

$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$, ein μ -Fluoro-Nitridokomplex des Rhenium(VI)

$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$, a μ -Fluoro Nitrido Complex of Rhenium(VI)

Werner Liese, Kurt Dehnicke* und Jürgen Pebler

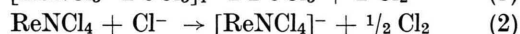
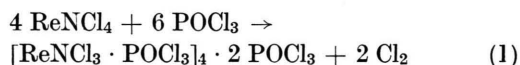
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **35b**, 326–328 (1980); eingegangen am 3. Oktober/14. November 1979

μ -Fluoro Nitrido Complex of Rhenium(VI), Preparation, IR, Magnetic Moment

$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$ is prepared by the reaction of ReNCl_4 with AsPh_4F in acetonitrile solution. The IR spectrum indicates a bridging Re–F–Re complex anion with terminal $\text{Re}\equiv\text{N}$ ligands. The magnetic susceptibility was measured in the temperature range of 4.8–280 K. The effective magnetic moment is 1.66 B.M. per Re atom ($\theta = -0.5$ K) and corresponds well with Re(VI). The magnetic moment of the well known $\text{PPh}_4[\text{ReNCl}_4]$ has also been studied ($\mu_{\text{eff}} = 1.67$ B.M.; $\theta = -1.2$ K).

Wir berichteten unlängst über die Darstellung und die Kristallstruktur von ReNCl_4 , dem ersten Nitridhalogenid des siebenwertigen Rheniums [1]. Das Nitridchlorid hat eine dem isoelektronischen WOCl_4 [2] ähnliche Kolumnarstruktur mit alternierend langen $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Re-Bindungen, die als Dreifach-Einfachbindungen zu deuten sind. Die Chemie des ReNCl_4 ist durch eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung des Re(VI)-Zustandes charakterisiert. Hierzu sind bereits Lewis-Basen wie POCl_3 , Cl^- oder N_3^- befähigt, die nach (1–3) mit ReNCl_4 unter Redox-Reaktion reagieren:



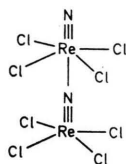
Im folgenden berichten wir über die Einwirkung von Fluoridionen auf ReNCl_4 . Hier läßt die ausgeprägte Eigenschaft des F-Liganden zur Brückenbildung linear verknüpfte Rheniumkomplexe erwarten.

Darstellung und Eigenschaften von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$

Der Komplex entsteht bei der Vereinigung gekühlter Lösungen von ReNCl_4 und Tetraphenylarsoniumfluorid in Acetonitril. Bereits nach kurzer Zeit entsteht ein orangeroter, feinkristalliner, im trockenen Zustand nicht nennenswerter hygroskopischer Niederschlag der Zusammensetzung $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$. Man isoliert den Komplex

durch Filtration und Waschen mit Acetonitril. Während die Verbindung im festen Zustand beständig ist, zersetzen sich ihre Lösungen in Acetonitril und Dichlormethan rasch. In Dichlormethan findet dabei Cl/F-Austausch statt.

Die Bildung des Komplexions $[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ entspricht einer Reduktion des Re(VII) im ReNCl_4 zu Re(VI). Als Reduktionsmittel dürfte hierbei Acetonitril fungieren. Die Bildung des komplexen Anions $[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ läßt sich von der Struktur des ReNCl_4 [1] her verstehen:



Der Angriff des Fluoridions erfolgt nucleophil am Rheniumatom unter Lösen der langen Re–N-Bindung. Sekundär wird dadurch ein Cl-Ligand unter gleichzeitiger Reduktion des Rheniums von (+VII) nach (+VI) abgespalten. Über die Stöchiometrie der Reaktion läßt sich keine Angabe machen, da die Begleitprodukte nicht isoliert wurden.

IR-Spektrum

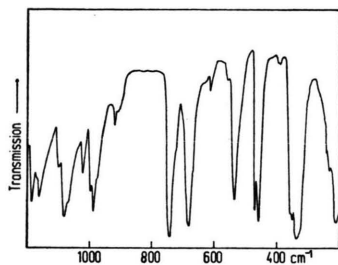
Das IR-Spektrum von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$ ist in Tab. I mit den Zuordnungen für das Anion enthalten, Abb. 1 gibt den Bereich des Spektrums von 200–1200 cm^{-1} wieder. Die Banden des Tetraphenylarsoniumions weisen im Vergleich zu dem Spektrum von AsPh_4Cl keine nennenswerten Abweichungen auf. Die spektroskopischen Informationen sind im Einklang mit folgendem Strukturvorschlag für das komplexe Anion. Das komplexe

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

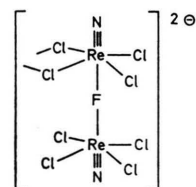
Tab. I. IR-Spektrum des $[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ -Ions.

cm^{-1}	Int.*	Zuordnung
1098	m	$\nu\text{Re}\equiv\text{N}$
537	sst	$\nu_{\text{as}}\text{Re}-\text{F}-\text{Re}$
388	sst	$\nu_{\text{as}}\text{ReCl}_4$
315	Sch	$\nu_{\text{s}}\text{ReCl}_4$
215	m-st	$\nu\text{ReCl}_2\text{Re}$

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, Sch = Schulter.

Abb. 1. IR-Spektrum von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$ im Bereich von 200–1200 cm^{-1} .

Anion ist als Dimeres aufzufassen, welches in dem Strukturbild durch die Chlorbrücke angedeutet wird:



Kennzeichnend für die Brückenfunktion des Fluoroliganden ist die starke Absorption bei 537 cm^{-1} (Abb. 1), die als $\nu_{\text{as}}\text{Re}-\text{F}-\text{Re}$ zu deuten ist. Im Vergleich hierzu werden terminale $\text{Re}-\text{F}$ -Valenzschwingungen weitaus kurzwelliger beobachtet, z. B. bei ReF_6 (755 cm^{-1} (A_{1g}), 671 (E_g) und 715 (F_{1u})) [3]. Die $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung wird bei 1098 cm^{-1} beobachtet; sie ändert damit ihre Lage im Vergleich zu νReN des $[\text{ReNCl}_4]^-$ -Ions (1084 cm^{-1}) [4] nur unwesentlich, so daß ihr terminaler Charakter und der hohe Bindungsgrad unbeeinflusst sind. Im Bereich terminaler $\text{Re}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungen beobachten wir eine sehr starke Absorption bei 338 cm^{-1} mit einer Schulter bei 315 cm^{-1} . Dies entspricht der Erwartung für lokale C_{4v} -Symmetrie der ReCl_4 -Gruppe, für die zwei Banden der Rassen E und A_1 IR-aktiv sind. Ähnliche Verhältnisse werden bei $[\text{ReNCl}_4]^-$ beobachtet, bei dem die C_{4v} -Sym-

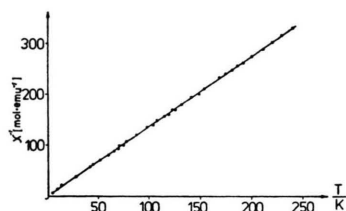
metrie kristallographisch gesichert ist [4]. Zusätzlich zu dem Spektrum des $[\text{ReNCl}_4]^-$ beobachten wir für $[\text{ReFN}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ eine Bande bei 215 cm^{-1} , die von einer ReCl_2Re -Brückenvalenzschwingung herühren dürfte. Für $[\text{ReCl}_5]_2$ werden die beiden IR-aktiven Brückenvalenzschwingungen der Rassen B_{2u} und B_{3u} bei 235 bzw. 190 cm^{-1} gefunden [5].

Magnetische Messungen

Zur weiteren Charakterisierung von $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$ haben wir die magnetische Suszeptibilität im Temperaturbereich 4,8 K $\leq T \leq$ 280 K gemessen. Zur Messung diente ein Vibrationsmagnetometer in Verbindung mit einem He-Verdampferkryostat. Zur Kalibrierung und Temperatureichung diente das in der Literatur genau bekannte Temperaturverhalten der magnetischen Suszeptibilität von $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$ [6]. Der experimentelle Aufbau lieferte eine relative Temperaturkonstanz von etwa $\Delta T/T \approx 10^{-3}$.

Da die magnetischen Messungen an $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$ keine Feldstärkeabhängigkeit des Moments ergaben, sind die Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei äußeren Magnetfeldern von $H = 12461(8)$ bzw. $H = 18735(11)$ G vorgenommen worden.

In Abb. 2 ist die um den diamagnetischen Anteil $\Sigma\chi_1$ korrigierte molare magnetische Suszeptibilität

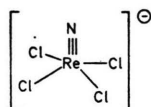
Abb. 2. Reziproke Molsuszeptibilität χ^{-1} als Funktion der Temperatur T . Die eingezeichnete Gerade stellt den berechneten Verlauf aus der Anpassung des Curie-Weiss-Gesetzes an die Meßwerte dar (vgl. Text).

reziprok als Funktion der Temperatur T aufgetragen ($\Sigma\chi_1 = -6,6 \cdot 10^{-4}$ emu/mol). Die Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate des Curie-Weiss-Gesetzes $\chi_{\text{mol}}^{-1} = C^{-1} (T + \theta)$ an die Meßwerte der reziproken Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}}^{-1} (T)$ ergab für den Temperaturbereich 20 K $\leq T \leq$ 280 K ein lineares Verhalten mit den Anpassungsparametern

$$C = 0,66(3) \text{ emu/mol K}$$

$$\theta = -0,5(5) \text{ K}$$

wobei C die Weiss-Konstante und θ die Curie-Weiss-Temperatur bedeuten. Pro Formeleinheit ergibt sich somit ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2,30(8) \mu_B$, was einem magnetischen Moment von $\mu_{\text{Re}} = \mu_{\text{eff}}/\sqrt{2} = 1,66 \mu_B$ entspricht. Dieser aus der Anpassung berechnete μ -Wert und der Temperaturverlauf von $\mu(T) = 2,828 \sqrt{\chi_{\text{mol}} \cdot T}$ sprechen für ein ungepaartes Elektron, so daß die Rheniumatome im $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReFN}_2\text{Cl}_7]$ in der Oxidationsstufe (+VI) vorliegen. Von der Theorie [7] würde man für ein oktaedrisch koordiniertes Re-Atom der Symmetrie O_h im 2T_2 -Grundzustand bei einer Spin-Bahn-Wechselwirkung von $G = 1200 \text{ cm}^{-1}$ ein gegenüber dem spin-only-Wert reduziertes magnetisches Moment erwarten. Solche Werte werden auch für verschiedene Re(VI)-Verbindungen beobachtet [10]. Der experimentell für $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReFN}_2\text{Cl}_7]$ bestimmte Wert von $\mu_{\text{eff}} = 1,66$ B.M. entspricht einem nur geringfügig erniedrigten spin-only-Wert für ein d^1 -System. Dies bedeutet, daß die Spin-Bahn-Kopplung zwischen den aufgespaltenen Einelektronenzuständen $d_{xy}/d_{xz}/d_{yz}$ reduziert ist. Die Ursache hierfür sehen wir in der Symmetrierniedrigung gegenüber O_h , die in erster Linie durch den stark kovalent gebundenen Nitridoliganden $\text{Re}\equiv\text{N}$ verursacht ist. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir zusätzlich die magnetische Suszeptibilität des $[\text{ReNCl}_4]^-$ -Ions bestimmt, bei dem die Struktur



(C_{4v}) durch eine Kristallstrukturbestimmung des Tetraphenylarsoniumsalzes gesichert ist [4]. Das $[\text{ReNCl}_4]^-$ -Ion kann für das vorliegende Problem als Modellsubstanz dienen, weil sich in ihm im Vergleich zum $[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]^{2-}$ -Ion das Re-Atom in einer ähn-

lichen Umgebung befindet. Als Kristallmaterial stand $\text{PPh}_4[\text{ReNCl}_4]$ zur Verfügung. Die Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben ausgeführt. Nach Berücksichtigung der diamagnetischen Korrektur ergab sich $\mu_{\text{eff}} = 1,66(9)$ B.M. bei einem θ -Wert von $-1,2(10)$ K ($C = 0,66(3)$ emu/mol K). Im magnetischen Verhalten ergibt sich danach völlige Parallelität der beiden Nitridokomplexe. In der Nähe der spin-only-Werte liegende magnetische Momente wurden auch bei ReOCl_4 ($\mu_{\text{eff}} = 1,71$ B.M. [8]) und ReNCl_3 ($\mu_{\text{eff}} = 1,75$ B.M. [9]) beobachtet. In beiden Fällen scheint der stark π -gebundene Oxo- bzw. Nitridoligand eine Entkopplung des Bahnanteils zu bewirken.

Experimenteller Teil

Die Experimente erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. ReNCl_4 erhielten wir aus ReCl_5 und NCl_3 [1], $\text{AsPh}_4[\text{ReNCl}_4]$ aus ReNCl_4 und AsPh_4Cl in Acetonitril [3]. AsPh_4F wurde aus AsPh_4Cl und Silberfluorid aus wäßriger Lösung durch Eindampfen erhalten; das Acetonitril wurde vor Gebrauch über P_4O_{10} destilliert.

$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$

0,93 g AsPh_4F (2,3 mmol) werden in 10 ml Acetonitril unter Rühren gelöst und mit einer auf 0°C gekühlten Lösung von 0,79 g ReNCl_4 (2,3 mmol) in Acetonitril vereinigt. Nach kurzer Zeit entsteht ein orangeroter, feinkristalliner Niederschlag, den man nach Erreichen von Raumtemperatur unverzüglich von der dunkelbraunen Lösung durch Filtration abtrennt. Man wäscht mit kleinen Mengen Acetonitril und trocknet im Vakuum.

$(\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)_2[\text{Re}_2\text{FN}_2\text{Cl}_7]$

Gef. C 38,94 H 2,68 N 1,97 F 1,16 Cl 19,10,
Ber. C 40,19 H 2,81 N 1,95 F 1,32 Cl 17,30.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise.

- [1] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **34b**, 693 (1979).
 [2] H. Hess und H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **344**, 157 (1966).
 [3] B. Weinstock und G. L. Goodman, *Adv. Chem. Phys.* **11**, 695 (1966).
 [4] W. Liese, K. Dehnicke, R. D. Rogers, R. Shaker und J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Dalton*, im Druck.
 [5] D. A. Edwards und R. T. Ward, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1617.
 [6] C. J. O'Connor, E. Sinn, E. J. Cukauskas und B. S. Deaver (Jr.), *Inorg. Chim. Acta* **32**, 29 (1979).
 [7] F. E. Mabbs und D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall Ltd., London 1973.
 [8] A. Guest und C. J. Lock, *Can. J. Chem.* **49**, 603 (1971).
 [9] K. Dehnicke, W. Liese und P. Köhler, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1487 (1977).
 [10] E. König, in *Landolt-Börnstein: Neue Serie*, Band 2, S. 2–39, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.