

**Preliminary communication**

**[(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>FeNi](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; EIN CHARGE-TRANSFER-KOMPLEX AUS  
 ELEKTRONENREICHEN UND ELEKTRONENARMEN  
 METALLOCCEN-FRAGMENTEN**

NORBERT KUHN und HANS SCHUMANN

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)*

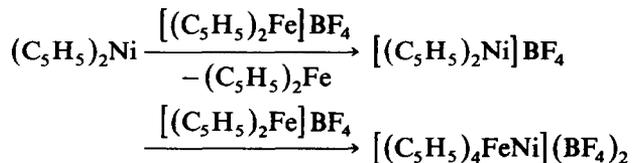
(Eingegangen den 9. Juli 1986)

**Summary**

Reaction of [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe]BF<sub>4</sub> with [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni]BF<sub>4</sub> gives polymeric material of the composition [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>FeNi](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for which a stacked structure is discussed.

Während das zum Dekamethylferrocen isoelektronische Dekamethylnickelocenium-Dikation vor einigen Jahren in präparativem Masstab erhalten wurde [1,2], ist die Existenz der Stammverbindung [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni]<sup>2+</sup> nur durch elektrochemische Untersuchungen gesichert [3,4].

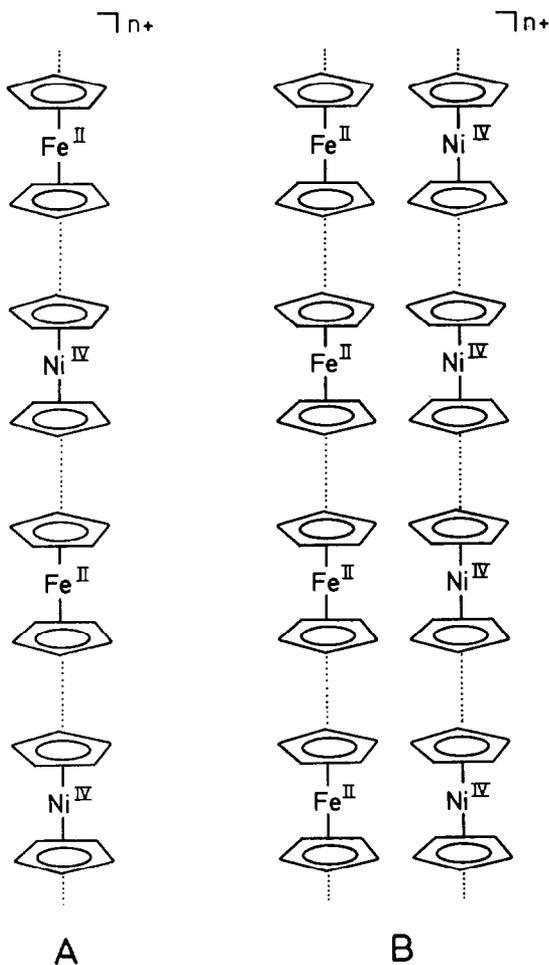
Da sich das Ferricinium-Kation [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> als brauchbares Oxidationsmittel in der metallorganischen Synthese erwiesen hat [5], untersuchten wir die Reaktion von [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni]<sup>+</sup> und [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> im Hinblick auf die Synthese von [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ni]<sup>2+</sup>. Bei Zusammengeben von Lösungen der beiden Metallocenium-Verbindungen in Dichlormethan bildet sich unmittelbar ein schwarzer Niederschlag der Zusammensetzung [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>FeNi](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> der in gängigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich ist.



Die luftstabile Verbindung ist in festem Zustand diamagnetisch, was formal für einen Redox-Vorgang unter Ausbildung der Oxidationsstufen Fe<sup>II</sup> und Ni<sup>IV</sup> spricht.

Charge-Transfer-Komplexe von Metallocenen mit organischen π-Donor- bzw. Akzeptorsystemen haben in jüngerer Zeit wegen ihrer potentiellen elektrischen Leitfähigkeit steigendes Interesse gefunden; hierbei sind vor allem Verbindungen des Eisens, abgeleitet vom Ferrocen oder vom Cyclopentadienyleisenaren-Kation,

untersucht worden [6]. Farbe und Löslichkeit der Titelverbindung legen einen koordinationspolymeren Aufbau nahe, für den unter Berücksichtigung einer Stapelstruktur die Alternativen A und B diskutiert werden können.



In beiden Strukturen liegen Cyclopentadienylgruppen unterschiedlicher Umgebung, CpFe und CpNi, vor. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (MAS) zeigt jedoch nur ein Signal bei 91.6 ppm (ca. 5 ppm Halbwertsbreite). Da beide Strukturvarianten sich aus den Fragmenten  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  und  $\text{Cp}_2\text{Ni}^{2+}$  zusammensetzen, erscheint ein Blick auf deren Daten angebracht.

Die mehrfach publizierte und diskutierte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des Ferrocens liegt bei 69 ppm [7]. Der bislang nicht gemessene Wert des Kations  $\text{Cp}_2\text{Ni}^{2+}$  lässt sich folgendermassen abschätzen:

Überträgt man die Abfolge der Daten  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$ ,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]^+$ ,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ni}]^{2+}$  (78.4, 93.4, 118.3 ppm [2]) auf die analoge Reihe der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Verbindungen, so gelangt man für das Nickelocinium-Dikation zu einem Wert von 107 ppm. Dieser Wert entspricht auch der üblicherweise bei  $\text{C}_5\text{Me}_5\text{M}/\text{C}_5\text{H}_5\text{M}$ -Paaren beobachteten Tieffeldverschiebung der Pentamethylverbindung von ca. 10 ppm.

Tatsächlich entspricht also die für  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{FeNi}](\text{BF}_4)_2$  gemessene Verschiebung

von 91 ppm dem rechnerischen Mittelwert der Fragmente  $(C_5H_5)_2Fe$  und  $[(C_5H_5)_2Ni]^{2+}$ . Dies lässt sich als Folge einer Ladungsübertragung von der elektronenreichen  $CpFe^{II}$ - zur elektronenarmen  $CpNi^{IV}$ -Gruppierung im Sinne einer Charge-Transfer-Wechselwirkung interpretieren. Eine solche Ladungsübertragung ist sowohl zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen (A) als auch zwischen den Metallen (B) denkbar.

Die Messung des spezifischen Widerstands der Titelverbindung ergab Werte im Bereich sehr schwacher Halbleitereigenschaften; dieser Umstand lässt uns die Strukturalternative A eher möglich erscheinen, da für Kolumnarstrukturen mit Halbleitereigenschaften bevorzugt elektronenreiche und elektronenarme Fragmente in getrennten Stapeln angeordnet werden [8,9].

Aus  $[(C_5H_5)_4FeNi](BF_4)_2$  lässt sich bei  $100^\circ C$  im Vakuum das Eisen quantitativ in Form von Ferrocen entfernen; die Bildung von Ferrocen wird auch bei Behandeln mit starken Säuren und Basen beobachtet. In beiden Fällen kann jedoch im Rückstand keine Nickelverbindung definierter Zusammensetzung nachgewiesen werden. Die Umsetzung der Titelverbindung mit Trimethylphosphan liefert neben Ferrocen auf bislang ungeklärtem Wege das bereits bekannte Kation  $[C_5H_5Ni(PR_3)_2]^+$  ( $R = CH_3$ ) [10].

#### Experimenteller Teil

$[(C_5H_5)_4FeNi](BF_4)_2$ , 2 g (11 mmol)  $(C_5H_5)_2Ni$  [11] werden in 25 ml  $CH_2Cl_2$  mit 6 g (22 mmol)  $[(C_5H_5)_2Fe]BF_4$  [12] versetzt. Nach ca. 1 min wird der entstandene Feststoff abgetrennt, mehrfach mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 7.7 g (96% d.Th.). Anal. gef.: C, 43.3; H, 3.5; Fe, 10.3; Ni, 10.8;  $C_{20}H_{20}B_2F_8FeNi$  ber.: C, 43.79; H, 3.68; Fe, 10.18; Ni, 10.70%. Spezifischer Widerstand:  $2 \times 10^7 \Omega cm$ .  $^{13}C$ -NMR (MAS): 91.6 ppm. IR (KBr): 3115m ( $\nu(CH)$ ), 1418m ( $\nu(C=C)$ ), 1105–1100vs ( $\nu(BF_4)$ ), 852m ( $\pi(CH)$ ), 820w ( $\pi(CH)$ ), 532w ( $\delta(CC)$ ), 520w ( $\delta(CC)$ ) [13].

**Dank.** Die vorstehend beschriebenen Arbeiten wurden im Rahmen des Forschungsschwerpunkts OMPUR durchgeführt und vom Fonds der Chemischen Industrie (N.K.) sowie der Studienstiftung des Deutschen Volkes (H.S.) unterstützt. Wir danken den Herren Prof. Dr. F. Beck (Duisburg) und Prof. Dr. E. de Boer (Nijmegen) für hilfreiche Messungen sowie Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

#### Literatur

- 1 U. Koelle und F. Khouzami, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 658; U. Koelle, F. Khouzami und H. Lueken, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1178.
- 2 J.L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1882.
- 3 R.J. Wilson, L.F. Warren und M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 758.
- 4 Die Existenz einiger Salze des Nickelocinium-Dikations, zitiert in Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Nickel-Organische Verbindungen Band 2, Springer-Verlag, Berlin, 1974, 213 ff, gilt als ungesichert.
- 5 H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 341; N. Kuhn, H. Brüggemann, M. Winter und V.M. de Bellis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 6 R. Lequan, M. Lequan, G. Jaouen, L. Quahab, P. Batail, J. Padiou und R.G. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 116; D.A. Dixon, J.C. Calabrese und J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2528 und dort zitierte Literatur.

- 7 B.E. Mann und B.F. Taylor, <sup>13</sup>C NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, New York, 1981.
- 8 Kürzlich wurde ein Multidecker-Komplex mit Halbleitereigenschaften beschrieben: T. Kuhlmann, S. Roth, J. Roziere und W. Siebert, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 87.
- 9 Ein Charge-Transfer-Komplex des Nickelocinium-Dikations liegt möglicherweise auch im Produkt der Reaktion aus Nickelocen und *p*-C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> vor, vgl. Lit. 4.
- 10 N. Kuhn und M. Winter, *Chem.-Ztg.*, 106 (1982) 438.
- 11 N. Kuhn, *Chem.-Ztg.*, 106 (1982) 146.
- 12 H. Schumann, *Chem.-Ztg.*, 107 (1983) 65.
- 13 Vgl. E. Maslowsky, *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley Interscience, New York, 1977, 365 ff.