Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Hexaisothiocyanatoruthenat(III)

Preparation and Spectroscopic Characterisation of Hexaisothiocyanatoruthenate(III)

H.-H. Fricke und W. Preetz*

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

Z. Naturforsch. **38b**, 917–920 (1983); eingegangen am 4. Mai 1983

Hexaisothiocyanatoruthenate(III), IR, Raman, UVS Spectrum

The reaction of $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ with aqueous KSCN does not yield $[\text{Ru}(\text{NCS})_6]^{3-}$ as supposed previously, but a mixture of bond isomeric complexes $[\text{Ru}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]^{3-}$, $n = 1-4$. On prolonged heating of the solid tetrabutylammonium(TBA)-salts of this mixture $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_5(\text{SCN})]$ is formed, which decomposes above 130°C . By annealing the more stable bis-triphenylphosphineiminium(PNP) salts up to 160°C the complex mixture is rearranged to $(\text{PNP})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_6]$. On stirring the emulsion of the (PNP) compound in ethanol with a 100-fold excess of (TBA)Br, $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_6]$ is obtained. The IR and Raman spectra are assigned according to the point symmetry O_h of the complex ion.

Einleitung

Durch die kürzlich erfolgte Isolierung von acht Komplexen der Reihe $[\text{Ru}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]^{3-}$, $n = 1-5$, einschließlich der für $n = 2, 3, 4$ existierenden geometrischen Isomerenpaare [1, 2] ist gesichert, daß die Umsetzung von RuCl_3 mit wäßriger KSCN-Lösung nicht, wie bisher angenommen, zum Hexaisothiocyanatoruthenat(III) führt [3, 4], sondern daß stets Gemische von Bindungsisomeren in unterschiedlichen Mengenverhältnissen entstehen. Ru(III) ist demnach im Grenzgebiet zwischen harten und weichen Lewis-Säuren im Pearsonschen Sinne [5] einzuordnen. Es vermag das ambidente SCN^- sowohl über S (Thiocyanato, SCN) als auch über N (Isothiocyanato, NCS) zu koordinieren. Wie an den entsprechenden Hexarhodanosystemen mit Ir(III), Os(III), Rh(III) [6–8] ist auch für die Ru(III)-Komplexe festgestellt worden, daß mit steigender Temperatur und Verlängerung der Reaktionszeit eine Anreicherung der Komponenten höherer N-Bindungsgrade eintritt. Durch Ausnutzung dieses Effekts ist es jetzt gelungen, ein fehlendes Endglied der Reihe, $[\text{Ru}(\text{NCS})_6]^{3-}$, darzustellen, das durch sein Schwingungsspektrum charakterisiert wird.

Darstellung und Eigenschaften

Die Beobachtung, daß in Gemischen der Bindungsisomeren $[\text{Ru}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]^{3-}$ mit der Re-

aktionstemperatur und -zeit der Anteil der Komplexe mit höherem N-Bindungsgrad wächst, spricht für die Zunahme der thermodynamischen Stabilität mit steigenden n -Werten. Die Isomerisierung der primär S- in die N-gebundenen SCN-Gruppen erfolgt vermutlich schrittweise über intramolekulare Prozesse. In der sterisch beengten, gewinkelten Anordnung der über S koordinierten Liganden befindet sich das terminale N-Atom nahe genug am Zentralion, so daß durch Umklappen die Bindung über N möglich wird. Dieser kinetisch gehemmte Vorgang läuft bei Temperatursteigerung mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit ab. Da bei der annähernd linearen Isothiocyanatogruppe das endständige S zu weit vom Zentralion entfernt ist, ist unter den Versuchsbedingungen eine Rückumlagerung nicht möglich.

Bei der Umsetzung von $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit heißer wäßriger KSCN-Lösung bzw. mit Tetrabutylammonium(TBA)-rhodanid in siedendem Aceton wird im Gemisch der Bindungsisomeren als maximaler n -Wert 4 erreicht. Eine starke Steigerung der Ausbeute an Komplexen mit höherem N-Bindungsgrad tritt ein, wenn man die festen (TBA)-Salze des Gemisches erhitzt. So gelingt durch mehrwöchiges Tempern bei $80-120^\circ\text{C}$ die vollständige Umlagerung in $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_5(\text{SCN})]$. Eine weitere Temperaturerhöhung verbietet sich, weil oberhalb von 130°C schnelle Zersetzung erfolgt. Das ist nicht der Fall bei Verwendung der thermisch stabileren Bis-triphenylphosphiniminium(PNP)-Salze. Werden diese unter Schutzgas längere Zeit auf 160°C erhitzt, so

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

entsteht quantitativ $(\text{PNP})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_6]$, aus dem sich das in organischen Lösungsmitteln schwerer lösliche (TBA)-Salz herstellen läßt.

Das Hexaisothiocyanatoruthenat(III) ist in nicht-wäßrigen Solventien völlig stabil und läßt sich daraus umkristallisieren. Nach Überführung mit Na-tetraphenylborat in die wäßrige Phase tritt dagegen sofort starke Hydrolyse auf, wobei in geringen Mengen $[\text{Ru}(\text{NCS})_5(\text{SCN})]^{3-}$ entsteht. $[\text{Ru}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ist demnach deutlich instabiler als der entsprechende Os(III)-Komplex [6]. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der allgemeinen Erfahrung, daß die kinetische Stabilität von den 4d- zu den 5d-Elementen zunimmt.

Das Konkurrieren der sechs Isothiocyanatligenanden im $[\text{Ru}(\text{NCS})_6]^{3-}$ um die Elektronen der t_{2g} -Orbitale beeinträchtigt die Ausbildung fester π -Rückbindungen und führt gleichzeitig zur Erniedrigung der Elektronendichte am Zentralion, wodurch der nukleophile Angriff erleichtert wird. Das kann

durch Wassermoleküle, aber auch durch SCN^- geschehen, was die Hydrolyse bzw. die Bildung von $[\text{Ru}(\text{NCS})_5(\text{SCN})]^{3-}$ erklärt. Letzterer Komplex ist in wäßriger Lösung längere Zeit haltbar [1] und erweist sich als der beständigste der gesamten Reihe der Bindungsisomeren. Die π -Donorbindung der über S gebundenen Gruppe übt demnach eine erhebliche stabilisierende Wirkung aus.

Schwingungs- und Elektronenspektren

In Abb. 1 sind das IR- und Ramanspektrum von $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_6]$ mit Angabe der Frequenzen der Banden und ihrer Zuordnung sowohl für die internen Schwingungen der Liganden als auch des Oktaedergerüsts wiedergegeben. Unter der Annahme von O_h -Symmetrie verteilen sich die Grundschnungen auf die folgenden Rassen:

$$\Gamma_v = 3 A_{1g} + 3 E_g + 2 T_{1g} + 6 T_{1u} + 3 T_{2g} + 3 T_{2u}.$$

Abb. 1. IR- und Ramanspektrum von $(\text{TBA})_3[\text{Ru}(\text{NCS})_6]$. × markiert Banden des Tetrabutylammonium-Ions.

Davon sind entsprechend dem Alternativverbot für centrosymmetrische Punktgruppen die Schwin-

gungen gerader Parität nur im Raman-, die ungerader Parität nur im IR-Spektrum erlaubt. Unter

Berücksichtigung, daß die Schwingungen der Rassen T_{1g} und T_{2u} inaktiv sind, werden demnach alle gruppentheoretisch erwarteten Schwingungen auch tatsächlich beobachtet. Sie lassen sich gemäß der als zuverlässig erkannten Reihung $\nu(A_{1g}) > \nu(E_g) > \delta(T_{2g})$ für die Raman- und $\nu(T_{1u}) > \delta(T_{1u})$ für die IR-aktiven Schwingungen eindeutig zuordnen [9]. Eine geringfügige Symmetrierniedrigung als Folge der in der Regel nicht exakt linearen Anordnung der Isothiocyanatliganden [11] zeigt sich in dem Auftreten der Schulter bei 2148 cm^{-1} im IR-Spektrum, die mit der intensiven Ramanschwingung $\nu_{CN}(A_{1g})$ zusammenfällt.

Das in der Literatur für $(TBA)_3[Ru(NCS)_6]$ angegebene bandenreiche IR-Spektrum [3, 4] ist jetzt als die Überlagerung der Spektren eines Gemisches verschiedener Bindungsisomere der Reihe $[Ru(NCS)_n(SCN)_{6-n}]^{3-}$ interpretierbar. Wie Abb. 1 zeigt, werden nämlich bei dem reinen Hexaisothiocyanatoruthenat(III) in den für S-gebundene Gruppen charakteristischen Bereichen $\nu_{CS(S)}: 690\text{--}710$ und $\delta_{SCN}: 420\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ keine Banden beobachtet.

Die geringere Intensität der Ru-N-Valenzschwingung der Rasse A_{1g} bei 340 cm^{-1} , verglichen mit der von E_g bei 277 cm^{-1} , dürfte auf Resonanzeffekte bei der Anregung mit der Argon-Laserlinie $514,5\text{ nm}$ zurückzuführen sein. Diese fällt in den Bereich der breiten und intensiven Absorptionsbande mit Maximum bei 578 nm . Bei Verwendung der Erregerlinie 488 nm nimmt die relative Intensität der E_g -Schwingung ab.

Das Elektronenspektrum von $(TBA)_3[Ru(NCS)_6]$ ist dem von $(TBA)_3[Ru(NCS)_5(SCN)]$ [2] sehr ähnlich und zeigt neben einer Schulter bei 660 nm als einzige die oben erwähnte intensive Bande bei 578 nm , die dem Charge-Transfer-Übergang $\pi t_{1u}(NCS) \rightarrow \pi t_{2g}(Ru)$ zugeordnet wird. Entsprechend dem früher beobachteten Trend ist mit dem höheren N-Bindungsgrad der molare Extinktionskoeffizient weiter auf $\epsilon = 30000\text{ cm}^2/\text{mmol}$ ange-
steigert [2].

Experimentelles

Darstellung von $[Ru(NCS)_6]^{3-}$

1 g $RuCl_3 \cdot 3 H_2O$, gelöst in 50 ml dest. Wasser, wird nach Zugabe von 65 ml 3 M KSCN-Lösung 1 Tag bei 20°C gerührt und dann 4 h auf 80°C erwärmt. Aus dem nach dem Eindampfen verbleibenden Rückstand, der viel KSCN enthält, extrahiert

man mit Ethanol/Ether [1:1] bei -30 bis -50°C das blauviolette Gemisch der entstandenen Bindungsisomere $[Ru(NCS)_n(SCN)_{6-n}]^{3-}$, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels als K-Salze neben wenig KSCN vorliegen. Nach Lösen in eiskaltem Wasser und Unterschichten mit Methylenchlorid werden sie durch portionsweises Hinzufügen von (PNP)Cl in die organische Phase überführt. Diese wird mit Na_2SO_4 getrocknet und nach Zugabe der gleichen Menge Isopropanol/Aceton 1:1 am Rotationsverdampfer soweit eingengt, bis eine Suspension der (PNP)-Komplexsalze vorliegt. Nach dem Abzentrifugieren und Waschen des Niederschlags mit Isopropanol wird er zur Reinigung noch zweimal in Methylenchlorid aufgelöst und durch Zugabe von Isopropanol/Ether umgefällt. Das im Hochvakuum sorgfältig getrocknete Gemisch, das unter Argon in ein Glasrohr eingeschmolzen wird, temperiert man unter schrittweiser Erhöhung der Temperatur 1 Tag bei 80 , 3 Tage bei 100 , 2 Tage bei 110 , 7 Tage bei 120 , 7 Tage bei 130 , 28 Tage bei 140 , 20 Tage bei 150 und 9 Tage bei 160°C . Bei der langsamen Temperatursteigerung bilden sich zunehmend Komplexe mit höheren N-Bindungsgraden und ansteigenden Schmelzpunkten, bis schließlich neben Zersetzungsprodukten nur noch $(PNP)_3[Ru(NCS)_6]$ vorhanden ist. Den Extrakt des Produktes mit Dichlormethan löst man nach dem Eindampfen in abs. Aceton, filtriert und engt die Lösung nach Zugabe von Isopropanol soweit ein, bis das $(PNP)_3[Ru(NCS)_6]$ vollständig ausgefallen ist. Es wird mit Isopropanol und Ether mehrmals gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Zur Darstellung des (TBA)-Salzes suspendiert man die (PNP)-Verbindung in einer gesättigten Lösung von (TBA)Br in abs. Ethanol (100-facher Überschuß). Nach 1 h Rühren wird abzentrifugiert und zur vollständigen Umsetzung noch zweimal mit frischer gesättigter (TBA)Br-Lösung in abs. Ethanol gerührt. Das dunkelblaue $(TBA)_3[Ru(NCS)_6]$ läßt sich aus Methylenchlorid durch Zugabe von Isopropanol und Abkühlen umkristallisieren. Die Ausbeute beträgt 15–20%.

Analyse: $(TBA)_3[Ru(NCS)_6]$

Ber.	C 55,11	H 9,25	N 10,71	S 16,34,
Gef.	C 54,70	H 9,20	N 10,65	S 16,20.

Spektren

Das IR-Spektrum wurde mit einem FT-IR-Spektrometer NIC 7199 der Fa. Nicolet, Offenbach/M., im Bereich von $100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ an einem Polyethylenpreßling (2 mg $(TBA)_3[Ru(NCS)_6]$ /100 mg Polyethylen), zwischen 400 und 2300 cm^{-1} an einem RbI-Preßling (2 mg $(TBA)_3[Ru(NCS)_6]$ /500 mg RbI) gemessen. Die Registrierung des Ramanspektrums erfolgte mit dem Spektrometer Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, an einer rotierenden Probe bei 80 K . Dazu wurden 10 mg $(TBA)_3[Ru(NCS)_6]$ in der 4 mm breiten, ringförmigen

gen Vertiefung einer Stahlscheibe verpreßt [10]. Zur Anregung diente die Linie 514,5 nm eines Argon-Lasers.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

-
- [1] W. Preetz und H.-H. Fricke, Z. Anal. Chem. **306**, 115 (1981).
[2] W. Preetz und H.-H. Fricke, Z. Anorg. Allg. Chem. **486**, 49 (1982).
[3] H. H. Schmidtke und D. Garthoff, Helv. Chim. Acta **50**, 1631 (1967).
[4] R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen und W. N. Mills, Coord. Chem. Rev. **6**, 407 (1971).
[5] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).
[6] W. Preetz und G. Peters, Z. Naturforsch. **34b**, 1243 (1979).
[7] W. Preetz und G. Peters, Z. Naturforsch. **35b**, 994 (1980).
[8] H.-H. Fricke und W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[9] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3. Ed., Wiley, New York 1978.
[10] H. Homborg und W. Preetz, Spectrochim. Acta **A 32**, 709 (1976).
[11] A. H. Norbury, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **17**, 231 (1975).