

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 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

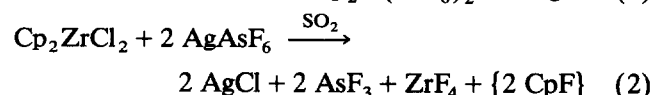
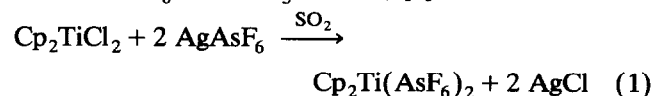
The five-coordinate, dicationic complex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CN})_3][\text{AsF}_6]_2$ (1) was formed by reaction of Cp_2ZrCl_2 and 2 equiv. of AgAsF_6 in acetonitrile. A stable, polymeric niobocenium UF_6 complex, $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{UF}_6]$ (2), was synthesized from Cp_2NbCl_2 and UF_6 . A convenient laboratory-scale synthesis of pure 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 Cp_2ZrCl_2 mit zwei Äquivalenten AgAsF_6 in Acetonitril dargestellt. Die Synthese des stabilen, polymeren Niobocenium- UF_6 -Komplexes $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{UF}_6]$ (2) erfolgte aus Cp_2NbCl_2 und UF_6 . Über eine einfache Laborsynthese für reines UF_6 wird berichtet.

1. Einleitung

Im Gegensatz zu Titanocendichlorid (Gl. (1)) reagiert Zirconocendichlorid in SO_2 mit AgAsF_6 nicht unter Ausbildung eines stabilen Hexafluoroarsenat-Komplexes, sondern zersetzt sich unter weitgehender Fluorierung des Zirkonium-Zentralatoms und Reduktion des AsF_6^- zu AsF_3 (Gl. (2)) [1].



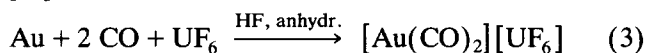
Die Instabilität des hypothetischen $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{AsF}_6)_2$ kann hierbei leicht durch die um ca. 15 kcal/mol größere Zr(IV)-F-Bindungsenergie (155.5 kcal/mol) im Vergleich zur Ti^{IV} -F-Bindung (140.5 kcal/mol) erklärt werden [2]. Dieser Effekt wird umso verständlicher,

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 Cp_2M^{2+} -Fragment die Fluoridionenaffinität des Metallocen-Zentralatoms, wie es beim Übergang von Ti zu Zr der Fall ist, so reicht die Fluoridionenaffinität von 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 CH_3CN 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 UF_6 , dessen

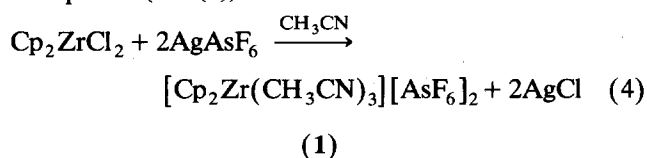
Correspondence to: Priv.-Doz. Dr. T.M. Klapötke.

Elektronenaffinität die von WF₆ noch deutlich übersteigt (E_A : WF₆, 85.4; UF₆, 119.6 kcal/mol) [2], als Ein-Elektronen Akzeptor geeignet ist, Nebenprodukt-frei Niobocenium-Kationen durch Oxidation von Cp₂NbCl₂ darzustellen. Prinzipiell sollte UF₆ als einfach zu handhabendes, mäßig starkes Oxidationsmittel (im Vergleich zu PtF₆, F₂, ClF₃ etc.) gerade im Bereich der metallorganischen Chemie ein großes Anwendungspotential besitzen. Allerdings sind bisher in der Literatur nur selten Oxidationsreaktionen von metallorganischen Verbindungen mit UF₆ 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 AgAsF₆ in trockenem Acetonitril zum sehr gut in SO₂ und CH₃CN löslichen, in der festen Phase weißen, Komplex 1 (Gl. (4)).



Aufgrund der Elementaranalyse und von ¹H-NMR-Daten (Tabelle 1) kann eindeutig auf die Zusammensetzung des Komplexes 1 mit drei koordinierten Acetonitril-Molekülen geschlossen werden. Vergleicht man die ¹H-NMR-Daten von 1 mit denen des [Cp₂Zr(CH₃CN)₃][BPh₄]₂ und der analogen Ti-Spezies, so zeigen beide Zr-Komplexe eine Hochfeldverschiebung sowohl der Cp- als auch der CH₃CN-Protonen-Resonanzen, was auf eine geringere Elektronegativität des

TABELLE 1. ¹H-NMR-Daten von 1, 2, [Cp₂Zr(CH₃CN)₃][BPh₄]₂ und [Cp₂Ti(CH₃CN)₃][AsF₆]₂

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

^a Rel. zu TMS, 20°C. ^b Sehr breit.

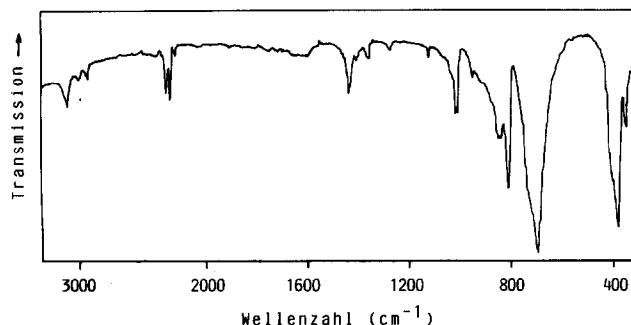
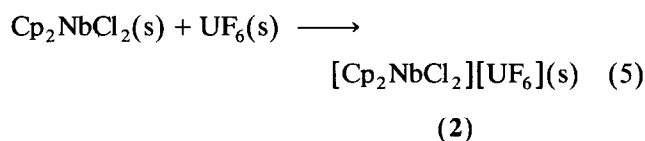


Abb. 1. Infrarot-Spektrum von 1 (20°C, KBr-Preßling).

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⁻¹ zu erwarten wäre [7]. Während freies CH₃CN die CN-Streckschwingung (ν_2) bei 2254 cm⁻¹ aufweist [12], tritt diese Bande im Komplex 1 zu höherer Wellenzahl hin verschoben bei 2295 cm⁻¹ auf. Dieser Effekt basiert auf einer starken σ -Donorbindung (CH₃CN → Zr) und einer praktisch nicht vorhandenen π -Akzeptorrückbindung bei Zr^{IV} (d⁰), wobei in Cyaniden allgemein das 5 σ -Orbital (σ -Donorbindung) nichtbindenden bzw. schwach antibindenden und das 2 π^* -Orbital (relevant im Falle der Rückbindung) antibindenden Charakter trägt [13,14].

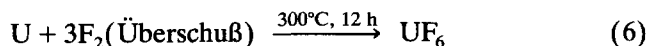
Auf der Basis eines einfachen Born-Haber-Cycluss konnte thermodynamisch abgeschätzt werden, daß die Oxidation von Niobocendichlorid mittels Uranhexafluorid gemäß Gleichung 5 thermodynamisch mit ca. 50 kcal/mol erlaubt sein sollte (Schema 1).



Tatsächlich reagiert das in SO₂ gut lösliche Cp₂NbCl₂ mit UF₆ unter Ausbildung eines orangefarbenen Feststoffes, dessen Zusammensetzung elementaranalytisch in Einklang mit der Bildung des gewünschten Komplexes 2 steht. Während Verbindung 2 in SO₂, CCl₄ und CHCl₃ nahezu unlöslich ist, besitzt sie mäßige Löslichkeit in CH₃CN und zeigt im ¹H-NMR-Spektrum eine relativ breite Resonanz bei 7.05 ppm, in Übereinstimmung mit den in SO₂ gefundenen Werten für andere [Cp₂NbCl₂]⁺-Kationen [9]. Die relativ breite ¹H-NMR-Resonanz von 2 deutet auf den Paramagnetismus des UF₆⁻-Ions oder das Vorliegen unaufgelöster ¹H-¹⁹F-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 [Cp₂NbCl₂]⁺-Kationen gut lösen [9]. Sowohl das IR- wie auch das Raman-Spektrum von **2** sind mit dem Vorliegen eines Komplexes der Form {[Cp₂NbCl₂][UF₆]}_n gut in Einklang.

Das eingesetzte UF₆ erwies sich als sehr einfach zu handhabendes Oxidationsmittel, welches im Labormaßstab leicht aus den Elementen zugänglich ist (Gl. (6)).



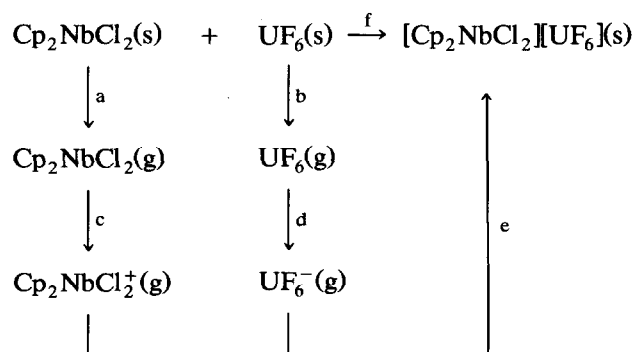
Nach Direktfluorierung konnte UF₆ (m.p. = 64°C) durch Sublimation gereinigt und in analysenreiner Form erhalten werden. Das Raman-Spektrum (Abb. 2) weist keinerlei Verunreinigungen auf, die auf Oxo- oder niederwertige Fluoride hindeuten würden [19].

3. Experimenteller Teil

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

3.1. Darstellung von [Cp₂Zr(CH₃CN)₃][AsF₆]₂ (**1**)

Zu einer Lösung von 0.418 g (1.43 mmol) Cp₂ZrCl₂ in 5 mL trockenem, frisch von P₄O₁₀ abdestilliertem, CH₃CN wurde in einem Zwei-Kugel-Kolben mit inkorporierter D3-Fritte eine Lösung von 0.850 g (2.86 mmol) AgAsF₆, ebenfalls in 5 mL CH₃CN, 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 $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2) = 23 \text{ kcal/mol}$ [15]. (b) $\Delta H_{\text{Sub}}(\text{UF}_6) = 11.8 \text{ kcal/mol}$ [16]. (c) $I_{\text{P}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2) = 134 \text{ kcal/mol}$ [15]. (d) $E_{\text{A}}(\text{UF}_6) = 119.6 \text{ kcal/mol}$ [2]. (e) $U_{\text{L}}(2)$ abgeschätzt unter Anwendung der linearen Beziehung: $U_{\text{L}}(\text{kcal/mol}) = 556.3 V_{\text{M}}(\text{\AA}^3)^{-0.33} + 26.3 = 104.7 \text{ kcal/mol}$ [17]; mit $V_{\text{M}}(\text{UF}_6^-) = 252 \text{\AA}^3$ gleichgesetzt mit $V_{\text{M}}(\text{PtF}_6^-) = 105 \text{\AA}^3$ und $V_{\text{M}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2) = 252 \text{\AA}^3$, ermittelt aus $V_{\text{M}}([\text{Cp}_2\text{NbCl}_2][\text{SbF}_6]) = 375 \text{\AA}^3$ [8] und $V_{\text{M}}(\text{SbF}_6^-) = 123 \text{\AA}^3$ [18,15]; daraus ergibt sich $V_{\text{M}}(2) = 357 \text{\AA}^3$. (f) $\Delta H_{\text{r}}^0(\text{Gl. (5)}) = -55.5 \text{ kcal/mol}$.

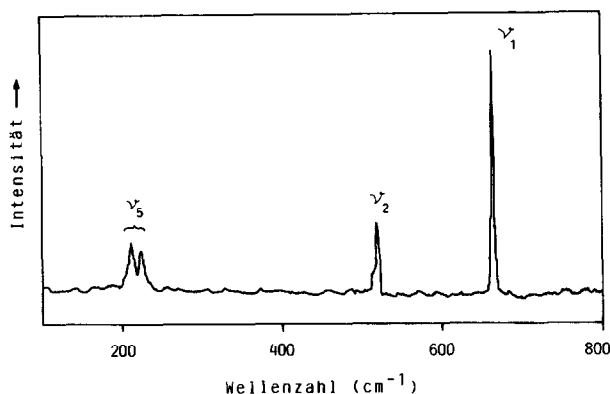


Abb. 2. Raman-Spektrum von UF₆ (647.09 nm, 20 mW, 20°C, 2 s/Meßpunkt).

tionslösung von ausgefallenem AgCl durch Filtration abgetrennt und i. Vak. zur Trockne eingengt. Die Umkristallisation aus ca. 15 mL SO₂ lieferte weißes, analysenreines Produkt (**1**).

Ausbeute: 0.918 g (1.27 mmol; 89%). Analyse: C₁₆H₁₉As₂F₁₂N₃Zr (722.06) gef. (ber.): C, 26.02 (26.59); H, 2.53 (2.63); N, 5.78 (5.82)%. ¹H-NMR: s Tabelle 1. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3100m (ν -CH, Cp); 3010w (ν_a -CH, CH₃); 2947w (ν_s -CH, CH₃); 2312m ($\nu_3 + \nu_4$, CH₃CN); 2299m (ν -CN, CH₃CN, ν_2); 1440m (ω -CC, Cp); 1040m und 1021m (δ -CH, Cp); 855 s und 810 s (γ -CH, Cp); 700vs (ν -AsF, AsF₆, ν_3); 382vs (δ -AsF, AsF₆, ν_4); 355m. MS (EI, 70 eV, 450°C) m/z (I_{rel}): 299 (100) Cp₂Zr(CH₃CN)F₂, 258 (15) Cp₂ZrF₂, 239 (3) Cp₂ZrF, 193 (60) CpZrF₂, 151 (9) AsF₄, 132 (21) AsF₃, 113 (30) AsF₂, 66 (63) CpH, 65 (85) Cp, 41 (30) CH₃CN, 40 (30) CH₂CN.

3.2. Darstellung von {[Cp₂NbCl₂][UF₆]}_n (**2**)

Zu einer Lösung von 0.372 g (1.27 mmol) Cp₂NbCl₂ in 10 mL SO₂ wurde bei -78°C eine Lösung von 0.475 g (1.35 mmol) UF₆ in SO₂ 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 SO₂ nachgewaschen.

Ausbeute: 0.590 g (0.91 mmol; 72%). Analyse: C₁₀H₁₀Cl₂F₆NbU (645.82) gef. (ber.): C, 14.85 (14.56); H, 1.43 (1.55)%. ¹H-NMR: s. Tabelle 1. IR (KBr, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3105m (ν -CH, Cp); 1431m (ω -CC, Cp); 1060w, 1025w und 1008w (δ -CH, Cp); 910m und 850 s (γ -CH, Cp); 570m, br (ν -Nb...F); 520 w(ν -UF); 390m, br (ν -NbCp), 345w (ν -NbCl). Raman (647.09 nm, 20 mW, 20°C, 4 s/p, 10 scans, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 174 (6); 206 (6) (δ -FUF, UF₆, ν_5); 247 (9); 250 (9); 396 (9) (ν -NbCp);

475 (9); 555 (6) (ν -UF, UF_6 , ν_2); 676 (10) (ν -UF, UF_6 , ν_1).

3.3. Darstellung von UF_6

Als Reaktionsgefäß für die Fluorierung des elementaren Urans (Norwegian Talk) wurde eine sorgfältig mit F_2 (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_2 (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_6 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^{-1}): 211 (1) und 223 (1) (δ -FUF, ν_5); 517 (3) (ν -UF, ν_2); 663 (10) (ν -UF, ν_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.