

## SCHWINGUNGS- UND UV-SPEKTREN VON HALOGENOAMMINDICARBONYLOSMIUM(II)-KOMPLEXEN

H.-Chr. FRICKENSCHMIDT und W. PREETZ \*

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

(Eingegangen den 13. März 1978)

### Summary

The structure of the complexes *cis*-[OsX<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] and *fac*-[OsX(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]X (X = Cl, Br, I) is confirmed by assignment of their IR and Raman spectra. The different *trans*-effect of the ligands causes characteristic shifts of certain vibrations. The UV spectra of the colourless or light yellow complexes show weak *d*–*d*-transitions of the central ion in the region around 300 nm.

### Zusammenfassung

Die Struktur der Komplexe *cis*-[OsX<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] und *fac*-[OsX(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]-X (X = Cl, Br, J) wird durch Zuordnung der IR- und Ramanspektren abgesichert. Der unterschiedliche *trans*-Effekt der Liganden bewirkt charakteristische Verschiebungen bestimmter Schwingungsbanden. Im UV-Spektrum der farblosen oder schwach gelben Komplexe beobachtet man im Bereich um 300 nm schwache *d*–*d*-Übergänge am Zentralion.

### Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung mehrerer Glieder aus der Reihe der dreifach gemischten Komplexe des Typs *cis*-[OsX<sub>n</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4–n</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>–n+2</sup> (*n* = 0–4, X = Cl, Br, J) [1]. Der unterschiedliche *trans*-Effekt der drei beteiligten Liganden ermöglichte die stereospezifische Darstellung verschiedener Isomere, deren strukturelle Zuordnung aufgrund mechanistischer Überlegungen und der unterschiedlichen Polarität, die aus dem chromatographischen Verhalten abgeleitet wurde, erfolgte. Zur Absicherung wurden jetzt von *cis*-[OsCl<sub>2</sub><sup>★</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>], *cis*-[OsBr<sub>2</sub><sup>★</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>], *cis*-[Os(ClBr)<sup>★</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] und *cis*-[OsCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>★</sup>(CO)<sub>2</sub>] (★ kennzeichnet Paare *trans*-ständiger Liganden) sowie von *fac*-[OsX(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]-X (X = Cl, Br, J), die IR- und Ramanspektren gemessen und in Einklang mit der angenommenen Komplexsymmetrie interpretiert. Die wechselseitige Beeinflussung

der Liganden kommt in charakteristischen Verschiebungen bestimmter Schwingungen zum Ausdruck. Die UV-Spektren der farblosen oder schwach gelben Komplexe weisen im Bereich um 300 nm eine oder zwei schwache Absorptionen auf, die  $d-d$ -Übergängen am Zentralion zugeordnet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### IR- und Ramanspektren

Die Halogenoammincarbonylkomplexe leiten sich von den Stammverbindungen  $cis$ -[OsCl<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> bzw.  $cis$ -[Os(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ab. Über beide liegen eingehende schwingungsspektroskopische Untersuchungen vor, die wichtige Vergleichsmöglichkeiten bieten [2–5]. In den oktaedrischen Komplexen mit drei verschiedenen Liganden ist die  $cis$ -Dicarbonyl-Gruppierung erhalten geblieben. Der wechselseitige Austausch der NH<sub>3</sub>- und Halogen-Liganden führt zu verschiedenen Stereoisomeren.

Die Neutralkomplexe  $cis$ -[OsX<sub>2</sub><sup>\*</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] und  $cis$ -[OsX<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>\*</sup>(CO)<sub>2</sub>] gehören zur Punktgruppe C<sub>2v</sub> mit den Ligandmetallgrundschwingungen der Rassen 6A<sub>1</sub> + 2A<sub>2</sub> + 3B<sub>1</sub> + 4B<sub>2</sub>, den CO-Schwingungen der Rassen 2A<sub>1</sub> + A<sub>2</sub> + B<sub>1</sub> + 2B<sub>2</sub> und den charakteristischen Frequenzen der NH<sub>3</sub>-Gruppe. Alle Schwingungen sind IR- und Raman-aktiv mit Ausnahme der der Rasse A<sub>2</sub>, die nur im Ramanspektrum erlaubt sind. Bei  $cis$ -[Os(ClBr)<sup>\*</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] und den Verbindungen des Typs  $fac$ -[OsX(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mit C<sub>s</sub>-Symmetrie ist die Anzahl der Schwingungen die gleiche. Sie sind symmetrisch, A', oder antisymmetrisch, A'', zur vertikalen Spiegelebene. Von diesen sind im allgemeinen die A'-Schwingungen im Raman-Spektrum intensiver als im IR-Spektrum. Für die A''-Frequenzen gelten die umgekehrten Intensitätsverhältnisse. Komplexe des gleichen Typs ergeben sehr ähnliche Schwingungsspektren, so dass diese nur für das Isomerenpaar  $cis$ -[OsCl<sub>2</sub><sup>\*</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] und  $cis$ -[OsCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>\*</sup>(CO)<sub>2</sub>] sowie für  $fac$ -[OsCl(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]Cl in Fig. 1–3 wiedergegeben sind. Die gemessenen Frequenzen und ihre Zuordnung sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Die Lage bestimmter Frequenzen der CO- und NH<sub>3</sub>-Gruppen sowie der Metall-Ligandschwingungen ist abhängig von der Elektronendichte am Zentralion. Die im Vergleich zu Cl<sup>-</sup> geringere  $trans$ -Wirkung des NH<sub>3</sub>, die früher an den Tetrachloro- bzw. Tetrammin-dicarbonylen aufgezeigt wurde [1], lässt sich auch bei den Isomeren  $cis$ -[OsCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>\*</sup>(CO)<sub>2</sub>] und  $cis$ -[OsCl<sub>2</sub><sup>\*</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] nachweisen.

Sind die  $trans$ -Positionen zu den CO-Gruppen mit NH<sub>3</sub> besetzt, so liegen die  $\nu$ (CO)-Frequenzen um 10–30 cm<sup>-1</sup> kurzweiliger, als wenn sich dort Cl befindet. Im ersten Fall ist wegen der geringeren Donorwirkung der Ammingruppen die Elektronendichte am Zentralion geringer und dadurch die Rückbindung zu den Carbonylgruppen schwächer. Die mehr oder weniger starke Aufspaltung der asymmetrischen CO-Valenzschwingung  $\nu_{16}$  ist auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen. Bei Messung in acetonischer Lösung wird sie nicht beobachtet. Die in allen untersuchten Komplexen unverändert bleibende  $cis$ -Dicarbonyl-Gruppierung zeigt sich im Bereich von 500–650 cm<sup>-1</sup> durch die nahezu gleichbleibende Lage der  $\nu$ (Os–C)- und  $\delta$ (Os–CO)-Banden an.

Die deutlichsten Unterschiede für das Isomerenpaar ergeben sich im Os–Cl-Valenzschwingungsbereich.  $cis$ -[OsCl<sub>2</sub><sup>\*</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] zeigt im IR-Spektrum nur

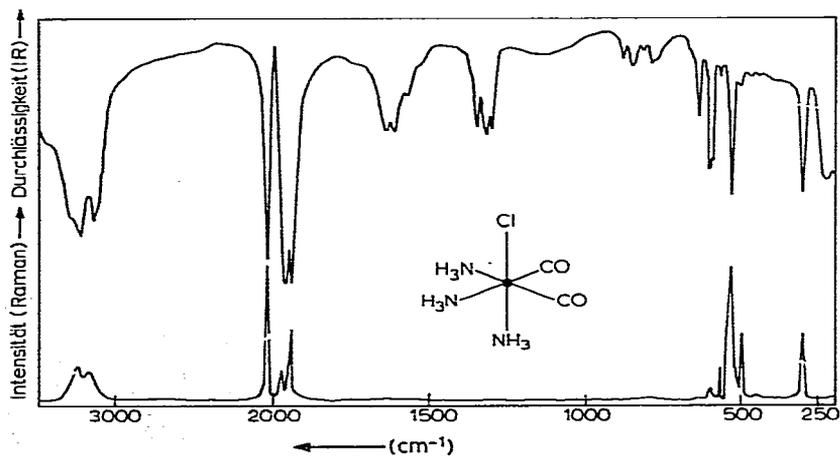
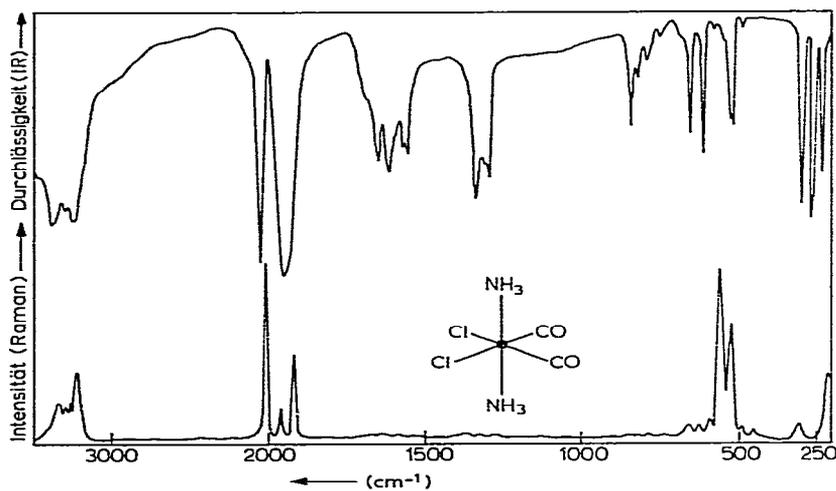
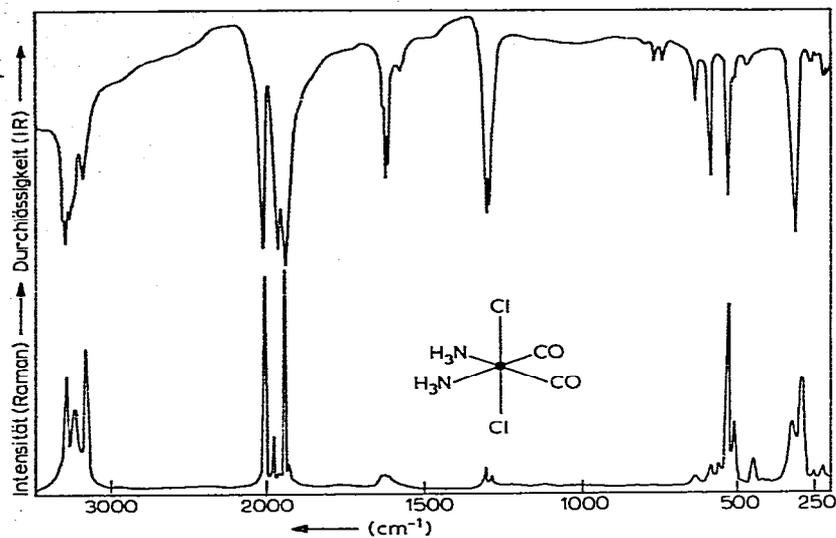


TABELLE 1

IR- UND RAMANSCHWINGUNGEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) FÜR *cis*- $[\text{OsX}_2(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ 

(IR-Intensitäten: s, stark; m, mittel; w, schwach; v, sehr; sh, Schulter; br, breit; Raman-Intensitäten: relativ zur stärksten Bande = 10)

Schwingungen	$C_{3v}$	$[\text{OsCl}_2^+(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$		$[\text{OsBr}_2^+(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$		$[\text{OsCl}_2(\text{NH}_3)_2^+(\text{CO})_2]$		$[\text{Os}(\text{BrCl})^+(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$	
		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{\text{OS}}(\text{N}-\text{H})$	E	3319s	3308(b)	3358s	3330(1)	3376m	3368(2)	3348s	
		3282s	3254(4)	3309s	3300(1)	3337m	3313(2)	3304s	
		3269s				3286w	3276(2)	3250s	3250(3)
$\nu_{\text{S}}(\text{N}-\text{H})$	A <sub>1</sub>	3196m	3189(b)	3250m	3253(2)	3239m	3228(4)	3194s	3183(5)
				3230m		3207m			
$\delta(\text{NH}_3)$	E	1642(sh)		3187m	3183(2)				
		1633m	1635w	1628s		1648w		1614s	
		1624m		1616s	1616w	1610w			
		1588w		1606m		1571w			
$\delta_{\text{S}}(\text{NH}_3)$	A <sub>1</sub>	1308s	1309w	1305s	1310w	1335w		1320s	1315(1)
		1299s		1278s				1297s	
$\rho(\text{NH}_3)$	E	1287(sh)						1288s	
		807vw	760vw	760w		850w		809w	
		774w							
		746w		723vw				771m	



TABELLE 2

IR- UND RAMANSCHWINGUNGEN (cm<sup>-1</sup>) FÜR  $\mu\text{-}[\text{OsX}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_2]\text{X}$ 

(IR-Intensitäten: s, stark; in, mittel; w, schwach; v, sehr; sh, Schulter; br, breit; Raman-Intensitäten: relativ zur stärksten Bande = 10)

Schwingungen	C <sub>3v</sub>	[OsCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> ]Cl		[OsBr(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> ]Br		[OsJ(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> ]J	
		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$	E	3241s	3296(3)	3236s	3294(5)	3236s	3220(10)
$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{H})$	A <sub>1</sub>	3163s	3190(3)	3168sh	3165(5)	3168s	3171(8)
$\delta(\text{NH}_3)$	E	1650m		1631m		1624vw	1624vw
		1632m		1580m			1550vw
		1573w					
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$	A <sub>1</sub>	1352m		1347m	1351(1)	1339vw	1350(2)
		1321m		1318m	1328(1)	1324m	1331(2)
		1308m			1302(1)	1309m	
$\rho(\text{NH}_3)$	E	885w		869w		839w	
		855w		838w		814w	
		794w		782w		765w	
	C <sub>4</sub>						
$\nu_{17}$	A'	2050vs	2037(10)	2052s	2038(10)	2047s	2033(7)
$\nu_{16}$	A''	1988vs	1975(3)	1989vs	1978(2)	1970vs	1973(4)
		1944vs	1947(5)	1946vs	1963(1)	1956vs	1951(6)
$\nu_{17}$	A''	640m	644vw	641w	656vw	634m	639vw
$\nu_{12}$	A'	604m	697(2)	602m	697w	693m	693(1)
$\nu_9$	A''	572vw	570(3)	565vw	565(1)	547w	553(2)
$\nu_2$	A'	544(sh)	543(sh)	541sh	542sh	532m	537(sh)
$\nu_3$	A'	537m	535(10)	537m	531(5)	528m	528(7)
$\nu_{18}$	A''	504w	521(sh)	514w	514(2)	508vw	510(3)
$\nu_5$	A'	443vw	501(4)	492vw	491(3)	476m	474(6)
$\nu_{19}$	A''	310m	447w	215m	438vw	432w	
$\nu_4$	A'		309(4)		218(4)	166m	167(8)
$\delta(\text{NOSN})$		247m(br)		266m(br)	276(1)	262m(br)	262(3)
				245m	266(2)		244(2)
andere		209m		202m	190(1)	185m	181(1)
		166vw		191m			

die sehr starke asymmetrische Os—Cl-Valenzschwingung ( $B_1$ ) bei  $323\text{ cm}^{-1}$ . Sie ist im Ramanspektrum ( $322\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich schwächer als die zugehörige symmetrische Schwingung bei  $305\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ). In *cis*-[OsCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] stehen die Cl-Liganden den stark *trans*-aktiven CO-Gruppen gegenüber. In den IR-Spektren findet man stark langwellig verschoben zwei intensive Banden bei  $301\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ) und  $274\text{ cm}^{-1}$  ( $B_2$ ). Im Ramanspektrum wird nur die  $A_1$ -Schwingung beobachtet.

Entsprechende, allerdings geringere Bandenverschiebungen ergeben sich für die wesentlich schwächeren Os—N-Valenzschwingungen der beiden Isomeren. Im Vergleich zu den Os—C- liegen die Os—N-Schwingungen bei deutlich niedrigeren Frequenzen. In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen [6] verschiebt sich bei *fac*-[OsX(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]X die symmetrische Os—N-Schwingung  $\nu_5$  beim Austausch von Cl gegen J von etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  nach  $475\text{ cm}^{-1}$ .

Bei den NH-Valenzschwingungen fällt auf, dass diese bei den Neutralkomplexen in der Regel scharf und mehrfach aufgespalten sind, während man bei den kationischen Verbindungen breitere Banden findet. Ursache dafür dürften Wasserstoffbrückenwechselwirkungen mit den Anionen sein. Die Aufspaltung der NH<sub>3</sub>-Banden hängt von dem bezüglich zum Zentralion symmetrischen oder unsymmetrischen Charakter der Schwingungen ab [2].

### Absorptionsspektren

Die farblosen oder nur sehr schwach gelben Halogenoammincarbonyle des Os(II) weisen erwartungsgemäss wegen des vollbesetzten  $t_{2g}$ -Niveaus ( $d^6$ ) im sichtbaren Gebiet keine Absorptionsbanden auf. Im UV-Bereich (bis  $50\,000\text{ cm}^{-1}$ ) wird ein starker Anstieg, aber nicht das Maximum des ersten Charge-Transfer-Übergangs beobachtet. Am Fuss der sehr starken Bande zeichnet sich in allen untersuchten Fällen um  $300\text{ nm}$  ein schwacher aber scharfer Peak ab. Unter Bezug auf die ansteigende Grundlinie werden die korrigierten Werte für den molaren Extinktionskoeffizienten,  $\epsilon_{\text{kor.}}$  berechnet, die in Tab. 3 zusammengestellt sind. Der Grössenordnung nach handelt es sich um eine Zentralionenbande, vermutlich um den spinerlaubten Übergang  $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$  [5,7].

TABELLE 3

ABSORPTIONSMAXIMA UND MOLARE EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN DER HALOGENO-AMMINCARBONYLOSMIUM(II)-KOMPLEXE

Komplex	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\epsilon_{\text{kor.}}$ ( $\text{cm}^2\text{ mMol}^{-1}$ )
<i>cis</i> -[Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	33560	298	210
<i>fac</i> -[Os(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	33450	299	90
<i>fac</i> -[OsCl(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> ]Cl	33560	298	190
<i>fac</i> -[OsBr(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> ]Br	33560	298	360
<i>fac</i> -[OsJ(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> ]J	33560	298	760
<i>cis</i> -[OsCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	31740	315	50
<i>cis</i> -[OsCl <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	33780	296	120
<i>cis</i> -[OsBr <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	30300	330	340
<i>cis</i> -[Os(BrCl)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ]	30770	325	340
	33330	300	60

## Experimentelles

Die IR-Spektren wurden an KBr-Presslingen bei 10 K mit Beckman-Geräten im Bereich von 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  (IR 9) und im fernen Bereich (IR 11) gemessen. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte an den reinen Substanzen bei Raumtemperatur mit einem Cary 82 mit Argonlaser (514.5 nm). Gewisse Abweichungen in der Lage der einander im IR- und Ramanspektrum entsprechende Banden sind auf den grossen Temperaturunterschied bei der Messung zurückzuführen.

Die UV-Spektren wurden an glasartigen KBr-Presslingen mit einem Acta M-VII (Beckman) bei etwa 10 K registriert [8]. Ca. 1 mg der Komplexverbindungen wird mit 1.5 g KBr in einer Mikromühle staubfein verrieben. 300 mg dieses Gemenges werden mit einem Vakuumpresswerkzeug zu einer durchsichtigen Tablette von 13 mm Durchmesser verarbeitet. Der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  ( $\text{cm}^2 \text{mMol}^{-1}$ ) errechnet sich nach:

$$\epsilon = \frac{(m_c + m_{\text{KBr}})M_c r^2}{m_p m_c} E$$

$E$  = Extinktion,  $m_c$  = Einwaage an Komplexverbindung (mg),  $m_{\text{KBr}}$  = Einwaage an KBr (mg),  $m_p$  = Gewicht des Presslings (mg),  $M_c$  = Molgewicht des Komplexes  
 $r$  = Radius des Presslings (cm).

## 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.*, im Druck.
- 2 H.-Chr. Frickenschmidt und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 285.
- 3 F.H. Johannsen, W. Preetz und A. Scheffler, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1976) 527.
- 4 M.W. Bee, S.F.A. Kettle und D.B. Powell, *Spectrochim. Acta A*, 30 (1974) 1637.
- 5 A.D. Allen und J.R. Stevens, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3093.
- 6 A.D. Allen und C.V. Senoff, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 1337.
- 7 A.D. Allen, T. Eliades, R.O. Harris und V.P. Reinsalu, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 1605.
- 8 W. Preetz und H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 415 (1975) 8.