

Elektronenspektren der Fluoro-Chloro-Osmate(V), [OsF_nCl_{6-n}]⁻, n = 0–6

Th. Groth und W. Preetz

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

Z. Naturforsch. **41a**, 1222–1227 (1986); eingegangen am 5. Juli 1986

Electronic Spectra of Fluoro-Chloro-Osmates(V), [OsF_nCl_{6-n}]⁻, n = 0–6

The electronic absorption spectra of the solid tetraethylammonium salts of [OsF_nCl_{6-n}]⁻ are measured at 10 K. The strong bands in the UV/VIS region are assigned to charge transfer transitions from $\pi(t_{1u}, t_{2u})$ and $\sigma(t_{1g})$ Cl orbitals into the $\pi(t_{2g}^3)$ Os(V) level. The weak intraconfigurational excitations within the t_{2g}^3 manifold of Os(V) are split by spin-orbit coupling and lowered symmetry into Kramers doublets, observed in the range 5500–18 000 cm⁻¹. The 0–0-transitions are deduced from vibrational fine structure; for the centrosymmetric complexes they are confirmed by hot bands recorded in the normal temperature spectra. There is a systematical shift of all absorption bands to higher energy with increasing number of F-ligands.

Einleitung

Über die elektronisch angeregten Zustände der oktaedrischen Übergangsmetallkomplexe sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Die im sichtbaren und UV-Bereich auftretenden intensiven Banden werden als Einelektronenübertragungsvorgänge (Charge-Transfer-Übergänge) aus Ligandenniveaus zum Zentralion auf der Grundlage der MO-Theorie gedeutet [1]. Auf dieser Basis ließen sich auch die Absorptionsspektren einiger Gemischligandkomplexe des Typs [MX_nY_{6-n}]²⁻, M = Os, Ir; X ≠ Y = Cl, Br, I, diskutieren [2–4], wobei die Zuordnung um so schwieriger wird, je niedriger die Punktsymmetrie der Komplexe ist und je weniger sich die Liganden in ihren optischen Elektronegativitäten unterscheiden. Die Einbeziehung von Fluor in die Koordinationssphäre hat sich daher wegen der größeren spektralen Verschiebungen und Aufspaltungen an Komplexen von Ir(IV) [5] und Os(IV) [6, 7] als günstig erwiesen.

Die vorliegende Arbeit gibt eine Interpretation der Elektronenspektren der kürzlich dargestellten Fluoro-Chloro-Osmate(V) [8]. Neben den CT-Banden werden insbesondere die im sichtbaren und nahen infraroten Bereich registrierten elektronischen Übergänge innerhalb der durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen t_{2g}^3 -Konfiguration von Os(V) diskutiert.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz,
Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind die elektronischen Absorptionsspektren der Fluoro-Chloro-Osmate(V) wiedergegeben. Der kürzerwellige Bereich zeigt die intensiven Elektronenübertragungsbanden, der längerwellige Teil die Intrakonfigurationsübergänge.

Intrakonfigurationsübergänge

Die Zuordnung der spin- und paritäts-verbotenen Intrakonfigurationsübergänge innerhalb der t_{2g}^3 -Elektronenkonfiguration von Os(V), die im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich als sehr scharfe, aber im Vergleich mit den CT-Banden schwache Absorptionen beobachtet werden, Abb. 1, rechter Teil, basiert auf dem Termschema, das für [OsF₆]⁻ [9], [OsCl₆]⁻ [10] sowie für die isoelektronischen Verbindungen [ReCl₆]²⁻ [11–19] und [ReF₆]²⁻ [19, 20] mehrfach in der Literatur behandelt worden ist. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung, für die abhängig von der Art der Liganden ζ Os^V-Werte zwischen 2500 und 3200 cm⁻¹ bestimmt wurden [9, 10], ergeben sich in der oktaedrischen Doppelgruppe O_h^{*} ein Γ_8 -Grundzustand und angeregte Terme der Darstellungen Γ_6 , Γ_7 und Γ_8 , Abb. 2. Bei Erniedrigung der Symmetrie in der Komplexreihe [OsF_nCl_{6-n}]⁻ nach D_{4h}^{*}, D_{3d}^{*}, C_{4v}^{*} und C_{2v}^{*} spalten die vierfach entarteten Γ_8 -Terme ebenfalls in Kramersche Doublets auf. Solche Aufspaltungen sind für verschiedene Hexahalogenorhenate(IV) als Folge einer trigonalen Verzer-

0340-4811 / 86 / 1000-1222 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

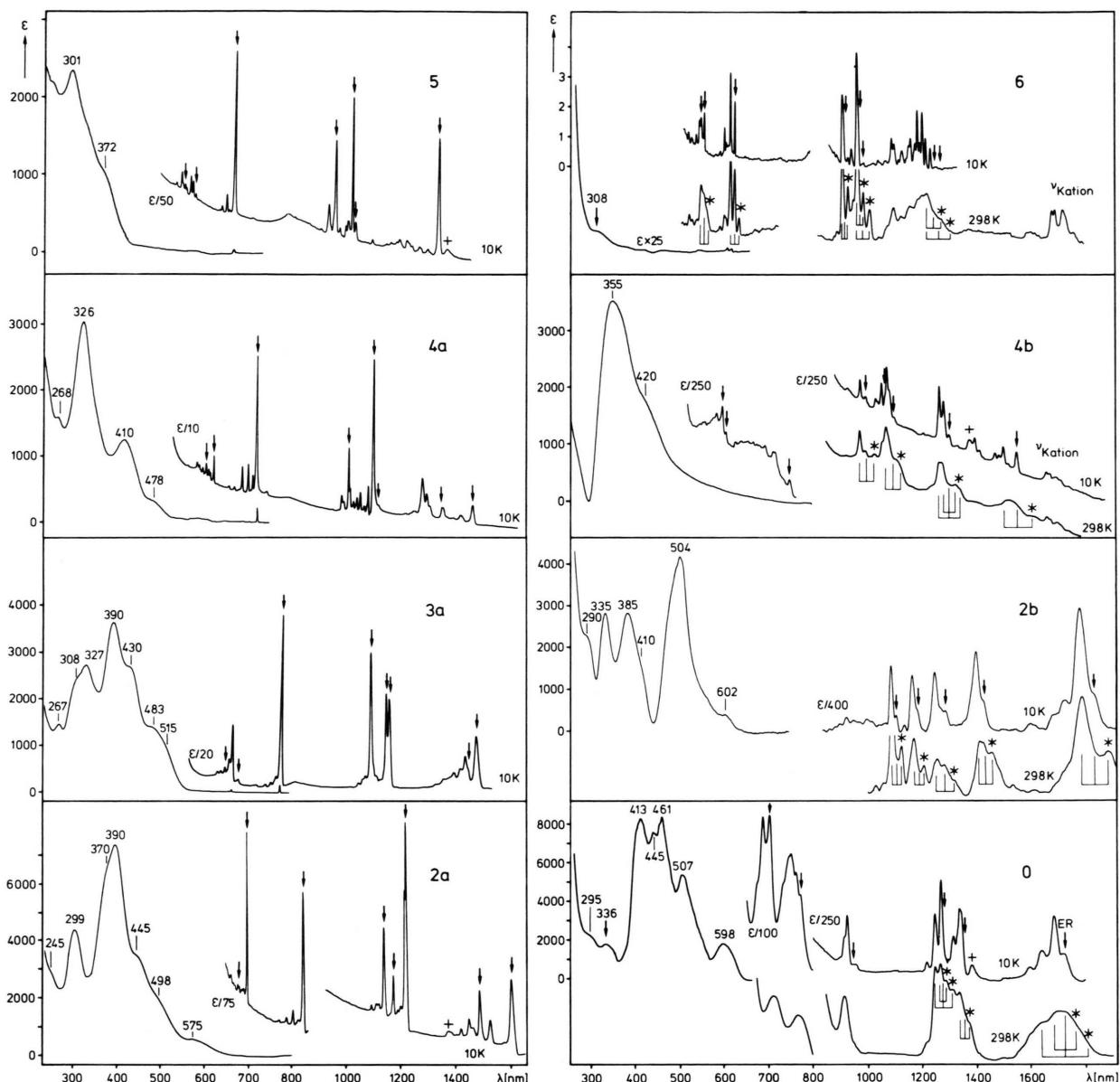


Abb. 1. Absorptionsspektren von $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^-$, $n = 0 - 6$; $a \cong \text{cis}$, $b \cong \text{trans}$. Links: Elektronenübertragungsbanden, Maxima in nm, gemessen bei 10 K (**6** in Acetonitrillösung bei 298 K); rechts: Intrakonfigurationsübergänge der Tetraethylammoniumsalze (**0** als Tetrabutylammoniumsalz), gemessen bei 10 K bzw. 298 K, + = Quarzabsorption, * = hot band.

rung (D_{3d}) [11, 12, 14, 19–21] und für einige Halogeno-Rhodano-Rhenate(IV) mit der lokalen Symmetrie C_{4v} [21] sowohl für die angeregten Γ_8 -Terme als auch für den Grundzustand diskutiert worden.

Als Folge der Kopplung der elektronischen Anregungen mit Schwingungen ergibt sich eine Feinstruktur, aus deren Analyse sich die 0–0-Übergänge

ermitteln lassen. Dafür kommen vor allem die IR-aktiven Moden mit antisymmetrischen Charakter in Frage. Das zeigt sich insbesondere in den Spektren der zentrosymmetrischen Komplexe **0**, **2b**, **4b** und **6**. Die als elektrische Dipolstrahlung verbotenen 0–0-Übergänge weisen sehr niedrige ϵ -Werte von kleiner 0,1 bis 2 cm^2/mMol auf. Durch Kopplung mit

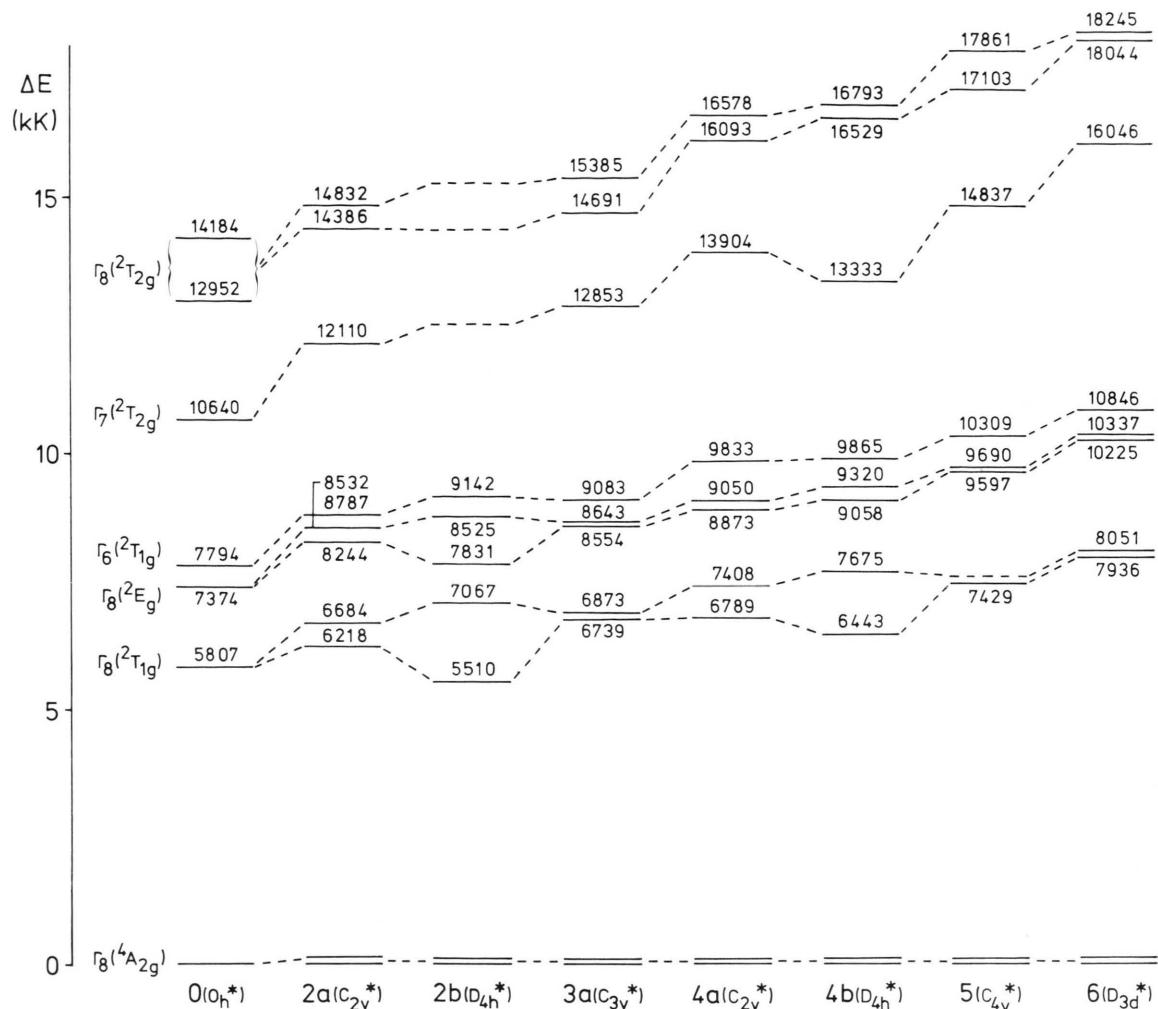


Abb. 2. Energieniveauschema der Intrakonfigurationsübergänge für $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^-$, $n = 0-6$; $a \cong \text{cis}$, $b \cong \text{trans}$ (**1-6**: TEA-Salze, **0**: TBA-Salz); ausgezogene Niveaus: gemessene Werte, gestrichelte Niveaus: geschätzte Werte.

antisymmetrischen Schwingungen entstehen aber scharfe und relativ intensive Banden. Bei den gemischten Fluoro-Chloro-Komplexen kommen mehrere Valenz- und Deformationsschwingungen in Betracht, so daß sich die beobachteten Maxima häufig durch Kopplung mit verschiedenen Moden erklären lassen [8]. Die in einigen Fällen im Abstand von nur $30-100 \text{ cm}^{-1}$ beobachteten Maxima sind entweder als eine Aufspaltung des Grundzustandes oder durch Kopplung mit Gitterschwingungen zu deuten.

Da in den niedersymmetrischen Komplexen **2a**, **3a**, **4a** und **5** die Intrakonfigurationsübergänge for-

mal als Dipolstrahlung erlaubt sind, treten sie erwartungsgemäß mit deutlich größeren Intensitäten auf. Die Schwingungsfeinstruktur läßt sich wiederum durch Kopplung mit verschiedenen Valenz- und Deformationsschwingungen erklären.

Zur eindeutigen Festlegung der 0-0-Übergänge hat sich bei ähnlichen gemischten Komplexen die Messung der elektronischen Raman-Spektren (ER) bewährt [5-7]. Im vorliegenden System ist das nur für die langwelligste Bande bei $1722 \text{ nm} \cong 5807 \text{ cm}^{-1}$ des $[\text{OsCl}_6]^-$, **0**, möglich gewesen [10]. Alle übrigen Verbindungen ergeben bei Anregung mit den Linien

eines Krypton- bzw. Argon-Lasers auch bei empfindlichster Messung keine elektronischen Raman-Signale.

Für die Mehrzahl der schwachen 0–0-Übergänge in den zentrosymmetrischen Komplexen **0**, **2b**, **4b** und **6** wird die Zuordnung durch die Beobachtung von „hot bands“ gestützt. Sie treten nur in den Raumtemperatur- (298 K), nicht aber in den Tieftemperatur-Spektren (10 K) auf und sind in Abb. 1 durch einen Stern gekennzeichnet. Als elektronische Übergänge, die aus dem ersten angeregten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes erfolgen, liegen sie auf der niederfrequenten Seite der 0–0-Übergänge symmetrisch zu den energiereichen schwingungsgekoppelten Banden.

Die in Abb. 1 durch Pfeile gekennzeichneten Intrakonfigurationsübergänge sind in dem Energieniveauschema, Abb. 2, zusammengestellt. Für die gemischten Komplexe sind mit wenigen Ausnahmen (**2b**, **5**) die erwarteten 8 Übergänge tatsächlich beobachtet worden. Bei Hexachloroosmat(V), **0**, ist zumindest an den beiden tieferen Γ_8 -Zuständen keine Aufspaltung feststellbar, was in Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse [22] und den Schwingungsspektren [10] für regulär oktaedrische Symmetrie spricht. Die ausgesprochen große Aufspaltung von Γ_8 ($^2T_{2g}$) ist auch an isoelektronischen Re(IV)-Komplexen festgestellt und als dynamischer Jahn-Teller-Effekt gedeutet worden [11]. Im Hexafluoroosmat(V) wird dagegen an allen drei Γ_8 -Zuständen eine geringe, aber scharfe Aufspaltung beobachtet, die auf eine trigonale Verzerrung des Oktaeders hindeutet. Die Symmetrierniedrigung nach D_{3d} ergibt sich auch aus dem Schwingungsspektrum [8].

Die in den gemischten Komplexen als Folge erniedrigter Symmetrie auftretende Aufspaltung der vierfach entarteten Γ_8 -Niveaus ist bei den transkonfigurierten Komplexen **2b** (gestauchtes Oktaeder) und **4b** (gestrecktes Oktaeder) etwa doppelt so groß wie bei den cis-Komplexen **2a** und **4a**. Verglichen damit weisen die Spalterme in **3a** kleine Abstände auf, was für eine nur geringe trigonale Störung des Ligandenfeldes spricht.

Alle Intrakonfigurationsübergänge der gemischten Fluoro-Chloro-Osmate(V) ordnen sich innerhalb schmaler Korridore zwischen den einander entsprechenden Niveaus der Endglieder des Systems **0** und **6** ein. Die systematische hypsochrome Verschiebung mit zunehmender Anzahl der Fluorligan-

den entspricht der Erwartung gemäß der Stellung in der nephelauxetischen Reihe und steht für die Abnahme des kovalenten Charakters der Metall-Ligand-Bindungen.

Spin-erlaubte Übergänge

Für oktaedrische d^3 -Komplexe werden bei höheren Energien die beiden Interkonfigurationsübergänge $^4A_{2g}(t_{2g}^3) \rightarrow ^4T_{2g}$, $^4T_{1g}(t_{2g}^2eg^1)$ erwartet. Da sie spin-erlaubt sind, sollten sie deutlich höhere Intensitäten als die längerwelligen Intrakonfigurationsbanden besitzen. Tatsächlich beobachtet man bei **0** im Bereich eines Fensters von 250–400 nm zwischen den Charge-Transfer-Banden zwei mittelstarke Absorptionen ($\varepsilon_{\text{corr.}}$: 100–300 cm^2/mMol). Von diesen wird das Maximum bei 336 nm als der Übergang $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ angesehen, woraus sich die Ligandenfeldstärke $A = 29\,760 \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Ein etwas kleinerer Wert war aus dem Absorptionsspektrum von (TEA) $[\text{OsCl}_6]$, gemessen in Acetonitril bei Raumtemperatur, erhalten worden [10]. Bei den gemischten Fluoro-Chloro-Osmaten(V) ist als Folge der hypsochrome Verschiebung der $\pi\text{Cl} \rightarrow \text{Os-CT}$ -Übergänge dieser Spektralbereich verdeckt. Er ist aber im Hexafluoroosmat(V) wieder frei von CT-Banden, so daß bei 308 nm eine schwache Absorption sichtbar ist, die als $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ zugeordnet wird. Die Ligandenfeldstärke $A = 32\,470 \text{ cm}^{-1}$ liegt demnach um etwa 5000 cm^{-1} niedriger als früher für $\text{Cs}[\text{OsF}_6]$ bestimmt [9].

Elektronenübertragungsbanden

Bei den im Absorptionsspektrum von (TEA) $[\text{OsCl}_6]$, **0**, auftretenden CT-Banden handelt es sich um Einelektronenübertragungen aus $\sigma(t_{1u})$ und $\pi(t_{1g}, t_{1u}, t_{2u})$ -Orbitalen der Liganden in das teilbesetzte $d(\pi t_{2g})$ -Niveau von Os(V) [10]. Die Übergänge aus den ungeraden Zuständen sind erlaubt, der Übergang aus $\pi(t_{1g})$ ist dagegen orbitalverboten. Er wird dementsprechend nur als schwache Absorption bei 598 nm beobachtet, Abbildung 1. Für die Zuordnung ist von der gleichen energetischen Reihenfolge der Molekülorbitale auszugehen, wie sie aus polarisierten Absorptionsspektren an $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ [13] erhalten worden ist:

$$d(\pi t_{2g}) > \pi t_{1g} > (\pi + \sigma) t_{1u} > \pi t_{2u} > (\sigma + \pi) t_{1u}.$$

Bei der Interpretation der CT-Spektren der gemischten Fluoro-Chloro-Komplexe des fünfwertigen Osmiums wird diese Abfolge der MO's grundsätzlich beibehalten.

Vergleicht man die CT-Spektren der Fluoro-Chloro-Osmate(V), Abb. 1, linker Teil, mit denen der entsprechenden Iridate(IV) [5], die aufgrund der ähnlichen optischen Elektronegativitäten von Os(V) und Ir(IV) [10] bei vergleichbaren Energien registriert werden, so fällt auf, daß die Banden breiter und zum Teil aufgespalten sind. Die Ursache dafür kann nicht in der Spin-Bahn-Kopplung gesucht werden, da diese wegen der kleinen Landé-Parameter der Liganden ($\zeta_{Cl} = 587 \text{ cm}^{-1}$; $\zeta_F = 269 \text{ cm}^{-1}$) und der im Vergleich dazu großen Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden vernachlässigbar ist.

Der charakteristische Unterschied in den CT-Spektren der isosteren Komplexe von Os(V) und Ir(IV) muß daher in der unterschiedlichen elektro-nischen Besetzung des $d(t_{2g})$ -Metallniveaus begründet sein. Das im Falle von O_h -Symmetrie dreifach entartete Niveau spaltet bei Erniedrigung der Symmetrie in zwei (D_{4h} , C_{4v} , C_{3v}) bzw. drei Unterniveaus (C_{2v}) auf, wie mit Hilfe polarisierter Absorptionsspektren am Beispiel des trigonal verzerrten $[ReCl_6]^{2-}$ [13] gezeigt werden konnte. Die Größenordnung dieser Aufspaltung liegt deutlich unter der Spin-Paarungsenergie, so daß eine high-spin-artige Verteilung der d-Elektronen angenommen werden muß. Für Ir(IV)-Komplexe (t_{2g}^5) beliebiger Symmetrie existiert stets nur eine Elektronenlücke, was sich in den CT-Spektren durch einzelne Banden geringer Halbwertsbreite dokumentiert. Im Falle der gemischten Fluoro-Chloro-Osmate(V) (t_{2g}^3) sind in Abhängigkeit von der Symmetrie zwei bzw. drei Elektronenlücken am Metall zu erwarten, was zu Aufspaltungen bzw. Verbreiterungen der beobachteten CT-Banden Anlaß gibt. Eine genaue Zuordnung ist erst nach Messung der polarisierten Absorptionsspektren möglich.

Aufgrund des großen Unterschieds der optischen Elektronegativitäten der Liganden (Cl: 3,0; F: 3,9) erscheint eine Separierung der 6σ - und 12π -Orbitale der Liganden in solche, die zu F und andere, die zu Cl gehören, gerechtfertigt. Die Niveaus des F sind soweit abgesenkt, daß davon ausgehende Elektronenübertragungen jenseits der Meßgrenze von 200 nm liegen. Somit erfolgen die beobachteten CT-Übergänge nur aus Orbitalen der Cl-Liganden. Das hat zur Folge, daß die Anzahl der zu berücksichti-

genden Niveaus mit steigendem Fluorgehalt der Gemischligandkomplexe abnimmt und die CT-Spektren zunehmend übersichtlicher werden.

Die mit steigenden n -Werten einhergehende Zunahme der Summe der optischen Elektronegativitäten aller Liganden im System $[OsF_nCl_{6-n}]^-$ hat eine Erschwerung des Ladungsübergangs zur Folge, der an der systematischen hypsochromen Verschiebung der einander entsprechenden Banden deutlich wird. Innerhalb der Stereoisomerenpaare ($n = 2, 4$) zeigen die höhersymmetrischen trans-Komplexe **2b** und **4b** (D_{4h}) erwartungsgemäß die einfacheren Spektren.

Der stark oxidierende Charakter von Os(V) erleichtert den Ladungsübergang von den Liganden zum Zentralion im Vergleich mit den entsprechenden Fluoro-Chloro-Osmaten(IV) [8]. Die CT-Absorptionsbanden finden sich gegenüber denen der isosteren Os(IV)-Verbindungen erheblich bathochrom verschoben.

Experimentelles

Zur Darstellung der Tetraethylammonium(TEA)-Salze von Hexafluoroosmat(V) und der Fluoro-Chloro-Osmate(V) wird auf [8] verwiesen.

Für die Darstellung des hier erstmals beschriebenen Tetrabutylammonium(TBA)-Salzes von $[OsCl_6]^-$ versetzt man eine Lösung von 100 mg $(TBA)_2[OsCl_6]$ in 10 ml Dichlormethan/Frigen 113 (4 : 1) mit einer Spatelspitze PbO_2 und 1 ml Trifluoressigsäure und röhrt eine Stunde bei Raumtemperatur. Nach dem Abtrennen des Bodenkörpers läßt man bei $-30^\circ C$ kristallisieren. Das grobkristalline, dunkelbraune $(TBA)[OsCl_6]$ wird in einer Ausbeute von 60% erhalten.

Die Registrierung der Elektronenspektren erfolgte mit dem Spektralphotometer Acta M VII der Fa. Beckman, München. Für die Messung der intensiven CT-Banden im UV/VIS-Bereich bei 10 K werden dünne Filme der reinen Komplexsalze auf Quarzscheiben bzw. zu optisch klaren Tabletten verpreßte Verreibungen mit KCl (**2b** und **4b**) verwendet. Für das erstmals bei 10 K aufgenommene CT-Spektrum von **0** wird eine Verreibung von wenig $(TBA)[OsCl_6]$ mit $(TBA)PF_6$ zwischen planen Saphiren verpreßt. Die Registrierung der schwächeren Absorptionen im längerwelligen Spektralbereich erfolgt generell an Preßlingen der reinen Komplexsalze zwischen Saphiren bei 10 K.

- [1] C. K. Jørgensen, Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1971.
- [2] C. J. Jørgensen u. W. Preetz, Z. Naturforsch. **22a**, 945 (1967).
- [3] C. K. Jørgensen, W. Preetz u. H. Homborg, Inorg. Chim. Acta **5**, 223 (1971).
- [4] S. B. Piepho, W. H. Inskeep, P. N. Schatz, W. Preetz u. H. Homborg, Mol. Phys. **30**, 1569 (1975).
- [5] W. Preetz u. D. Tensfeldt, Z. Naturforsch. **39a**, 966 (1984).
- [6] W. Preetz u. D. Ruf, Z. Naturforsch. **41a**, 871 (1986).
- [7] U. Horns u. W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **535**, 195 (1986).
- [8] W. Preetz u. Th. Groth, Z. Naturforsch. **41b**, 885 (1986).
- [9] G. C. Allen, G. A. M. El-Sharkawy u. K. D. Warren, Inorg. Chem. **11**, 51 (1972).
- [10] W. Preetz u. M. Bruns, Z. Naturforsch. **38b**, 680 (1983).
- [11] C. K. Jørgensen u. K. Schwochau, Z. Naturforsch. **20a**, 51 (1965).
- [12] P. B. Dorain u. R. G. Wheeler, J. Chem. Phys. **45**, 1172 (1966).
- [13] H. J. Schenk u. K. Schwochau, Z. Naturforsch. **28a**, 89 (1973).
- [14] L. Pross, K. Rössler u. H. J. Schenk, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 317 (1974).
- [15] A. M. Black u. C. D. Flint, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **73**, 877 (1977).
- [16] R. Wernicke u. H.-H. Schmidtke, Mol. Phys. **37**, 607 (1979).
- [17] H. Kupka, W. Ensslin, R. Wernicke u. H.-H. Schmidtke, Mol. Phys. **37**, 1693 (1979).
- [18] C. D. Flint u. A. G. Paulusz, Mol. Phys. **43**, 321 (1981).
- [19] N. Schoenen u. H.-H. Schmidtke, Chem. Phys. Lett. **95**, 497 (1983).
- [20] M. Bettinelli, L. Di Sipio, G. Ingletto, A. Montenero u. C. D. Flint, Mol. Phys. **56**, 1033 (1985).
- [21] W. Preetz u. W. Kelm, Z. Anorg. Allg. Chem. **531**, 7 (1985).
- [22] B. Krebs, G. Henkel, M. Dartmann, W. Preetz u. M. Bruns, Z. Naturforsch. **39b**, 843 (1984).