

Journal of Organometallic Chemistry, 218 (1981) 211–215
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON *cis*-DIHALOGENO-*trans*-DIPYRIDIN-*cis*-DICARBONYL-OSMIUM(II)-KOMPLEXEN

H.-G. GREULICH und W. PREETZ *

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

(Eingegangen den 10. März 1981)

Summary

On tempering in vacuum the partial rearrangement of $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) into the thermodynamically more stable isomers $[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ ($*$ = ligands in *trans*-position) is observed. Due to lower R_F -values the new chloro and bromo complexes can be separated from the parent compounds by column chromatography. They are characterized by their electronic, vibrational, and mass spectra.

Zusammenfassung

Beim Tempern von $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) im Vakuum wird die teilweise Umlagerung in die thermodynamisch stabileren Isomeren $[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ ($*$ = *trans*-ständige Liganden) beobachtet. Die neuen Chloro- und Bromo-komplexe lassen sich aufgrund geringerer R_F -Werte durch Säulenchromatographie von den Ausgangsverbindungen abtrennen. Sie werden durch ihre Elektronen-, Schwingungs- und Massenspektren charakterisiert.

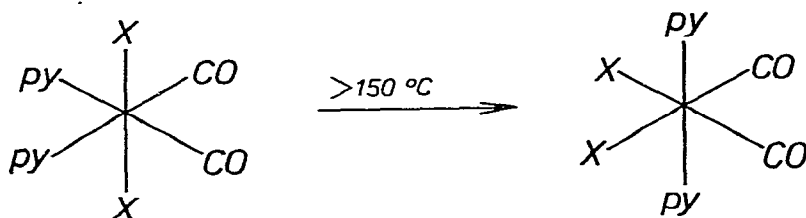
Einleitung

Wie berichtet [1], bilden sich bei der Umsetzung von *cis*-Tetrahalogeno-dicarbonylosmaten(II) mit Pyridin Neutralkomplexe des Typs $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $*$ kennzeichnet zueinander *trans*-ständige Liganden). Sie sind ausserordentlich stabil, so dass bei der Einwirkung von freien Halogenen auf die Lösungen der Komplexe in Methylenchlorid weder das Zentralion oxidiert wird noch die *cis*-Dipyridin- und *cis*-Dicarbonylgruppierungen angegriffen werden. Dagegen lassen sich nach längerem Tempern oberhalb von 160°C neben den Ausgangsverbindungen die Isomeren $[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ in Ausbeuten bis zu 40% nachweisen. Die neuen Verbindungen werden säulenchromatographisch isoliert und durch die UV-, IR-, Raman- und Massenspektren charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Die farblosen ($X = \text{Cl}$) bzw. schwachgelben ($X = \text{Br}$) Neutralkomplexe $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ sind bis 150°C thermisch stabil. Im Hochvakuum beginnen sie oberhalb dieser Temperatur unter teilweiser Umlagerung und Zersetzung zu sublimieren:



Während die *cis*-Dicarbonylanordnung erhalten bleibt, vertauschen X und py die Plätze. Bei den entstehenden farblosen *cis*-Dihalogeno-*trans*-dipyridin-*cis*-dicarbonyl-osmium(II)-Komplexen handelt es sich um die thermodynamisch stabileren Isomeren, denn sie sublimieren ohne Zerfall, und es tritt keine Rückumlagerung ein. Die optimale Umlagerungstemperatur beträgt für den Chloro- 210°C , für den Bromokomplex 230°C . Bei diesen Bedingungen zerfällt etwa ein Drittel unter Bildung eines Osmiumspiegels, während im Rest die Ausgangsverbindung und die umgelagerte isomere Form im Verhältnis 1/2 vorliegen.

Das gelbe $[\text{OsI}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ ist thermisch viel stabiler, so dass die Umlagerung zu dem farblosen $[\text{OsI}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ erst ab 270°C beginnt. Dabei zersetzt sich der grösste Teil der Substanz. Die beiden Isomeren lassen sich nur durch Auslesen der gelben bzw. farblosen Kristalle, nicht aber in präparativem Masstab voneinander trennen.

Die Verbindungen $[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ sind im festen Zustand stabil, aber in Lösung empfindlich gegen UV-Licht. Die im Vergleich zu den Isomeren mit einer *trans*- $X-\text{Os}-X$ -Achse grössere Polarität zeigt sich in der deutlich geringeren Löslichkeit in Methylenchlorid und den kleineren R_F -Werten an Kieselgeldünnschichtplatten, was die chromatographische Trennung ermöglicht, Tab. 1.

UV-Spektren

Die farblosen Komplexe $[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$, $X = \text{Cl}, \text{Br}$, des zweiwertigen Osmiums (d^6) zeigen wegen des voll besetzten t_{2g} -Niveaus im sichtbaren Bereich keine Absorption. Durch den grossen *trans*-Effekt von CO tritt an den $X-\text{Os}-\text{CO}$ -Achsen eine starke Schwächung der Bindungen der Halogenidliganden ein.

TABELLE 1

R_F -WERTE VON ISOMEREN KOMPLEXEN DES TYPUS $[\text{OsX}_2(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ AN KIESELGELDÜNN-SCHICHTPLATTEN

	$X = \text{Cl}$	$X = \text{Br}$	$X = \text{I}$
$[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$	0.40	0.60	0.70
$[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$	0.17	0.45	0.70

Als Folge davon sind die Charge-Transfer-Übergänge $p_{\pi}(X) \rightarrow e_g(\text{Os})$, die bei den Isomeren $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ im Bereich 300–325 nm liegen, soweit kurzwellig verschoben, dass sie nicht mehr messbar sind. Im Gebiet bis $50\,000\text{ cm}^{-1}$ findet man jeweils nur eine starke Bande, nämlich für $[\text{OsCl}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ bei 266 nm ($\epsilon = 6700$) und für $[\text{OsBr}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ bei 264 nm ($\epsilon = 5000$), bei denen es sich nach Lage und Intensität um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang im koordinierten Pyridin handeln muss. Allerdings wird die bei ähnlichen Komplexen auftretende Schwingungsfineinstruktur nicht beobachtet [1,2].

IR- und Ramanspektren

Die lokale Symmetrie der direkt an Osmium gebundenen Atome in $[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ entspricht der Punktgruppe C_{2v} . Daraus ergeben sich die Metall–Ligand-Grundschnwingungen $6A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2$. Dazu kommen die CO-Schnwingungen der Rassen $2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$ und eine Anzahl innerer Schnwingungen der Pyridingruppen. Alle Schnwingungen sind IR- und Raman-aktiv mit Ausnahme der der Rasse A_2 , die nur im Raman-Spektrum erlaubt sind. Da, wie für ähnliche Komplexe röntgenographisch nachgewiesen, eine Verdrehung der Pyridinliganden gegen die Spiegelebene anzunehmen ist [3,4], erniedrigt sich die Symmetrie für das gesamte Komplexion auf C_2 , was jedoch auf die Anzahl der Schnwingungen ohne Einfluss ist.

In den in Fig. 1 abgebildeten IR- und Raman-Spektren von $[\text{OsCl}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ sind die Frequenzen und die Bereiche der charakteristischen Schnwingungen angegeben. Wegen der Überlagerung mit inneren Schnwingungen des Pyridins ist die genaue Zuordnung von $\delta(\text{Os}–\text{CO})$, $\nu(\text{Os}–\text{C})$ und $\nu(\text{Os}–\text{N})$ schwierig.

Typisch für die *cis*-Dicarbonylgruppierung ist die Doppelbande um 2000 cm^{-1} . Die gegenüber dem Isomeren $[\text{OsCl}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ in diesem Bereich beobachtete langwellige Frequenzverschiebung um $10\text{--}25\text{ cm}^{-1}$ erklärt sich aus der schwächeren Rückbindung an den $\text{py}–\text{Os}–\text{CO}$ -Achsen verglichen mit den $\text{Cl}–\text{Os}–\text{CO}$ -Gruppierungen. Gleichsinnige aber stärker ausgeprägte Bandenverschiebungen

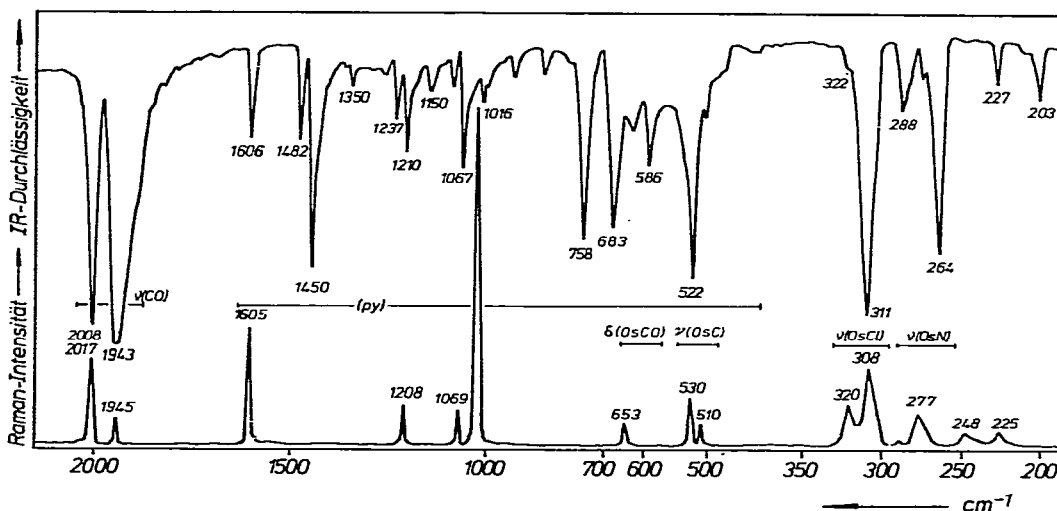


Fig. 1. IR-(oben) und Raman-Spektrum(unten) von $[\text{OsCl}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$.

sind früher an dem sehr ähnlichen Isomerenpaar $[\text{OsCl}_2(\text{NH}_3)_2^*(\text{CO})_2]$ und $[\text{OsCl}_2^*(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2]$ festgestellt worden [5]. Die IR- und Ramanspektren von $[\text{OsBr}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ entsprechen weitgehend denen in Fig. 1. Die Os-Br-Valenzschwingungen werden im Ramanspektrum bei 204, im IR-Spektrum bei 201 bzw. 198 cm^{-1} beobachtet.

Massenspektren

Durch das Auftreten intensiver Molekülpeaks in den Massenspektren von $[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ ist die Zusammensetzung der Komplexe gesichert. Die Fragmentierung zeigt, dass die Liganden schrittweise abgespalten werden, Tab. 2. Wegen der in der Gasphase erfolgenden Umlagerungen ergeben die Isomeren $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ praktisch die gleichen Massenspektren. Im Falle von $[\text{OsBr}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$ kann wegen der sehr ähnlichen Isotopenmuster der Bruchstücke zwischen der Abspaltung von Pyridin oder Br nicht immer eindeutig unterschieden werden.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN VON $[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$

$[\text{OsCl}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$			$[\text{OsBr}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$		
[Fragment] +	<i>m/e</i> *	Rel. Int. (%)	[Fragment] +	<i>m/e</i> *	Rel. Int. (%)
[M]	476	65	[M]	564	60
[M-CO]	448	95	[M-CO]	536	40
[M-2CO]	420	100	[M-2CO]	508	45
[M-Cl-2CO]	384	30	[M-Br]	484	55
[M-py-2CO]	341	45	[M-Br-CO] }	458	10
[M-Cl-py-2CO]	304	90	[M-py-CO] }		
			[M-Br-2CO]	428	60
			[M-2Br]	404	10
			[M-Br-py-2CO]	349	100

Experimentelles

Über die Darstellung der Ausgangssubstanzen ist früher berichtet worden [1]. Die UV-Spektren wurden an glasartigen KBr-Presslingen mit einem Acta M VII (Beckman) bei 10 K [5], die IR-Spektren an KBr-Presslingen bei Raumtemperatur registriert. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte an rotierenden Verpressungen der reinen Substanzen mit einem Cary 82 bei Anregung mit der 514.5 nm Linie eines Argonlasers [6]. Zur Messung der Massenspektren bei der Ionisierungsenergie von 70 eV diente ein Massenspektrometer CH 4 der Fa. Varian MAT.

$[\text{OsX}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$, X = Cl, Br.

In unter Vakuum abgeschmolzenen Glasampullen werden jeweils 50–100 mg $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ im Luftbad 3 Tage bei 210 (X = Cl) bzw. bei 230°C (X = Br) getempert. Zur chromatographischen Trennung der in Methylenchlorid gelösten Produkte dient eine lichtgeschützte ca. 20 cm lange Säule mit Kieselgel 60. Während die Zersetzungsprodukte am Säulenkopf zurückbleiben, werden mit

TABELLE 3

ANALYSENERGEBNISSE

	Gef. (ber.) (%)					
	Os	Halogen	C	H	N	O
$[\text{OsCl}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$	39.6 (40.1)	14.6 (14.92)	30.2 (30.32)	2.1 (2.12)	5.9 (5.89)	6.7 (6.73)
$[\text{OsBr}_2(\text{py})_2^*(\text{CO})_2]$	32.2 (33.71)	28.2 (28.33)	25.4 (25.54)	1.8 (1.79)	4.9 (4.97)	5.8 (5.67)

Methylenchlorid als Laufmittel zuerst die noch teilweise vorhandenen Ausgangskomplexe (20%) und danach die umgelagerten Produkte (40%) eluiert, Tab. 1. Nach dem weitgehenden Einengen der Fraktionen fallen bei Zugabe von n-Hexan die jeweiligen Komplexe feinkristallin aus. Sie können aus Methylenchlorid umkristallisiert werden. Die Analysenergebnisse der neuen Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie.

Literatur

- 1 W. Preetz, H.-G. Greulich und F.H. Johannsen, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 365.
- 2 H.L. Schläfer und G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1967.
- 3 R.K. Collins und M.G.B. Drew, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 975.
- 4 J.V. Brenčič, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 403 (1974) 218.
- 5 H.-Chr. Frickenschmidt und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 229.
- 6 H. Homborg und W. Preetz, *Spectrochim. Acta* 32A, (1976) 709.