Tetrahalogeno-acetylacetonato-osmate(IV)

Tetrahalogeno-acetylacetonato-osmates(IV)

G. SCHÄTZEL und W. PREETZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **31b**, 749–753 [1976]; eingegangen am 11. März 1976)

Halogeno-acetylacetonato-osmates(IV), Synthesis, UV, IR, Mutual Ligand Influences

The complexes $K[OsX_4acac]$, $X = Cl, Br, I$, are prepared by treatment of $K_2[OsX_6]$ with acetylacetone. The new compounds are characterized by their IR resp. visible and UV spectra which are highly resolved when measured on transparent pellets of the tetraethylammonium salts with KBr at 10 K. The influence of the different halide ligands on the bonding of the acac-group is discussed.

Einleitung

Viele Metalle bilden mit Acetylaceton (Hacac) oder anderen enolisierbaren, offenen oder *cis*-fixierten β -Diketonen Chelatkomplexe. Auf diesem intensiv bearbeiteten Gebiet fällt jedoch auf, daß vorwiegend über Bis- und Tris-Chelate mit Zentralionen in den Oxydationsstufen +2 und +3 berichtet wird¹. Aus theoretischer Sicht ist es interessant, oktaedrische Komplexe herzustellen, in denen eine Chelatgruppe neben vier Halogeniden koordiniert ist, weil an diesen die wechselseitige Beeinflussung der ein- und zweizähligen Liganden untersucht werden kann. Insbesondere interessiert der Einfluß verschiedener Substituenten auf die Stabilität und die Bindungsverhältnisse der Chelatgruppe.

Tetrahalogeno-acetylacetonato-Komplexe sind bisher nur von wenigen Elementen bekannt^{2–4}. Hinweise auf ähnliche Platinmetallkomplexe fehlen ganz. Während DWYER und SARGESON⁵ aus $[OsCl_6]^{2-}$ und $[OsBr_6]^{2-}$ mit Acetylaceton in neutraler oder schwach alkalischer Lösung schwarzes OsO_2 erhielten, finden wir, daß Hexahalogenoosmate(IV) bei der Umsetzung mit reinem Acetylaceton stabile Komplexe mit 4-wertigem Osmium der allgemeinen Formel $[OsX_4acac]^-$, $X = Cl, Br, J$, bilden. Darstellung und Eigenschaften der neuen Verbindungen werden beschrieben.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellungsverfahren

Die bisher gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung von Acetylacetonatokomplexen führen fast immer zu Verbindungen, in denen ausschließlich der Chelatligand an das Zentralion koordiniert ist. Zur Einführung nur einer solchen Gruppe in das Oktaeder müssen die Reaktivität von Ausgangsverbindung und Reagenz aufeinander abgestimmt werden. Die Hexahalogenoosmate(IV) bieten aufgrund ihres inerten Verhaltens gegenüber Substitutionsreaktionen gute Voraussetzungen zum Abfangen des Monoacac-Komplexes. Mit dem Absinken der kinetischen Stabilität in der Reihe

verkürzen sich die erforderlichen Reaktionszeiten. Die Reaktivität des Substituenten wird herabgesetzt, indem nicht das Enolat anion bzw. Acetylaceton in basischer Lösung, sondern reines Acetylaceton verwendet wird. Durch *Ausschluß von Wasser* lassen sich konkurrierende Hydrolysevorgänge vermeiden, und es bilden sich weniger Nebenprodukte. Für die über die Zeit und Temperatur steuerbare Hauptreaktion gilt folgendes Gleichgewicht:

Bei Umsetzungen großer Komplexmengen in wenig Acetylaceton bewirkt die Löslichkeit des entstehenden Kaliumhalogenids in der heißen organischen Phase eine ungünstige Gleichgewichtseinstellung. *Durch Zugabe* von 1–2 ml Wasser läßt sich das KX entziehen und die Rückreaktion verhindern.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. PREETZ, Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel.

Die Isolierung der gesuchten Komplexe gelingt durch Kombination von Extraktionsverfahren mit fraktionierten Fällungs- und Löseprozessen. Hauptschwierigkeit bei der Aufarbeitung ist die Befreiung des nach dem Einengen im Vakuum verbleibenden sirupösen Reaktionsgemisches von anhaftendem Acetylaceton. Bewährt hat sich die Behandlung mit Essigsäureäthylester.

Nur Komplexe, die Chelatliganden enthalten, gehen in die organische Phase. Reste an Ausgangssubstanz sowie die Kaliumhalogenide bleiben nahezu ungelöst. Beim Ausschütteln der Essigesterlösung mit Wasser werden nur die polaren, hydrophilen Mono-acac-Komplexe extrahiert. Sie lassen sich nach dem Aufkonzentrieren aus wäßriger Lösung als Cs-Salze abscheiden und durch Umfällen von den eventuell verschleppten, schwerer löslichen $\text{Cs}_2[\text{OsX}_6]$ -Komplexen befreien. Bei der Aufarbeitung ist die große Hydrolysebeständigkeit der $[\text{OsX}_4\text{acac}]^-$ -Komplexe von Vorteil.

Reinheitsprüfung

Die große Stabilität in wäßriger Lösung sowie die negative Ladung der Mono-acac-Komplexe ermöglichen die Reinheitsprüfung durch Hochspannungselektrophorese^{6,7}. Da die Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld in erster Linie von der Ladung und Masse der Teilchen abhängig ist, trennen sich die einfach negativ geladenen $[\text{OsX}_4\text{acac}]^-$ -Ionen sehr schnell von den mit etwa doppelter Geschwindigkeit wandernden Hexahalogenosmatsen(IV). Die Zonen der acac-Komplexe sind auf den Pherogrammen aufgrund ihrer charakteristischen Farben einwandfrei zu erkennen und lassen sich leicht von eventuell vorhandenen Verunreinigungen unterscheiden.

Absorptionsspektren

Die wäßrigen Lösungen der drei Komplexe sind intensiv farbig: $[\text{OsCl}_4\text{acac}]^-$ rotviolett, $[\text{OsBr}_4\text{acac}]^-$ rotbraun und $[\text{OsJ}_4\text{acac}]^-$ blaugrün. Mit nicht-wäßrigen Lösungsmitteln treten häufig deutliche Farbänderungen auf, z. B. ist in Aceton $[\text{OsCl}_4\text{acac}]^-$ gelborange, $[\text{OsJ}_4\text{acac}]^-$ leuchtend grün. Der stark solvatochrome Effekt äußert sich in den Absorptionsspektren durch die Verschiebung einzelner Banden um mehr als 1000 cm^{-1} .

Die Absorptionsspektren weisen große Ähnlichkeiten zu den entsprechenden Hexahalogenokomplexen und noch stärker zu gemischten Hexa-

halogenokomplexen der gleichen Punktgruppe auf. Das zeigt besonders auffällig der Vergleich des Spektrums von $[\text{OsJ}_4\text{acac}]^-$, Abb. 1, mit dem von *cis*- $[\text{OsJ}_4\text{Cl}_2]^{2-8}$. Beide Komplexe enthalten vierwertiges Osmium (C_{2v} -Symmetrie), und die $J \rightarrow \text{Os}$ -Charge-Transfer-Banden im Bereich von $9000\text{--}18000\text{ cm}^{-1}$ entsprechen einander nach Lage und Intensität. Mit der Zunahme der optischen Elektronegativität der Liganden beobachtet man beim Bromo- bzw. Chloro-Komplex eine systematische Verschiebung der Absorptionsbanden in das kürzerwellige Gebiet. $[\text{OsBr}_4\text{acac}]^-$ weist im Bereich von $18000\text{--}27000\text{ cm}^{-1}$ große Ähnlichkeiten zu *cis*- $[\text{OsCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$ auf⁹.

Die Auflösung der Banden läßt sich durch Messung der Spektren an durchsichtigen KBr-Preßlingen der TEA-Komplexsalze bei 10 K ganz beträchtlich verbessern¹⁰, Abb. 1.

Insbesondere die längerwelligen Charge-Transfer-Banden der Chloro- und Bromo-Komplexe zeichnen sich in den Tieftemperaturspektren durch eine ausgeprägte Schwingungsfinestruktur aus, deren Sequenz etwas geringer als die der entsprechenden Os-Halogen-Valenzschwingungen ist.

Im UV-Gebiet findet sich in allen drei Komplexen etwa bei 35000 cm^{-1} eine intensive Bande, die einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang innerhalb des koordinierten Acetylacetons zugeordnet wird^{11,12}.

IR-Spektren und Bindungsverhältnisse

Die IR-Spektren der drei $[\text{OsX}_4\text{acac}]^-$ -Komplexe sind bis auf die systematischen Verschiebungen im $\nu(\text{Os-X})$ -Bereich beim Austausch der Halogenide gegeneinander sehr ähnlich, so daß die exemplari-

Abb. 1. Absorptionsspektrum von $\text{TEA}[\text{OsJ}_4\text{acac}]$.
a) — — — in $0,1\text{ n H}_2\text{SO}_4$ bei 25°C ,
b) — in KBr verpreßt, 10 K .

Abb. 2. IR-Spektrum von Cs[OsCl₄acac], 77 K.

sche Wiedergabe des Spektrums von Cs[OsCl₄acac] genügt, Abb. 2. Die genaue Lage der Banden und ihre Zuordnung, die in Anlehnung an die Untersuchungen von NAKAMOTO^{13,14} erfolgt, sind in Tab. I zusammengestellt.

Das Fehlen von Banden im Bereich für Keto-Gruppen von 1600–1750 cm⁻¹ beweist die chelatartige Koordination des Enolataniens über beide Sauerstoffatome, die aus sterischen Gründen nur in *cis*-Positionen denkbar ist. Die Bindung des relativ harten Os(IV) an das zentrale C-Atom ist nach der Pearsonschen Theorie der harten und weichen Säuren und Basen auch nicht zu erwarten.

Während die meisten Banden der drei Komplexe genau übereinstimmen, treten bei einigen Os–O–C–O- und C–C-Schwingungen systematische Verschiebungen auf, wenn Cl durch Br bzw. J substi-

tuert wird. Ein solcher Substituenteneffekt ist auch bei den analog gebauten *cis*-Dicarbonylen [OsX₄(CO)₂]²⁻ beobachtet und durch die unterschiedliche *trans*-Wirkung der Halogenide erklärt worden¹⁵.

Für die ungewöhnlich feste Bindung an das Zentralion wird der quasi-aromatische Charakter der koordinierten acac-Liganden diskutiert. Nach Untersuchungen von HOLM und COTTON¹² sowie HESTER und PLANE¹⁶ überlagert sich der (M←O)-σ-Bindung zusätzlich eine pπ-dπ-Donor-Bindung, indem Elektronen aus einem besetzten p-Orbital des Sauerstoffs an nicht oder nur teilweise gefüllte d-Orbitale geeigneter Symmetrie (t_{2g}) des Zentralatoms abgegeben werden. Die Tendenz zu dieser Wechselwirkung dürfte mit steigender Oxydationsstufe des Zentralions zunehmen, weil dadurch dessen positive Ladung abgebaut wird. In dem gleichen Maße wie das Zentralion π-Elektronen vom Sauerstoff aufnimmt, wird es weicher und damit besser befähigt, zu Liganden mit Acceptoreigenschaften Rückbindungen auszubilden. Der Sauerstoff als elektronegativer Partner wird jedoch nur in dem Maße π-Elektronen freigeben, wie diese aus dem Resonanzsystem des Enolats nachgeliefert werden, so daß die Elektronendichte im Bereich der Sauerstoffatome annähernd gleichbleibt, im Bereich der C–C–C-Gruppe aber abnimmt.

Tab. I. IR-Frequenzen (cm⁻¹) der Tetrahalogenoacetylacetonato-osmate(IV).

Cs[OsCl ₄ acac]	Cs[OsBr ₄ acac]	Cs[OsJ ₄ acac]	Zuordnung ¹³
2930 s	2930 ss	2930 ss	ν(CH ₃)
1560 s (sh)	1560 s (sh)	1560 s (sh)	ν _s (C–O)
1540 sst	1540 sst	1540 sst	ν _{as} (C–C) + δ(C–H)
1418 st	1420 st	1420 m	δ _{as} (CH ₃)
1365 m	1365 m	1362 m	δ _s (CH ₃)
1312 sst	1316 sst	1326 sst	ν _{as} (C–O) + δ(C–H)
1289 st	1285 st	1285 st	ν _s (C–C) + ν _s (C–CH ₃)
1031 m	1031 m	1031 m	ρ(CH ₃), γ(CH ₃)
941 m	941 m	941 m	ν _{as} (C–CH ₃)
802 m	800 m	816 s	γ(C–H)
690 m	688 m	685 s	Ringdef. + ν(C–CH ₃)
650 ss	650 ss	652 ss	γ(C–C–C)
618 m	610 m	605 m	ν _{as} (Os–O) + δ(C–CH ₃)
470 m	465 m	452 m	ν _s (Os–O) + Ringdef.
430 s	425 ss	425 ss	Ringdef. + δ(C–CH ₃)
350 sst	241 sst	176 sst	ν(Os–X) (B ₂)
334 m	216 m		ν(Os–X) (A ₁)
324 sst	211 sst	166 sst	ν(Os–X) (B ₁)

sst = sehr stark; st = stark; m = mittelstark; s = schwach; ss = sehr schwach; sh = Schulter.

Die Bindungsverhältnisse lassen sich für die in der Äquatorebene des Komplexes liegenden Liganden wie folgt schematisch darstellen:

Die Befähigung zur Rückbindung nimmt wie der *trans*-Effekt vom Cl zum J hin zu, d. h. die π -Elektronen werden für $X = J$ am stärksten zu diesem hin verschoben. Dadurch wird die Os-O-Bindung geschwächt. Gleichzeitig verstärkt sich der Doppelbindungscharakter zwischen O-C und verringert sich entsprechend an den C-C-Bindungen. Gemäß dieser Vorstellung verschieben sich vom Chloro- zum Jodo-Komplex $\nu_{as}(Os-O)$ von 618 auf 605 cm^{-1} , $\nu_s(Os-O)$ von 470 auf 452 cm^{-1} , $\nu_{as}(C-O)$ von 1312 auf 1326 cm^{-1} und $\nu_s(C-C)$ von 1289 auf 1285 cm^{-1} .

Während die langwellige Verschiebung der Os-O-Schwingungen sicher auch durch die größere Masse des J bedingt ist, kann es sich bei $\nu_{as}(C-O)$ nur um einen durch die übrigen Liganden bewirkten Effekt handeln. Gerade diese Schwingung reagiert sehr empfindlich auf elektronische Veränderungen. Während sie normalerweise bei 1380 cm^{-1} beobachtet wird, erscheint sie in den beschriebenen Komplexen bei 1315 cm^{-1} , d. h. um etwa 65 cm^{-1} ungewöhnlich langwellig verschoben. Ein Grund dafür dürfte die hohe Oxydationsstufe +4 des Osmiums sein, die zu einer Verringerung der Elektronendichte im Ringsystem führt.

Die breite, bei 1031 cm^{-1} liegende Bande zeigt bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zwei Aufspaltungen an der langwelligen Flanke, Abb. 2. Das stützt die Vermutung von JUNGE und MUSSO¹⁷ auf eine Kombination mit den M-O-Valenzschwingungen.

Im fernen IR-Bereich sollten 4 Os-X-Valenzschwingungen, nämlich der Rassen A_1 und B_1 für die X-Os-X-Achse und A_1 und B_2 mit den der Chelatgruppe gegenüberstehenden Halogenliganden auftreten. Die zwei stärksten in allen drei Spektren vorhandenen Banden werden den asymmetrischen Schwingungen zugeordnet, wobei B_2 aus den X-Os-O-Gruppierungen bei höheren Frequenzen liegt. Die symmetrische Schwingung A_1 der X-Os-X-Achse dürfte die geringste Intensität aufweisen und wird daher nicht beobachtet. Die Aufnahme ergänzender Raman-Spektren mißlang, da sich die Verbindungen selbst bei der Temperatur

des flüssigen Stickstoffs im grünen Licht eines Argon-Lasers zersetzen.

Experimentelles

Darstellung der Acetylacetonatokomplexe

Cs[OsCl₄acac]

Die Suspension von 100 mg feingepulvertem K₂[OsCl₆] in 60 ml Acetylaceton wird 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die zunächst farblose flüssige Phase färbt sich dabei zunehmend rotviolett. Nach weitgehendem Einengen im Vakuum verbleibt eine zähe, ölige Masse, die mit 10 ml Essigsäureäthylester behandelt und dann zentrifugiert wird. Der Rückstand besteht aus nicht umgesetzter Ausgangssubstanz und KCl. Die organische Phase wird mehrmals mit gleichen Volumina Wasser ausgeschüttelt. Die intensiv rotvioletten wäßrigen Fraktionen, die das gut lösliche Kaliumkomplexsalz enthalten, engt man im Vakuum etwas ein. Aus der aufkonzentrierten Lösung fällt bei Zugabe von Cs₂SO₄ dunkelrotes Cs[OsCl₄acac] feinkristallin aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Trocknen beträgt die Ausbeute ca. 60%.

Analyse

Ber.	Os 33,7	Cl 25,2	C 10,6	H 1,2,
Gef.	Os 33,4	Cl 24,9	C 10,3	H 1,0.

Cs[OsBr₄acac]

Entsprechend zur Darstellung von [OsCl₄acac]⁻ werden 100 mg K₂[OsBr₆] in 60 ml Acetylaceton 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Mit fortschreitender Reaktionszeit färbt sich die flüssige Phase rotbraun. Nach dem Einengen und Aufnehmen in Essigester wird mit Wasser extrahiert. Aus den aufkonzentrierten wäßrigen Fraktionen läßt sich Cs[OsBr₄acac] in Form brauner Plättchen ausfällen. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser beträgt die Ausbeute ca. 70%.

Analyse

Ber.	Os 25,6	Br 43,1	C 8,1	H 1,0,
Gef.	Os 25,5	Br 43,3	C 7,9	H 0,9.

Cs[OsJ₄acac]

100 mg K₂[OsJ₆] werden in 60 ml Acetylaceton 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die anfangs hellgrüne flüssige Phase färbt sich dabei dunkelgrün. Nach dem Einengen und Zugabe von 10 ml Essigsäureäthylester wird mit kleinen Wassermengen extrahiert. Die ersten wäßrigen Fraktionen enthalten vorwiegend braune Nebenprodukte, die verworfen werden. Erst danach zeigt die wäßrige Phase die tiefblaue Farbe des [OsJ₄acac]⁻. Die gesammelten Fraktionen werden weitgehend eingeeengt. Nur mit einem großen Überschuß an Cs⁺-Ionen gelingt es, Cs[OsJ₄acac] als tiefblaues bis schwarzes Pulver auszufällen. Die Ausbeute beträgt ca. 30%.

Analyse

Ber.	Os 20,6	J 54,5	C 6,4	H 0,8,
Gef.	Os 20,3	J 54,9	C 6,3	H 0,8.

Löslichkeiten

Aus allen drei Cs-Komplexsalzen lassen sich nach dem Auflösen in Wasser und Zugabe von Tetraäthylammoniumionen (TEA⁺) die schwerer löslichen TEA-Komplexsalze ausfällen. Die in Wasser viel leichter löslichen K-Salze enthält man durch Ionenaustausch an mit K⁺ beladenen Kationenaustauschern. In Aceton und Acetonitril lösen sich die genannten Salze der drei Komplexe ausnahmslos sehr leicht. Dagegen sind das K- und TEA-Salz von [OsCl₄acac]⁻ in Alkohol und Methylenchlorid nur schlecht, das Cs-Salz praktisch nicht löslich. Die Löslichkeit nimmt in diesen Lösungsmitteln über die entsprechenden Bromo- zu den Jodoverbindungen hin zu.

Analysen

In den sehr stabilen Komplexen läßt sich Osmium nach der oxydativen Abtrennung als OsO₄ und Umsetzung zu [OsBr₆]²⁻ spektrophotometrisch bestimmen¹⁸. Die Halogenide werden durch Behandeln mit N₂H₄ freigesetzt und argentometrisch

titriert. C und H werden nach einer Mikroverbrennungsmethode bestimmt.

Spektrometrische Untersuchungen

Die spektrometrischen Untersuchungen werden mit den Beckman-Geräten DK 2A, IR 9 bzw. IR 11 durchgeführt.

Für die Messungen im sichtbaren und UV-Bereich dienen Lösungen der Cs-Salze in 0,1 n H₂SO₄. Die Absorptionsspektren bei 10 K werden an glasartigen Preßlingen der festen TEA-Komplexsalze mit KBr in einer speziellen Küvette registriert¹⁰.

Die IR-Spektren werden im Bereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ in einer VLT-2-Küvette der Fa. RIIC bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs an KBr-Preßlingen der Cs-Komplexsalze aufgenommen. Im längerwelligen Gebiet wird an Nujolverreibungen oder Polyäthylenpreßlingen der Cs-Komplexsalze gemessen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- ¹ J. P. FACKLER, Progr. Inorg. Chem. **7**, 361 [1966].
- ² H. A. MEINEMA, A. MACKOR und J. G. NOLTES, J. Organometal. Chem. **37**, 285 [1972].
- ³ W. THOMPSON, J. F. LEFELHOCZ und K. S. WONG, Inorg. Chem. **11**, 1139 [1972].
- ⁴ Y. KAWASAKI, T. TANAKA und R. OKAWARA, Spectrochim. Acta **22**, 1571 [1966].
- ⁵ F. P. DWYER und A. SARGESON, J. Amer. Soc. **77**, 1285 [1955].
- ⁶ W. PREETZ, Fortschritte chem. Forsch. **11**, 375 [1969].
- ⁷ W. PREETZ und H. HOMBORG, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 1 [1974].
- ⁸ W. PREETZ und H. HOMBORG, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 1979 [1970].
- ⁹ W. PREETZ, Z. Anorg. Allg. Chem. **348**, 151 [1966].
- ¹⁰ W. PREETZ und H. HOMBORG, Z. Anorg. Allg. Chem. **415**, 8 [1975].
- ¹¹ R. L. BELFORD, A. E. MARTELL und M. CALVIN, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 11 [1956].
- ¹² R. H. HOLM und F. A. COTTON, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5658 [1958].
- ¹³ K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York 1961.
- ¹⁴ G. T. BEHNKE und K. NAKAMOTO, Inorg. Chem. **6**, 433, 440 [1967].
- ¹⁵ F. H. JOHANNSEN, W. PREETZ und A. SCHEFFLER, J. Organometal. Chem. **102**, 527 [1975].
- ¹⁶ R. E. HESTER und R. A. PLANE, Inorg. Chem. **3**, 513 [1964].
- ¹⁷ H. JUNGE und H. MUSSO, Spectrochim. Acta **24 A**, 1219 [1968].
- ¹⁸ W. PREETZ und H. L. PFEIFER, Z. Anal. Chem. **247**, 37 [1969].