

Journal of Organometallic Chemistry, 398 (1990) 1-52
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21051

Review

**SYNTHESE, STRUKTUR, THERMODYNAMIK UND REAKTIVITÄT
 VON METALLOCEHHEXAFLUOROPNIKOGENAT-KOMPLEXEN
 DER 4. BIS 7. GRUPPE**

Petra Gowik und Thomas Klapötke

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

(Eingegangen den 17. April 1990)

Inhalt

1	Introduction - Summary	2
2	Einleitung	4
3	Präparative Aspekte	5
4	Thermodynamische Aspekte	11
5	Struktur und Bindung	26
6	Reaktionen der Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexe	31
7	Zusammenfassung	40
8	Anhang	43
9	Literatur	48

Abkürzungen

Cp : η^5 -C₅H₅, Cyclopentadienyl Me : η^1 -CH₃, Methyl
 R-11 : CFC1₃ B.E. : Bindungsenergie
 I.P. : Ionisierungspotential
 F.I.A. : Fluoridionen-Affinität ss : Standardzustand
 E.A. : Elektronenaffinität

1 Introduction - Summary

It has been the goal of the authors of this review, to prepare, in quantitative yield, in one easy step, simple organometallic complexes that are the first examples of a new class of compounds and which open up new areas of organo transition metal chemistry. We found such to be the case for the covalent and ionic metallocene hexafluoropnicogenate complexes and related species. As elemental fluorine and several transition metal (WF_6) and main group fluorides (AsF_5 , SbF_5 , BiF_5) show strong oxidation power and are well known oxidizers in inorganic chemistry, we established the convenient use of these agents in organometallic chemistry too. Furthermore, we attempt to establish the criteria governing the existence of the synthesized hexafluoropnicogenate complexes and some related salts on the thermodynamic grounds and provide means of predicting new compounds.

For instance $Cp_2Ti(PF_6)_2$ was known to be unstable with respect to Cp_2TiF_2 and PF_5 since 15 years. On the basis of a simple Born-Haber cycle we estimated that the increased fluoride ion affinity of AsF_5 and SbF_5 , compared with that of PF_5 , should be sufficient to stabilize the corresponding As and Sb hexafluoropnicogenate complexes. Subsequently we prepared in quantitative yield and characterized by X-ray crystallography $Cp_2Ti(AsF_6)_2$ and $Cp_2Ti(SbF_6)_2$, which represent the first well characterized F coordinated metallocene hexafluoropnicogenate species. And it was just in this year that we were able to prepare $Cp_2Ti(BiF_6)_2$, the last missing member in the family of the titanocene hexafluoropnicogenate complexes and one of the very few examples in organometallic chemistry with a BiF_6 unit coordinated as a complex ligand.

The remarkable potential interest of fluorine chemistry in the organometallic area may also be illustrated by the

fact, that even aqua regia oxidizes molybdenocene dichloride and tungstenocene dichloride to oxidation state +V only, yielding the paramagnetic $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), but the diamagnetic dications $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) were prepared quantitatively by oxidation of the neutral dichlorides with stoichiometric amounts of AsF_5 as oxidizing agent. The crystal structures were determined and so now one can compare the dependence of the structure of the oxidation state and the positive charge in the isoelectronic series of the species Cp_2ZrCl_2 , $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$ (from Cp_2NbCl_2 and BF_3/F_2) and $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$. Moreover, the series $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{n+}$ ($n = 0, 1, 2$) is now completed too. $[\text{Cp}_2\text{MoMe}_2]^{2+}$ represents a stable Mo(VI) species where Mo is coordinated to carbon only. The trication $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{3+}$ represents the first example of a rhenocene dichloride, containing the central metal atom in its highest oxidation state.

The metallocene hexafluoropnicogenate complexes are of interest not just on account of their structure, bonding and stability, but also in respect of their remarkable potential as starting materials for the preparation of novel organometallic species. For example, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ reacts with S_4N_4 to form a stable cationic complex of the composition $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_4\text{N}_4)]^{2+}[\text{AsF}_6]^{-2}$, whereas $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ does not react with S_4N_4 . On the other hand, the decomposition of the endothermic Se_4N_4 is catalyzed by $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ and both species react spontaneously under N_2 evolution. With nitriles titanocene bishexafluoroarsenate reacts to give the expected Lewis base adducts $[\text{Cp}_2\text{TiL}_2]^{2+}[\text{AsF}_6]^{-2}$ with $\text{L} = \text{MeCN}, \text{HCN}, \text{ICN}$ but not CF_3CN and BrCN (because of the high electronegativity of Br and the CF_3 group which causes a too low basicity of the nitrile to act as a base).

The aim of this review is to investigate the more stable metallocene hexafluoropnicogenate complexes which contain the central metal atoms in their highest oxidation

states. We direct our attention primarily to the compounds that can be prepared and isolated in high yields and can be stored ("in a bottle"). By necessity, an overview of the preparative routes is presented.

2 Einleitung

Das rasche Anwachsen der Übergangsmetallorganischen Chemie seit den fünfziger Jahren unseres Jahrhunderts ist bemerkenswert. Viele Klassen neuer Verbindungen sind dargestellt worden und darüberhinaus gelang die Entdeckung zahlreicher unerwarteter chemischer Reaktivitäten. Diese Chemie führte somit zur Entwicklung neuer Methoden in der organischen Synthese und zu besserem Verständnis katalytischer Prozesse [1]. Besonderes Interesse galt hierbei der Metallorganischen Chemie mit Metallatomen in niederen Oxidationsstufen [2-5]. Dies ist verständlich, da Organometall-Komplexe so überaus erfolgreich bei der Knüpfung von C-C- und C-H-Bindungen eingesetzt werden können [5]. Erst in den letzten Jahren begann sich die Metallorganische Chemie, nicht zuletzt unter dem immer lauter werdenden Ruf nach "neuen Materialien", wieder stärker der anorganisch orientierten Forschung und den höheren Oxidationsstufen zuzuwenden. Sowohl die akademische als auch die praktische Signifikanz der Organometallchemie in hohen Oxidationsstufen arbeiteten Wolfgang A. Herrmann et al. am Beispiel des Rheniums brillant heraus [5].

Das Ziel der Autoren, deren Arbeit im vorliegenden Übersichtsartikel zusammengefasst ist, bestand nun darin, in möglichst quantitativer Ausbeute und bevorzugt nur einem Reaktionsschritt einfache Organometall-Komplexe darzustellen, die die ersten Beispiele einer neuen Verbindungsklasse sind und gleichzeitig neue Arbeitsgebiete der Organübergangsmetall-Chemie eröffnen. Wir fanden, daß diese

Anforderungen für die kovalenten und ionischen Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexe und einige verwandte Spezies erfüllt sind. Während elementares Fluor sowie zahlreiche Übergangsmetall- (WF_6) und auch Hauptgruppen-Fluoride (AsF_5 , SbF_5 , BiF_5) starke Oxidationskraft besitzen und in der Anorganischen Chemie gut bekannte Oxidationsmittel darstellen [6], zeigten wir deren angenehmen Einsatz auch in der Organometall-Chemie auf. Darüberhinaus versuchen wir auf der Basis einfacher thermodynamischer Betrachtungen Kriterien zu entwickeln, die die Existenz oder Nichtexistenz von Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexen erklären und somit die Möglichkeit der Vorhersage neuer Verbindungen bieten.

Ziel dieser Arbeit ist es, die stabilen Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexe, die die Zentralmetallatome in ihren jeweils höchsten Oxidationsstufen enthalten, zu diskutieren. Wir schenken hierbei unsere Aufmerksamkeit speziell solchen Verbindungen, die in hohen Ausbeuten dargestellt und isoliert werden können und geben dabei ebenfalls einen Überblick über die eingesetzten präparativen Arbeitsmethoden.

3 Präparative Aspekte

Obwohl eine Vielzahl von Darstellungsmethoden für die Synthese ionischer und kovalenter Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexe existiert, haben sich die direkte Oxidation niederwertiger Spezies mit AsF_5 als Oxidans (C), sowie die Chlorid-Hexafluoropnikogenat-Austauschreaktion durch die Umsetzung von Metallocendichloriden mit Silberhexafluoroarsenat (A) als besonders günstig erwiesen. Während im ersten Fall das leicht flüchtige AsF_5 als Reduktionsprodukt entsteht, kann das in der zweiten Reaktion gebildete, in SO_2 schwerlösliche, $AgCl$ leicht durch Filtration abgetrennt werden. Eine

weitere Variante zur Synthese kationischer Metallocen-Komplexe (D) besteht in der Umsetzung von neutralen Metallocenhexafluoroarsenat-Spezies (Bildung gemäß A) mit Lewis-Basen. Die Durchführung sämtlicher Versuche erfolgte in flüssigem SO_2 als Lösungsmittel [7], die einzige Ausnahme hierbei bilden die Oxidationsreaktionen mit elementarem Fluor, die in R-11 durchgeführt wurden [7]. Zur Umkristallisation bzw. Einkristall-Züchtung erwiesen sich ebenfalls SO_2 bzw. Mischungen aus SO_2 mit R-11, SO_2ClF , SO_2F_2 oder AsF_3 als besonders günstig.

A Chlorid-Hexafluoropnikogenat-Austausch

Besitzen Metallocenchloride des Typs Cp_2MCl_n ein so großes Redox-Potential, daß sie von Ag^+ nicht weiter oxidiert werden können (E° , $\text{Ag}^+/\text{Ag} = 0.80 \text{ V}$) [8] (was für alle Metallocenchloride zutrifft - vgl. B -, in denen die Zentralmetall-Atome in der Oxidationsstufe ihrer Gruppen-Nummer, also der höchsten stabilen Oxidationsstufe, vorliegen), oder ist die Oxidation mittels Ag^+ wie im Fall des Cp_2VCl_2 kinetisch gehemmt [9], so bietet der $\text{Cl}^-/\text{EF}_6^-$ -Austausch durch Umsetzung mit AgEF_6 (E = P, As, Sb) eine geeignete Möglichkeit zur Synthese der entsprechenden Hexafluoropnikogenat-Analoga (Gl. 1) [9-11].



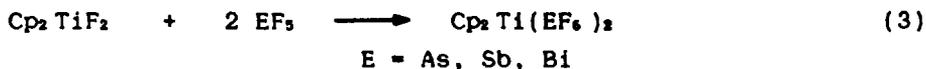
Auf diesem Reaktionsweg gelang die Darstellung zahlreicher Titanocen- und Vanadocenhexafluoropnikogenat-Komplexe (Tab. 1). Allerdings muß die Fluoridionen-Affinität der korrespondierenden Lewis-Säure EF_6 hinreichend groß sein, um eine "Dissoziation" der gebildeten Spezies unter Ausbildung der Metallocenfluoride gemäß Gl. 2 zu verhindern (s. Kap. 4) [9-12].



So "zersetzen" sich beispielsweise $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PF}_6)_2$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BF}_4)_2$ zu Cp_2TiF_2 und PF_3 bzw. BF_3 [13-15], während $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ auch in Substanz beständig sind [10,11]. Im Fall der Zirconocen- und Hafnocen-Chemie ist die M-F-Bindungsenergie (M = Zr, Hf) so groß (s. Kap. 4), daß bislang keine Lewis-Säure EF_3 gefunden werden konnte, deren Fluoridionen-Affinität ausreicht, um Spezies des Typs $\text{Cp}_2\text{M}(\text{EF}_{n+1})_2$ zu stabilisieren [12].

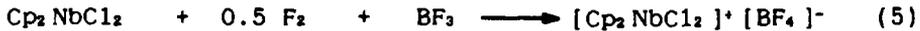
B Reaktionen mit Lewis-Säuren als Fluoridionen-Akzeptoren

Neben der AgCl -Salzeliminierungsreaktion (A) hat sich zur Darstellung kovalenter Hexafluoropnikogenat-Komplexe auch die Umsetzung der Metallocendifluoride mit den entsprechenden Pnikogenpentafluoriden bewährt (Gl. 3) [10,16].

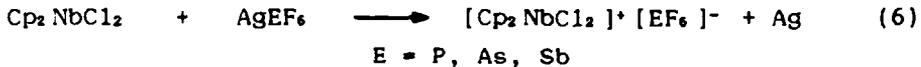


C Oxidation niederwertiger Metallocen-Spezies

Zur Oxidation niederwertiger Metallocen-Komplexe eignen sich besonders solche Oxidantien, die zu keinen bzw. leicht abtrennbaren, d.h. unlöslichen, festen oder gasförmigen, Nebenprodukten führen. Keine Nebenprodukte werden beispielsweise dann erhalten, wenn in ionischen Komplexen die reduzierte Spezies selbst das Anion ausbildet, wie es bei der Oxidation mit elementarem Fluor (unter Anwesenheit eines geeigneten F-Akzeptors) bzw. WF_6 der Fall ist [7,17]. Beispiele für beide Reaktionen finden sich in der Niobocen-Chemie (Gl. 4, 5).



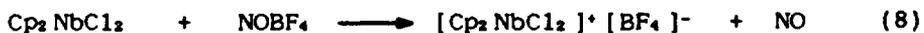
Ein leicht abtrennbares, festes (unlösliches) Reduktionsprodukt stellt elementares Silber dar (Gl. 6) [7,9].



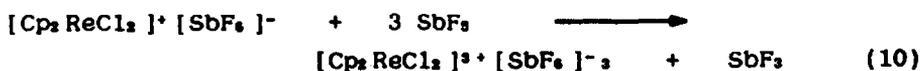
Auch Iod-Kationen sind als Oxidationsmittel geeignet, besonders dann, wenn die gebildeten Komplex-Spezies ionischer Natur und in Frigen (Extraktion), worin sich Iod gut löst, unlöslich sind (Gl. 7) [7].



Zu gasförmigen bzw. leicht flüchtigen Nebenprodukten führen die Umsetzungen mit Nitrosylsalzen [7] und Arsenpentafluorid [7,9,18] als Oxidantien (Gl. 8,9). Zahlreiche Beispiele finden sich in der Chemie der 5. bis 7. Gruppe.



Da AsF_3 im Gegensatz zu SbF_3 (fest) leicht flüchtig ist und SbF_3 darüberhinaus zur Ausbildung von Komplexen des Typs $\text{SbF}_3 \cdot \text{SbF}_5$ neigt [19], ist generell AsF_5 gegenüber dem hochviskosen SbF_5 als Oxidans vorzuziehen, obwohl auch SbF_5 mehrfach erfolgreich in der Synthese eingesetzt wurde (Gl. 10) [18,20].



D Reaktionen neutraler Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexe mit Lewis-Basen

In neutralen Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexen sind die EF_6 -Einheiten über $M \cdots F \cdots E$ -Brücken nur relativ schwach an das Metallocen-Zentrum koordiniert (s. Kap. 5) und können somit leicht durch die Umsetzung selbst mit relativ schwachen Lewis-Basen unter Ausbildung kationischer Metallocen-Spezies in das Anion verdrängt werden. Interessante Beispiele liefern die Reaktionen mit Nitrilen [21,22], sowie die Umsetzung mit S_4N_4 [22] (Gl. 11, 12).

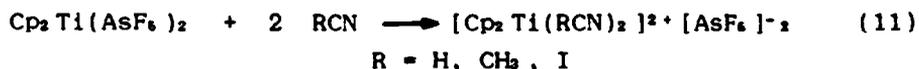


Tabelle 1 Darstellung von Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexen und verwandter Spezies

Spezies	Darstellung	Ausb. (%)	Lit.
$Cp_2Ti(AsF_6)_2$ (1)	$Cp_2TiF_2 + AsF_5$ $SO_2, -20^\circ C$	99	10
1	$Cp_2TiCl_2 + AgAsF_6$ $SO_2, +25^\circ C$	95	10
$Cp_2Ti(SbF_6)_2$ (2)	$Cp_2TiF_2 + SbF_5$ $SO_2, -20^\circ C$	99	16
2	$Cp_2TiCl_2 + AgSbF_6$	94	11
$Cp_2Ti(BiF_6)_2$ (3)	$Cp_2TiF_2 + BiF_3$, $SO_2 C1F/HF, -30^\circ C$	58	23
$[Cp_2Ti(MeCN)_3][AsF_6]_2$ (4)	1 + MeCN MeCN, $+25^\circ C$	99	21

[Cp ₂ Ti(MeCN) ₂][AsF ₆] ₂ (5)	4 / +40°C, Vak./7d	99	21
[Cp ₂ Ti(HCN) ₂][AsF ₆] ₂ (6)	1 + HCN, SO ₂ , +20°C	91	22
[Cp ₂ Ti(ICN) ₂][AsF ₆] ₂ (7)	1 + ICN, SO ₂ , +20°C	88	22
[Cp ₂ Ti(S ₄ N ₄)] [AsF ₆] ₂ (8)	1 + S ₄ N ₄ , SO ₂ , +20°C	96	22
Cp ₂ VC1 ₂ (9)	Cp ₂ VC1 ₂ + AgAsF ₆ SO ₂ , +25°C	76	9
Cp ₂ V(SbF ₆) ₂ (10)	Cp ₂ VC1 ₂ + AgSbF ₆ SO ₂ , +25°C	65	9
[Cp ₂ VC1 ₂][AsF ₆] (11)	Cp ₂ VC1 ₂ + AsF ₅ SO ₂ , -20°C	84	9
[Cp ₂ NbCl ₂][AsF ₆] (12)	Cp ₂ NbCl ₂ + AgAsF ₆ SO ₂ , +20°C	92	7
12	Cp ₂ NbCl ₂ + AsF ₅ , SO ₂ , -20°C	100	7
12	Cp ₂ NbCl ₂ + I ₃ AsF ₆ SO ₂ , +20°C	99	7
[Cp ₂ NbCl ₂][SbF ₆] (13)	Cp ₂ NbCl ₂ + AgSbF ₆ SO ₂ , +20°C	93	7
13	Cp ₂ NbCl ₂ + SbF ₅ SO ₂ , -20°C	98	7
13	Cp ₂ NbCl ₂ + NOSbF ₆ SO ₂ , -20°C	98	7, 9
[Cp ₂ NbCl ₂][BF ₄] (14)	Cp ₂ NbCl ₂ + NOBF ₄ SO ₂ , -20°C	96	7
14	Cp ₂ NbCl ₂ + F ₂ + BF ₃ CFC1 ₃ , -95°C	89	7
[Cp ₂ NbMe ₂][AsF ₆] (15)	Cp ₂ NbMe ₂ + AsF ₅ SO ₂ , -30°C	86	24
[Cp ₂ NbCl ₂][AlCl ₄] (16)	13 + CsAlCl ₄ SO ₂ , +30°C	92	17
[Cp ₂ NbCl ₂][WF ₆] (17)	Cp ₂ NbCl ₂ + WF ₆ SO ₂ , -20°C	99	17
[Cp ₂ MoCl ₂][AsF ₆] ₂ (18)	Cp ₂ MoCl ₂ + AsF ₅ SO ₂ , -20°C	99	18

$[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2][\text{SbF}_6]_2$ (19)	$\text{Cp}_2\text{MoCl}_2 + \text{SbF}_5$ $\text{SO}_2, -20^\circ\text{C}$	99	18
$[\text{Cp}_2\text{MoMe}_2][\text{AsF}_6]_2$ (20)	$\text{Cp}_2\text{MoMe}_2 + \text{AsF}_5$ $\text{SO}_2, -30^\circ\text{C}$	93	24
$[\text{Cp}_2\text{WCl}_2][\text{AsF}_6]_2$ (21)	$\text{Cp}_2\text{WCl}_2 + \text{AsF}_5$ $\text{SO}_2, -20^\circ\text{C}$	99	18
$[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2][\text{SbF}_6]_3$ (22)	$[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2][\text{SbF}_6]$ $+ \text{SbF}_5, \text{SO}_2, -20^\circ\text{C}$	96	20

4 Thermodynamische Aspekte

Während im vorangegangenen Kapitel einige Aspekte bezüglich der präparativen Darstellung von stabilen, d.h. isolierbaren, Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexen diskutiert wurden, soll im nun folgenden Abschnitt versucht werden, diese Stabilität auf der Basis einfacher thermodynamischer Argumente zu verstehen, um die Existenz bzw. Nichtexistenz bestimmter Spezies erklären zu können. Hierbei soll den folgenden Punkten besondere Beachtung geschenkt werden:

- Reaktionsverhalten der Metallocendifluoride der 4. Gruppe gegenüber Pnikogenpentafluoriden als Fluoridakzeptoren.
- Diskussion der Frage: Oxidation oder AgCl-Eliminierung bei der Umsetzung von Metallocendichloriden der 5. Gruppe in der Oxidationsstufe +IV?
- Oxidationsreaktionen der Metallocendichloride der 5. bis 7. Gruppe unter Einsatz verschiedenartiger Oxidantien.

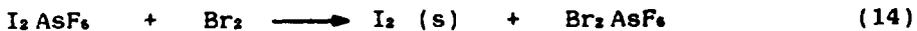
In die Problematik einführend jedoch soll zuerst an dieser Stelle die Oxidation des Niobocendichlorids in SO_2 mittels I_3^+ (Reduktion zu I_2) diskutiert werden, die wie folgt formuliert werden kann:



Hieraus erhält man die Gleichgewichtskonstante zu:

$$K = \frac{[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2\text{AsF}_6] \cdot [\text{I}_2]^{3/2}}{[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2] \cdot [\text{I}_3\text{AsF}_6]}$$

Es ist zu beachten, daß es sich hierbei um eine Reaktion in Lösung handelt und für I_2 die Konzentration des gelösten Iods einzusetzen ist. Bewußt wurden für die experimentellen Arbeiten nur solche Oxidationsmittel gewählt, bei denen die zu erwartenden Reaktionsnebenprodukte in einer anderen Phase als die gewünschten, in SO_2 löslichen, Produkte anfallen. So entsteht bei der Oxidation mit NOsBF_6 bzw. NOBF_4 gasförmiges NO , bei der Umsetzung mit AgAsF_6 und AgSbF_6 festes, in SO_2 unlösliches, Silber und im Falle der Reaktion mit I_3AsF_6 ebenfalls festes, unlösliches Iod. Die Konzentrationen der reduzierten Nebenprodukte in Lösung nehmen somit, verglichen mit den Oxidationsprodukten, kleine Werte an, d.h. sie "entziehen" sich dem Gleichgewicht und "verschieben" dieses in Richtung der angestrebten Produkte. Darüberhinaus hat die Phasentrennung von gewünschten Oxidations- und Nebenprodukten zusätzlich auch noch den praktischen Vorteil der leichten Separierbarkeit und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Dessenungeachtet funktioniert der "Phasentrick" natürlich nur dann, wenn die Reaktion thermodynamisch erlaubt ist. So fiel bei der Oxidation des in SO_2 löslichen Broms mit dem ebenfalls löslichen I_3AsF_6 zwar ebenfalls unlösliches Iod an, jedoch ist die wie folgt zu formulierende Reaktion nicht zu beobachten:



Der Grund hierfür ist in dem positiven Wert von ΔH° bei $\Delta S^\circ = 0$ zu sehen, beide Größen sind nach der Gibbs-Helmholtz-Beziehung wie folgt miteinander verknüpft:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ.$$

Für eine Oxidation des Br_2 (zu Br_2AsF_6 , welches eine negative Bildungswärme aus den Elementen hat [25]) gemäß obiger Gleichung (14) sprechen zwar der Energiegewinn durch die große Gitterenergie des festen Iods (für H_2O : $\text{I}_2(\text{aq.}) \longrightarrow \text{I}_2(\text{s})$, $\Delta H = -5.4 \text{ kcal/mol}$ [26]) sowie die Zunahme an Kristallgitterenergie beim Übergang von I_2AsF_6 zu Br_2AsF_6 (3.0 kcal/mol [25]), jedoch werden beide Werte kompensiert durch die endotherme Redox-Reaktion:



mit $\Delta H = +27.2 \text{ kcal/mol}$ [25,26]; somit erhält man für den Redox-Prozeß, formuliert für die Elemente in den Standardzuständen ($\text{Br}_2(1) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{aq.})$, $\Delta H = -0.6 \text{ kcal/mol}$ [26]), gemäß Gleichung 16 $\Delta H(16) = +21.2 \text{ kcal/mol}$ [25].



Wie man leicht sieht, ist also für das Ablaufen einer Reaktion im thermodynamischen Sinne nicht entscheidend, wie groß die Bildungsenthalpien der beteiligten Reaktionspartner sind, sondern vielmehr, welchen Wert die Reaktionsenthalpie annimmt. Ohnehin sind metallorganische Verbindungen (z.B. Cp_2TiCl_2 oft thermodynamisch instabil bezüglich einer weitgehenden Zersetzung, jedoch sind viele Gruppen (Cp^- , Cp_2M , ...) kinetisch stabilisiert. Beispielsweise wäre eine Zersetzung von Cp_2TiCl_2 in festes Titan(II)chlorid und die Elemente gemäß Gleichung 17 thermodynamisch erlaubt mit $\Delta H = -30.8 \text{ kcal/mol}$ [27].



Eine Bildung exothermer, gesättigter Kohlenwasserstoffe (CH_4 , C_2H_6 , ...) würde sogar zu noch negativeren ΔH -Werten führen [26].

Mit diesen Betrachtungen sollte gezeigt werden, daß es durchaus angebracht ist, auch in der Organometallichemie die Reaktionsenthalpien (mehr als die Bildungswärmen) für geplante Reaktionen, die kinetisch bzw. mechanistisch sinnvoll erscheinen, abzuschätzen, um im Rahmen einer gezielten Syntheseplanung über das energetische "Verständnis" nur thermodynamisch erlaubte Reaktionen durchzuführen und die Reaktionspartner dementsprechend auszuwählen.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die im folgenden verwandten thermodynamischen Daten mit einem gewissen Fehler behaftet sind. So mögen einige Daten entweder fehlerhaft abgeschätzt oder mit einem gewissen Meßfehler behaftet sein, andererseits werden vorerst nur ΔH - und nicht ΔS -Werte diskutiert, jedoch wird die Entropie ebenfalls berücksichtigt werden, wo es notwendig erscheint. Wesentlich ist, daß in allen Fällen die bewußt einfach gehaltenen Abschätzungen jeweils mit dem experimentell beobachteten Reaktionsverhalten in Einklang sind.

Exemplarisch soll an dieser Stelle nun für die Oxidationsreaktion von Cp_2NbCl_2 mit I_2AsF_6 auch die Entropie abgeschätzt werden. Die Reaktion verlaufe entsprechend Gleichung 18.



Die Standard-Entropie von $I_2(s)$ ist bekannt zu $S^\circ(I_2, s) = 27.8 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$ [26]. Die Entropien der übrigen Komponenten können gemäß der Beziehung:

$$S^\circ [\text{cal/K}\cdot\text{mol}] = 0.44 V_M [\overset{\circ}{\text{Å}}^3]$$

grob aus dem Mol(ekel)volumen V_M (in $\overset{\circ}{\text{Å}}^3$) abgeschätzt werden [28]; die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2 Abgeschätzte Entropien

Verbindung	$V_M [\text{Å}^3]$	$S^\circ [\text{cal/K}\cdot\text{mol}]$	Lit.
Cp_2NbCl_2	263	115.8	29
I_2AsF_6	240	105.5	25,30,31
$[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{AsF}_6]$	357	157.2	25

Mit den angegebenen Werten erhält man die Reaktionsentropie (Gl. 18) zu

$$\Delta S^\circ = - 22.5 \text{ cal/K}\cdot\text{mol};$$

hieraus folgt für $T \Delta S$ mit $T = 298 \text{ K}$:

$$T \Delta S = - 6.7 \text{ Kcal/mol.}$$

Das Einsetzen dieses Wertes und des ΔH -Wertes ($\Delta H = - 79 \text{ Kcal/mol}$, s.u.) in die Gibbs-Helmholtz-Beziehung liefert die freie Enthalpie zu:

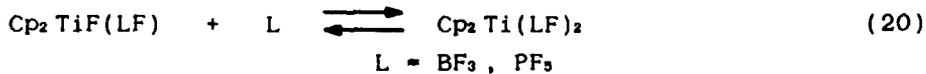
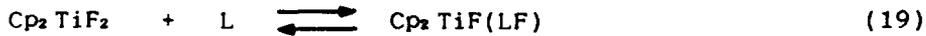
$$\Delta G^\circ = - 72.2 \text{ Kcal/mol.}$$

Deutlich zeigt dieses Ergebnis, daß zwar die Entropie gegen die Oxidation und damit die Niobocen(V)-Salzbildung arbeitet, der Einfluß dieser Größe aber im Vergleich zur stark durch die Reaktionsenthalpie begünstigten Redox-Reaktion vernachlässigbar gering ist; somit soll im folgenden bei Redox-Reaktionen auf eine detailliertere Diskussion der Entropie-Werte verzichtet werden.

A Reaktionsverhalten der Metallocendifluoride der 4. Gruppe gegenüber Pnikogenpentafluoriden als Fluoridakzeptoren

Allgemein besitzen Übergangsmetallhalogenide Lewis-Base-Eigenschaften, und es ist vermutet worden, daß die Metall-Halogen-Bindung in den gebildeten Komplexen erhalten bleibt [32]. Andererseits wurde bereits früher die Bildung

von Cp_2TiF_2 bei der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit Fluor enthaltenden Agentien wie CF_3S^- , BF_4^- und PF_6^- beobachtet [13-15], wobei später Gleichgewichtsreaktionen in Lösung diskutiert wurden (Gl. 19, 20) [33].



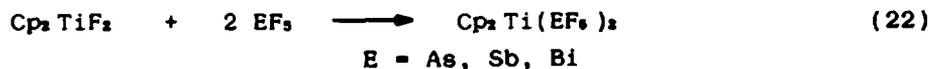
Da einerseits die Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit AgPF_6 zur Bildung von Cp_2TiF_2 (neben AgCl und PF_5) führt [33] und andererseits NMR-spektroskopische Hinweise auf die Existenz von $\text{Cp}_2\text{Ti(PF}_6)_2$ in Lösung gefunden werden konnten [33] (vgl. Gl. 19, 20), kann für die Gleichgewichtsreaktion entsprechend Gleichung 21 der ΔG -Wert grob zu $\Delta G^\circ = 0$ abgeschätzt werden.



Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß gilt:

$$\Delta S^\circ(21) = \Delta S^\circ(22)$$

kann die größere Stabilität von $\text{Cp}_2\text{Ti(AsF}_6)_2$ und $\text{Cp}_2\text{Ti(SbF}_6)_2$ (Gl. 22) im Gegensatz zu $\text{Cp}_2\text{Ti(PF}_6)_2$ bezüglich der Zersetzung zu Cp_2TiF_2 (s.o.) durch die höhere Fluoridionen-Affinität von AsF_5 und SbF_5 gegenüber PF_5 (und auch BF_3) erklärt werden [10,16]. Für die um ca. 10 kcal/mol (s. Kap. 8) stärkere F-Affinität des AsF_5 im Vergleich zu PF_5 (Gl. 23) kann die höhere Kernladung am As verantwortlich gemacht werden, was ein allgemeiner Trend ist; so sind generell As(V)-Verbindungen stärkere Oxidationsmittel als ihre P(V)-Analoge [34].

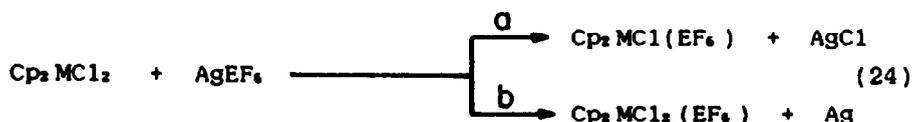




B Reaktionsverhalten von Metallocen(IV)dichloriden gegenüber AgEF_6 -Salzen (E = As, Sb)

Werden d^0 -konfigurierte Metallocendichloride, d.h. Vertreter der 4. Gruppe, mit Silberhexafluoropnikogenat-Salzen umgesetzt, so erfolgt in jedem Fall im ersten Reaktionsschritt unter AgCl -Abscheidung ein $\text{Cl}^-/\text{EF}_6^-$ -Ligandenaustausch und die M-F -Bindungsstärke sowie die Fluoridionen-Affinität der Lewis-Säure EF_6 sind entscheidend, ob die gebildeten Spezies stabil sind oder sich weiter zersetzen (s. A).

Andere Verhältnisse liegen vor, wenn d^1 - (V, Nb, Ta) oder d^2 -konfigurierte (Mo, W, Re) Metallocendichloride mit AgEF_6 umgesetzt werden. Denkbar ist jetzt ein analoges Reaktionsverhalten zu den Vertretern der 4. Gruppe (Gl. 24 a) oder aber eine Oxidation des Metallocen-Fragmentes unter Reduktion des Ag^+ zu elementarem Silber (Gl. 24 b).



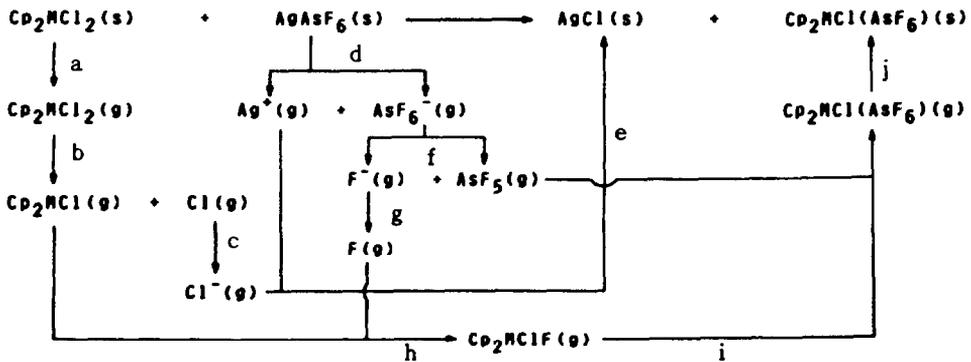
(M = d^1 - oder d^2 -Metall; E = Pnikogen)

Im Fall der Oxidation (24 b) kommt ein weiterer struktureller Aspekt hinzu, dem die Konkurrenz zwischen sterischer und elektronischer Präferenz zugrunde liegt: Besitzen Derivate wie $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2(\text{EF}_6)$ analog zum röntgenographisch charakterisierten $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{EF}_6)_2$ (E = As, Sb) [10,16] eine direkte $\text{Nb} \cdots \text{F} \cdots \text{E}$ -Wechselwirkung mit der Koordinationszahl fünf am Niob, oder bilden sich aus sterischen Gründen

16-Elektronen-Komplexe mit der Koordinationszahl vier analog zum stabilen $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_2]^{2+}[\text{AsF}_6]^{-2}$ [21]?

Für die Vanadium- und Niob-Vertreter soll die Frage Substitution oder Oxidation zuerst auf der Basis thermodynamischer Überlegungen diskutiert werden. Ein Born-Haber-Zyklus, der den ersten Schritt der Sublimationsreaktion repräsentiert, findet sich in Schema 1, die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Schema 1 Born-Haber-Zyklus zur Abschätzung der Reaktions-Enthalpien bei der Substitution ($\text{Cl}^-/\text{AsF}_6^-$) an Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$).

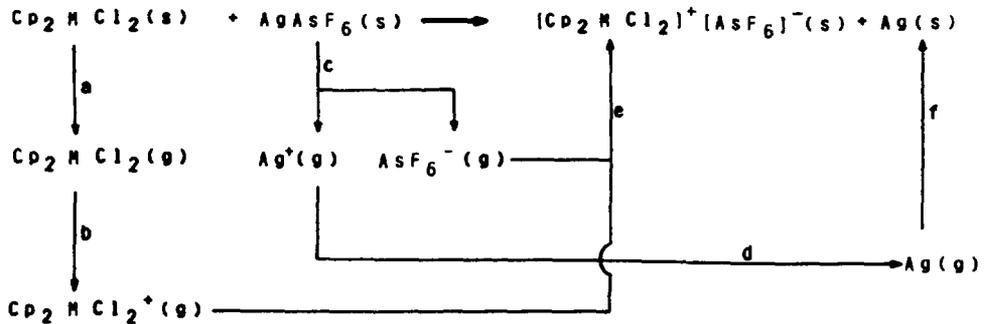


- a) Sublimationsenthalpie (s. j) b) B.E.(M-Cl)
 c) E.A.(Cl) d) + e) Gitterenergie f) F.I.A.(AsF₅)
 g) -E.A.(F) h) B.E.(M-F) i) $\Delta H^\circ(\text{Cp}_2\text{MClF} + \text{AsF}_5 \rightarrow \text{Cp}_2\text{MCl}(\text{AsF}_6))$ gleichgesetzt zu 10 kcal/mol; kalibriert an:
 $\Delta H^\circ(\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PF}_6)_2 \rightarrow \text{Cp}_2\text{TiF}_2 + 2 \text{PF}_5) = 0$ kcal/mol (s. Anhang, Kap. 8) j) Sublimationsenthalpie: $\Delta H_{\text{sub}}(a)$ gleichgesetzt mit $-\Delta H_{\text{sub}}(j)$.

Die Oxidation von Cp_2VCl_2 und Cp_2NbCl_2 wird unter der Annahme der Ausbildung vierfach koordinierter, kationischer Spezies in einem Kreisprozeß, wie er sich in Schema 2

findet, beschrieben; die Ergebnisse befinden sich wiederum in Tabelle 3.

Schema 2 Born-Haber-Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpien der Oxidation von Cp_2VCl_2 und Cp_2NbCl_2 mittels $AgAsF_6$.



- a) Sublimationsenthalpie, gleichgesetzt mit $\Delta H_{sub}(Cp_2ZrCl_2)$
 b) Ionisierungspotential (s. begleitenden Text)
 c) Gitterenergie d) - I.P.(Ag) e) Gitterenergie
 f) Atomisierungsenergie (Ag).

Tabelle 3 Reaktionsenthalpien der entsprechend den Gleichungen 24a und 24b verlaufenden Reaktionen.

M	E	ΔH [kcal/mol]	
		24 a	24 b
V	As	- 7	- 48
Nb	As	- 21	- 56

Während sich Cp_2NbCl_2 entsprechend den thermodynamischen Abschätzungen verhält und spontan durch Ag^+ oxidiert

wird, (Abb. 1) [7,9], reagiert Cp_2VCl_2 mit AgAsF_6 überraschenderweise unter Substitution beider Chloro-Liganden und AgCl -Abscheidung (Abb. 1) [16], jedoch gelingt leicht die Oxidation von Vanadocendichlorid mittels AsF_5 [9] (s. C). Somit ist wahrscheinlich, daß auch für Cp_2VCl_2 die Reaktion entsprechend Gleichung 24 b zwar thermodynamisch erlaubt, aber kinetisch gehemmt ist.

Abbildung 1 Reaktionen von Niobocendichlorid

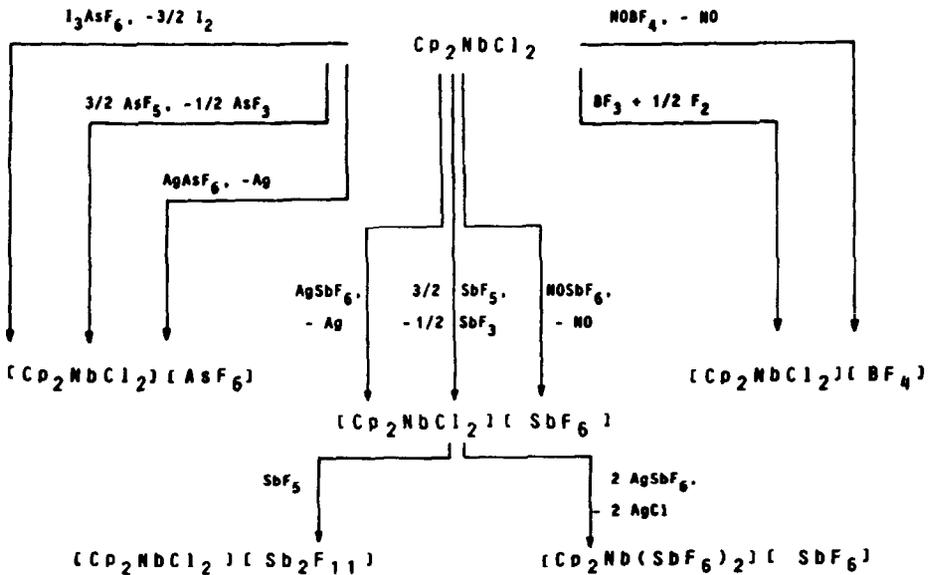
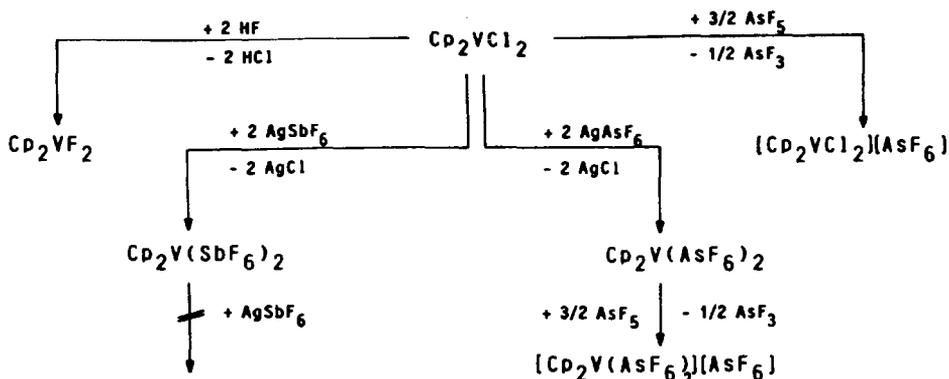


Abbildung 2 Reaktionen von Vanadocendichlorid



C Oxidationsreaktionen der Metallocendichloride der 5. Gruppe unter Einsatz verschiedenartiger Oxidantien

Die Oxidationsreaktionen von Cp_2NbCl_2 mittels I_3^+ , NO^+ und Ag^+ können mit Hilfe des in Schema 3 abgebildeten thermodynamischen Kreisprozesses dargestellt werden. Die zur Ermittlung der Reaktionsenthalpien benötigten Daten finden sich im Anhang (Kap. 8). Hierbei wurde die Sublimationswärme des Cp_2NbCl_2 gleich derjenigen in Cp_2ZrCl_2 zu 23.0 kcal/mol [35] angenommen. Das Ionisierungspotential von Cp_2NbCl_2 wurde abgeschätzt zu:

$$\begin{aligned}
 \text{I.P.}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2) &= 0.5(1.00+0.77) \cdot \text{I.P.}(\text{Cp}_2\text{VCl}_2) \\
 &= 134 \text{ kcal/mol.}
 \end{aligned}$$

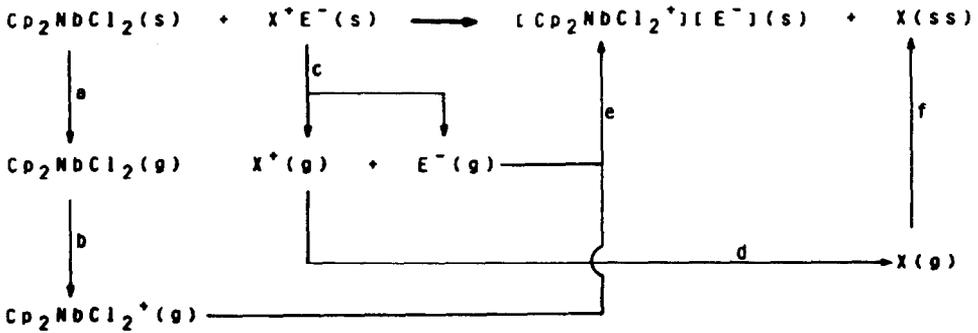
Die Kalibrierung der Energieniveaus erfolgte an $\text{I.P.}(\text{Cp}_2\text{VCl}_2) = 152 \text{ kcal/mol}$; das erste I.P. von Nb relativ zu V ist 1:1, das fünfte I.P.(Nb) relativ zu V ist 0.77:1.00 [8,26]. Diese Kalibrierung ist möglich, da das nichtbindende a_1 -Orbital in Cp_2MX_2 -Komplexen hauptsächlich aus dem

$1a_1$ -Orbital mit überwiegend Metallcharakter gebildet wird [36,37].

Zur Abschätzung der Kristallgitterenergie U_l aus dem Mol(ekel)volumen V_M [\AA^3] diene die lineare Beziehung:

$$U_l \text{ [kcal/mol]} = 556.3 (V_M \text{ [\AA}^3])^{-0.33} + 26.3 \text{ [28,38]}.$$

Schema 3 Born-Haber-Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpien bzgl. der Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+[\text{E}^-]$ aus Cp_2NbCl_2 und X^+E^- ($\text{E} = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{BF}_4$; $\text{X} = \text{Ag}, \text{NO}, \text{I}_3$).



- a) Sublimationsenthalpie (s. Text) b) I.P.
 c) Gitterenergie d) $-\text{I.P.}(\text{X})$ e) Gitterenergie
 f) Sublimationsenergie (I_2, Ag).

Die somit entsprechend Gleichung 25 erhaltenen Reaktionsenthalpien sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.



Tabelle 4 Reaktionswärmen zur Darstellung von
 $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{E}]^-$, abgeschätzt gemäß Schema 3.

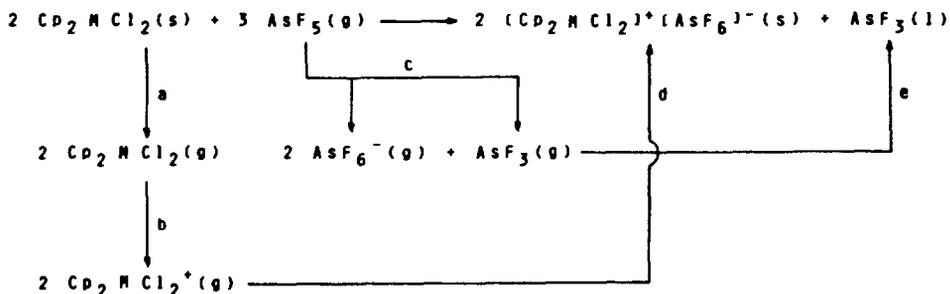
$X^+ \text{E}^-$	ΔH° [kcal/mol]
AgAsF ₆	- 56.0
AgSbF ₆	- 59.1
NOSbF ₆	- 27.0
NOBF ₄	- 14.1
I ₂ AsF ₆	- 78.9

Zur Ermittlung der Reaktionsenthalpien entsprechend der Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ aus Cp_2VCl_2 bzw. Cp_2NbCl_2 und AsF_5 bzw. von $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ aus Cp_2NbCl_2 , BF_3 und F_2 dienen die Zyklen, wie sie sich in Schema 4 bzw. Schema 5 finden. Die Enthalpie der Reaktion 26 wurde wie folgt abgeschätzt:



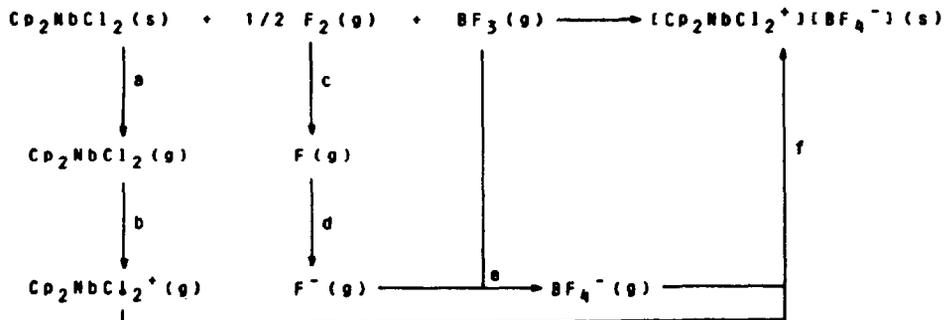
Teilreaktion	ΔH [kcal/mol]	Lit.
$\text{As} (\text{s}) + 3/2 \text{F}_2 (\text{g}) \longrightarrow \text{AsF}_3 (\text{g})$	- 187.8	39
$\text{AsF}_5 (\text{g}) \longrightarrow \text{As} (\text{s}) + 5/2 \text{F}_2 (\text{g})$	+ 295.7	40
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{F}^- (\text{g})$	- 122.0	39
$2 \text{AsF}_5 (\text{g}) + 2 \text{F}^- (\text{g}) \longrightarrow 2 \text{AsF}_6^- (\text{g})$	- 222.0	38
$3 \text{AsF}_5 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{AsF}_6^- (\text{g}) + \text{AsF}_3 (\text{g})$	- 236.1	25

Schema 4 Born-Haber-Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie bzgl. der Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ aus Cp_2MCl_2 und AsF_5 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$)



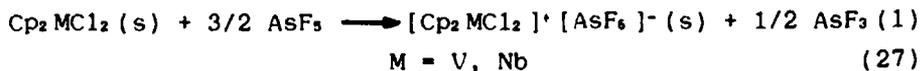
a) Sublimationsenthalpie b) I.P. c) s. Gl. 26
d) Gitterenergie e) Verdampfungsenthalpie.

Schema 5 Born-Haber-Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie bzgl. der Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ aus Cp_2NbCl_2 , BF_3 und F_2 .

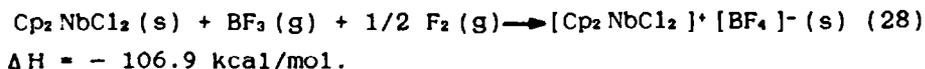


a) Sublimationsenthalpie b) I.P. c) B.E.(F₂)
d) E.A.(F) e) F.I.A.(BF₃) f) Gitterenergie.

Somit ergeben sich die folgenden Reaktionsenthalpien:



$\Delta H (M = V) = -66.0 \text{ kcal/mol}$; $\Delta H (M = \text{Nb}) = -71.1 \text{ kcal/mol}$
und

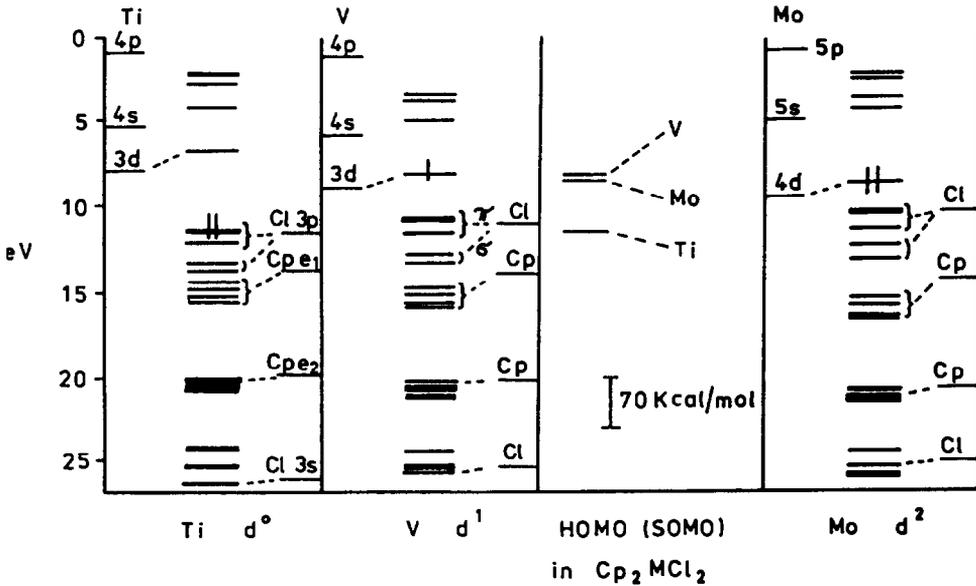


Wie erwartet, zeigt die Reaktion mit elementarem Fluor als stärkstem Oxidationsmittel auch die größte Wärmetönung.

Da die energetische Lage des HOMO's in Cp_2MoCl_2 der des SOMO's in Cp_2VCl_2 nahezu entspricht [36] (Abb. 3), war zu erwarten, daß auch Cp_2MoCl_2 (und Cp_2WCl_2) durch AsF_5 als kräftigem Oxidationsmittel oxidiert werden kann (vgl. Lage des HOMO von Cp_2TiCl_2 !).

Tatsächlich reagieren Cp_2MoCl_2 , Cp_2WCl_2 und auch $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^+$ mit AsF_5 glatt zu $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+} [\text{AsF}_6]^{-2}$ [18], $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]^{2+} [\text{AsF}_6]^{-2}$ [18] und $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{3+} [\text{AsF}_6]^{-3}$ [20].

Abbildung 3 MO-Energie-Diagramm für Cp_2MCl_2 (M = Ti, V, Mo)
[36]

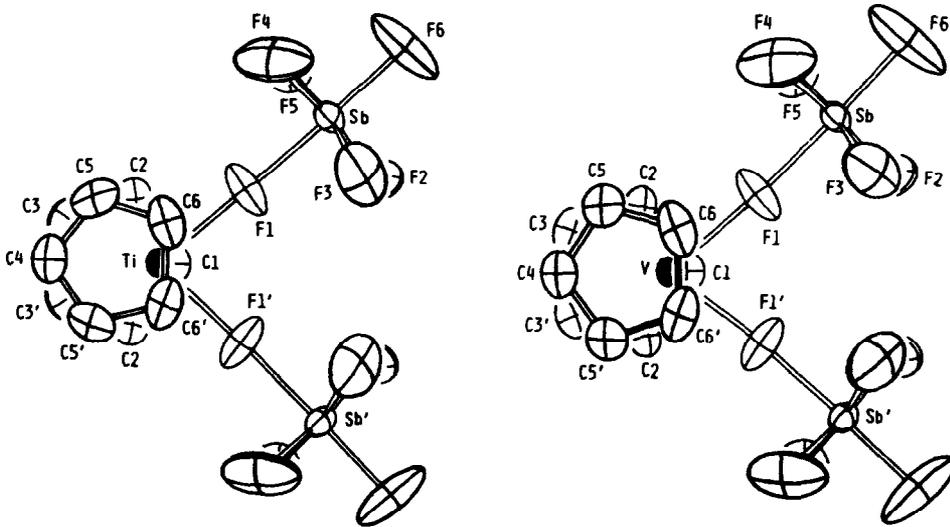


5 Struktur und Bindung

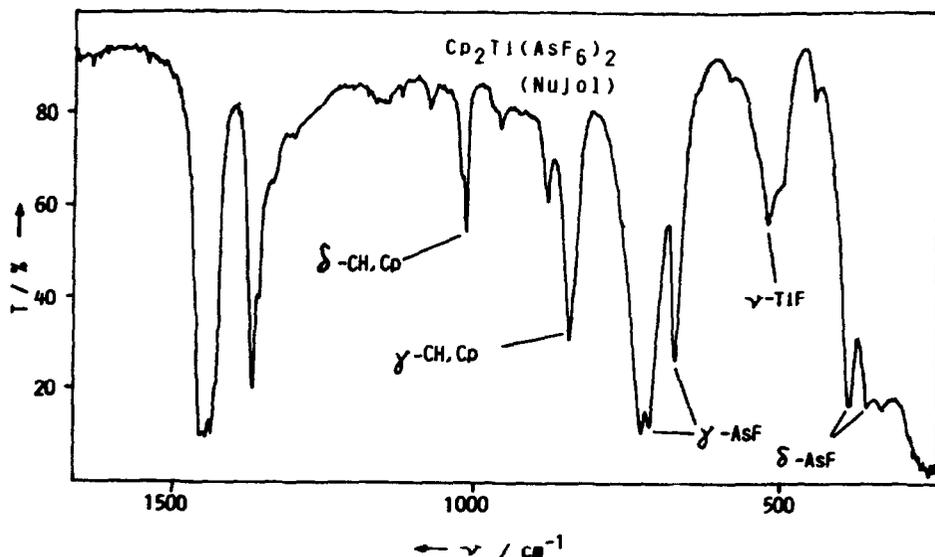
A Kovalente Spezies

In den kovalenten, vierfachkoordinierten und durch Röntgendiffraktometrie charakterisierten Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{M}(\text{EF}_6)_2$ (M = Ti, V; E = As, Sb) weisen die Metall-Zentren die "übliche" Koordination (KZ = 4) auf (Abb. 4) [10, 16].

Abbildung 4 Struktur (ORTEP) von $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SbF}_6)_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) [16].

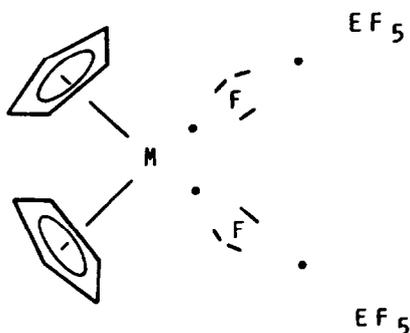


Die EF_6 -Einheiten ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) sind hierbei direkt über eine nahezu lineare $\text{M} \cdots \text{F} \cdots \text{E}$ -Brücke an das Metallocen-Zentrum koordiniert, wobei, wie zu erwarten ist, das Brücken-F-Atom deutlich weiter vom Pnikogen entfernt ist als die übrigen F-Atome. Hierdurch erniedrigt sich die Symmetrie der EF_6 -Einheit von O_h (in freiem EF_6^-) nach annähernd C_{4v} , ein Effekt, der auch durch die deutliche Aufspaltung der ν_3 - und ν_4 -Normalschwingungen im IR-Spektrum gut zu erkennen ist (Abb. 5). Darüberhinaus zeigen die Schwingungsspektren zusätzlich zu den dem Metallocen-Fragment und den EF_6 -Einheiten zuzuordnenden Banden Absorptionen, die symmetrischen und asymmetrischen $\text{M} \cdots \text{F}$ -Schwingungen zugeordnet werden können [11, 41-44].

Abbildung 5 IR-Spektrum von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ [10]

Bei einem Vergleich des F-M-F -Winkels ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) in $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SbF}_6)_2$ zeigt sich deutlich der erwartete Unterschied ($\text{M} = \text{Ti}, 84.1^\circ$; $\text{M} = \text{V}, 77.8^\circ$ [16]) (Abb. 4), der darauf zurückzuführen ist, daß das nichtbindende a_1 -Orbital im Ti-Komplex (d^0) das LUMO, in der V-Spezies (d^1) aber das SOMO darstellt [10, 37].

Auch die temperaturabhängig gemessenen ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ belegen deutlich den fluktuierenden, aber kovalenten Charakter dieser Spezies in Lösung [21, 45]. Aus einer Formulierung der $\text{Cp}_2\text{M}(\text{EF}_6)_2$ -Komplexe gemäß der VB-Theorie unter Berücksichtigung der Linearität am Brücken-F-Atom resultiert ein M-F -Bindungsgrad von 0.5 (Abb. 6), was auch gut mit der leichten Verdrängbarkeit der EF_6^- -Einheit in das Anion (EF_6^-) bei der Reaktion mit Lewis-Basen (s. Kap. 6) in Einklang ist.

Abbildung 6 VB-Lewis-Formel für $\text{Cp}_2\text{M}(\text{EF}_6)_2$ 

B Ionische Spezies

In der Serie der ionischen Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexe erscheint besonders eine Diskussion der d^0 -konfigurierten, kationischen Metallocendichlorid-Spezies interessant, die formal isovalenzelektronisch zu den neutralen Metallocendichloriden der 4. Gruppe sind. In diesem Zusammenhang gelang u.a. die Synthese der Komplex-Salze $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ [9], $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ [7, 9], $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}[\text{AsF}_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [18] und $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{3+}[\text{SbF}_6]^{3-}$ [20]. Ein Vergleich der "Metallocendichloride" in der isoelektronischen Reihe (d^0) Cp_2ZrCl_2 , $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$ und $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ zeigt, daß die Metallocendichlorid-Baugruppen zwar isostrukturell existieren (Abb. 7), daß jedoch aufgrund der zunehmenden positiven Ladungsdichte am Zentralmetall-Atom die M-Cl-Bindungslängen deutlich abnehmen, während in der gleichen Reihe die Cl-M-Cl-Winkel ansteigen (Tab. 5). Ebenso erfolgt von $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$ zu $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ erwartungsgemäß eine Abnahme des Kationen-Volumens (Tab. 5), die wiederum zu einem Ansteigen der

Gitterenergie in der höher positiv geladenen Spezies führt. Ein Vergleich der d^0 - bis d^2 -konfigurierten Molybdäncendichlorid-Komplexe zeigt prinzipiell ein analoges Verhalten (Tab. 5).

Abbildung 7 Strukturen der Metallocendichlorid-Kationen in $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (ORTEP) und $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+} [\text{AsF}_6]^{2-}$ (PLUTO) [9, 18].

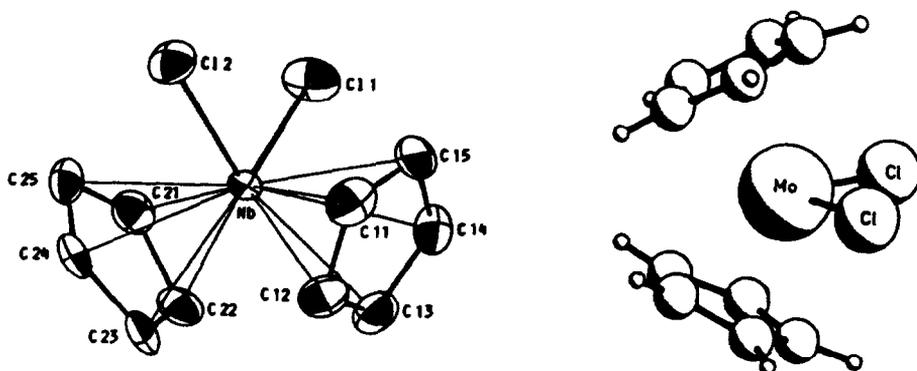


Tabelle 5 M-Cl-Bindungslängen, Cl-M-Cl-Bindungswinkel und Mol(ekel)-Volumina von Metallocendichlorid-Spezies

Spezies	d^n	$d(\text{M-Cl})[\text{\AA}]$	$(\text{ClMCl})[^\circ]$	$V_M[\text{\AA}^3]$	Lit.
Cp_2ZrCl_2	d^0	2.44	104 (?)	273	35
$[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$	d^0	2.34	98.1	252	9
Cp_2NbCl_2	d^1	2.47	85.6	263	46
$[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$	d^0	2.28	100.8	213	18
$[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^+$	d^1	2.38	87.9	230	46
Cp_2MoCl_2	d^2	2.47	82.0	249	46

6 Reaktionen der Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexe

A Reaktionen des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$

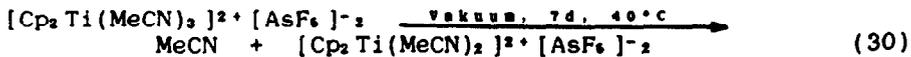
Titanocendichlorid reagiert mit Nitrilen bei Anwesenheit entsprechender Lewis-Säuren (MCl_n) zu ionischen Komplexen mit einem oder zwei Nitril-Liganden, die direkt an das Ti-Zentrum koordiniert sind. So konnten beispielsweise die Komplexverbindungen $[\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{MeCN})]^+ [\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_2]^{2+} [\text{SbCl}_6]^-_2$ ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ = Phthalonitril) [47-49] und kürzlich auch $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_2]^{2+} [\text{SbCl}_6]^-_2$ [50] dargestellt werden. Da mit der Synthese von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SbF}_6)_2$ die Darstellung der ersten stabilen Lewis-Base-freien Titanocenhexafluoropnikogenat-Spezies gelang [10, 11, 16], bestand nun das Interesse, zu untersuchen, ob diese stabilen Komplexverbindungen mit neutralen Nitril-Liganden ebenso zu kationischen Titanocen-Derivaten reagieren würden.

Die Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ mit Acetonitril im Überschuß (Solvens) führt gemäß Gleichung 29 zur Darstellung der ionischen Verbindung $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_3]^{2+} [\text{AsF}_6]^-_2$.



Während einige verwandte kationische Titanocen-Derivate mit einem oder zwei über Stickstoff koordinierten Neutral-Liganden bekannt sind (s.o.), enthält $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_3]^{2+} [\text{AsF}_6]^-_2$ drei MeCN-Moleküle und realisiert somit die Koordinationszahl fünf. Das 12-Elektronen- $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$ -Fragment erhält also Edelgaskonfiguration durch die koordinative Bindung zu drei 2-Elektronen-Liganden. Im MO-Schema gewinkelter Cp_2 -M-Fragmente (M = Übergangsmetall) besitzen zwei der drei niedrigsten freien Orbitale bindenden Charakter ($2a_1$ und b_2), während eines praktisch nichtbindend

ist (1a₁) [37]. Diese Tatsache ist gut im Einklang mit dem experimentellen Befund, daß einer der drei MeCN-Liganden durch Pumpen bei erhöhter Temperatur entfernt werden kann (Gl. 30); entsprechend Elementaranalyse und Gewichtskontrolle ist diese Reaktion nach ca. sieben Tagen ebenfalls quantitativ.



Überraschenderweise reagiert $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ weder mit Kohlenmonoxid noch mit Trifluoracetonitril, und auch unter Druck in CF_3CN (1) als Solvens wurde keine Reaktion beobachtet. Dieser Effekt kann durch die geringere Basizität von CF_3CN gegenüber MeCN erklärt werden (Gruppenelektronegativität: CH_3 : 2.3, CF_3 : 3.35 [51]). Unter der Annahme etwa gleicher Gitterenergien von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_3]^{2+}[\text{AsF}_6]^{-2}$ und seinem hypothetischen CF_3CN -Analogon kann geschlossen werden, daß der Energiegewinn durch die CF_3CN -Koordination an die $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$ -Baugruppe nicht ausreicht, um die Entropie-Änderung (Abnahme) und die zur $\text{Ti}\cdots\text{FAsF}_6$ -Bindungsspaltung benötigte Energie (beide Größen arbeiten der Salzbildung entgegen) zu kompensieren.

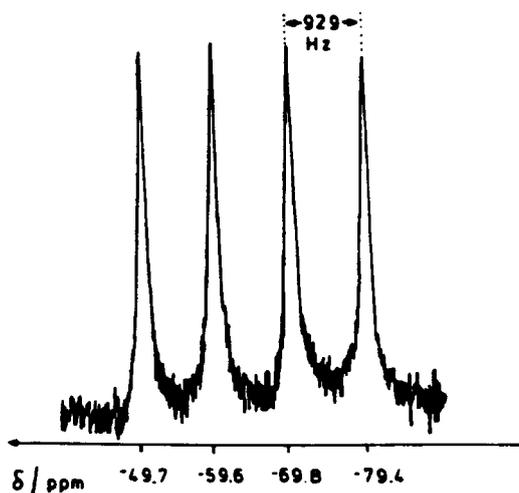
Da die Elektronegativitäten der Atome H und I etwa der Gruppenelektronegativität der Methyl-Gruppe entsprechen (EN: H, 2.2; I, 2.2 [8, 34]), ist leicht verständlich, daß $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ sowohl mit HCN als auch mit ICN stabile, kationische Lewis-Säure-Lewis-Base-Komplexe ausbildet (Gl. 31) [22].



Die ^{19}F -NMR-Spektren von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_3]^{2+}[\text{AsF}_6]^{-2}$ in SO_2 - und CD_3CN -Lösung zeigen im Gegensatz zu denen von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ bei Raumtemperatur und selbst bei tiefer

Temperatur (-40°C) ein gut aufgelöstes vier-Linien-Muster, entsprechend der As-F-Kopplung ($I, \gamma^{\circ}\text{As} = 3/2$) in freien, regulär oktaedrischen AsF_6^- -Anionen (Abb. 8) [21].

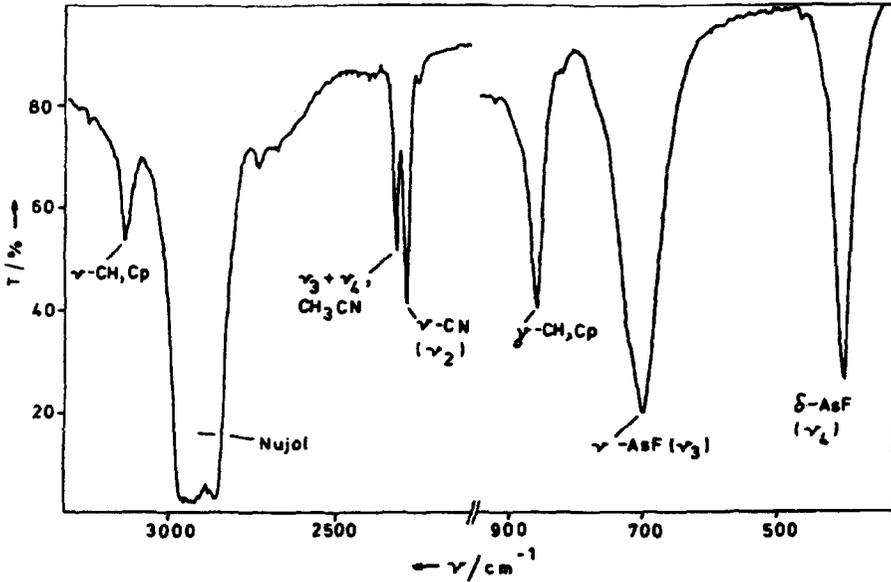
Abbildung 8 ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_2]^{2+} [\text{AsF}_6^-]_2$ in CD_3CN (-40°C).



In den IR-Spektren von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{EF}_6)_2$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) werden die starken und breiten Absorptionsbanden bei 535 und 505 ($\text{E} = \text{Sb}$) bzw. 530 cm^{-1} ($\text{E} = \text{As}$) der symmetrischen bzw. asymmetrischen Ti-F-Streckschwingung zugeordnet [41-44, 52]. Das Verschwinden dieser Bande im IR-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_2]^{2+} [\text{AsF}_6^-]_2$ (Abb. 9) zeigt deutlich, daß auch in der festen Phase keine direkten Wechselwirkungen zwischen dem kationischen $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$ -Fragment und dem AsF_6^- -Anion bestehen. Während freies Acetonitril (flüssig) die C-N-Streckschwingung (ν_2) bei 2254 cm^{-1} aufweist [53], ist diese Bande im kationischen Titanocentrisacetonitril-Komplex zu 2293 cm^{-1} verschoben [21]. Dieses Ergebnis zeigt, daß zwar eine starke σ -Donor- ($\text{MeCN} \rightarrow \text{Ti}$), jedoch nur eine

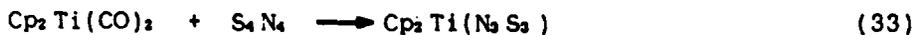
schwache π -Akzeptor-Wechselwirkung (Rückbindung) existiert (vgl. CN^- : 5σ , schwach antibindend; $2p\pi^*$, antibindend [54]).

Abbildung 9 IR-Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{MeCN})_3]^{2+}[\text{AsF}_6]^{-2}$.



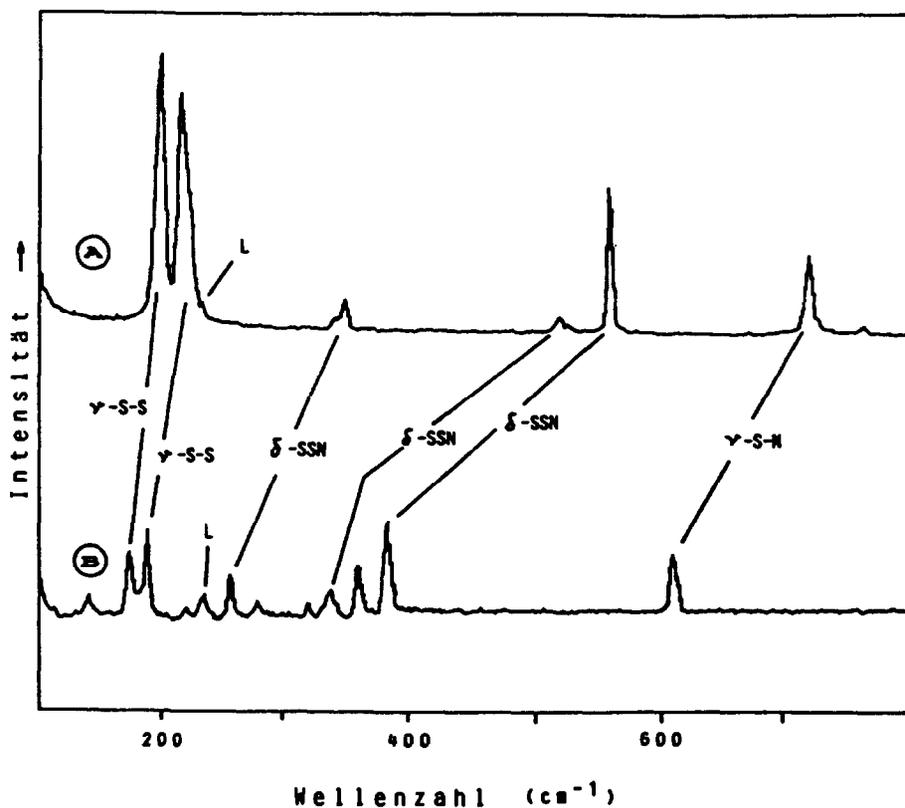
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ reagiert selbst oft mit schwachen Lewis-Säuren, mit denen beispielsweise die sonst als Ausgangsverbindung zur Synthese kationischer Titanocen-Komplexe hervorragend geeignete Verbindung $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ [55, 56] keine Reaktion zeigt. So führt die Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ mit einem Äquivalent S_4N_4 glatt zur Darstellung der ersten Metallocen-Spezies, an die eine intakte S_4N_4 -Käfigeinheit koordiniert ist (Gl. 32) [22], während die Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ mit S_4N_4 in einer Redox-Reaktion unter Öffnung des SN -Clusters verläuft (Gl. 33) [57].





Die Käfig-Struktur der koordinierten S_4N_4 - Baugruppe in $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_4\text{N}_4)]^{2+}[\text{AsF}_6]_2^-$ (vgl. Lit. [58,59]) wurde durch IR- und Raman-Spektroskopie sowie durch ^{14}N -NMR-Spektrometrie eindeutig aufgezeigt (Abb. 10) [22,60].

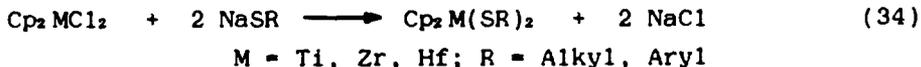
Abbildung 10 Raman Spektrum von $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{S}_4\text{N}_4)]^{2+}[\text{AsF}_6]_2^-$ (B) und S_4N_4 [22, 60] (A).



B Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ gegenüber Organosulfiden und die Oxidation einiger Molybdänocendithiolat-Spezies

Mit der Synthese des $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ -Dikations gelang die Darstellung der ersten 16-Elektronen-Metallocendichlorid-Spezies eines Vertreters der 6. Gruppe [18]. Das $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ -Dikation ist isoelektronisch mit dem Niobocendichlorid-Monokation $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$ bzw. dem neutralen Zirconocendichlorid.

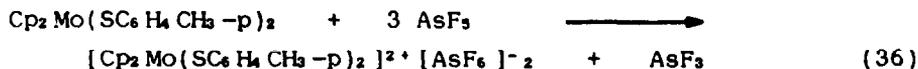
Während die Metallocendichloride der 4. Gruppe, Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), in organischen Solvenzien quantitativ mit Alkalimetallsulfiden zu den entsprechenden Dithiolaten reagieren (Gl. 34) [61-64], verhält sich Cp_2MoCl_2 anders. Weder in Benzol oder Methylenchlorid, noch in SO_2 (l) reagiert Cp_2MoCl_2 mit Natriumthiolaten (NaSR). Jedoch sind eine Reihe von $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SR})_2$ -Komplexen aus Cp_2MoCl_2 und der freien Ligand-Säure in einer Mischung aus Ethanol/Wasser in der Anwesenheit stöchiometrischer Mengen von NaOH dargestellt worden (Gl. 35) [65, 66].



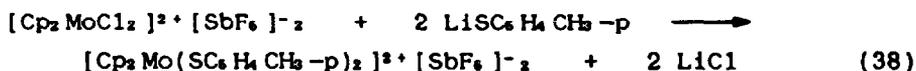
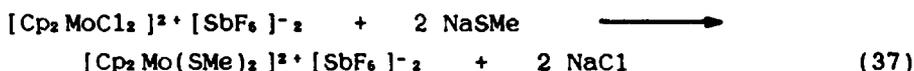
Es interessierte nun die Frage, ob auch die Synthese von Molybdänocen(VI)dithiolat-Komplexen möglich ist, und ob diese bzgl. einer Redox-Reaktion (Zersetzung zu $\text{Mo}(\text{IV})$ -Spezies und Disulfiden) stabil sind [67]. Prinzipiell sollten zur Synthese von Komplexverbindungen des Typs $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SR})_2]^{2+}$ zwei Wege zur Verfügung stehen: (1) die Substitutionsreaktion des $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ -Dikations mit den entsprechenden Organothiolaten in Analogie zu Gleichung 34 ($[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ ist isoelektronisch zu Cp_2ZrCl_2) - und (2) die

direkte Oxidation von gemäß Gleichung 35 dargestellten $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SR})_2$ -Spezies.

Die Synthese des ersten Molybdänocendithiolat-Komplexes mit dem Zentralmetallatom in seiner höchstmöglichen Oxidationsstufe gelingt am einfachsten durch die direkte Oxidation der neutralen Mo(VI)-Spezies mittels AsF_5 (Gl. 36).

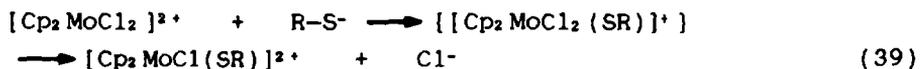


Interessanterweise reagiert aber auch das $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ -Dikation mit Alkalimetallthiolaten (Gl. 37, 38) unter Ausbildung der gewünschten kationischen Molybdänocen(VI)dithiolat-Spezies, während beispielsweise Cp_2MoCl_2 mit NaSMe keine Reaktion zeigt (s.o.) [67].



Die Experimente zeigen, daß das d^0 -konfigurierte 16-Elektronen-Dikation $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ ähnlich reagiert wie das neutrale und zu letzterem isoelektronische Cp_2ZrCl_2 , wobei das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Cp_2MoCl_2 (d^2) und $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ (d^0) leicht durch die verschiedene Elektronenkonfiguration beider Spezies erklärt werden kann. In $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ (und in Cp_2ZrCl_2) besitzt das LUMO (a_1) nahezu nichtbindenden Charakter [37] und die Base (R-S^-) kann unter Ausbildung einer pentakoordinierten 18-Elektronen-Spezies als Intermediat an das 16-Elektronen-Fragment koordinieren (Gl. 39). Diesem Schritt folgt eine Eliminierung von Chlorid, wobei wiederum der nun zurückgebildete 16-Elektronen-

Komplex erneut durch ein zweites Thiolat-Anion angegriffen werden kann (Gl. 39).

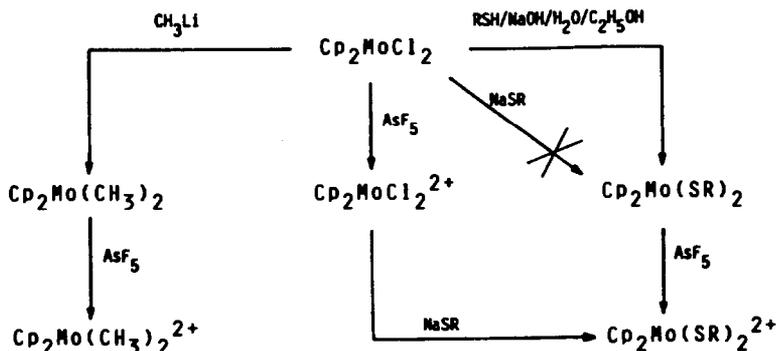


Dieser Substitutionsmechanismus ist jedoch für das neutrale (d^2) Cp_2MoCl_2 nicht möglich, da in dem vorliegenden 18-Elektronen-Komplex das a_1 -Orbital gefüllt ist und das HOMO darstellt, während das LUMO stark antibindenden Charakter trägt [37].

Die Elektronenkonfiguration erklärt darüberhinaus das unterschiedliche Reaktionsverhalten von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SR})_2$ (und Cp_2TiS_3) bzw. $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SR})_2$ gegenüber AsF_5 bzw. SbF_5 . Die Ti-Spezies enthält das Ti-Atom bereits in seiner höchsten Oxidationsstufe und AsF_5 oder SbF_5 oxidieren Schwefel, der hier als sulfidisch aufgefaßt werden kann, zum entsprechenden Disulfid (oder S_8 im Falle der Reaktion mit Cp_2TiS_3) unter Ausbildung des Fluor-kordinierten Titanocenbis(hexafluoroarsenates) bzw. -antimonates (Gl. 40) [67].



Abbildung 11 Synthese und Reaktionsverhalten von Molybdänocen(VI)-Spezies.



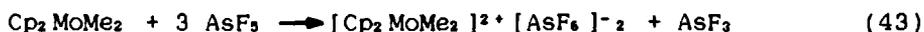
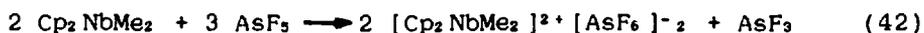
C Metallocendimethyl-Kationen

Nach der gelungenen Synthese der zum neutralen Zirconocendichlorid isoelektronischen Spezies $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$ und $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ sollte untersucht werden, ob auch rein organisch koordinierte Nb(V)- und Mo(VI)-Metallocen-Kationen auf analogem Weg zugänglich sind [24]. Während die Darstellung des entsprechenden Tantal-Analogons, allerdings auf gänzlich anderem Reaktionsweg (Gl. 41), bereits beschrieben wurde [68], sollte die angestrebte Molybdänocen-Spezies den unseres Wissens nach ersten Vertreter eines Molybdänocen-Komplexes mit Molybdän in seiner maximal möglichen Oxidationsstufe, der vollständig alkyliert und damit ausschließlich zu Kohlenstoff hin koordiniert ist, darstellen.



Darüberhinaus erscheint im Gegensatz zu den Derivaten der Vanadium-Triade bei der Darstellung des Mo-Komplexes ein Syntheseweg entsprechend Gleichung 41 aufgrund der bisherigen Unzugänglichkeit von Cp_2MoMe_4 nicht gangbar.

Cp_2NbMe_2 und Cp_2MoMe_2 werden in SO_2 bei tiefer Temperatur durch AsF_5 gemäß Gleichung 42 und 43 stöchiometrisch und quantitativ oxidiert.



7 Zusammenfassung

In der Einleitung der vorliegenden Arbeit wurde das immer stärker werdende Interesse an und die Bedeutung der Organometallchemie der hohen Oxidationsstufen dargelegt. Ein wesentliches Ziel bestand nun darin, durch die Kombination von Metallorganischer und rein Anorganischer Fluor-Chemie – einer bislang nur selten eingegangenen Verbindung – neue und ungewöhnliche Komplexverbindungen, die die Zentralatome in ihren maximalen Oxidationsstufen enthalten, darzustellen. Darüberhinaus wurden als weiteres präparatives Ziel Synthesen gefordert, die die gewünschten Produkte in bevorzugt nur einem Reaktionsschritt und dazu hohen, möglichst quantitativen Ausbeuten lieferten. Da gerade mit den letzten beiden Anforderungen die Thermodynamik eng verknüpft ist, wurden für alle wesentlichen Umsetzungen bewußt einfach gehaltene thermodynamische Betrachtungen anhand simpler Born-Haber-Kreisprozesse angestellt. In keinem Fall widersprachen sich die energetischen Abschätzungen und die experimentellen Befunde. Der weitaus überwiegende Teil der durchgeführten Reaktionen verläuft quantitativ, und die Isolierung der Produkte erfolgte in hohen Ausbeuten. Da die mechanistisch einfachen Reaktionen meist auch quantitativ zu den gewünschten Produkten führten, gelang für alle der neu dargestellten Verbindungen eine eindeutige analytische und spektroskopische Charakterisierung. Darüberhinaus konnten die

wesentlichen Klassen der hochoxidierten Organometall-Komplexe auch strukturell charakterisiert werden, und es gelang die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen hochoxidiertes Titan-, Vanadium-, Niob-, Molybdän- und Wolfram-Spezies.

Eine Komplexverbindung in "üblicher" Oxidationsstufe stellt $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ dar, welche den ersten Vertreter eines f-koordinierten Metallocenhexafluoropnikogenat-Komplexes repräsentiert [10, 77] und sich darüberhinaus als Synthesausgangsstoff zur Darstellung kationischer Titanocen-Spezies besonders eignet.

Die präparative Realisierung der Organometall-Komplexe mit Zentralmetallatomen in ihren höchsten Oxidationsstufen erfolgte durch den gezielten Einsatz starker Oxidationsmittel wie AsF_5 , SbF_5 , WF_6 oder elementarem Fluor selbst. Hierbei erwies sich das Arbeiten in kondensierten Gasen (unter Druck) als Lösungsmittel (z.B. SO_2 , Frigen, AsF_5 , SO_2ClF , SO_2F_2 , ...) als besonders günstig.

Im Bereich der Metallocen-Chemie der Übergangselemente stellt sicherlich die nun vollständige Reihe der dⁿ-konfigurierten Metallocendichlorid-Komplexe der 4. bis 7. Gruppe des Typs $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{n+}$ (M = Ti, Zr, Hf: n = 0; M = V, Nb: n = 1; M = Mo, W: n = 2; M = Re: n = 3) ein interessantes Ergebnis dar.

Da die meisten Spezies nicht nur spektroskopisch und bezüglich ihrer chemischen Reaktivität, sondern auch strukturell durch Röntgenbeugung charakterisiert werden konnten, gelang die vergleichende Diskussion der Abhängigkeit verschiedener Strukturparameter entweder von der Oxidationsstufe zwischen isoelektronischen Komplexen (z.B. Cp_2ZrCl_2 , $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$, $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$), oder zwischen Spezies gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Oxidationsstufe (z.B. Cp_2MoCl_2 , $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^+$, $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$).

Die wesentlichen der eingangs dargelegten Ziele: die quantitative, möglichst einstufige Synthese neuer

hochoxidierter Organoübergangsmetall-Verbindungen sowie deren strukturelle, chemische und spektroskopische Charakterisierung als auch das thermodynamische Verständnis und die energetische Beschreibung der durchgeführten Reaktionen konnten durch die Kombination von Metallorganischer und rein Anorganischer Fluor-Chemie erreicht werden. Wesentlich ist, noch zu betonen, daß "einfachen" Verbindungen (und Reaktionen) nicht nur stets der Vorzug gegeben wurde, sondern diese bewußt gesucht wurden.

Dank

Unser besonderer Dank für die Anfertigung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen gilt den Herren Professoren Dr. J. Pickardt und Dr. U. Thewalt sowie Herrn Dr. P. White. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Technischen Universität Berlin für ein Forschungsinitiativprojekt (FIP 5/12), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (K1 636/1-1), dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem BMW für ein Graduiertenstipendium [P.G.].

Anhang

A Einheiten

Abweichend von den im MKSC-System definierten Einheiten werden der besseren Verständlichkeit halber auch die folgenden, international noch üblichen, Größen verwandt:

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}; \quad 1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \quad 0 \text{ }^\circ\text{C} = 273 \text{ K.}$$

B Bindungsenergien

Bindung	B.E. [kcal/mol]	Literatur
F-F	37.0	34
Ti-Cl	102.7	34
Ti-F	139.8	34
V(IV)-Cl	91.5	69
V(V)-F	111.5	69
Nb(V)-Cl	97.6	69
Nb(V)-F	135.6	69

C Fluoridionen-Affinitäten

Spezies	F.I.A. [kcal/mol]	Literatur
PF ₅	- 101	38
AsF ₅	- 111	38
SbF ₅	- 111	25
BF ₃	- 92	38
AlCl ₃ *	- 93	17

*) Cl⁻-Ionen-Affinität.

D Mol(ekel)volumina

Spezies	V_M° [\AA^3]	Literatur
Cp_2NbCl_2	263	46
$[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$	252	9,31,70
Cp_2VCl_2	262	76
$[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+$	251	a
AsF_6^-	105	25
BF_4^-	73	71-73
NO°	17	71-73
SbF_6^-	123	31,70
I_3^+	135	25,30
Ag^+	26	38, b
WF_6^-	109	74

a) s. F (Anhang) b) abgeschätzt aus $d(\text{AgF}) = 5.852 \text{ g/cm}^3$,
 $V_M(\text{F}^-)$ gleichgesetzt zu 10 \AA^3 .

E Standardbildungsenthalpien

Spezies	ΔH_f° [kcal/mol]	Literatur
$\text{TiCl}_2(\text{s})$	- 122.9	26
Cp_2TiCl_2	- 92.1	78
$\text{AsF}_3(\text{g})$	- 187.8	39
$\text{AsF}_5(\text{g})$	- 295.7	39

F Gitterenergien

Spezies	U_i [kcal/mol] ^a	Literatur
$[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$	105	7
$[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{BF}_4]^-$	107	7
$[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$	103	9
$[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$	105	b
$[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+ [\text{WF}_6]^-$	105	17
I_3AsF_6	116	75
AgAsF_6	136	75
AgSbF_6	131	75
NOSbF_6	134	75
NOBF_4	151	75

^a) abgeschätzt aus den Molvolumina V_M (s. D, Anhang) mit Hilfe der linearen Beziehung: $U_i = 556.3(V_M)^{-0.33} + 26.3$ [28, 38]; U_i [kcal/mol], V_M [Å^3];

^b) $V_M(\text{Cp}_2\text{VCl}_2^+)$ in Analogie zu Nb (Tab. 5) angenommen als:
 $V_M(\text{Cp}_2\text{VCl}_2^+) = V_M(\text{Cp}_2\text{VCl}_2) \cdot 0.96 = 262 \text{ Å}^3 \cdot 0.96 = 251 \text{ Å}^3$ [76].

G Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien

Spezies	ΔH_{verd} [kcal/mol]	ΔH_{sub} [kcal/mol]	Lit.
Cp_2NbCl_2 (s)		23	a
Cp_2ZrCl_2 (s)		23	35
Cp_2VCl_2 (s)		14	b
AsF_3 (l)	9		25
I_2 (s)		15	26
Ag (s) ^c		68	26
WF_6 (l)	6		17,69

- a) gleichgesetzt mit ΔH_{sub} (Cp_2ZrCl_2);
- b) Gleichgesetzt mit ΔH_{sub} (Cp_2TiCl_2) [79];
- c) Atomisierungsenergie.

H Ionisierungspotentiale

Spezies	I.P. [kcal/mol]	Literatur
Cp_2NbCl_2 (g)	134	9
NO (g)	215	26
Ag (g)	176	26
Cp_2VCl_2 (g)	152	36
I (g)	241	26
$3 \text{I}(\text{g}) \rightarrow \text{I}_3^+(\text{g})$	170	25

I Elektronenaffinitäten *

Spezies	E.A. [kcal/mol]	Literatur
F(g)	83.7	26
Cl(g)	88.0	26
WF ₆ (g)	85.0	34

*) E.A. definiert als: $X^-(g) \longrightarrow X(g) + e^-$.

9 Literatur

- 1 C. M. Lukehart, "Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry", Brooks/Cole Publishing Company, California, 1984.
- 2 J. S. Thayer, Adv. Organomet. Chem., 13 (1975) 1.
- 3 W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 250 (1983) 319.
- 4 W. A. Herrmann, Comments Inorg. Chem., 7 (1988) 73.
- 5 W. A. Herrmann, Angew. Chem., 100 (1988) 1269.
- 6 N. N. Greenwood und A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Oxford, 1984.
- 7 P. Gowik und T. Klapötke, J. Organomet. Chem., 368 (1989) 35.
- 8 E. Fluck und K. Heumann, "Periodensystem der Elemente", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
- 9 P. Gowik, T. Klapötke und J. Pickardt, Organometallics, 8 (1989) 2953.
- 10 T. Klapötke und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 356 (1988) 173.
- 11 T. Klapötke, Polyhedron, 7 (1988) 1221.
- 12 P. Gowik und T. Klapötke, "Synthesis and Characterization of Early Transition Metal Complexes in their Highest Oxidation States", Ninth European Symposium of Fluorine Chemistry, Leicester, 1989.
- 13 R. B. King und N. Welcman, Inorg. Chem., 8 (1969) 2540.
- 14 G. Doyle und R. S. Tobias, Inorg. Chem., 6 (1967) 1111.
- 15 D. A. White, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 691.
- 16 P. Gowik, T. Klapötke und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 385 (1990) 345.
- 17 P. Gowik und T. Klapötke, J. Fluorine Chem., 47(1990)273.
- 18 P. Gowik, T. Klapötke und P. White, Chem. Ber., 122 (1989) 1649.
- 19 T. Birchall, P. A. W. Dean, B. Della Valle und R. J. Gillespie, Can. J. Chem., 51 (1973) 668.

- 20 P. Gowik, T. Klapötke und I. Tornieporth-Oetting, Chem. Ber., **122** (1989) 2273.
- 21 T. Klapötke, Polyhedron, **8** (1989) 311.
- 22 P. Gowik und T. Klapötke, "Das Reaktionsverhalten von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$ gegenüber S_4N_4 und Se_4N_4 ", Tag der Chemie, Berlin 1990.
- 23 P. Gowik und T. Klapötke, J. Organomet. Chem., **387** (1990) C 27.
- 24 P. Gowik und T. Klapötke, J. Organomet. Chem., **375** (1989) C 20.
- 25 N. Burford, J. Passmore und J. C. P. Sanders, in "Molecular Structure and Energetics", J. F. Liebman und A. Greenberg (Hrsg.), Vol. 11, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989, S. 53.
- 26 D. A. Johnson, "Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry", 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, 1982, Anhang.
- 27 T. Klapötke, Inorg. Chim. Acta, **150** (1988) 165.
- 28 T. J. Richardson, F. L. Tarzella und N. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **108** (1986) 4937.
- 29 K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, S. R. Critchley, B. Denton und G. V. Rees, Acta Cryst., **B 30** (1974) 2290.
- 30 J. Passmore, G. Sutherland und P. S. White, Inorg. Chem., **20** (1981) 2169.
- 31 G. Gafner und G. J. Kruger, Acta Cryst., **B 30** (1974) 250.
- 32 M. Pankowski, B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem., **35** (1972) 155.
- 33 H. C. Clark und A. Shaver, J. Coord. Chem., **4** (1975) 243.
- 34 J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 3. Aufl., Harper Internat. SI Edition, Cambridge, 1983.

- 35 A. Moulik, in "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", "Zirkonium-Organische Verbindungen", Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 10 (1973).
- 36 J. L. Petersen, D. L. Lichtenberger, R. F. Fenske und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 6433.
- 37 J. W. Lauher und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 1729.
- 38 T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco und N. Bartlett, Inorg. Chem., 23 (1984) 3167.
- 39 D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey K. L. Churney und R. L. Nuttall, J. Physical and Chemical Reference Data, 11 (1982), Anhang 2.
- 40 I. Barin, O. Knackle und O. Kubaschewski, "Thermodynamic Properties of Inorganic Substances", Springer, Berlin, New York, 1977, Anhang.
- 41 P. M. Druce, B. M. Kingston, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, M. J. Frazer und W. E. Newton, J. Chem. Soc. A., 1969, 2814.
- 42 S. Buffagni, L. M. Vallarino und J. V. Quagliano, Inorg. Chem., 3 (1964) 671.
- 43 H. C. Clark und R. J. O'Brien, Inorg. Chem., 2 (1963) 1020.
- 44 K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem., 399 (1978) 87.
- 45 P. Gowik und T. Klapötke, J. Organomet. Chem., 372 (1989) 33.
- 46 J. C. Green, M. L. H. Green und C. K. Prout, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 421.
- 47 M. G. Meirim und E. W. Neuse, Trans. Met. Chem., 9 (1984) 337.
- 48 U. Thewalt, K. Berhalter und E. W. Neuse, Trans. Met. Chem., 10 (1985) 393.
- 49 K. Berhalter und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 123.

- 50 P. N. Billinger, P. P. K. Claire, H. Collins und G. R. Willey, *Inorg. Chim. Acta*, **149** (1988) 63.
- 51 P. R. Wells, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **6** (1968) 111.
- 52 K. O. Christe, C. J. Schack und E. C. Curtis, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 583.
- 53 P. Venkateswarla, *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 293.
- 54 P. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4. Aufl., J. Wiley, New York, 1986.
- 55 U. Thewalt und W. Lasser, *J. Organomet. Chem.*, **263** (1989) C 12.
- 56 U. Thewalt und K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.*, **302** (1986) 193.
- 57 C. G. Marcellus, R. T. Oakley, A. W. Cordes und W. T. Pennington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1451.
- 58 U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **462** (1980) 221.
- 59 U. Thewalt, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 807.
- 60 P. Gowik und T. Klapötke, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 61 H. Köpf und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **340** (1965) 139.
- 62 H. Köpf, *Z. Naturforsch.*, **23 b** (1968) 1531.
- 63 H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, **14** (1968) 353.
- 64 H. Köpf und T. Klapötke, *Z. Naturforsch.*, **40 b** (1985) 1338.
- 65 G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (Hrsg.), "Comprehensive Organometallic Chemistry", Bd. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 66 M. G. Harriss, M. L. H. Green und W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 1453.
- 67 P. Gowik und T. Klapötke, *Inorg. Chim. Acta*, **169** (1990) 1.
- 68 R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6577.
- 69 J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (Hrsg.), "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 1973.

- 70 G. J. Kruger und C. W. F. T. Pistorius, *Acta Cryst.*, B 32 (1976) 2916.
- 71 "The Merck Index", Merck & Co Inc., Rahway, N.J., 9. Aufl., 1976.
- 72 A. P. Caron und J. L. Ragle, *Acta Cryst.*, B 27 (1971) 1102.
- 73 H. Bode und H. Clausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 265 (1951) 229.
- 74 N. Bartlett, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 433.
- 75 P. Gowik, Diplomarbeit, TU Berlin, Berlin 1989.
- 76 "Alfa Catalog, Research Chemicals and Materials", Europ. Ed., 1986.
- 77 G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G. Scheidrick, *Z. Naturforsch.*, 37 b (1982) 1234.
- 78 V. I. Tel'noi und I. B. Rabinovich, *Russ. Chem. Rev.*, 46 (1977) 689.
- 79 U. Thewalt, "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie", "Titan Organische Verbindungen", Teil 2, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1980.