

# Das Perfluortriazinium-Kation als Oxidationsmittel in der metallorganischen Synthese—Ein neuer Weg zur Darstellung von $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}$ ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )

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 15. Dezember 1993)

## Abstract

The oxidation of  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) with perfluortriazinium tetrafluoroborate,  $[(\text{FCN})_3\text{F}]^+[\text{BF}_4]^-$ , in the presence of a fluoride ion acceptor ( $\text{BF}_3$  or  $\text{PF}_5$ ) in  $\text{SO}_2$  solution yielded the cationic metallocene complexes  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}[\text{BF}_4]_2^-$  or  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}[\text{BF}_4]^-[\text{PF}_6]^-$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), respectively. In these reactions, for the first time the perfluortriazinium cation has proved to be easy to handle and a useful oxidizer in organometallic chemistry. The oxidizer strength of three fluorotriazinium cations,  $[(\text{XCN})_3\text{F}]^+$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}$ ), has been computed *ab initio* ( $\text{HF}/6-31+G^*$ ) and calibrated on literature data which were obtained by local density functional calculations. It was anchored to its  $\text{F}^+$  zero point by an experimental value for  $\text{KrF}^+$ .

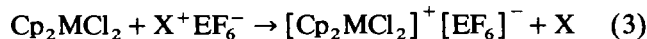
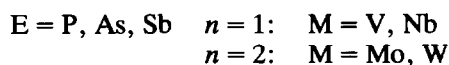
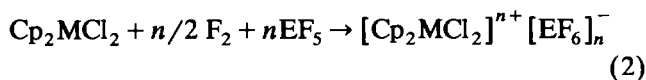
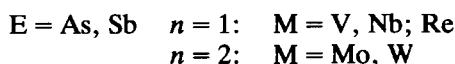
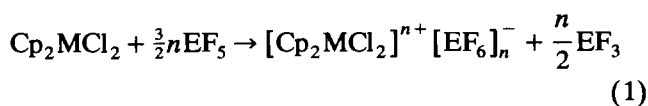
## Zusammenfassung

Die Oxidation von  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit Perfluortriaziniumtetrafluoroborat,  $[(\text{FCN})_3\text{F}]^+[\text{BF}_4]^-$ , in Anwesenheit eines Fluoridionenakzeptors ( $\text{BF}_3$  oder  $\text{PF}_5$ ) führte in  $\text{SO}_2$ -Lösung zur Bildung der kationischen Metallocen-Komplexe  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}[\text{BF}_4]_2^-$  bzw.  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}[\text{BF}_4]^-[\text{PF}_6]^-$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). In diesen Reaktionen konnte erstmals gezeigt werden, daß Perfluortriazinium-Kationen einfach zu handhabende und nützliche Oxidationsmittel im Bereich der metallorganischen Synthese darstellen. Das Oxidationsvermögen von drei Fluortriazinium-Kationen,  $[(\text{XCN})_3\text{F}]^+$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}$ ), wurde *ab initio* berechnet ( $\text{HF}/6-31+G^*$ ) und mit Hilfe von Literaturdaten, die mittels local density functional-Berechnungen erhalten und am experimentellen Wert von  $\text{KrF}^+$  bezüglich des  $\text{F}^+$  Nullpunktes verankert wurden, kalibriert.

**Key words:** Molybdenum; Tungsten; Oxidation; Ab initio; Metallocenes

## 1. Einleitung

Im Rahmen früherer Untersuchungen haben wir gezeigt, daß  $d^n$ -Metallocen-Verbindungen ( $n > 0$ ) prinzipiell auf drei Arten oxidiert und in kationische perfluoroelementat-Komplexe überführt werden können (Gln. 1–3) [1].



Während die letzte Methode (Gl. 3) nur zur Ausbildung der monokationischen Spezies geeignet ist, erfordern die Umsetzungen gemäß Gln. 1 und 2 den Einsatz starker Oxidationsmittel wie  $\text{AsF}_5$  und  $\text{F}_2$ , die

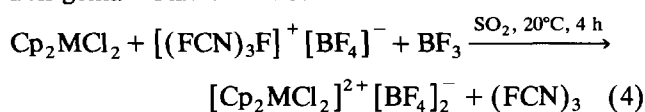
Correspondence to: Priv. Doz. Dr. T.M. Klapötke.

nicht in allen organischen bzw. metallorganischen Laboratorien zur Verfügung stehen. Da wir kürzlich über die Darstellung und strukturelle Charakterisierung der relativ starken, aber dennoch einfach zu handhabenden, elektrophilen Oxidations- und Fluorierungsmittel  $[(\text{XCN})_3\text{F}]^+[\text{X}]^-$  ( $[\text{X}]^- = \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{BF}_4^-$ ) berichtet haben [2,3], war es Ziel dieser Arbeit, zu untersuchen, inwieweit diese Spezies auch in der metallorganischen Chemie als Oxidationsmittel eingesetzt werden können. Um bei den vorliegenden Studien mechanistisch einwandfrei die Oxidationswirkung des Fluoridakzeptors bzw. der zum Perfluoroanion korrespondierenden Lewis-Säure (z.B.  $\text{AsF}_5, \text{SbF}_5$ ) ausschließen zu können, haben wir bewußt die—leicht auch in Glasapparaturen zu handhabenden—Fluoridakzeptoren  $\text{BF}_3$  und  $\text{PF}_5$  eingesetzt, die selbst praktisch keine Oxidationsmittel mehr darstellen. Im folgenden berichten wir erstmals über die Zweielektronenoxidation von  $\text{Cp}_2\text{MCl}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) zu  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{2+}$  durch äquimolare Umsetzung mit 1,2,4,6-Tetrafluortriaziniumtetrafluorborat.

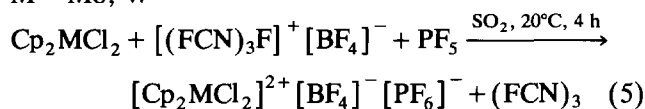
## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Chemische Aspekte

Sowohl Molybdänocen- als auch Wolframocendichlorid reagieren mit 1,2,4,6-Tetrafluortriaziniumtetrafluorborat in  $\text{SO}_2$ -Lösung in Anwesenheit eines Fluoridakzeptors, der selbst kein Oxidationsmittel darzustellen braucht, quantitativ unter Ausbildung der diamagnetischen (NMR-Studien) Metallocendikationen gemäß Gln. 4 bzw. 5.



$M = \text{Mo}, \text{W}$



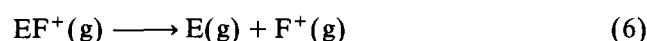
$M = \text{Mo}, \text{W}$

Das als Nebenprodukt gebildete Cyanurfluorid kann nach erfolgter Umsetzung aus dem Produktgemisch im dynamischen Vakuum abgepumpt werden (b.p.  $72^\circ\text{C}$ ). Während die Lösungen der Molybdänocendichlorid-Dikationen tief-violett gefärbt sind, erscheinen die entsprechenden Wolframocen-Lösungen fast schwarz. Ein hilfreiches Kriterium für den quantitativen Umsatz stellt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie dar. Während beide Edukte diamagnetisch sind und in  $\text{SO}_2$ -Lösung relativ zu TMS bei 5.67 ppm ( $\text{Cp}_2\text{MoCl}_2$ ) bzw. 5.58 ppm ( $\text{Cp}_2\text{WCl}_2$ ) Resonanz zeigen ( $\delta$ -Skala), beobachtet man in frisch gemäß Gln. 4 bzw. 5 hergestellten Reaktionsmischungen kein  $^1\text{H-NMR}$ -Signal, was vermutlich auf

intermediär ausgebildete paramagnetische Metallocen (+V)-Zwischenstufen zurückgeführt werden kann. Die  $\text{SO}_2$ -Lösungen der Reaktionsprodukte zeigen dagegen wieder (nach 3–4 h) in Einklang mit Literaturdaten Resonanz bei  $\delta = 6.00$  ppm ( $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{2+}$ ) bzw. bei  $\delta = 5.95$  ppm ( $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]^{2+}$ ), deutlich tieffeldverschoben gegenüber den Metallocen(IV)-Neutralkomplexen [4]. Somit konnte gezeigt werden, daß Perfluortriaziniumtetrafluorborat ebenfalls im Bereich der metallorganischen Chemie als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann. Darüber hinaus unterscheidet sich diese Reaktion (Gln. 4 und 5) mechanistisch deutlich von den bisher bekannten Oxidationsreaktionen (Gln. 1–3), in denen jeweils Einelektronenübertragungen stattfinden.

### 2.2. Theoretische Aspekte

Um ein halbquantitatives Maß für die Oxidationsstärke des eingesetzten Perfluortriazinium-Kations einerseits im Vergleich zu anderen bekannten oxidativen Fluorierungsmitteln und andererseits im Vergleich zu den ebenfalls von uns kürzlich beschriebenen Fluor-Kationen  $[(\text{ClCN})_3\text{F}]^+$  und  $[(\text{HCN})_3\text{F}]^+$  zu erhalten, haben wir die FPDE-Werte dieser drei Fluortriazinium-Kationen *ab initio* berechnet und an den ebenfalls berechneten (local density) und am Experiment verankerten FPDE-Werten von  $\text{NF}_4^+, \text{IF}_2^+, \text{N}_2\text{F}^+\text{Cl}_2\text{F}^+, \text{XeF}^+$  und  $\text{KrF}^+$  kalibriert. Der FPDE-Wert (fluor plus detachment energy) eines Fluor-Kations ist nach Christe und Dixon gemäß Gl. 6 definiert und stellt eine quantitative Skala für die Oxidationsstärke von oxidativen Fluorierungsmitteln dar [5].



$$\text{FPDE} = [\text{E}(\text{F}^+) + \text{E}(\text{E}) - \text{E}(\text{EF}^+)]$$

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der von uns *ab initio* berechneten und mit dem linearen Korrekturterm von  $+79 \text{ kcal mol}^{-1}$  korrigierten FPDE-Werte im Vergleich zu den am Experiment verankerten LDF-berechneten Werten für einige bekannte Fluor-Kationen.

Somit kann die Oxidationsstärke der Fluortriazinium-Kationen qualitativ wie folgt angegeben werden:  $[(\text{FCN})_3\text{F}]^+ > [(\text{ClCN})_3\text{F}]^+ > [(\text{HCN})_3\text{F}]^+$ . Zur weiteren Syntheseplanung ist es darüber hinaus bezüglich der Aufstellung von Born-Haber-Kreisprozessen zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie von Bedeutung, auch quantitativ die FPDE-Werte der eingesetzten Oxidationsmittel zu kennen. Für die von uns vorgeschlagenen Fluortriazinium-Kationen können, basierend auf *ab initio*-Rechnungen, gemäß der oben

TABELLE 1. FPDE-Werte <sup>a</sup>

Spezies	E(HF) <sup>b</sup> /a.u.	FPDE(HF) <sup>c</sup>	FPDE*(HF) <sup>d</sup>	FPDE(LDF) <sup>e</sup>
F <sup>+</sup>	-98.79266	0		0
KrF <sup>+</sup> <sup>f</sup>	-117.01223	38	117	116
Kr <sup>f</sup>	-18.12923			
N <sub>2</sub> F <sup>+</sup>	-207.83523	60	139	139
N <sub>2</sub>	-108.94702			
XeF <sup>+</sup> <sup>f</sup>	-114.22007	76	155	165
Xe <sup>f</sup>	-15.27670			
Cl <sub>2</sub> F <sup>+</sup> (C <sub>s</sub> )	-128.43961	93	172	179
Cl <sub>2</sub>	-29.49933			
NF <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-451.52795	113	192	180
NF <sub>3</sub>	-352.55540			
IF <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-209.57600	140	219	213
IF	-110.56101			
[(FCN) <sub>3</sub> F] <sup>+</sup>	-674.32659	158	237	
(FCN) <sub>3</sub>	-575.28267			
[(ClCN) <sub>3</sub> F] <sup>+</sup>	-420.30819	170	249	
(ClCN) <sub>3</sub>	-321.24420			
[(HCN) <sub>3</sub> F] <sup>+</sup>	-377.78327	187	266	
(HCN) <sub>3</sub>	-278.69306			

<sup>a</sup> Ohne Korrektur durch Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie. <sup>b</sup> HF/6-31+G\*. <sup>c</sup> kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>d</sup> FPDE\* = FPDE(HF) + 79 kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>e</sup> Literatur [5]. <sup>f</sup> HF/6-311+G\* (der Vergleich zwischen 6-31+G\*- und 6-311+G\*-Werten sollte zulässig sein, da z.B. FPDE(NF<sub>4</sub><sup>+</sup>, 6-31+G\*) = 113 kcal mol<sup>-1</sup> und FPDE(NF<sub>4</sub><sup>+</sup>, 6-311+G\*) = 111 kcal mol<sup>-1</sup>).

gezeigten Abschätzung die folgenden Werte angegeben werden:

$$FPDE([(FCN)_3F]^+) = 237 \pm 15 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

$$FPDE([(ClCN)_3F]^+) = 249 \pm 15 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

$$FPDE([(HCN)_3F]^+) = 266 \pm 15 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Chemischer Teil

Eine ausführliche Beschreibung der angewandten Arbeitstechniken findet sich in der Literatur [6]. Cp<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>WCl<sub>2</sub> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [7,8], die Synthese von [(FCN)<sub>3</sub>F]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> erfolgte analog zu der des [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Salzes [2]. PF<sub>5</sub> und BF<sub>3</sub> (beide T.J. Baker) wurden nach Gas-IR-Kontrolle ohne weitere Reinigung eingesetzt.

In einem typischen Experiment wurden 0.50 mmol Metallocendichlorid (149 mg Cp<sub>2</sub>MoCl<sub>2</sub>; 196 mg Cp<sub>2</sub>WCl<sub>2</sub>) und 125 mg (0.52 mmol) [(FCN)<sub>3</sub>F]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> in einem 5-mm-NMR-Röhrchen mit koaxialem Young-PTFE-Ventil in 1 mL SO<sub>2</sub> gelöst. Auf die gefrorene Lösung wurden bei -196°C 0.52 mmol PF<sub>5</sub>

(66 mg) bzw. BF<sub>3</sub> (35 mg) aufkondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurden die Reaktionsmischungen unter gelegentlichem Umschütteln 4 h stehen gelassen und anschließend NMR-spektroskopisch vermessen. Nach Abpumpen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Komponenten (Cyanurfluorid) *i. Vak.* konnten die Metallocenkomplexe isoliert werden.

#### 3.2. Theoretischer Teil

Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 92 unter Verwendung des 6-31+G\*-Basissatzes ausgeführt; im Falle der Kr- und Xe-Spezies wurde der 6-311+G\*-Basissatz verwandt [9]. Für Chlor wurde ein quasirelativistisches Pseudopotential (ECP-MWB 3 10) [10] und ein DZ-P-Basissatz verwendet [1,11]. Krypton und Xenon wurden ebenfalls mit Pseudopotentialen gerechnet: Kr (ECP-MWB 4 28), TZ + P-Basissatz; Xe-(ECP-MWB 4 46), TZ + P Basissatz [12].

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/3-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 P. Gowik und T.M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 1.
- 2 P.v.R. Schleyer, P. Buzek, T.M. Klapötke, I.C. Tornieporth-Oetting, M. Broschag und J. Pickardt, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 1523.
- 3 M. Broschag, T.M. Klapötke, A. Schulz, I.C. Tornieporth-Oetting, P. Umbach und P.S. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 4 P. Gowik, T.M. Klapötke und P.S. White, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1649.
- 5 K.O. Christe und D.A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 2978.
- 6 P. Gowik und T.M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 35.
- 7 R.L. Cooper und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. A.*, (1967) 1155.
- 8 M. Leitner, *Dissertation*, TU Berlin, Berlin, 1985.
- 9 M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, K. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzales, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. DeFrees, J. Baker, J.J.P. Stewart und J.A. Pople, *Gaussian 92*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- 10 M. Kaupp, P.v.R. Schleyer, H. Stoff und H. Preuss *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 6012.
- 11 A. Bergner, M. Dolg, W. Koechle, H. Stoll and H. Preuss, *Molec. Phys.* 80 (1993) 1431.
- 12 A. Nichlass, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, Stuttgart, 1990.