

Dikationen des Molybdänocen(VI)- und Wolframocen(VI)-dichlorids

Petra Gowik^a, Thomas Klapötke^{a*} und Peter White^{a)b}

Technische Universität Berlin, Institut für Anorganische und Analytische Chemie^a,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

University of New Brunswick, Department of Chemistry^b,
Fredericton, N. B., Canada E3B 6E2

Eingegangen am 29. Mai 1989

Key Words: Organometallic fluorine chemistry / Molybdenocene(VI) dichloride dication / Tungstenocene(VI) dichloride dication

Dications of Molybdenocene(VI) and Tungstenocene(VI) Dichlorides

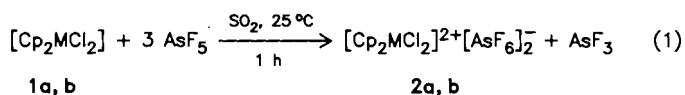
Two novel metallocene dichloride salts $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}[\text{AsF}_6]_2^-$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Mo}$, **2a**; W , **2b**) were synthesized quantitatively by oxidation of the neutral metallocene(IV) dichlorides with AsF_5 . The structure of **2a** was determined by single-crystal X-ray diffraction.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung von Metallorganika mit Zentralmetallatomen in ihren höchsten Oxidationsstufen gelang uns kürzlich durch den Einsatz von Oxidantien wie AsF_5 , SbF_5 und F_2/BF_3 die Synthese der Komplexkationen $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+$ und $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^{+}$ ^{1a,b}. Obgleich ebenfalls die Monokationen der Molybdän- und Wolfram-Analoga bekannt sind^{2a}, fehlten bislang jegliche Hinweise auf die Existenz von d^0 -konfigurierten Dikationen des Typs $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W).

Darüber hinaus ist unseres Wissens bisher nicht über einen Metallocenkomplex der 6. Gruppe in seiner maximal möglichen Oxidationsstufe berichtet worden. Eine ursprünglich als $[\text{Cp}_2\text{MX}_3]^+\text{X}^-$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) beschriebene Verbindung wurde später zu $[\text{Cp}_2\text{MX}_2]^+[\text{HX}_2]^-$ korrigiert^{2a,b}.

Wir untersuchten nun, ob es durch die von uns gewählten starken chemischen Oxidationsmittel möglich ist, beide nichtbindenden bzw. schwach antibindenden Elektronen³ in Molybdänocen- und Wolframocendichlorid unter Ausbildung von Komplexdikationen zu entfernen, oder ob das SOMO (a_1) in $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) so weitgehend stabilisiert wird, daß selbst Fluor nicht mehr zur Oxidation befähigt ist. (Zum Vergleich: Selbst Königswasser oxidiert $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ lediglich zum paramagnetischen $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^+$ ⁴).

Sowohl $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ als auch $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]$ reagieren mit AsF_5 in flüssigem SO_2 quantitativ unter Bildung von Dikationen.



a: $\text{M} = \text{Mo}$; b: $\text{M} = \text{W}$

Die Komplexe **2a** (tief-violett) und **2b** (schwarz) sind in SO_2 , DMSO, Aceton und Acetonitril mäßig, in chlorierten, aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen dagegen nahezu unlöslich und als Feststoffe an Luft stark (**2a**) bis extrem (**2b**) hydrolyseempfindlich. Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren zeigen für beide Derivate

die erwarteten Resonanzen; die IR-Spektren entsprechen ionischen Strukturen (vgl. Lit.^{1b}). Die Kristallstrukturanalyse von **2a** (Abb. 1) zeigt, daß das Mo im $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ -Kation verzerrt tetraedrisch koordiniert vorliegt; es treten keine Kontakte zu den regulär oktaedrischen $[\text{AsF}_6]^-$ -Einheiten auf. Der Mo-Cl-Abstand ist mit 2.286(4) Å signifikant kürzer als in $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^+$ [2.382(2) Å⁵], welches wiederum den des neutralen $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]$ [2.471(5) Å⁵] deutlich unterschreitet. Hiermit in Einklang erfolgt in umgekehrter Reihenfolge aufgrund der verkürzten Mo-Cl-Abstände eine Aufweitung des Cl-Mo-Cl-Bindungswinkels von 82.0° ($[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{5+}$) über 87.9° ($[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{+5}$) zu 100.8° in **2a**.

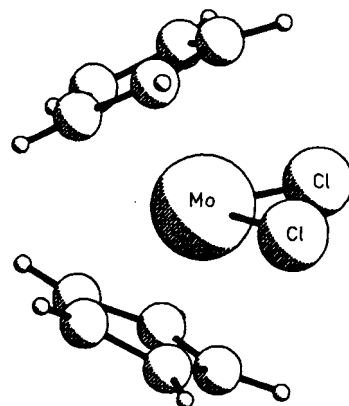
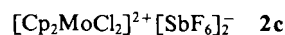


Abb. 1. Struktur des $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ -Kations in **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]. Mittelwerte: Mo-Cl, 2.284; Mo-C, 2.313; Cl-Mo-Cl, 100.76

Durch Umsetzung von **1a** mit drei Äquivalenten SbF_5 gelang in Analogie zur Synthese von **2a** ebenfalls die Darstellung des entsprechenden Hexafluoroantimonat-Derivates (**2c**).



2a, **2b** und **2c** stellen nicht nur die ersten Vertreter von Metallocen-Spezies des Molybdäns und Wolframs in der Oxidationsstufe +VI und die letzten noch fehlenden Glieder in der Reihe der $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^n$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Mo}$, W ; $n = 0, 1, 2$) dar, sondern lassen als dikationische 16-Elektronen-Komplexe auch eine interessante und vielseitige Redox- und Koordinations-Chemie erwarten.

Diese Arbeit wurde von der Technischen Universität Berlin gefördert (Forschungsinitiativprojekt: FIP 5/12). Wir danken Herrn Dr. H.-J. Kroth für die Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren.

*¹) Röntgenstrukturanalyse. Neue Adresse: University of North Carolina, Chapel Hill, USA.

Experimenteller Teil

Detaillierte Angaben zur Arbeits- und Analysetechnik finden sich in Lit.^{1b)}; die Handhabung der Produkte erfolgte in einer Dry-box unter Argon.

Dichlorobis(η⁵-cyclopentadienyl)molybdän(VI)-bis(hexafluoroarsenat) (2a): 1.010 g (3.401 mmol) **1a** werden bei 20°C in 15 ml SO₂ gelöst. Dazu wird bei 0°C innerhalb von 1 h eine Lösung von 1.733 g (10.20 mmol) AsF₅ in 10 ml SO₂ gegeben und das Reaktionsgemisch auf 20°C erwärmt. Nach langsamem Abdampfen des SO₂ und AsF₃ innerhalb von 10 h fällt **2a** analysenrein und kristallin in nahezu quantitativer Ausb. an. Es wird i. Vak. 12 h bei 20°C getrocknet. — IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3130 cm⁻¹ (CH), 1440 s (CC), 1425 sh (CC), 1028 w (CH), 875 sh (CH), 865 s (CH), 855 sh (CH), 699 vs (AsF), 395 vs (AsF), 290 m (MoCl). — ¹H-NMR (80 MHz, [D₆]Aceton): δ = 5.90 s. — ¹⁹F-NMR (100 MHz, SO₂): δ = +25.3, s, br.

C₁₀H₁₀As₂Cl₂F₁₂Mo (674.9) Ber. C 17.80 H 1.49
Gef. C 17.69 H 1.41

Dichlorobis(η⁵-cyclopentadienyl)wolfram(VI)-bis(hexafluoroarsenat) (2b): Die Darstellung erfolgte analog zu der von **2a**, hierbei reagieren 0.399 g (1.036 mmol) **1b** quantitativ mit 0.527 g (3.100 mmol) AsF₅. — IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3130 cm⁻¹ m (CH), 1440 m (CC), 1430 sh (CC), 1128 w, 1028 w (CH), 885 sh (CH), 872 s (CH), 865 sh (CH), 695 vs (AsF), 395 vs (AsF), 345 w, 300 m (WCl). — ¹⁹F-NMR (100 MHz, SO₂): δ = +25.8, s, br.

C₁₀H₁₀As₂Cl₂F₁₂W (762.8) Ber. C 15.75 H 1.32
Gef. C 15.54 H 1.24

Dichlorobis(η⁵-cyclopentadienyl)molybdän(VI)-bis(hexafluoroantimonat) (2c): 0.503 g (1.690 mmol) **1a** werden bei 20°C in 10 ml SO₂ gelöst. Dazu wird bei 0°C eine Lösung von 1.101 g (5.080 mmol) SbF₅ in 10 ml SO₂ gegeben und das Reaktionsgemisch auf 20°C erwärmt. Nach Filtrieren wird das SO₂ innerhalb von ca. 10 h abgedampft, wobei **2c** analysenrein und kristallin in nahezu quantitativer Ausb. anfällt. Es wird i. Vak. 12 h bei 20°C getrocknet. — IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3130 cm⁻¹ m (CH), 1440 m (CC), 1535 sh (CC), 1029 w (CH), 867 s (CH), 658 vs (SbF), 285 vs (SbF).

C₁₀H₁₀Cl₂F₁₂MoSb₂ (768.5) Ber. C 15.63 H 1.31
Gef. C 15.47 H 1.46

Röntgenstrukturanalyse von 2a: C₁₀H₁₀As₂Cl₂F₁₂Mo · SO₂, Molmasse 739.0, Nonius-CAD-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgröße 0.65 × 0.38 × 0.19 mm, *a* = 9.189(1), *b* = 19.600(2), *c* = 11.2138(13) Å, β = 100.731(9)°, *V* = 1984.3(4) Å³, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *Z* = 4, *D*_c = 2.47 g/cm³, *R*_w = 0.071. Die Verbindung kristallisiert mit einer Formeleinheit SO₂ je Formeleinheit **2a** im Kristallgitter. (Das SO₂ konnte nach Pulverisierung der Probe und 12stdg. Trocknen i. Vak. abgepumpt werden; daraus ergibt sich die Elementaranalyse.) Datensammlung von 3475 unabhängigen Intensitäten bei 20°C (2θ ≤ 50°), davon 1886 beobachtet [*F*_o² ≥ 2.5 σ(*F*_o²)]. Eine der AsF₆⁻-Einheiten liegt mit verzerrter Oktaedersymmetrie stark fehlgeordnet im Kristall vor, woraus sich die z. T. großen *U*_j-Werte und damit auch erhebliche Standardabweichungen, besonders bei den FAsF-Winkeln, ergeben. Eine signifikante Anion-Kation-Wechselwirkung konnte nicht beobachtet werden. — Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53769, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

^{1) 1a)} P. Gowik, T. Klapötke, J. Pickardt, *Organometallics*, im Druck. — ^{1b)} P. Gowik, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 35.

^{2) 2a)} R. L. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1155. — ^{2b)} R. L. Cooper, M. L. H. Green, *Z. Naturforsch., Teil B*, **19** (1964) 652.

³⁾ J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1729.

⁴⁾ G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3, S. 1199, Pergamon Press, Oxford 1982.

⁵⁾ J. C. Green, M. L. H. Green, C. K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 421.