

## Metalloccen-Chemie hochfluorierter Ligand-Systeme

### XI\*. Synthese und Charakterisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ ; Struktur von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ und $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$

Petra Gowik, Thomas Klapötke \*

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

und Ulf Thewalt \*

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 3. Oktober 1989)

#### Abstract

The reaction of  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  with two equivalents of  $\text{SbF}_5$  in liquid sulfur dioxide affords  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  in quantitative yield. The equilibrium in  $\text{SO}_2$  solution of  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  with  $\text{SbF}_5$  is completely shifted to  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$ , which however, gives off  $\text{SbF}_5$  by crystallization to give the highly crystalline  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ . The isostructural  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$  was prepared from  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2$  and  $\text{AgSbF}_6$  in  $\text{SO}_2$  and recrystallized from a mixture of  $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ . The structures of  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  and  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$  have been determined by single crystal X-ray diffraction studies.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{SbF}_5$  in flüssigem Schwefeldioxid führt zur quantitativen Bildung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ . Das Gleichgewicht von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  und  $\text{SbF}_5$  mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$  ist in  $\text{SO}_2$ -Lösung vollständig zum  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ -Komplex hin verschoben. Bei der Kristallisation jedoch verliert  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$   $\text{SbF}_5$  und bildet hochkristallines  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ . Der hierzu isostrukturelle  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$ -Komplex wurde aus  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2$  und  $\text{AgSbF}_6$ , ebenfalls in  $\text{SO}_2$ -Lösung, dargestellt und aus einer Mischung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_2\text{ClF}$  umkristallisiert. Die Strukturen von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  und  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$  wurden mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt.

\* X. Mitteilung siehe Ref. 1.

## Einführung

Kürzlich berichteten wir in einer vorläufigen Mitteilung über die Synthese von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  (**1**) [2] und beschrieben auch die Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$  (**2**) [3], ausgehend von  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ) und zwei Äquivalenten  $\text{AgSbF}_6$ . Am Beispiel des strukturell charakterisierten  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$  [4] konnte fernerhin gezeigt werden, dass die Fluorid-Ionen-Affinität des  $\text{AsF}_5$  (FIA:  $-464$  kJ/mol [5]) im Gegensatz zu  $\text{PF}_5$  (FIA:  $-422$  kJ/mol [4–6]) ausreicht, um  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  gemäss Gl. 1 in den entsprechenden Hexafluoroarsenat-Komplex zu überführen [4,7].



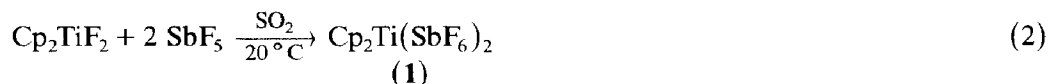
Da die Fluorid-Ionen-Affinität des  $\text{SbF}_5$  nahezu gleich zu der des  $\text{AsF}_5$  ist (FIA:  $-464$  kJ/mol [8]), sollte die Synthese von **1** ebenfalls auch entsprechend Gl. 1 möglich sein. Darüberhinaus neigen  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen im Gegensatz zu  $\text{AsF}_6^-$ -Anionen bei Anwesenheit von freiem  $\text{SbF}_5$  zu höherer Koordinierung unter Ausbildung der komplexen Anionen  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  bzw.  $\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$  [9], und es erschien uns interessant, auch die Möglichkeiten der Koordination freien Antimonpentafluorids an in der Metalloen-Verbindung komplex gebundene  $\text{SbF}_6^-$ -Einheiten zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir nun erstmals, ausgehend von  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  und  $\text{SbF}_5$ , die Synthese von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  (**1**) und untersuchen die Gleichgewichtsreaktion in  $\text{SO}_2$ -Lösung zwischen **1**,  $\text{SbF}_5$  und  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$  (**3**). Sowohl **1** wie auch sein Vanadium-Analogon  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$  (**2**) konnten erstmals in gut ausgebildeten Kristallen erhalten und strukturell charakterisiert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### Chemische und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Aspekte

Die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  mit  $\text{SbF}_5$  im Molverhältnis 1/2 führt in quantitativer Reaktion in  $\text{SO}_2$ (1) zur Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  (**1**) (Gl. 2).



Komplex **1** wiederum reagiert in  $\text{SO}_2$  bei Raumtemperatur mit zwei weiteren Äquivalenten  $\text{SbF}_5$  gemäss Gl. 3 unter Ausbildung der entsprechenden  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Spezies **3**.



Während das Gleichgewicht zwischen **1**/ $\text{SbF}_5$  und **3** in Lösung (Gl. 3) vollständig auf die Seite zu **3** hin verschoben ist (**1** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht nachweisbar), "dissoziiert" **3** (Entropieeffekt) bei der Kristallisation aus  $\text{SO}_2$  unter Umkehrung seiner Bildungsreaktion und liefert **1** in gut ausgebildeten Kristallen.

Im Protonen-Kernresonanzspektrum zeigt **1** ein Singulett im Cyclopentadienyl-Bereich entsprechend der Äquivalenz sämtlicher Cp-Protonen; die deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  ist mit der höheren positiven Ladungsdichte am Ti-Zentrum gut in Einklang (Tab. 1). Erwartungsgemäss verstärkt

Tabelle 1

 $^1\text{H-NMR}$ -Daten

Verbindung	Solvens	$\delta$ (ppm)	Literatur
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	$\text{SO}_2$	6.65 s <sup>a</sup>	[4]
	$\text{CDCl}_3$	6.60 s	[11]
$\text{Cp}_2\text{TiF}_2$	$\text{CDCl}_3$	6.43 t	[10]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$	$\text{SO}_2$	7.30 s <sup>a</sup>	[2]
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$	$\text{SO}_2$	7.25 s <sup>a</sup>	
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2$	$\text{SO}_2$	7.50 s <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> Externer Standard:  $\delta$  (TMS in  $\text{SO}_2$ ) = 0.00 ppm.

sich dieser Effekt weiter beim Übergang von **1** zu **3**, sodass die Identität von **3** in Lösung als gesichert angenommen werden kann.

Die Synthese von  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$  (**2**) erfolgte, wie früher bereits beschrieben wurde [2], aus  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2$  und  $\text{AgAsF}_6$  in  $\text{SO}_2$ . Erstmals konnten zur Röntgenbeugung geeignete Kristalle durch Umkristallisation des Rohproduktes aus einer 1:1-Mischung bestehend aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_2\text{ClF}$  durch langsames Abdampfen der Solvenzien bei Raumtemperatur erhalten werden.

Die Identität des auf einem neuen Reaktionsweg dargestellten **1** und die von **2** ist ausser durch Röntgenstrukturanalyse durch Analysendaten (C/H), IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert (Experimentelles).

### Strukturelle Aspekte

Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ - (**1**) bzw. des  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$ -Moleküls (**2**). Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die zugehörigen Fehler sind relativ hoch, was sowohl durch die starken thermischen Schwingungen der F- und C-Atome erklärt werden kann (vgl. Lit. [4])

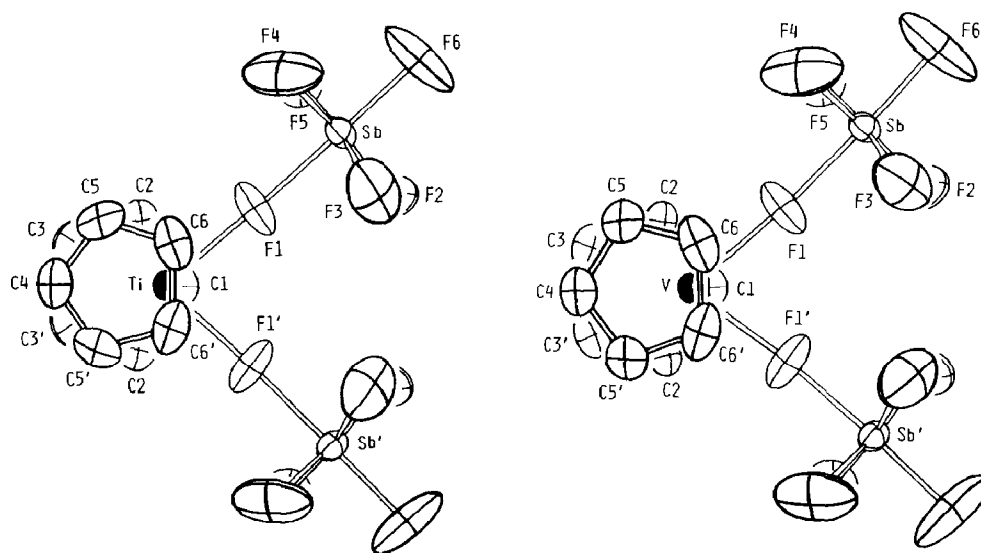


Fig. 1. Projektion eines  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ - (**1**) und eines  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$ -Moleküls (**2**) auf die M,Sb,Sb'-Ebene (M = Ti, V). Die kristallographische Spiegelebene verläuft durch C(4), M und C(1).

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) für  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2^a$  und  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{SbF}_6)_2$ 

	M = Ti	M = V		M = Ti	M = V
M–F(1)	1.99(1)	2.04(1)	F(1)–M–F(1')	84.1(4)	77.8(5)
M–C(1)	2.35(1)	2.27(1)	Z(1)–M–Z(2)	133.8	134.0
M–C(2)	2.35(1)	2.30(2)	M–F(1)–Sb	177.3(5)	174.8(6)
M–C(3)	2.33(1)	2.30(2)	F(1)–Sb–F(2)	85.8(4)	87.0(6)
M–C(4)	2.35(1)	2.30(2)	F(1)–Sb–F(3)	83.6(5)	84.9(6)
M–C(5)	2.32(1)	2.29(2)	F(1)–Sb–F(4)	88.1(5)	88.9(6)
M–C(6)	2.37(1)	2.30(2)	F(1)–Sb–F(5)	89.6(4)	90.1(5)
M–Z(1)	2.01	1.95	F(1)–Sb–F(6)	178.1(5)	176.9(7)
M–Z(2)	2.03	1.95	F(2)–Sb–F(3)	92.1(5)	92.1(7)
Sb–F(1)	1.94(1)	1.89(1)	F(2)–Sb–F(4)	173.8(6)	175.9(7)
Sb–F(2)	1.81(1)	1.78(2)	F(2)–Sb–F(5)	87.9(5)	88.2(7)
Sb–F(3)	1.81(1)	1.81(2)	F(2)–Sb–F(6)	96.2(5)	96.0(8)
Sb–F(4)	1.82(1)	1.79(2)	F(3)–Sb–F(4)	88.3(6)	88.1(7)
Sb–F(5)	1.81(1)	1.82(1)	F(3)–Sb–F(5)	173.2(5)	175.0(7)
Sb–F(6)	1.83(1)	1.80(2)	F(3)–Sb–F(6)	96.2(6)	95.2(8)
C(1)–C(2)	1.41(1)	1.42(2)	F(4)–Sb–F(5)	90.9(5)	91.2(7)
C(2)–C(3)	1.40(2)	1.40(2)	F(4)–Sb–F(6)	89.9(6)	88.0(8)
C(3)–C(3')	1.44(2)	1.48(2)	F(5)–Sb–F(6)	90.6(5)	89.7(7)
C(4)–C(5)	1.36(2)	1.41(2)			
C(5)–C(6)	1.42(2)	1.42(3)			
C(6)–C(6')	1.42(2)	1.48(3)			

<sup>a</sup> Mit Z(1) und Z(2) sind die Zentren der  $\text{C}_5$ -Ringe bezeichnet, welche C(1) bzw. C(4) enthalten.

als auch auf bereits eintretende Zersetzung der Verbindungen vor bzw. während der Messung hindeutet (vgl.:  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$  (**1**) ist deutlich instabiler als  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$  [4]). Erfreulicherweise klar kommt der erwartete Unterschied des Winkels F–Ti–F ( $84.1^\circ$ ) versus F–V–F ( $77.8^\circ$ ) heraus. Den einzelnen C–C-Abständen ist keine Bedeutung zuzumessen, sie streuen stark, aber gerade dies ist mit den hohen Werten der Standardabweichung in Einklang. Wie zu erwarten, ist das Brücken-F-Atom in **1** und **2** deutlich weiter von Sb-Atom entfernt als die übrigen F-Atome. In erster Näherung sind die Sb-Atome in **1** und **2** oktaedrisch von ihren F-Liganden umgeben. Das Ti- bzw. V-Zentrum weist die "übliche" Koordination (KZ = 4) auf.

## Experimentelles

Die angewandten Arbeits- und Analysenmethoden haben wir bereits früher im Detail beschrieben [1].  $\text{SbF}_5$  (Alfa) wurde vor Versuchsbeginn durch doppelte Vakuumdestillation gereinigt.

### $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ (**1**)

In eine Lösung von 1.2786 g  $\text{Cp}_2\text{TiF}_2$  (5.92 mmol) in 10 ml  $\text{SO}_2$  werden bei  $-50^\circ\text{C}$  2.5677 g  $\text{SbF}_5$  (11.85 mmol), gelöst in 5 ml  $\text{SO}_2$ , kondensiert. Die Reaktionslösung wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 30 min Nachrühren bei Raumtemperatur wird das  $\text{SO}_2$  langsam durch Kühlung der Vorlage auf  $10$ – $15^\circ\text{C}$  abkondensiert (ca. 10 h), wobei **1** analysenrein als kristalliner Feststoff anfällt.

Tabelle 3

Kristalldaten der Komplexmoleküle  $Cp_2M(SbF_6)_2$  ( $M = Ti, 1; V, 2$ )

	$Cp_2Ti(SbF_6)_2$	$Cp_2V(SbF_6)_2$
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	12.922(3)	12.700(3)
<i>b</i> , Å	15.403(3)	15.184(3)
<i>c</i> , Å	8.627(1)	8.669(2)
<i>Z</i>	4	4
$D_{ber}$ , g/cm <sup>3</sup>	2.513	2.593
$\mu$ , cm <sup>-1</sup>	34.2	36.0
$\theta_{max}$ , °	25	25
unabhängige Reflexionen	1565	1532
benutzte Reflexionen	1358	1224
Kriterium	$F_o > 2\sigma(F_o)$	$F_o > 3\sigma(F_o)$
<i>R</i>	0.065	0.075
$R_w(F)$	0.068	0.070

Ausbeute: 3.84 g (99.8%). Gef.: C, 18.72; H, 1.67.  $C_{10}H_{10}F_{12}Sb_2Ti$  (649.55) ber.: C, 18.49; H, 1.55%.

IR: Entspricht Literatur-Angaben [2].

<sup>1</sup>H-NMR: Tabelle 1.

#### $Cp_2V(SbF_6)_2$ (2)

Die Darstellung von **2** erfolgte nach Literatur-Vorschrift [3]. Abweichend hiervon wurde das Rohprodukt (ca. 1.5 g) aus einer 1 : 1-Mischung, bestehend aus SO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>ClF, durch langsames Abkondensieren des Solvens bei Raumtemperatur umkristallisiert. (Ausbeute nach Umkristallisation: 65%). Gef.: C, 18.23; H, 1.40.  $C_{10}H_{10}F_{12}Sb_2V$  (652.61) ber.: C, 18.40; H, 1.54%.

IR: Entspricht Literatur-Angaben [3].

#### $Cp_2Ti(Sb_2F_{11})_2$ (3)

Auf eine gefrorene Lösung von 0.7642 g **1** (1.18 mmol) in 5 ml SO<sub>2</sub> werden bei -196 °C 0.5215 g SbF<sub>5</sub> (2.41 mmol) kondensiert. Nach Erwärmen auf 25 °C werden 0.5 ml der Lösung direkt in ein NMR-Röhrchen filtriert und spektroskopisch vermessen (Tabelle 1).

#### Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å; Graphitmonochromator; Raumtemperatur). Die Kristalldaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Intensitäten wurden im  $\theta/2\theta$ -Betrieb gemessen. An beiden Messreihen wurde eine Absorptionskorrektur [12] angebracht. Als Startkoordinaten zu den weiteren Rechnungen wurden die Atomkoordinaten von  $Cp_2Ti(AsF_6)_2$  [4] benutzt. (Diskussion der relativ hohen Fehler, die sich bei der Verfeinerung ergaben: s. Strukturelle Aspekte).

#### Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

**Literatur**

- 1 P. Gowik und Th. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 35.
- 2 Th. Klapötke, *Polyhedron*, 7 (1988) 1221.
- 3 P. Gowik, Th. Klapötke und J. Pickardt, *Organometallics*, im Druck.
- 4 Th. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 173.
- 5 T.E. Mallouk, G.L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco und N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3167.
- 6 A.C. Clark und A. Shaver, *J. Coord. Chem.*, 4 (1975) 243.
- 7 G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1234.
- 8 J.F. Liebman und A. Greenberg (Hrsg.), *From Atoms to Polymers*, Vol. 11 in: *Molecular Structure and Energetics*, N. Burford, J. Passmore und J.C.P. Sanders, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1989) 53.
- 9 N.N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1984), S. 659.
- 10 R.B. King und N. Welcman, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2540.
- 11 H. Suzuki und T. Takiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (1975) 2460.
- 12 N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst.*, A, 39 (1983) 158.