Resonanz-Raman-Spektrum von Tetrabutylammoniumoktaiododirhenat(III), $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$

Resonance Raman Spectrum of Tetrabutylammoniumoctaiododirhenate(III), $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$

W. Preetz*, G. Peters und L. Rudzik

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **34b**, 1240–1242 (1979); eingegangen am 28. Mai 1979

Octaiododirhenate(III), Preparation, Resonance Raman Effect, UVS

Irradiation of $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$ at 80 K with exciting laser lines, which approximately coincide with the electronic band maximum at 520 nm, exhibits resonance Raman spectra. Overtone progressions of $\nu_1(\text{Re-Re})$ and $\nu_2(\text{Re-I})$, both A_{1g} , and many combination tones are observed. The spectroscopic constants are calculated to be $\omega_1 = 258,5 \text{ cm}^{-1}$, $x_{11} = -0,42 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_2 = 153,0 \text{ cm}^{-1}$, $x_{12} = -0,32 \text{ cm}^{-1}$.

Einleitung

Kürzlich gelang auf zwei unabhängigen Wegen erstmals die Darstellung von Oktaiododirhenat(III) [1, 2]. Die entsprechenden Oktachloro- bzw. Oktabromo-Komplexe sind sowohl von Rhenium [3] als auch von Technetium [4] und Molybdän [5, 6] seit längerem bekannt. Durch Röntgenstrukturanalysen ist sichergestellt, daß in Verbindungen dieses Typs die Liganden in Deckung übereinander liegen [6–10]. Die D_{4h} -Symmetrie ermöglicht die Ausbildung einer Vierfachbindung zwischen den beiden Zentralionen. Als Folge davon wird im Ramanspektrum eine intensive Metall-Metall-Valenzschwingung beobachtet. Bei Anregung im Bereich eines elektronischen Übergangs tritt beim $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$ ein ausgeprägter Resonanz-Raman-Effekt auf, über den im folgenden berichtet wird. Für die Darstellung des Komplexsalzes wird eine vereinfachte Arbeitsvorschrift mitgeteilt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei Annahme von D_{4h} -Symmetrie werden für $[\text{Re}_2\text{I}_8]^{2-}$ die folgenden Valenzschwingungen erwartet: $2A_{1g} + B_{1g} + E_g + A_{2u} + B_{2u} + E_u$. Wegen des Alternativverbots sind die geraden Schwingungen nur Raman-, die ungeraden nur IR-aktiv, mit Ausnahme der B_{2u} -Schwingung, die inaktiv ist.

Tatsächlich findet man im Raman-Spektrum die vier Grundschwingungen ν_1 bis ν_4 , Abb. 1. Für die Zuordnung ist die Kenntnis der Polarisationsver-

Abb. 1. Ramanspektren von $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$ mit den Erregerlinien a) 501,7 nm, b) 514,5 nm und c) 568,2 nm.

hältnisse wichtig. Messungen in Lösung scheitern an der ungenügenden Stabilität bei der Laseranregung. Das Tetrabutylammoniumkomplexsalz läßt sich aber zu einer homogenen glasartigen Masse verpressen, die sich wie eine feste Lösung verhält. Die Messung des Depolarisationsgrades ρ an rotierenden Proben bei ca. 80 K ergibt signifikante Unterschiede.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Für ν_1 und ν_2 ist $\rho = 0,3$, für ν_3 und ν_4 ist $\rho = 0,6$. ν_1 und ν_2 gehören zur Rasse A_{1g} , und zwar wird ν_1 der Re-Re-Valenzschwingung, ν_2 der total-symmetrischen Re-I-Schwingung zugeordnet. Im Vergleich mit der Re-Re-Schwingung im $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ und $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$ ist ν_1 im $[\text{Re}_2\text{I}_8]^{2-}$ um *ca.* 20 cm^{-1} erniedrigt [11]. Das weist auf eine Schwächung der Vierfachbindung hin, die sich mit der stärkeren Abstoßung zwischen den größeren Liganden erklären läßt. ν_2 hat mit 153 cm^{-1} fast den gleichen Wert wie die A_{1g} -Schwingung im $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{ReI}_6]$ mit 150 cm^{-1} .

Für die Zuordnung der weniger symmetrischen Schwingungen der Rassen E_g und B_{1g} ist der Depolarisationsgrad des bei 196 cm^{-1} auftretenden Obertons wichtig. Man findet mit $\rho = 0,3$ einen entsprechenden Wert wie für ν_1 und ν_2 , die zur Rasse A_{1g} gehören. Diese Symmetrie ergibt sich aus dem direkten Produkt $B_{1g} \times B_{1g} = A_{1g}$, während $E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$ niedersymmetrische Komponenten enthält. Der Grundton ν_4 bei 98 cm^{-1} wird daher der Rasse B_{1g} zugeordnet. Für ν_3 bei 119 cm^{-1} verbleibt demnach die Rasse E_g . Obertöne von ν_3 treten nicht auf.

Die vier Grundschwingungen werden bei der Bestrahlung mit allen verfügbaren Laserlinien λ zwischen $488,0$ und $647,1\text{ nm}$ beobachtet, allerdings in sehr unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen. Das zeigt am eindrucksvollsten das Verhältnis der Peakhöhen ν_1/ν_2 :

λ : $488,0\ 501,7\ 514,5\ 520,8\ 528,0\ 530,9\ 568,2\ 647,1$
 ν_1/ν_2 : $0,4\ 0,6\ 3,6\ 8,5\ 5,7\ 5,1\ 0,3\ 2,8$
 ν_1 erreicht demnach die höchste relative Intensität, wenn direkt in das Maximum der Elektronenbande, die bei 520 nm liegt [2], eingestrahlt wird.

Bei Anregung in diesem Bereich tritt der Resonanzramaneffekt auf. Er ist am stärksten ausgeprägt bei Verwendung der Linie $514,5\text{ nm}$, Abb. 1 b. Es werden drei Obertöne von ν_1 , fünf von ν_2 sowie eine Anzahl von Kombinationstönen des Typs $n\nu_1 + m\nu_2$ ($n = 1-3$, $m = 1-5$) beobachtet. Mit steigenden Schwingungsquantenzahlen wird die übliche Abnahme der Intensität und Verbreiterung der Banden gefunden. Die harmonischen Frequenzen ergeben sich durch Ausgleichsrechnung zu $\omega_1 = 258,5\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_2 = 153,0\text{ cm}^{-1}$. Die Anharmonizitätskonstanten betragen $X_{11} = -0,42\text{ cm}^{-1}$, $X_{12} = -0,32\text{ cm}^{-1}$.

Bei Anregung im Maximum ($520,8\text{ nm}$) oder an der langwelligen Flanke der Elektronenbande ($528,0$

und $530,9\text{ nm}$) treten deutlich weniger, mit der Linie $568,2\text{ nm}$ am Fuß des Peaks keine Obertöne mehr auf, Abb. 1 c. Bei Einstrahlung an der kurzwelligen Seite des Fußes ($647,1\text{ nm}$) einer weiteren starken Elektronenbande, deren Maximum bei 675 nm liegt, nimmt die relative Intensität von ν_1 wieder zu, und gleichzeitig treten auch Peaks von $\nu_1 + \nu_2$ und $2\nu_1$ auf.

Bei ähnlichen Untersuchungen waren längere Progressionen der Metall-Metall-Schwingung nur bei Anregung im Bereich des $\delta \rightarrow \delta^*$ -Überganges beobachtet worden [11, 12]. Dieser liegt bei $[\text{Re}_2\text{I}_8]^{2-}$ stark langwellig verschoben bei 780 nm . In diesem Gebiet können zur Zeit keine Ramanmessungen durchgeführt werden. Die Tatsache, daß bei der Einstrahlung in der Nähe der Absorptionsbanden bei 520 und 675 nm sowohl von ν_1 als auch von ν_2 Ober- und Kombinationstöne auftreten, läßt vermuten, daß es sich dabei um Elektronenübergänge zwischen Zuständen handelt, an denen sowohl Orbitale der Re-Re- (δ oder π)- als auch der Re-I (π)-Bindungen beteiligt sind.

Experimentelles

Die Elementaranalyse ist vom Mikroanalytischen Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn, durchgeführt worden. Die Ramanmessungen werden mit einem Cary 82 der Firma Varian, Darmstadt, mit Argon- und Kryptonlasern an rotierenden Proben bei etwa 80 K durchgeführt [13]. Zur Herstellung der ringförmigen Proben ($\varnothing 40\text{ mm}$, 4 mm breit) werden etwa 50 mg $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$ mit 200 mg RbI gut verrieben und verpreßt.

Tetrabutylammoniumoktaiododirhenat(III)

1 g ($0,9\text{ mmol}$) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ und 2 g ($13,3\text{ mmol}$) NaI werden in 50 ml wasserfreiem, über KMnO_4 destilliertem Aceton gelöst und unter Argon eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Dabei fällt NaCl aus, und die Lösung färbt sich tiefbraun. Nach dem Eindampfen in der Kälte wird der verbleibende Salzkuchen dreimal mit 20 ml wasserfreiem, destilliertem Dichlormethan extrahiert. Beim erneuten Eindampfen in der Kälte verbleibt ein fast reines Produkt. Die Reaktion verläuft quantitativ. Durch Umkristallisieren aus 20 ml Dichlormethan erhält man mit 80-proz. Ausbeute sehr reines und kristallines braunvioletttes $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Re}_2\text{I}_8]$.

Analyse:

Ber. C20,52 H3,87 N1,49 Re19,88 I54,21,
 Gef. C20,3 H3,78 N1,43 Re19,6 I54,2.

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

- [1] H. D. Glicksman und R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **17**, 3197 (1978).
- [2] W. Preetz und L. Rudzik, *Angew. Chem.* **91**, 159 (1979).
- [3] F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson und W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **4**, 326 (1965).
- [4] K. Schwochau, K. Hedwig und H. J. Schenk, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **13**, 77 (1977).
- [5] J. V. Brencic und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **9**, 351 (1970).
- [6] J. V. Brencic, I. Leban und P. Segedin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 85 (1976).
- [7] F. A. Cotton, B. G. DeBoer und M. Jeremic, *Inorg. Chem.* **9**, 2143 (1970).
- [8] F. A. Cotton, B. A. Frenz, B. R. Stults und T. R. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2768 (1976).
- [9] J. V. Brencic und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **8**, 7 (1969).
- [10] F. A. Cotton und W. T. Hall, *Inorg. Chem.* **16**, 1867 (1977).
- [11] R. J. H. Clark und M. L. Franks, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2763 (1976).
- [12] R. J. H. Clark und M. L. Franks, *ibid.* **97**, 2691 (1975).
- [13] H. Homborg und W. Preetz, *Spectrochim. Acta* **32 A**, 709 (1976).