

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON HALOGENOPYRIDINDICARBONYLOSMIUM(II)-KOMPLEXEN

W. PREETZ *, H.-G. GREULICH und F.H. JOHANNSEN

*Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, 23 Kiel 1, Olshausenstr.
 40–60 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 31. Juli 1978)

Summary

On treatment of *cis*-[OsX₄(CO)₂]²⁻ (X = Cl, Br, I) with pyridine in ethylene-glycol monoethyl ether at 135°C the complexes *cis*-[OsX₂^{*}(py)₂(CO)₂] (^{*} = ligands in *trans*-position) are formed. Due to the strong *trans*-effect of the carbonyl groups the substitution reactions proceed stereospecifically. By oxidative ligand exchange I and Br are replaced stepwise by Br or Cl and by Cl, respectively. The new compounds are characterized by their electronic and vibrational spectra.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von *cis*-[OsX₄(CO)₂]²⁻ (X = Cl, Br, I) mit Pyridin in Ethylenglykolmonoethylether bei 135°C bilden sich Komplexe des Typs *cis*-[OsX₂^{*}(py)₂(CO)₂] (^{*} = *trans*-ständige Liganden). Wegen des grossen *trans*-Effekts der Carbonylgruppen verlaufen die Substitutionsreaktionen stereospezifisch. Durch oxidativen Ligandenaustausch lassen sich I bzw. Br sukzessive durch Br oder Cl bzw. durch Cl ersetzen. Die neuen Verbindungen werden durch ihre Elektronen- und Schwingungsspektren charakterisiert.

Einleitung

Die systematische Untersuchung der monomeren Halogenocarbonylosmate hat gezeigt, dass in den *cis*-Dicarbonylen eine kinetisch besonders stabile Anordnung der CO-Gruppen vorliegt, die selbst unter drastischen Reaktionsbedingungen unverändert erhalten bleibt [1]. Das ermöglicht die sukzessive Substitution der Halogen-Liganden. Bei der Umsetzung von *cis*-[OsX₄(CO)₂]²⁻ mit Pyridin (py) bilden sich als Hauptprodukte Neutralkomplexe des Typs [OsX₂^{*}(py)₂(CO)₂]; (X = Cl, Br, I; ^{*} kennzeichnet zueinander *trans*-ständige Liganden), d.h. *trans*-Dihalogeno-*cis*-dipyridin-*cis*-dicarbonylosmium(II)-Verbindungen. Derartige Komplexe sind bisher nicht beschrieben worden.

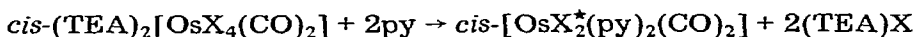
Über Substitutionsprodukte von Halogenocarbonylosmaten berichteten in Fortführung der Arbeiten von Hieber und Stallmann [2] zuerst Hales und Irving [3], die durch Umsetzung von Tetra- und Tricarbonylhalogeniden mit Phosphinen und Amininen Verbindungen des Typs $[\text{OsX}_2\text{L}_2(\text{CO})_2]$ erhielten, in denen alle Ligandenpaare jeweils nachbarständig angeordnet sein sollen. Für entsprechende Halogenopyridincarbonyle von Ruthenium(II) werden verschiedene isomere Formen diskutiert [4].

Die für die neuen Verbindungen postulierte *cis*-Konfiguration für die Carbonyl- und Pyridingruppen und die *trans*-Anordnung der beiden Halogenliganden lässt sich aus den Schwingungsspektren ableiten. Eine Röntgenstrukturanalyse ist in Arbeit.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung, Eigenschaften und Austauschreaktionen

In den Komplexen *cis*- $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ sind infolge des grossen *trans*-Effekts der Carbonylgruppen die Bindungen der gegenüberliegenden Halogenliganden stark gelockert. Die Umsetzung der Tetraethylammonium(TEA)-Salze mit Pyridin in Ethylenglykolmonoethylether bei 135°C verläuft deshalb mit guten Ausbeuten stereospezifisch:



Die Neutralkomplexe sind in Wasser und unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und Benzol nicht, dagegen in Methylenchlorid und *N,N'*-Dimethylformamid gut löslich. Die Löslichkeit nimmt vom Jodo- über den Bromo- zum Chlorokomplex hin ab, die Farbe hellt sich auf und die chromatographische Wanderungsgeschwindigkeit wird geringer. Die kristallinen Verbindungen sind bei Lichtausschluss völlig stabil.

Bei der Einwirkung von freien Halogenen auf die in Methylenchlorid gelösten Komplexe wird weder das Zentralion oxidiert noch werden die *cis*-Pyridin- und *cis*-Dicarbonylgruppierung angegriffen. Dagegen entstehen aus $[\text{OsI}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ durch oxidativen Austausch mit Cl_2 bzw. Br_2 stufenweise $[\text{Os}(\text{ClI})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ und $[\text{OsCl}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ bzw. $[\text{Os}(\text{BrI})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ und $[\text{OsBr}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$. Beim Einleiten von Cl_2 in eine Lösung von $[\text{OsBr}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ in Methylenchlorid kommt es zunächst zu keiner Reaktion. Erst in Gegenwart der Lewis-Säure AlCl_3 bildet sich $[\text{Os}(\text{ClBr})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$. Diese Verbindung entsteht auch aus $[\text{OsClI})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ durch Reaktion mit Br_2 in Methylenchlorid.

Alle Komplexe sind im Hochvakuum ab etwa 200°C sublimierbar. Wie sich dünnschichtchromatographisch zeigen lässt, wird dabei der grösste Teil zu anderen Isomeren umgelagert.

IR- und Raman-Spektren

Für die Interpretation der Schwingungsspektren der neuen Komplexe bieten die eingehenden Untersuchungen an den ähnlichen Verbindungen *cis*- $[\text{OsCl}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ [5] und vor allem mit *cis*- $[\text{OsX}_2^*(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ bzw. *cis*- $[\text{OsX}_2(\text{NH}_3)_2^*(\text{CO})_2]$ [6,7] wertvolle Vergleichsmöglichkeiten.

Bei *cis*- $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ ist die lokale Punktsymmetrie der an Os gebundenen

Atome mit C_{2v} anzunehmen. Die Pyridinringe werden allerdings nicht symmetrisch zu den Spiegelebenen, sondern wie das bei anderen Komplexen röntgenographisch nachgewiesen wurde [8–10], dazu verdreht angeordnet sein, so dass dem Gesamtmolekül die Punktgruppe C_2 zukommt. Für die Metall–Ligand-Schwingungen ergeben sich bei Annahme der höheren lokalen Symmetrie die Rassen $6A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2$, dazu die CO-Schwingungen $2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$ und eine grössere Anzahl innerer Schwingungen der Pyridingruppen. Alle Schwingungen sind IR- und Raman-aktiv mit Ausnahme der Rasse A_2 , die im IR-Spektrum verboten ist. Bei *cis*-[Os(XY) * (py) $_2$ (CO) $_2$] mit verschiedenen Halogenliganden X und Y in *trans*-Position erniedrigt sich die lokale Symmetrie auf C_s . Die Anzahl der Schwingungen ändert sich dadurch nicht. Sie sind entweder symmetrisch, A' , oder antisymmetrisch, A'' , zur noch verbliebenen vertikalen Spiegelebene. Die A' -Schwingungen sind im allgemeinen im Raman-Spektrum intensiver als im IR-Spektrum. Für A'' findet man die entgegengesetzten Intensitätsverhältnisse.

Mit Ausnahme des Os–Halogen-Valenzschwingungsbereiches ähneln sich die Schwingungsspektren aller Verbindungen sehr. In Fig. 1 ist daher exemplarisch das IR- und Raman-Spektrum von *cis*-[OsBr $_2^*$ (py) $_2$ (CO) $_2$] wiedergegeben. Einige charakteristische Frequenzen aller Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

In Abhängigkeit von den Liganden findet man in *cis*-Dicarbonylen charakteristische Verschiebungen der $\nu(C-O)$ -Schwingungen. Werden in *cis*-[OsX $_4$ (CO) $_2$] $^{2-}$ die beiden zu den CO-Gruppen *trans*-ständigen Halogenliganden durch py ersetzt, so verschiebt sich die A_1 -Schwingung um ca. 30 cm^{-1} , die B_2 -Schwingung um bis zu 55 cm^{-1} nach höheren Frequenzen. Substituiert man statt mit py mit NH $_3$, so erhöhen sich die Frequenzen um weitere $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ [7]. Die sich darin anzeigende Verminderung der Rückbindung ist eine Folge der Abnahme der Elektronendichte am Zentralion. Diese wird also durch Koordination der negativen Halogenidionen erhöht und durch Bindung neutraler N-Basen verringert. Im Vergleich zu NH $_3$ zeichnet sich Pyridin durch eine geringfügig

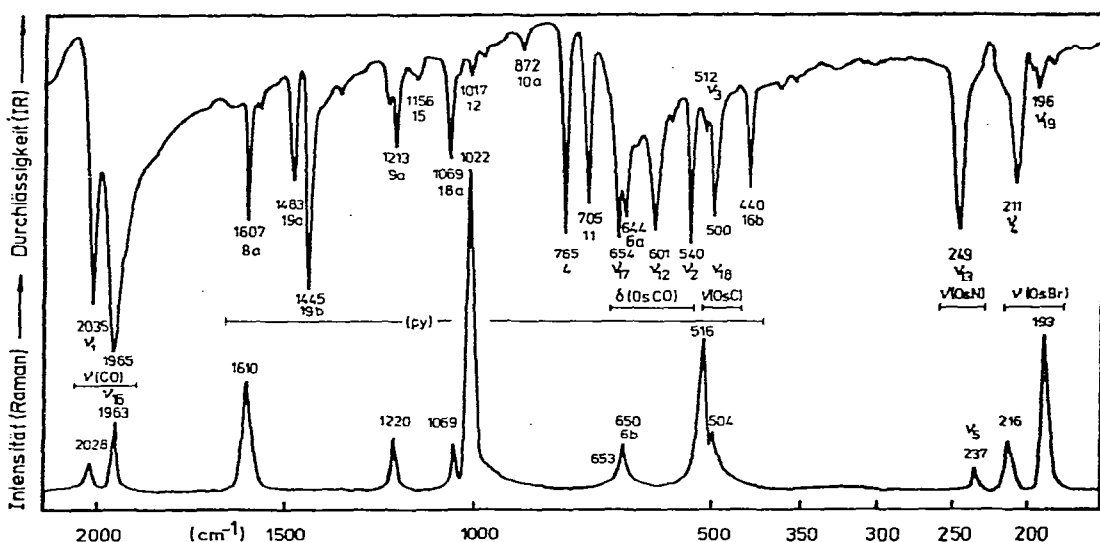


Fig. 1. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von *cis*-[OsBr $_2^*$ (py) $_2$ (CO) $_2$].

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) FÜR $\text{cis-}[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)
 (IR-Intensitäten: S, stark; m, mittel; w, schwach; v, sehr; sh, Schulter; Raman-Intensitäten: relativ zur stärksten Bande = 10)

C_{2v}	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\delta(\text{Os}-\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{Os}-\text{C})$	$\nu(\text{Os}-\text{N})$	$\nu(\text{Os}-\text{X})$
	ν_1 A ₁	ν_{16} E ₂	ν_{17} E ₂	ν_{12} E ₁	ν_2 A ₁
					ν_{18} E ₂
				ν_5 A ₁	ν_{13} B ₁
					ν_4 A ₁
					ν_{19} B ₂
$[\text{OsCl}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$					
IR	2036s	1958vs	657m	601s	540m
Ra	2027(2)	1960(3)	658(1)		515(sh) 503m 517(4) 505(2)
$[\text{OsBr}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$					
IR	2035s	1965vs	654m	601s	540m
Ra	2028(1)	1963(3)	653(1)		512w 500m 516(4) 504(2)
$[\text{OsI}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$					
IR	2032s	1967vs	657m	593s	538m
Ra	2032(2)	1966(3)	653(1)		513(sh) 501s 515(4) 504(2)
C_s	A'	A''	A''	A''	A'
	A'	A''	A''	A''	A'
	A'	A''	A''	A''	A'
	A'	A''	A''	A''	A'
$[\text{Os}(\text{ClBr})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$					
IR	2029s	1967s	657s	606s	542s
Ra	2028(1)	1964(3)	661(1)		514sh 503s 518(B) 507(4)
$[\text{Os}(\text{ClI})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$					
IR	2020s	1955vs	657s	600s	540s
Ra	2024(1)	1962(3)	657(1)		514w 500s 518(7) 503(3)
$[\text{Os}(\text{BrI})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$					
IR	2027s	1963vs	656m	596s	541m
Ra	2026(1)	1966(3)	659(1)		514sh 500m 518(5) 504(3)
					215vw 227m 211s 216(2) 217s 167s 226w 236m 224(3)
					214m 238w 212(3) 240(3) 208(2) 233(3) 207m 242m 214(2) 246(2)
					319s 314(sh) 312(4) 315vs 198m 314(3) 198(3) 308vs 164w 305(3) 166(6) 305-Br) $\nu(\text{Os}-\text{I})$ 192m 157w 196(2) 160(8)

erhöhte Donor-Wirkung aus, bewirkt durch die π -Elektronen des aromatischen Ringes.

Die inneren Schwingungen des Pyridins werden bei allen Komplexen als charakteristische Gruppenschwingungen mit nur geringen Änderungen der Frequenzen und Intensitäten beobachtet.

Die Bezeichnung in Fig. 1 folgt der Numerierung von Wilmshurst und Bernstein [11]. Die $\nu(\text{Os}-\text{C})$ - und $\delta(\text{Os}-\text{CO})$ -Schwingungen liegen ähnlich wie bei den Komplexen vom Typ $[\text{OsX}_2(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$. Die $\text{Os}-\text{N}$ -Valenzschwingungen sind infolge der Massenkopplung mit den aromatischen Ringen zu merklich kleineren Wellenzahlen verschoben.

Die für die neuen Komplexe angenommene Struktur mit einer $\text{X}-\text{Os}-\text{X}$ -Achse steht im Einklang mit den gemessenen $\text{Os}-\text{Halogen}$ -Valenzschwingungen. Die im Vergleich zu Komplexen vom Typ *cis*- $[\text{OsX}_4(\text{CO})_2]^{2-}$ und für *cis*- $[\text{OsCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ gefundenen höheren $\nu(\text{Os}-\text{X})$ -Frequenzen schliessen die Koordination der Halogenliganden in *trans*-Position zu den Carbonylgruppen aus. Auch die Intensitätsverhältnisse der A_1 - und B_2 -Schwingungen im IR- und Raman-Spektrum weisen auf *trans*-ständige Anordnung der Halogene hin.

Absorptionsspektren

Die fast farblosen bis schwach gelben Komplexe des zweiwertigen Osmiums (t_{2g}^6) weisen im sichtbaren Gebiet keine Absorptionsmaxima auf, Tab. 2. Bei der in einigen Fällen, teilweise nur als Schulter zu beobachtenden schwachen Bande IV handelt es sich vermutlich um den spinerlaubten Übergang $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ am Zentralion [7,12]. Die Maxima II und III rühren von Charge-Transfer-Übergängen her. Die langwelligste und intensivste Bande I wird einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -

TABELLE 2

ABSORPTIONSMAXIMA λ (nm) BZW. ν (cm^{-1}) UND EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN ϵ VON *cis*- $[\text{OsX}_2(\text{py})_2(\text{CO})_2]$

	I	II	III	IV	
$[\text{OsCl}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$	λ	235	298	312	
	ν	42550	33560	32050	
	ϵ	7900	2580	2600	
$[\text{Os}(\text{ClBr})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$	λ	233	299	317	
	ν	42920	33450	31550	
	ϵ	9010	2950	2970	
$[\text{OsBr}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$	λ	235	300	325	390
	ν	42550	33330	30770	25640
	ϵ	10410	3020	2960	185
$[\text{Os}(\text{ClI})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$	λ	242	302	335	396
	ν	41320	33110	29850	25250
	ϵ	12400	3180	3510	220
$[\text{Os}(\text{BrI})^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$	λ	253	300	341	396
	ν	39530	33330	29330	25250
	ϵ	11730	2940	2380	245
$[\text{OsI}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$	λ	273		353	425
	ν	36630		28330	23530
	ϵ	12160		3235	285

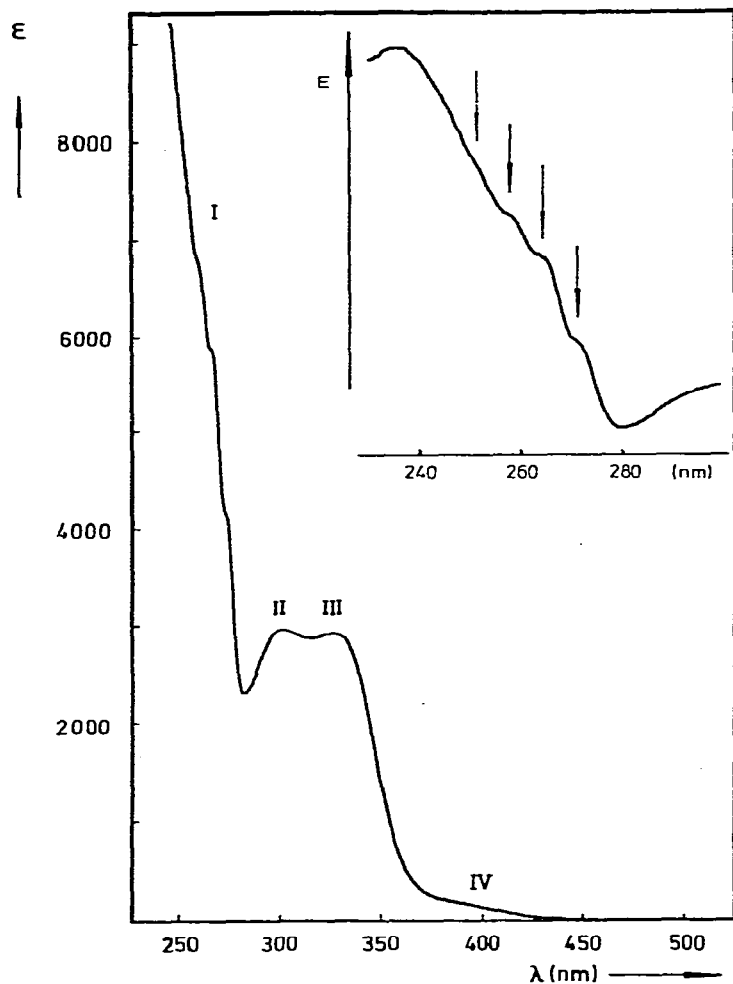


Fig. 2. Absorptionsspektrum von $cis\text{-}[\text{OsBr}_2^+(\text{py})_2(\text{CO})_2]$.

Übergang im koordinierten Pyridin zugeordnet. Bei $cis\text{-}[\text{OsCl}_2^+(\text{py})_2(\text{CO})_2]$, $cis\text{-}[\text{Os}(\text{ClBr})^+(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ und $cis\text{-}[\text{OsBr}_2^+(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ (Fig. 2) findet man eine Schwingungsfeinstruktur, wie sie auch für andere Pyridinkomplexe typisch ist [13]. Die Sequenz ist in allen drei Fällen gleich und liegt bei 970 cm^{-1} . In diesem Frequenzbereich findet man die intensivitätsstärkste Ramanbande Nr. 12 bei 1022 cm^{-1} , Fig. 1. Bei der beobachteten Feinstruktur handelt es sich demnach um Obertöne dieser Schwingung im elektronisch angeregten Zustand. Die Frequenzerniedrigung um ca. 5% ist deutlich geringer als in anderen Fällen [14,15].

Experimentelles

Hinweise zur Darstellung der Ausgangssubstanzen und zu den Analysemethoden finden sich in [5,16]. Die Messungen der UVS-, IR- und Raman-Spektren erfolgte wie in [7] beschrieben.

cis-[OsX₂^{}(py)₂(CO)₂]*

Ca. 500 mg *cis*-(TEA)₂[OsX₄(CO)₂] werden in 30 ml Ethylenglykolmonoethylether auf 135°C erhitzt. In die heisse Suspension gibt man 5 ml Pyridin und kocht 60 Min. am Rückfluss. Bereits nach etwa 5 Min. liegt eine klare Lösung vor. Beim Abkühlen kristallisiert der grösste Teil von dem entstandenen *cis*-[OsX₂^{*}(py)₂(CO)₂] in grosser Reinheit aus. Der Niederschlag wird mehrfach mit n-Hexan gewaschen. Nach dem Eindampfen der Lösung am Rotationsverdampfer gewinnt man durch Extrahieren des Rückstands mit Dichlormethan eine weitere, weniger reine Charge, so dass die Gesamtausbeute bei 80–90% liegt. Die völlig reinen Verbindungen erhält man durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 mit Methylchlorid als Laufmittel: Farbloses *cis*-[OsCl₂^{*}(py)₂(CO)₂] (*R_F*-Wert: 0.40), blassgelbes *cis*-[OsBr₂^{*}(py)₂(CO)₂] (*R_F*-Wert: 0.60), gelbes *cis*-[OsI₂^{*}(py)₂(CO)₂] (*R_F*-Wert: 0.70). Während sich vor allem die Chloro- und Bromo-Verbindungen in Lösung langsam zersetzen und vor Lichteinwirkung geschützt werden müssen, sind die kristallinen Präparate völlig stabil. Die Analysendaten sind in Tab. 3 aufgeführt.

cis-[Os(III)^{}(py)₂(CO)₂] und cis-[Os(BrI)^{*}(py)₂(CO)₂]*

Zu Lösungen von je 250 mg *cis*-[OsI₂^{*}(py)₂(CO)₂] in 150 ml Dichlormethan werden unter ständigem Rühren einige ml einer an Chlor ca. 0.005 M Dichlormethanolösung bzw. 8 ml einer 0.1 M Bromlösung in Dichlormethan hinzugegropft. Der schrittweise oxidative Austausch der I-Liganden kann dünn-schichtchromatographisch verfolgt werden. Nach etwa 20 Minuten liegt die erste Stufe in maximaler Konzentration vor. Durch Eindampfen im Vakuum und Waschen

TABELLE 3
ANALYSENERGEBNISSE
Gef. (ber.) (%)

	Os	Halogen		C	H	N
OsCl ₂ [*] (py) ₂ (CO) ₂	39.4 (40.01)	14.1 (14.92)		30.2 (30.32)	2.3 (2.12)	6.0 (5.88)
OsBr ₂ [*] (py) ₂ (CO) ₂	33.9 (33.71)	27.4 (28.33)		25.7 (25.54)	1.8 (1.79)	5.2 (4.97)
OsI ₂ [*] (py) ₂ (CO) ₂	29.9 (28.89)	37.9 (38.56)		22.0 (21.90)	1.5 (1.53)	4.4 (4.26)
		Chlor	Brom			
Os(ClBr) [*] (py) ₂ (CO) ₂	36.3 (36.59)	7.3 (6.82)	15.4 (15.37)	27.8 (27.73)	1.9 (1.94)	5.5 (5.39)
		Chlor	Jod			
Os(III) [*] (py) ₂ (CO) ₂	36.3 (33.56)	7.0 (6.26)	19.7 (22.39)	26.2 (25.43)	1.9 (1.78)	4.8 (4.94)
		Brom	Jod			
Os(BrI) [*] (py) ₂ (CO) ₂	30.7 (31.12)	13.5 (13.07)	21.4 (20.76)	23.7 (23.58)	1.7 (1.65)	4.7 (4.58)

mit n-Hexan werden die freien Halogene entfernt. Aus dem Rückstand werden die Komplexe mit wenig Dichlormethan extrahiert und als konzentrierte Lösung an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Beim Einengen der Eluate fallen hellgelbes $cis-[Os(II)(py)_2(CO)_2]$ (R_F -Wert: 0.55) und gelbgrünes $cis-[Os(III)(py)_2(CO)_2]$ (R_F -Wert: 0.65) feinkristallin in Ausbeuten von 70–80% an. Die Analysendaten sind in Tab. 3 aufgeführt.

cis-[Os(III)(py)₂(CO)₂]

Zu einer Lösung von 100 ml $cis-[Os(III)(py)_2(CO)_2]$ in Dichlormethan tropft man ca. 3 ml einer 0.1 M Lösung von Brom in Dichlormethan. Nach Aufarbeitung in der oben beschriebenen Weise erhält man mit 80%iger Ausbeute hellgelbes $cis-[Os(III)(py)_2(CO)_2]$ (R_F -Wert: 0.50). Die Analysendaten sind in Tab. 3 aufgeführt.

Dank

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

Literatur

- 1 H.-Chr. Frickenschmidt und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 285.
- 2 W. Hieber und H. Stallmann, *Chem. Ber.*, 75 (1942) 1472.
- 3 L.A.W. Hales und R.J. Irving, *J. Chem. Soc. A.* (1967) 1932.
- 4 R.J. Irving, *J. Chem. Soc. London*, (1956) 2879.
- 5 F.H. Johannsen, W. Preetz und A. Scheffler, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 527.
- 6 H.-Chr. Frickenschmidt und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 111.
- 7 H.-Chr. Frickenschmidt und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 229.
- 8 R.K. Collins und M.G.B. Drew, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 975.
- 9 J.V. Brenčič, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 403 (1974) 218.
- 10 A.S. Antsyshkina und M.A. Porai-Koshits, *Soviet physics Crystallography*, 3 (1958) 684.
- 11 J.K. Wilmschurst und H.J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, 35 (1957) 1185.
- 12 A.D. Allen und J.R. Stevens, *Canad. J. Chem.*, 50 (1972) 3093.
- 13 H.L. Schläfer und G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1967.
- 14 W. Preetz und H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 415 (1975) 8.
- 15 F.H. Johannsen und W. Preetz, *Z. Naturforsch.*, B 32 (1977) 625.
- 16 W. Preetz und F.H. Johannsen, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 397.