

*Journal of Organometallic Chemistry*, 417 (1991) C53–C58  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22153PC

Preliminary communication

## Kristallographische Gegenüberstellung der Monokationen von Bis(fulvalen)dieisen und Bis(fulvalen)eisen–cobalt mit identischem Gegenion ( $\text{PF}_6^-$ )

Peter Brüggeller, Peter Jaitner, Herwig Schottenberger  
 und Karl Eberhard Schwarzhanz \*

*Leopold Franzens Universität Innsbruck, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)*

(Eingegangen den 4. Juni 1991)

### Abstract

A crystallographical comparison of bis(fulvalene)diiron ( $\text{BFFeFe}^+$ ) and bis(fulvalene)iron–cobalt ( $\text{BFFeCo}^+$ ) mono-hexafluorophosphates reveals strikingly similar lattices. This provides further evidence for a valence averaged system also in the case of the mixed membered [0.0]metallocenophane salt  $\text{BFFeCo}^+\text{PF}_6^-$ . Despite the nearly uniform charge distribution over both metallocene units, the heteronuclear  $\text{BFFeCo}^+$  molecules are not randomly oriented in the counter-ion environment. Lattice layers are slightly displaced in contrast to  $\text{BFFeFe}^+\text{PF}_6^-$ . The Fe–Fe and the Fe–Co compound crystallize in the monoclinic space groups  $C2/m$  and  $C2/c$ , respectively.

Kristallstrukturuntersuchungen an ladungsausgemittelten oder ladungslokalisierten Mehrkern-Cyclopentadienylidkomplexen dienen als aussagekräftige Interpretationshilfe für die dabei diskutierten Wechselwirkungsmechanismen [1,2]. Vorzugsweise sind Verbindungen in Betracht zu ziehen, bei denen Einflüsse auf die Konformation der Salzkomponenten oder den Kristallaufbau durch potentielle  $\pi$ -Orbital-Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Trotz dieser bereits früher geäußerten Forderung [1] wurden bislang keine entsprechenden Vertreter aus einer solchen Reihe vorgestellt.

### Kristallographische Daten

I.  $\text{BFFeFe}^+\text{PF}_6^-$ . Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FeFe}^+\text{PF}_6^-$ ;  $M_r = 513.0$ . Formeleinheiten: Einheitszelle 2, asymm. Einheit 1. Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ . Gitterkonstanten:  $a$  10.606(2),  $b$  14.027(2),  $c$  6.901(1) Å,  $\beta$  114.84(1)°,  $V$  931.7 Å<sup>3</sup>.  $D_x$ , ( $D_0$ ) 1.884, (1.876) g cm<sup>-3</sup>; Meßroutine Siemens R3m/V, Scan  $2\theta/\theta$ ,  $\theta_{\max}$  60°, Mo- $K_\alpha$ ; Graphit Monochr.; beob. unabh. Reflexe 1415 ( $I > 2\sigma(I)$ ); Strukturlösung: Direktmethoden;  $R$ -Wert 0.0203.

II.  $\text{BFFeCoPF}_6^-$ . Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{FeCo}^+\text{PF}_6^-$ ;  $M_r = 516.1$ . Formeleinheiten: Einheitszelle 2, asymm. Einheit 1. Kristallsystem monoklin, Raumgruppe

Tabelle 1

Fraktionale Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome für  $\text{BFFeFe}^+ \text{PF}_6^-$ 

Atom	x	y	z	$U (\text{\AA}^2)$
Fe1	0.0000	0.3685(1)	0.0000	0.042(1)
C1	0.0473(3)	0.4485(2)	0.2771(4)	0.046(1)
C2	0.1609(3)	0.3884(2)	0.2985(4)	0.057(1)
C3	0.1131(4)	0.2919(3)	0.2727(5)	0.065(1)
C4	-0.0299(4)	0.2928(3)	0.2324(5)	0.063(1)
C5	-0.0715(3)	0.3894(2)	0.2324(4)	0.053(1)
P	-0.5000	0.5000	0.0000	0.081(1)
F1	-0.4201(11)	0.5754(7)	-0.0592(21)	0.206(8)
F2	-0.3767(10)	0.5000	0.2257(15)	0.201(10)
F3	-0.3978(24)	0.5000	-0.1051(33)	0.268(28)
F4	-0.4084(23)	0.5708(15)	0.1421(44)	0.297(21)

$C2/c$ . Gitterkonstanten:  $a$  13.283(2),  $b$  14.119(2),  $c$  10.559(2) Å,  $\beta$  111.60(1)°,  $V$  1841.2 Å<sup>3</sup>,  $D_x$ , ( $D_0$ ) 1.884, (1.876) g cm<sup>-3</sup>; Meßroutine Nonius CAD4. Scan  $\omega/2\theta$ ,  $\theta_{\text{max}}$  26°, Mo- $K_\alpha$ ; Graphit Monochr.; beob. unabh. Reflexe 1476 ( $I > 2\sigma(I)$ ); Strukturlösung: Patterson-Synthese;  $R$ -Wert 0.029.

## Ergebnisse und Diskussion

1.  $\text{BFFeFe}^+ \text{PF}_6^-$ . Die Ligandengeometrie des Molekülkations im Hexafluorophosphat ist nicht essentiell unterschiedlich zum entsprechenden Pikrat-Hemihydrochinon [1]. Die formale C-C-Einfachverbrückung in den Fulvaleneinheiten ist auf 1.444(5) Å verkürzt, im Pikrat auf 1.448(4). Auch im vorliegenden Fall weisen die zwischen der neutralen Stammverbindung  $\text{BFFe}_2$  und Ferrocenium liegenden, also anteilig erhöhten, beidseitig äquivalenten Metall-Kohlenstoff-Abstände die  $\text{BFFe}_2^+$ -Einheit erwartungsgemäß als uneingeschränkt ausgemittelt  $C2$ -symmetrisches System aus. Als strukturelle Besonderheit sind jedoch die gegenüber den zugehörigen Neutralverbindungen in den  $\text{BFMe}_2$ -Kationen auftretenden Verkürzungen der Metall-Metall-Abstände anzusehen. Diese werden als Folge der Oxidation, eben durch die Entfernung eines Elektrons aus einem antibindenden Molekülorbital erklärt [3]. Der Fe-Fe Abstand im  $\text{BFFe}_2^+ \text{PF}_6^-$  beträgt 3.688 Å und ist damit geringfügig, aber innerhalb der Standardabweichung signifikant länger als der Fe-Fe Abstand von 3.636 Å im Pikrat-Hemihydrochinon (Neutrales  $\text{BFFe}_2$ : 3.984 Å) [4]. Eine mögliche, wenn auch unwesentliche Beeinflussung durch  $\pi$ -Orbital-Wechselwirkungen in dieser Additionsverbindung wurde zwar

Tabelle 2

Fraktionale Atomkoordinaten der Wasserstoffatome für  $\text{BFFeFe}^+ \text{PF}_6^-$  und äquivalente isotrope Temperaturparameter

Atom	x	y	z	$U (\text{\AA}^2)$
H2	0.2567(32)	0.4109(23)	0.3225(47)	0.068(5)
H3	0.1755(33)	0.2308(24)	0.2838(49)	0.068(5)
H4	-0.0940(33)	0.2325(24)	0.2119(49)	0.068(5)
H5	-0.1644(32)	0.4120(23)	0.2155(47)	0.068(5)

Tabelle 3

Fraktionale Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome für  $\text{BFFeCo}^+ \text{PF}_6^-$ 

Atom	x	y	z	U (Å <sup>2</sup> )
Fe1	0.0000	0.07663(5)	0.2500	2.58(2)
Co1	0.0000	0.35513(5)	0.2500	2.77(2)
P	0.0000	0.70468(1)	0.2500	6.7(1)
F1	-0.0507(18)	0.7611(15)	0.1292(17)	19.3(14)
F2	-0.0933(22)	0.6544(14)	0.2575(36)	21.6(16)
F3	-0.1107(10)	0.7470(12)	0.2648(15)	14.4(7)
F4	-0.0707(28)	0.6460(10)	0.1283(15)	19.6(13)
F5	-0.0096(21)	0.7818(7)	0.1455(16)	15.3(13)
F6	0.0100(18)	0.6208(8)	0.1515(16)	11.9(8)
C1	0.1298(2)	0.1619(3)	0.3472(3)	2.7(1)
C2	0.0986(3)	0.1112(3)	0.4438(3)	3.3(2)
C3	0.1062(3)	0.0137(3)	0.4206(4)	3.9(2)
C4	0.1426(3)	0.0020(3)	0.3125(4)	3.9(2)
C5	0.1575(3)	0.0928(3)	0.2661(4)	3.4(2)
C11	0.1323(2)	0.2644(3)	0.3329(4)	2.9(1)
C12	0.1277(3)	0.3337(3)	0.4284(4)	3.4(2)
C13	0.1295(3)	0.4244(3)	0.3753(5)	4.4(2)
C14	0.1352(3)	0.4139(4)	0.2451(6)	5.1(2)
C15	0.1363(3)	0.3165(4)	0.2186(5)	4.3(2)

in Betracht gezogen [1], jedoch nicht erwartet. Nunmehr findet diese Mutmaßung ihre Bestätigung und ist auch konsistent im Hinblick auf den zusätzlichen Abzug ungepaarter Elektronendichte durch den Addukt-Nitroaromaten.

Durch den mit der Raumgruppe  $C2/m$  hochsymmetrischen Gitteraufbau wird die vollständig gleichförmige Ladungsverteilung auf beide Metallsphären ebenfalls untermauert. Die Kristallstruktur entspricht prinzipiell, abgesehen von der *zwangsläufigen, durch die absolute Äquivalenz der Molekülmächten bedingten* höheren Symmetrie, seinem gemischt kernigen Gegenstück (siehe unten). Das Hexafluorophosphatanion ist fehlgeordnet (Fig. 1).

*II. BFFeCo<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.* Das Kation weist in guter Näherung eine 222-Symmetrie auf, wobei die durch Fe und Co festgelegte, zweizählige Achse kristallographischer

Tabelle 4

Fraktionale Atomkoordinaten der Wasserstoffatome für  $\text{BFFeCo}^+ \text{PF}_6^-$  und äquivalente isotrope Temperaturparameter

Atom	x	y	z	U (Å <sup>2</sup> )
H2	0.076(3)	0.140(3)	0.0503(4)	3.0(8)
H3	0.085(3)	-0.030(3)	0.451(4)	4.2(11)
H4	0.153(4)	-0.064(4)	0.259(5)	6.5(12)
H5	-0.199(3)	0.113(3)	0.206(4)	4.3(9)
H12	0.125(4)	0.317(4)	0.510(5)	5.6(12)
H13	0.123(4)	0.489(4)	0.394(5)	6.1(12)
H14	0.127(4)	0.474(4)	0.193(5)	6.5(13)
H15	0.134(4)	0.293(3)	0.155(5)	4.6(13)

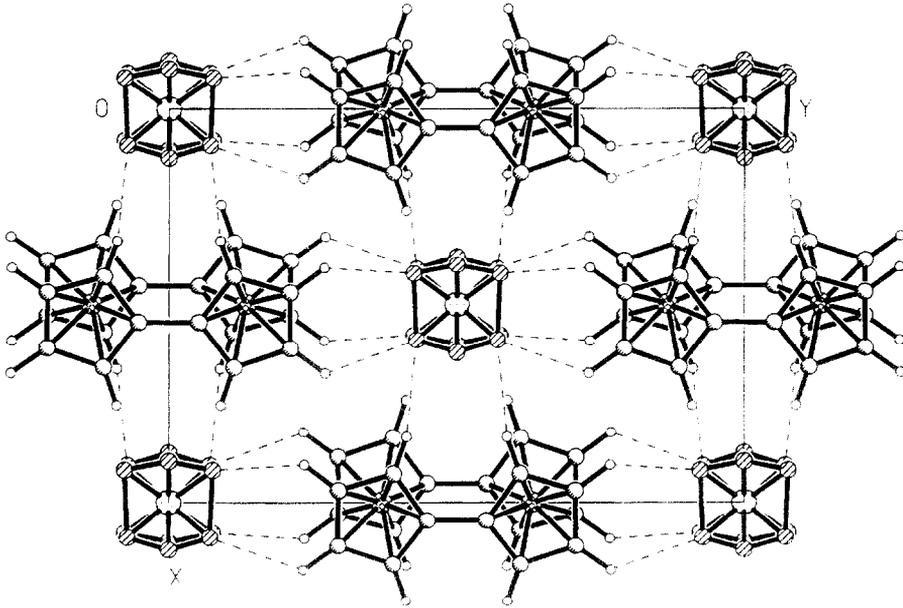


Fig. 1. Gitterebene von  $\text{BFFeFe}^+ \text{PF}_6^-$ .

Natur ist. Trotz dieser Molekülsymmetrie zeigen Patterson-, Fourier-Synthesen und Parallelverfeinerungen, daß die Metallplätze nicht statistisch besetzt sind [5].

Von der noch höheren *mmm*-Symmetrie treten deutliche Abweichungen auf. Die beiden Fulvalenliganden sind um die pseudozweizählige Achse durch die Mittelpunkte ihrer zentralen C-C-Bindungen um  $13^\circ$  gegeneinander verdreht; um fast den gleichen Winkel ( $16^\circ$ ) die beiden Cyclopentadienyl-Hälften innerhalb eines Liganden gegeneinander vertwistet (siehe Fig. 2). Die parallelen Cp-Ringe der Metalloceneinheiten stehen eclipsed (mittlere Verdrehung  $12.6^\circ$ ). Die Metall-Cp-Abstände entsprechen denjenigen in analogen ein- oder mehrkernigen Strukturen [1,2,6]: Mittelwert Fe-C(Cp) 2.044 Å, Co-C(Cp) 2.030 Å. Der relativ lange, das heißt gegenüber  $\text{BFFeFe}^+$  nicht mehr so drastisch verringerte Metall-Metall-Ab-

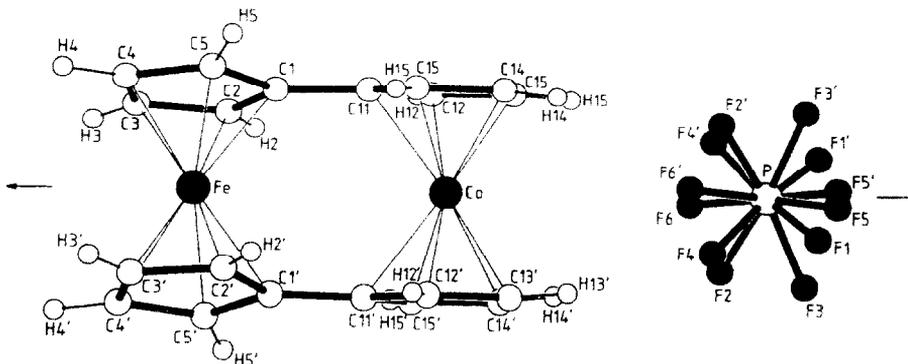


Fig. 2. Moleküldimensionen  $\text{BFFeCo}^+ \text{PF}_6^-$ .

stand von 3.879(1) Å, sowie die Verkürzung der zentralen, formalen C–C-Einfachbindung in den Fulvaleneinheiten auf 1.458(4) Å sprechen auch hier für eine Perimeterbeteiligung am Ladungsansgleich und nicht für eine alleinige Metall–Metall-Wechselwirkung.

Das P-Atom des ebenfalls fluor-wohlgeordneten Anions liegt fast in der Mitte zwischen Co und Fe von zwei verschiedenen Molekülen: Co–P: 4.993(2) Å, P–Fe: 5.248(2) Å.

Innerhalb der *b-c*-Ebene ist somit auch im gemischt kernigen Vertreter jedes  $\text{PF}_6^-$ -Anion in analoger Weise zum  $\text{BFFe}_2^+ \text{PF}_6^-$ -Gitter annähernd quadratisch von vier Kationen umgeben und umgekehrt. Über die C-Zentrierung werden diese Schichten so übereinander gestapelt, daß unter jedem Anion ein Kation liegt und umgekehrt. Im Gegensatz zu  $\text{BFFe}_2^+ \text{PF}_6^-$  liegen die Schichten nicht exakt übereinander, sondern sind ein wenig gegeneinander versetzt, die Ionenpackung in  $\text{BFFeCo}^+ \text{PF}_6^-$  läßt sich demnach als stark deformierte Kochsalzstruktur beschreiben. Es bildet sich also eine Packung aus, in der jedes Ion von einem verzerrten Tetraeder aus sechs Gegenionen umgeben ist.

Unabhängige Parallelverfeinerungen anhand von Reflexen niedriger Ordnung, bei denen nur die Temperaturparameter von Fe und Co sowie der Skalierungsfaktor freigegeben wurden [5], ergaben Ionizitäten von +1.7 für Co und +1.9 für Fe [5]. Jedoch bedeutet alleine die Analogie des Gitteraufbaus eine eindeutige Evidenz für die ausgemittelte Valenzsituation. In diesem Sinne sollten röntgenographische Untersuchungen an Bis(fulvalen)dimetall-Monokationen mit lokalisierter Ladung, wie etwa dem diamagnetischen  $\text{BFRuCo}^+ \text{PF}_6^-$ , das mit seinem bezüglich  $\text{BFFeCo}^+ \text{PF}_6^-$  nahezu identischen Infrarotspektrum [7] auch vergleichbare Moleküldimensionen aufweisen muß, von weiterführendem Interesse sein.

## Experimentelles

I.  $\text{BFFeFe}^+ \text{PF}_6^-$ . 50 mg Bis (fulvalen) dieisen [8] wurden in 5 ml Acetonitril suspendiert, mit 0.9 Moläquivalenten (30 mg) Ferrocenium Hexafluorophosphat [9] versetzt und 10 min ultrabeschallt. Die resultierende Lösung von  $\text{BFFeFe}^+ \text{PF}_6^-$  wurde G-4-filtriert und anschließend zur Fällung des Produktes mit 10 ml Diethyläther versetzt. Der Niederschlag wurde dreimal in 10 ml Diethyläther resuspendiert und erneut zentrifugiert. Das erhaltene Produkt wurde aus einer gesättigten Acetonitrillösung durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels (bei  $-25^\circ\text{C}$ ) zur Kristallisation gebracht.

II.  $\text{BFFeCo}^+ \text{PF}_6^-$ . Eine bei  $20^\circ\text{C}$  gesättigte Lösung von  $\text{BFFeCo}^+ \text{PF}_6^-$  [10] in Ethanol/Aceton (50/50) wurde zur Kristallisation langsam (Dewargefäß) auf  $-25^\circ\text{C}$  abgekühlt und mehrere Wochen bei dieser Temperatur stehengelassen.

Registry numbers. Ferrocenium, 1,1'-(1,1'-cobaltocenediyl)-hexafluorophosphate [89041-92-9]; Ferrocenium, 1,1'-(1,1'-ferrocenediyl)-hexafluorophosphate [5273-79-3]; Ferrocenium, 1,1'-(1,1'-ferrocenediyl)-picrate hemihydrochinone [87174-38-7]; Ferrocene, 1,1'-(1,1'-ferrocenediyl) [11105-90-1] (Bis(fulvalene)diiron); Cobaltocenium, 1,1'-(1,1''-cobaltoceniumdiyl)-tris(tetracyano-*p*-quinodimethanide) [79102-47-9]; Biferrocenium, 1,1''-triiodide [39470-17-2]; Ferrocenium, hexafluorophosphate [11077-24-0].

Zusätzlich verfügbare Supplementärdaten. Beobachtete und berechnete Struktur-faktoren, Tabellen ausgewählter Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel.

**Dank.** Dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien (Projekt 7592-CHE) danken wir für die großzügige Unterstützung. Wir danken Dr. E. Hovestreydt, Siemens AG Karlsruhe, für die Hilfe bei der Strukturverfeinerung von  $\text{BFFeFe}^+\text{PF}_6^-$ .

## Literatur

- 1 M. Hillman und A. Kvik, *Organometallics*, 2 (1983) 1780.
- 2 M.J. Cohn, T.-Y. Dong, D.N. Hendrickson, S.J. Geib und A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1095.
- 3 R.F. Kirchner, G.H. Loew und U.T. Mueller-Westerhoff, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2665.
- 4 M.R. Churchill und J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1971.
- 5 A. Gieren, K.E. Schwarzhans, H. Schottenberger, C. Ruiz Perez und T. Hübner, Röntgenographische Strukturaufklärung des "Mixed Valence"-Bimetalloccenylens Ferrocenylen-cobaltocenylum hexafluorophosphat und seine Ladungsverteilung, Deutsch-Österreichisches Chemikertreffen, Vorträge und Poster, Kongresshaus Innsbruck, 12-14 Mai 1986, Abstract Bulletin, p. 78.
- 6 C.-P. Phirtu, P. Singh, S.J. Cline, R. Seiders, M. Brookhart, W.E. Marsh, D.J. Hodgson und W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 208.
- 7 C. Rieker, Dissertation, Universität Innsbruck, 1990; Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 8 C. Le Vanda, K. Bechgaard, D.O. Cowan, U.T. Mueller-Westerhoff, P. Filbracht, G.A. Candela und R.L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3181.
- 9 E.S. Yang, M.-S. Chan und A.C. Wahl, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 2049.
- 10 K.E. Schwarzhans und H. Schottenberger, *Z. Naturforsch.*, 3b (1983) 1496.