

Absorptions- und elektronische Raman-Spektren der Chloro-Bromo-Osmate(IV), $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n=0-6$

K. Irmer und W. Preetz

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

Z. Naturforsch. **46a**, 803–808 (1991); eingegangen am 27. Juni 1991

Absorption and Electronic Raman Spectra of Chloro-Bromo-Osmates(IV), $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n=0-6$

The electronic absorption spectra of the solid tetrabutylammonium salts of $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n=0-6$, including the stereoisomers for $n=2, 3, 4$, are measured at 10 K. The weak intraconfigurational excitations within the t_{2g}^4 manifold of Os(IV) are split by spin orbit coupling and lowered symmetry into multiplets, observed in the NIR regions 2600–3100, 4800–5400, 10 500–11 400 and 16 000–17 200 cm^{-1} . The 0–0-transitions are deduced from vibrational fine structure and they are confirmed by electronic Raman bands with the same frequencies.

Einleitung

Die Absorptionsspektren der homoleptischen Oktaederkomplexe $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ und $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ sind sowohl im Bereich der Charge-Transfer-Übergänge als auch bezüglich der d–d-Banden eingehend studiert worden [1–5]. An den heteroleptischen Spezies des Typs $[\text{MX}_n\text{Y}_{6-n}]^{2-}$ lassen sich die durch die erniedrigte Symmetrie bedingten Aufspaltungen der angeregten Niveaus eindeutig nachweisen. Das ist gesehen für die Zentralionen $\text{M}=\text{Os(IV)}$, Ru(IV) und Ir(V) mit d^4 -Konfiguration, die mit den Liganden $\text{X}\neq\text{Y}=\text{F}$, Cl , Br , I und mit über S bzw. N gebundenem SCN koordiniert sind [6–10]. Für die Zuordnung der langwelligsten Intrakonfigurationsübergänge sind die elektronischen Raman-Spektren herangezogen worden. Aus der Serie der Chloro-Bromo-Osmate(IV) sind kürzlich die Absorptions- und Emissions-Spektren von $[\text{OsCl}_5\text{Y}]^{2-}$ und $\text{cis-}[\text{OsCl}_4\text{Y}_2]^{2-}$ ($\text{Y}=\text{Br}$, I) publiziert und interpretiert worden [11].

In der vorliegenden Arbeit werden die Elektronenspektren im nahen Infrarot (NIR) aller zehn Komplexe der Reihe $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n=0-6$, einschließlich der für $n=2, 3, 4$ existierenden cis/fac- und trans/mer-Isomeren wiedergegeben. Die Zuordnung der bei 10 K registrierten Intrakonfigurationsübergänge innerhalb der durch Spin-Bahn-Kopplung und entsprechend der Punktsymmetrie aufgespaltenen t_{2g}^4 -

Konfiguration von Os(IV) basiert auf den elektronischen Raman-Spektren. Zur Interpretation der beobachteten Schwingungsfeinstrukturen werden die kürzlich publizierten Schwingungsspektren und die Ergebnisse der Normalkoordinatenanalyse herangezogen [12].

Ergebnisse und Diskussion

Die in Abb. 1 wiedergegebenen Elektronenspektren der gemischten Chloro-Bromo-Osmate(IV) zeigen in den deutlich von einander getrennten Bereichen 575–650, 800–1000, 1750–2100 nm Serien von schwachen, aber scharfen Absorptionsbanden. Die Lagen und Intensitäten korrelieren mit denen der eingehend untersuchten Spektren der homoleptischen Endglieder $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ und $[\text{OsBr}_6]^{2-}$. Es handelt sich um Intrakonfigurationsübergänge innerhalb der low-spin t_{2g}^4 -Konfiguration von Os(IV). Nach magnetischen Messungen liegt ein $^3T_{1g}$ -Grundzustand vor, von dem Anregungen in die Singulett-Zustände $^1T_{2g}$, 1E_g und $^1A_{1g}$ erfolgen [13, 14]. Wie in dem Energieniveauschema, Abb. 2, dargestellt, spaltet $^3T_{1g}$ in der oktaedrischen Doppelgruppe O_h^* unter dem Einfluß der starken Spin-Bahn-Kopplung auf in Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 und Γ_5 mit $1\Gamma_1$ als neuem Grundzustand. Für die Singulett-Zustände ergeben sich entsprechend die irreduziblen Darstellungen Γ_1 , Γ_3 und Γ_5 . Nach den Auswahlregeln für die elektrische Dipolstrahlung sind alle Intrakonfigurationsübergänge paritätsverboten und besitzen daher nur geringe Oszillatorstärken. Die Übergänge

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

0932-0784 / 91 / 0900-0803 \$ 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 digitalized 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.

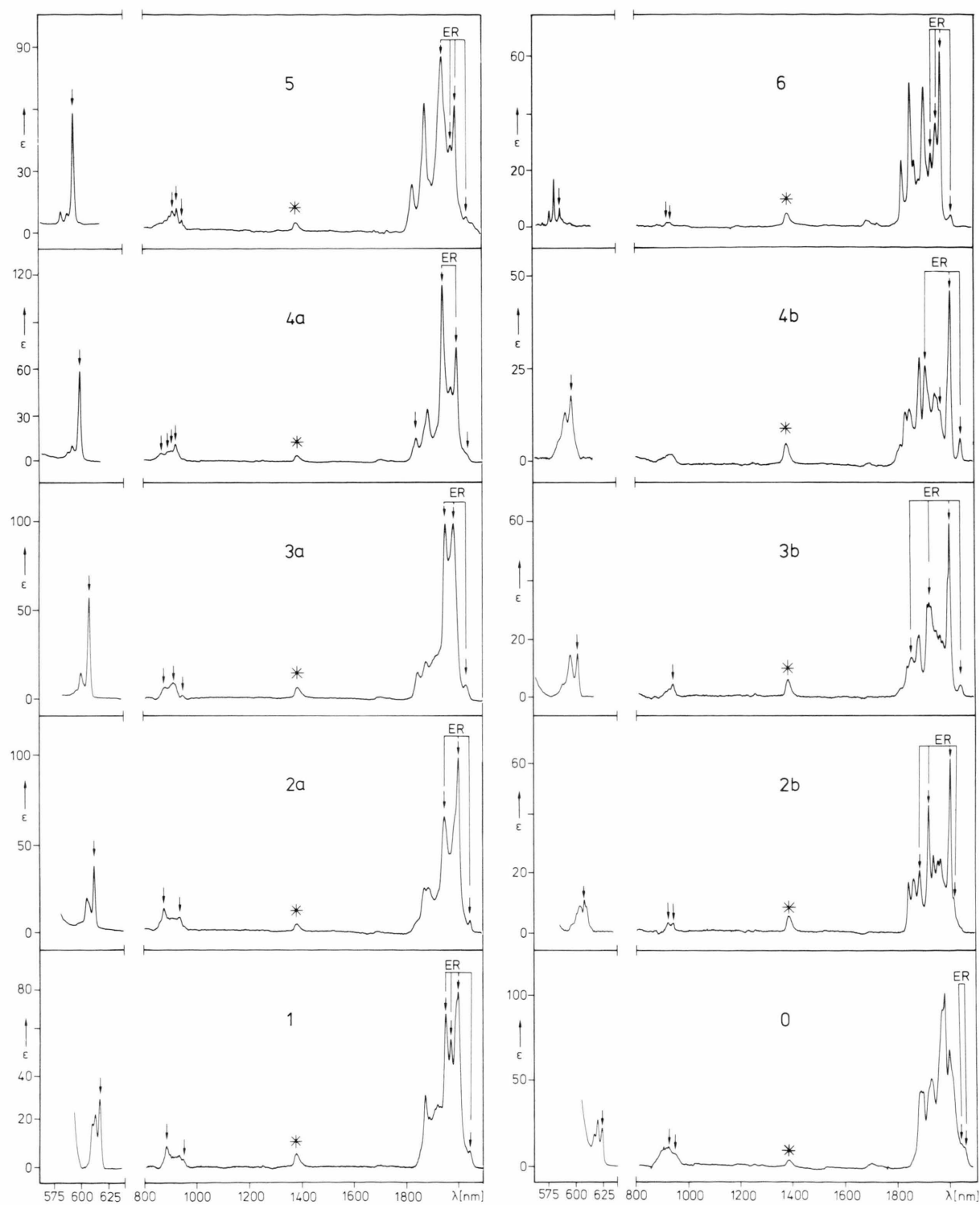
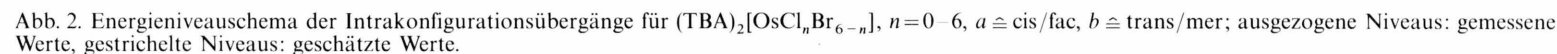


Abb. 1. Absorptionsspektren von $(\text{TBA})_2[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]$, $n=0-6$, $a \triangleq \text{cis/fac}$, $b \triangleq \text{trans/mer}$, gemessen bei 10 K, * = Quarzabsorption.



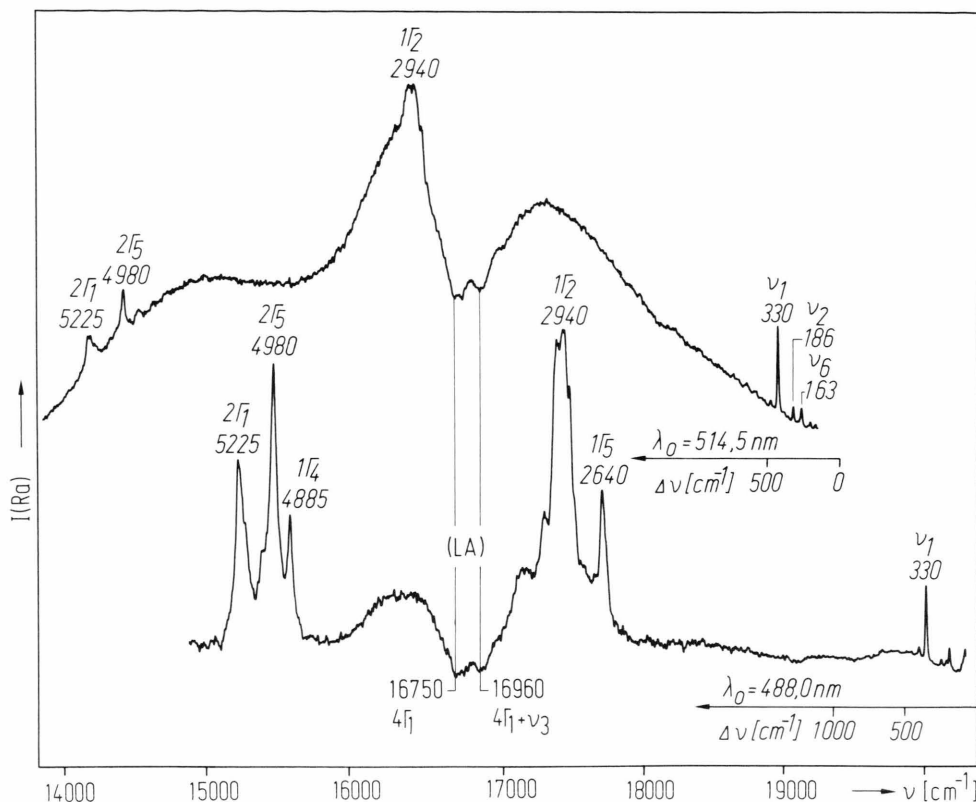


Abb. 3. Schwingungs- und elektronische Raman-Spektren von $\text{trans-(TBA)}_2[\text{OsCl}_4\text{Br}_2]$ mit Lumineszenzabsorption (LA) durch den $1\Gamma_1 \rightarrow 4\Gamma_1$ Intrakonfigurationsübergang.

zu den Singulett-Zuständen unterliegen außerdem dem Spin-Verbot, wodurch sich ihre Intensität weiter verringert. Als Folge der Symmetrierniedrigung nach D_{2h}^* , D_{4h}^* , C_{3v}^* und C_{2v}^* in der Komplexreihe $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ spalten die bahntypartigen Niveaus entsprechend der Zusammenstellung in Abb. 2 weiter auf. Dadurch wird das Paritätsverbot eingeschränkt, und einige Übergänge sind formal als elektrische Dipolstrahlung erlaubt. Erwartungsgemäß beobachtet man für die niedersymmetrischen Komplexe **1**, **2a**, **3a**, **4a** und **5** etwas höhere Intensitäten.

Häufig werden die elektronischen Übergänge durch vibronische Kopplung erheblich verstärkt, so daß sich aus der Analyse der Schwingungsfeinstruktur die 0–0-Übergänge ermitteln lassen. Die an anderer Stelle dargestellten Ergebnisse zeigen, daß Kopplungen bevorzugt mit IR-aktiven Schwingungen erfolgen [15]. Bei den gemischten Chloro-Bromo-Komplexen kommen aber wegen der unzureichenden Auflösung vielfach mehrere Valenz- und Deformationsmoden zur Erklärung der beobachteten Maxima in Betracht.

Eindeutig lassen sich die in Absorption schwachen elektronischen Ursprünge durch die Messung des elektronischen Raman-Spektrums ermitteln, weil die d–d-Übergänge nach den Auswahlregeln als Raman-Streuung erlaubt sind. Aus apparatetechnischen Gründen (Anregung im sichtbaren Spektralbereich, Grenze der Empfindlichkeit des Photomultipliers bei ca. $12\,000\text{ cm}^{-1}$) werden nur die energieärmsten elektronischen Raman-Signale bis etwa 6000 cm^{-1} erfaßt. Die auf diese Weise bestätigten 0–0-Übergänge sind in Abb. 1 durch Pfeile mit dem Zusatz ER gekennzeichnet.

In Abb. 3 und 4 sind beispielhaft für die trans-Isomeren **2b** und **4b** die Übersichts-Raman-Spektren wiedergegeben. Der Einfluß der Wellenlänge des Erregerlichts zeigt sich sowohl im Bereich der Grundschwingungen (unterhalb von 350 cm^{-1}) als auch an den elektronischen Raman-Banden (oberhalb von 2600 cm^{-1}). Die energieärmsten d–d-Übergänge in die Folgeterme aus $1\Gamma_4(\text{O}_h^*)$ haben sich bisher in Absorption auch bei Anwendung großer Schichtdicken

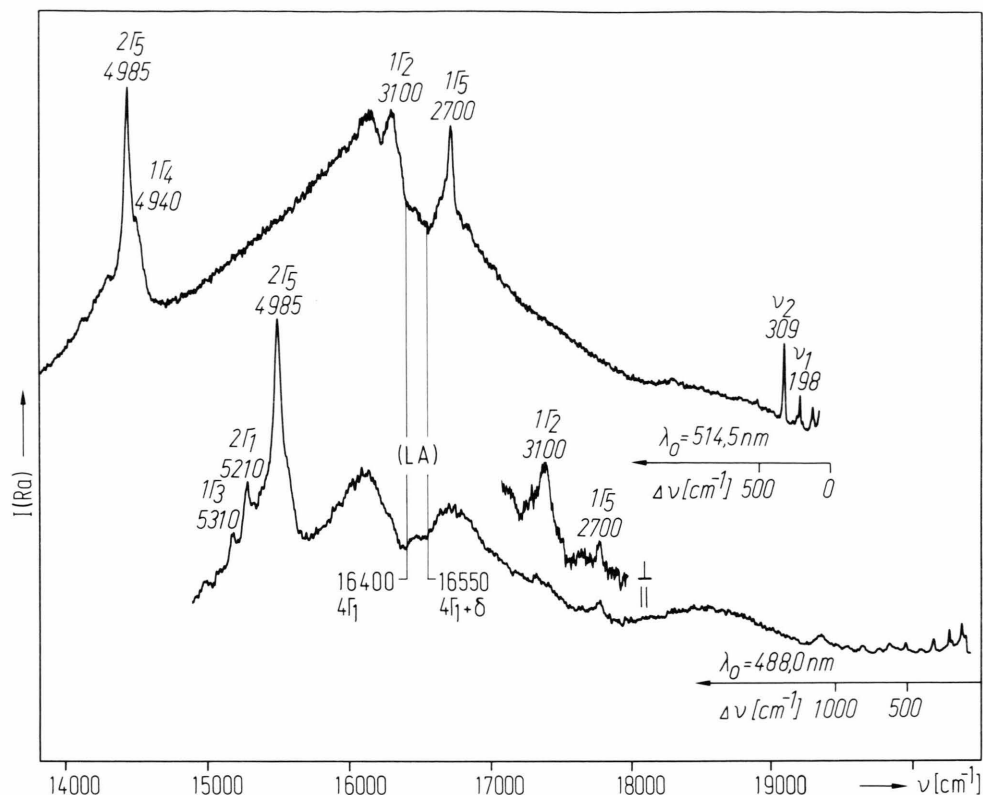


Abb. 4. Schwingungs- und elektronische Raman-Spektren von $\text{trans-(TBA)}_2[\text{OsCl}_2\text{Br}_4]$ mit Lumineszenzabsorption (LA) durch den $1\Gamma_1 \rightarrow 4\Gamma_1$ Intrakonfigurationsübergang.

in keinem Fall nachweisen lassen. In den elektronischen Raman-Spektren werden sie dagegen an mehreren Komplexen im Bereich um 3000 cm^{-1} als teilweise starke Signale registriert. Die Messung des Depolarisationsgrades an den festen mikrokristallinen Proben ist schwierig, aufgrund des inversen Polarisationsverhaltens läßt sich aber der Übergang nach $1\Gamma_2(A_{2g})$ von dem nach $1\Gamma_5(E_g)$ unterscheiden, Abbildung 4. Die Termfolge $1\Gamma_2 > 1\Gamma_5$ ist früher auch für $[\text{OsBr}_5(\text{SCN})]^{2-}$ ermittelt worden [7], während für $\text{trans-}[\text{RuCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$ $1\Gamma_2 > 1\Gamma_5$ gilt [10].

Die meisten der im Bereich um 2000 nm beobachtbaren $0-0$ -Übergänge in die Folgeterme aus $1\Gamma_3$, $1\Gamma_5$ (O_h^*) sind durch die Messung elektronischer Raman-Linien gleicher Frequenz abgesichert. Für eine rassenmäßige Zuordnung der angeregten Niveaus ist die bisher erreichte Qualität der Polarisationsmessungen nicht ausreichend. Die beträchtlichen Intensitätsunterschiede innerhalb der Bandengruppen der Ab-

sorptions- und elektronischen Raman-Spektren deuten aber darauf hin, daß die jeweils stärksten Maxima den erlaubten Dipolstrahlungsübergängen zuzuordnen sind.

Die stark dem Spin-Verbot unterliegenden Übergänge in die Folgeterme von $2\Gamma_3$, $2\Gamma_5$ (O_h^*) verursachen nur sehr schwache Absorptionen im Bereich $800-1000\text{ nm}$. Die entsprechenden elektronischen Raman-Banden sind aus apparatetechnischen Gründen nicht zu erfassen. Der energiereichste d-d-Übergang in den nicht entarteten Γ_1 -Zustand ist für die gemischten Chloro-Bromo-Osmate in annähernd gleichmäßigen Schritten zwischen den Endgliedern $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ bei 571 und $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ bei 625 nm zu finden. Im allgemeinen tritt Kopplung mit jeweils einer antisymmetrischen Deformations- und Valenzschwingung auf. Dieser Übergang mit seiner Schwingungsfeinstruktur verursacht durch Lumineszenzabsorption (LA) [4, 6, 7] in den elektronischen Raman-Spek-

tren negative Peaks bei den absoluten Frequenzen, die den Maxima in den Absorptionsspektren entsprechen, Abb. 3 und 4.

In dem Energieniveauschema, Abb. 2, sind nicht nur die beobachteten, sondern alle gruppentheoretisch erwarteten Intrakonfigurationsübergänge zusammengestellt. Die durch die Erniedrigung der Symmetrie bedingten Aufspaltungen und Verschiebungen sind wegen der Ähnlichkeit der Cl- und Br-Liganden viel geringer als bei den entsprechenden Fluoro-Chloro-Osmaten(IV) [9]. Die systematische hypsochrome Verschiebung des F_1-F_1 -Übergangs mit zunehmendem Chlorgehalt entspricht der Erwartung hinsichtlich des nephelauxetischen Effekts.

Experimentelles

Für die Messung der d-d-Übergänge wurden die in [15, 16] beschriebenen reinen Tetrabutylammo-

nium(TBA)-Salze des Systems $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ zwischen zwei planaren Saphirscheiben zu einer optisch isotrop erscheinenden Masse verpreßt. Die Registrierung der Elektronenspektren erfolgte bei 10 K mit dem Spektralphotometer Acta M VII der Fa. Beckman, München. Die elektronischen Raman-Spektren wurden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, mit verschiedenen Wellenlängen eines Argon- und Kryptonlasers an rotierenden Proben bei 80 K gemessen [17, 18]. Dazu wurden 20 mg der reinen (TBA)-Salze in der ringförmigen Vertiefung (\varnothing 8 mm, 1,75 mm breit) einer Stahlscheibe verpreßt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] P. B. Dorain, H. H. Patterson u. P. C. Jordan, J. Chem. Phys. **49**, 3845 (1968).
- [2] R. Wernicke, G. Eyring u. H.-H. Schmidtke, Chem. Phys. Lett. **58**, 267 (1978).
- [3] C. D. Flint u. A. G. Paulusz, Mol. Phys. **41**, 907 (1980).
- [4] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **493**, 121 (1982).
- [5] C. K. Jørgensen u. W. Preetz, Z. Naturforsch. **22a**, 945 (1967).
- [6] W. Preetz u. U. Horns, Z. Anorg. Allg. Chem. **516**, 159 (1984).
- [7] U. Horns u. W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **535**, 195 (1986).
- [8] Th. Groth u. W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **548**, 76 (1987).
- [9] W. Preetz u. D. Ruf, Z. Naturforsch. **41a**, 871 (1986).
- [10] H. N. von Allwörden u. W. Preetz, Z. Naturforsch. **42a**, 597 (1987).
- [11] D. Strand, R. Linder u. H.-H. Schmidtke, Mol. Phys. **71**, 1075 (1990).
- [12] W. Preetz u. K. Irmer, Z. Naturforsch. **45b**, 283 (1990).
- [13] A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis u. R. D. Peacock, J. Chem. Soc. **1961**, 3132.
- [14] R. B. Johannesen u. C. A. Candela, Inorg. Chem. **2**, 67 (1963).
- [15] K. Irmer, Dissertation, Kiel 1990.
- [16] G. Barka u. W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **433**, 147 (1977).
- [17] H. Homborg u. W. Preetz, Spectrochim. Acta **32A**, 709 (1976).
- [18] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 17 (1980).