Darstellung und Charakterisierung von Tetrabutylammonium-Tetraiodooxotechnetat(V), (TBA)[TcOI₄]

Preparation and Characterization of Tetrabutylammonium Tetraiodooxotechnetate(V), (TBA)[TcOI₄]

G. Peters und W. Preetz*

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

Z. Naturforsch. **36b**, 138–140 (1981); eingegangen am 17. November 1980

Tetraiodooxotechnetate(V), Resonance Raman Spectra, IR Spectra, UV Spectra

Pure (TBA)[TcOI₄] is prepared from (TBA)[TcOCl₄] by ligand exchange reaction with NaI in acetone. The vibrational spectra indicate C_{4v} symmetry for the complex ion. On excitation with the 514.5 nm line of an Ar-laser a resonance Raman spectrum is obtained showing $\nu(\text{TcO}) = 996 \text{ cm}^{-1}$ and four of its overtones, symmetrically surrounded by groups of bands arising as well from the sums as from the differences of frequencies with the other fundamentals. In contrast to the ligand exchange reaction the reduction of TcO₄⁻ with conc. HI yields products always contaminated with polyiodides. The extremely strong Raman scatterer (TBA)I₃ is detected by a characteristic doublet at 111 and 116 cm⁻¹ and even small amounts of it cover the Raman spectrum of (TBA)[TcOI₄].

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die vereinfachte Synthese von [TcOCl₄]⁻ und die erstmalige Darstellung von [TcOBr₄]⁻ durch Umsetzung von (TBA)TcO₄ mit den entsprechenden konz. Halogenwasserstoffsäuren [1]. Auch (TBA)[TcOI₄] ist auf diesem Weg zugänglich, wobei allerdings die gleichzeitige Bildung von mehr oder weniger großen Mengen des sehr schwerlöslichen (TBA)I₃ unvermeidbar ist. Das Polyiodid ist aufgrund einiger sehr intensiver und charakteristischer Ramanbanden (Dublett bei 111, 116 cm⁻¹, mit einer Serie von Obertönen) mit hoher Empfindlichkeit leicht nachzuweisen, läßt sich aber auch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ oder Aceton nicht entfernen. Das gilt auch für den soeben von anderen Autoren [2] beschriebenen Syntheseweg. Für das erhaltene Produkt sind bezeichnenderweise keine Analyseergebnisse angegeben worden.

Im folgenden wird über die Reindarstellung von (TBA)[TcOI₄] durch Ligandenaustausch an (TBA)[TcOCl₄] mit NaI in Aceton berichtet. Das Resonanz-Raman-Spektrum des reinen Komplexes ist durch eine Serie von Obertönen der Tc–O-Valenzschwingung, die mit den Tc–I-Grundschnwingungen jeweils Differenz- und Kombinationstöne bildet, geprägt.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Zur Vermeidung der Bildung von störendem Polyiodid müssen bei der Darstellung von [TcOI₄]⁻ Oxidationsprozesse ausgeschlossen werden. TcO₄⁻ kommt daher als Ausgangssubstanz nicht in Betracht. In den Komplexen [TcOX₄]⁻, X = Cl, Br, die sich als d²-Systeme kinetisch labil verhalten, lassen sich die Halogenliganden leicht substituieren. Um Hydrolyse- und Solvolysvorgänge auszuschließen, wird der Ligandenaustausch in Aceton durchgeführt, der wegen der deutlich besseren Löslichkeit von NaI verglichen mit NaCl in diesem Solvens nach folgender Gleichung nahezu quantitativ verläuft:

Geringe Verluste treten ein, weil mit dem NaCl auch etwas Na[TcOI₄] ausfällt.

Reines (TBA)[TcOI₄] ist unter Sauerstoff-, Feuchtigkeits- und Lichtausschluß über Monate stabil. Mit Wasser tritt Hydrolyse und vermutlich Reduktion zu Tc(IV) ein. Auch Methanol und Ethanol solvolysieren (TBA)[TcOI₄] schnell. Dagegen löst es sich in Dichlormethan und Aceton bei Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß ohne Zersetzung sehr gut und kann daraus umkristallisiert werden. In Diethylether und *n*-Hexan ist es unlöslich.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Preetz.
0340–5087/81/0200–0138/\$ 01.00/0

Tab. I. Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] und molare Extinktionskoeffizienten ϵ [cm²/mmol] von (TBA)[TcOL₄].

$\lambda_{\max}$	715	670	488sh	458	385	344	280
ϵ	135	225	2975	3922	4508	5364	11134

Die Maxima des in CH_2Cl_2 -Lösung registrierten Absorptionsspektrums sind in Tab. I aufgeführt.

Schwingungsspektren

Wie früher für den entsprechenden Chloro- bzw. Bromo-Komplex wird für $[\text{TcOI}_4]^-$ C_{4v} -Symmetrie

Tab. II. Zuordnung der IR- und Ramangrundschwingungen [cm^{-1}] von (TBA)[TcO_4].

ν_1	996		Ra, p	$\nu\text{TcO}(\text{A}_1)$
ν_1	996	10 K	IR, sst	$\nu\text{TcO}(\text{A}_1)$
	993	298 K		
ν_8	283	10 K	IR, st	$\delta\text{ITcO}(\text{E})$
	274	298 K		
ν_2	179		Ra, p	$\nu_8\text{TcI}_4(\text{A}_1)$
ν_7	161	10 K	IR, st	$\nu_{\text{as}}\text{TcI}_4(\text{E})$
	157	298 K		
ν_4	135		Ra, dp	$\nu\text{TcI}_4(\text{B}_1)$
ν_9	101	298 K	IR, sch	$\delta\text{TcI}_4(\text{E})$
ν_3	97		Ra, p	$\pi\text{TcI}_4(\text{A}_1)$
ν_6	65		Ra, dp	$\delta\text{TcI}_4(\text{B}_2)$
ν_{L}	36		Ra, dp	Gitterschwingung

sst = sehr stark, st = stark, sch = schwach, p = polarisiert, dp = depolarisiert.

angenommen. Von den 9 Normalschwingungen, $3A_1 + 2B_1 + B_2 + 3E$ sind im IR- nur die der Rassen A_1 und E , im Ramanspektrum alle erlaubt. Die Bezeichnung der in Tab. II aufgeführten IR- und Ramanfrequenzen entspricht der in [3] für tetragonal pyramidale Moleküle.

Das in Abb. 1 wiedergegebene Ramanspektrum von sehr reinem (TBA)[TcOI₄] zeigt einen ausgeprägten Resonanzeffekt der Tc-O-Valenzschwingung (ν_1), von der 4 Obertöne ($2\nu_1 = 1982$, $3\nu_1 = 2960$, $4\nu_1 = 3927$, $5\nu_1 = 4886 \text{ cm}^{-1}$) einwandfrei meßbar sind. Sie alle kombinieren mit den übrigen Grund- und der bei 36 cm^{-1} beobachteten Gitterschwingung durch Addition und Subtraktion der Frequenzen, so daß sowohl die Tc-O-Grundschiwingung als auch die Obertöne symmetrisch auf beiden Seiten von charakteristischen Bandengruppen flankiert sind. Aus der Progression der Obertöne von ν_1 errechnet sich die harmonische Frequenz $\omega_1 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ mit der sehr großen Anharmonizitätskonstante $x_{11} = -4.6 \text{ cm}^{-1}$.

Für die Zuordnung der beobachteten Schwingungen ist es wichtig, daß an festem (TBA)[TcOCl₄] Messungen des Depolarisationsgrades ϱ möglich sind, was bei (TBA)[TcOCl₄] nicht und bei (TBA)[TcOBr₄] nur bedingt der Fall war. Sowohl für die Grundschrwingungen der Rasse A₁ (ν_1, ν_2, ν_3) als auch für eine ganze Reihe von Kombinations- bzw. Differenztönen, für die das direkte Produkt

Abb. 1. Resonanzramanspectrum von (TBA)[TcOL₄] mit der Erregerlinie 514,5 nm.

diese Darstellung ergibt, werden ρ -Werte um 0,4 gemessen, während für die übrigen Banden zwischen paralleler und senkrechter Stellung des Analysators nur geringe Intensitätsunterschiede auftreten.

Im IR-Spektrum werden mit Ausnahme von $\nu\text{TcO}(\text{A}_1)$ nur drei starke Banden der Rasse E (ν_7 , ν_8 , ν_9) beobachtet, die, obwohl erlaubt, im Raman-Spektrum nicht auftreten. Dafür findet man bei 553 cm^{-1} eine polarisierte Schwingung, die der ramanaktiven A_1 -Komponente des ersten Obertons von ν_8 zugeordnet wird ($\text{E} \times \text{E} = \text{A}_1 + \text{A}_2 + \text{B}_1 + \text{B}_2$).

Experimentelles

Bei den Versuchen ist auf Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß zu achten. Die sorgfältig getrockneten Lösungsmittel werden über Molekularsieben aufbewahrt und mit einem Argonstrom desoxygeniert. Die Ausgangsverbindung $(\text{TBA})[\text{TcOCl}_4]$ wird wie in [1] beschrieben hergestellt.

Die Ramanmessungen wurden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, mit verschiedenen Linien eines Argon- bzw. Kryptonlasers an rotierenden Proben der reinen Verbindung bei 80 K durchgeführt [4]. Die Registrierung des IR-Spektrums erfolgte mit einem IR-9 bzw. IR-11 der Fa. Beckman an CsI-Preßlingen bzw. Nujolver-

reibungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 10 K. Die Elementaranalyse wurde von den Analytischen Laboratorien Prof. Dr. Malissa & G. Reuter, 5250 Engelskirchen, durchgeführt.

Darstellung von $(\text{TBA})[\text{TcOI}_4]$

100 mg (0,2 mmol) $(\text{TBA})[\text{TcOCl}_4]$ und 120 mg (0,8 mmol) NaI werden in 20 ml Aceton gelöst und 1/2 h auf 30°C erwärmt. Die Farbe schlägt schnell nach tiefbraun um, und NaCl fällt aus. Es wird abzentrifugiert und die Acetonlösung am Rotationsverdampfer in der Kälte zur Trockne eingedampft. Nach dem Aufnehmen mit 10 ml CH_2Cl_2 wird ein geringer, unlöslicher Rückstand abzentrifugiert. Bei Zugabe von 20 ml Diethylether fällt aus der Lösung dunkelbraunes $(\text{TBA})[\text{TcOI}_4]$ aus. Es läßt sich aus Aceton/Diethylether umfällen. Bei sehr tiefer Temperatur bilden sich in acetonischer Lösung dunkle goldbraune Kristalle.

Ausbeute: 155 mg (90%).

Analyse: $(\text{TBA})[\text{TcOI}_4]$

Ber. C 22,22 H 4,19 N 1,62 O 1,85 I 58,68,
Gef. C 22,12 H 4,06 N 1,66 O 1,93 I 58,95.

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

- [1] W. Preetz u. G. Peters, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1355 (1980).
- [2] R. W. Thomas, A. Davison, H. S. Trop u. E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **19**, 2840 (1980).
- [3] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of*

Inorganic and Coordination Compounds, 3rd. Ed., S. 151ff., J. Wiley & Sons, New York 1978.

- [4] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **460**, 17 (1980).