

### Preliminary communication

## METALLORGANISCHE LEWIS-SÄUREN

### XXVI \* NACHWEIS DES DYNAMISCHEN VERHALTENS DES KOORDINIERTEN TETRAFLUOROBORAT-LIGANDEN IN $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{MoF}^{\text{a}}\text{BF}_3$ MITTELS $^{19}\text{F}$ -NMR-SPEKTROSKOPIE

MATHILDE APPEL und WOLFGANG BECK \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. Oktober 1986)

#### Summary

The coordination of the tetrafluoroborate ligand in  $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{MoF}^{\text{a}}\text{BF}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) is confirmed by a  $^{19}\text{F}$  NMR study (at  $-80^\circ\text{C}$ ), the spectrum shows a double quartet for the metal-coordinated fluorine atom and a doublet for the terminal fluorine atoms. The  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum of  $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MoF}^{\text{a}}\text{BF}_3$  shows equivalent fluorine atoms at room temperature.

Über die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren einiger Tetrafluoroborato-Komplexe wurde bereits berichtet [2-4]. Ebenso konnte die Koordination und das dynamische Verhalten des  $\text{SbF}_6^-$ -Liganden in  $(\text{Me}_3\text{P})(\text{OC})_3(\text{ON})\text{WFSbF}_5$  mit Hilfe des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums belegt werden [5]. Vor kurzem gelang der Nachweis von einzähnig koordinierten  $\text{SbF}_6^-$ - und  $\text{AsF}_6^-$ -Anionen in *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{MF}_6)_2]\text{MF}_6$  ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ ) mit  $^{19}\text{F}$ -Tiefemperatur-NMR-Messungen [6]. Im folgenden berichten wir über die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von Tetrafluoroborato-Komplexen des Typs  $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{MoF}^{\text{a}}\text{BF}_3$ .

#### *Nachweis der Koordination des $\text{BF}_4^-$ -Liganden bei tiefen Temperaturen*

Für die Verbindungen  $\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})(\text{OC})_2\text{MoF}^{\text{a}}\text{BF}_3$  (Ia:  $\text{R} = \text{Me}$ ; Ib:  $\text{R} = \text{Et}$ ) findet man bei  $-80^\circ\text{C}$  (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum das für die terminalen  $\text{F}^{\text{b}}$ -Atome charakteristische Dublett bei  $-157$  ppm mit einer Kopplungskonstante von 92 Hz. Für das koordinierte  $\text{F}^{\text{a}}$ -Atom in Ia wird, wie erwartet, wegen der  $^2J(^{19}\text{F}^{\text{a}}-^{31}\text{P})$ -Kopplung ein Doppelquartett gefunden (Tab. 1 und Fig. 1). Für Ib erscheint dieses Multiplett weniger aufgelöst. Das intensive Singulett bei  $-152$  ppm ordnen wir dem freien  $\text{BF}_4^-$ -Anion in  $[\text{Cp}(\text{R}_3\text{P})(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{OH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$  zu.

\* XXV. Mitteilung siehe Ref. 1

*Dynamisches Verhalten des  $BF_4$ -Liganden in  $Cp(Me_3P)(OC)_2MoFBF_3$  (Ia)*

Bei Temperaturerhöhung bis auf  $+20^\circ C$  wird im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von Ia typisches Koaleszenz-Verhalten entsprechend einem Austausch des koordinierten und der nicht Metall-gebundenen F-Atome des  $BF_4$ -Liganden beobachtet: Eine schrittweise Erwärmung um jeweils  $10^\circ C$  führt zunächst über eine Intensitätsabnahme des Dubletts und des Quartetts zum völligen Verschwinden des Doppelquartetts bei  $-30^\circ C$  und zur starken Verbreiterung des Dubletts, bis dieses bei  $-20^\circ C$  auch nicht mehr sichtbar ist. Bei  $0^\circ C$  erscheint dann, zusätzlich zum freien

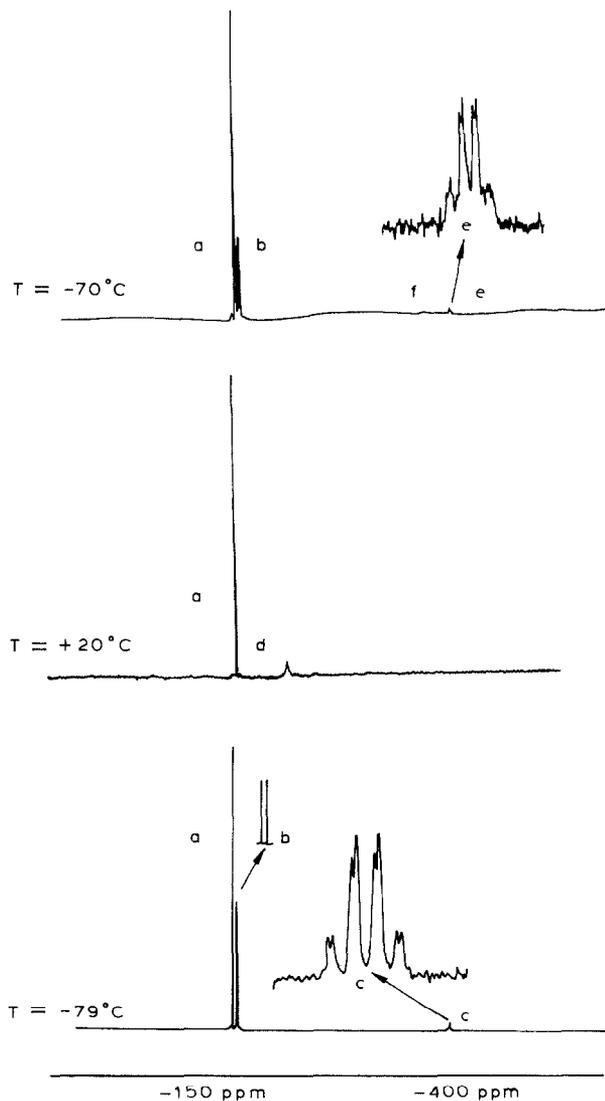


Fig. 1.  $^{19}F$ -NMR-Spektrum von  $Cp(OC)_2(Me_3P)MoFBF_3$  (Ia). Durch Erwärmen von  $-79^\circ C$  auf  $+20^\circ C$  erfolgt eine Koaleszenz unter gleichzeitiger *cis-trans*-Umlagerung: (a)  $BF_4^-$  (frei), (b),  $F^b$ , (c)  $F^a$ , (d)  $FBF_3^-$  (rotierend), (e,f)  $F^a$  in *cis*- und *trans*- $Cp(OC)_2(Me_3P)MoFBF_3$  (Ia).

TABELLE 1

<sup>19</sup>F-NMR-DATEN VON Ia, Ib(Alle Spektren in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; chemische Verschiebungen bezogen auf externes CFC1<sub>3</sub> = 0 ppm; BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (unk.) = unkoordiniertes Anion; d = Dublett, q = Quartett; <sup>2</sup>J<sub>1</sub> = <sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F<sup>a</sup>-<sup>19</sup>F<sup>b</sup>); <sup>2</sup>J<sub>2</sub> = <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>19</sup>F<sup>a</sup>),)

	$\delta(F^a)$ (ppm)	$\delta(F^b)$ (ppm)	$\delta(\text{BF}_4^- \text{ (unk.)})$ (ppm)	<sup>2</sup> J <sub>1</sub> (Hz)	<sup>2</sup> J <sub>2</sub> (Hz)	Temp. (°C)
Cp(Me <sub>3</sub> P)(OC) <sub>2</sub> MoFBF <sub>3</sub>	-380.2	-156.9(d)	-152.6(s)	92	19	-79
(Ia)	(d von q)	-155.9(d)	-151.2(s)	92	-	-72
Cp(Et <sub>3</sub> P)(OC) <sub>2</sub> MoFBF <sub>3</sub>		-156.9(d)	-152.6(s)	92	-	-82
(Ib)	-354.1 (m)	-157.3(d)	-151.8(s)	92	-	-82

BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ein breites Signal bei -205.8 ppm, das bei +20°C noch deutlich verstärkt hervortritt. Dieses Signal ist bei -213 ppm zu erwarten (3/1 Population), was mit der gefundenen Verschiebung von -206 ppm gut übereinstimmt.

Ein erneutes Abkühlen auf ca. -70°C lässt nicht nur das Dublett (<sup>2</sup>J(<sup>19</sup>F<sup>a</sup>, <sup>19</sup>F<sup>b</sup>) 92 Hz) für F<sup>b</sup> bei -155 ppm und das Doppelquartett für F<sup>a</sup> bei -378 ppm, sondern auch ein breites Signal (mit sehr geringer Intensität) bei -348 ppm erscheinen. Bei einer anderen Probe wurde bei ca. -70°C ebenfalls ein breites Signal bei -352.3 ppm neben einem "Quartett" bei -380.4 ppm und einem Dublett bei -156 ppm beobachtet. Das Erscheinen von zwei Signalgruppen im Bereich um -360 ppm (e und f in Fig. 1) zeigt an, dass zusätzlich zum Fluor-Austausch noch eine *cis-trans*-Isomerisierung stattgefunden hat. Am Komplex Cp(OC)<sub>2</sub>[(PhO)<sub>3</sub>P]WFBF<sub>3</sub>, der nur als *cis*-Isomeres vorliegt, konnte die vollständige Isomerisierung in die *trans*-FBF<sub>3</sub>-Verbindung NMR-spektroskopisch eindeutig verfolgt werden [3].

Die Koaleszenz beginnt bei -30°C entsprechend  $\Delta G^\ddagger \approx 12$  kcal/mol [7]. Eine Kopplung der nach Koaleszenz vier äquivalenten F-Atome mit dem Phosphoratom wird wie für Cp(OC)<sub>2</sub>(L)MFBF<sub>3</sub> [3] (L = CO, PR<sub>3</sub>; M = Mo, W) nicht festgestellt. Dagegen gibt sich diese Kopplung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu erkennen [2,3,5]. Ähnlich wie bei Tetrahydroborato-Metallkomplexen [8] führen wir das dynamische Verhalten von Ia auf einen Austausch des koordinierten F-Atoms von BF<sub>4</sub><sup>-</sup> in der Koordinationssphäre des Metalls zurück.

#### Experimentelles

Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden mit einem Jeol FX-90-NMR-Gerät in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Die untersuchten Komplexe Ia und Ib wurden nach einer bereits früher beschriebenen Methode dargestellt [9].

Cp(OC)<sub>2</sub>(R<sub>3</sub>P)MoFBF<sub>3</sub> (Ia, R = Me, Ib, R = Et). Trityltetrafluoroborat Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (ca. 0.9 mmol) werden in ca. 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf ca. -30°C abgekühlt. Man bereitet stöchiometrische Mengen von Cp(OC)<sub>2</sub>(R<sub>3</sub>P)MoH (R = Me, Et) vor und gibt sie dann spatelweise zur stark gelb gefärbten Tritylsalz-Lösung, wobei man jeweils einige Minuten wartet. Der "Titrationsendpunkt" ist erreicht, wenn ein Farbwechsel von rot nach violett auftritt, und wenn die für Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> charakteristische Bande bei 1355 cm<sup>-1</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung im IR-Spektrum verschwindet. Anschliessend werden die Produkte bei ca. -40°C mit Hexan gefällt und bei -10°C zweimal mit Hexan gewaschen und 1-3 h im Hochvakuum getrocknet. Ausb. ca. 90%.

Da diese Komplexe extrem wasserempfindlich sind, ist es schwierig richtige Analysen zu erhalten. Ia: Gef.: C, 31.87; H, 4.56;  $C_{10}H_{14}BF_4MoO_2P$  ber.: C, 31.61; H, 3.72%. Molmasse 379.9. Ib: Gef.: C, 38.24; H, 5.86;  $C_{13}H_{20}BF_4MoO_2P$  ber.: C, 37.00; H, 4.78%. Molmasse 422.0.

**Dank.** Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung, Herrn Professor Dr. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für wertvolle Diskussionen.

### Literatur

- 1 J. Heidrich, D. Loderer und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 329.
- 2 K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 187; E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2765.
- 3 K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 187.
- 4 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und R.G. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 1082.
- 5 W.H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4599.
- 6 P.A.W. Dean, *Inorg. Chim. Acta*, 114 (1986) L1.
- 7 Berechnet nach folgender Näherungsformel:  $\Delta G^\ddagger \approx T \times 1.914 \times 10^{-2} (9.972 + \lg T/\Delta\nu)$ ;  $T$  = absolute Temp.,  $\Delta\nu$  = Signaltrennung in Hz aus J. Sandström, *Dynamic NMR-Spectroscopy*, Academic Press, London, 1982.
- 8 H. Beall und C.H. Bushweller, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 465; T.J. Marks und J.R. Kolb, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 265.
- 9 W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1214; K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, *ibid.*, 36 (1981) 474.