

Substitutionsreaktionen am Tetrafluorotantal-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)–TaF₄

Substitution Reactions at the Tetrafluorotantalum Complex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)–TaF₄

Herbert W. Roesky⁺, Frank Schrupf und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **44b**, 1369–1372 (1989); eingegangen am 30. Juni 1989

X-Ray, Bidentate Ligands, Fluoro Complexes

Cp*TaF₄ (**1**) (Cp* = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) reacts with lithium salts of benzamidines or 1,3-diketones to form hexa-coordinated complexes of composition Cp*TaF₃[(Me₃SiN)₂CPh] (**2**), Cp*TaF₃[(Me₃SiN)₂C(*p*-CF₃C₆H₄)] (**3**) and Cp*TaF₃(O=CPhCH=CPhO) (**4**). The reactions proceed under elimination of LiF. The X-ray crystal structure of Cp*TaF₃(O=CPhCH=CPhO) (**4**) has been determined shows tantalum to have a distorted octahedral environment, if the Cp* ligand is considered to occupy one coordination site.

Einleitung

Für die Komplexchemie der frühen Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen steht dem präparativen Chemiker eine Vielzahl von Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Am Anfang der weitaus meisten Reaktionsfolgen stehen Halogenkomplexe, unter denen die Chloride eine führende Rolle einnehmen. Diese vereinen leichte bzw. preiswerte Zugänglichkeit mit hinreichender Reaktivität für ein breites Spektrum von Reaktionen.

Übergangsmetallfluoride werden für Substitutionsreaktionen verhältnismäßig selten genutzt. Dafür sind wahrscheinlich die beiden folgenden Gründe verantwortlich:

1. Die leicht flüchtigen Fluoride, wie WF₆, VF₅ oder UF₆ sind äußerst aggressive Substanzen [1–3] mit einem hohen Reaktionspotential.

2. Die festen Fluoride wie (UF₄)_x, (TiF₄)_x, (TaF₅)₄ liegen oligomer oder polymer vor. Sie sind deshalb in organischen Lösungsmitteln fast oder gänzlich unlöslich. Substitutionsreaktionen müssen als heterogene Oberflächenreaktionen ablaufen, was ihren Wert für die präparative Chemie sehr stark mindert.

Mit dem kürzlich von uns erstmalig dargestellten Tantal-Komplex Cp*TaF₄ (**1**) [4] steht ein Fluorokomplex zur Verfügung, der die oben genannten Nachteile nicht aufweist. Der Cp*-Ligand senkt einerseits die Lewis-Acidität des Tantal(V) und erhöht andererseits die Löslichkeit des Komplexes. **1** ist in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, so daß homogene Reaktionen möglich sind.

In einleitenden Versuchen hatten wir festgestellt, daß das Tantal in **1** immer noch große Lewis-Acidität besitzt und dadurch ein starkes Bestreben hat, seine Koordinationszahl zu erhöhen. Wir wählten daher zunächst einwertige, zweizählige Liganden für Substitutionsreaktionen mit **1**.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. IR-Spektren (Nujol): Perkin-Elmer 735 B-Spektrometer. Massenspektren: CH5-Varian-MAT und Finnigan-MAT-System 8230. NMR-Spektren: Bruker WP80SY, AM250. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Darstellung von Cp*TaF₃[(Me₃SiN)₂CPh] (**2**)

Man läßt 0,26 g (2,5 mmol) trockenes Benzonitril mit 0,60 g (2,5 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)amid-etherat in 15 ml Diethylether zu Lithiumbenzamidinat reagieren. Nach 1 h Rühren bei R.T. läßt man 1,0 g (2,5 mmol) in 25 ml Ether gelöstes Cp*TaF₄ zutropfen. Die entstehende gelbe Reaktionslösung wird nach 20 h i. Vak. zur Trockne eingedampft. Das resultierende gelbe Öl wird mit *n*-Hexan zu einem gelben Pulver verrührt, das mehrmals aus Toluol/*n*-Hexan umgefällt wird. Man erhält ein ockergelbes Pulver. Ausbeute 0,9 g (58%), Schmp. 145 °C (Zers.).

C₂₃H₃₈F₃N₂Si₂Ta (636,7)

Ber. C 43,4 H 5,0,

Gef. C 43,8 H 6,0.

IR (Nujol): 2950 sst, 2900 sst, 2850 sst, 1460 sst, 1375 st, 1260 st, 1100 st, 1010 st, 850 sst, 765 st, 720 sst cm⁻¹.

⁺ Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3): δ 0,40, s; 2,65, s; 7,90, m, ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3 , CDCl_3): δ 6,4, t; 71,7, d, ppm; ($^2J_{\text{F-F}} = 90$ Hz).

Im MS (EI) erscheint der Molekülpeak mit m/z 636 mit 0,4% rel. Intensität bezogen auf das Fragment $\text{PhC}=\text{NSiMe}_3$ (m/z 176) mit 100%. Ein weiteres Fragment ist M-Cp^* mit m/z 501 (29%).

Darstellung von $\text{Cp}^*\text{TaF}_3[(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{C}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)]$ (**3**)

Aus 0,66 g (3,9 mmol) 4-Trifluormethylbenzonnitril und 0,94 g (3,9 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)amid-etherat wird in 15 ml Diethylether bei R.T. das Lithium-4-trifluormethylbenzamidinat hergestellt. Nach 2 h gibt man im Stickstoffgegenstrom 1,43 g (3,6 mmol) **1** hinzu. Nach 10 min wird die klare Lösung durch Anföhen auf ca. 35 °C erwärmt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird nach 30 min abfiltriert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol/*n*-Hexan (2:1) erhält man farblose, watteartige Kristallnadeln. Ausbeute: 2,2 g (88%), Schmp. 175 °C (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{N}_2\text{Si}_2\text{Ta}$ (704,7)

Ber. C 40,9 H 5,3,

Gef. C 40,9 H 5,6.

IR (Nujol): 2960 sst, 2920 sst, 2860 sst, 1455 sst, 1375 sst, 1320 sst, 1245 st, 1160 st, 1125 st, 1065 st, 860 st, 840 sst, 720 st, 585 st, 550 st, 500 cm^{-1} . Es werden nur die starken und sehr starken Banden angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, d_8 -Toluol): δ -0,05, s; 2,00, s; 7,10, m, ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3 , d_8 -Toluol): δ -62,8, s; 29,6, t; 80,4, d, ppm; ($^2J_{\text{F-F}} = 90$ Hz).

Die wichtigsten Fragmente im MS (EI) sind, mit m/z 73 Me_3Si als Basispeak, $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CNSiMe}_3$ 244 (97%), M-Cp^* 569 (48%) sowie der Molekülpeak 704 (0,8%).

Darstellung von $\text{Cp}^*\text{TaF}_3(\text{O}=\overline{\text{CPhCH}=\text{CPhO}})$ (**4**)

Zu 1,12 g (5 mmol) in 40 ml Diethylether gelöstem Dibenzoylmethan tropft man unter Rühren bei R.T. 3,3 ml 1,6 M (5 mmol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Es bildet sich eine dicke weiße Suspension. Nach 1 h werden 1,95 g (5 mmol) in 20 ml Diethylether gelöstes **1** zugetropft. Es entsteht eine gelbe Suspension, die nach 1 h i. Vak. bis zur Trockne eingengt wird. Der gelbe Rückstand wird aus Toluol dreimal umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle. Ausbeute 2,4 g (82%), Schmp. 218 °C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{O}_2\text{Ta}$ (596,4)

Ber. C 50,4 H 4,4,

Gef. C 50,4 H 4,6.

IR (Nujol): 2940 sst, 2860 sst, 1590 st, 1550 st, 1460 sst, 1380 sst, 1320 sst, 1300 st, 1080 st, 1020 st, 760 sst, 720 sst, 540 br cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3): δ 2,3, pseudo Quartett, ($^4J_{\text{F-H}} = 1$ Hz); 6,9, s; 7,25–8,10, m, ppm.

Im $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3 , CDCl_3) erkennt man ein A_2B -Kopplungsmuster höherer Ordnung im Bereich δ 39,6–42,1 ppm. Ein berechnetes Spektrum stimmt mit dem gemessenen genau überein.

Kristallstrukturanalyse von **4**

Die Kristalldaten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und der Verfeinerung sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Tab. II–III enthalten Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel [5].

Ergebnisse und Diskussion

Wir wollten zeigen, daß Cp^*TaF_4 (**1**) für Substitutionsreaktionen eingesetzt werden kann. Dazu wählten wir Ligandensysteme, die nach erfolgter Fluoridsubstitution die Koordinationszahl am Tantal durch Chelatbildung erhöhen. Als solche können Benzamidinate [6] und 1,3-Ketoenolate in Frage kommen. Aufgrund der einfachen Handhabbarkeit werden die etherischen Lösungen der Lithiumsalze dieser Liganden zur Reaktion gebracht. Es zeigt sich, daß die Produkte **2–4** eine hohe Bildungstendenz haben. Im Fall von **3** ist die Reaktion innerhalb von wenigen Minuten nach der Aktivierung durch Erwärmen als beendet anzusehen.

Verbindung **2** zeigt im $^{19}\text{F-NMR}$ das erwartete A_2B -Muster, das eine Monosubstitution wahrscheinlich macht. Da die Protonen der beiden Silylgruppen als Singulett erscheinen, kann man eine fluktuierende Struktur des $\overline{\text{Ta-N-C-N}}$ -Rings bei Raumtemperatur in Lösung annehmen. Dies wurde auch in früheren Untersuchungen von Benzamidinaten festgestellt [7].

Die in Verbindung **3** eingeführte CF_3 -Gruppe erhöht die Löslichkeit des Metallkomplexes beträchtlich. Diese Verbindung zeigt im $^{19}\text{F-NMR}$ neben dem A_2B -Muster für die metallgebundenen Atome das erwartete Singulett der CF_3 -Gruppe bei δ -62,8 ppm. Auch für **3** findet man ein Singulett für die SiMe_3 -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Der β -Ketoenolatkomplex **4** zeigt im $^{19}\text{F-NMR}$ eine Kopplung höherer Ordnung. Das Signalmuster entspricht genau dem berechneten Spektrum.

Formel	$C_{25}H_{26}F_3O_2Ta/(\eta^5-C_5Me_5)TaF_3[CH(C(Ph)O)_2]$
Molmasse	596,4
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten (pm, °)	
$a =$	830,1(4)
$b =$	1442,2(7)
$c =$	1891,6(11)
$\beta =$	92,89(4)
Zellvolumen (nm ³)	2,2617
Formeleinheiten Z	4
Dichte ρ (Mg m ⁻³)	1,75
Absorptionskoeffizient $\mu_{Mo-K\alpha}$ (mm ⁻¹)	4,84
STOE Vierkreisdiffraktometer $MoK\alpha$	$T = 20\text{ °C}$
Profiloptimierte $2\theta, \omega$ -Abtastungen	
Kristallgröße (mm ³)	0,2 · 0,5 · 0,6
Absorptionskorrektur durch azimutale Abtastungen R_ψ	0,12 → 0,046
Transmission _{min-max}	0,18–0,37
Reflexe bis $2\theta_{max}$ (°)	45
Gemessen	3058
Symmetrieunabhängig	2923
Mit $ F_o > p \sigma(F_o)$; p	3
beobachtete Reflexe m	2671
Verfeinerte Parameter n	280
Goodness of fit	
$[\sum w(F_o - F_c)^2 / (m - n)]^{1/2}$	1,43
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,031
$wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0,038
Wichtungsschema	
$w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + g F_o ^2]$; g	0,0004
Restelektronendichte (10 ⁶ e pm ⁻³)	
Maximum	0,7
Minimum	-1,1
Verwendete Programme	SHELX 76, University of Cambridge, England und SHELXS 86, Universität Göttingen

Tab. I. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm² · 10⁻¹).

Atome	x	y	z	U_{eq}^*
Ta	224(1)	2385(1)	3247(1)	37(1)
F(1)	-1294(5)	1409(2)	3018(2)	63(1)
F(2)	-356(4)	2341(2)	4209(2)	54(1)
F(3)	2298(4)	2875(3)	3543(2)	53(1)
O(1)	1431(5)	1190(3)	3658(2)	52(2)
O(2)	1358(5)	1958(3)	2367(2)	49(1)
C(1)	2503(7)	662(3)	3432(3)	40(2)
C(2)	3047(7)	724(4)	2749(3)	43(2)
C(3)	2471(7)	1342(3)	2253(3)	38(2)
C(11)	-58(7)	4104(4)	3131(3)	47(2)
C(11')	1191(8)	4757(5)	3450(4)	68(3)
C(12)	-12(7)	3723(4)	2445(3)	40(2)
C(12')	1198(8)	3934(4)	1924(4)	58(2)
C(13)	-1431(7)	3178(4)	2339(3)	45(2)
C(13')	-1940(9)	2659(4)	1671(4)	64(3)

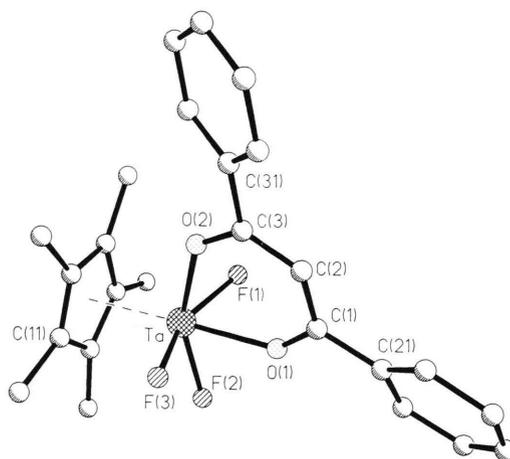
C(14)	-2297(6)	3218(4)	2965(4)	50(2)
C(14')	-3906(9)	2768(5)	3071(5)	82(3)
C(15)	-1427(8)	3790(4)	3460(4)	52(2)
C(15')	-1948(9)	4032(5)	4176(4)	69(3)
C(21)	3110(7)	-47(4)	3941(3)	42(2)
C(22)	4610(7)	-470(4)	3872(4)	54(2)
C(23)	5155(9)	-1113(5)	4374(4)	65(3)
C(24)	4244(10)	-1339(5)	4927(4)	68(3)
C(25)	2767(10)	-934(5)	4993(4)	68(3)
C(26)	2211(8)	-289(4)	4505(3)	54(2)
C(31)	3048(7)	1343(4)	1523(3)	39(2)
C(32)	4567(7)	1018(4)	1373(3)	48(2)
C(33)	5057(8)	1024(5)	690(4)	57(3)
C(34)	4055(8)	1319(4)	141(3)	55(2)
C(35)	2563(8)	1655(4)	278(3)	55(2)
C(36)	2043(8)	1670(4)	961(3)	48(2)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°).

Ta–F(1)	192,4(4)	Ta–F(2)	190,6(4)
Ta–F(3)	191,8(3)	Ta–O(1)	212,0(4)
Ta–O(2)	204,9(4)	Ta–Cp*	215,3
O(1)–C(1)	126,3(7)	O(2)–C(3)	130,7(7)
C(1)–C(2)	139,2(8)	C(2)–C(3)	136,4(8)
F(1)–Ta–F(3)	154,6(2)	F(2)–Ta–O(2)	156,2(2)
O(1)–Ta–O(2)	80,0(2)	Ta–O(1)–C(1)	133,9(4)
Ta–O(2)–C(3)	134,1(4)	C(1)–C(2)–C(3)	124,2(5)

Um die vorliegenden Bindungsverhältnisse besser beschreiben zu können, wurde eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall von **4** durchgeführt. Abb. 1 gibt ein Molekül im Kristall wieder. Die Bindungslängen C(2)–C(1) 139,2(8) pm und C(2)–C(3) 136,4(8) pm liegen beide im Bereich delokalierter C–C-Doppelbindungen. Auch die Differenz der beiden Tantal-Sauerstoff-Bindungen ist nicht groß genug, um Ta–O(1) mit 212,0(4) pm einen rein koordinativen, Ta–O(2) mit 204,9(4) pm hingegen einen rein kovalenten Charakter zuzuordnen. Die C–O-Bindungslänge (C(1)–O(1) 126,3(7) pm) ist gegenüber einer reinen Carbonylverbindung (122 pm) etwas verlängert, so daß eine Bindungsschwächung zugunsten von Ta–O(1) Wechselwirkungen angenommen werden muß.

Abb. 1. Molekülstruktur von Cp*TaF₅(O=CPhCH=CPhO) (**4**).

Wir konnten zeigen, daß Cp*TaF₄ (**1**) in der geplanten Weise substituierbar ist. Die neuen Komplexe **2–4** haben eine hohe Bildungstendenz. **1** ermöglicht den Zugang zu Fluorokomplexen des Ta(V), was mit (TaF₅)₄ bislang nicht möglich war.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der VW-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

- [1] R. A. Walton, *Prog. Inorg. Chem.* **16**, 1 (1972); N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, New York (1984).
- [2] A. Prescott, D. W. A. Sharp und J. M. Winfield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 936.
- [3] a) T. A. O'Donnell und D. F. Stewart, *Inorg. Chem.* **5**, 1434 (1966);
b) T. A. O'Donnell, D. F. Stewart und P. Wilson, *Inorg. Chem.* **5**, 1438 (1966);
c) J. H. Carterford und T. A. O'Donnell, *Inorg. Chem.* **5**, 1442 (1966).
- [4] H. W. Roesky, F. Schrupf und M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, zur Veröffentlichung.
- [5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53958, des Autors und des Zeitschriftenzititates angefordert werden.
- [6] A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 351 (1973).
- [7] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121**, 1403 (1988).