

Journal of Organometallic Chemistry, 387 (1990) C27–C30
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20781PC

Preliminary communication

Metalloce-Chemie hochfluorierter Ligand-Systeme

XII *. Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BiF}_6)_2$

Petra Gowik und Thomas Klapötke *

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

(Eingegangen den 8. Februar 1990)

Abstract

The preparation of the first fluorine-coordinated metallocene hexafluorobismuthate complex is reported. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BiF}_6)_2$ (**1**) was prepared from the reaction of Cp_2TiF_2 with BiF_5 in SO_2ClF in the presence of anhydrous HF, followed by recrystallization of **1** from liquid SO_2 . IR investigations clearly indicate that the BiF_6 unit is not octahedral but is strongly distorted, and that both bridging ($\text{Ti} \cdots \text{F} \cdots \text{Bi}$) and nonbridging ($\text{Bi}-\text{F}$) fluorines are present.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Metallocen-Komplexe hochfluorierter Ligand-Systeme im allgemeinen und über Hexafluoropnikogenat-Komplexe im besonderen haben wir unter anderem bereits über die Darstellung und röntgenographische Charakterisierung der Spezies $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ (**2**) und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ (**3**) berichtet [1–3]. Fernerhin konnte experimentell [4] und auch auf der Basis thermochemischer Überlegungen [2] gezeigt werden, dass $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PF}_6)_2$ instabil ist und sich erwartungsgemäss spontan zu Cp_2TiF_2 und PF_5 zersetzt. Unser Ziel bestand nun darin, mit der Synthese von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BiF}_6)_2$ (**1**) das letzte noch fehlende Glied in der Reihe der Titanocenbis-hexafluoropnikogenat-Komplexe darzustellen. Die Hexafluorobismutat-Verbindung verdient aber auch darüberhinaus besonderes Interesse, da die BiF_6 -Chemie im Vergleich zu ihren As- und Sb-Analoga bislang nur recht wenig untersucht wurde und **1** im Falle isostrukturellen Vorliegens zu seinen leichteren Homologen **2** und **3** den unseres Wissens nach ersten F-koordinierten Metallocenhexafluorobismutat-Komplex darstellen sollte.

Da BiF_5 im Vergleich zu BiF_3 und F_2 nur relativ schwer zugänglich ist, versuchten wir zunächst die Synthese von **1** gemäss Gleichung 1 aus Cp_2TiF_2 , BiF_3 und F_2 in

* XI. Mitteilung siehe Lit. 1.

CFCl₃ (Freon-11) zwischen -95 und -78°C.



Als Hauptprodukt (65%) konnte jedoch nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der entsprechend Gl. 1 geführten Reaktion lediglich CpTiF₃ (neben unreaktiertem Cp₂TiF₂ und BiF₃) isoliert werden. Weitere Versuche zeigten, dass Cp₂TiF₂ auch mit reinem BiF₃ weder in Lösung (SO₂) noch im Feststoff stabile Addukte bildet.

In den weiteren Versuchen sollte Cp₂TiF₂ direkt mit BiF₅ umgesetzt werden. Hierzu wurde BiF₅ nach modifizierter Literatur-Vorschrift [5,6] durch Fluorierung von BiF₃ in 100% Ausbeute (bezogen auf BiF₃) gemäss Gl. 2 bei relativ niedriger Temperatur aber dafür erhöhtem Druck (über F₂ eingestellt) dargestellt.



Weder in Substanz noch als Suspension in SO₂F₂, CFCl₃ oder NF₃ reagieren Cp₂TiF₂ und BiF₅ bei Raumtemperatur miteinander. Bei ca. 100°C reagieren die Feststoffe Cp₂TiF₂ und BiF₅ spontan unter vollständiger Zersetzung und Fluorierung des Kohlenwasserstoff-Liganden. Die Darstellung von **1** gelingt jedoch bei -50°C, indem eine Lösung von Cp₂TiF₂ in SO₂ClF, die in geringem Überschuss (2.5 Äquivalente) fein suspendiertes (Ultraschall) BiF₅ enthält, durch Kondensation mit zwei Äquivalenten (bezogen auf Cp₂TiF₂) wasserfreien Fluorwasserstoffes versetzt wird (Gl. 3). Nach 2 h Reaktionszeit werden ebenfalls bei tiefer Temperatur sämtliche flüchtigen Komponenten abgepumpt, und das verbleibende Rohprodukt (**1**) wird aus SO₂ bei Raumtemperatur umkristallisiert.



(1)

Im ¹H-NMR-Spektrum von **1** (gemessen in SO₂) scheint entsprechend der Äquivalenz sämtlicher Cp-Protonen nur eine singuläre Resonanz (δ 7.50 ppm, rel. zu TMS) auf, wobei die deutliche Verschiebung zu grösserem δ-Wert, verglichen mit dem Edukt Cp₂TiF₂ (δ 6.43 ppm, SO₂, rel. zu TMS), gut mit der zu erwartenden höheren positiven Ladungsdichte am Metallocen-Fragment und den Beobachtungen bei den leichteren Homologen übereinstimmt [1] (¹H-NMR, 2: δ 7.25 ppm; 3: δ 7.25 ppm; SO₂, rel. zu TMS). Das IR-Spektrum von **1** (Fig. 1, Experimentelles) zeigt die erwarteten Absorptionen des Cp-Ringsystems. Darüberhinaus ist deutlich zu erkennen, dass die BiF₆-Einheit nicht oktaedrisch sondern stark verzerrt vorliegt, wobei sowohl verbrückende (Ti...F...Bi 515 cm⁻¹) als auch nichtverbrückende (Bi-F 635, 612 cm⁻¹) Fluor-Atome vorliegen (vgl. ν₃, BiF₆⁻ 570 cm⁻¹ [6]). Eine breite Schulter bei 535 cm⁻¹ kann sowohl der symmetrischen als auch der asymmetrischen Ti-F-Streckschwingung zugeordnet werden [3].

Aus den vorliegenden spektroskopischen Daten kann somit eindeutig geschlossen werden, dass **1** isostrukturell zu den kristallographisch charakterisierten Spezies **2** und **3** mit direkter Koordination der BiF₆-Einheiten an die Cp₂Ti-Baugruppe unter Ausbildung von Ti...F...Bi-Brücken vorliegt. Leider führte die Reaktion von Cp₂TiF₂ mit BiF₅ nicht, wie im Fall der Komplexe **2** und **3**, in quantitativer Ausbeute zur Darstellung von **1**, vielmehr ist das feste Produkt stets mit überschüssigem BiF₅, etwas unreaktiertem Cp₂TiF₂ und in gewissem Masse mit BiF₃

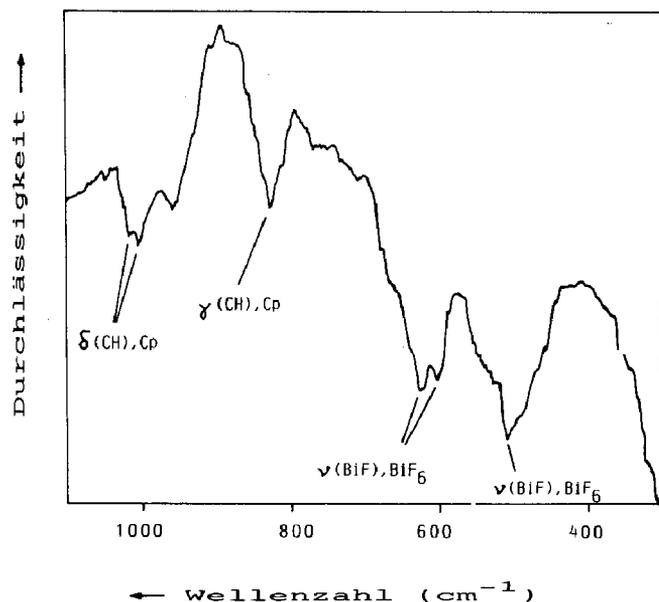


Fig. 1. IR-Spektrum (Nujol-Film) von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BiF}_6)_2$ (**1**) im Bereich zwischen 300 und 1100 cm^{-1} .

und Zersetzungsprodukten verunreinigt, sodass reines, tiefrotbraunes **1** erst nach Umkristallisation in relativ geringer Ausbeute erhalten werden konnte (Exp.), woran auch bisher, wie an der Tendenz von **1**, unter atmosphärischen Bedingungen zu zerfließen, die Züchtung von zur Röntgenbeugung geeigneten Einkristallen scheiterte.

Experimentelles

Alle Arbeitstechniken wurden bereits früher ausführlich beschrieben [7]. Die Passivierung der Apparaturen und Reaktionsgefäße wurde mit reinem F_2 durchgeführt. Die Darstellung von BiF_5 erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift [5,6] durch Fluorierung von BiF_3 (Aldrich) mit F_2 (Union Carbide, HF-Absorption an NaF) bei 325°C und $100\text{--}120\text{ bar}$ (72 h) in einer Monel-Hochdruckbombe (Parr) im 5 g-Massstab. SO_2 (Messer-Griesheim) und SO_2ClF (Aldrich) wurden über CaH_2 , HF (Union Carbide) über BiF_5 getrocknet und destilliert.

Darstellung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BiF}_6)_2$ (1**).** Auf 0.060 g (0.276 mmol) Cp_2TiF_2 und 0.210 g (0.690 mmol) BiF_5 werden in einem Kel-F-Reaktionsgefäß mit Teflon-Ventil ca. 10 ml SO_2ClF kondensiert, die Reaktionsmischung wird 1 h im Ultraschallbad behandelt, auf -78°C gekühlt und durch Kondensation mit 0.55 mmol HF versetzt. Nach 2 h Rühren bei -50°C werden alle flüchtigen Komponenten ebenfalls bei -50°C im Vakuum abgepumpt und der verbleibende tiefrotbraune Rückstand aus SO_2 umkristallisiert. Ausbeute: 0.132 g (58%). Analyse, gef. C, 14.81, H, 1.25. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Bi}_2\text{F}_{12}\text{Ti}$ (824.01). Ber. C, 14.58, H, 1.22%. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, 25°C , SO_2): δ 7.50 s. IR (Nujol): 3110 w ($\nu\text{-CH}$, Cp), 1030 sh ($\delta\text{-CH}$, Cp), 1010 m ($\delta\text{-CH}$, Cp), 918 m ($\nu\text{-BiO?}$), 835 s ($\gamma\text{-CH}$, Cp), 635 vs ($\nu\text{-BiF}$, nichtverbrückend), 612 vs ($\nu\text{-BiF}$, nichtverbrückend), 535 sh, br ($\nu_{\text{sym-}}, \nu_{\text{as-}}\text{-TiF}$), 515 vs ($\nu\text{-BiF}$, verbrückend). Die $\omega\text{-CC}$, Cp-Banden sowie die ν_4 -Bande der BiF_6 -Einheit konnten wegen der Absorption des Nujols bzw. KBr (Platten) in diesem Bereich nicht beobachtet werden.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/1-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir dem BMBW für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen" und für ein Graduiertenstipendium (P.G.).

Literatur

- 1 P. Gowik, Th. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 345.
- 2 Th. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 173.
- 3 Th. Klapötke, *Polyhedron*, 7 (1988) 1221.
- 4 H.C. Clark und A. Shaver, *J. Coord. Chem.*, 4 (1975) 243.
- 5 J. Fischer und E. Rudzitis, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 6375.
- 6 R. Bougon, P. Charpin, K.O. Christe, J. Isabey, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner and W.W. Wilson, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1389.
- 7 P. Gowik und Th. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 35.