

Journal of Organometallic Chemistry, 220 (1981) 211–218
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

HALOGENO-PYRIDIN-CARBONYL-OSMIUM-VERBINDUNGEN

IV *. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON *trans*-DIHALOGENO-*mer*-TRIPYRIDIN-MONOCARBONYL-OSMIUM(II)

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 12. Juni 1981)

Summary

On treatment of *trans*-[OsX₄(CO)₂]⁻ with aqueous pyridine the yellow-orange coloured complexes [OsX₂^{*}(py)₃CO] (^{*} = ligands in *trans*-position) are formed. By oxidative ligand exchange the mixed halo compounds [Os(XY)^{*}(py)₃CO] (X ≠ Y = Cl, Br, I) may be prepared. The corresponding complexes of osmium-(III) are extremely reducible and therefore cannot be isolated. The new stable compounds are characterized by their electronic and vibrational spectra.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von *trans*-[OsX₄(CO)₂]⁻ mit wässriger Pyridinlösung bilden sich die gelb bis orange gefärbten Komplexe [OsX₂^{*}(py)₃CO] (^{*} = *trans*-ständige Liganden). Daraus lassen sich durch oxidativen Ligandenaustausch die halogengemischten Verbindungen [Os(XY)^{*}(py)₃CO] (X ≠ Y = Cl, Br, I) herstellen. Die entsprechenden intermediär auftretenden Komplexe von Osmium-(III) sind äusserst reduktionsempfindlich und nicht isolierbar. Die stabilen neuen Verbindungen werden durch ihre Elektronen- und Schwingungsspektren charakterisiert.

Einleitung

Systematische Untersuchungen an Halogenpyridinkomplexen von Osmium(II) und -(III) haben ergeben, dass sich diese nicht oder nur in Ausnahmefällen schlecht carbonylieren lassen. So reagieren Lösungen von [OsX₅(py)]⁻, [OsX₂^{*}-

* III. Mitteilung siehe Ref. 2.

(py)₄] und *mer*-[OsX₃(py)₃], (X = Cl, Br, I; * = *trans*-ständige Liganden) weder mit eingeleitetem CO noch bei Reduktion mit Ag in Ameisensäure/HX. Lediglich bei *mer*-[OsI₃(py)₃] sind nach einer Woche geringe Mengen von Mono- und Dicarbonylkomplexen nachweisbar. Auch die Eintopfreaktion zur Carbonylierung der Hexahalogenokomplexe in Gegenwart von Pyridin verspricht kaum Erfolge. Erst nach tagelangem Sieden am Rückfluss von K₂[OsBr₆] mit wasserfreier Oxalsäure in Pyridin haben sich wenig pyridinhaltige Mono- bzw. *cis*-Dicarbonylverbindungen gebildet [1].

Demgegenüber setzen sich Halogenocarbonylosmate(II) und -(III) mit Pyridin innerhalb einer Stunde zu Halogeno-pyridin-carbonyl-Verbindungen um, die meistens in hoher Ausbeute und oft sehr rein entstehen. Über die Darstellung der Monopyridinkomplexe *trans*-[OsX₄(py)CO]⁻ [2] und die isomeren Dipyridinverbindungen [OsX₂^{*}(py)₂(CO)₂] [3] bzw. [OsX₂(py)₂^{*}(CO)₂] [4] wurde kürzlich berichtet. Durch Umsetzung von *trans*-[OsX₄(CO)₂]⁻ mit wässriger Pyridinlösung gelang jetzt die Darstellung der neutralen Tripyridinkomplexe vom Typ [OsX₂^{*}(py)₃CO]. Durch oxidativen Ligandenaustausch mit freien Halogenen sind auch die halogengemischten Komplexe [Os(XY)^{*}(py)₃CO] (X ≠ Y = Cl, Br, I) zugänglich. In den Lösungen lassen sich die entsprechenden Komplexe des dreiwertigen Osmiums nachweisen. Die neuen Verbindungen werden durch die Elektronen- und Schwingungsspektren charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung, Austauschreaktionen und Eigenschaften

Während bei der Behandlung der Dicarbonyl *trans*-(TBA)[OsX₄(CO)₂] (X = Br, I) mit reinem Pyridin in Gegenwart von Bentonit die Substitution auf der Stufe *trans*-(TBA)[OsX₄(py)CO] stehen bleibt [2], reagieren in wässriger Pyridinlösung die intermediär auftretenden Monopyridinverbindungen sofort weiter zu den neutralen Tripyridinkomplexen des Typs *mer*-[OsX₂^{*}(py)₃CO]. Zur Darstellung kann daher statt von den *trans*-Dicarbonylen auch von den Monopyridinkomplexen ausgegangen werden. Parallel zur Substitution von zwei Halogenliganden wird Osmium(III) zu Osmium(II) reduziert.

Aus *mer*-[OsI₂^{*}(py)₃CO] lassen sich durch oxidativen Ligandenaustausch mit Cl₂ und Br₂ in Dichlormethan die Chloro- bzw. die Bromo- sowie die als Zwischenstufen auftretenden halogengemischten Verbindungen darstellen. Während der Umsetzung werden charakteristische Farbänderungen von gelb nach grün und wieder zu gelb (Cl₂) bzw. von gelb über grün nach rot (Br₂) beobachtet. Die spektrophotometrische und chromatographische Verfolgung des Reaktionsablaufes zeigt, dass zunächst das Zentralion und dann schrittweise die beiden I-Liganden oxidiert und substituiert werden. Die entstehenden Komplexkationen des dreiwertigen Osmiums verbleiben wegen ihrer Ladung bei der Dünnschichtchromatographie mit CH₂Cl₂ als Laufmittel am Auftragungspunkt. Mit verdünnter wässriger Ascorbinsäurelösung werden die Komplexe sofort reduziert. Die Zusammenhänge sind in dem Reaktionsschema der Fig. 1 wiedergegeben. Auf Grund unterschiedlicher R_F-Werte (Experimenteller Teil) ist die Isolierung der halogengemischten Verbindungen aus geeigneten Reaktionsgemischen durch Säulenchromatographie nicht schwierig.

Die Neutralkomplexe [OsX₂^{*}(py)₃CO] bzw. [Os(XY)^{*}(py)₃CO] sind sehr stabil.

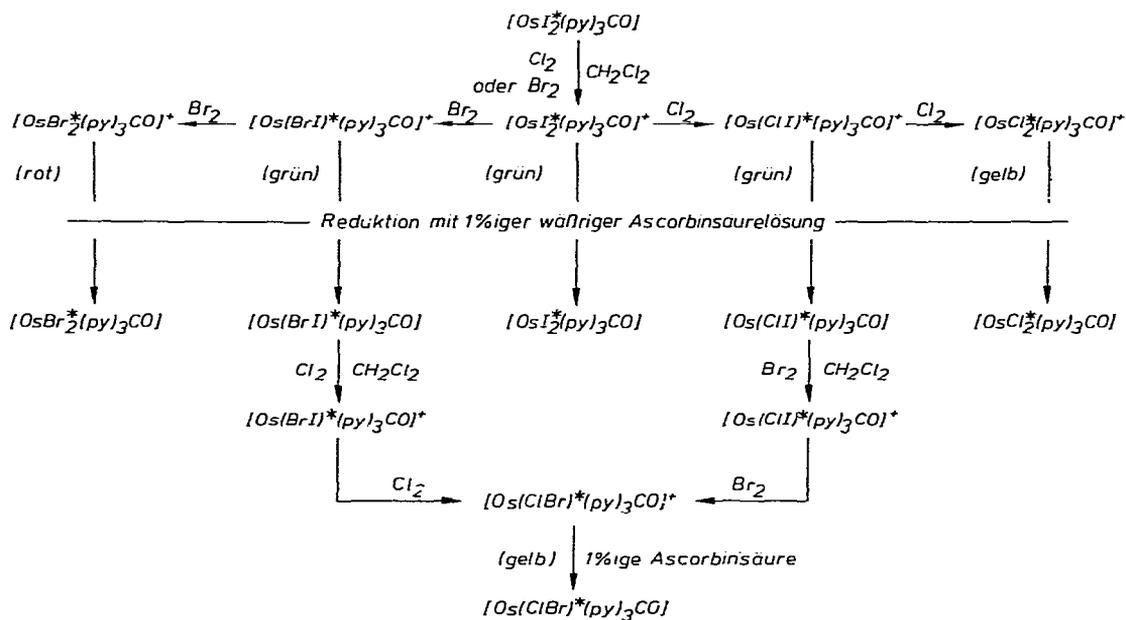


Fig. 1. Reaktionsschema zur Darstellung der Komplexe $[OsX_2^*(py)_3CO]$ und $[Os(XY)^*(py)_3CO]$ ($X \neq Y = Cl, Br, I$).

Sie lösen sich nicht in Wasser, wenig in Benzol und CCl_4 , aber sehr gut in CH_2Cl_2 und Aceton. Die oxidierten Verbindungen sind wesentlich instabiler, lassen sich schlecht in fester Form isolieren und entziehen sich allen Reinigungsoperationen, weil sie leicht reduziert werden.

IR- und Ramanspektren

Die lokale Symmetrie der an Os gebundenen Atome wird für die Komplexe des Typs $[OsX_2^*(py)_3CO]$ durch die Punktgruppe C_{2v} beschrieben. Von den 15 Metall-Ligand-Normalschwingungen $6A_1 + A_2 + 4B_1 + 4B_2$ sind alle Raman- und mit Ausnahme der der Rasse A_2 auch IR-aktiv. Dazu kommen 3 Schwingungen der CO- und eine grössere Anzahl der Pyridingruppen. Letztere sind nach Lage und Intensität für alle Verbindungen annähernd gleich und entsprechen denen in ähnlichen Pyridinkomplexen. Als für diese Verbindungsklasse typische Spektren sind die vom $[OsCl_2^*(py)_3CO]$ mit der Zuordnung der wichtigsten Banden in Fig. 2 wiedergegeben. Eine Zusammenstellung der charakteristischen Frequenzen enthält Tab. 1.

Erwartungsgemäss werden von den Halogenvalenzschwingungen die symmetrische (A_1) sehr stark im Raman- und die antisymmetrische (B_2) intensiv im IR-Spektrum beobachtet. Im Gegensatz zu den Komplexen $trans-[OsX_4(CO)_2]^-$ und $trans-[OsX_4(py)CO]^-$ gilt für die Chlorverbindung $A_1 < B_2$ und die Frequenzumkehr in $A_1 > B_2$ bei der Iodoverbindung. Die Os-X-Valenzschwingungen sind auch in den halogengemischten Komplexen klar zu erkennen. Sie zeichnen sich durch eine gute Koinzidenz zwischen den IR- und Ramanspektren aus.

Von den Os-N-Valenzschwingungen im Bereich von $245-290\text{ cm}^{-1}$ werden

TABELLE 1

IR UND RAMAN-SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) FÜR $[\text{OsX}_2^*(\text{py})_3\text{CO}]$ UND $[\text{Os}(\text{XY})^*(\text{py})_3\text{CO}]$ ($\text{X} \neq \text{Y} = \text{Cl, Br, I}$) (Intensitäten: vs, sehr stark; s, stark; m, mittel; w, schwach)

	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{OsCO})$	$\nu(\text{OsC})$	$\nu(\text{OsN})$	$\delta(\text{C-Os-N})$ $\delta(\text{C-Os-X})$	$\nu(\text{OsX})$
$[\text{OsCl}_2^*(\text{py})_3\text{CO}]$						
IR	1915vs	611m	555m	289m 279s		$\nu(\text{OsCl})$ 318vs 302m
Ra	1891m	617w	553vs	266w 245w	197w	304s
$[\text{OsBr}_2^*(\text{py})_3\text{CO}]$						
IR	1929vs	607s	559s	283s 268s	228s, 222m	$\nu(\text{OsBr})$ 195vs
Ra	1930w, 1907m		557s	283w 268m 246w	225s, 212m, 186s	200s
$[\text{OsI}_2^*(\text{py})_3\text{CO}]$						
IR	1926vs	603s	560m	280m 260m		$\nu(\text{OsI})$ 163vs
Ra	1928w, 1906s		554vs	271m 246w	223vs, 190m	172m
$[\text{Os}(\text{ClBr})^*(\text{py})_3\text{CO}]$						
IR	1928vs	613s	557s	266s 244m	226m, 216m	$\nu(\text{OsCl})$ 313vs
Ra	1887m		551w	268s 247m	223s	315s 199s
$[\text{Os}(\text{ClI})^*(\text{py})_3\text{CO}]$						
IR	1920vs	606s	562s	269s		$\nu(\text{OsCl})$ 307vs 153s
Ra	1905s		561w	269s 247m	218m, 196w	308s 156s
$[\text{Os}(\text{BrI})^*(\text{py})_3\text{CO}]$						
IR	1935vs	606vs	559s	283s 269m	224m	$\nu(\text{OsI})$ 193vs 153s
Ra	1905s		559w	282w 271m 247m	227s, 221s, 201s	190s 152vs

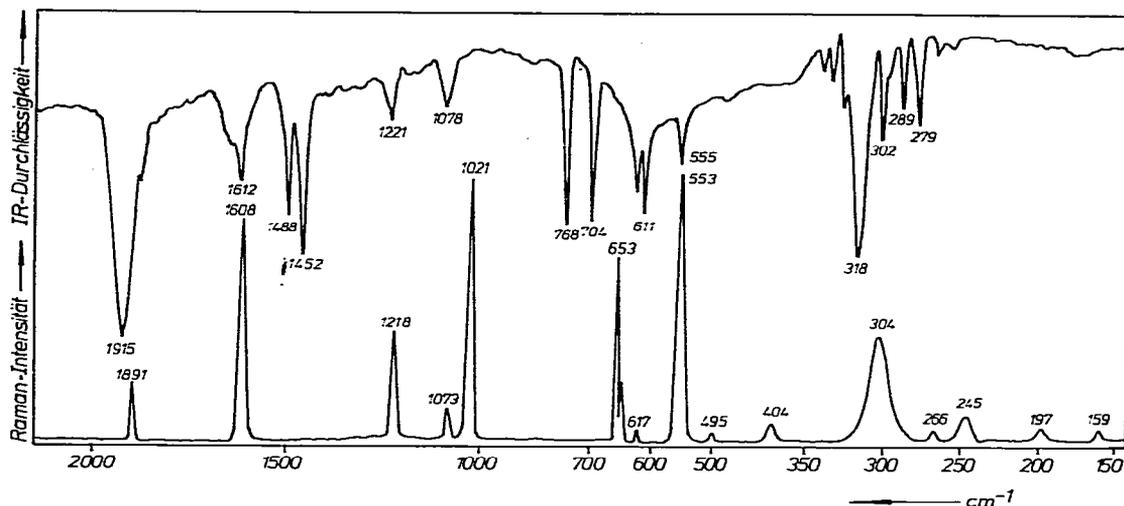


Fig. 2. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $[\text{OsCl}_2(\text{py})_3\text{CO}]$.

die mit den höheren Frequenzen der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Schwingung der N—Os—N-Achse zugeordnet. Die Bindung von N an der N—Os—CO-Achse ist durch den grossen *trans*-Effekt von CO gelockert [5]. Die zugehörige Os—N-Schwingung liegt bei 245 cm^{-1} . Bei den in fast allen Spektren auftretenden Banden bei etwas kleineren Frequenzen dürfte es sich im Deformationsschwingungen der Art $\delta(\text{C—Os—N})$ und $\delta(\text{C—Os—X})$ handeln.

Die Schwingungen der Carbonylgruppe $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{OsC})$ und $\delta(\text{OsCO})$ sind auf Grund der annähernd konstanten Lage bei allen Verbindungen einwandfrei zuzuordnen. Auffällig ist, dass bei den Ramanmessungen die CO-Valenzschwingungen um bis zu 35 cm^{-1} tiefer als in den IR-Spektren gefunden werden. Eine eventuelle Umlagerung durch die Laserbestrahlung lässt sich chromatographisch nicht nachweisen und scheidet daher als Ursache aus. Vermutlich handelt es sich um spezifische intramolekulare Wechselwirkungen, die erst bei Kenntnis der Kristallstruktur zu deuten sind.

Elektronenspektren

Die neutralen Tripyridinkomplexe zeigen nur geringe Farbunterschiede, nämlich von gelb bei der Chloro- bis orange bei der Jodoverbindung. Dementsprechend ähneln sich auch die an festen Proben bei 10 K registrierten Absorptionsspektren, Fig. 3. Die intensiven Banden im Bereich 260–285 nm werden als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im koordinierten Pyridin gedeutet [3]. Möglicherweise sind diese von Charge-Transfer-Banden des Typs $p_\pi(\text{X}) \rightarrow e_g(\text{Os})$ überlagert.

Die Absorption an der Grenze des sichtbaren und UV-Bereichs rührt von der annähernd lagekonstanten breiten Bande bei 410–420 nm her. Da in den Komplexen des zweiwertigen Osmiums (d^6) das t_{2g} -Niveau vollbesetzt ist, kann es sich hierbei nur um Metalloxidationsübergänge $t_{2g}^6(\text{Os}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ handeln. Bei den Tetrapyridinkomplexen *trans*- $[\text{OsX}_2(\text{py})_4]$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) beobachtet man entsprechende Banden bei 510–550 nm [6]. Durch die Koordinierung von CO werden die t_{2g} -Elektronen stärker durch π -Rückbindungen beansprucht,

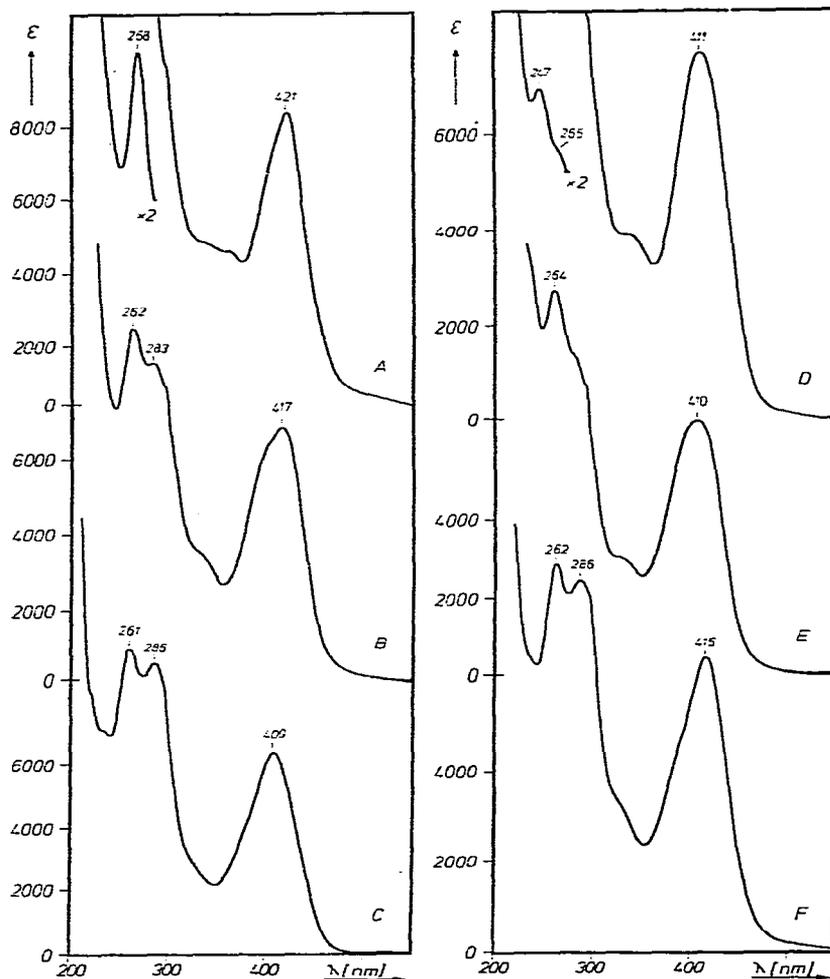


Fig. 3. Absorptionsspektren von $[\text{OsI}_2^+(\text{py})_3\text{CO}]$ (A), $[\text{OsBr}_2^+(\text{py})_3\text{CO}]$ (B), $[\text{OsCl}_2^+(\text{py})_3\text{CO}]$ (C), $[\text{Os}(\text{BrI})^+(\text{py})_3\text{CO}]$ (D), $[\text{Os}(\text{ClI})^+(\text{py})_3\text{CO}]$ (E), $[\text{Os}(\text{ClBr})^+(\text{py})_3\text{CO}]$ (F) in KBr-Presslingen bei 10 K.

was ihre Anregung erschwert. Das erklärt die hypsochrome Verschiebung beim Austausch von py gegen CO. Dieser Effekt tritt verstärkt in Dicarboxylen auf, so dass in Komplexen des Typs $[\text{OsX}_2(\text{py})_2(\text{CO})_2]$ Metalloxidationsbanden nicht mehr messbar sind [3,4].

Die durch freie Halogene bewirkte Oxidation zu den Komplexkationen $[\text{OsX}_2^+(\text{py})_3\text{CO}]^+$ zeigt sich durch eine starke Farbvertiefung an, Fig. 1. In den Verbindungen des dreiwertigen Osmiums (d^5) sind die in den sichtbaren Bereich fallenden Charge-Transfer-Übergänge $p_\pi(\text{X}) \rightarrow t_{2g}(\text{Os})$ möglich. In der Reihe $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ wird eine starke langwellige Verschiebung der Absorptionsbanden beobachtet.

Experimentelles

Über die Darstellung von *trans*-(TBA)[OsI₄(CO)₂] ist früher berichtet worden [7]. Die Elektronenspektren wurden an glasartigen KBr-Presslingen bei 10 K [8] aufgenommen. Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an CsI-Presslingen und an Nujolverreibungen. Die Ramanspektren wurden mit einem Cary 82 bei Anregung mit den Linien eines Argonlasers an rotierenden Proben gemessen [9].

[OsI₂^{*}(py)₃CO]. 250 mg *trans*-(TBA)[OsI₄(CO)₂] werden in 75 ml Pyridin, das einige Tropfen Acetonitril enthält, gelöst und auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser lässt man bei dieser Temperatur 2 Std. reagieren, wobei sich die zunächst grüne Lösung nach gelb verfärbt. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum und mehrmaligem Schütteln des Rückstandes mit n-Hexan wird dieser in CH₂Cl₂ gelöst und mit Eiswasser jodidfrei gewaschen. Die mit Na₂SO₄ getrocknete organische Phase wird konzentriert und an Kieselgel S mit CH₂Cl₂ als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt. Geringe Mengen von Zersetzungsprodukten verbleiben am Säulenkopf. Aus dem eingengten Eluat fällt bei Zugabe von n-Hexan [OsI₂^{*}(py)₃CO] (R_F-Wert: 0.58) als voluminöser Niederschlag aus. Beim Überschichten der CH₂Cl₂-Lösung mit CCl₄ wachsen nach einiger Zeit orangefarbene transparente Kristalle. Die Ausbeute liegt bei 90%, die Analysenergebnisse enthält Tab. 2.

[OsCl₂^{*}(py)₃CO] und [OsBr₂^{*}(py)₃CO]. Jeweils 250 mg [OsI₂^{*}(py)₃CO] werden in CH₂Cl₂ gelöst. Beim Zutropfen einer chlogesättigten CH₂Cl₂-Lösung wechselt die Farbe zunächst nach grün, dann nach gelb; bei tropfenweiser Zugabe einer 0.1 M Br₂/CH₂Cl₂-Lösung über grün nach karminrot. Beim Schütteln mit 100 ml einer 1%igen wässrigen Ascorbinsäurelösung färbt sich die CH₂Cl₂-Phase in beiden Fällen gelb. Nach sorgfältigem Trocknen mit Na₂SO₄ und Einengen werden die Komplexlösungen mit CH₂Cl₂ als Laufmittel an Kieselgel S säulenchromatographisch gereinigt. Aus den eingengten Eluaten fallen bei Zugabe von n-Hexan/Diethyläther voluminöse Niederschläge des gelben [OsCl₂^{*}(py)₃CO] (R_F-Wert: 0.28) bzw. des gelb-orangen [OsBr₂^{*}(py)₃CO] (R_F-Wert: 0.45) aus. Beide lassen sich aus CH₂Cl₂-Lösung durch vorsichtiges Hinzufügen von CCl₄ kristallin abscheiden. Die Ausbeute liegt bei 80%, die Analysenergebnisse enthält Tab. 2.

[Os(II)^{*}(py)₃CO] und [Os(BrI)^{*}(py)₃CO]. Jeweils 250 mg [OsI₂^{*}(py)₃CO] werden in 200 ml CH₂Cl₂ gelöst. Unter kräftigem Rühren oxidiert man einerseits durch langsames Zutropfen einer halbgesättigten Cl₂/CH₂Cl₂-Lösung, bis eine sattgrüne Farbe beobachtet wird, andererseits mit einer 0.025 M Br₂/CH₂Cl₂-Lösung, bis das Gemisch dunkelgrün erscheint. Beim Reduzieren mit 100 ml einer 1%igen wässrigen Ascorbinsäurelösung färbt sich die CH₂Cl₂-Phase in beiden Fällen gelb. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ und Einengen beobachtet man bei der Säulenchromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel jeweils 2 gelbe Zonen. Bei den langsamer wandernden Komplexen handelt es sich um [OsCl₂^{*}(py)₃CO] bzw. [OsBr₂^{*}(py)₃CO], die je nach den Bedingungen bei der Oxidation zu etwa 20% entstehen. Auf Grund der grösseren R_F-Werte lassen sich die halogengemischten Komplexe [Os(II)^{*}(py)₃CO] (R_F-Wert: 0.39) bzw. [Os(BrI)^{*}(py)₃CO] (R_F-Wert: 0.51) leicht abtrennen. Sie fallen aus den eingengten Eluaten bei vorsichtigem Überschichten mit CCl₄ kristallin aus.

TABELLE 2

ANALYSENERGEBNISSE (Gef. (ber.) (%))

	Os	Halogen		C	H	N
[OsCl ₂ [*] (py) ₃ CO]	34.6 (36.13)	13.0 (13.47)		36.4 (36.51)	3.0 (2.87)	8.0 (7.98)
[OsBr ₂ [*] (py) ₃ CO]	30.2 (30.91)	26.3 (25.97)		31.4 (31.23)	2.4 (2.46)	6.8 (6.83)
[OsI ₂ [*] (py) ₃ CO]	26.2 (26.81)	35.6 (35.78)		27.3 (27.10)	2.3 (2.13)	5.9 (5.92)
		Cl	Br			
[Os(ClBr) [*] (py) ₃ CO]	32.5 (33.32)	7.0 (6.21)	13.4 (14.00)	33.8 (33.66)	2.8 (2.65)	7.1 (7.36)
		Cl	I			
[Os(ClI) [*] (py) ₃ CO]	29.8 (30.78)	5.2 (5.74)	19.8 (20.54)	31.4 (31.10)	2.3 (2.45)	6.9 (6.80)
		Br	I			
[Os(BrI) [*] (py) ₃ CO]	28.5 (28.72)	11.9 (12.06)	18.2 (19.16)	29.1 (29.02)	2.2 (2.28)	6.2 (6.34)

Die Ausbeuten liegen bei 70%, die Analysendaten enthält Tab. 2.

[Os(ClBr)^{*}(py)₃CO]. In 200 ml CH₂Cl₂ werden 50 mg [Os(ClI)^{*}(py)₃CO] durch Zutropfen einer 0.01 M Br₂/CH₂Cl₂-Lösung oxidiert. Nach dem anschließenden Reduzieren mit 1%iger wässriger Ascorbinsäure, Trocknen der organischen Phase mit Na₂SO₄ und Einengen wird an einer Säule mit Kieselgel S chromatographiert. Abgesehen von geringen Mengen an Zersetzungsprodukten ist quantitativ [Os(ClBr)^{*}(py)₃CO] (R_F-Wert: 0.35) entstanden, das aus dem Eluat durch Zugabe von n-Hexan als gelber Niederschlag gefällt wird. Die Ausbeute liegt bei 95%, die Analyseergebnisse enthält Tab. 2.

Dank

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

Literatur

- 1 H.-G. Greulich, Dissertation, Kiel 1980.
- 2 H.-G. Greulich und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 220 (1981) 201.
- 3 W. Preetz, H.-G. Greulich und F.H. Johannsen, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 365.
- 4 H.-G. Greulich und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 218 (1981) 211.
- 5 F.H. Johannsen und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 221.
- 6 J. Behrendorf, W. Hasenpusch und W. Preetz, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1341.
- 7 W. Preetz und F.H. Johannsen, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 397.
- 8 H.-Chr. Fricke Schmidt und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 299.
- 9 H. Homborg und W. Preetz, *Spectrochim. Acta A*, 32 (1976) 709.