Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der Acetatohalogenodimetallate $M_2(O_2CCH_3)_4X_2$, $M = \text{Re, Tc}$; $X = \text{Cl, Br}$

Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Acetatohalogenodimetallates $M_2(O_2CCH_3)_4X_2$, $M = \text{Re, Tc}$; $X = \text{Cl, Br}$

J. Skowronek und W. Preetz*

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

Z. Naturforsch. **47b**, 482–490 (1992); eingegangen am 10. Oktober 1991

Tetraacetatodihalogenodirhenates, Tetraacetatodihalogenoditechnetates,
Vibrational Spectra, UV-Vis Spectra, Normal Coordinate Analysis

The orange-red $Tc_2(O_2CCH_3)_4Br_2$ has been prepared for the first time by reaction of $[Tc_2Br_8]^{2-}$ with glacial acetic acid and acetic anhydride. The IR and Raman spectra have been recorded at 80 K and are compared with those of the analogous compounds $Tc_2(O_2CCH_3)_4Cl_2$, $Re_2(O_2CCH_3)_4Cl_2$ and $Re_2(O_2CCH_3)_4Br_2$. The assignment according to the point group D_{4h} is supported by normal coordinate analysis based on a general valence force field. The quadruple M–M bond is stabilized by the bridging acetato and destabilized by the axial halogeno ligands. The valence force constants $f_d(MM)$ are determined to 3,96–4,08 mdyn/Å. The interaction constants $f_{dd}(MM/MX)$, $f_{dd}(MM/MO)$ and $f_{da}(MM/MMO)$ are about three times higher for the technetates as compared with the rhenates. The stronger interaction between opposite bonds in the equatorial ligand sphere is revealed by the stretching interaction constants $f_{dd'}$, which are about two times higher than f_{dd} for M–O bonds at right angles. The strong coupling of the ring co-ordinates implies extensive mixing of the M–O valence and deformation modes. The electronic spectra of $Tc_2(O_2CCH_3)_4X_2$ agree with those of the corresponding Re compounds.

Einleitung

Die zweikernigen Tetracarboxylatokomplexe $Re_2(O_2CR)_4X_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$; $X = \text{Cl, Br, I}$) sind seit 1963 bekannt und mit Röntgenbeugungsmethoden strukturell aufgeklärt worden [1, 2]. Die verbrückenden Carboxylatliganden wirken stabilisierend auf die Metall–Metall-Vierfachbindung [1]. Daher sind die in hohen Ausbeuten zugänglichen Tetraacetatverbindungen zu wichtigen Ausgangsstoffen in der Synthesechemie zweikerniger Rheniumkomplexe geworden [1–3]. Als analoge Verbindungen des Technetiums kennt man bisher nur $Tc_2(\text{piv})_4Cl_2$ (Pivalat, $\text{piv} = O_2CC(CH_3)_3$) und $Tc_2(OAc)_4Cl_2$ ($Ac = OCCH_3$) [4, 5]. Die Untersuchung der Schwingungsspektren beschränkt sich auf die Rhenium-Verbindungen [6–8] und das $Tc_2(OAc)_4Cl_2$ [5]. Die mit nur wenig Kraftkonstanten durchgeführten Normalkoordinatenanalysen lassen nicht die Zuordnung aller beobachteten Schwingungen zu [8, 9].

Im folgenden wird über die erstmalige Darstellung von $Tc_2(OAc)_4Br_2$ berichtet. Die neue Verbindung wird durch ihre IR-, Raman- und UV/VIS-Spektren und durch Vergleich mit den Spektren der bekannten Tetraacetatokomplexe $Tc_2(OAc)_4Cl_2$, $Re_2(OAc)_4Cl_2$ und $Re_2(OAc)_4Br_2$ charakterisiert. Die Zuordnung der Schwingungen aller vier untersuchten Verbindungen erfolgt auf der Grundlage einer Normalkoordinatenanalyse.

Experimentelles

Die Oktahalogenoditechnetate $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Tc_2Cl_8]$ und $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Tc_2Br_8]$ werden nach [10], die Carboxylatokomplexe $Re_2(OAc)_4Cl_2$ und $Re_2(OAc)_4Br_2$ gemäß [11] und $Tc_2(OAc)_4Cl_2$ nach [12] dargestellt. Die Lösungsmittel werden vor der Verwendung desoxygeniert und alle Operationen unter Argonschutzgas ausgeführt.

Darstellung von $Tc_2(OAc)_4Br_2$

Eine Mischung aus 52 mg $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Tc_2Br_8]$ in 10 ml Eisessig und 2 ml Acetanhydrid wird 3 min zum Sieden erhitzt. Die zunächst rote Lösung entfärbt sich unter Abscheidung von orangefarbenem, feinkristallinem $Tc_2(OAc)_4Br_2$, das nach

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Erkalten des Reaktionsgemisches mehrfach mit Ethanol, Ether und Aceton gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt nach Trocknen im Vakuum über KOH 18 mg, entsprechend 79%.

Analyse: $Tc_2(OAc)_4Br_2$

Ber. Tc 33,33 Br 26,90,

Gef. Tc 32,9 Br 26,4.

Spektren

Die Raman-Messungen werden mit dem Spektrometer Jobin Yvon U 1000 der Fa. Instruments S.A., München und Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt mit Argon- und Kryptonlasern an rotierenden Proben bei 80 K durchgeführt [13]. Dazu preßt man etwa 10 mg der reinen Verbindung in die Bohrung einer Stahlscheibe ($\varnothing$ 4 mm, Tiefe 1 mm).

Die IR-Spektren werden mit den FTIR-Spektrometern NIC 7199 und NIC DX 5 der Fa. Nicolet Instruments GmbH, Offenbach/Main, an Polyethylenpreßlingen bei etwa 80 K und an KBr-Preßlingen bei R.T. registriert. Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgt mit dem Spektralphotometer Acta M VII der Fa. Beckmann, München.

Darstellung und Eigenschaften

Die Ditechnetate $Tc_2(OAc)_4Cl_2$ und $Tc_2(OAc)_4Br_2$ lassen sich analog zu ihren Rheniumhomologen [11] durch Reaktion von $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Tc_2X_8]$ ($X = Cl, Br$) mit wasserfreier Essigsäure gemäß

darstellen.

Im Vergleich zu den Rheniumkomplexen erfordert die quantitative Umsetzung der Technetate eine wesentlich kürzere Reaktionszeit. Das kirschrote $Tc_2(OAc)_4Cl_2$ und das orangerote $Tc_2(OAc)_4Br_2$ sind wie die entsprechenden Rheniumverbindungen nahezu unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Sie sind an der Luft stabil, in Wasser und im alkalischen Milieu erfolgt rasch Hydrolyse.

Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse

Unter Fortlassung der H-Atome lautet die Schwingungsgleichung für das 20-atomige Molekülgerüst $M_2(OAc)_4X_2$ mit D_{4h} -Symmetrie

$$\Gamma_{\text{vib}} = 6 A_{1g} + 2 A_{2g} + 4 B_{1g} + 3 B_{2g} + 6 E_g + A_{1u} + 5 A_{2u} + B_{1u} + 4 B_{2u} + 8 E_u$$

Nach den Auswahlregeln sind die Schwingungen der Rassen A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} und E_g ausschließlich Raman-aktiv, die der Rassen A_{2u} und E_u IR-aktiv und die übrigen inaktiv.

Die Normalkoordinatenanalyse wird auf der Grundlage des allgemeinen Valenzkraftfeldes nach der Wilsonschen GF-Matrixmethode mit einem modifizierten Shimanouchi-Programm durchgeführt [14, 15]. Die zur Aufstellung der G-Matrix erforderlichen interatomaren Abstände werden den für die Carboxylatkomplexe $Re_2(piv)_4Cl_2$, $Re_2(piv)_4Br_2$, $Re_2(OAc)_4Cl_2$ und $Tc_2(piv)_4Cl_2$ bekannten Strukturdaten entnommen [4, 16, 17]. In Tab. I sind die verwendeten Bindungslängen im einzelnen aufgeführt. Die F-Matrix umfaßt 71 Diagonalelemente, bestehend aus 5 Valenz-, 6 Deformations- und 1 Out-of-plane-Kraftkonstanten. Zusätzlich werden einige Bindungs-Bindungs-, Bindungs-Winkel- und Winkel-Winkel-Wechselwirkungsterme berücksichtigt. Mit den 32 in Tab. II aufgelisteten Kraftkonstanten, die mit Hilfe einer Jacobi-Matrix angepaßt worden sind, erreicht man eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Frequenzen (Tab. III und IV). Die für den wechselseitigen Austausch der Metall- und Halogenatome in den Dimetallaten $M_2(OAc)_4X_2$ berechneten Frequenzverschiebungen zeigt Tab. V. In Abb. 1 sind die Schwingungsbilder mit Zählung, Normalkoordinaten und Rassen für die Schwingungen der M_2 -Gruppe mit den daran direkt koordinierten Atomen dargestellt, die entsprechenden Angaben zu den inneren Schwingungen der Carboxylatgruppen sind an anderer Stelle dokumentiert [18].

Verbindung	d(M–M)	d(M–O)	d(M–X)	d(C–O)	d(C–C)
$Re_2(OAc)_4Cl_2$	2,224	2,022	2,521	1,284	1,475
$Re_2(OAc)_4Br_2$	2,224	2,022	2,603	1,284	1,475
$Tc_2(OAc)_4Cl_2$	2,192	2,032	2,408	1,284	1,475
$Tc_2(OAc)_4Br_2$	2,192	2,032	2,600	1,284	1,475

Tab. I. Bei der Normalkoordinatenanalyse verwendete Bindungslängen d [Å] in $M_2(OAc)_4X_2$; M = Tc, Re; X = Cl, Br.

Tab. II. Berechnete Kraftkonstanten [mdyn/Å] für $M_2(OAc)_4X_2$; M = Re, Tc; X = Cl, Br.

		Cl Re	Tc	Br Re	Tc
1	$f_d(MM)$	4,05	4,08	3,96	3,99
2	$f_d(MO)$	2,82	2,74	2,82	2,74
3	$f_d(MX)$	0,90	0,88	0,92	0,93
4	$f_d(CO)$	5,15	5,19	5,15	5,21
5	$f_d(CC)$	5,09	5,09	5,09	5,09
6	$d^2f_{\alpha}(OMO)$	1,22	1,22	1,22	1,22
7	$d^2f_{\alpha}(OMX)$	0,62	0,59	0,40	0,41
8	$d^2f_{\alpha}(MMO)$	0,93	0,90	0,93	0,90
9	$d^2f_{\alpha}(MOC)$	0,43	0,43	0,44	0,43
10	$d^2f_{\alpha}(OCO)$	1,88	1,88	1,88	1,88
11	$d^2f_{\alpha}(CCO)$	1,57	1,60	1,57	1,60
12	$d^2f_{\alpha}^{oop}(CCOO)$	0,56	0,54	0,56	0,54
13	$f_{dd}(MM/MO)$	0,12	0,34	0,11	0,33
14	$f_{dd}(MM/MX)^a$	0,11	0,37	0,18	0,39
15	$f_{dd}(MO/MO)^a$	0,34	0,46	0,34	0,46
16	$f_{dd}(MO/MO)^b$	0,17	0,30	0,17	0,30
17	$f_{dd}(MO/MX)^b$	0,16	0,29	0,12	0,12

Tab. II. (Fortsetzung).

		Cl Re	Tc	Br Re	Tc
18	$f_{dd}(CC/CO)$	1,09	1,07	1,09	1,07
23	$f_{dd}(MO/CO)$	-0,05	-0,02	-0,05	-0,02
20	$d^2f_{\alpha}^{aa}(CCO/OCO)$	0,20	0,19	0,20	0,19
21	$d^2f_{\alpha}^{aa}(MMO/CCO)$	0,15	0,26	0,15	0,37
22	$d^2f_{\alpha}^{aa}(MMO/OCO)$	0,21	0,21	0,22	0,21
19	$df_{da}(MM/MMO)$	0,13	0,35	0,13	0,30
24	$df_{da}(MM/OCO)$	0,14	0,14	0,15	0,15
25	$df_{da}(CO/OCO)$	0,07	0,10	0,08	0,10
26	$df_{da}(CC/OCO)$	0,10	0,09	0,10	0,09
27	$df_{da}(MO/OCO)$	0,06	0,07	0,06	0,07
28	$df_{da}(MO/MMO)$	0,18	0,20	0,18	0,29
29	$df_{da}(MO/OMX)$	0,25	0,28	0,15	0,25
30	$df_{da}(MO/MOC)$	0,02	0,06	0,02	0,07
31	$df_{da}(MX/MMO)$	-0,06	-0,03	-0,03	-0,08
32	$df_{da}(MX/MOC)$	0,07	0,05	0,04	0,04

^a = Liganden in *trans*-, ^b in *cis*-Position zueinander. Abb. 1. Schwingungsbilder, Zählung, Normalkoordinaten und Rassen der direkt an die M_2 -Gruppe des $M_2(OAc)_4X_2$ -Gerüsts koordinierten Atome; M = Re, Tc; X = Cl, Br.

Re IR	Ra ^a	ber.	Tc IR	Ra ^b	ber.
2986			2986		$\nu(\text{CH})$
2932			2932		$\nu(\text{CH})$
1711			1711		$\varrho(\text{CH}_3) + \delta(\text{COO}), E_u$
1647			1646		$\varrho(\text{CH}_3) + \gamma(\text{COO}), E_u$
1454	1464			1461/9	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
		1454	1456	1459	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), A_{2u}$
		1453		1457	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), E_g$
		1453		1458	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), B_{2u}$
	1422/5				$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1382/6	1387		1396	$\nu_s(\text{COO}), A_{1g}$
		1384		1388	$\nu_s(\text{COO}), B_{1g}$
1386		1383	1387	1387	$\nu_s(\text{COO}), E_u$
1346	1342/5		1346	1349/51	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1130				1146 sh	
1046	1048		1046		$\varrho(\text{CH}_3)$
1025			1025		$\varrho(\text{CH}_3)$
	1010				$\varrho(\text{CH}_3)$
	962	953		961	$\nu(\text{CC}), A_{1g}$
952		932	951	929	$\nu(\text{CC}), E_u$
	904/11	932		931	$\nu(\text{CC}), B_{1g}$
	888				
		806		826	$\varrho(\text{COO}), A_{2u}$
		768		760	$\varrho(\text{COO}), B_{2u}$
		761		765	$\varrho(\text{COO}), E_g$
	719	702		712	$\delta(\text{COO}), A_{1g}$
	699	694		695 sh	$\delta(\text{COO}), B_{1g}$
686		694	688		$\delta(\text{COO}), E_u$
	618 sh	635			$\gamma(\text{COO}), B_{2g}$
626		626	619		$\gamma(\text{COO}), E_u$
		615			$\gamma(\text{COO}), A_{2g}$
	575				$2 \nu_1$
400		396	424	424	$\nu_{16}, \nu(\text{MO}), E_u$
	396	400		422	$\nu_{2s}, \nu(\text{MO}), A_{1g}$
391		388	414	407	$\nu_4, \nu(\text{MO}), A_{2u}$
		373		382	$\nu_{12}, \nu(\text{MO}), E_g$
		367		359	$\nu_{10}, \nu(\text{MO}), B_{2u}$
		367		357	$\nu_7, \nu(\text{MO}), B_{1g}$
356		356	356	355	$\nu_8, \delta(\text{OMO}), B_{1u}$
		319		318	$\nu_9, \delta(\text{OMO}), B_{2g}$
289			276		Tors. (CC)
	288	288		319	$\nu_1, \nu(\text{MM}), A_{1g}$
	269	279		290	$\nu_{13}, \delta(\text{OMO}), E_g$
					Tors. (CC)
266		245	259	250	$\nu_{17}, \delta(\text{OMO}), E_u$
254?		220	242 sh?	228	$\nu_5, \nu(\text{MCl}), A_{2u}$
220		191	231	198	$\nu_{14}, \delta(\text{MMO}), E_g$; Tors. (CC)?
	197	196		187/9	$\nu_3, \nu(\text{MCl}), A_{1g}$
189		183	191	190	$\nu_6, \nu(\text{MMO}), A_{2u}$
		150		145	$\nu_{11}, \delta(\text{MMO}), B_{2u}$
	126	115		123	$\nu_{15}, \delta(\text{MMCl}), E_g$
98		99	106	104	$\nu_{18}, \delta(\text{MMCl}), E_u$

Tab. III. Zuordnung der beobachteten (IR, Ra) und berechneten (ber.) Schwingungsfrequenzen ν [cm^{-1}] von $\text{M}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$.

^a $\lambda_o = 482,5$ und $520,8$ nm;
^b $\lambda_o = 488,0$ und $647,1$ nm.

Re IR	Ra ^a	ber.	Tc IR	Ra ^b	ber.
2976			2984		$\nu(\text{CH})$
2928			2928		$\nu(\text{CH})$
1709			1711		$\varrho(\text{CH}_3) + \delta(\text{COO}), E_u$
1642			1642		$\varrho(\text{CH}_3) + \gamma(\text{COO}), E_u$
	1458			1464	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1451		1454	1456		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), A_{2u}$
		1453			$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), E_g$
		1453			$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), B_{2u}$
	1385	1386			$\nu_s(\text{COO}), A_{1g}$
		1383			$\nu_s(\text{COO}), B_{1g}$
1382		1382	1386		$\nu_s(\text{COO}), E_u$
1346	1348/50		1345	1350	$\delta_s(\text{CH}_3)$
	1279			1287	$\nu(\text{CC}), B_{1g} + \nu_2$
	1226			1249	$\nu(\text{CC}), A_{1g} + \nu_1$
1131 sh					
1042	1048		1043		$\varrho(\text{CH}_3)$
1025 sh			1025 sh	1021	$\varrho(\text{CH}_3)$
				998	$708 + 294$
	959	950		955	$\nu(\text{CC}), A_{1g}$
950		929	951		$\nu(\text{CC}), E_u$
	911	933		907/15	$\nu(\text{CC}), B_{1g}$
		802			$\varrho(\text{COO}), A_{2u}$
		769			$\varrho(\text{COO}), B_{2u}$
		761			$\varrho(\text{COO}), E_g$
	702/13	703		708	$\delta(\text{COO}), A_{1g}$
	696	696		692 sh	$\delta(\text{COO}), B_{1g}$
685		696	688		$\delta(\text{COO}), E_u$
		635			$\gamma(\text{COO}), B_{2g}$
623		624	617		$\gamma(\text{COO}), E_u$
		615			$\gamma(\text{COO}), A_{2g}$
	603			599	
				570	
	562				$2 \nu_1$
399		397	424		$\nu_{16}, \nu(\text{MO}), E_u$
	387/90	397			$\nu_2, \nu(\text{MO}), A_{1g}$
390		389	414		$\nu_4, \nu(\text{MO}), A_{2u}$
		374		376	$\nu_{12}, \nu(\text{MO}), E_g$
		368			$\nu_{10}, \nu(\text{MO}), B_{2u}$
		366			$\nu_7, \nu(\text{MO}), B_{1g}$
355		355	355		$\nu_8, \delta(\text{OMO}), B_{1u}$
	301?	319		339	$\nu_9, \delta(\text{OMO}), B_{2g}$
	279	279		310	$\nu_1, \nu(\text{MM}), A_{1g}$
		279		294/5	$\nu_{13}, \delta(\text{OMO}), E_g$
288			273		Tors. (CC)
266			259		Tors. (CC)
256		244	246		$\nu_{17}, \delta(\text{OMO}), E_u$
224				227	Tors. (CC)
	192	186		188	$\nu_{14}, \delta(\text{MMO}), E_g$
190		185	203		$\nu_6, \nu(\text{MMO}), A_{2u}$
150		149	153		$\nu_5, \nu(\text{MBr}), A_{2u}$
	135	140			$\nu_{11}, \delta(\text{MMO}), B_{2u}$
		136		145	$\nu_3, \nu(\text{MBr}), A_{1g}$
		76			$\nu_{15}, \delta(\text{MMBr}), E_g$
		56			$\nu_{18}, \delta(\text{MMBr}), E_u$

Tab. IV. Zuordnung der beobachteten (IR, Ra) und berechneten (ber.) Schwingungsfrequenzen ν [cm^{-1}] von $\text{M}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$.

^a $\lambda_o = 520,8$ und $647,1$ nm;
^b $\lambda_o = 488,0$ und $514,5$ nm.

Tab. V. Berechnete (ber.) und beobachtete (beob.) Veränderungen der Frequenzen ν [cm^{-1}] einiger Schwingungen beim Austausch der Metall- und Halogenatome in den Dimetallaten $\text{M}_2(\text{OAc})_4\text{X}_2$.

	$\text{Re}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$				$\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$				$\text{Re}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$				$\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$			
	$\text{Re} \rightarrow \text{Tc}$		$\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$		$\text{Tc} \rightarrow \text{Re}$		$\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$		$\text{Re} \rightarrow \text{Tc}$		$\text{Br} \rightarrow \text{Cl}$		$\text{Tc} \rightarrow \text{Re}$		$\text{Br} \rightarrow \text{Cl}$	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
ν_1	+98	+31	-5	-9	-83	-31	-1	-9	+99	+31	+3	+9	-80	-31	0	+9
ν_2	+1		-3	-6	-4		-2		+3		+1	+6	-4		+3	
ν_3	+2	-9	-64	-62	-1	+9	-63	-43	0	+10	+64	+62	0	-10	+69	+43
ν_4	+5	+23	-1	-1	-9	-23	-1	0	+7	+24	0	+1	-7	-24	0	0
ν_5	+14	+11	-67	-70	-17	-11	-79	-78	0	+3	+77	+70	0	-3	+87	+78
ν_6	+5	+2	-7	+1	-7	-2	+21	+12	+33	+13	-7	-1	-31	-13	-24	-12
ν_8	0	0	0	-1	0	0	0	-1	0	0	0	+1	0	0	0	+1
ν_{12}	+22		0		-20		0	-5	+23		+1		-15		0	+5
ν_{13}	+21	+21	0		-21	-21	-1	+5	+21		0		-22		0	-5
ν_{16}	+40	+24	0	-1	-39	-24	0	0	+40	+25	0	+1	-39	-25	0	0

Metall–Metall- und Metall–Ligand-Schwingungen

In Abb. 2 sind die Schwingungsspektren der Tetraacetatkomplexe $\text{M}_2(\text{OAc})_4\text{X}_2$ im Bereich von 50–450 cm^{-1} für $\text{M} = \text{Tc}$ und Re sowie $\text{X} = \text{Cl}$ und Br zusammengestellt. Im Unterschied zu den Banden der Acetatgruppe, zeigen die Metall–Metall- und Metall–Ligand-Schwingungen eine deutliche Abhängigkeit vom Metallatom. Während die vier IR-Spektren untereinander sehr ähnlich sind, weisen die Raman-Signale erhebliche Intensitätsunterschiede auf. Generell nehmen beim Übergang vom Re zum leichteren Tc die Schwingungskopplungen beträchtlich zu.

Die ausschließlich in den Raman-Spektren auftretende $\text{M}–\text{M}$ -Schwingung ν_1 wird für Re als mit Abstand stärkste Bande, bei Tc nur mit mittlerer bis schwacher Intensität beobachtet. Die Valenzkraftkonstanten $f_d(\text{TcTc})$ und $f_d(\text{ReRe})$ unterscheiden sich nur wenig und liegen bei 4 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ (Tab. II). Der früher für $\text{Re}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$ zu 4,5 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ berechnete höhere Wert erklärt sich aus der Vernachlässigung des Einflusses der verbrückenden Liganden [8, 19]. Die in der Literatur auch zu findende Angabe von 1,1 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ist viel zu niedrig [9]. Bei den Bromoverbindungen ist ν_1 jeweils um 9 cm^{-1} und $f_d(\text{MM})$ um 0,09 $\text{mdyn}/\text{\AA}$ gegenüber den Chlorokomplexen erniedrigt.

In $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$ liegt ν_1 mit 319 cm^{-1} höher als bei $\text{Tc}_2(\text{OAc})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (311 cm^{-1} [20]) und bei $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]$ (307 cm^{-1} [21]), was auf den stabilisierenden Einfluß der verbrückenden Acetatliganden zurückzuführen ist. Dieser zeigt sich an den Deformationskonstanten $f_\alpha(\text{MOC})$ und $f_\alpha(\text{MMO})$, deren Anteil an ν_1 3–5 bzw. 8–13% be-

trägt. Wird in den Dirhenaten $f_d(\text{ReRe})$ Null gesetzt, so errechnet sich die $\text{Re}–\text{Re}$ -Valenzschwingung zu 55 in der Chloro- und 52 cm^{-1} in der Bromoverbindung, entsprechend einer Erniedrigung um etwa 80%. Die restlichen 20% geben den Anteil der Kräfte wieder, die stabilisierend auf die

Abb. 2. IR- und Raman-Spektren von $\text{M}_2(\text{OAc})_4\text{X}_2$ bei 80 K; $\text{M} = \text{Re}, \text{Tc}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

M–M-Bindung wirken. Mit einem weniger vollständigen Kraftfeld sind noch größere Werte gefunden worden [9]. Bei den Ditechnetaten treten starke Schwingungskopplungen auf. Das kommt in den Wechselwirkungskonstanten $f_{dd}(\text{MM}/\text{MX})$, $f_{dd}(\text{MM}/\text{MO})$ und $f_{da}(\text{MM}/\text{MMO})$ zum Ausdruck, die für Tc etwa um den Faktor 3 größer als für Re sind. Die zunehmende Schwingungskopplung mit abnehmender Masse der zentralen M_2 -Einheit führt vor allem bei ν_1 zu einer erheblichen Abschwächung des Masseneffektes (Tab. V).

Die MO-Valenzschwingungen mit den verbrückenden Acetatliganden werden oberhalb 375 cm^{-1} registriert. Mit Werten für $f_d(\text{MO})$ von etwa $2,8\text{ mdyn}/\text{\AA}$ wird eine gute Anpassung der in allen IR-Spektren beobachteten Doppelbande bei $414/424\text{ (Tc)}$ und $390/400\text{ cm}^{-1}$ (Re) erreicht. Die in diesem Bereich gefundene Raman-Bande muß allerdings unterschiedlich zugeordnet werden, nämlich ν_{12} für Tc und ν_2 für Re. Die Berechnungen zur Verteilung der potentiellen Energie (PED) zeigen auch hier starke Schwingungskopplungen, vor allem mit Winkeldeformationen, aber auch den Einfluß der Wechselwirkungsglieder $f_{dd}(\text{MO}/\text{MO})$ und $f_{da}(\text{MO}/\text{MO})$, die bei den Ditechnetaten um einen Faktor bis 2 größer als bei den Dirhenaten sind.

Von den MX-Valenzschwingungen wird ν_5 als sehr starke IR-Bande bei charakteristischen Frequenzen beobachtet. Die hohe Intensität erklärt sich aus der gegenphasigen Bewegung der Halogenatome und des Acetatgerüsts, wie es das Schwingungsbild anschaulich zeigt (Abb. 1). Bei der zugehörigen in-Phase-Schwingung ν_6 treten vor allem in den Bromokomplexen starke Kopplungen mit etwa gleich großen MX-Valenz- und MMO-Deformationsanteilen auf. Die in den Raman-Spektren mit unterschiedlicher Intensität registrierte Bande ν_3 hat mit $>85\%$ weitgehend Valenzschwingungscharakter. Der Halogen austausch ergibt für die Rhenate eine sehr gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Masseneffekte (Tab. V). Die stärkere Schwingungskopplung MM/MX mit Tc führt im Falle der Chloroverbindung zu einer niedrigeren Frequenz im Vergleich mit dem Re-Komplex.

Die MX-Valenzkraftkonstanten sind für Re geringfügig höher als für Tc. Mit etwa $0,90\text{ mdyn}/\text{\AA}$ entsprechen sie den Literaturangaben [8]. Auffällig ist der hier gefundene höhere Wert für $f_d(\text{TcBr}) =$

$0,93$ verglichen mit $f_d(\text{TcCl}) = 0,88\text{ mdyn}/\text{\AA}$, was im Gegensatz zu den Verhältnissen bei $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{TcX}_6]$ ($f_d(\text{TcCl}) = 1,40$, $f_d(\text{TcBr}) = 1,045\text{ mdyn}/\text{\AA}$ [22]) und $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{TcOX}_4]$ ($f_d(\text{TcCl}) = 2,07$, $f_d(\text{TcBr}) = 2,00\text{ mdyn}/\text{\AA}$) [23] steht. Diese Umkehrung der Bindungsverhältnisse dürfte auf den *trans*-Einfluß der Metall–Metall-Bindung zurückzuführen sein [24].

Deformationsschwingungen

Die im Bereich $240\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ auftretenden OMO-Deformationsschwingungen weisen nur einen geringen Einfluß der Metall- und Halogenatome auf. Am deutlichsten zeigt das die intensive IR-Bande ν_8 , die lagekonstant bei $355/356\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird. Mit PED = 100% ist diese Mode ausschließlich von der Deformationskraftkonstanten $d^2 f_a(\text{OMO}) = 1,22\text{ mdyn} \cdot \text{\AA}/\text{rad}^2$ abhängig und kann entsprechend dem Schwingungsbild (Abb. 1) auch als τ -Schwingung der Carboxylatgruppe aufgefaßt werden. Wie aus Tab. V folgt, wird die Frequenz weder durch Metall- noch Halogen austausch beeinflusst. Da Schwingungen der Rasse B_{1u} unter D_{4h} -Symmetrie inaktiv sind, muß das Erscheinen von ν_8 im IR-Spektrum auf die röntgenographisch an $\text{Re}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$ nachgewiesene Symmetrierniedrigung im Festkörper zurückgeführt werden [17]. Aus der Faktorgruppenanalyse resultiert für ν_8 eine IR-erlaubte A_u -Schwingung [9, 18]. Bei der von anderer Seite [9] getroffenen Zuordnung dieser Bande als MO-Schwingung der Rasse E_u müßte eine deutliche Abhängigkeit der Frequenz von der Masse des Metallatoms auftreten. Von den MMO- und MMX-Deformationsschwingungen werden nur einige mit geringer Intensität beobachtet. Die Deformationskraftkonstanten hängen von den Metallatomen praktisch nicht und nur für $f_a(\text{OMX})$ von den Halogenliganden ab.

Innere Ligandschwingungen

In Abb. 3 sind die IR- und Raman-Spektren des neuen $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$ für den Bereich $500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ wiedergegeben. Sie zeigen ausschließlich Schwingungen der verbrückenden Acetatgruppen und sind für alle vier Tetraacetatokomplexe nahezu deckungsgleich. Zwischen $1340\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ werden die intensiven Valenzschwin-

Abb. 3. MIR- (R.T.) und Raman-Spektrum (80 K, $\lambda_0 = 488,0$ nm) von $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$.

ungen der Carboxylatgruppe und die charakteristischen CH_3 -Deformationsschwingungen beobachtet. Für erstere findet man beim Übergang von Re zu Tc eine geringe Verschiebung zu höheren Wellenzahlen (Tab. III und IV). Im Vergleich zu früheren Normalkoordinatenanalysen [8, 9] wird eine detailliertere Zuordnung gegeben.

Im Raman-Spektrum registriert man die C–C-Schwingungen der Rassen A_{1g} und B_{1g} und im IR-Spektrum $\nu(\text{CC})$, E_u , jeweils als schwache Banden. Wie im Falle von $\text{Tc}_2(\text{OAc})_2\text{Cl}_4((\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3)_2$ [20] existiert auch hier eine ausgeprägte Kopplung von $\nu_s(\text{COO})$ mit $\nu(\text{CC})$. Von den drei gruppentheoretisch zu erwartenden rocking-Schwingungen der Carboxylatgruppe wird keine beobachtet. Die Deformationsschwingung $\delta(\text{COO})$, E_u , tritt in allen Fällen als intensive Bande bei etwa 685 cm^{-1} im IR-Spektrum auf. Im Raman-Spektrum erscheinen $\delta(\text{COO})$, A_{1g} , und $\delta(\text{COO})$, B_{1g} , als schwache Banden. Als Folge der starken Kopplung innerhalb der vier M_2OCO -Ringsysteme ist der wechselseitige Einfluß zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen groß. Charakteristisch für alle vier Tetraacetatokomplexe sind die beiden IR-Banden bei etwa 1645 und 1710 cm^{-1} . Sie werden Kombinationsschwingungen aus $\varrho(\text{CH}_3)$ und $\gamma(\text{COO})$, E_u , bzw. $\varrho(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{COO})$, E_u , zugeordnet. Von den out-of-plane-Moden des zentralen C-Atoms der Acetatgruppe, die praktisch allein von $f_{\text{oop}}(\text{CCOO})$ beeinflusst

werden, erscheint bei etwa 620 cm^{-1} nur $\gamma(\text{COO})$, E_u , als schwache bis mittelstarke Bande im IR-Spektrum.

Absorptionsspektren

Für Tetracarboxylatokomplexe des Technetiums sind bisher keine Elektronenspektren veröffentlicht worden. Die in Abb. 4 wiedergegebenen Absorptionsspektren von $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$ und $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$ ähneln denen der homologen Re-Verbindungen [11], unterscheiden sich aber erheblich von denen der *cis*-Di- μ -acetato-tetra-chloro- und Oktahalogenoditechnetate [10, 20, 21]. In Tab. VI sind die Absorptionsmaxima und ihre Zuordnung aufgelistet.

Abb. 4. UV/VIS-Spektren von $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$ a) und $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$ in KBr bei 10 K.

Tab. VI. Zuordnung der Absorptionsmaxima im UV/VIS-Bereich für $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$ und $\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$.

	λ [nm]	ν [cm^{-1}]	Zuordnung
$\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2$	532	18 800	$\delta \rightarrow \delta^* (^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u})$
	339	29 500	$\text{Cl} (\pi_{\text{Cl}}) \rightarrow \delta^* (^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u)$
	266	37 590	$\pi \rightarrow \pi^* (^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u})$
$\text{Tc}_2(\text{OAc})_4\text{Br}_2$	532	18 800	$\delta \rightarrow \delta^* (^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u})$
	398	25 130	$\text{Br} (\pi_{\text{Br}}) \rightarrow \delta^* (^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u)$
	270	37 040	$\pi \rightarrow \pi^* (^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2u})$

Der für Dimetallate mit Vierfachbindung charakteristische δ - δ^* -Übergang im Bereich 600–700 nm ist zu deutlich kürzeren Wellenlängen verschoben und erscheint als Schulter bei jeweils 532 nm. Die intensiven Absorptionen bei 339 nm im Chloro- und bei 398 nm im Bromokomplex werden den Halogen-Metall-CT-Banden vom Typ $X(\pi_{c_p}) \rightarrow \delta^*(^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u)$ zugeordnet. Nur wenig abhängig von den Halogenliganden sind die bei 266 bzw. 270 nm auftretenden Maxima. Sie werden daher $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen innerhalb der M_2 -Gruppe zugeordnet. Die entsprechenden Über-

gänge treten für $[Re_2Cl_8]^{2-}$ bei 255 nm und für $[Re_2Br_8]^{2-}$ bei 265 nm auf [25]. Bei der in $Tc_2(OAc)_4Cl_2$ bei 380 nm registrierten Schulter kann es sich sowohl um einen $\pi \rightarrow \delta^*$ - als auch um einen $\delta \rightarrow \pi^*$ -Übergang handeln. Aufgrund der hohen Intensität ist eine Charge-Transfer-Anregung nicht auszuschließen.

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

-
- [1] F. A. Cotton und R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New York (1982).
- [2] F. A. Cotton und R. A. Walton, *Struct. Bond.* **62**, 1 (1985).
- [3] C. M. Kennedy, M. V. Mikelsons, B. L. Lawson und T. C. Pinkerton, *Appl. Radiat. Isot.* **39**, 1159 (1988).
- [4] F. A. Cotton und L. D. Gage, *Nouv. J. Chim.* **1**, 441 (1977).
- [5] L. L. Zaitseva, A. S. Kotel'nikova und A. A. Rezvov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **25**, 1449 (1980).
- [6] C. Oldham, J. E. D. Davies und A. P. Ketteringham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 572.
- [7] J. San Filippo (Jr.) und H. J. Sniadoch, *Inorg. Chem.* **12**, 2326 (1973).
- [8] W. K. Bratton, F. A. Cotton, M. Debeau und R. A. Walton, *J. Coord. Chem.* **1**, 121 (1971).
- [9] E. M. Larson, T. M. Brown und R. B. von Dreele, *Acta Crystallogr.* **B42**, 533 (1986).
- [10] G. Peters, Dissertation, Kiel (1982).
- [11] F. A. Cotton, C. Oldham und W. R. Robinson, *Inorg. Chem.* **5**, 1798 (1966).
- [12] G. Peters und W. Preetz, unveröffentlichte Ergebnisse (1987).
- [13] H. Homborg und W. Preetz, *Spectrochim. Acta* **32A**, 709 (1976).
- [14] T. Shimanouchi, *Programs for the Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules*, University of Tokyo, Tokyo (1968).
- [15] P. Fischer, D. Boudegard und B. Schrader, in G. Gauglitz (ed.): *Software-Entwicklung in der Chemie*, Bd. 3, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (1989).
- [16] D. M. Collins, F. A. Cotton und L. D. Gage, *Inorg. Chem.* **18**, 1712 (1979).
- [17] P. A. Koz'min, M. D. Surazhskaya, T. B. Larina, A. S. Kotel'nikova und T. V. Misailova, *Koord. Khim.* **6**, 1256 (1980).
- [18] J. Skowronek, Dissertation, Kiel (1991).
- [19] A. P. Ketteringham, C. Oldham und C. J. Peacock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1640.
- [20] J. Skowronek, W. Preetz und S. M. Jessen, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1305 (1991).
- [21] W. Preetz und G. Peters, *Z. Naturforsch.* **35b**, 797 (1980).
- [22] W. Preetz und A. Wendt, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1496 (1991).
- [23] E. J. Baran und C. I. Cabello, *Z. Naturforsch.* **38a**, 563 (1983).
- [24] V. I. Nefedov, Ya. V. Salyn, A. V. Shtemenko und A. S. Kotel'nikova, *Inorg. Chim. Acta* **45**, L49 (1980).
- [25] A. P. Mortola, J. W. Moskowitz, N. Rosch, C. D. Cowman und H. B. Gray, *Chem. Phys. Lett.* **32**, 283 (1975).