

## Kristallstrukturen und Schwingungsspektren von Tetrahalogenoacetylacetonatoosmaten(IV), $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$ , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

K. Dallmann und W. Preetz\*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1997.

**Inhaltsübersicht.** Bei der Umsetzung von Hexahalogenoosmaten(IV) mit Acetylaceton entstehen die Tetrahalogenoacetylacetonatoosmate(IV)  $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), die säulenchromatographisch gereinigt und aus wässriger Lösung als  $(\text{Ph}_4\text{P})$ - oder Cs-Salze ausgefällt werden. Röntgenstrukturanalysen sind an Einkristallen von  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsCl}_4(\text{acac})]$  (**1**) (triklin, Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 9,9661(6)$ ,  $b = 11,208(2)$ ,  $c = 13,4943(7)$  Å,  $\alpha = 101,130(9)$ ,  $\beta = 91,948(6)$ ,  $\gamma = 96,348(8)^\circ$ ,  $Z = 2$ ),  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsBr}_4(\text{acac})]$  (**2**) (monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$ ,  $a = 9,0251(8)$ ,  $b = 12,423(2)$ ,  $c = 27,834(2)$  Å,  $\beta =$

$94,259(7)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) und  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsI}_4(\text{acac})]$  (**3**) (monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$ ,  $a = 18,294(3)$ ,  $b = 10,664(2)$ ,  $c = 18,333(3)$  Å,  $\beta = 117,68(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) durchgeführt worden. Der in der Reihe  $\text{O} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zunehmende *trans*-Einfluß zeigt sich an den  $\text{O}'\text{-Os-X}'$ -Oktaederachsen in verlängerten  $\text{Os-O}'$ -Abständen und der Verschiebung der  $\text{OsO}'$ -Valenzschwingungen zu niedrigeren Frequenzen. Die  $\text{Os-X}'$ -Bindungslängen sind im Vergleich zu denen symmetrisch koordinierter  $\text{X-Os-X}$ -Achsen etwas kürzer.

## Crystal Structures and Vibrational Spectra of Tetrahalogenoacetylacetonatoosmates(IV), $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$ , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

**Abstract.** By reaction of the hexahalogenoosmates(IV) with acetylacetonone the tetrahalogenoacetylacetonatoosmates(IV)  $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) are formed, which have been purified by chromatography and precipitated from aqueous solution as tetraphenylphosphonium ( $\text{Ph}_4\text{P}$ ) or cesium salts. X-ray structure determinations on single crystals have been performed of  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsCl}_4(\text{acac})]$  (**1**) (triclinic, space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 9.9661(6)$ ,  $b = 11.208(2)$ ,  $c = 13.4943(7)$  Å,  $\alpha = 101.130(9)$ ,  $\beta = 91.948(6)$ ,  $\gamma = 96.348(8)^\circ$ ,  $Z = 2$ ),  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsBr}_4(\text{acac})]$  (**2**) (monoclinic, space group  $\text{P}2_1/n$ ,  $a = 9.0251(8)$ ,  $b = 12.423(2)$ ,  $c = 27.834(2)$  Å,  $\beta = 94.259(7)^\circ$ ,  $Z = 4$ ) and  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsI}_4(\text{acac})]$  (**3**) (monoclinic, space group

$\text{P}2_1/c$ ,  $a = 18.294(3)$ ,  $b = 10.664(2)$ ,  $c = 18.333(3)$  Å,  $\beta = 117.68(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ). Due to the increasing *trans* influence in the series  $\text{O} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  the  $\text{Os-O}'$  distances of  $\text{O}'\text{-Cl-X}'$  axes are lengthened and the  $\text{OsO}'$  stretching vibrations are shifted to lower frequencies. The  $\text{Os-X}'$  bond lengths are shorter as compared with symmetrically coordinated  $\text{X-Os-X}$  axes.

**Keywords:** Tetrachloroacetylacetonatoosmate(IV); Tetrabromoacetylacetonatoosmate(IV); Tetraiodoacetylacetonatoosmate(IV); Crystal Structure; IR Spectra; Raman; *trans* Influence

### Einleitung

Das Acetylacetonatanion  $\text{acac}^-$  bildet mit zahlreichen Haupt- und Nebengruppenmetallen stabile Chelatkomplexe [1, 2]. Schon vor längerer Zeit sind durch Umsetzung der Hexahalogenoosmate(IV)  $\text{K}_2[\text{OsX}_6]$

mit Acetylaceton die Verbindungen  $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) dargestellt und charakterisiert worden [3]. Weitere Halogenomonoacetylacetonatokomplexe der Elemente der 7. und 8. Nebengruppe kennt man nur vom Tc(IV) [4] und Ru(III) [5]. Für die verwandten  $\text{Os}^{\text{IV}}$ -Komplexe *cis*- und *trans*- $[\text{OsX}_2(\text{acac})_2]$  sind die Kristallstrukturen, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalysen erst kürzlich mitgeteilt worden [6]. Im folgenden berichten wir über die Kristallstrukturen von  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsX}_4(\text{acac})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und die Schwingungsspektren von  $\text{Cs}[\text{OsX}_4(\text{acac})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

\* Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. W. Preetz  
Institut für Anorganische Chemie  
Olshausenstraße 40  
D-24098 Kiel

## Experimentelles

### a) Darstellung von $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$ , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Die Darstellung der Komplexe folgt im wesentlichen den Arbeitsvorschriften in [3], wird jedoch um die chromatographische Reinigung erweitert. Nach der Umsetzung von  $\text{K}_2[\text{OsX}_6]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit Acetylaceton und Eindampfen im Vakuum nimmt man den Rückstand mit Essigester auf und extrahiert die Komplexe  $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$  durch mehrfaches Schütteln mit Wasser. Zur weiteren Reinigung wird der beim Eindampfen der vereinigten wäßrigen Phasen verbleibende feste Rückstand in möglichst wenig Aceton gelöst und auf eine mit Dichlormethan geschüttete, ca. 10 cm lange Kieselgelsäule (Korngröße 0,04–0,063 mm) aufgetragen. Bei der Elution mit zunächst reinem Dichlormethan fallen die Salze  $\text{K}[\text{OsX}_4(\text{acac})]$  aus und verbleiben am Säulenkopf, und man kann Nebenprodukte, darunter ein schnell laufendes Gemisch von *cis*- und *trans*- $[\text{OsX}_2(\text{acac})_2]$ , abtrennen [6]. Anschließend lassen sich mit Aceton/Dichlormethan-Gemischen (etwa 1:4) die Komplexe  $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$  in reiner Form eluieren, wobei im oberen Bereich der Säule Nebenprodukte und nicht umgesetzte Ausgangsstoffe verbleiben. Die  $(\text{Ph}_4\text{P})$ - und Cs-Salze werden aus wäßriger Lösung mit  $(\text{Ph}_4\text{P})\text{X}$  bzw. CsX ausgefällt. Einkristalle von rotorangem  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsCl}_4(\text{acac})]$  (1) entstehen beim Eindiffundieren von n-Pentan über die Gasphase in eine Lösung des Salzes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , von rotbraunem  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsBr}_4(\text{acac})]$  (2) durch Diffusion von Petrolether (100–140 °C) in eine Lösung des Salzes in THF und von dunkelgrünem  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsI}_4(\text{acac})]$  (3) durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Salzes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### b) Röntgenstrukturanalyse

An den auf Glaskapillaren befestigten Einkristallen wurden mit einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius die Gitterkonstanten bestimmt und die Reflexintensitäten gemessen. Reflexsymmetrie und fehlende systematische Auslöschungen deuteten bei (1) auf das triklin Kristallsystem hin. Die Verfeinerung gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Für (2) und (3) kam aufgrund systematischer Auslöschungen nur die Raumgruppe  $P2_1/n$  bzw.  $P2_1/c$  in Frage. Neben der Untergrund-, Lorentz- und Polarisationskorrektur ist an den Datensätzen die Absorptionskorrektur mit dem Programm MoLEN [7] durchgeführt worden. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden (SIR92) [8]. Die Atomparameter wurden mit dem Programm SHELXL-93 [9] nach dem full-matrix-least-squares Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert, wobei die Wasserstoffatome isotrop verfeinert wurden. Die Angaben zur Strukturanalyse und Kristalldaten sind in Tab. 1, die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tab. 2, die wichtigen interatomaren Abstände und Winkel in Tab. 3 zusammengefaßt. Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 durchgeführt. Die Graphiken wurden mit ORTEPII und Diamond 1.1 gezeichnet [10, 11]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-407205 (1), CSD-407206 (2) und CSD-407207 (3) angefordert werden.

**Tabelle 1** Kristallographische Daten und Meßparameter für  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsCl}_4(\text{acac})]$  (1),  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsBr}_4(\text{acac})]$  (2) und  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsI}_4(\text{acac})]$  (3)

	(1)	(2)	(3)
Formel	$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{OsP}$	$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Br}_4\text{O}_2\text{OsP}$	$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{I}_4\text{O}_2\text{OsP}$
Molekulargewicht [g/mol]	770,48	948,32	1136,28
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P 2_1/n$ (Nr. 14)	$P 2_1/c$ (Nr. 14)
a [Å]	9,9661(6)	9,0251(8)	18,294(3)
b [Å]	11,208(2)	12,423(2)	10,664(2)
c [Å]	13,4943(7)	27,834(2)	18,333(3)
$\alpha$ [°]	101,130(9)		
$\beta$ [°]	91,948(6)	94,259(7)	117,68(2)
$\gamma$ [°]	96,348(8)		
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1467,6(2)	3112,0(7)	3167,1(9)
Formeleinheiten	2	4	4
Röntg. Dichte [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,744	2,024	2,383
Strahlung [Å]		– MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71069$ Å –	
2 $\theta$ -Bereich [°]	4,2–50	4,4–46	4,4–46
Abtastung	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Meßtemperatur [K]	293	293	208
max. Meßzeit pro Reflex	50 s	40 s	30 s
Korrekturen		– Untergrund, Polarisation, Lorentz –	
gemessene Reflexe	5483	4631	4556
unabhängige Reflexe	5162 [R(int) = 0,0211]	4312 [R(int) = 0,0301]	4397 [R(int) = 0,0671]
Parameterzahl	421	418	239
Gütefaktoren R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0,0276, wR2 = 0,0761	R1 = 0,0336, wR2 = 0,0525	R1 = 0,0662, wR2 = 0,1399
Gütefaktoren R (alle Reflexe)	R1 = 0,0299, wR2 = 0,0799	R1 = 0,0927, wR2 = 0,0749	R1 = 0,1554, wR2 = 0,1967

**Tabelle 2** Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für die Anionen von  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsCl}_4(\text{acac})]$  (1),  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsBr}_4(\text{acac})]$  (2) und  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsI}_4(\text{acac})]$  (3)

	Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$	
(1)	Os	10854(1)	3103(1)	6919(1)	38(1)	
	Cl1	9911(1)	4843(1)	6699(1)	64(1)	
	Cl2	11680(2)	1275(1)	6997(2)	85(1)	
	Cl3	12992(1)	4146(1)	7363(1)	47(1)	
	Cl4	10248(2)	3384(2)	8573(1)	80(1)	
	O1	11309(3)	2909(3)	5461(3)	50(1)	
	O2	9049(4)	2102(3)	6501(3)	53(1)	
	C1	11142(7)	2345(7)	3696(4)	65(2)	
	C2	10585(5)	2279(4)	4703(3)	44(1)	
	C3	9378(6)	1581(5)	4758(4)	57(1)	
	C4	8692(5)	1495(4)	5616(4)	49(1)	
	C5	7400(7)	659(7)	5534(6)	72(2)	
	(2)	Os	-413(1)	-3967(1)	1264(1)	44(1)
		Br1	256(2)	-2612(1)	1895(1)	80(1)
		Br2	-781(1)	-5377(1)	641(1)	62(1)
Br3		-2544(1)	-4588(1)	1689(1)	57(1)	
Br4		-1915(1)	-2671(1)	777(1)	72(1)	
O1		903(8)	-5010(5)	1656(2)	51(2)	
O2		1344(8)	-3475(5)	915(3)	60(2)	
C1		3035(18)	-5801(19)	2027(6)	99(7)	
C2		2330(13)	-5017(9)	1672(4)	55(3)	
C3		3167(12)	-4447(11)	1368(5)	66(4)	
C4		2667(12)	-3784(9)	994(4)	59(3)	
C5		3698(14)	-3365(12)	643(6)	87(5)	
(3)		Os	6892(1)	1901(1)	4166(1)	26(1)
		I1	6996(1)	1295(2)	5632(1)	38(1)
		I2	6618(1)	2188(2)	2612(1)	39(1)
	I3	6645(1)	4301(2)	4310(1)	38(1)	
	I4	8514(1)	2170(2)	4819(1)	43(1)	
	O1	5644(11)	1646(17)	3726(11)	33(5)	
	O2	7062(11)	54(16)	3998(11)	27(4)	
	C1	4322(26)	672(38)	3227(25)	43(10)	
	C2	5265(17)	615(25)	3419(16)	25(6)	
	C3	5622(20)	-500(32)	3335(20)	45(8)	
	C4	6421(15)	-738(23)	3609(14)	18(6)	
	C5	6709(20)	-1918(33)	3409(20)	42(8)	

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in den Anionen  $[\text{OsX}_4(\text{acac})]^-$  (X = Cl (1), Br (2), I (3))

	(1)	(2)	(3)
Os–X1	2,3207(13)	2,4750(14)	2,684(2)
Os–X2	2,3103(14)	2,4709(13)	2,671(2)
Os–X3	2,3150(11)	2,4551(11)	2,634(2)
Os–X4	2,3035(14)	2,4476(12)	2,651(2)
Os–O1	2,011(3)	2,022(6)	2,06(2)
Os–O2	2,013(3)	2,016(7)	2,04(2)
O1–C2	1,274(6)	1,286(12)	1,28(3)
O2–C4	1,273(6)	1,258(12)	1,35(3)
C1–C2	1,497(8)	1,50(2)	1,59(5)
C2–C3	1,373(8)	1,37(2)	1,40(4)
C3–C4	1,378(8)	1,38(2)	1,33(4)
C4–C5	1,494(8)	1,49(2)	1,47(4)
O1–Os–O2	90,15(14)	90,2(3)	91,9(7)
O1–Os–X1	86,52(11)	87,1(2)	84,8(5)
O1–Os–X2	89,80(12)	88,1(2)	88,5(5)
O1–Os–X3	88,40(10)	89,3(2)	87,5(5)
O1–Os–X4	177,11(11)	177,6(2)	176,5(5)
O2–Os–X1	89,36(12)	88,7(2)	88,5(5)
O2–Os–X2	86,60(12)	86,9(2)	85,2(5)
O2–Os–X3	176,44(11)	179,3(2)	177,4(5)
O2–Os–X4	88,73(11)	87,5(2)	87,4(5)
X1–Os–X2	174,52(5)	173,51(5)	170,61(8)
X1–Os–X3	93,80(5)	91,76(5)	93,96(7)
X1–Os–X4	90,81(7)	92,39(5)	91,72(7)
X2–Os–X3	90,14(5)	92,64(4)	92,29(7)
X2–Os–X4	92,79(8)	92,15(5)	94,91(7)
X3–Os–X4	92,87(5)	92,98(4)	93,32(7)
Os–O1–C2	126,2(3)	124,7(7)	124(2)
Os–O2–C4	125,4(3)	126,5(7)	122(2)
O1–C2–C1	114,9(5)	113,8(12)	112(2)
O1–C2–C3	125,0(5)	124,9(10)	126(3)
O2–C4–C3	125,3(5)	124,6(11)	128(3)
O2–C4–C5	115,2(5)	114,2(12)	110(2)
C1–C2–C3	120,1(5)	121,1(12)	121(3)
C2–C3–C4	126,9(5)	127,6(10)	127(3)
C3–C4–C5	119,5(5)	121,2(12)	122(3)

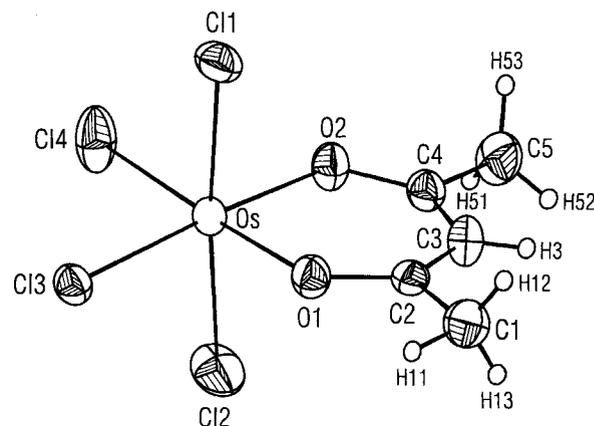
### c) Spektren

Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte an den Cäsiumsalzen im Bereich unterhalb  $500 \text{ cm}^{-1}$  mit einem FT-Spektrometer IFS-66 der Fa. Bruker, Karlsruhe, an Polyethylenpreßlingen, oberhalb  $500 \text{ cm}^{-1}$  mit einem FT-Spektrometer Genesis der Fa. ATI Matson, Unicom GmbH, Kassel, an KBr-Preßlingen. Die Raman-Spektren der Cäsiumsalze wurden mit einem FT-Raman-Spektrometer IFS66 der Fa. Bruker, Karlsruhe, an KBr-Preßlingen bei Anregung mit einem Nd:YAG-Laser der Wellenlänge  $1064 \text{ nm}$  registriert. Die Meßtemperatur betrug jeweils  $10 \text{ K}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

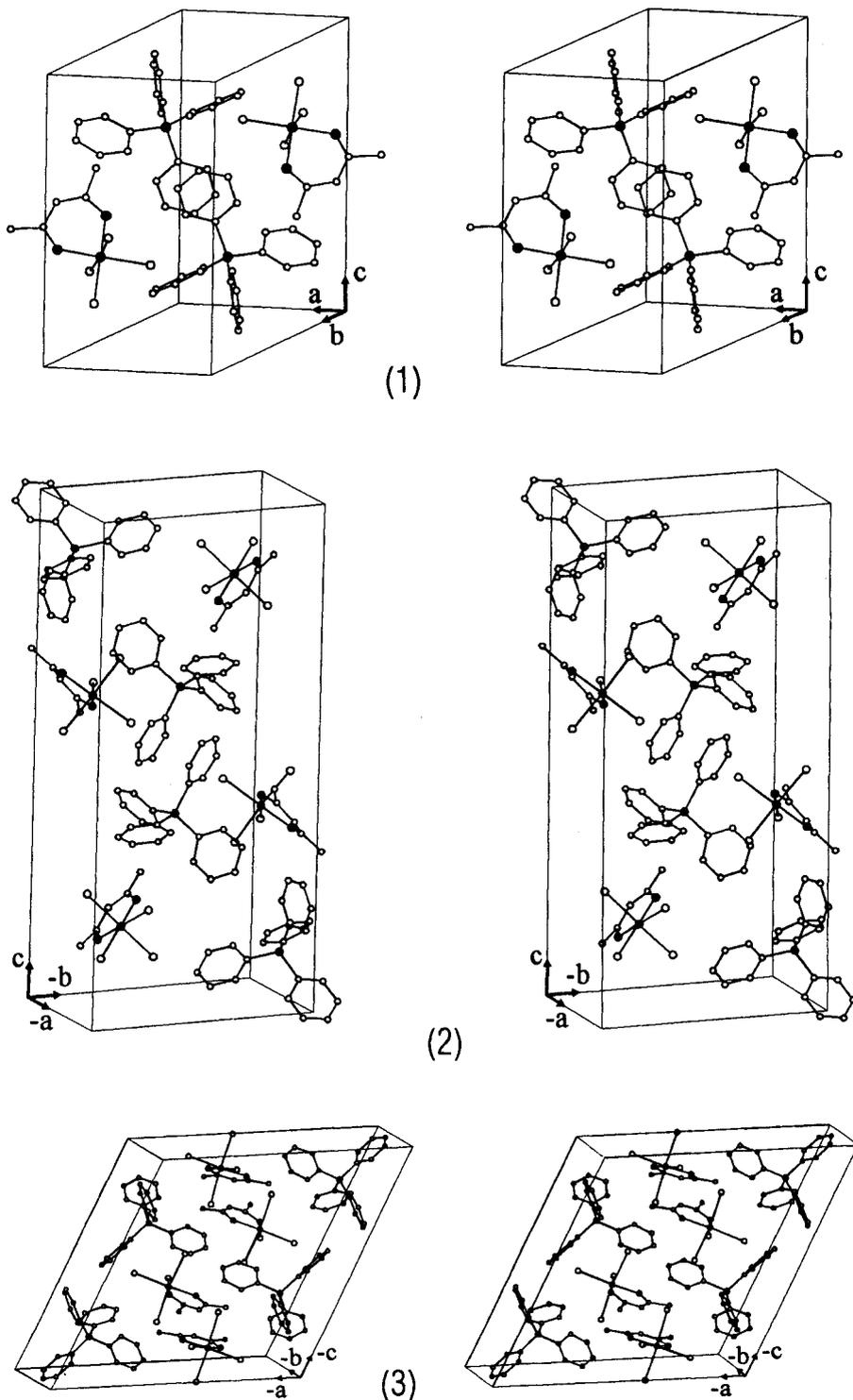
### Beschreibung der Kristallstrukturen

In Abb. 1 ist die Struktur des Komplexanions  $[\text{OsCl}_4(\text{acac})]^-$  mit der Numerierung der Atome wie-

**Abb. 1** Molekülstruktur von  $[\text{OsCl}_4(\text{acac})]^-$  mit Atombezeichnungen und 50% Schwingungsellipsoiden (H-Atome als Kugeln gleicher Größe)

dergegeben. Auch bei den nicht abgebildeten Molekulationen der Bromo- und Iodoverbindung befinden sich alle Atome auf allgemeinen Lagen, und es gilt die gleiche Zählung. In den untereinander sehr ähnlichen Komplexanionen bilden die vertikale X–Os–X-Achse und die beiden dazu senkrechten unsymmetrisch koor-

dinierten O'–Os–X'-Achsen ein verzerrtes Oktaedergerüst. Den in der Reihe  $O < Cl < Br < I$  zunehmenden *trans*-Einfluß erkennt man an der Aufweitung der Os–O'-Abstände von 2,012 (Cl), 2,019 (Br) auf 2,05 Å (I). Dementsprechend sind die mittleren Bindungslängen Os–X' bezüglich der sym-



**Abb. 2** Stereographische Darstellungen der Elementarzellen von  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsCl}_4(\text{acac})]$  (1),  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsBr}_4(\text{acac})]$  (2) und  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{OsI}_4(\text{acac})]$  (3)

**Tabelle 4** Zuordnung der bei 10 K gemessenen IR- und Raman-Frequenzen [cm<sup>-1</sup>] von Cs[OsX<sub>4</sub>(acac)], X = Cl(1), X = Br(2), X = I(3), Cl' und Br' in *trans*-Position zu O'

(1) IR	Ra	(2) IR	Ra	(3) IR	Ra	Zuordnung
3000		2996				ν(CH)
2972		2969				
2918		2915		2918		
2848		2846		2846		
1541	1533	1536	1533	1540	1541	ν(CO') + δ(CCC) + ν(CC)
1524	1515	1524	1516	1525	1532	δ(CCH) + ν(CC)
1410		1409		1418	1411	δ <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> )
1362	1365	1360	1362	1358		δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )
			1343	1322	1329	ν(CO') + ν(CC)
1309		1308	1316			ν(CO') + ν(CC)
1287	1288	1285	1285	1281	1283	ν(CCH <sub>3</sub> ) + ν(CC)
1200		1198		1196		ν(CCH <sub>3</sub> ) + δ(CCH)
1190		1189				ν(CCH <sub>3</sub> ) + δ(CCH)
1034		1033		1033		ρ(CH <sub>3</sub> )
1020		1021		1020		
1009		1010		1010		
945		939	948	939	942	
939			937			ν(CO') + ν(CC) + ν(CCH <sub>3</sub> )
800		807		812		π(CH)
688	687	685	684	677	683	ν(OsO') + ν(CCH <sub>3</sub> ) + δ(O'CC)
649		649	648	649	650	π(CCH <sub>3</sub> ) + τ(O'CCC)
615		610		602	602	ν(OsO') + ν(CC) + ν(CO')
	553				552	π(CH <sub>3</sub> CC(O'))
466	470	461	463	451	453	ν(OsO') + ν(CCH <sub>3</sub> ) + ν(CO')
428		425		423		δ(CCCH <sub>3</sub> ) + ν(CO') + ν(OsO')
346	347					ν <sub>s</sub> (OsCl <sub>2</sub> )
325	329					ν <sub>as</sub> (OsCl <sub>2</sub> )
308						ν <sub>as</sub> (ClOsCl)
	309					ν <sub>s</sub> (ClOsCl)
293	290	292	293	280		ν(OsO') + δ(O'CCH <sub>3</sub> )
	281					
247	248		252	262	260	Ringdeformationen
241	238			238	238	
				226		
		246	243			
		218				ν <sub>as</sub> (BrOsBr)
		214	215			ν <sub>s</sub> (OsBr <sub>2</sub> )
		189	190			ν <sub>s</sub> (BrOsBr)
172	174					δ(OsCl <sub>2</sub> ), δ(ClOsCl)
166	161					
156	149					
137						
				176		ν <sub>as</sub> (OsI <sub>2</sub> )
				170	172	ν <sub>s</sub> (OsI <sub>2</sub> )
				135	138	ν(OsI <sub>2</sub> )
			172			
			144			
	128					δ(OsBr <sub>2</sub> ), δ(BrOsBr)
	111					
		114				
		109	110			
		89	89		87	
76		78				π(CCH <sub>3</sub> ) + ρ(O'CCC)
				70		δ(OsI <sub>2</sub> )

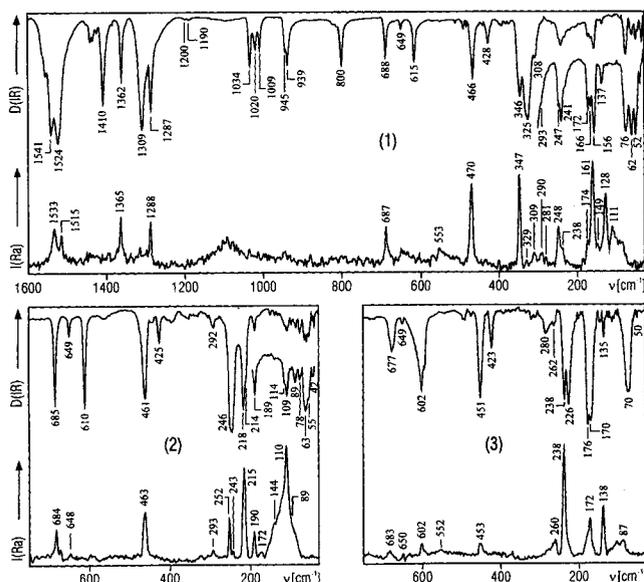


Abb. 3 Schwingungsspektren von  $\text{Cs}[\text{OsX}_4(\text{acac})]$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$  (1),  $\text{Br}$  (2),  $\text{I}$  (3) (10 K,  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ )

metrischen X–Os–X-Achse etwas kürzer. Eine weitere Verringerung der Os–X'-Abstände um 0,3–0,6% ist bei den verwandten Oxalatokomplexen  $[\text{OsX}_4\text{ox}]^{2-}$  gefunden worden [13]. In der X–Os–X-Achse liegt der durchschnittliche Os–Cl-Abstand mit 2,316 Å zwischen dem von  $\text{trans-}[\text{OsCl}_2(\text{acac})_2]$  mit 2,314 Å [6] und  $[\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{OsCl}_6]$  mit 2,335 Å [12], der durchschnittliche Os–Br-Abstand mit 2,473 Å zwischen dem von  $\text{trans-}[\text{OsBr}_2(\text{acac})_2]$  mit 2,459 Å [6] und  $[\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[\text{OsBr}_6]$  mit 2,490 Å [12]. Aus sterischen Gründen sind alle Winkel zwischen benachbarten Halogenliganden größer, alle X–Os–O'-Winkel kleiner als  $90^\circ$ . Die vertikale Achse zeigt mit zunehmender Größe der Halogene eine zunehmende Winkelung in Richtung zum acac-Liganden. Der O'–Os–O'-Winkel ist geringfügig größer als  $90^\circ$ , der Chelatring annähernd aber nicht völlig eben. Die Bindungslängen innerhalb der acac-Liganden entsprechen denen in  $\text{cis-}$  und  $\text{trans-}[\text{OsX}_2(\text{acac})_2]$ , die in [6] ausführlich diskutiert worden sind. Die Stereopaare der drei (Ph<sub>4</sub>P)-Salze zeigt Abb. 2. Die Kationen weisen bezüglich der Bindungslängen und Winkel keine Besonderheiten auf und sind mit ihren Lageparametern und äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern im Hinterlegungsmaterial erfaßt.

### Schwingungsspektren

Abb. 3 zeigt die bei 10 K an den Cäsiumsalzen registrierten IR- und Raman-Spektren. Oberhalb von  $700 \text{ cm}^{-1}$  treten nur Schwingungen innerhalb des acac-Liganden auf, so daß die Spektren hier praktisch

gleich und daher für diesen Bereich repräsentativ nur für  $\text{Cs}[\text{OsCl}_4(\text{acac})]$  abgebildet sind. Die relativ niedrige Lage der Bande um  $1540 \text{ cm}^{-1}$  mit überwiegendem Charakter einer CO-Valenzschwingung ist typisch für über beide O-Atome chelatartig koordinierte Acetylacetonatanionen. Charakteristische Unterschiede beobachtet man unterhalb  $700 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{OsO}'_2$ -,  $\text{OsX}'$ - und  $\text{OsX}$ -Valenz- und Deformationsschwingungen. Der in der Reihe  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zunehmende  $\text{trans-}$ Einfluß hat die langwellige Verschiebung der IR-Schwingungen mit großem  $\text{OsO}'_2$ -Anteil zur Folge. Sie beträgt bezogen auf  $\text{Cs}[\text{OsCl}_4(\text{acac})]$  für  $\text{Cs}[\text{OsBr}_4(\text{acac})]$  im Mittel 0,7% (maximal 1,07%), für  $\text{Cs}[\text{OsI}_4(\text{acac})]$  im Mittel 2,2% (maximal 3,2%). In Tab. 4 sind alle gemessenen Schwingungsfrequenzen zusammengestellt und entsprechend den für verwandte Verbindungen vorliegenden Normalkoordinatenanalysen zugeordnet worden [6, 13–18].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln.

### Literatur

- [1] J. P. Fackler, *Progr. Inorg. Chem.* **1966**, 7, 361.
- [2] R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur, *Metal  $\beta$ -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
- [3] G. Schätzel, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31 b, 749.
- [4] U. Mazzi, E. Roncari, G. Bandoli, *Transition Met. Chem.* **1979**, 4, 151.
- [5] B. C. Paul, R. K. Poddar, *Transition Met. Chem.* **1993**, 18, 96.
- [6] K. Dallmann, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52 b, 965.
- [7] C. K. Fair, *An interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, 1990.
- [8] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *SIR92, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Bari 1992.
- [9] G. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen 1993.
- [10] C. K. Johnson, *ORTEPII, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory*, TN, USA, 1976.
- [11] K. Brandenburg, *Diamond*, Version 1.1., 1996.
- [12] P. D. Robinson, C. C. Hinckley, M. Matusz, P. A. Kibala, *Acta Crystallogr.* **1988**, C 44, 619.
- [13] W. Preetz, A. Krull, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52 b, 315.
- [14] G. T. Behnke, *Nakamoto, Inorg. Chem.* **1967**, 6, 433.
- [15] S. Pinchas, B. L. Silver, I. Laulicht, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1506.
- [16] M. Mikami, I. Nakagawa, T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **1967**, 23 A, 1037.
- [17] H. Junge, H. Musso, *Spectrochim. Acta* **1968**, 24 A, 1219.
- [18] T. Schönherr, U. Rosellen, H.-H. Schmidtke, *Spectrochim. Acta* **1993**, 49 A, 357.