

JOM 23763

# Darstellung und Charakterisierung der kationischen Metallocen-Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{AsF}_6]_2$ und $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{UF}_6]$ : Laborsynthese von $\text{UF}_6$

Axel Schulz und Thomas M. Klapötke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Sekr. C2, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 24. März 1993)

## Abstract

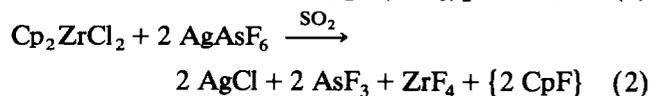
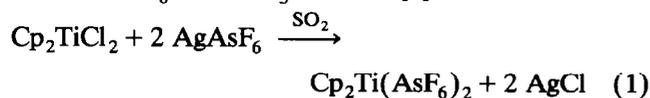
The five-coordinate, dicationic complex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{AsF}_6]_2$  (1) was formed by reaction of  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  and 2 equiv. of  $\text{AgAsF}_6$  in acetonitrile. A stable, polymeric niobocenium  $\text{UF}_6$  complex,  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{UF}_6]$  (2), was synthesized from  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  and  $\text{UF}_6$ . A convenient laboratory-scale synthesis of pure  $\text{UF}_6$  is reported.

## Zusammenfassung

Der fünffach-koordinierte, dikationische Komplex  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{AsF}_6]_2$  (1) wurde durch die Reaktion von  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{AgAsF}_6$  in Acetonitril dargestellt. Die Synthese des stabilen, polymeren Niobocenium- $\text{UF}_6$ -Komplexes  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{UF}_6]$  (2) erfolgte aus  $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$  und  $\text{UF}_6$ . Über eine einfache Laborsynthese für reines  $\text{UF}_6$  wird berichtet.

## 1. Einleitung

Im Gegensatz zu Titanocendichlorid (Gl. (1)) reagiert Zirconocendichlorid in  $\text{SO}_2$  mit  $\text{AgAsF}_6$  nicht unter Ausbildung eines stabilen Hexafluoroarsenat-Komplexes, sondern zersetzt sich unter weitgehender Fluorierung des Zirconium-Zentralatoms und Reduktion des  $\text{AsF}_6^-$  zu  $\text{AsF}_3$  (Gl. (2)) [1].



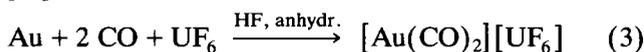
Die Instabilität des hypothetischen  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{AsF}_6)_2$  kann hierbei leicht durch die um ca. 15 kcal/mol größere Zr(IV)-F-Bindungsenergie (155.5 kcal/mol) im Vergleich zur  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -F-Bindung (140.5 kcal/mol) erklärt werden [2]. Dieser Effekt wird umso verständlicher,

wenn man die Struktur des röntgenographisch charakterisierten  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$  betrachtet, in dem eine kovalente  $\text{Ti} \cdots \text{F} \cdots \text{AsF}_5$ -Wechselwirkung mit einem verbrückenden F-Atom vorliegt ( $d_{\text{Ti}-\text{F}} = 2.00 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{F}-\text{As}} = 1.80 \text{ \AA}$ ) [3]. Steigert man jetzt formal im  $\text{Cp}_2\text{M}^{2+}$ -Fragment die Fluoridionenaffinität des Metallocen-Zentralatoms, wie es beim Übergang von Ti zu Zr der Fall ist, so reicht die Fluoridionenaffinität von  $\text{AsF}_5$  nicht mehr zur Ausbildung einer kovalenten Struktur aus. Da in der Literatur zweifach positiv geladene, Acetonitril-koordinierte Zirconocen-Komplexe des Typs  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{BPh}_4]_2$  [4] wie auch analoge Titanocen- und Hafnocen-Komplexe bekannt sind [5–7], interessierte uns die Frage, ob eine analog zu Gleichung 2 geführte Reaktion unter Anwesenheit von  $\text{CH}_3\text{CN}$  zur Ausbildung des ersten stabilen Zirconocenhexafluoroarsenat-Komplexes führt.

Nachdem wir bereits früher über die Darstellung und strukturelle Charakterisierung vieler Niobocenium-Kationen in Komplexen des Typs  $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{BF}_4, \text{WF}_6$ ) berichtet haben [8,9], sollte darüberhinaus untersucht werden, ob  $\text{UF}_6$ , dessen

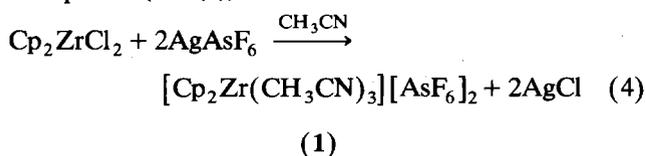
Correspondence to: Priv.-Doz. Dr. T.M. Klapötke.

Elektronenaffinität die von WF<sub>6</sub> noch deutlich übersteigt (E<sub>A</sub>: WF<sub>6</sub>, 85.4; UF<sub>6</sub>, 119.6 kcal/mol) [2], als Ein-Elektronen Akzeptor geeignet ist, Nebenproduktfrei Niobocenium-Kationen durch Oxidation von Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> darzustellen. Prinzipiell sollte UF<sub>6</sub> als einfach zu handhabendes, mäßig starkes Oxidationsmittel (im Vergleich zu PtF<sub>6</sub>, F<sub>2</sub>, ClF<sub>3</sub> etc.) gerade im Bereich der metallorganischen Chemie ein großes Anwendungspotential besitzen. Allerdings sind bisher in der Literatur nur selten Oxidationsreaktionen von metallorganischen Verbindungen mit UF<sub>6</sub> beschrieben worden. Da dies sicher auch in der schweren kommerziellen Zugänglichkeit von Uranhexafluorid begründet ist, möchten wir im folgenden ebenfalls über eine einfache Laborsynthese dieses Stoffes berichten. Erst kürzlich wurde über die Darstellung eines Carbonyl-Hexafluoruranat-Komplexes berichtet (Gl. (3)) [10].



## 2. Ergebnisse und Diskussion

Zirconocendichlorid reagiert mit zwei Äquivalenten AgAsF<sub>6</sub> in trockenem Acetonitril zum sehr gut in SO<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN löslichen, in der festen Phase weißen, Komplex 1 (Gl. (4)).



Aufgrund der Elementaranalyse und von <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Tabelle 1) kann eindeutig auf die Zusammensetzung des Komplexes 1 mit drei koordinierten Acetonitril-Molekülen geschlossen werden. Vergleicht man die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 1 mit denen des [Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und der analogen Ti-Spezies, so zeigen beide Zr-Komplexe eine Hochfeldverschiebung sowohl der Cp- als auch der CH<sub>3</sub>CN-Protonen-Resonanzen, was auf eine geringere Elektronegativität des

TABELLE 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 1, 2, [Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub> und [Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>][AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>

Verbindung	Solvens	δ (ppm) <sup>a</sup>	Literatur
1	SO <sub>2</sub>	2.50 s (9 H) 6.62 s (10 H)	Diese Arbeit
[Cp <sub>2</sub> Zr(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	CD <sub>3</sub> CN	1.95 s (9 H) 6.49 s (10 H)	[4]
[Cp <sub>2</sub> Ti(CH <sub>3</sub> CN) <sub>3</sub> ][AsF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	2.69 s (9 H) 7.28 s (10 H)	[7]
2	CD <sub>3</sub> CN	7.05 s, br. <sup>b</sup>	Diese Arbeit

<sup>a</sup> Rel. zu TMS, 20°C. <sup>b</sup> Sehr breit.

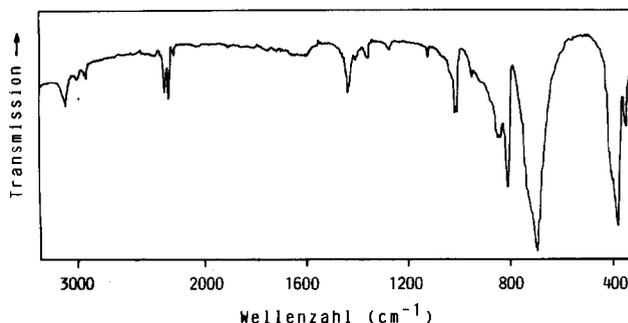
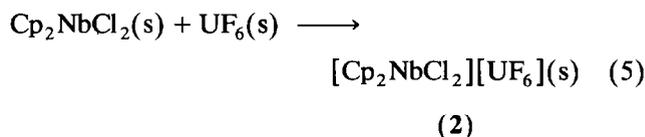


Abb. 1. Infrarot-Spektrum von 1 (20°C, KBr-Preßling).

Zirconiums gegenüber Titan zurückgeführt werden kann ( $\chi_{\text{Zr}} = 1.2$ ,  $\chi_{\text{Ti}} = 1.3$ ; nach Allred-Rochow) [11]. Aus dem Infrarot-Spektrum von 1 (Abb. 1) erkennt man deutlich, daß keine Zr-F-Wechselwirkung vorliegt, da in diesem Fall eine intensive Absorption im Bereich um 530 cm<sup>-1</sup> zu erwarten wäre [7]. Während freies CH<sub>3</sub>CN die CN-Streckschwingung ( $\nu_2$ ) bei 2254 cm<sup>-1</sup> aufweist [12], tritt diese Bande im Komplex 1 zu höherer Wellenzahl hin verschoben bei 2295 cm<sup>-1</sup> auf. Dieser Effekt basiert auf einer starken  $\sigma$ -Donorbindung (CH<sub>3</sub>CN → Zr) und einer praktisch nicht vorhandenen  $\pi$ -Akzeptorrückbindung bei Zr<sup>IV</sup> (d<sup>0</sup>), wobei in Cyaniden allgemein das 5 $\sigma$ -Orbital ( $\sigma$ -Donorbindung) nichtbindenden bzw. schwach antibindenden und das 2 $\pi^*$ -Orbital (relevant im Falle der Rückbindung) antibindenden Charakter trägt [13,14].

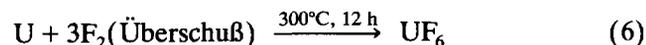
Auf der Basis eines einfachen Born-Haber-Cyclus konnte thermodynamisch abgeschätzt werden, daß die Oxidation von Niobocendichlorid mittels Uranhexafluorid gemäß Gleichung 5 thermodynamisch mit ca. 50 kcal/mol erlaubt sein sollte (Schema 1).



Tatsächlich reagiert das in SO<sub>2</sub> gut lösliche Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> mit UF<sub>6</sub> unter Ausbildung eines orangefarbenen Feststoffes, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch in Einklang mit der Bildung des gewünschten Komplexes 2 steht. Während Verbindung 2 in SO<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> und CHCl<sub>3</sub> nahezu unlöslich ist, besitzt sie mäßige Löslichkeit in CH<sub>3</sub>CN und zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine relativ breite Resonanz bei 7.05 ppm, in Übereinstimmung mit den in SO<sub>2</sub> gefundenen Werten für andere [Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen [9]. Die relativ breite <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz von 2 deutet auf den Paramagnetismus des UF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Ions oder das Vorliegen unaufgelöster <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F-Kopplungen hin, was deutlich auf eine Erhöhung der Koordinationszahl am Nb-Zentralatom hinweist und für die Ausbildung poly-

merer Strukturen mit Nb ··· F ··· U ··· F ··· (U/Nb)-Einheiten spricht. Hiermit in Einklang ist auch die schlechte Löslichkeit von **2** in Solvenzien, in denen sich ionische [Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen gut lösen [9]. Sowohl das IR- wie auch das Raman-Spektrum von **2** sind mit dem Vorliegen eines Komplexes der Form {[Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub>][UF<sub>6</sub>]}<sub>n</sub> gut in Einklang.

Das eingesetzte UF<sub>6</sub> erwies sich als sehr einfach zu handhabendes Oxidationsmittel, welches im Labormaßstab leicht aus den Elementen zugänglich ist (Gl. (6)).



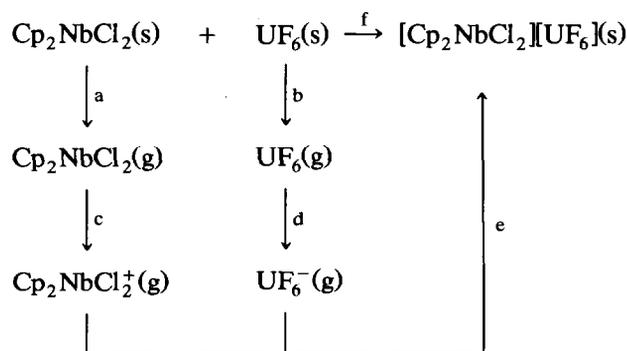
Nach Direktfluorierung konnte UF<sub>6</sub> (m.p. = 64°C) durch Sublimation gereinigt und in analysenreiner Form erhalten werden. Das Raman-Spektrum (Abb. 2) weist keinerlei Verunreinigungen auf, die auf Oxo- oder niederwertige Fluoride hindeuten würden [19].

### 3. Experimenteller Teil

Eine ausführliche Beschreibung der angewandten Arbeitstechnik findet sich in der Literatur [9].

#### 3.1. Darstellung von [Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>][AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**1**)

Zu einer Lösung von 0.418 g (1.43 mmol) Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> in 5 mL trockenem, frisch von P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> abdestilliertem, CH<sub>3</sub>CN wurde in einem Zwei-Kugel-Kolben mit inkorporierter D3-Fritte eine Lösung von 0.850 g (2.86 mmol) AgAsF<sub>6</sub>, ebenfalls in 5 mL CH<sub>3</sub>CN, gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelbe Reak-



Schema 1. Born-Haber-Cyclus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie einer gemäß Gl. (5) geführten Reaktion. (a)  $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2)$  gleichgesetzt mit  $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2) = 23$  kcal/mol [15]. (b)  $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{UF}_6) = 11.8$  kcal/mol [16]. (c)  $I_{\text{P}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2) = 134$  kcal/mol [15]. (d)  $E_{\text{A}}(\text{UF}_6) = 119.6$  kcal/mol [2]. (e)  $U_{\text{L}}(\mathbf{2})$  abgeschätzt unter Anwendung der linearen Beziehung:  $U_{\text{L}}$  (kcal/mol) =  $556.3 V_{\text{M}}(\text{Å}^3)^{-0.33} + 26.3 = 104.7$  kcal/mol [17]; mit  $V_{\text{M}}(\text{UF}_6^-) = 252$  Å<sup>3</sup>, gleichgesetzt mit  $V_{\text{M}}(\text{PtF}_6^-) = 105$  Å<sup>3</sup> und  $V_{\text{M}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2) = 252$  Å<sup>3</sup>, ermittelt aus  $V_{\text{M}}([\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{SbF}_6]) = 375$  Å<sup>3</sup> [8] und  $V_{\text{M}}(\text{SbF}_6^-) = 123$  Å<sup>3</sup> [18,15]; daraus ergibt sich  $V_{\text{M}}(\mathbf{2}) = 357$  Å<sup>3</sup>. (f)  $\Delta H_{\text{r}}^0$  (Gl. (5)) =  $-55.5$  kcal/mol.

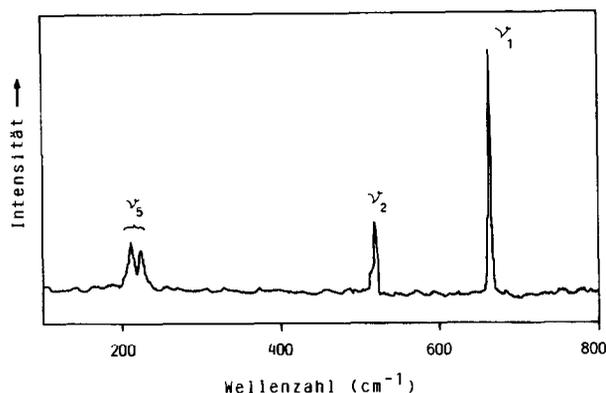


Abb. 2. Raman-Spektrum von UF<sub>6</sub> (647.09 nm, 20 mW, 20°C, 2 s/Meßpunkt).

tionslösung von ausgefallenem AgCl durch Filtration abgetrennt und i. Vak. zur Trockne eingengt. Die Umkristallisation aus ca. 15 mL SO<sub>2</sub> lieferte weißes, analysenreines Produkt (**1**).

Ausbeute: 0.918 g (1.27 mmol; 89%). Analyse: C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>As<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Zr (722.06) gef. (ber.): C, 26.02 (26.59); H, 2.53 (2.63); N, 5.78 (5.82)%. <sup>1</sup>H-NMR: s Tabelle 1. IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>): 3100m ( $\nu$ -CH, Cp); 3010w ( $\nu_{\text{a}}$ -CH, CH<sub>3</sub>); 2947w ( $\nu_{\text{s}}$ -CH, CH<sub>3</sub>); 2312m ( $\nu_3 + \nu_4$ , CH<sub>3</sub>CN); 2299m ( $\nu$ -CN, CH<sub>3</sub>CN,  $\nu_2$ ); 1440m ( $\omega$ -CC, Cp); 1040m und 1021m ( $\delta$ -CH, Cp); 855 s und 810 s ( $\gamma$ -CH, Cp); 700vs ( $\nu$ -AsF, AsF<sub>6</sub>,  $\nu_3$ ); 382vs ( $\delta$ -AsF, AsF<sub>6</sub>,  $\nu_4$ ); 355m. MS (EI, 70 eV, 450°C)  $m/z$  ( $I_{\text{rel}}$ ): 299 (100) Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>CN)F<sub>2</sub>, 258 (15) Cp<sub>2</sub>ZrF<sub>2</sub>, 239 (3) Cp<sub>2</sub>ZrF, 193 (60) CpZrF<sub>2</sub>, 151 (9) AsF<sub>4</sub>, 132 (21) AsF<sub>3</sub>, 113 (30) AsF<sub>2</sub>, 66 (63) CpH, 65 (85) Cp, 41 (30) CH<sub>3</sub>CN, 40 (30) CH<sub>2</sub>CN.

#### 3.2. Darstellung von {[Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub>][UF<sub>6</sub>]}<sub>n</sub> (**2**)

Zu einer Lösung von 0.372 g (1.27 mmol) Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>2</sub> in 10 mL SO<sub>2</sub> wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.475 g (1.35 mmol) UF<sub>6</sub> in SO<sub>2</sub> langsam zugegeben, wobei sofort Reaktion eintrat und aus der tiefroten Niobocendichloridlösung ein orangefarbener Niederschlag ausfiel. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde noch 2 h gerührt, das Produkt anschließend durch dekantierende Filtration abgetrennt und mehrfach mit SO<sub>2</sub> nachgewaschen.

Ausbeute: 0.590 g (0.91 mmol; 72%). Analyse: C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>NbU (645.82) gef. (ber.): C, 14.85 (14.56); H, 1.43 (1.55)%. <sup>1</sup>H-NMR: s. Tabelle 1. IR (KBr,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>): 3105m ( $\nu$ -CH, Cp); 1431m ( $\omega$ -CC, Cp); 1060w, 1025w und 1008w ( $\delta$ -CH, Cp); 910m und 850 s ( $\gamma$ -CH, Cp); 570m, br ( $\nu$ -Nb ··· F); 520 w( $\nu$ -UF); 390m, br ( $\nu$ -NbCp), 345w ( $\nu$ -NbCl). Raman (647.09 nm, 20 mW, 20°C, 4 s/p, 10 scans,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>): 174 (6); 206 (6) ( $\delta$ -FUF, UF<sub>6</sub>,  $\nu_5$ ); 247 (9); 250 (9); 396 (9) ( $\nu$ -NbCp);

475 (9); 555 (6) ( $\nu$ -UF, UF<sub>6</sub>,  $\nu_2$ ); 676 (10) ( $\nu$ -UF, UF<sub>6</sub>,  $\nu_1$ ).

### 3.3. Darstellung von UF<sub>6</sub>

Als Reaktionsgefäß für die Fluorierung des elementaren Urans (Norwegian Talk) wurde eine sorgfältig mit F<sub>2</sub> (2 bar, 100°C, 12 h) passivierte Monel-Hochdruckbombe (Parr) verwendet. Hierzu wurden 7.5 g (31.5 mmol) Uranspäne (die in der Dry-Box frisch in kleine Stücke geschnitten worden waren) im Reaktor vorgelegt. Bei -196°C wurden dann 4.8 g F<sub>2</sub> (126 mmol) auf das Uran kondensiert. Anschließend wurde der Reaktor langsam zuerst auf Raumtemperatur und dann für einen Zeitraum von 12 h auf 280°C erwärmt. Nach Abpumpen des überschüssigen Fluors und anschließender Reinigung des Rohproduktes durch Sublimation konnte reines UF<sub>6</sub> isoliert werden.

Ausbeute: 7.8 g (22.16 mmol; 70%). Raman (647.09 nm, 20 mW, 20°C, 2 s/p,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>): 211 (1) und 223 (1) ( $\delta$ -FUF,  $\nu_5$ ); 517 (3) ( $\nu$ -UF,  $\nu_2$ ); 663 (10) ( $\nu$ -UF,  $\nu_1$ ).

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/1-2), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen", Stipendium [A.S.]) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 P. Gowik, *Dissertation*, TU Berlin, Berlin, 1991.
- 2 J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988.
- 3 T. Klapötke und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 356 (1988) 173.
- 4 R.F. Jordan und S.F. Echols, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 383.
- 5 P.N. Billinger, P.P.K. Claire, H. Collins und G.R. Willey, *Inorg. Chim. Acta*, 149 (1988) 63.
- 6 M.R.M. Bruce und D.R. Tyler, *Organometallics*, 4 (1985) 528.
- 7 T. Klapötke, *Polyhedron*, 8 (1989) 311.
- 8 P. Gowik, T. Klapötke und J. Pickardt, *Organometallics*, 8 (1989) 2953.
- 9 P. Gowik und T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 35.
- 10 M. Adelhelm, W. Bacher, E.G. Höhn und E. Jacob, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1559.
- 11 E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 1990, Anhang.
- 12 P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 293.
- 13 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, 1986.
- 14 A. Schulz und T.M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 179.
- 15 P. Gowik und T.M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 1.
- 16 F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, US Government Printing Office, Washington, DC, 1952, S. 765.
- 17 T.J. Richardson, F.L. Tarzella und N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4937; T.E. Mallouk, G.L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco und N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3167.
- 18 I.C. Tornieporth-Oetting, *Dissertation*, TU Berlin, Berlin, 1992.
- 19 H.H. Classen, G.L. Goodman, J.H. Holloway und H. Selig, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 341; R.T. Paine, R.S. McDowell, L.B. Asprey und L.H. Jones, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 3081.