

Mitteilungen über Metalltrifluorphosphan-Komplexe, 51¹⁾

Hexakis(trifluorphosphan)vanadium(0) – Synthese, Eigenschaften und Reaktionen

Wilfried Collong und Thomas Kruck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 22. Februar 1990

Key Words: Trifluorophosphine complexes / Vanadium complexes

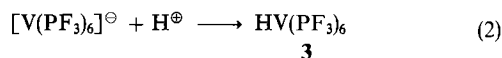
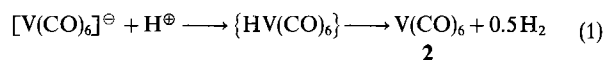
Communications on Metal Trifluorophosphine Complexes, 51. – Hexakis(trifluorophosphine)vanadium(0) – Synthesis, Chemical Properties, and Reactions

$[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{PF}_3)_6]$ reacts with $[\text{PhN}_2][\text{BF}_4]$ to afford the highly volatile, paramagnetic compound $\text{V}(\text{PF}_3)_6$ (**1**), while the reaction with $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{BF}_4]$ yields $[\text{C}_7\text{H}_7][\text{V}(\text{PF}_3)_6]$. The metallo-

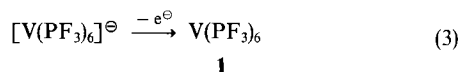
cenium complexes $[\text{MCp}_2][\text{V}(\text{PF}_3)_6]$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) are prepared by one-electron oxidation of MCp_2 by **1**.

Binäre Trifluorphosphanmetall(0)-Komplexe sind von fast allen Elementen der 6., 7. und 8. Nebengruppe bekannt^{2,3)}. Diese Verbindungsklasse entspricht in ihrem Bauprinzip dem System der analogen Metallcarbonyle, wobei die Vertreter ersterer Gruppe sich durch eine höhere thermische Stabilität auszeichnen. Somit stellte sich für uns die Aufgabe, nach einer geeigneten Syntheseroute für das radikalische Hexakis(trifluorphosphan)vanadium(0) (**1**) zu suchen.

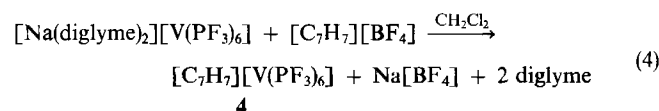
$\text{V}(\text{CO})_6$ (**2**) wird über die Protonierung des entsprechenden Carbonylvanadat(-I)-Komplexes erhalten^{4,5)}, während **1** aufgrund der hohen thermischen Stabilität⁶⁾ von $\text{HV}(\text{PF}_3)_6$ (**3**) nach diesem Syntheseprinzip nicht zugänglich ist.



Ein weiteres Konzept zur Darstellung von **1** stellt die Umsetzung von $[\text{V}(\text{PF}_3)_6]^\ominus$ mit geeigneten Oxidationsmitteln dar.



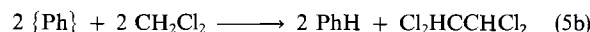
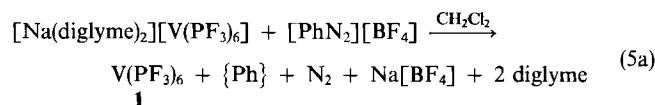
Das für die Einelektronen-Oxidation des Carbonylmetallats $[\text{V}(\text{CO})_6]^\ominus$ und einige seiner Phosphan-substituierten Derivate⁷⁻⁹⁾ eingesetzte Reagenz $[\text{C}_7\text{H}_7]^\oplus$ zeigt bei der Umsetzung mit $[\text{V}(\text{PF}_3)_6]^\ominus$ lediglich eine Umsalzungsreaktion unter Bildung des stabilen Komplexsalzes **4**.



Diese Reaktionsweise von $[\text{C}_7\text{H}_7]^\oplus$ gemäß Gl. (4) konnte auch mit den Kationen $[\text{CPh}_3]^\oplus$, $[\text{C}_3\text{Ph}_3]^\oplus$ und $[\text{FeCp}_2]^\oplus$ beobachtet werden, deren Oxidationspotential ebenfalls nicht ausreicht, um eine einfache Elektronentransfer-Reaktion (SET) mit dem $[\text{V}(\text{PF}_3)_6]^\ominus$ -Ion bei Raumtemperatur einzugehen.

SET-Prozesse zwischen Diazonium-Salzen und diversen Cyano-Komplexen sind kürzlich von Fehlhammer et al.¹⁰⁾ beschrieben worden.

Die Umsetzung von $[\text{V}(\text{PF}_3)_6]^\ominus$ mit $[\text{PhN}_2]^\oplus$ führte über die erwünschte Redoxreaktion zur Bildung und schließlich zur Isolierung des ersten binären, paramagnetischen Trifluorphosphanmetall(0)-Komplexes.



Das Entstehen von 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Nebenprodukt der Umsetzung nach Gl. (5a) ist durch die Reaktion der Phenyl-Radikale mit Solvensmolekülen unter H-Abstraktion¹¹⁾ und anschließender Dimerisierung der radikalischen Zwischenstufen zu erklären [Gl. (5b)].

1 fällt in Form schwach braunroter, hochflüchtiger, luftempfindlicher Kristalle an, die mit Pentan und Diethylether farblose Lösungen bilden. In CH_2Cl_2 und Toluol ist **1** schwer löslich; nach Zugabe stark polarer Solventien wie THF, Aceton, CH_3CN , Alkoholen oder H_2O erfolgt sofortige Zersetzung unter PF_3 -Bildung. Allgemein ist die Stabilität von **1** in sämtlichen aufgeführten Solventien nur gering.

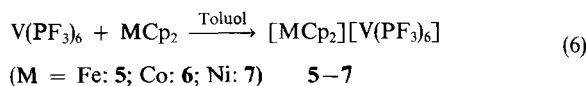
Die Darstellung von **1** gemäß Gl. (5) gelang nur unter Einsatz von $[\text{Na}(\text{diglyme})_2][\text{V}(\text{PF}_3)_6]$ als PF_3 -haltigem Edukt; keine Reaktion konnte bei der Umsetzung der $[\text{NEt}_4]^\oplus$ - bzw. $[\text{PPN}]^\oplus$ -Salze von $[\text{V}(\text{PF}_3)_6]^\ominus$ mit $[\text{PhN}_2][\text{BF}_4]$ bei Raumtemp. beobachtet werden.

Im IR-Spektrum zeigt gasförmiges **1** die für einen binären, oktaedrisch koordinierten Trifluorphosphan-Komplex erwarteten Banden für die symmetrische ($\tilde{\nu} = 903 \text{ cm}^{-1}$ vs) und antisymmetrische ($\tilde{\nu} = 842 \text{ cm}^{-1}$ s) PF-Valenzschwingung. Das EI-Massenspektrum weist den Peak für das Molekül-Ion bei $m/z = 579$ auf, das dann ein von V-P- und P-F-Bindungsspaltungen sowie Umlagerungsreaktionen unter Ausbildung von V-F-Bindungen geprägtes Fragmentierungsmuster erkennen läßt. Der Wert von $1.76 \mu_B \text{ mol}^{-1}$ für das magnetische Moment von **1** dokumentiert den

Charakter eines 17-Elektronen-Komplexes mit $d^5(t_{2g}^5)$ -Konfiguration.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen beschäftigte uns das Redoxverhalten von **1**, das vergleichende Betrachtungen zu den Reaktionen von **2** zulassen sollte.

Calderazzo et al.^{12,13} beobachteten bei der Umsetzung von **2** mit den Spezies des Typs MCP_2 ($M = Fe, Co, Ni$) nur bei Verwendung der 19-Elektronen-Verbindung Cobaltocen einen SET-Prozess unter Bildung von $[CoCp_2][V(CO)_6]$. Die Reaktion von **1** mit dem jeweiligen Metallocen der Eisen-Gruppe führte in allen Fällen zur Oxidation der metallorganischen Komponente.



Das Oxidationsvermögen von **1** ist dem der analogen Carbonyl-Verbindung offensichtlich überlegen, wofür das höhere Verhältnis Akzeptorstärke/Donorstärke von PF_3 gegenüber CO verantwortlich gemacht werden kann.

Wir danken Herrn M. Kuß für die Durchführung der magnetischen Messung und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Die Solventien waren mit $NaK_{2,8}$ -Legierung (Toluol, Pentan) bzw. CaH_2 (CH_2Cl_2) getrocknet. Die Synthesen von $[Na(diglyme)_2][V(PF_3)_6]$ ¹⁴, $[PhN_2][BF_4]$ ¹⁵, $[C_7H_7][BF_4]$ ¹⁶ und MCP_2 ($M = Fe, Co, Ni$)¹⁷ erfolgten nach Literaturvorschriften.

IR: Perkin-Elmer 397. — NMR: Bruker WM 300; ¹H: 300.1 MHz; ¹⁹F: 282.4 MHz; ³¹P: 121.5 MHz. — MS: Varian MAT CH-5; 70 eV. — AAS: Varian Techtron AA 6. — Elementaranalysen (C,H,N): Heraeus CHN-O-Rapid. — Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorr.): Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli.

Hexakis(trifluorophosphan)vanadium(0) (**1**): In einen Kreuzkopfsublimator wird eine Lösung von 2.25 g (2.58 mmol) $[Na(diglyme)_2][V(PF_3)_6]$ in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben und diese bei $-20^\circ C$ mit 0.54 g (2.82 mmol) $[PhN_2][BF_4]$ versetzt. Man läßt langsam bis auf Raumtemp. erwärmen und rührt das Reaktionsgemisch bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 0.5 h). Nach Absitzen des gebildeten Niederschlages wird das Solvens dekantiert und der Rückstand dreimal mit je 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Nach kurzer Trocknung i. Vak. isoliert man das braunrote Produkt durch Sublimation ($20^\circ C/10^{-3}$ Torr) an einen auf $-30^\circ C$ gekühlten Kühlfinger. **1** ist nur unter Inertgas bei $-25^\circ C$ wenige Tage unzersetzt haltbar. Ausb. 0.78 g (52%), Zers.-P. $105^\circ C$. — IR (Gas): $\tilde{\nu} = 903\text{ cm}^{-1}$ vs, 842 s [$\nu(PF)$]; 502 s [$\delta(PF_3)$]. — MS: $m/z = 579$ [M^+]. — Magnetische Messung (Suszeptibilitätsmessungen wurden am Feststoff nach der Faraday-Methode¹⁸) in Abhängigkeit von der Temp. im Bereich von 72.5 bis 293 K durchgeführt und χ_M^{-1} [mol m^{-3}] gegen T [K] aufgetragen): diamagnetischer Anteil: $2.966 \cdot 10^{-9}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$, $\Theta_p = -1.74\text{ K}$, $C = 4.887 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3\text{ K mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 1.76\text{ }\mu_B\text{ mol}^{-1}$.

$F_{18}P_6V$ (578.76) Ber. V 8.80 Gef. V 8.72

Cycloheptatrienylum-hexakis(trifluorophosphan)vanadat(-I) (**4**): Zu einer Lösung von 0.80 g (0.92 mmol) $[Na(diglyme)_2][V(PF_3)_6]$ in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 0.21 g (1.18 mmol) $[C_7H_7][BF_4]$. Nach 30min. Reaktionszeit wird die Lösung filtriert und bis auf ein Volumen von 5 ml i. Vak. eingengt. Bei $-78^\circ C$ kristallisiert das Produkt in Form rotbrauner Nadeln, die

i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.47 g (88%), Zers.-P. $170^\circ C$. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 870\text{ cm}^{-1}$ s, 829 br. , 778 s [$\nu(PF)$]; 542 sh , 532 vs , 478 s [$\delta(PF_3)$]. — ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 9.24$ (s, 7H). — ¹⁹F-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 11.8$ (d, $|^1J(FP)| = 1248\text{ Hz}$, 18F). — ³¹P-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 180$ (m, $|^1J(PF)| = 1253\text{ Hz}$, $|^1J(PV)| = 506\text{ Hz}$, 6P).

$C_7H_7F_{18}P_6V$ (669.88) Ber. C 12.55 H 1.05
Gef. C 12.76 H 0.97

Ferrocenium-hexakis(trifluorophosphan)vanadat(-I) (**5**): Eine Lösung von 0.10 g (0.52 mmol) $FeCp_2$ in 10 ml Toluol wird bei $-78^\circ C$ mit 0.29 g (0.50 mmol) $V(PF_3)_6$ versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 15 h bis auf $-20^\circ C$ erwärmen und filtriert das ausgefallene Produkt bei Raumtemp. ab. Nach dreimaligem Waschen mit je 5 ml Pentan und Trocknung i. Hochvak. wird ein blauer Feststoff erhalten. Ausb. 0.30 g (79%), Zers.-P. $130^\circ C$. — ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 5.31$ (m, 10H). — Die IR-Absorptionen im Bereich der $\nu(PF)$ - und $\delta(PF_3)$ -Banden sowie die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Signale entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den Daten von **4**.

$C_{10}H_{10}F_{18}FeP_6V$ (764.79) Ber. C 15.71 H 1.32
Gef. C 15.86 H 1.30

Cobaltocenium-hexakis(trifluorophosphan)vanadat(-I) (**6**): In Analogie zur Herstellung von **5** werden 0.07 g (0.37 mmol) $CoCp_2$ mit 0.21 g (0.36 mmol) $V(PF_3)_6$ umgesetzt, wobei ein hellgelber Feststoff erhalten wird. Ausb. 0.21 g (75%), Zers.-P. $185^\circ C$.

$C_{10}H_{10}CoF_{18}P_6V$ (767.88) Ber. C 15.64 H 1.31
Gef. C 14.95 H 1.35

Nickelocenium-hexakis(trifluorophosphan)vanadat(-I) (**7**): In Analogie zur Herstellung von **5** werden 0.10 g (0.56 mmol) $NiCp_2$ mit 0.31 g (0.53 mmol) $V(PF_3)_6$ umgesetzt, wobei ein orangefarbener Feststoff erhalten wird. Ausb. 0.33 g (80%), Zers.-P. $205^\circ C$.

$C_{10}H_{10}F_{18}NiP_6V$ (767.64) Ber. C 15.65 H 1.31
Gef. C 15.71 H 1.35

CAS-Registry-Nummern

1: 126875-50-9 / **4**: 126875-95-4 / **5**: 126875-92-1 / **6**: 126875-93-2 / **7**: 126875-94-3 / $[Na(diglyme)_2][V(PF_3)_6]$: 126875-91-0 / $FeCp_2$: 102-54-5 / $CoCp_2$: 1277-43-6 / $NiCp_2$: 1271-28-9

- 1) 50. Mitteilung: T. Kruck, G. Mäueler, Z. Anorg. Allg. Chem. **475** (1981) 156.
- 2) T. Kruck, Angew. Chem. **79** (1967) 27; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **6** (1967) 53.
- 3) J. F. Nixon, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **29** (1985) 41.
- 4) R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, J. Am. Chem. Soc. **82** (1960) 2966.
- 5) R. P. M. Werner, H. E. Podall, Chem. Ind. (London) **1961**, 144.
- 6) T. Kruck, H.-U. Hempel, Angew. Chem. **86** (1974) 233; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **13** (1974) 201.
- 7) R. P. M. Werner, S. A. Manastyrskij, J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 2023.
- 8) K. Ihmels, D. Rehder, J. Organomet. Chem. **218** (1981) C54.
- 9) A. Davison, J. E. Ellis, J. Organomet. Chem. **36** (1972) 131.
- 10) W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, Chem. Ber. **120** (1987) 461 und darin zitierte Literatur.
- 11) R. F. Bridger, G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 3754.
- 12) F. Calderazzo, G. Pampaloni, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 1249.
- 13) F. Calderazzo, G. Pampaloni, P. F. Zanazzi, Chem. Ber. **119** (1986) 2796.
- 14) Das im bekannten Verfahren⁹ eingesetzte Solvens diglyme wurde durch THF ersetzt.
- 15) F. Tröndlin, C. Rüchardt, Chem. Ber. **110** (1977) 2494.
- 16) K. Conrow, Org. Synth. **43** (1963) 101.
- 17) R. B. King, Organometallic Syntheses, Bd. 1, Academic Press, New York/London 1965.
- 18) H.-W. Hinterkeuser, Dissertation, Univ. Köln 1979.

[77/90]