

# Das Reaktionsverhalten von $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$ gegenüber $\text{WF}_6$ —Struktur von $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[ \text{WCl}_6 ]^{2-}$

Axel Schulz und Thomas M. Klapötke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekr. C 2, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)

T. Stanley Cameron und P.K. Bakshi

Department of Chemistry, Dalhousie University, Halifax, N.S., B3H 4J3 (Canada)

(Eingegangen den 14. Dezember 1993)

## Abstract

The oxidation of  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  with pure  $\text{WF}_6$  in  $\text{SO}_2$  solution yielded the cationic metallocene species  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+[\text{WF}_6]^-$  essentially in quantitative yield. The same reaction carried out in the presence of either equimolar amounts or a two-fold excess of HCN led to the preparation of the new niobocenium salt  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[ \text{WCl}_6 ]^{2-}$  which was studied by single crystal X-ray diffraction. This compound represents the first example of a structurally characterized metallocene- $\text{WF}_6^-$  complex, and crystallizes in the tetragonal system: space group,  $P4_12_12$  (No. 92),  $a = 11.083(8)$  Å,  $c = 48.285(9)$  Å;  $Z = 8$ ;  $R = 0.0759$ ,  $R_w = 0.0841$ .

## Zusammenfassung

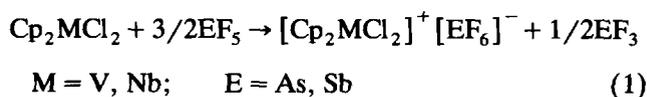
Die Oxidation von  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  mit reinem  $\text{WF}_6$  führt in  $\text{SO}_2$ -Lösung zur Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+[\text{WF}_6]^-$  in nahezu quantitativer Ausbeute. Die analoge Reaktion führt unter Anwesenheit der äquimolaren Menge oder eines zweifachen Überschusses an HCN zur Ausbildung des Niobocenium-Komplexsalzes  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[ \text{WCl}_6 ]^{2-}$ , von dem eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde. Diese Verbindung repräsentiert den ersten strukturell charakterisierten Vertreter eines Metallocen- $\text{WF}_6^-$ -Komplexes und kristallisiert im tetragonalen System: Raumgruppe  $P4_12_12$  (Nr. 92),  $a = 11.083(8)$  Å,  $c = 48.285(9)$  Å;  $Z = 8$ ;  $R = 0.0759$ ,  $R_w = 0.0841$ .

**Key words:** Niobium; X-ray diffraction; Oxidation; Metallocenes

## 1. Einleitung

Im Rahmen früherer Arbeiten haben wir bereits den Einsatz von Perfluoroelement-Verbindungen als Oxidationsmittel in der metallorganischen Chemie untersucht und auf thermodynamischer Basis diskutiert [1]. Besondere Aufmerksamkeit verdienen in diesem Zusammenhang Oxidationsmittel wie  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{WF}_6$  und  $\text{UF}_6$ . Im Bereich der Chemie von Elementen der 5. Gruppe gelang hierbei die Darstellung und struk-

turelle Charakterisierung der gemäß Gl. (1) gewonnenen Komplexsalze [2–4].

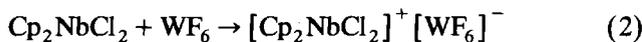


Darüber hinaus konnten Verbindungen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+[\text{M}'\text{F}_6]^-$  ( $\text{M}' = \text{W, U}$ ) in hohen Ausbeuten dargestellt, jedoch bisher nicht röntgenographisch charakterisiert werden [5].

Nachdem uns kürzlich mit der Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^+[\text{WF}_6]^-$  und  $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]_2^{2+}[\text{W}_4\text{F}_{18}]^{4-}$  ebenfalls im Bereich der Chemie der 6. Gruppe der Einsatz von  $\text{WF}_6$  als Oxidationsmittel gelungen ist und die Verbin-

Correspondence to: Priv. Doz. Dr. T.M. Klapötke.

ung  $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]_2^+[\text{W}_4\text{F}_{18}]^{4-}$  auch strukturanalytisch aufgeklärt werden konnte [6], interessierte uns nun eine eingehendere Studie des Redox-Verhaltens im System  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2/\text{WF}_6$ . Es ist bekannt daß Niobocendichlorid mit reinem  $\text{WF}_6$  in einer Einelektronenübertragungs-Reaktion stöchiometrisch gemäß Gl. (2) nahezu quantitativ zum Komplexkation  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$  oxidiert wird.



Andererseits erfolgt die Oxidation des Vanadium-Zentralmetallatoms mittels  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  oder  $\text{WF}_6$  im leichteren Homologen  $\text{Cp}_2\text{VCl}_2$  erst nach Zusatz katalytischer Mengen an Base (Fluorid, HF, HCN) [7]. Im folgenden berichten wir nun über die Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  mit  $\text{WF}_6$  in reinem  $\text{SO}_2$  sowie über die gleiche Reaktion in Anwesenheit von HCN und die Kristallstruktur des ersten Nioboceniumhexafluorowolframat-Komplexes.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Chemische Aspekte

In Einklang mit früheren Untersuchungen und thermodynamischen Abschätzungen reagiert  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  mit reinem  $\text{WF}_6$  in  $\text{SO}_2$ -Lösung quantitativ zum Komplexsalz  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+[\text{WF}_6]^-$  (Gl. 2). Führt man diese Reaktion jedoch in Anwesenheit einer äquimolaren Menge an Cyanwasserstoff oder auch mit HCN im Überschuß durch (ebenfalls in  $\text{SO}_2$ ), so wird nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus  $\text{SO}_2$  ein recht komplexes Produktgemisch erhalten. Hieraus konnten die folgenden Spezies analytisch bzw. spektroskopisch nachgewiesen werden:  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+[\text{WF}_6]^-$  (IR nach fraktionierter Kristallisation, Elementaranalyse),  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$  (Strukturanalyse nach Umkristallisation, Elementaranalyse),  $[\text{Cp}_2\text{NbF}_2]^+$  (Hinweise aus Massenspektrum des Rohproduktes) und  $\text{WF}_{5-n}\text{Cl}_n$  (Massenspektrum aus Rohprodukt). Die Tatsache, daß bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  mit  $\text{WF}_6$  in Anwesenheit von HCN eindeutig Spezies wie  $[\text{WCl}_6]^{2-}$ ,  $\text{WF}_{5-n}\text{Cl}_n$ ,  $\text{WF}_{3-n}\text{Cl}_n$  und  $[\text{Cp}_2\text{NbF}_2]^+$  gefunden wurden, was bei der HCN-freien Reaktionsführung nicht der Fall ist, belegt, daß HCN den Nb-Cl/W-F-Austausch fördert. Hierbei ist wahrscheinlich, daß HCN (oder  $\text{CN}^-$ ) intermediär an das 16-Elektronen-Kation  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^+$  unter Ausbildung der 18-Elektronen-Spezies  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2(\text{HCN})]^+$  (oder  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2(\text{CN})]$ ) koordinieren und somit die Abgabe von Chlorid begünstigen. Auch wenn es derzeit nicht möglich erscheint, für diese komplexe Reaktion eine Gleichung aufzustellen, die auch gleichzeitig den Me-

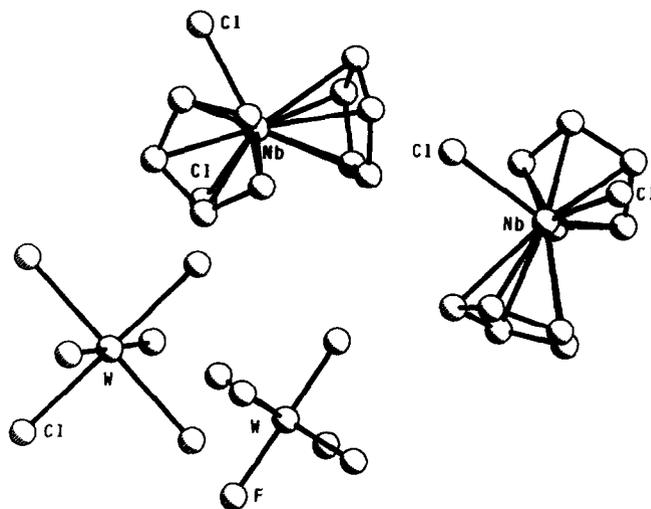
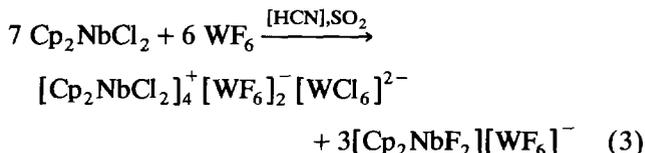


Fig. 1. PLUTO-Darstellung einer  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$ -Einheit (zur besseren Übersicht wurde auf die Numerierung verzichtet, sie ergibt sich aber aus Tabelle 1).

chanismus wiedergibt, scheint doch die durchgeführte Umsetzung im wesentlichen gemäß Gl. 3 abzulaufen.



Nach dreifacher Umkristallisation eines gemäß Gl. 3 erhaltenen Produktgemisches aus  $\text{SO}_2$  konnte die Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$  aus tief-rotbrauner Lösung in Form brauner Kristallnadeln isoliert werden, welche zu einer röntgenstrukturanalytischen Charakterisierung geeignet waren.

### 2.2. Strukturelle Aspekte

Die Struktur von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$  ist gelöst und erfolgreich verfeinert worden [8–11]. Figur 1 zeigt eine PLUTO-Darstellung einer Formeleinheit dieser Verbindung [12], wobei das  $[\text{WCl}_6]^{2-}$  Dianion eine spezielle Symmetrieposition besetzt. Die Ionen des Kristalls formen eine tetragonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 11.083(8)$  Å und  $c = 48.285(9)$  Å sowie  $V = 5931(8)$  Å<sup>3</sup> und  $Z = 8$ . Die Lösung und Verfeinerung der Struktur führte zu der Raumgruppe  $P4_12_12$  (Nr. 92). Eine Zusammenstellung aller wichtigen Bindungsabstände und -winkel findet sich in Tabelle 1.

Bezüglich ihrer Strukturparameter entsprechen die beiden nicht identischen Niobocenium-Kationen in  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$  den Erwartungen. Während im neutralen  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  die Nb-Cl-Abstände

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$  <sup>a</sup>

Ion	Abstand (Å)		Winkel (°)
$[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+$	Nb(1)–Cl(5)	2.34(2)	Cl(5)–Nb(1)–Cl(6) 98.8(6)
	Nb(1)–Cl(6)	2.36(2)	Cl(7)–Nb(2)–Cl(8) 96.6(6)
	Nb(2)–Cl(7)	2.34(2)	C(1)–C(2)–C(3) <sup>c</sup> 108(2)
	Nb(2)–Cl(8)	2.32(2)	
	Nb(1)–C(3)	2.38(3)	
	C(1)–C(2) <sup>b</sup>	1.42(4)	
$[\text{WF}_6]^-$	W(2)–F(1)	1.81(3)	F(1)–W(2)–F(2) 179(2)
	W(2)–F(2)	1.81(3)	F(1)–W(2)–F(3) 90(2)
	W(2)–F(3)	1.81(3)	F(1)–W(2)–F(4) 90(2)
	W(2)–F(4)	1.81(3)	F(1)–W(2)–F(5) 90(2)
	W(2)–F(5)	1.82(3)	F(1)–W(2)–F(6) 92(2)
	W(2)–F(6)	1.80(3)	F(2)–W(2)–F(3) 90(2)
			F(2)–W(2)–F(4) 90.4(15)
			F(2)–W(2)–F(5) 89.1(15)
			F(3)–W(2)–F(4) 177.9(15)
			F(3)–W(2)–F(5) 89.1(15)
			F(3)–W(2)–F(6) 91(2)
			F(2)–W(2)–F(5) 88.8(14)
			F(4)–W(2)–W(6) 90.9(15)
			F(5)–W(2)–F(6) 178.6(15)
$[\text{WCl}_6]^{2-}$	W(1)–Cl(1)	2.419(9)	Cl(1)–W(1)–Cl(2) 89.7(4)
	W(1)–Cl(2)	2.474(13)	Cl(1)–W(1)–Cl(3) 180.0(3)
	W(1)–Cl(2)	2.474(13)	Cl(1)–W(1)–Cl(4) 90.3(4)
	W(1)–Cl(3)	2.423(8)	Cl(2)–W(1)–Cl(2) <sup>Y</sup> 179.4(4)
	W(1)–Cl(4)	2.427(13)	Cl(2)–W(1)–Cl(3) 90.3(4)
	W(1)–Cl(4)	2.427(13)	Cl(2)–W(1)–Cl(4) 91.0(4)
			Cl(2)–W(1)–Cl(4) <sup>Y</sup> 89.0(4)
			Cl(3)–W(1)–Cl(4) 89.7(4)
			Cl(4)–W(1)–Cl(4) <sup>Y</sup> 179.4(4)

<sup>a</sup> Markierte Atome (Cl<sup>Y</sup>) stehen zu unmarkierten (Cl) in folgendem symmetrischen Zusammenhang: Y, X, –Z + 1.0. <sup>b</sup> Sämtliche gebundenen C–C-Abstände betragen 1.42(4) Å. <sup>c</sup> Sämtliche C–C–C-Winkel betragen 108(2)°.

2.47 Å und der Cl–Nb–Cl-Winkel 85.6° betragen [13], liegen die Werte der in der vorliegenden Arbeit untersuchten kationischen Spezies bei  $d(\text{Nb}–\text{Cl}) = 2.32–2.36$  Å und  $\angle(\text{Cl}–\text{Nb}–\text{Cl}) = 97$  bzw. 99° und können daher mit den für  $[\text{Cl}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{SbF}_6]^-$  gefundenen Parametern von  $d(\text{Nb}–\text{Cl}) = 2.34$  Å und  $\angle(\text{Cl}–\text{Nb}–\text{Cl}) = 98.1^\circ$  verglichen werden [2]. Die kürzeren Nb–Cl-Abstände in der kationischen Spezies (16-Elektronen-Komplex) im Vergleich zur Neutralverbindung (17-Elektronen-Komplex) und die dadurch bedingte Cl–Nb–Cl-Bindungswinkelaufweitung können einerseits durch die aufgrund der positiven Ladung eintretende Orbitalkontraktion im Kation und andererseits durch die Besetzung eines nichtbindenden bzw. schwach anti-bindenden Orbitals im Neutralkomplex erklärt werden [14].

### 3. Experimenteller Teil

Eine ausführliche Beschreibung der angewandten Arbeitstechnik findet sich in der Literatur [15].  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  (Aldrich) wurde eingesetzt wie erhalten, HCN nach Literaturvorschrift synthetisiert [16],  $\text{WF}_6$  (Air Products) durch einfache Destillation gereinigt und  $\text{SO}_2$  (Messer Griesheim) über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und frisch abdestilliert.

#### 3.1. Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$

In einem 25 mL Quarzglas-Reaktionsgefäß werden auf eine gefrorene Lösung von 0.315 g (1.07 mmol)  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  in 15 mL  $\text{SO}_2$  bei  $-196^\circ\text{C}$  0.745 g (2.5 mmol)  $\text{WF}_6$  und 0.116 g (4.3 mmol) HCN aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird dann auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abpumpen aller flüchtigen Komponenten *i. Vak.* können nach dreifacher Umkristallisation des Rohproduktes aus je 10 mL  $\text{SO}_2$  tief-rotbraune Kristallnadeln von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$  isoliert werden. Ausbeute: 0.06 g (18%, bezogen auf Gl. 3).  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_{14}\text{W}_3\text{Nb}_4\text{F}_{12}$  [2168.26] (ber.): C, 21.8 (22.2); H, 1.7 (1.9)%. IR (Pulver zwischen KBr-Platten,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ): 3120 m ( $\nu$ -CH, Cp); 1438 s ( $\omega$ -CC, Cp); 1030 sh, 1014 m, 985 m ( $\delta$ -CH, Cp); 857 s ( $\gamma$ -CH, Cp); 580 s, br ( $\nu_3$ - $\text{WF}_6$ ). (Sämtliche für das  $(\text{WCl}_6)^{2-}$ -Ion zu erwartenden IR-aktiven Banden liegen unterhalb von  $300\text{ cm}^{-1}$  und wurden daher nicht beobachtet [17].)

#### 3.2. Röntgenstrukturanalyse

Ein tief-rotbrauner Kristall der Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$  wurde in eine Glaskapillare

TABELLE 2. Kristalldaten von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$ 

Empirische Formel	$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_{14}\text{W}_3\text{Nb}_4\text{F}_{12}$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1084.13
Kristallfarbe	tief-rotbraun
Kristallgröße (mm)	$0.30 \times 0.25 \times 0.15$
Kristallsystem	tetragonal
Zahl der Reflexe zur Zellbestimmung (2 $\theta$ -Modus)	20 (6.7–9.7°)
Omega-Scan Peak-Breite bei halber Höhe	0.27
Gitterparameter (Å)	$a = 11.083(8)$ , $c = 48.285(9)$
(Å <sup>3</sup> )	$V = 5931(8)$
Raumgruppe	$P4_12_1$ (Nr. 92)
Z (bezogen auf die o.g. empirische Formel)	8
$D_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2.428
$F_{000}$	4048
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	73.38

TABELLE 3. Röntgen-Intensitätsmessung an  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$ 

Diffraktometer	Rigaku AFC 5R
Strahlung	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ )
Temperatur	$18 \pm 1^\circ\text{C}$
Scan-Modus	$\omega$ -2 $\theta$
Scan-Rate	$2.0^\circ/\text{min}$ (in $\omega$ )
$2\theta_{\text{max}}$	$46.0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexionen	2549
Korrekturen	Lorentz-Polarisation, Absorption (Trans.-Fakt. 0.623–1.328)

eingeschmolzen. Die Zusammenstellung der Kristalldaten findet sich in Tabelle 2, eine solche der Intensitätsmessungen in Tabelle 3; die Daten für die Strukturlösung und die Verfeinerung sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57925 angefordert werden.

TABELLE 4. Strukturlösung und Strukturverfeinerung von  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]_4^+[\text{WF}_6]_2^-[\text{WCl}_6]^{2-}$ 

Strukturlösung	Direkte Methoden
Verfeinerung	4-Block-Matrix least-squares
Minimierte Funktion	$\sum w( F_0  -  F_c )^2$
w-Funktion (Gewichtung der kl. Quadrate)	$w = k / [\sigma^2(F) + g(F)^2]$ ; $k = 3.5847, g = 0.002028$
$\rho$ -Faktor	0.01
Anomale Dispersion	alle Nicht-Wasserstoff-Atome
Reflexe mit $I > 3.00\sigma(I)$	1113
Zahl der Variablen	362
$R; R_w$	0.0759; 0.0841
GooF-Faktor	3.524

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kl 636/1-3) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 P. Gowik und T.M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 1.
- 2 P. Gowik, T.M. Klapötke und J. Pickardt, *Organometallics*, 8 (1989) 2953.
- 3 F.H. Görlitz, P.K. Gowik, T.M. Klapötke, D. Wang, R. Meier und J. v. Welzen, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 343.
- 4 P. Gowik, T.M. Klapötke, K. Siems und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 431 (1992) 47.
- 5 P. Gowik und T.M. Klapötke, *J. Fluorine Chem.*, 47 (1990) 273.
- 6 T.S. Cameron, T.M. Klapötke, A. Schulz und J. Valkonen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 659.
- 7 P.K. Gowik und T.M. Klapötke, *J. Fluorine Chem.*, 54 (1991) 26.
- 8 G.M. Sheldrick, SHELXS86, in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Godard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford, 1985, 175.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, 1976.
- 10 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch, Birmingham, 1974.
- 11 J.A. Ibers und W.C. Hamilton, *Acta Cryst.*, 17 (1964) 781.
- 12 S. Motherwell und W. Clegg, PLUTO, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge, Cambridge, 1978.
- 13 J.C. Green, M.L.H. Green und C.K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 421.
- 14 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 15 P. Gowik und T.M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 35.
- 16 G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3, Aufl., F. Enke, Stuttgart, 1954.
- 17 J.A. Creighton und T.J. Sinclair, *Spectrochim. Acta*, 35A (1979) 507.