ReNF₄ · ReF₅(NCl), ein Nitrido-Nitrenokomplex von Rhenium(VII)

ReNF₄ · ReF₅(NCl), a Nitrido Nitrene Complex of Rhenium(VII)

Willi Kafitz und Kurt Dehnicke*

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

Eberhard Schweda und Joachim Strähle

Institut für anorganische Chemie der Universität Tübingen

Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **39b**, 1114–1117 (1984); eingegangen am 28. Februar 1984

Preparation, IR Spectra, X-Ray, Rheniumtetrafluoride, Nitride Rheniumpentafluoride, N-Chlornitrene Adduct

ReNF₄ · ReF₅(NCl) is prepared by direct fluorination of ReNCl₄ with fluorine between 80 °C and 130 °C. The red crystals are extremely sensitive to moisture. The complex is characterized by the IR spectrum and by an X-ray structural investigation. ReNF₄ · ReF₅(NCl) crystallizes orthorhombically in the space group Pnma with 4 formula units per unit cell and with the cell dimensions $a = 1440$, $b = 848$, $c = 776$ pm (419 observed, independent reflexions, $R = 13.9\%$). The complex consists of the molecules ReNF₄ and ReF₅(NCl), which are linked by a linear asymmetric fluorine bridge. The bridging fluorine atom is in *trans*-position to the nitrido ligand (Re–F = 228 pm) and to the nitreno ligand (Re–F = 188 pm). The Re–N bond lengths (Re≡N 159 pm and Re≡N–Cl 164 pm) correspond to triple bonds.

Nitridokomplexe von Übergangsmetallen mit der Baugruppe M≡N⁺ [1] und Nitrenokomplexe, in denen die Atomanordnung M⁺≡N⁺–R [2] realisiert ist, und bei denen R in weiten Grenzen variierbar ist, werden seit einigen Jahren intensiv untersucht. Das Interesse an diesen Verbindungen wird häufig mit ihrem Modellcharakter zumindest bei einem Teilschritt der N₂-Assimilation begründet [3]. Zur Realisierung so hoher Bindungsgrade zwischen Übergangsmetall und Stickstoff müssen die Metalle in hohen Oxidationsstufen vorliegen [1]. Während vom Rhenium(VI) zahlreiche Beispiele mit Nitrido- und Nitrenoliganden beschrieben sind [1, 2], kennt man vom Rhenium(VII) bisher nur ReNCl₄ [4] und F₅Re(NX) mit X = Cl und F [5]. Die Nitrenokomplexe F₅Re⁺≡N⁺–Cl (purpurrot) und F₅Re⁺≡N⁺–F (orange) erhielten Peacock und Mitarbeiter aus ReF₆ und Trimethylsilylazid bei –50 °C und anschließender Behandlung des entstandenen Stoffgemisches mit Chlortrifluorid [5]. Als Nebenprodukt entstand dabei wenig gelbes ReNF₄, das sich allerdings nicht kristallographisch charakterisieren ließ [5].

Wir erhielten nun bei der direkten Fluorierung von ReNCl₄ mit unverdünntem Fluor bei 80–130 °C neben gelben Kristallen (ReNF₄) und rotvioletten Nadeln (ReF₅(NCl)) auch rote Kristallnadeln, die sich nach der Kristallstrukturana-

lyse als das über eine Fluorbrücke mit F₅Re(NCl) verknüpfte ReNF₄ erwies. Einen dreikernigen Nitrido-Nitrenokomplex des Wolframs, bei dem eine ganz ähnliche Verknüpfung über Fluorbrücken besteht, haben wir unlängst mit dem CPh₃⁺[Ph₃CNWCl₄(μ-F)WNCI₂(μ-F)WNCPh₃]⁺ vorgestellt [6].

Die Fluorierung von ReNCl₄ mit strömendem Fluor-Gas von 1 at Druck verläuft zum Teil unter Feuererscheinung. Hauptprodukt der Umsetzung ist rotes ReNF₄ · ReF₅(NCl), das man in geschlossener, evakuierter Glasampulle im Temperaturgefälle 130/20 °C in Form von Einkristallen erhalten kann. Die Verbindung ist extrem feuchtigkeitsempfindlich; beim direkten Kontakt mit Wasser findet explosionsartige Zersetzung unter Feuererscheinung statt. Eine ähnlich heftige Reaktion hatten wir früher auch bei der Reaktion von Cl₃V≡N–Cl mit Wasser beobachtet [7]. Den Verlauf der Fluorierung von ReNCl₄ stellen wir uns so vor, daß zunächst ReNF₄ gebildet wird, welches zum Teil durch Einwirkung des zugleich gebildeten Chlorfluorids in ReF₅(NCl) umgewandelt wird, so daß man die Reaktion (1) formulieren kann:

Hierfür spricht auch die Beobachtung von Peacock und Mitarbeiter [5], daß aus ReNF₄ mit Chlortrifluorid ReF₅(NCl) und ReF₅(NF) entstehen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.
0340–5087/84/0800–1114/\$ 01.00/0

1. Strukturbestimmung von ReNF₄ · ReF₅(NCl)

Zur Strukturbestimmung von ReNF₄ · ReF₅(NCl) wurden mehrere Einkristalle auf dem Einkristalldiffraktometer [8] untersucht. Dabei fiel auf, daß Kühlung, die wegen des relativ hohen Dampfdruckes der Verbindung und ihrer extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit sinnvoll erschien, die Kristalle zerstörte. Vermutlich tritt beim Abkühlen eine Phasenumwandlung ein. Schließlich wurde ein plättchenförmiger Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0,2×0,1×0,02 mm ausgewählt und bei Raumtemperatur untersucht. Aus BUERGER-Präzessionsdiagrammen ergab sich orthorhombische Symmetrie mit den Gitterkonstanten

$$a = 1440(2); b = 848(2); c = 776(1) \text{ pm}; Z = 4.$$

Von den möglichen Raumgruppen Pnma und Pn₂a trifft nach der Verfeinerungsrechnung die zentrosymmetrische Raumgruppe Pnma zu. Der Kristall wurde auf dem Einkristalldiffraktometer mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung und ω/θ -Scan im Beugungswinkelbereich zwischen $\theta = 3\text{--}30^\circ$ vermessen. Die so gesammelten Reflexintensitäten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen. Nach den üblichen Korrekturen in bezug auf den Lorentz- und Polarisationsfaktor und der Mittelung über symmetrieverknüpfte Reflexe verblieben 419 Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$. Durch Auswertung der HARKER-Symmetrien einer Pattersonsynthese wurden die Koordinaten der beiden Rheniumatome erhalten. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren erbrachte einen *R*-Wert von 19,8%. Eine Differenzfourieranalyse zeigte nun das Cl-Atom und einen Teil der Fluor- und Stickstoffatome. Unter Berücksichtigung der zwei jetzt anisotrop verfeinerten Rheniumatome und des Cl-Atoms betrug der *R*-Wert 16,1%. Darauf wurden die Stickstoff- und Fluoratome in die Verfeinerung mit einbezogen, und es ergab sich ein *R*-Wert von 12,1%. Die Verfeinerungsrechnung konvergierte jedoch nicht, und die isotropen Temperaturfaktoren der Atome F12, F21, F22 nahmen sehr hohe Werte an. Nach diesem Befund mußten wir ein fehlgeordnetes Modell annehmen, das mit einer freien Drehbarkeit der ReF₅(NCl)-Einheit um die Achse Re1–F–Re2–N–Cl2 erklärt werden kann. Deswegen wurde versucht, die Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren der betreffenden Fluoratome in Splitpositionen zu verfeinern, was jedoch ebenfalls auf kein sinnvolles Strukturmodell führte. Es zeigte

sich, daß die Festlegung der Ortsparameter von F21 und F22 schwierig ist. Auch eine Verfeinerungsrechnung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Pn₂a ergab keine sinnvollere Lösung.

Beim endgültigen Modell in der Raumgruppe Pnma wurden die Temperaturparameter von Re1, Re2 und Cl2 anisotrop verfeinert und die Temperaturparameter von F12, F21 und F22 festgehalten. Der endgültige *R*-Wert betrug darauf *R* = 13,9%. Die Orts- und Temperaturparameter sind in Tab. I wiedergegeben.*

Tab. I. Ortskoordinaten und isotrope Temperaturparameter der Atome in ReNF₄ · ReF₅(NCl). Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	[pm ² 10 ⁴]
Re1	0,0529(6)	0,250	0,1555(9)	5,4(1)
Re2	0,2211(6)	0,250	0,5869(9)	6,0(2)
Cl2	0,366(4)	0,250	0,906(6)	8(1)
F	0,133(7)	0,250	0,41(1)	9(3)
F11	−0,039(7)	0,250	0,29(1)	8(3)
F12	0,068(4)	0,039(8)	0,200(9)	8
F13	0,155(7)	0,250	0,06(1)	8(3)
F21	0,292(5)	0,334(7)	0,440(9)	8
F22	0,135(5)	0,331(7)	0,692(9)	8
N1	−0,002(8)	0,250	−0,02(1)	4(2)
N2	0,296(8)	0,250	0,74(1)	4(2)

Eine Erfahrung mit einem ganz ähnlichen Fehlorderungsphänomen haben wir kürzlich bei der Strukturbestimmung des Nitrido-Nitrenokomplexes CPh₃[⊕][Ph₃C–N≡W(μ-F)WNCl₂(μ-F)W≡N–CPh₃][⊖] gemacht, bei dem wir dieses Problem mit der leichten Drehbarkeit der gestreckten Achse W...F–W–F...W in Verbindung gebracht haben [6].

2. Diskussion der Struktur

Die Molekülstruktur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Atome Re1, N1, F11, F13, F, Re2, N2, Cl2 liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene. Die Struktur von ReNF₄ · ReF₅(NCl) kann man sich aus zwei Molekülen des siebenwertigen Rheniums, ReNF₄ und ReF₅(NCl) aufgebaut denken, die über eine asymmetrische Fluorbrücke miteinander verknüpft sind mit Bindungslängen von 188 bzw.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50807, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Ansicht des Molekülkomplexes $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$.

228 pm. Die kurze Re2-F -Bindung in *trans*-Stellung zum Nitrenoliganden ist gegenüber dem freien $\text{ReF}_5(\text{NCl})$ -Molekül [5] unverändert, dessen Molekülgeometrie praktisch dieselbe ist. Die lange Re1-F -Bindung befindet sich in *trans*-Position zum Nitridoliganden, der damit einen viel größeren *trans*-Effekt ausübt als der Nitrenoligand. Das vorliegende Beispiel bietet somit eine direkte Vergleichsmöglichkeit über das Ausmaß des *trans*-Effektes [1] bei Nitrido- und Nitrenoliganden. Die ReNCl -Gruppe ist linear mit einem Winkel von 177° am Atom N2 . Zusammen mit der ReN -Bindungslänge von 164 pm, die nach allen Erfahrungen [1] etwa einer Dreifachbindung entspricht, kann man diese Gruppe gemäß $\text{Re} \equiv \text{N}^+ - \text{Cl}^-$ beschreiben. Ganz entsprechende Verhältnisse werden auch bei dem Nitrenokomplex $[\text{Cl}_3\text{PO}(\text{Cl}_4)\text{ReNC}_2\text{Cl}_5]$ mit einem Abstand Re-N von 169 pm und einem Bindungswinkel am N-Atom von 169° beobachtet [9]. Die ReNF_4 -Einheit entspricht einer quadratischen Pyramide, aus deren Basisfläche das Re-Atom in Richtung auf den Nitridoli-

ganden herausgerückt ist. Der kurze Abstand Re1-N1 von 159 pm entspricht einer Dreifachbindung und ist ähnlich kurz – wie im ReNCl_4 (158 pm [4]).

3. Das IR-Spektrum von $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$

Das IR-Spektrum, das wir durch Aufdampfen des Komplexes auf AgCl -Scheiben im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ohne Verwendung eines Einbettungsmittels registriert haben, ist in Abb. 2 wiedergegeben; Tab. III enthält die Bandenmaxima mit den Zuordnungsvorschlägen. Die kürzestwellige Absorption des Spektrums ist eine mittelstarke Bande bei 1221 cm^{-1} , die wir ν_{ReN} der Nitrenogruppe

Abb. 2. IR-Spektrum von $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$ (AgCl -Scheiben, Aufdampftechnik).Tab. II. Abstände [pm] und Winkel [Grad] im $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$. Standardabweichungen in Klammern.

Re1-N1	159(3)	Re2-N2	164(2)
Re1-F	228(3)	Re2-F	188(3)
Re1-F11	167(3)	Re2-F21	169(2)
Re1-F12	183(2)	Re2-F22	164(2)
Re1-F13	164(3)	N2-Cl2	160(3)
N1-Re1-F	179(1)		
N2-Re2-F	179(1)		
Re1-F-Re2	168(2)		
Re2-N2-Cl2	177(2)		
N1-Re1-F11	97(1)	N2-Re2-F21	96(1)
N1-Re1-F12	102,7(5)	N2-Re2-F22	98(1)
N1-Re1-F13	93(1)		
F11-Re1-F12	88,8(5)		
F12-Re1-F13	88,9(5)		

Tab. III. IR-Spektrum von $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$.

cm^{-1}	Int.*	Zuordnung
1221	m-st	$\nu_{\text{Re(NCl)}}$
1102	m	ν_{ReN}
1060	s	Ober- und Kombinationsschwingungen
965	ss	
818	ss	
711	st	
670	sst	$\nu_{\text{ReF}_{\text{terminal}}}$
650	sst	
608	s	
525	sst	$\nu_{\text{ReFRe}_{\text{Brücke}}}$
475	ss	ν_{NCl}
430	Sch	δ_{NReF}

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

ReNCl zuordnen. Sie ist gegenüber freiem $\text{ReF}_5(\text{NCl})$ (1205 cm^{-1}) [5]) nur unwesentlich beeinflusst. Ihre kurzwellige Lage ist eine Folge der starken Kopplung mit $\nu\text{N}-\text{Cl}$, welche ihrerseits deshalb sehr langwellig zu erwarten ist [10]. Wir ordnen sie der schwachen Bande bei 475 cm^{-1} zu. Ein ähnliches Phänomen, im Ausmaß wegen des kleineren Bindungswinkels VNCl von $175,2^\circ$ [11] geringer, haben wir früher bei Cl_3VNCl beobachtet (νVN 1107 cm^{-1} ; νNCl 510 cm^{-1} [7]). Demgegenüber hat νReN der ReNF_4 -Komponente wegen des terminalen Charakters des Nitridoliganden mit 1102 cm^{-1} nach allen Erfahrungen [1] eine normale Lage. Sie wird von Peacock und Mitarbeiter für freies ReNF_4 bei 1110 cm^{-1} angegeben [5]. Im Bereich der ReF -Valenzschwingungen beobachten wir vier Banden bei $608, 650, 670$ und 711 cm^{-1} , die sich durch den Vergleich mit dem Schwingungsspektrum von ReOF_5 [12] (νReF : $643, 652, 713, 738\text{ cm}^{-1}$) als terminale $\text{Re}-\text{F}$ -Bindungen erkennen lassen. Die starke Absorption bei 525 cm^{-1} läßt sich dann zwanglos der $\text{Re}-\text{F} \cdots \text{Re}$ -Brückenvalenzschwingung zuordnen. Zum Vergleich diene die $\text{Ta}-\text{F}-\text{Ta}$ -Brückenvalenzschwingung von $[\text{TaF}_5]_4$, die bei 522 cm^{-1} beobachtet wird [13].

4. Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit. ReNCl_4 erhielten wir wie beschrie-

ben aus ReCl_5 und NCl_3 in CCl_4 bei 0°C und anschließender Vakuumsublimation [4]. Das IR-Spektrum wurde mittels einer auf AgCl -Scheiben aufgedampften Probe erhalten; die Dichtung der Küvette wurde mit Hostaflonöl erreicht, Perkin-Elmer-Gerät Typ 577.

In einer Pyrex-Glasapparatur mit Gasein- und -ableitungsrohr und mit Kühlfinger (0°C), die sich hinter einer Schutzscheibe befindet, werden $3,0\text{ g}$ ReNCl_4 ($8,8\text{ mmol}$) vorgelegt und die Apparatur zunächst mit Fluorgas gefüllt. Unter langsam strömendem, unverdünntem Fluor wird die vorgelegte Probe ReNCl_4 in ein auf 80°C vorgeheiztes Hostaflonölbad gebracht und innerhalb von 30 min auf 130°C aufgeheizt. Nach 2 h ist die Reaktion beendet; man läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Man überführt das Sublimat in eine Pyrex-Glasampulle, evakuiert diese unter Kühlung des Materials mit flüssigem Stickstoff und sublimiert langsam im Temperaturgefälle $130/20^\circ\text{C}$. Neben wenig gelben Kristallen, die die flüchtigste Komponente ist (ReNF_4) und wenig violetten Nadeln, die etwas weniger flüchtig sind ($\text{ReF}_5(\text{NCl})$), isoliert man $1,8\text{ g}$ $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$ in Form roter, durchsichtiger Kristalle.

$\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$

Gef. N 4,38 F 28,59,

Ber. N 4,56 F 28,12.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [2] W. A. Nugent und B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **31**, 123 (1980).
- [3] J. Chatt, J. R. Dilworth und R. L. Richards, *Chem. Rev.* **78**, 589 (1978).
- [4] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **34b**, 693 (1979).
- [5] J. Fawcett, R. D. Peacock und D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 958; *J. Fluor. Chem.* **23**, 454 (1983).
- [6] D. Fenske, R. Kujanek und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507**, 51 (1983).
- [7] J. Strähle und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 287 (1965).
- [8] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS, Delft, mit Programmsystem zur Strukturbestimmung.
- [9] U. Weiher, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457**, 115 (1979).
- [10] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York 1982.
- [11] J. Strähle und H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 325 (1968).
- [12] W. Kuhlmann und W. Sawodny, *J. Fluor. Chem.* **9**, 341 (1977).
- [13] L. E. Alexander, I. R. Beattie und P. J. Jones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 210.