

# Schwingungseigenschaften der Tetrahalogenooxotechnetate (V)

Enrique J. Baran und Carmen I. Cabello

Area de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **38 a**, 563–565 (1983); eingegangen am 20. Dezember 1983

## Vibrational Properties of the Tetrahalogenooxotechnetates (V)

A complete assignment of previously reported vibrational spectra of the  $\text{TcOX}_4^-$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) anions is proposed. Based on this assignment, force constants and mean amplitudes of vibration are evaluated and the most prominent aspects of the vibrational behaviour and structural characteristics of these species are discussed.

Über Schwingungseigenschaften von pyramidal-quadratischen Metallkomplexen ist noch verhältnismäßig wenig bekannt, genauso wie über Verbindungen des fünfwertigen Technetiums. Deswegen erschien es besonders interessant und nützlich, die Schwingungseigenschaften der erst kürzlich beschriebenen Anionen  $\text{TcOX}_4^-$  (mit  $X = \text{Cl, Br, I}$ ) zu bestimmen.

Diese Technetium-Spezies besitzen auch noch zusätzliches Interesse, denn sie können möglicherweise als Syntheseintermediäre zur Darstellung von Radiopharmazeutika herangezogen werden (vgl. z. B. [1]).

### I. Schwingungsspektren und Strukturparameter

Die IR- und Raman-Spektren der drei Anionen wurden von Preetz und Peters [2, 3] erhalten und teilweise zugeordnet. An Hand der publizierten Spektren und durch Heranziehung einiger allgemeiner Zuordnungskriterien für quadratisch-pyramidale Spezies [4] konnten wir die Zuordnung vervollständigen. Sie ist für alle Anionen in Tab. 1 zusammengestellt.

Folgende Aspekte dieser Zuordnung sind besonders hervorzuheben:

a) Die ursprüngliche Zuordnung  $\nu_8(\text{E}) > \nu_7(\text{E})$  [2, 3] erscheint als nicht korrekt, wie auch ein Vergleich mit den bisher bekannten Literaturdaten für Spezies dieses Typs [5] beweist.

b) Die Deformationsschwingung  $\nu_5(\text{B}_1)$  liegt, genau wie bei anderen isostrukturellen Spezies [4], bei niedrigeren Wellenzahlen als  $\nu_6(\text{B}_2)$ . Nur im Falle

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. E. J. Baran, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 esq. 115, 1900-La Plata, Argentinien.

des  $\text{TcOI}_4^-$ -Ions, wo wir aus den publizierten Spektren keine Bande auffinden konnten welche der  $\nu_5$ -Schwingung zuzuschreiben wäre, haben wir die Annahme  $\nu_5 = \nu_6$  gemacht.

c) Bei den vorliegenden Anionen gilt anscheinend nicht das Kriterium  $\nu_3(\text{A}_1) > \nu_6(\text{B}_2) > \nu_9(\text{E})$  [4], da  $\nu_9$  immer höher als  $\nu_6$  liegt.

Nur für das  $\text{TcOCl}_4^-$ -Ion sind Strukturparameter bekannt, welche aus einer Kristallstrukturanalyse von  $[(\text{ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{TcOCl}_4]$  [6] stammen. Da für die Berechnung der Schwingungseigenschaften die Kenntnis von Strukturparametern erforderlich ist, haben wir diese für die anderen beiden Spezies durch Vergleich mit den  $\text{TcOCl}_4^-$ -Daten abgeschätzt.

Die für die weiteren Rechnungen benutzten Strukturparameter sind auch Tab. 1 zu entnehmen.

Tab. 1. Zuordnung der Schwingungsspektren und Strukturparameter der  $\text{TcOX}_4^-$ -Spezies (Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ ).

$\text{TcOCl}_4^-$	$\text{TcOBr}_4^-$	$\text{TcOI}_4^-$	Zuordnung
1020	1015	1000	$\nu_1(\text{A}_1)$
361	237	179	$\nu_2(\text{A}_1)$
197	127	97	$\nu_3(\text{A}_1)$
312	200	135	$\nu_4(\text{B}_1)$
162	111	65	$\nu_5(\text{B}_1)$
174	121	65	$\nu_6(\text{B}_2)$
397	317	274	$\nu_7(\text{E})$
316	215	157	$\nu_8(\text{E})$
189	158	101	$\nu_9(\text{E})$
Strukturparameter			
1,60 Å	1,62 Å	1,64 Å	$r(\text{Tc}-\text{O})$
2,30 Å	2,46 Å	2,70 Å	$r(\text{Tc}-\text{X})$
3,16 Å	3,32 Å	3,54 Å	$r(\text{O} \dots \text{X})$
107°	107°	107°	OTcX-Winkel
85,5°	85,5°	85,5°	XTcX-Winkel

## II. Kraftkonstanten

An Hand der Daten von Tab. 1 und durch Heranziehung der von Begun et al. vorgeschlagenen G- und F-Matrix-Elemente [7] wurde eine Kraftkonstantenrechnung für die drei Anionen durchgeführt. Die Lösung der Säkulargleichung erfolgte nach dem Stufenkopplungsverfahren von Fadini [8–10]. Die Ergebnisse sind Tab. 2 zu entnehmen. In dieser Tabelle bezieht sich  $f_R$  auf die Tc–O-Bindung,  $f_r$  auf die Tc–Halogen-Bindung,  $\alpha$  auf den XTcX-Winkel und  $\beta$  auf den OTcX-Winkel. Die gestrichelten Werte beziehen sich auf Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden, und die nicht gestrichelten auf Wechselwirkungen zwischen nebeneinanderliegenden Koordinaten.

Alle Streckung/Winkel-Wechselwirkungen sowie die Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden XTcX-Winkeln ( $f'_{xz}$ ) wurden gleich Null gesetzt.

Die erhaltenen Kraftkonstanten geben die beobachteten Schwingungsfrequenzen genau wieder, und die Verteilung der potentiellen Energie zeigt, daß alle TcOX<sub>4</sub><sup>−</sup>-Schwingungen ziemlich charakteristisch sind. Lediglich die drei Schwingungen in der Rasse E liegen etwas gekoppelt vor.

Der Vergleich der erhaltenen Werte zeigt, erwartungsgemäß, daß die Stärke der Tc–Halogen-Bindung mit zunehmender Masse des Halogenidions abnimmt. Die Tc–O-Bindung besitzt bei dem Chlorid- und Bromid-Komplex praktisch die gleiche Stärke, während diese beim TcOI<sub>4</sub><sup>−</sup> geringfügig abnimmt. Die Stärke dieser Bindung ist besonders hervorzuheben. Sie liegt nämlich sogar bedeutend höher als bei Verbindungen des siebenwertigen Technetiums, z. B. TcO<sub>3</sub>F (7,37 mdyn/Å) [11], TcO<sub>3</sub>Cl (7,12 mdyn/Å) [12], TcO<sub>4</sub><sup>−</sup> (6,75 mdyn/Å) [13]. Der Bindungsgrad, nach Siebert [14], beträgt

für diese Bindung ca. 2,3, was bedeutet, daß dieselbe noch etwas stärker als eine Doppelbindung ist.

Die Bindung/Bindung-Wechselwirkungen zwischen den Halid-Ionen in *cis*-Stellung nehmen vom Chlorid zum Iodid schrittweise zu, während diejenigen, welche Atome in *trans*-Stellung beanspruchen, in gleicher Richtung abnehmen. Auch die Winkeldeformationskonstanten zeigen einen eindeutigen Gang mit der einzigen Ausnahme von  $f_x(\text{TcOBr}_4^-)$ . Die Abweichung läßt sich in diesem Fall möglicherweise auf den Einfluß von Koppelungseffekten zurückführen.

Ein Vergleich der Kraftkonstanten vom TcOCl<sub>4</sub><sup>−</sup> mit denjenigen des isostrukturellen MoOCl<sub>4</sub><sup>−</sup> [4] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Dieser Vergleich, sowie die gesamten Ergebnisse der Kraftkonstantenberechnungen bestätigen die Gültigkeit unserer Zuordnungsvorschläge.

## III. Mittlere Schwingungsamplituden

Die mittleren Schwingungsamplituden wurden nach der „Methode der charakteristischen Schwingungen“ [15–17] abgeschätzt. Die Zuordnung der Frequenzen zu XY<sub>2</sub> und ZXY „pseudo-Molekülen“ wurde in Anlehnung an frühere Arbeiten (vgl. z. B. [18]) durchgeführt.

Die Ergebnisse, im Temperaturbereich zwischen 0 und 700 K, sind in den Tab. 3 bis 5 zusammengestellt.

Die Tc–O-Amplitudenwerte für alle drei Spezies liegen im Bereich der für diese Bindung charakteristisch ist [17] und zeigen, gemäß der besonderen Stärke dieser Bindung, eine nur geringe Temperaturabhängigkeit.

Die Tc–Halogen-Bindungen, hingegen, weisen eine ziemlich starke Temperaturabhängigkeit auf, welche

Tab. 2. Kraftkonstanten (in mdyn/Å) für die Tetrahalogenooxotechnetate (V).

	TcOCl <sub>4</sub> <sup>−</sup>	TcOBr <sub>4</sub> <sup>−</sup>	TcOI <sub>4</sub> <sup>−</sup>
$f_R$	8,41	8,39	8,04
$f_r$	2,07	2,00	1,70
$f'_{rr}$	0,17	0,19	0,26
$f'_{rr'}$	0,30	0,28	0,17
$f'_\beta$	0,42	0,21	0,17
$f'_{\beta\beta}$	−0,05	−0,01	−0,05
$f_{\beta\beta}$	0,04	0,01	0,06
$f_z$	0,28	0,39	0,23
$f'_{xz}$	0,06	0,06	0,08

Tab. 3. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für TcOCl<sub>4</sub><sup>−</sup>.

T (K)	$u_{\text{Tc-Cl}}$	$u_{\text{Tc-O}}$	$u_{\text{ClCl}(k)}$	$u_{\text{ClCl}(l)}$	$u_{\text{ClO}}$
0	0,0422	0,0347	0,066	0,056	0,066
100	0,0424	0,0347	0,070	0,058	0,067
200	0,0455	0,0348	0,084	0,065	0,075
298,16	0,0504	0,0350	0,098	0,074	0,086
300	0,0504	0,0350	0,099	0,074	0,086
400	0,0558	0,0357	0,112	0,083	0,096
500	0,0611	0,0368	0,124	0,091	0,105
600	0,0660	0,0380	0,135	0,099	0,114
700	0,0708	0,0395	0,146	0,106	0,123

Tab. 4. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für  $\text{TcOBr}_4^-$ .

$T$ (K)	$u_{\text{Tc-Br}}$	$u_{\text{Tc-O}}$	$u_{\text{BrBr}(k)}$	$u_{\text{BrBr}(l)}$	$u_{\text{BrO}}$
0	0,0390	0,0349	0,053	0,047	0,071
100	0,0402	0,0349	0,059	0,052	0,077
200	0,0463	0,0350	0,075	0,064	0,094
298,16	0,0534	0,0354	0,089	0,076	0,110
300	0,0535	0,0354	0,089	0,076	0,110
400	0,0604	0,0361	0,102	0,086	0,126
500	0,0667	0,0372	0,114	0,096	0,140
600	0,0726	0,0386	0,124	0,105	0,152
700	0,0782	0,0401	0,134	0,113	0,164

Tab. 5. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für  $\text{TcOI}_4^-$ .

$T$ (K)	$u_{\text{Tc-I}}$	$u_{\text{Tc-O}}$	$u_{\text{II}(k)}$	$u_{\text{II}(l)}$	$u_{\text{IO}}$
0	0,0392	0,0354	0,052	0,046	0,082
100	0,0423	0,0354	0,068	0,056	0,097
200	0,0517	0,0356	0,092	0,073	0,125
298,16	0,0608	0,0361	0,111	0,088	0,150
300	0,0610	0,0361	0,111	0,088	0,150
400	0,0694	0,0370	0,128	0,101	0,172
500	0,0771	0,0383	0,143	0,113	0,192
600	0,0842	0,0398	0,156	0,124	0,210
700	0,0907	0,0415	0,169	0,133	0,226

außerdem mit schwerer werdendem Halogenatom deutlich zunimmt. Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß für diese Bindungen bei den niedrigsten Temperaturen die sog. „Tieftemperatur Anomalie“ [19, 20] zu beobachten ist, welche immer dann auftritt, wenn die Masseneffekte die Kraftkonstanteneffekte überwiegen. Erst nahe der Raumtempera-

tur ergibt sich die richtige Reihenfolge, d. h., die stärkere Tc-X-Bindung zeigt die kleinere mittlere Schwingungsamplitude.

Die mittleren Schwingungsamplituden der nicht gebundenen Halogenid-Paare sind bei den in *cis*-Stellung vorliegenden Halogeniden stets höher als bei denjenigen, die in *trans*-Stellung liegen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß sich diese  $\text{TcOX}_4^-$ -Spezies durch eine sehr starke Tc-O-Bindung auszeichnen. Das Verhalten dieser Tc=O-Einheit ist sicherlich durch die Bindungseigenschaften der  $\text{TcX}_4$ -Reste beeinflusst. Die hohen mittleren Schwingungsamplituden und starke Temperaturabhängigkeit dieser Reste läßt für die Tc-X-Bindung einen teilweisen ionischen Charakter vermuten. Dadurch würde das Zentralatom eine partielle positive Ladung erhalten, welche zur beobachteten Verstärkung der Tc-O-Bindung beiträgt. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits früher bei anderen einfachen anorganischen Oxohalogenoanionen beobachtet (vgl. z. B. [21, 22]).

Die besondere Stärke der Tc-O-Einheit begünstigt sicherlich die vorgeschlagene Benutzung dieser  $\text{TcOX}_4^-$ -Spezies [1] als Ausgangsmaterial zur Synthese anderer Oxotechnete (V) von pharmakologischem Interesse.

Alle Berechnungen wurden an einem IBM-4331 Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

- [1] R. W. Thomas, A. Davison, H. S. Trop u. E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **19**, 2840 (1980).
- [2] W. Preetz u. G. Peters, *Z. Naturforsch.* **35 b**, 1355 (1980).
- [3] G. Peters u. W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **36 b**, 138 (1981).
- [4] R. J. Collin, W. P. Griffith u. D. Pawson, *J. Mol. Struct.* **19**, 531 (1973).
- [5] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, New York 1977.
- [6] F. A. Cotton, A. Davidson, V. W. Day, L. D. Gage u. H. S. Trop, *Inorg. Chem.* **18**, 3024 (1979).
- [7] G. M. Begun, W. H. Fletcher u. D. F. Smith, *J. Chem. Phys.* **42**, 2236 (1965).
- [8] A. Fadini, *Z. Angew. Math. Mech.* **44**, 506 (1964).
- [9] W. Sawodny, A. Fadini u. K. Ballein, *Spectrochim. Acta* **21**, 995 (1965).
- [10] A. Fadini, *Molekülkraftkonstanten, Zur Theorie der Berechnung der Konstanten der potentiellen Energie der Moleküle*. D. Steinkopf Verlag, Darmstadt 1976.
- [11] E. J. Baran, *Spectr. Letters* **8**, 599 (1975).
- [12] A. Müller, K. H. Schmidt, E. Ahlhorn u. C. J. L. Lock, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 1773 (1973).
- [13] A. Müller u. B. Krebs, *J. Molec. Spectr.* **24**, 180 (1967).
- [14] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [15] A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- [16] E. J. Baran, *An. Asoc. Quim. Argent.* **61**, 141 (1973).
- [17] A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, in: *Molecular Structures and Vibrations*, (S. J. Cyvin, Herausg.), Elsevier, Amsterdam 1972.
- [18] E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 1376 (1973).
- [19] S. J. Cyvin, *Kgl. Norske Videnskab. Selskab Skrifter* **1969**, Nr. 1
- [20] E. J. Baran, *Z. physik. Chem. Leipzig* **252**, 1022 (1974).
- [21] E. J. Baran u. I. L. Botto, *Monatsh. Chem.* **109**, 745 (1978).
- [22] E. J. Baran, *Monatsh. Chem.* **110**, 715 (1979).