

Darstellung, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der Bromo-Iodo-Rhenate(IV), $[\text{ReBr}_n\text{I}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$

Preparation, Vibrational Spectra, and Normal Coordinate Analysis of Bromo-Iodo-Rhenates(IV), $[\text{ReBr}_n\text{I}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$

P. Prillwitz, W. Preetz*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **49b**, 753–758 (1994); eingegangen am 7. März 1994

Bromo-Iodo-Rhenates(IV), Stereoisomers, *trans*-Influence, Vibrational Spectra, Normal Coordinate Analysis

The IR and Raman spectra of the ten bromo-iodo-rhenates(IV) $[\text{ReBr}_n\text{I}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, including the geometrical isomers for $n = 2,3,4$, have been recorded at 80 K. The vibrational spectra are completely assigned according to point groups O_h , D_{4h} , C_{4v} , C_{3v} , and C_{2v} , as supported by normal coordinate analyses based on a general valence force field. Due to the different *trans*-influences $\text{Br} < \text{I}$ in asymmetric axes $\text{Br}-\text{Re}-\text{I}'$, the $\text{Re}-\text{I}'$ bonds are strengthened and the $\text{Re}-\text{Br}'$ bonds are weakened, as indicated by valence force constants, for $\text{Re}-\text{I}'$ on average 8,5% higher and for $\text{Os}-\text{Br}'$ 8,3% lower, as compared with the values calculated for symmetric $\text{I}-\text{Re}-\text{I}$ and $\text{Br}-\text{Re}-\text{Br}$ axes, respectively.

Einleitung

Über die Darstellung heteroleptischer Komplexe des Typs $[\text{MX}_n\text{Y}_{6-n}]^{2-}$, $\text{M} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$, $\text{X} \neq \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $n = 1-5$ ist mehrfach berichtet worden [1–3]. Von den untereinander besonders ähnlichen gemischten Bromo-Iodo-Verbindungen ist bisher nur mit dem Zentralion Os(IV) die vollständige Serie bekannt [4].

Im folgenden wird über die Darstellung aller 10 Spezies der Reihe $[\text{ReBr}_n\text{I}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, einschließlich der für $n = 2,3,4$ existierenden geometrischen Isomerenpaare berichtet, die durch ihre Schwingungsspektren charakterisiert werden. Die Zuordnung der Banden wird durch Normalkoordinatenanalysen bestätigt. Der wechselseitige *trans*-Einfluß zwischen den Liganden zeigt sich in charakteristischen Verschiebungen bestimmter IR- oder Raman-Schwingungen und läßt sich durch die Änderung der Kraftkonstanten quantitativ beschreiben.

Darstellung und Trennung

Die Ergebnisse eingehender kinetischer Untersuchungen an gemischten Hexahalogenokomplexen von Os(IV) [5, 6] und Ru(IV) [7] lassen sich auf die Bildung der Bromo-Iodo-Rhenate(IV) übertragen. Wegen des größeren *trans*-Effekts von I verglichen mit Br verläuft der Ligandenaustausch an $[\text{ReI}_6]^{2-}$ mit Br^- schrittweise über den *cis*-, dagegen die Umsetzung von $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ mit I^- über den *trans*-Weg. Die Produktverteilung hängt von der Reaktionstemperatur und -zeit ab. Die Bedingungen für die optimale Anreicherung bestimmter Spezies lassen sich aus Tab. I abschätzen. Wie bei Os(IV) ist auch im vorliegenden Fall die schrittweise Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, um Folgereaktion auszuschließen; die besonders interessierenden *cis/fac*-Spezies lassen sich aber auf 50% und mehr anreichern. Aus *fac*- $[\text{ReBr}_3\text{I}_3]^{2-}$ (**3a**) erhält man durch Isomerisierung in Toluol den entsprechenden *mer*-Komplex (**3b**). Die Verbindungen *trans*- $[\text{ReBr}_2\text{I}_4]^{2-}$ (**2b**) und *trans*- $[\text{ReBr}_4\text{I}_2]^{2-}$ (**4b**) bilden sich mit 30–40% Ausbeute bei der Umsetzung von $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ mit konz. HI .

Die Isolierung der reinen Spezies aus den stets entstehenden Gemischen gelingt durch Ionenaustauschchromatographie an Diethylaminoethyl-(DEAE)-Cellulose [4, 7]. Die Trenneffekte und die Elutionsfolge entsprechen denen, wie sie an anderen gemischten Hexahalogenokomplexen be-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

obachtet worden sind. Die vollständige Auftren-

Tab. I. Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Produktverteilung [%] bei der Reaktion von $K_2[ReI_6]$ mit konz. HBr zu $[ReBr_nI_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-6$, a \triangleq *cis/fac*.

T [°C]	t [min]	1	2a	3a	4a	5	6
0	3	30	65	5	–	–	–
0	5	10	70	20	–	–	–
25	3	–	65	30	5	–	–
25	5	–	50	35	10	5	–
50	5	–	5	40	40	10	5
80	5	–	–	20	40	30	10

nung geometrischer Isomerenpaare ist nicht möglich. Allerdings findet man nach längerer Wanderungsstrecke die Anreicherung von **3a** an der Vorder- und von **3b** an der Rückfront der Zone. Während die festen Tetramethylammonium-(TMA)-Salze sich völlig stabil verhalten, tritt in wäbrig neutralem Medium sofort Hydrolyse ein. Lediglich die mindestens zwei-molar sauren Lösungen sind bei Temperaturen unterhalb von -5°C einige Tage haltbar. Die Tendenz zur Zersetzung nimmt mit der Anzahl der I-Liganden zu.

Schwingungsspektren

In Abb. I sind die IR- und Raman-Spektren der zehn Komplexe der Reihe $[ReBr_nI_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, mit Angabe der Frequenzen der Maxima und deren Zuordnung zusammengestellt. Die Numerierung der Grundschnwingungen erfolgt gemäß der in [8, Tab. III] gegebenen Übersicht für oktaedrische Gemischtligandkomplexe $[MX_nY_{6-n}]^{2-}$ der Punktgruppen O_h (**0, 6**), D_{4h} (**2b, 4b** \triangleq *trans*), C_{4v} (**1, 5**), C_{3v} (**3a** \triangleq *fac*) und C_{2v} (**2a, 4a** \triangleq *cis*, **3b** \triangleq *mer*). Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen mehrerer vollständiger Serien von Gemischtligandkomplexen hat gezeigt, daß zwischen den isostrukturellen Komplexen nach Lage und Intensität der beobachteten Banden weitgehende Übereinstimmung besteht. Das trifft auch hier zu. Die Re–Br- und Re–I-Valenzschwingungen werden in gegeneinander abgegrenzten, schon aus früheren Untersuchungen bekannten Bereichen gefunden [4], zwischen den verschiedenen Deformationsschwingungen treten dagegen Überschneidungen auf:

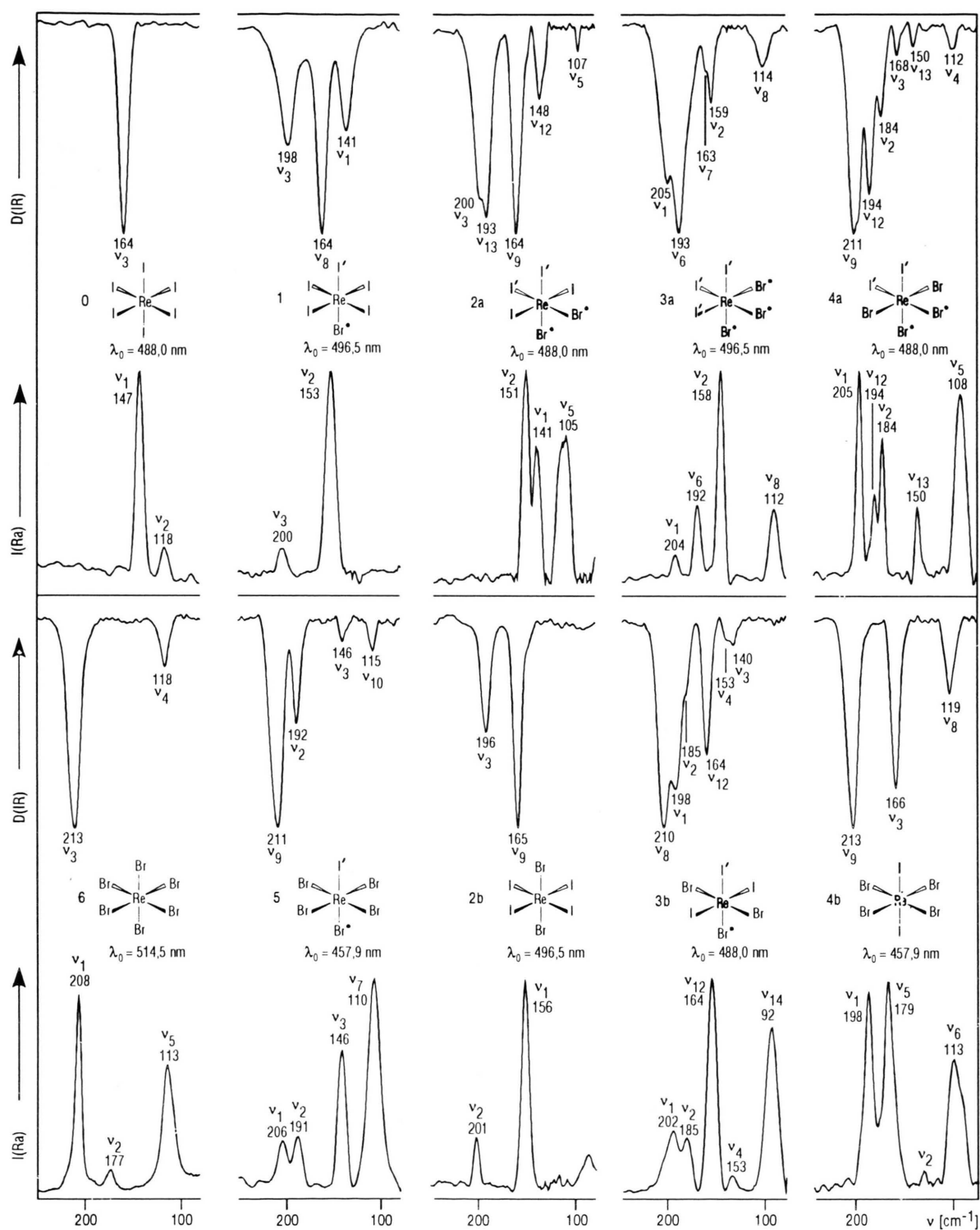
$\nu(\text{ReBr})$ 213–177, $\nu(\text{ReI})$ 168–118, $\delta(\text{BrReBr})$ 115–76, $\delta(\text{BrReI})$ 118–64, $\delta(\text{IReI})$ 100–64 cm^{-1} .

Die in den IR- und Raman-Spektren der homoleptischen Endglieder **0** und **6** beobachteten Valenzschwingungen findet man mit leichten Verschiebungen und Aufspaltungen auch bei den Gemischtligandkomplexen. Von den centrosymmetrischen Spezies **0, 2b, 4b** und **6** wird das Alternativverbot eingehalten. Die symmetrischen Valenzschwingungen der Rasse A_{1g} bzw. A_1 liegen um so niedriger, je weniger gleichartig koordinierte Achsen beteiligt sind. Die antisymmetrischen Valenzschwingungen symmetrisch koordinierter Oktaederachsen werden in den IR-Spektren in engen Frequenzbereichen beobachtet (196–217 bzw. 164–168 cm^{-1}). Der *trans*-Einfluß in den Schwingungsspektren der Komplexe mit unsymmetrischen Br–Re–I'-Achsen ist daran erkennbar, daß die Re–I'-Valenzschwingungen um etwa 10 cm^{-1} zu höheren, die Re–Br'-Valenzschwingungen zu tieferen Wellenzahlen verschoben sind.

Normalkoordinatenanalyse

Die Normalkoordinatenanalyse wird auf der Grundlage des allgemeinen Valenzkraftfeldes nach der Wilson'schen GF-Matrix-Methode mit einem modifizierten Shimanouchi-Programm durchgeführt [9, 10]. Durch die kürzlich erfolgte Röntgenstrukturbestimmung an *fac*-(PPN) $_2$ [$ReCl_2Br_2I_2$] [11] ist der *trans*-Einfluß auf die Bindungslängen an unsymmetrischen Br–Re–I'-Achsen nachgewiesen worden. Die gelockerte Re–Br'-Bindung ist mit durchschnittlich 2,50 Å im Vergleich zu der im homoleptischen $K_2[ReBr_6]$ mit 2,48 Å [12] geringfügig aufgeweitet, die gefestigte Re–I'-Bindung um etwa 1% auf 2,66 Å verkürzt. Damit sind die für die Kraftfeldrechnungen erforderlichen Strukturparameter bekannt.

Bei der Aufstellung der F-Matrix mit den Kraftkonstanten werden die Daten der homoleptischen Endglieder $[ReBr_6]^{2-}$ und $[ReI_6]^{2-}$ zugrunde gelegt [13]. Mit abnehmender Symmetrie wächst die Anzahl der zu berücksichtigenden Kraftkonstanten. Bei allen Spezies mit unsymmetrischen Br–Re–I'-Achsen wird der wechselseitige *trans*-Einfluß durch schon früher abgeschätzte Inkremente berücksichtigt [13]. Die Auswirkung aller Kraftkonstanten auf die Normalschwingungen zeigt eine Jakobi-Matrix, mit der auch die Anpas-

Abb. 1. IR- und Raman-Spektren (80 K) von $(TMA)_2[ReBr_nI_{6-n}]$, $n = 0-6$, a \triangle *cis/fac*, b \triangle *trans/mer*.

Tab. II. Berechnete Kraftkonstanten und deren Mittelwerte \bar{x} für $(\text{TMA})_2[\text{ReBr}_n\text{I}_{6-n}]$, $n = 0-6$, a \triangleq *cis/fac*, b \triangleq *trans/mer*; Valenzkraftkonstanten f_d und Wechselwirkungskraftkonstanten: f_{dd} (Bindung mit Bindung, 90°), f_{dd}' (Bindung mit Bindung, 180°) [mdyn/Å]; Deformationskraftkonstanten f_α und Wechselwirkungskonstanten $f_{\alpha\alpha}$ (zwei benachbarte Winkel in einer Ebene) [mdyn·Å·rad $^{-2}$]; Br' = *trans*-gelockerter Ligand, I' = *trans*-gefestigter Ligand; Bindungsabstände d_1 für Re–Br und d_2 für Re–I.

	6	0	2b	4b	1	5	3a	3b	2a	4a	\bar{x}
$f_d(\text{ReBr})$	1,33	–	1,34	1,34	–	1,33	–	1,32	–	1,32	1,33
$f_d(\text{ReBr}')$	–	–	–	–	1,24	1,24	1,24	1,22	1,24	1,24	1,24
$f_d(\text{ReI})$	–	0,80	0,82	0,82	0,82	–	–	0,82	0,84	–	0,82
$f_d(\text{ReI}')$	–	–	–	–	0,89	0,88	0,89	0,90	0,89	0,89	0,89
$f_{dd}'(\text{BrReBr})$	0,34	–	0,38	0,36	–	0,36	–	0,40	–	0,29	0,35
$f_{dd}'(\text{BrReI})$	–	–	–	–	0,42	0,31	0,44	0,42	0,40	0,34	0,38
$f_{dd}'(\text{IReI})$	–	0,42	0,43	0,46	0,39	–	–	0,47	0,45	–	0,44
$f_{dd}(\text{ReBr}_2)$	0,09	–	–	0,08	–	0,10	0,11	0,10	–	–	0,09
$f_{dd}(\text{ReI}_2)$	–	0,10	0,02	–	0,20	–	0,07	0,02	0,02	0,10	0,16
$f_\alpha(\text{BrReBr})$	0,14	–	–	0,14	–	0,13	0,11	0,15	–	–	0,13
$d_1^2 f_\alpha(\text{BrReBr})$	0,94	–	–	0,96	–	0,90	0,80	1,00	–	–	0,92
$f_\alpha(\text{BrReI})$	–	–	0,19	0,20	0,20	0,19	0,20	0,19	0,19	0,18	0,19
$d_1 d_2 f_\alpha(\text{BrReI})$	–	–	1,32	1,34	1,34	1,32	1,33	1,32	1,32	1,29	1,32
$f_\alpha(\text{IReI})$	–	0,18	0,18	–	0,19	–	0,17	0,18	0,19	0,17	0,18
$d_2^2 f_\alpha(\text{IReI})$	–	1,21	1,21	–	1,24	–	0,99	1,21	1,32	1,01	1,17
$f_{\alpha\alpha}(\text{BrReBr/BrReBr})$	0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,05
$d_1^2 f_{\alpha\alpha}(\text{BrReBr/BrReBr})$	0,25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,25
$f_{\alpha\alpha}(\text{IReI/IReI})$	–	0,07	–	–	–	–	–	–	–	–	0,07
$d_2^2 f_{\alpha\alpha}(\text{IReI/IReI})$	–	0,34	–	–	–	–	–	–	–	–	0,34

sung an die beobachteten Frequenzen erfolgt. Ausschlaggebend sind die Diagonalglieder der F-Matrix, also die Valenz- und Deformationskraftkonstanten. Von den Nichtdiagonalgliedern fallen die Wechselwirkungsgrößen zwischen gegenüberliegenden Bindungen f_{dd}' stärker, die zwischen zueinander senkrechten Bindungen f_{dd} weniger ins Gewicht. Bei allen gemischten Komplexen sind sämtliche Bindungs-/Winkel- und Winkel-/Winkel-Beziehungen so klein, daß sie vernachlässigt werden können. Lediglich bei den homoleptischen Spezies **0** und **6** muß für die Anpassung von ν_5 die Wechselwirkungskonstante $f_{\alpha\alpha}$ zwischen zwei in einer Ebene anliegenden Winkel berücksichtigt werden.

Die aus den Normalkoordinatenanalysen resultierenden Kraftkonstanten sind in Tab. II aufgelistet. Um die numerische Reproduzierbarkeit der Frequenzberechnungen zu gewährleisten, sind neben den Deformationskraftkonstanten f_α und den Winkel–Winkel-Wechselwirkungskraftkonstanten $f_{\alpha\alpha}$ [mdyn·Å·rad $^{-2}$] auch die entsprechenden in der Matrix vertretenen Elemente $d^2 f_\alpha$ und $d^2 f_{\alpha\alpha}$ [mdyn/Å] angeführt. Die Gegenüberstellung der beobachteten (Abb. 1) und berechneten Frequenzen in Tab. III ergibt sowohl für die Valenz-

als auch für die Deformationsschwingungen eine gute Übereinstimmung.

Der Vergleich der für die verschiedenen gemischten Komplexe berechneten Valenzkraftkonstanten in Tab. II zeigt, daß diese je nach Koordination der Oktaederachsen in vier charakteristischen Bereichen mit sehr geringen Schwankungsbreiten liegen. Für alle Komplexe mit symmetrischen Achsen berechnet man für $f_d(\text{ReBr})$ einen Mittelwert von 1,33, für $f_d(\text{ReI})$ von 0,82 mdyn/Å. Bei unsymmetrischen Br'–Re–I'-Achsen liegt $f_d(\text{ReBr}')$ mit 1,22 mdyn/Å um 8,3% niedriger, $f_d(\text{ReI}')$ mit 0,89 mdyn/Å um 8,5% höher. Diese Ab- bzw. Zunahme der Valenzkraftkonstanten ist ein quantitatives Maß für die durch den *trans*-Einfluß hervorgerufene Änderung der Bindungsstärke.

Experimentelles

a) Darstellung von $[\text{ReBr}_n\text{I}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-6$

Für die Darstellung von **1** (orange) und **5** (violett) sowie der *cis/fac*-Isomeren **2a** (kastanienbraun), **3a** (braun), **4a** (violettblau) werden jeweils 500 mg (0,5 mmol) $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ in 20 ml konz. HBr gelöst und entsprechend der gewünschten Produktverteilung für die in Tab. I angegebenen

Tab. III. Zuordnung der beobachteten (beob.) und berechneten (ber.) Schwingungsfrequenzen ν [cm⁻¹] von (TMA)₂[ReBr_nI_{6-n}], Numerierung und Schwingungsbilder in [8]; Br' und I': Liganden in *trans*-Position zueinander.

Zuordnung	beob.	ber.	Zuordnung	beob.	ber.
(TMA) ₂ [ReBr ₆], 6 , O _h					
A _{1g} ν_1 $\nu_s(\text{ReBr}_6)$	208	208	(TMA) ₂ [ReI ₆], 0 , O _h		
E _g ν_2 $\nu(\text{ReBr}_6)$	177	178	A _{1g} ν_1 $\nu_s(\text{ReI}_6)$	147	147
T _{1u} ν_3 $\nu_{as}(\text{BrReBr})$	213	213	E _g ν_2 $\nu(\text{ReI}_6)$	118	117
ν_4 $\pi(\text{ReBr}_4)$	118	117	T _{1u} ν_3 $\nu_{as}(\text{IREI})$	164	164
T _{2g} ν_5 $\delta_{sc}(\text{ReBr}_4)$	113	110	ν_4 $\pi(\text{ReI}_4)$	n.b.	98
T _{2u} ν_6 $\delta(\text{ReBr}_4)$	i.a.	78	T _{2g} ν_5 $\delta_{sc}(\text{ReI}_4)$	n.b.	89
			T _{2u} ν_6 $\delta(\text{ReI}_4)$	i.a.	63
<i>trans</i> -(TMA) ₂ [ReBr ₄ I ₂], 4b , D _{4h}					
A _{1g} ν_1 $\nu_s(\text{ReBr}_4)$	198	198	<i>trans</i> -(TMA) ₂ [ReBr ₂ I ₄], 2b , D _{4h}		
ν_2 $\nu_s(\text{IREI})$	142	142	A _{1g} ν_1 $\nu_s(\text{ReI}_4)$	156	156
A _{2g} ν_3 $\nu_{as}(\text{IREI})$	166	166	ν_2 $\nu_s(\text{BrReBr})$	201	201
ν_4 $\pi(\text{ReBr}_4)$	n.b.	107	A _{2g} ν_3 $\nu_{as}(\text{BrReBr})$	196	196
B _{1g} ν_5 $\nu(\text{ReBr}_4)$	179	180	ν_4 $\pi(\text{ReI}_4)$	n.b.	96
B _{2g} ν_6 $\delta_{sc}(\text{ReBr}_4)$	113	115	B _{1g} ν_5 $\nu(\text{ReI}_4)$	n.b.	102
B _{2u} ν_7 $\delta(\text{ReBr}_4)$	i.a.	96	B _{2g} ν_6 $\delta_{sc}(\text{ReI}_4)$	n.b.	89
E _g ν_8 $\delta_{sc}(\text{ReBr}_2\text{I}_2)$	119	119	B _{2u} ν_7 $\delta(\text{ReI}_4)$	i.a.	70
E _u ν_9 $\nu_{as}(\text{BrReBr})$	213	214	E _g ν_8 $\delta_{sc}(\text{ReBr}_2\text{I}_2)$	n.b.	118
ν_{10} $\delta(\text{BrReBr})$	n.b.	102	E _u ν_9 $\nu_{as}(\text{IREI})$	165	165
ν_{11} $\delta(\text{IREI})$	n.b.	76	ν_{10} $\delta(\text{IREI})$	n.b.	85
			ν_{11} $\delta(\text{BrReBr})$	n.b.	69
(TMA) ₂ [ReBr'Br ₄ I'], 5 , C _{4v}					
A ₁ ν_1 $\nu_s(\text{ReBr}_4)$	206	206	(TMA) ₂ [ReBr'I ₄ I'], 1 , C _{4v}		
ν_2 $\nu(\text{ReBr}')$	192	192	A ₁ ν_1 $\nu_s(\text{ReI}_4)$	141	141
ν_3 $\nu(\text{ReI}')$	146	147	ν_2 $\nu(\text{ReI}')$	153	148
ν_4 $\pi(\text{ReBr}_4)$	n.b.	86	ν_3 $\nu(\text{ReBr}')$	198	196
B ₁ ν_5 $\nu(\text{ReBr}_4)$	n.b.	172	ν_4 $\pi(\text{ReI}_4)$	n.b.	83
ν_6 $\delta(\text{ReBr}_4)$	n.b.	76	B ₁ ν_5 $\nu(\text{ReI}_4)$	n.b.	109
B ₂ ν_7 $\delta_{sc}(\text{ReBr}_4)$	110	111	ν_6 $\delta(\text{ReI}_4)$	n.b.	66
E ν_8 $\nu_{as}(\text{BrReBr})$	211	211	B ₂ ν_7 $\delta_{sc}(\text{ReI}_4)$	n.b.	95
ν_9 $\delta(\text{BrReBr})$	n.b.	93	E ν_8 $\nu_{as}(\text{IREI})$	165	163
ν_{10} $\delta(\text{Br'ReBr}_2)$	115	110	ν_9 $\delta(\text{IREI})$	n.b.	70
ν_{11} $\delta(\text{Br}_2\text{ReI}')$	n.b.	66	ν_{10} $\delta(\text{I'ReI}_2)$	n.b.	77
			ν_{11} $\delta(\text{Br'ReI}_2)$	n.b.	101
<i>fac</i> -(TMA) ₂ [ReBr'Br ₃ I'], 3a , C _{3v}					
A ₁ ν_1 $\nu_s(\text{ReBr}'_3)$	205	206	<i>mer</i> -(TMA) ₂ [ReBr ₂ Br'I ₂ I'], 3b , C _{2v}		
ν_2 $\nu_s(\text{ReI}'_3)$	159	161	A ₁ ν_1 $\nu_s(\text{BrReBr})$	198	201
ν_3 $\delta(\text{ReBr}'_3)$	107	116	ν_2 $\nu(\text{ReBr}')$	185	184
ν_4 $\delta(\text{ReI}'_3)$	n.b.	85	ν_3 $\nu_s(\text{IREI})$	140	136
A ₂ ν_5 $\varrho_t(\text{ReBr}'_3\text{I}'_3)$	i.a.	83	ν_4 $\nu(\text{ReI}')$	153	153
E ν_6 $\nu_{as}(\text{ReBr}'_3)$	193	192	ν_5 $\delta(\text{BrReBr})$	n.b.	75
ν_7 $\nu_{as}(\text{ReI}'_3)$	163	163	A ₁ ν_6 $\delta(\text{ReI})$	n.b.	73
ν_8 $\delta_{sc}(\text{ReBr}'_3)$	114	118	A ₂ ν_7 $\delta_{sc}(\text{ReBr}_2\text{I}_2)$	n.b.	117
ν_9 $\delta_{sc}(\text{ReI}'_3)$	n.b.	76	B ₁ ν_8 $\nu_{as}(\text{BrReBr})$	210	211
ν_{10} $\varrho_t(\text{ReBr}'_3\text{I}'_3)$	n.b.	88	ν_9 $\delta(\text{IREI})$	n.b.	100
			ν_{10} $\delta(\text{Br'ReI}')$	n.b.	85
			ν_{11} $\delta_{sc}(\text{ReBr'I'Br}_2)$	n.b.	118
			B ₂ ν_{12} $\nu_{as}(\text{IREI})$	164	161
			ν_{13} $\delta(\text{Br'ReI}')$	n.b.	64
			ν_{14} $\delta(\text{Br'ReI}')$	92	91
			ν_{15} $\delta_{sc}(\text{ReI'Br'I}_2)$	n.b.	108
<i>cis</i> -(TMA) ₂ [ReBr ₂ Br ₂ I' ₂], 4a , C _{2v}					
A ₁ ν_1 $\nu_s(\text{BrReBr})$	205	203	<i>cis</i> -(TMA) ₂ [ReBr ₂ I' ₂ I' ₂], 2a , C _{2v}		
ν_2 $\nu_s(\text{ReBr}'_2)$	184	185	A ₁ ν_1 $\nu_s(\text{IREI})$	141	136
ν_3 $\nu_s(\text{ReI}'_2)$	168	162	ν_2 $\nu_s(\text{ReI}'_2)$	151	148
ν_4 $\delta(\text{BrReBr})$	112	113	ν_3 $\nu_s(\text{ReBr}'_2)$	200	200
ν_5 $\delta_{sc}(\text{ReBr}'_2)$	108	99	ν_4 $\delta(\text{IREI})$	n.b.	82
ν_6 $\delta_{sc}(\text{ReI}'_2)$	n.b.	85	ν_5 $\delta_{sc}(\text{ReI}'_2)$	n.b.	81
A ₂ ν_7 $\varrho_t(\text{ReBr}'_2)$	n.b.	94	ν_6 $\delta_{sc}(\text{ReBr}'_2)$	n.b.	85
ν_8 $\varrho_t(\text{ReI}'_2)$	n.b.	75	A ₂ ν_7 $\varrho_t(\text{ReI}'_2)$	n.b.	80
B ₁ ν_9 $\nu_{as}(\text{BrReBr})$	211	213	ν_8 $\varrho_t(\text{ReBrI}'_2)$	107	110
ν_{10} $\varrho_w(\text{ReBr}'_2)$	n.b.	84	B ₁ ν_9 $\nu_{as}(\text{IREI})$	164	161
ν_{11} $\varrho_w(\text{ReI}'_2)$	n.b.	61	ν_{10} $\varrho_w(\text{ReI}'_2)$	105	108
B ₂ ν_{12} $\nu_{as}(\text{ReBr}'_2)$	194	192	ν_{11} $\varrho_w(\text{ReBr}'_2)$	n.b.	67
ν_{13} $\nu_{as}(\text{ReI}'_2)$	150	141	B ₂ ν_{12} $\varrho_w(\text{ReI}'_2)$	148	141
ν_{14} $\delta(\text{BrReBr})$	n.b.	81	ν_{13} $\nu_{as}(\text{ReBr}'_2)$	193	194
ν_{15} $\varrho_r(\text{ReBr}'_2\text{I}'_2)$	n.b.	69	ν_{14} $\delta(\text{IREI})$	n.b.	68
			ν_{15} $\varrho_r(\text{ReBr}'_2\text{I}'_2)$	n.b.	47

i.a. = inaktiv, n.b. = nicht beobachtet.

Zeiten bei den zugehörigen Temperaturen belassen. Zur Darstellung der *trans*-Isomeren **2b** (rotbraun) und **4b** (violett) erwärmt man die Lösung von 200 mg (0,27 mmol) $K_2[ReBr_6]$ in 10 ml konz. HI für 45 min auf 50 °C. Nach dem Abschrecken mit flüssigem Stickstoff zur Unterbrechung der Austauschreaktionen wird die überschüssige Säure aus den Proben bei tiefer Temperatur durch Gefriertrocknung im Vakuum entfernt. Die Isolierung der reinen Spezies aus den Komplexmischungen gelingt durch Ionenaustauschchromatographie (DEAE-Cellulose, Korngröße 50–200 μ , Elutionslösung 2N H_2SO_4 [4]. Die einzelnen Komplexe lassen sich aus dem in Abschnitte zerlegten Cellulosestrang mit einer Lösung von (TBA)HSO₄ in Dichlormethan extrahieren. Die Ausbeute entspricht den in Tab. I angegebenen Anreicherungen und liegt für **2b** bei 30%, für **4b** bei 40%.

Zur Darstellung von *mer*- $[ReBr_3I_3]^{2-}$ wird der mit **3a** beladene Abschnitt des Cellulosestranges in kaltem Methanol aufgeschlemmt und in eine Säule gefüllt. Nach dem Verdrängen des Methanols durch Toluol eluiert man mit einer Lösung von Tridodecylammonium(TDDA)-hydrogensulfat in Toluol. Die rotbraune Lösung von *fac*-(TDDA)₂ $[ReBr_3I_3]$ isomerisiert langsam, so daß nach 2 h bei 80 °C das günstigste *fac/mer*-Verhältnis von etwa 60:40% vorliegt. Das Isomerengemisch wird durch Schüttern mit wenigen ml 2N Trichloressigsäure aus der

organischen in die wäßrige Phase überführt und an DEAE-Cellulose getrennt. Dabei wandert **3b** etwas langsamer als **3a**. Nach der Aufarbeitung beträgt die Ausbeute an *mer*-(TBA)₂ $[Re_3Br_3I_3]$ etwa 30%.

Aus den in wenig getrocknetem Aceton gelösten (TBA)-Salzen lassen sich durch tropfenweise Zugabe einer gesättigten Lösung von (TMA)HSO₄ in wasserfreiem Ethanol die entsprechenden (TMA)-Salze ausfällen. Sie sind nach dem Waschen mit kaltem Ethanol und Trocknen im Exsikkator stabil.

b) Spektren

Die Registrierung der FIR-Spektren erfolgt mit einem FT-Spektrometer IFS-66 der Firma Bruker, Karlsruhe, an Polyethylenpreßlingen (2 mg Komplexsalz/100 mg Polyethylen) bei 80 K. Die Raman-Messungen werden mit einem XY-Vielkanal-Raman-Spektrometer der Firma Dilor bei verschiedenen Wellenlängen eines Argon- und eines Kryptonlasers an rotierenden Proben bei 80 K durchgeführt [14, 15]. Dazu verpreßt man 20 mg der reinen (TBA)-Salze in der ringförmigen Vertiefung (\varnothing 8 mm, 1,75 mm breit) einer Stahlscheibe.

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

-
- | | |
|--|--|
| <p>[1] W. Preetz, L. Rudzik, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 87 (1977).</p> <p>[2] P. Erhlhöfer, W. Preetz, Z. Naturforsch. 44b, 412, 619, 1214 (1989).</p> <p>[3] K. Irmer, W. Preetz, Z. Naturforsch. 46b, 1200 (1991).</p> <p>[4] W. Preetz, M. Manthey, Z. Naturforsch. 47b, 1667 (1992).</p> <p>[5] W. Preetz, H.-D. Zerbe, Z. Anorg. Allg. Chem. 479, 7, 17 (1981).</p> <p>[6] H.-D. Zerbe, W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. 484, 33 (1982).</p> <p>[7] W. Preetz, H. N. von Allwörden, Z. Naturforsch. 42b, 381 (1987).</p> <p>[8] W. Preetz, D. Ruf, D. Tensfeld, Z. Naturforsch. 39b, 1100 (1984).</p> | <p>[9] T. Shimanouchi, Programs for the N. C. Treatment of Polyatomic Molecules, University of Tokyo, Tokyo (1968).</p> <p>[10] P. Fischer, D. Bougeard, B. Schrader, in G. Gauglitz (ed.): Softwareentwicklung in der Chemie 3, S. 341–345, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1989).</p> <p>[11] P. Prillwitz, A. Franken, W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.</p> <p>[12] H. D. Grundy, I. D. Brown, Can. J. Chem. 48, 115 (1970).</p> <p>[13] J. Thesing, W. Preetz, Z. Anorg. Chem. 619, 1331 (1993).</p> <p>[14] H. Homborg, W. Preetz, Spectrochim. Acta 32a, 709 (1979).</p> <p>[15] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 17 (1980).</p> |
|--|--|