dagegen die B - und E -Schwingungen. Weiter gehen wir davon aus, dass die $\delta(\text{Os—CO})$ -Banden im Bereich von etwa $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ liegen und $\nu(\text{Os—C})$ zwischen 300 und 500 cm^{-1} [11].

Weitere Banden unterhalb von 200 cm^{-1} dürften $\delta(\text{X—Os—X})$ - und $\delta(\text{X—Os—C})$ - sowie Gitter-Schwingungen zuzuschreiben sein. Sie sind aus Fig. 1-6 zu entnehmen, werden aber bei der Zuordnung in Tab. 1 und 2 nicht berücksichtigt.

mer-(TBA)[OsX₃(CO)₃]

Theoretisch sind für die Komplexe (C_{2v}) 24 Normalschwingungen zu erwarten: $9A_1 + 2A_2 + 7B_1 + 6B_2$. Sie sind alle Raman- und bis auf A_2 auch IR-aktiv. Wie in den Fig. 1-3 gezeigt, treten die erwarteten drei $\nu(\text{C—O})$ -Banden auf. Die symmetrische A_1 -Schwingung (ν_1) der *trans*-ständigen CO-Gruppen oberhalb von 2100 cm^{-1} ist im IR verhältnismässig schwach. Die B_2 bei 2040 cm^{-1} (ν_{19}) und die zweite A_1 unterhalb von 2000 cm^{-1} (ν_2) sind beide

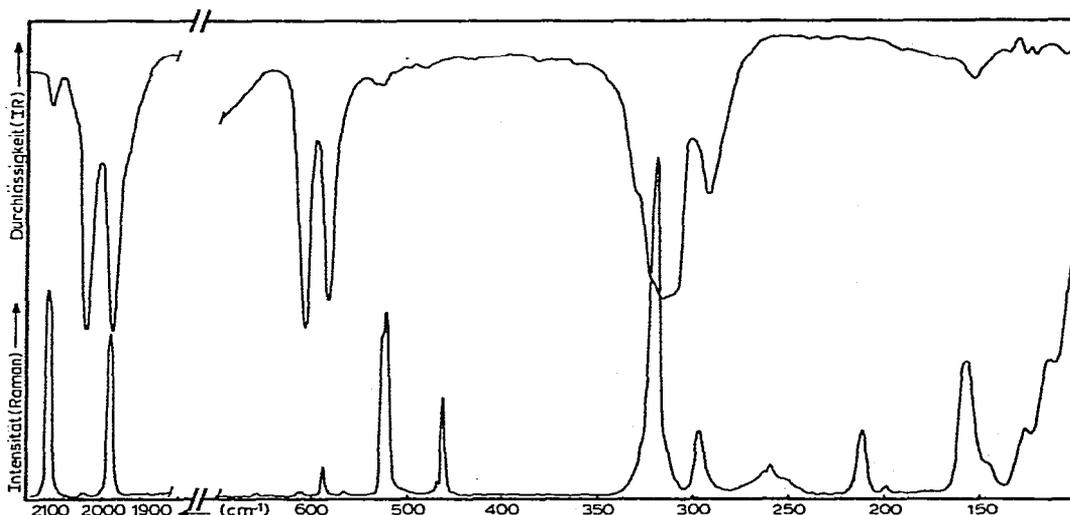


Fig. 1. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von *mer*-(TBA)[OsCl₃(CO)₃].

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-SCHWINGUNGEN (cm⁻¹) FÜR *mer*-(TBA)[OsX₃(CO)₃]

	ν(C-O)			δ(Os-CO)				ν(Os-C)			ν(Os-X)			
	A ₁ ν ₁	A ₁ ν ₂	B ₂ ν ₁₉	A ₁ ν ₃	B ₁ ν ₁₂ , ν ₁₃	B ₂ ν ₂₀ , ν ₂₁	A ₁ ν ₄	A ₁ ν ₅	B ₂ ν ₂₂	A ₁ ν ₆	A ₁ ν ₇	B ₂ ν ₂₃		
X = Cl														
IR 9 (KBr)	2143w	1978vs	2044vs	—	584m	607s	463vw	520vw	—	—	—	—		
IR11 (Nujol)	—	—	—	—	585s	608s	466vw	518vw	328(sth)	308(sth)	296m	320s		
Raman (KBr)	2139(7)	1978(6)	2050vw	588(1)	—	609vw	463(3)	523(6)	—	319(10)	297(2)	—		
X = Br														
IR 9 (KBr)	2137w	1983vs	2042vs	—	584m	605s	—	520vw	—	—	—	—		
IR11 (Nujol)	—	—	—	—	586s	606s	463vw	510vw	337s	207m	189w	229s		
Raman (KBr)	2134(4)	1983(3)	2040vw	574(1)	587(½)	612vw	463(2)	521(2)	—	210(10)	192(7)	230(1)		
	2124(2)	1996(2)												
X = J														
IR 9 (KBr)	2124m	1985vs	2038vs	—	582m	602s	464vw	493vw	—	—	—	—		
IR11 (Nujol)	—	—	—	—	580s	601s	472vw	490vw	366s	163w	141vw	193s		
Raman (KBr)	2124(3)	1997(2)	2037vw	557(½)	581vw	605vw	476vw	513(1)	—	169(3)	141(10)	193vw		

(IR-Intensitäten: s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, (st) = Schulter; Raman-Intensitäten: relativ bezogen auf die stärkste Bande = 10)

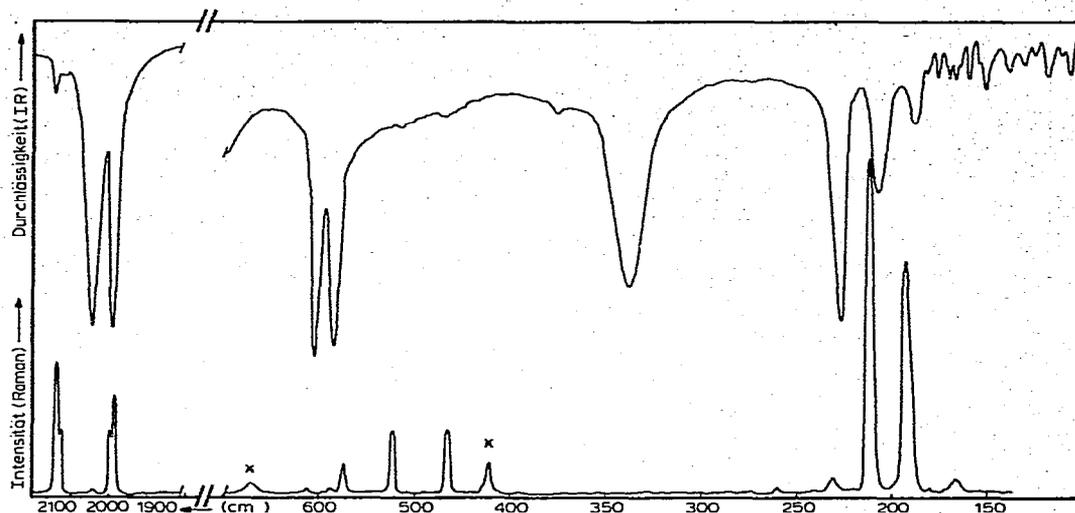


Fig. 2. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von *mer*-(TBA)[OsBr₃(CO)₃] (*kennzeichnet Banden von TBA⁺).

sehr stark. Bezüglich ν_1 und ν_{19} zeigen die Raman-Spektren erwartungsgemäss ein umgekehrtes Intensitätsverhältnis.

Im $\delta(\text{Os}-\text{CO})$ -Bereich um 600 cm^{-1} liegen jeweils zwei B_1 -(ν_{12} , ν_{13}) und zwei B_2 -Schwingungen (ν_{20} , ν_{21}) so dicht beieinander, dass sie nur selten aufgespalten sind. Die zugehörige A_1 (ν_3) findet sich nur im Raman, die A_2 (ν_{10}) tritt nicht auf.

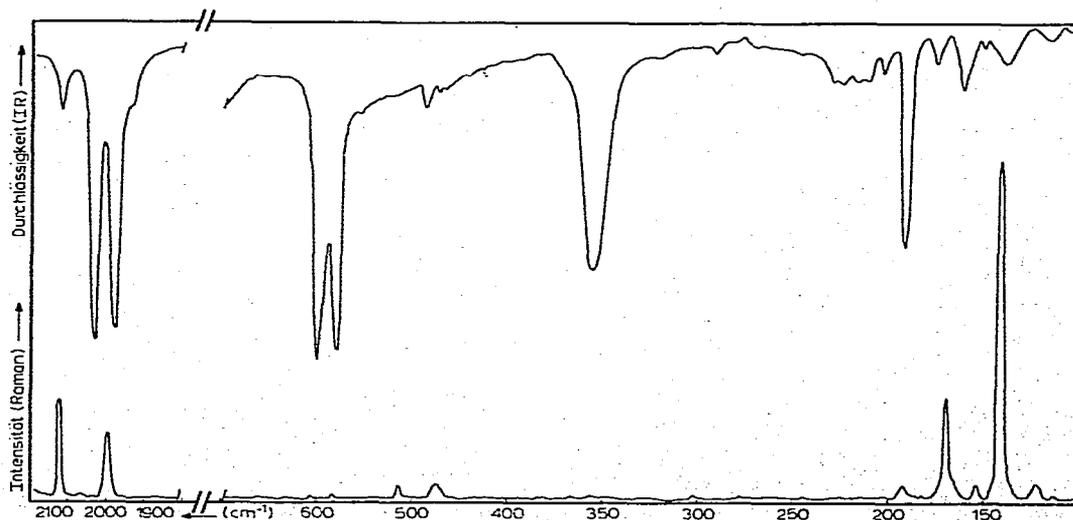


Fig. 3. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von *mer*-(TBA)[OsJ₃(CO)₃].

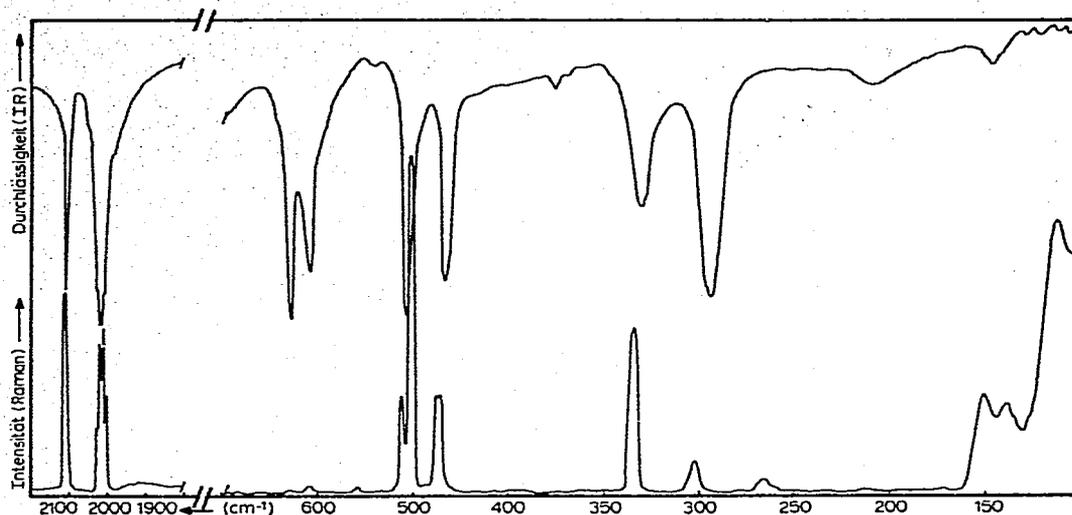


Fig. 4. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von *fac*-(TBA)[OsCl₃(CO)₃]

Von den drei $\nu(\text{Os}-\text{C})$ -Schwingungen liegt ν_{22} bei so niedrigen Wellenzahlen, dass sie im IR-Spektrum der Chlorverbindung in den Bereich der $\nu(\text{Os}-\text{Cl})$ -Banden (ν_6 und ν_{23}) fällt, was die genaue Zuordnung erschwert. Aus Tab. 1 ergibt sich eine Zunahme der Werte für $\nu(\text{Os}-\text{C})$ (ν_4 und ν_{22} der C—Os—C-Achse) vom Chloro- zum Jodokomplex, während ν_5 (X—Os—C-Achse) kleiner wird. Umgekehrt verhalten sich die $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden: ν_1 und ν_{19} werden kleiner, ν_2 steigt.

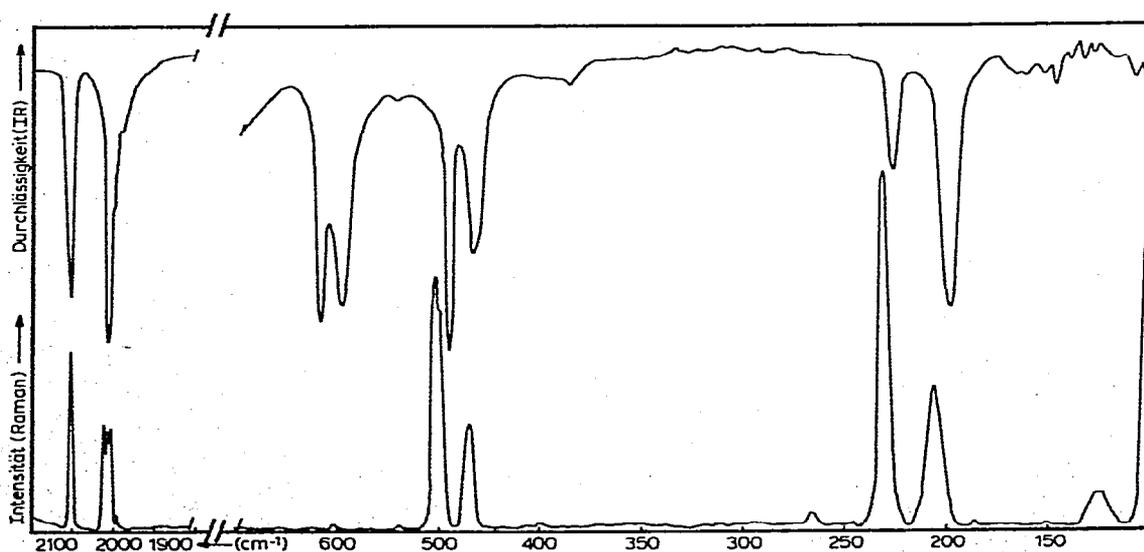


Fig. 5. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von *fac*-(TBA)[OsBr₃(CO)₃].

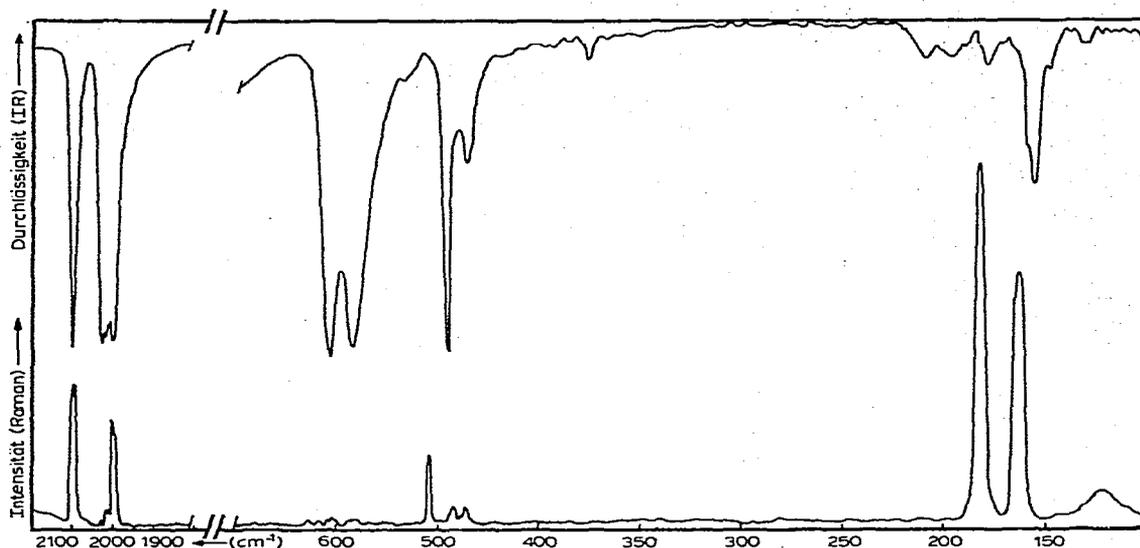


Fig. 6. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von *fac*-(TBA)[OsJ₃(CO)₃].

Im Osmium—Halogen-Valenzbereich liegt die im IR starke B_2 -Schwingung (ν_{23}) am höchsten. Ihr folgen nach tieferen Wellenzahlen die im Raman intensiven A_1 -Banden ν_6 (X—Os—X-Achse) und ν_7 (X—Os—CO-Achse), die wegen des grossen *trans*-Effektes der Carbonyl-Gruppe langwellig verschoben ist.

fac-(TBA)[OsX₃(CO)₃]

Für diese Komplexe mit der Punktgruppe C_{3v} sind 16 Normalschwingungen zu erwarten: $6A_1 + 2A_2 + 8E$. Die A_2 -Schwingungen sind inaktiv, A_1 und E sind IR- und Raman-aktiv. Eine Zuordnung für *fac*-Cs[OsX₃(CO)₃] wurde bereits in [7] gegeben, mit der unsere Messungen jedoch nur zum Teil übereinstimmen.

Deutlich ist in Fig. 4-6 der Unterscheid zu den *mer*-Tricarbonylen (Fig. 1-3) und *cis*-Dicarbonylen [8] zu erkennen. Es treten nur zwei ν (C—O)-Schwingungen auf, die beide im IR und Raman intensiv sind: ν_1 bei 2100 cm⁻¹ (A_1) und ν_9 bei 2000 cm⁻¹ (E) (Tab. 2). Die geringfügige Aufspaltung der E -Banden ν_9 und ν_{12} ist wohl mit auf eine Verzerrung der Komplexe in Richtung der C_3 -Achse zurückzuführen, so dass nicht exakt die angenommene C_{3v} -Symmetrie vorliegt.

Während die δ (Os—CO)-Schwingungen ν_{10} und ν_{11} bei 600 cm⁻¹ im IR-intensiv auftreten, findet man ν_2 (A_1) etwas über 500 cm⁻¹ nur im Raman-Spektrum. Im gleichen Bereich liegen auch die beiden ν (Os—C)-Schwingungen ν_3 und ν_{12} .

Von den Osmium—Halogen-Valenzschwingungen tritt ν_4 (A_1) jeweils bei höheren Wellenzahlen, ν_{13} (E) bei kleineren auf, wobei die A_1 -Bande im IR-schwächer und wie erwartet intensiv im Raman-Spektrum ist.

TABELLE 2

IR- UND RAMAN-SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) FÜR $\text{fac}-(\text{TBA})[\text{OsX}_3(\text{CO})_3]$ (X = Cl, Br, J)

	$\nu(\text{C}-\text{O})$			$\delta(\text{Os}-\text{CO})$			$\nu(\text{Os}-\text{C})$			$\nu(\text{Os}-\text{X})$		
	A_1 ν_1	E ν_9	A_1 ν_2	E ν_{10}	E ν_{11}	A_1 ν_3	E ν_{12}	A_1 ν_4	E ν_{13}			
X = Cl												
IR 9 (KBr)	2111vs	2017vs 2011vs	—	606m	627s	508m	468m	—	—	—	—	—
IR 11 (Nujol) Raman (KBr)	— 2111(6)	— 2020(5) 2010(5) 2003(4)	— 502(10)	607s 607(½)	627s 628vw	507s 511(3)	466s 474(3) 470(3)	330m 334(5)	294s 302(1)	—	—	—
X = Br												
IR 9 (KBr)	2109vs	2030(sh) 2014vs 1996(sh)	—	595m	618s	499m	468w	—	—	—	—	—
IR 11 (Nujol) Raman (KBr)	— 2109(5)	— 2025(3) 2016(3) 2010(3)	— 504(7)	596s 603vw	617s 620vw	498s 501(sh)	466m 470(3)	226m 231(10)	198s 206(4)	—	—	—
X = J												
IR 9 (KBr)	2098vs	2024vs 2015vs 1998vs	—	582s	603s	490m	472w 466w	—	—	—	—	—
IR 11 (Nujol) Raman (KBr)	— 2099(4)	— 2015(½) 2011(½) 2002(3)	508(2)	582s 585vw	605s 608vw	488s 492(½)	469w 464w 478vw 471(½)	178w 182(10)	156m 162(6)	—	—	—

TABELLE 3

$\nu(\text{C—O})$ -SCHWINGUNGEN A_1 UND E BZW. $2A_1$ UND B_2 (cm^{-1}) SOWIE DIE VALENZKRAFTKONSTANTEN k , k_i BZW. k_1 , k_2 , k_i [$\text{mdyn}/\text{\AA}$] FÜR *fac*- BZW. *mer*- $\text{M}[\text{OsX}_3(\text{CO})_3]$

<i>fac</i> -Tricarbonyle							
M	X	A_1	E	k	k_i		
Cs	Cl	2125	2033	17.20	0.52		
Cs	Br	2120	2030	17.19	0.50		
Cs	J	2102	2023	16.97	0.44		
TBA	Cl	2111	2014	16.92	0.54		
TBA	Br	2109	2013	16.90	0.53		
TBA	J	2098	2012	16.82	0.48		
<i>mer</i> -Tricarbonyle							
M	X	A_1	B_2	A_1	k_1	k_2	k_i
Cs	J	2120	2032	2002	16.45	17.35	0.34
TBA	Cl	2143	2044	1979	15.95	17.65	0.39
TBA	Br	2137	2042	1983	16.14	17.58	0.37
TBA	J	2124	2038	1985	16.16	17.44	0.33

Kraftkonstanten und π -Bindung

Nach Cotton und Kraihanzel [10,12] steigt die Wechselwirkungskonstante k_i bei der Substitution von CO durch Liganden geringeren π -Bindungsvermögens an. Eine Zunahme ist auch zu erwarten, wenn in carbonylhaltigen Komplexen die übrigen Liganden gegen solche abnehmenden π -Bindungsvermögens ausgetauscht werden, denn dadurch stehen den CO-Gruppen ebenfalls vermehrt d_{π} -Elektronen zur Verfügung. Die Richtigkeit dieser Annahme zeigt sich in dem Anstieg der k_i -Werte beim Übergang von den Jodo- zu den Chlorverbindungen, Tab. 3. Den gleichen Trend findet man auch bei den *cis*-Dicarbonylen [8].

Experimentelles

Hinweise zur Darstellung der Ausgangsprodukte und zur Analyse finden sich in [6] und [8].

mer-(TBA)[OsX₃(CO)₃] (X = Cl, Br, J)

200 mg *cis*-(TAA)₂[OsX₄(CO)₂] werden in 20 ml Monoglyme unter gelindem Erwärmen gelöst. Während des 24-stündigen Einleitens von CO bei 20°C wird eine leichte Farbaufhellung beobachtet. Aus der Lösung fällt nach Zugabe von 300 mg (TBA)X und 30 ml Wasser in der Kälte *mer*-(TBA)[OsX₃(CO)₃] (X = Cl schwach gelb, X = Br hellgelb, X = J gelb) aus. Das Produkt wird mehrmals mit eiskaltem Äthanol gewaschen und im Vakuum bei 20°C getrocknet. Die Ausbeuten liegen bei 60-80%. Sie nehmen vom Jodo- zum Chlorokomplex ab, da letzterer schon merklich in Wasser löslich ist. In organischen Lösungsmitteln wie Aceton und Dichlormethan sind die Komplexe alle gut löslich.

In entsprechender Weise lässt sich *mer*-Cs[OsJ₃(CO)₃] aus *cis*-Cs₂[OsJ₄(CO)₂] darstellen. Die Analysenwerte sind in Tab. 4 angegeben.

TABELLE 4
ANALYSENERGEBNISSE (%)

	Halogen		Osmium	
	Gef.	(Ber.)	Gef.	(Ber.)
<i>mer</i> -(TBA)[OsCl ₃ (CO) ₃]	16.3	(17.07)	29.9	(30.53)
<i>mer</i> -(TBA)[OsBr ₃ (CO) ₃]	32.0	(31.69)	23.7	(25.14)
<i>mer</i> -(TBA)[OsJ ₃ (CO) ₃]	42.7	(42.42)	20.8	(21.19)
<i>fac</i> -(TBA)[OsCl ₃ (CO) ₃]	16.9	(17.07)	29.4	(30.53)
<i>fac</i> -(TBA)[OsBr ₃ (CO) ₃]	31.9	(31.69)	23.9	(25.14)
<i>fac</i> -(TBA)[OsJ ₃ (CO) ₃]	42.2	(42.42)	21.3	(21.19)

fac-(TBA)[OsX₃(CO)₃] (X = Cl, Br, J)

200 mg *cis*-(TAA)₂[OsX₄(CO)₂] oder *mer*-(TBA)[OsX₃(CO)₃] werden drei Stunden mit CO in 20 ml siedendem Äthylenglykolmonobutyläther umgesetzt. Die Lösungen sind gegen Ende der Reaktion noch leicht gelblich. Nach dem Abkühlen engt man weitgehend ein, nimmt mit wenig Äthanol auf, setzt 300 mg (TBA)X zu und fällt *fac*-(TBA)[OsX₃(CO)₃] (X = Cl farblos, X = Br farblos, X = J hellgelb) durch Zugabe von Wasser aus. Der Niederschlag wird aus wenig Äthanol umkristallisiert und im Vakuum bei 20°C getrocknet. Die Ausbeuten liegen bei 70-80%. Das Löslichkeitsverhalten ist ähnlich wie bei den *mer*-Komplexen. Die Analysendaten sind in Tab. 4 aufgeführt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- 1 R.H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 841.
- 2 D.J.A. de Waal, R.H. Reimann und E. Singleton, J. Organometal. Chem., 84 (1975) 339.
- 3 C.C. Addison, R. Davis und N. Logan, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1974) 2070.
- 4 J.J. Daly, F. Sanz und D. Forster, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 2551.
- 5 M. Pankowski und M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 19 (1969) 393.
- 6 W. Preetz und F.H. Johannsen, J. Organometal. Chem., 86 (1975) 397.
- 7 M.J. Cleare und W.P. Griffith, J. Chem. Soc. A, (1969) 372.
- 8 F.H. Johannsen, W. Preetz und A. Scheffler, J. Organometal. Chem., 102 (1975) 527.
- 9 W. Preetz, Fortschr. Chem. Forsch., 11 (1969) 375.
- 10 F.A. Cotton, Inorg. Chem., 3 (1964) 702.
- 11 D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold Ltd., London, 1967.
- 12 F.A. Cotton and C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.