

Substitutionsreaktionen am Niobtetrafluorid-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)NbF}_4$

Substitution Reactions on the Tetrafluoro Niobium Complex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)NbF}_4$

Yuming Xu, Herbert W. Roesky⁺, Frank Schruppf und Mathias Noltemeyer

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

Z. Naturforsch. **45b**, 423–426 (1990); eingegangen am 18. November 1989

Niobium Complexes, β -Ketoenolates, X-Ray

Cp^*NbF_4 (**1**) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) reacts with lithium salts of β -diketones under elimination of LiF to form the chelate complexes $\text{Cp}^*\text{NbF}_3(\text{O}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}=\text{C}(\text{Me})-\text{O})$ (**2**) and $\text{Cp}^*\text{NbF}_3(\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})-\text{O})$ (**3**). The X-ray crystal structure of **3** was investigated and is compared with the homologous tantalum compound.

Einleitung

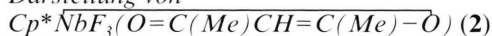
Mit der Darstellung von Cp^*TaF_4 [1] gelang uns die Synthese eines in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslichen Übergangsmetall-Fluorokomplexes. Die Einführung der Cp^* -Gruppe senkt die Reaktivität des Metalls soweit herab, daß beispielsweise eine Lösung in Tetrahydrofuran stabil ist. $(\text{TaF}_5)_4$ zersetzt THF unter Bildung eines Polymeren.

Der analoge Fluorokomplex des leichteren Tantalhomologen Niob ist in einer Metathesereaktion in guten Ausbeuten zugänglich [2]. Während Reaktionen des Cp^*TaF_4 inzwischen gut untersucht sind [3–5], berichten wir hier über die ersten Derivate von Cp^*NbF_4 (**1**). Um die Bindungsverhältnisse der homologen Metalle in den analogen Komplexen vergleichen zu können, wählten wir als Liganden β -Ketoenolate, von deren Tantalokomplexen wir die Strukturen schon kristallographisch untersucht haben.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch frisch von einer K/Na-Legierung destilliert. IR-Spektren: Bio-Rad FTS-7, 3240-SPC. – Massenspektren: CH5-Varian-MAT und Finnigan-MAT System 8230. – NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY, AM 250. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Darstellung von



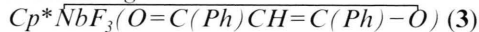
Zu einer Lösung von 0,2 g (2 mmol) Acetylacetone in 30 ml Diethylether tropft man bei R.T. 1,3 ml 1,6 M BuLi-Lösung in *n*-Hexan (2 mmol). Nach 2 h Rühren bei R.T. läßt man die Lösung von 0,62 g (2 mmol) **1** in 20 ml Diethylether eintropfen. Man rührt über Nacht, filtriert über Celite und erhält eine gelbgrüne Lösung, die im Vakuum eingengt wird. Man nimmt in *n*-Hexan auf, filtriert und erhält 0,42 g (52%) eines gelben Pulvers von **2**. Schmp. 157 °C.



Ber. C 46,9 H 5,8 F 14,8,
Gef. C 46,7 H 5,8 F 14,4.

IR (Nujol/KBr): 1599 st, 1519 st, 1280 sst, 1037 st, 939 st, 799 st, 722 st, 576 sst, 526 st cm^{-1} . Nur die starken Banden werden mitgeteilt. – ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS): δ 2,05 (s, 3 H); 2,15 (quart und Me fallen zusammen, 18 H, $^4J_{\text{FH}} = 1,5$ Hz); 5,68 (s, 1 H) ppm. – ^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3): δ 98,4 (s) ppm, $\Delta t_{1/2} = 140$ Hz. – MS (EI): m/z 384 (14%) M, 285 (16) Cp^*NbF_3 , 249 (100) M– Cp^* , 135 (34) Cp^* .

Darstellung von



Man tropft 1,7 ml 1,6 M BuLi-Lösung in *n*-Hexan (2,5 mmol) zu einer Lösung von 0,56 g (2,5 mmol) Dibenzoylmethan in 20 ml Diethylether. Nach 2 h gibt man langsam eine Lösung von 0,76 g (2,5 mmol) **1** in 20 ml Diethylether hinzu. Nach 16 h Rühren bei R.T., Filtrieren und Eindampfen erhält man ein gelbgrünes Pulver, das aus Toluol zu 0,62 g (49%) gelber Nadeln umkristallisiert wird. Schmp. 212 °C (Zers.).



Ber. C 58,0 H 5,0 F 11,7,
Gef. C 59,1 H 5,2 F 11,2.

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

IR (Nujol/KBr): 1594 sst, 1550 sst, 1518 sst, 1376 sst, 1320 sst, 1297 st, 1226 st, 1070 st, 1024 st, 944 st, 764 sst, 720 sst, 686 st, 623 st, 587 st, 563 sst cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ 2,2 (quart, 15 H, ⁴J_{FH} = 1,5 Hz); 6,9 (s, 1 H); 7,4–8,15 (m, 10 H) ppm. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃): δ 100,4 (s) ppm, $\Delta t_{1/2}$ = 96 Hz. – MS (EI): *m/z* 508 (7%) M, 373 (74) M–Cp*, 285 (2) Cp*NbF₃, 135 (8) Cp*, 105 (100) PhCO.

Kristallstrukturanalyse von 3

Die Kristalldaten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und der Verfeinerung sind in Tab. I zusammengefaßt. Tab. II und III enthalten ausgewählte Bindungswinkel und -längen sowie die Atomkoordinaten [6].

Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob Cp*NbF₄ (**1**) eine vergleichbare Reaktivität wie die homologe Tantalverbindung hat. Es zeigte sich, daß **1** leicht Substitutionsreaktionen mit den Lithiumsalzen von β -Ketoenolaten eingeht. Man erhält unter Lithiumfluorid-Abspaltung die Chelatkomplexe Cp*NbF₃(O=C(Me)CH=C(Me)–O) (**2**) und Cp*NbF₃(O=C(Ph)CH=C(Ph)–O) (**3**). Diese Komplexe zeigen die erwarteten ¹H-NMR-Spektren. Die sehr breiten Signale der ¹⁹F-NMR-Spektren lassen jedoch keine direkten Schlüsse auf die Struktur zu. Im Gegensatz zu den vergleichbaren Tantalverbindungen kann ein Kopplungsmuster nicht erkannt werden. Die Signale haben Halbwertsbreiten von 140 bzw. 96 Hz. Das ent-

Verbindung	
Formel	C ₂₅ H ₂₆ F ₃ NbO ₂
Molmasse	508,4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten (pm, °)	
<i>a</i> =	830,7(1)
<i>b</i> =	1443,3(2)
<i>c</i> =	1892,2(3)
β =	93,02(1)
Zellvolumen (nm ³)	2,2655
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Dichte ρ (Mg m ⁻³)	1,49
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Mo-K}\alpha}$ (mm ⁻¹)	0,55
STOE-Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), MoK α , T = 20 °C	
Profiloptimierte 2 θ , ω -Abtastungen	
Kristallgröße (mm)	0,2·0,5·0,5
Absorptionskorrektur durch azimuthale Abtastungen <i>R_ψ</i>	0,019 → 0,013
Minimale und maximale Transmission	0,23–0,26
Reflexe bis 2 θ_{max} (°)	45
Gemessen	7854
Symmetrieunabhängig	3967
<i>R_{int}</i>	0,018
Mit $ F_o > p \sigma(F_o)$; <i>p</i>	3
Beobachtete Reflexe <i>m</i>	3332
Verfeinerte Parameter <i>n</i>	280
Goodness of fit	
$[\sum w(F_o - F_c)^2 / (m - n)]^{1/2}$	1,6
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,037
$wR = R_g = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0,040
Wichtungsschema	
$w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + g F_o ^2]$; <i>g</i>	0,0002
Restelektronendichte (10 ⁶ e pm ⁻³)	
Maximum	0,3
Minimum	–0,4
Programme: SHELXS-86, Göttingen (1986); SHELX-76, Cambridge (1976)	

Tab. I. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung.

Tab. II. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **3**.

Nb–F(1)	192,3(2)	Nb–F(2)	190,8(2)
Nb–F(3)	192,7(2)	Nb–O(1)	212,4(2)
Nb–O(2)	207,1(2)	O(1)–C(1)	126,0(4)
C(1)–C(2)	139,6(4)	C(2)–C(3)	137,0(4)
C(3)–O(2)	129,8(4)	Nb–Cp	216,0
Cp–Nb–O(1)	177,8	F(1)–Nb–F(2)	90,2(1)
F(1)–Nb–F(3)	155,4(1)	O(1)–Nb–O(2)	80,3(1)
Nb–O(1)–C(1)	133,6(2)	C(1)–C(2)–C(3)	124,4(3)
Nb–O(2)–C(3)	133,7(2)		

spricht bei einer Meßfrequenz von 75,39 MHz 1,86 bzw. 1,28 ppm. Die Halbwertsbreite der Signale liegt somit im Bereich der erwarteten FF-Kopplungen. Der Grund für diese Signalverbreiterung ist das magnetische Moment des ^{93}Nb -Kerns von $I = 9/2$, was mit einem Quadrupolmoment verbunden ist.

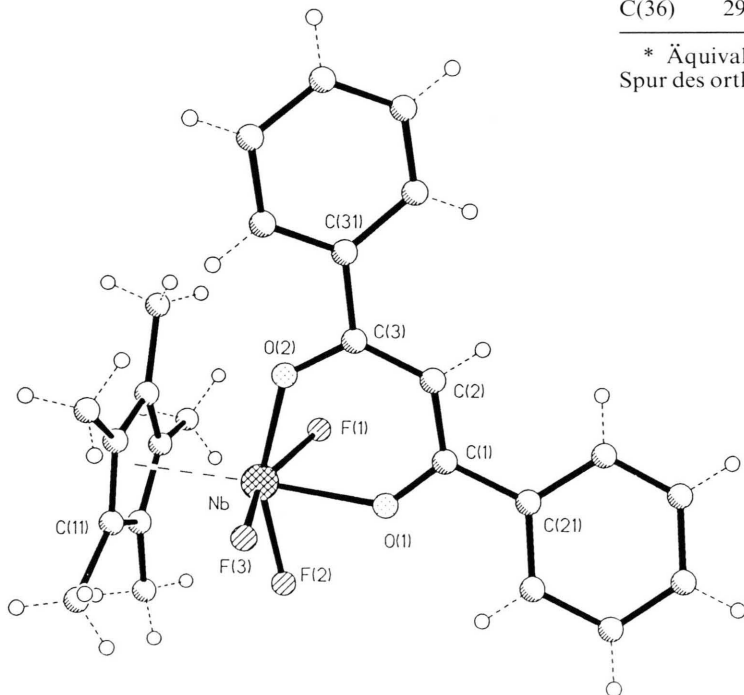
Der Vergleich der Strukturdaten von **3** mit denen des entsprechenden Ta-Komplexes [4] spiegelt die extreme Ähnlichkeit beider Metalle wider. Abb. 1 zeigt die Struktur von Verbindung **3**.

Beide Verbindungen kristallisieren isomorph. Die Elementarzellen sowie die intramolekularen

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Nb	4775(1)	7609(1)	1747(1)	39(1)
F(1)	2704(2)	7102(1)	1457(1)	57(1)
F(2)	5349(2)	7646(1)	784(1)	57(1)
F(3)	6293(3)	8584(1)	1982(1)	66(1)
C(11)	7297(4)	6777(2)	2031(2)	56(1)
C(12)	6453(4)	6206(2)	1542(2)	53(1)
C(13)	5054(4)	5892(2)	1863(2)	48(1)
C(14)	5045(4)	6269(2)	2550(2)	45(1)
C(15)	6446(4)	6826(2)	2659(2)	48(1)
C(11')	8912(5)	7228(3)	1922(3)	86(2)
C(12')	6941(5)	5960(3)	817(2)	75(2)
C(13')	3820(5)	5237(3)	1546(2)	69(2)
C(14')	3805(4)	6051(3)	3072(2)	60(1)
C(15')	6961(5)	7344(3)	3315(2)	65(1)
O(1)	3554(3)	8798(2)	1332(1)	56(1)
C(1)	2497(4)	9328(2)	1564(2)	40(1)
C(2)	1955(4)	9265(2)	2248(2)	45(1)
C(3)	2525(4)	8643(2)	2748(2)	40(1)
O(2)	3628(3)	8032(2)	2637(1)	51(1)
C(21)	1878(4)	10049(2)	1059(2)	43(1)
C(22)	2785(5)	10284(2)	496(2)	56(1)
C(23)	2238(6)	10943(3)	10(2)	71(2)
C(24)	752(6)	11346(3)	77(2)	70(2)
C(25)	– 170(5)	11109(3)	626(2)	67(2)
C(26)	384(4)	10469(2)	1124(2)	57(1)
C(31)	1953(4)	8653(2)	3476(2)	41(1)
C(32)	422(4)	8980(2)	3625(2)	50(1)
C(33)	– 55(4)	8989(3)	4308(2)	58(1)
C(34)	943(5)	8685(3)	4854(2)	58(1)
C(35)	2446(5)	8351(2)	4723(2)	56(1)
C(36)	2947(4)	8330(2)	4036(2)	49(1)

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

Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Bindungsabstände und -winkel unterscheiden sich nur unwesentlich innerhalb der Fehlergrenzen.

Den einzigen signifikanten Unterschied der Bindungslängen zeigt jene des *trans* zum Cp*-Liganden stehenden Sauerstoffatoms O(2) zum Metall. Diese Bindung ist beim Niobkomplex (Nb–O(2) 207,1(2) pm) um 2,2 pm länger als die entsprechende in der Tantalverbindung. Da Ta(V) verglichen mit Nb(V) die stärkere Lewisäure ist, ist die

Donorbindung des Ketosauerstoffs im Tantal-komplex stärker und somit kürzer.

Wir konnten zeigen, daß der Nb(V)-Fluorokomplex Cp*NbF₄ (**1**) wie der homologe Cp*TaF₄-Komplex durch chelatisierende Liganden substituierbar ist.

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

-
- [1] H. W. Roesky, F. Schrumpf und M. Noltemeyer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1990**, 713.
[2] H. W. Roesky, M. Sotoodeh, Y. Xu, F. Schrumpf, T. Subramanyan und M. Noltemeyer, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck (1990).
[3] H. W. Roesky, F. Schrumpf und M. Noltemeyer, Z. Naturforsch. **44b**, 1369 (1989).
[4] F. Schrumpf, H. W. Roesky und M. Noltemeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. im Druck (1990).

- [5] Unveröffentlichte Ergebnisse.
[6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.