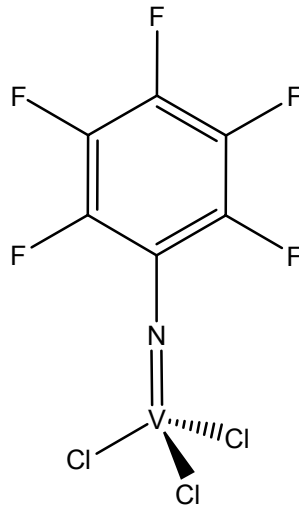


Syntheseprotokoll

Präparat Nr. 4-6

Pentafluorphenyl-imido-vanadiumtrichlorid



von

Sven Siebler

Assistentin:

Fr. Dr. Sandra Melle

Wintersemester 2004/2005



1. Einleitung

Bei diesem Versuch handelt es sich um die Synthese von $V(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3$, wobei zuvor die Edukte Vanadylchlorid VOCl_3 und Pentafluorphenylimidoschwefeloxid $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$ hergestellt werden sollen.

Da das Edukt $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$ leichter handhabbar und weniger empfindlich ist, wurde dieses zuerst hergestellt und bis zur vollständigen Synthese von VOCl_3 bei -30°C unter Stickstoff aufbewahrt.

Nach erfolgreicher Synthese des Vanadylchlorids wurden beide Edukte sofort weiter umgesetzt. Hierbei wurde der Reaktionsansatz auf die tatsächliche Ausbeute des VOCl_3 umgerechnet, da weiteres Umfüllen, einwiegen, etc. des VOCl_3 präparativ sehr aufwendig und mit sehr großen Verlusten verbunden gewesen wäre.

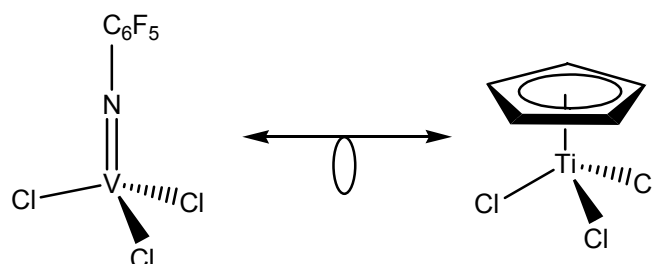
Die Synthese von Vanadiumimidokomplexen ist vor allem für den Einsatz als Katalysatoren in der Etylen-Propylen-Copolymerisation interessant.

Da durch immer neue Polymerisationsmöglichkeiten die Anforderungen an die Katalysatoren ständig steigen, werden Katalysatoren mit anderen σ, π -Donorliganden gesucht. Der große Vorteil der Imidoverbindungen ist hierbei die Möglichkeit, den organischen Rest sehr vielfältig zu variieren.

Aus dem Bereich der Copolymerisation kennt man bereits die Metallocene der vierten Gruppe, die eine sehr gute Reaktivität als Katalysatoren aufweisen.

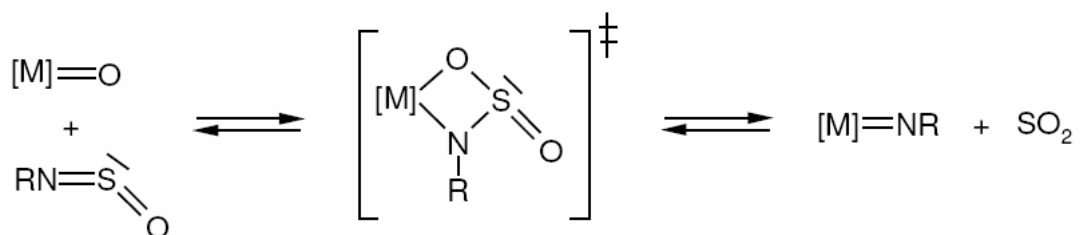
Bei der Suche nach neuen Katalysatoren hilft nun das Isolobalprinzip. Es vergleicht die Symmetrie der Grenzorbitale mit ähnlich bekannten Fragmenten: Zwei Fragmente sind isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale sowie die Anzahl der Elektronen in diesen ähnlich sind.

Auf dieser Grundlage entwickelte R.R. Schrock die Cyclopentadienyl-Imido-Ligandanalogie^[1], welche eine isolobale Beziehung zwischen einem Cyclopentadienylliganden und einem Imidoliganden herstellt.



Neben dem Imidorest gibt es weitere Liganden, die zu dem Cyclopentadienyl-Anion in einer Isolobalbeziehung stehen. Die wichtigsten Vertreter hierfür sind die Phosphoraniminato- und Siloxygruppen, die ähnlich wie der Cyclopentadienylrest formal einfach negativ geladen sind.

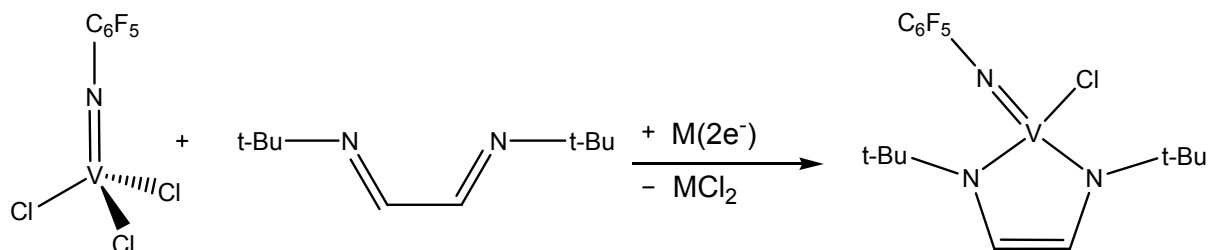
Mechanistisch ist die Sulfinyl-Metathese noch nicht vollständig geklärt. Es wird davon ausgegangen, dass Vierring-Intermediate durch [2+2] Cycloaddition der N=S-Doppelbindung und der Metall-Oxo-Mehrfachbindung durchlaufen werden. Die jeweiligen Zwischenstufen konnten zwar noch nicht isoliert werden, allerdings gibt es bekannte Beispiele für [2+2] Cycloadditionsprodukte bei dieser Art von Reaktion.



Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, muss das entstehende SO₂ entfernt werden, da sich sonst die Edukte zum Teil wieder bilden.

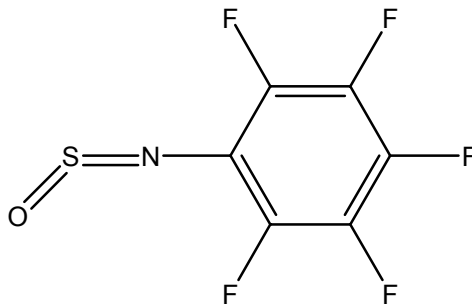
Aufgrund des freien Elektronenpaares am Schwefel liegt in Sulfinylaminen- bzw. amidinen eine gewinkelte N=E=O Einheit vor, die die Reaktivität dieser Verbindungen im Gegensatz zu den analogen Isocyanaten deutlich erhöht.

Die genaue Reaktion, die mit dem hergestellten V(NC₆F₅)Cl₃ durchgeführt werden soll, ist in folgendem Schema dargestellt:



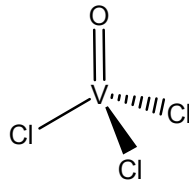
2. Struktur und Eigenschaften

2.1 Pentafluorophenyl-imino-schwefeloxid C_6F_5NSO



Es handelt sich um eine leicht viskose, hellgelbe Flüssigkeit, die aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser unter Schutzgas gehandhabt werden muss. Sie besitzt einen Schmelzpunkt von 18°C und siedet bei ca. 175.5°C (744 mm Hg) unter Zersetzung.

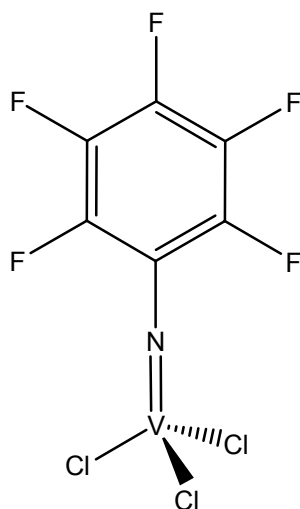
2.2 Vanadium(V)-oxidtrichlorid (Vanadylchlorid) $VOCl_3$



Bei diesem Produkt handelt es sich um eine extrem hydrolyseempfindliche Substanz. Sie muss in jedem Fall unter Schutzgas gehandhabt und die verwendeten Glasgeräte von jeglicher Feuchtigkeit befreit werden. Zusätzlich wird die Arbeit durch den hohen Dampfdruck des $VOCl_3$ erschwert, da bei Arbeiten im Inertgasgegenstrom das Produkt sofort heraus getragen wird und mit der Luftfeuchtigkeit unter Bildung von orangem Rauch hydrolysiert. Somit muss versucht werden, die Reaktion mit so wenig Handgriffen wie möglich durchzuführen.

Die Flüssigkeit besitzt des Weiteren eine Schmelztemperatur von -77°C und siedet bei ca. 127°C .

2.3 Pentafluorphenyl-imido-vanadiumtrichlorid

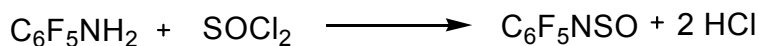


Es handelt sich hierbei um einen dunkelroten Feststoff, der sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löst. Bei polaren Solventien tritt infolge der Solvatation ein Farbumschlag nach blau auf. Die Verbindung zersetzt sich bei Sublimation unter Bildung von $C_6F_5N=NC_6F_5$.

3. Synthese

3.1 Darstellung von C_6F_5NSO [2]

Reaktionsgleichung:



Eingesetzte Chemikalien:

Eingesetzte Stoffe Edukte und Lösemittel	Molmasse g/mol	Für den Ansatz benötigte Mengen der Stoffe (in g und mol)	Äquivalente
$C_6F_5NH_2$	183,08	16 g (87.39 mmol)	1 eq
$SOCl_2$	118,97	9.00 mL (14.67 g; 123.31 mmol)	1.4 eq

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffzufuhr wurden 16 g (87.39 mmol) 2,3,4,5,6-Pentafluoranilin vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur 9 mL (123.31 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch bei ca. 150°C unter Rückfluss erhitzt. Da die Temperatur allerdings zu hoch gewählt war, ging das Produkt über Nacht eine Selbstmetathese-Reaktion ein und man erhielt eine rot-braune Flüssigkeit mit geringem Feststoffanteil. Da das aufgenommene ^{19}F -NMR allerdings zeigte, dass es sich nur um einen

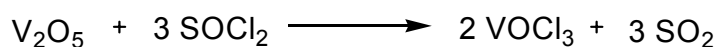
kleinen Teil des Metathese Produktes handelte, wurde das erhaltene Produkt mit ca. 1 mbar destilliert.

Bei einer Kopftemperatur von 58-60°C erhielt man das gewünschte Pentafluorophenyl-Imino-Schwefeloxid als gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 14.89 g (65.02 mmol, 74%).

Die Literaturlausbeute^[2] beträgt 17.41 g (87%) einer gelben Flüssigkeit.

3.2 Darstellung von VOCl_3 ^[4]

Reaktionsgleichung:



Eingesetzte Chemikalien:

Eingesetzte Stoffe Edukte und Lösemittel	Molmasse g/mol	Für den Ansatz benötigte Mengen der Stoffe (in g und mol)	Äquivalente
V_2O_5	181,88	5.40 g (29.69 mmol)	1 eq
SOCl_2	118,97	6.40 mL (10.43 g; 87.69 mmol)	3 eq

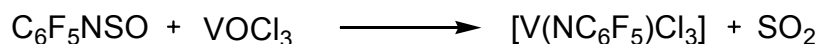
Die verwendete Apparatur, bestehend aus einem Dreihalsrundkolben, einem kleinen Rückflusskühler, einem Tropftrichter und einer Destillationsbrücke mit Spinnenaufsatz wurde mehrfach gründlich ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff geflutet. Im Stickstoffgegenstrom wurden dann 5.40 g (29.69 mmol) Vanadiumpentoxid V_2O_5 eingefüllt und die Apparatur noch einmal kurz ausgeheizt. Anschließend wurden über den Tropftrichter langsam ca. 6.4 mL frisch destilliertes Thionylchlorid zugetropft und die Reaktionsmischung für knapp 7h bei 70-80°C unter Rückfluss erhitzt.

Nachfolgende Destillation direkt aus dem Reaktionskolben liefert bei ca. 135°C 8.15 g (47.05 mmol, 79%) einer gelb-orangen Flüssigkeit.

Die Literaturlausbeute^[4] beträgt 10.27 g (100%).

3.3 Darstellung von $V(\text{NC}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3$ ^[3]

Reaktionsgleichungen:



Eingesetzte Chemikalien:

Eingesetzte Stoffe Edukte und Lösemittel	Molmasse g/mol	Für den Ansatz benötigte Mengen der Stoffe (in g und mol)	Äquivalente
$\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$	229	12.7 g (55.46 mmol)	1.2 eq
VOCl_3	173.3	8.00 g (46.16 mmol)	1.0 eq
Toluol	92.14	ca. 100 ml	---
Petrolether 40/60	72.15	ca. 120 ml	---

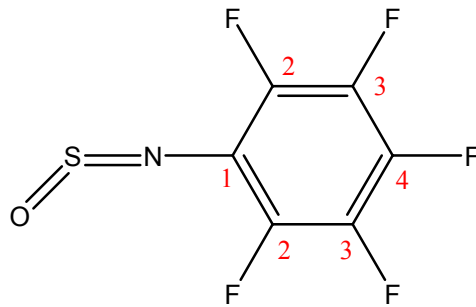
In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 12.7 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$ in ca. 60 mL trockenem Toluol vorgelegt und langsam eine Lösung des zuvor hergestellten VOCl_3 in 30 mL trockenem Toluol zugetropft. Hierbei wurde durch ein Eisbad eine ungefähre Temperatur der Reaktionslösung von 5-10°C eingehalten. Das Reaktionsgemisch wurde nun für 4h bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei war dringend darauf zu achten, das ca. alle 30 min für ca. 5 min Inertgas zum Vertreiben des entstandenen SO_2 durch die Reaktionslösung geleitet wurde. Ansonsten sinkt die Ausbeute drastisch, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.

Anschließend wurde das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet, in Petrolether 40/60 aufgenommen und bei -80°C für 24h ausgefroren. Nicht gefrorene Bestandteile wurden entfernt, der Rückstand erneut im Vakuum getrocknet und in Petrolether 40/60 aufgenommen. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Zur abschließenden Trocknung wurde das entstandene schwarze Öl mehrmals unter Vakuum in flüssigem Stickstoff eingefroren, so dass verbliebene Flüssigkeitsanteile beim Auftauen „ausgeschwitzt“ wurden. Man erhält auf diese Weise nach abschließendem Trocknen im Hochvakuum 10.81 g (31.95 mmol, 69%) eines rot-braunen Feststoffes.

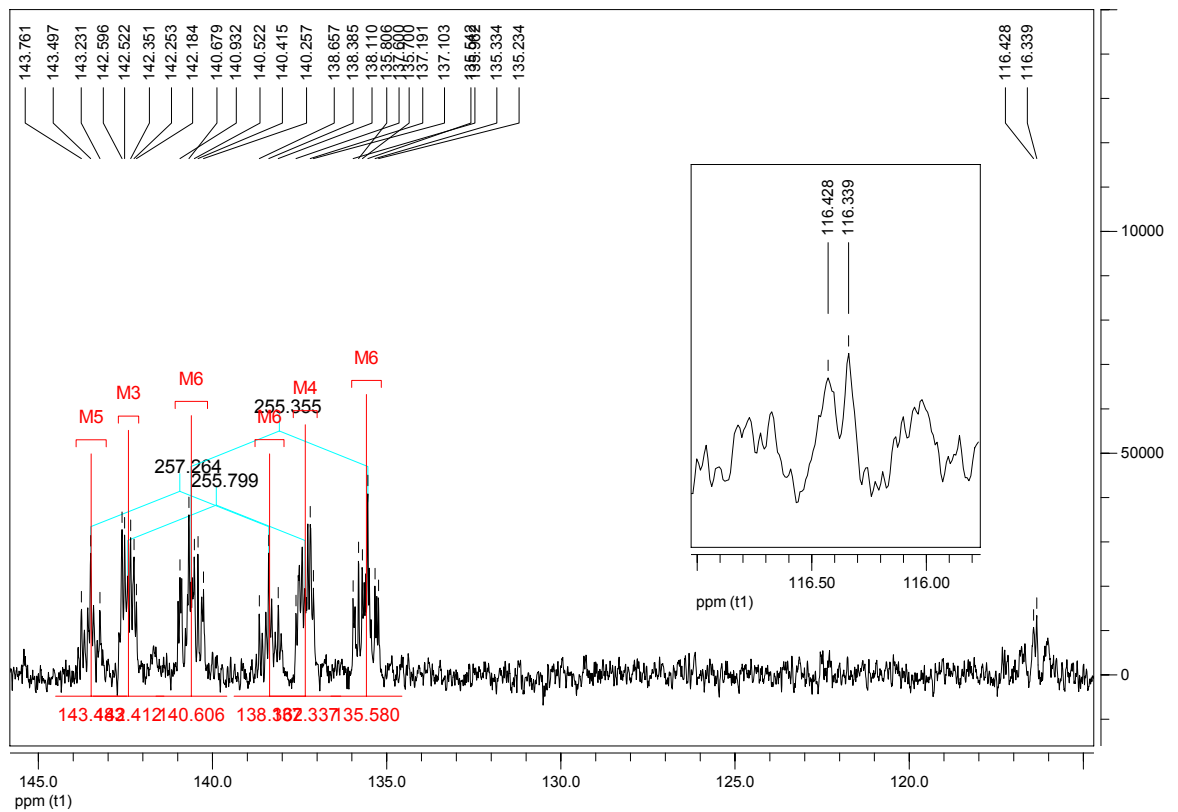
Die Literatursausbeute^[5] des betreuenden Assistenten beträgt 7.81 g (23.08 mmol, 50%).

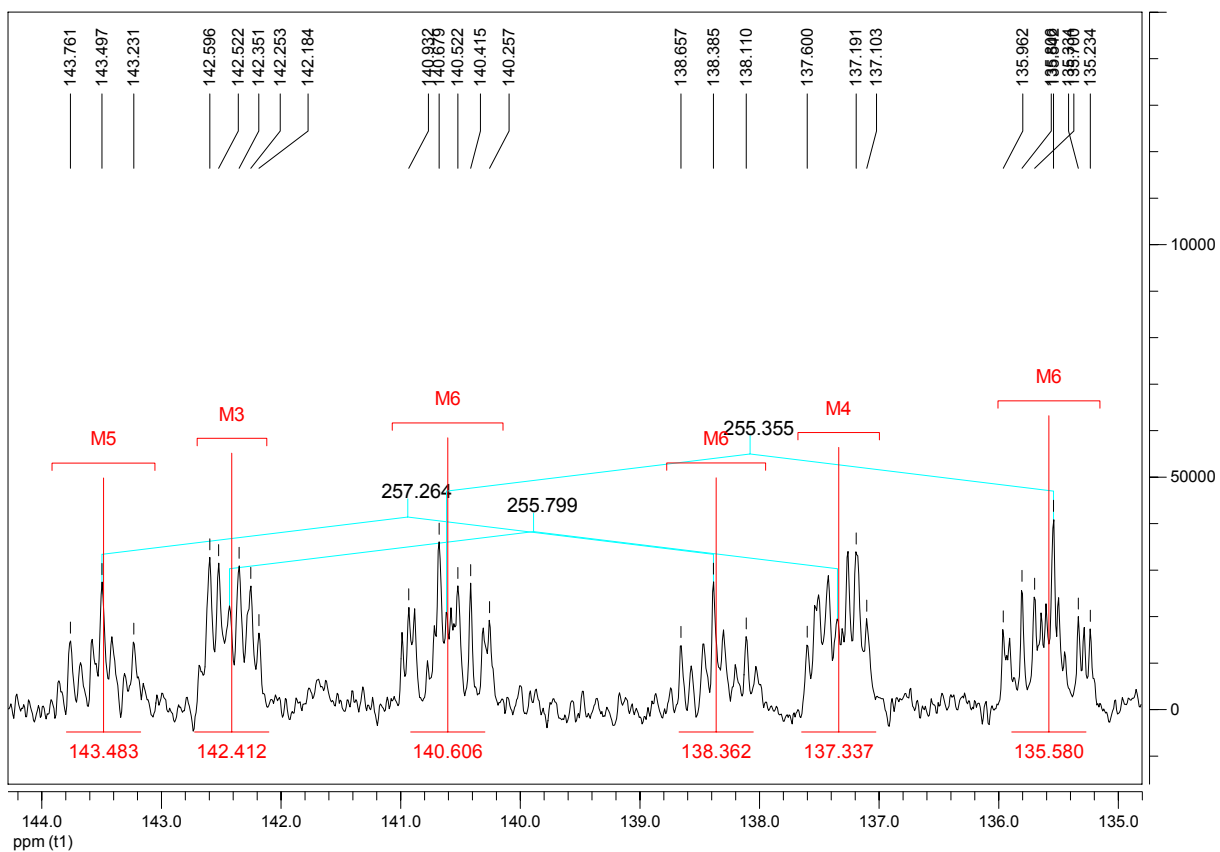
4. Charakterisierung

4.1 Pentafluorophenyl-imino-schwefeloxid



¹³C-NMR Spektrum:





Exp.: $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3):

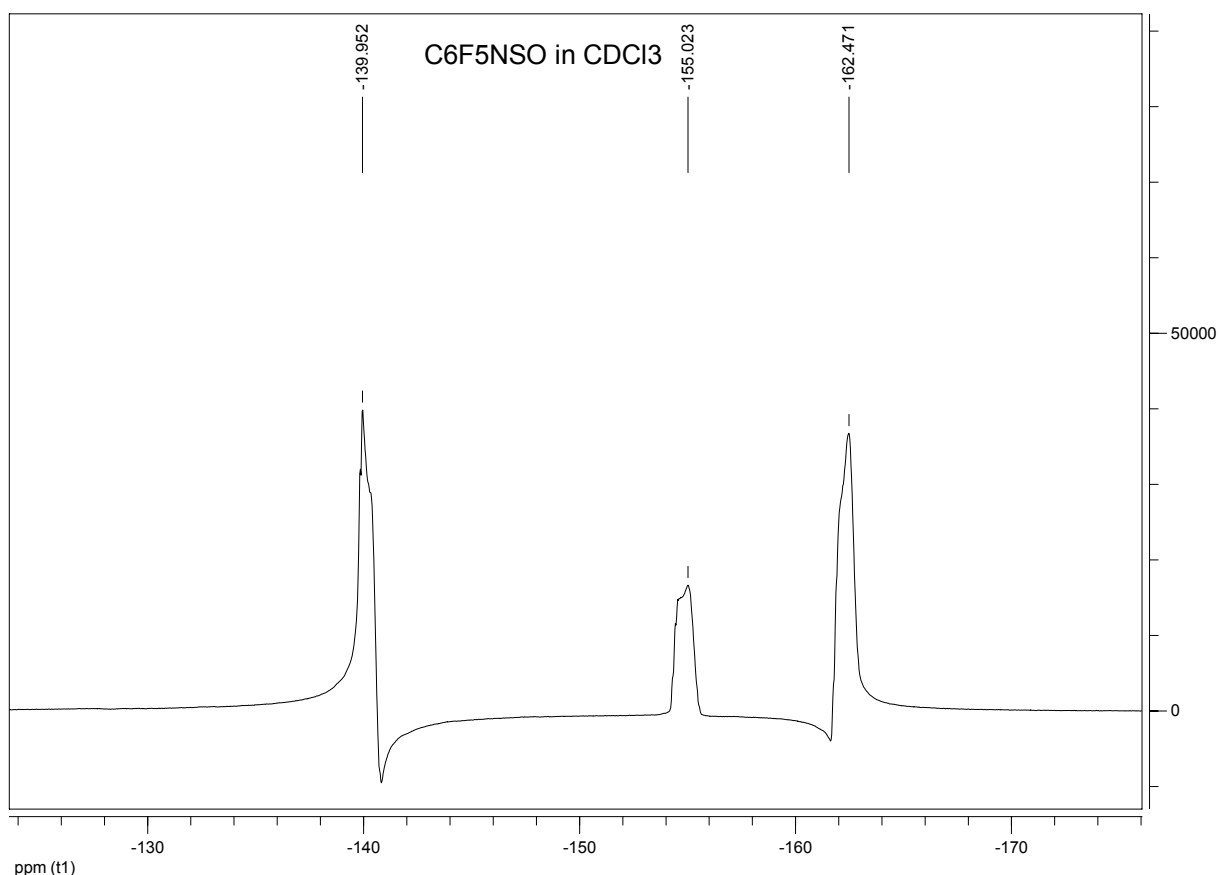
$\delta = 116.4$ ppm (d, 1x C1, $^2J_{\text{CF}} = 4.48$ Hz), 138.1 ppm (d(m), 2x C3,

$^1J_{\text{CF}} = 255.4$ Hz), 139.9 ppm (d(m), 2x C2, $^1J_{\text{CF}} = 255.8$ Hz), 141.0 ppm (d(m), 1x C4, $^1J_{\text{CF}} = 257.3$ Hz)

Lit: $^{13}\text{C-NMR}$ (ChemDraw Estimation):

$\delta = 116.7$ ppm, 136.7 ppm, 146.8 ppm, 147.0 ppm

¹⁹F-NMR Spektrum:



Exp.: ¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃):

$\delta = 162.5$ ppm (F_{3,5(meta)}), 155.0 ppm (F_{4(para)}), 140.0 ppm (F_{2,6(ortho)})

Lit:^[2] ¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃):

$\delta = 164.0$ ppm (F_{3,3(meta)}, $^3J_{F(para)-F(meta)} = 19.3$ Hz), 156.7 ppm (F_{4(para)},
 $^3J_{F(para)-F(meta)} = 19.3$ Hz, $^4J_{F(para)-F(ortho)} = 1.2$ Hz), 141.7 ppm (F_{2,2(ortho)},
 $^4J_{F(para)-F(ortho)} = 1.2$ Hz)

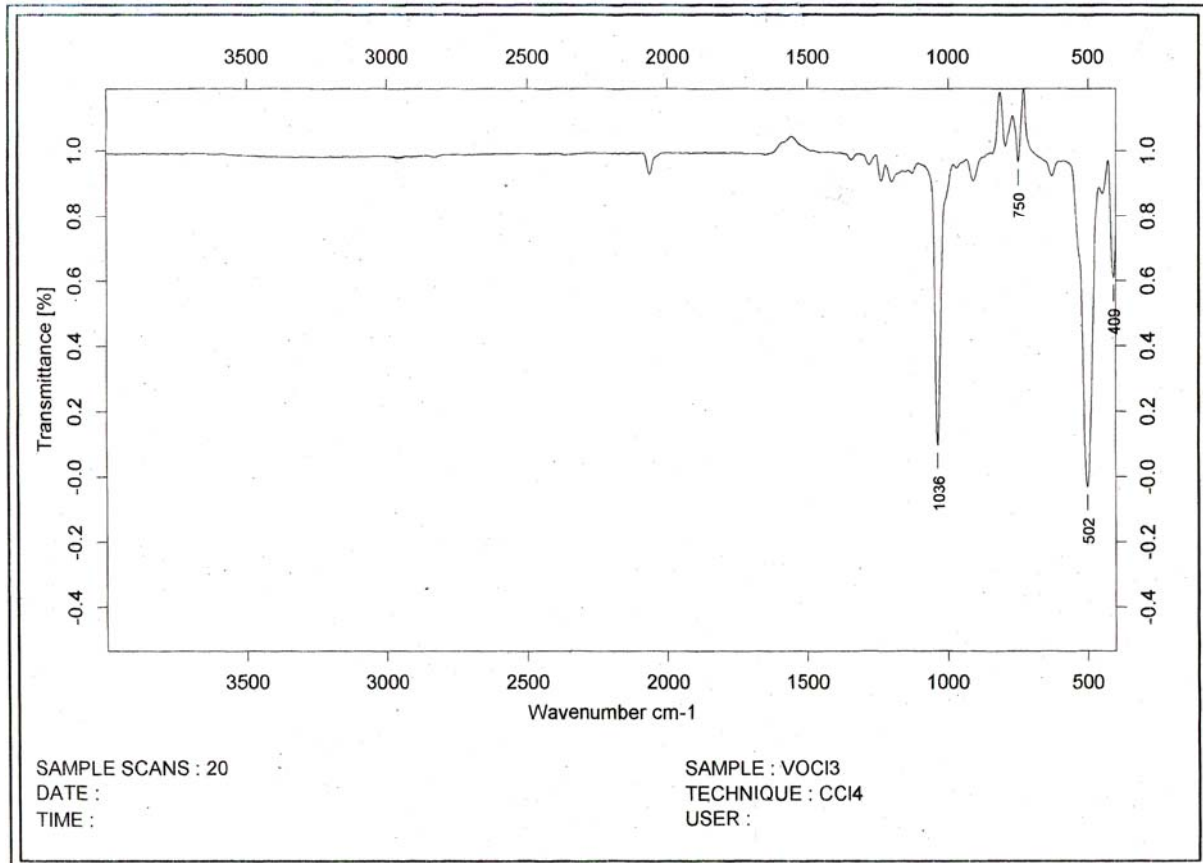
Das experimentelle Spektrum stimmt mit den erwarteten

Intensitätsverhältnissen von 2:1:2 überein.

Die in der Literatur beobachtete Signalaufspaltung durch Kopplung der einzelnen Fluoratome miteinander lässt sich in diesem Spektrum leider nicht eindeutig bestimmen. Allerdings lässt eine nähere Betrachtung der Signale darauf schließen, dass bei einer höheren Auflösung eine Aufspaltung zu beobachten sein könnte.

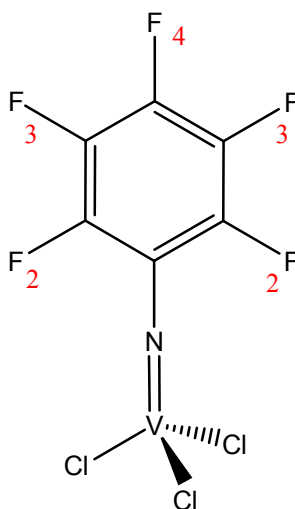
4.2 Vanadium(V)trichlorid

IR-Spektrum (CCl₄)

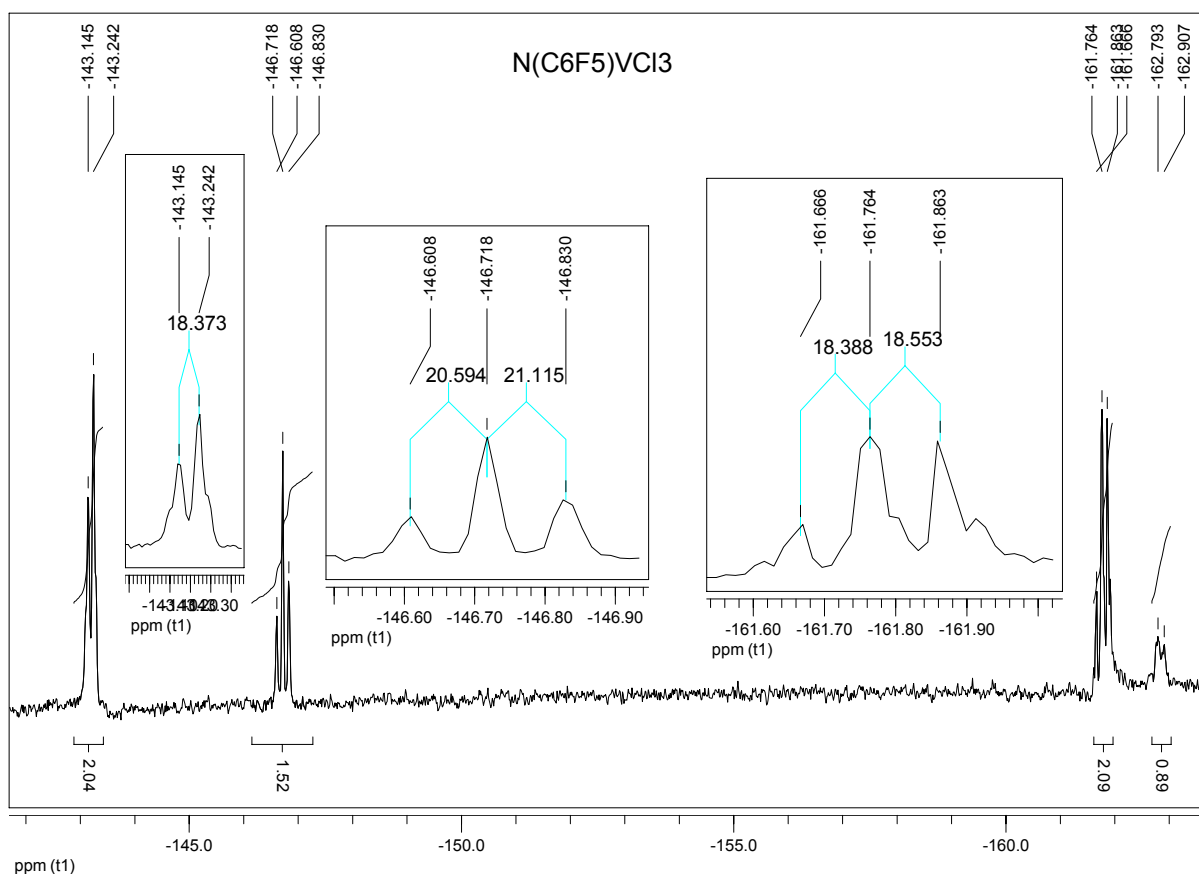


Exp.: $\nu = 409 \text{ cm}^{-1}$ (V-Cl Valenzschwingung), $\nu = 502 \text{ cm}^{-1}$
(V-Cl Valenzschwingung), $\nu = 1036 \text{ cm}^{-1}$ (V=O Valenzschwingung)
Lit.:^[6] $\nu = 408 \text{ cm}^{-1}$ (V-Cl Valenzschwingung), $\nu = 502 \text{ cm}^{-1}$
(V-Cl Valenzschwingung), $\nu = 1035 \text{ cm}^{-1}$ (V=O Valenzschwingung)

4.3 Pentafluorphenyl-imido-vanadiumtrichlorid



¹⁹F-NMR Spektrum:



Exp.: ¹⁹F-NMR (188 MHz, C₆D₆):

δ = -143.2 ppm (d, 2x F₂, ³J_{FF} = 18.4 Hz, Arf-F_{ortho}), -146.7 ppm (t, 1x F₄, ³J_{FF} = 20.8 Hz, Arf-F_{para}), -161.8 ppm (t, 2x F₃, ³J_{FF} = 18.4 Hz, Arf-F_{meta})

Lit.:^[3] ¹⁹F-NMR (188 MHz, CDCl₃):

δ = -142.2 (d, 2 F, ³J_{FF} = 15.3 Hz, Arf-F_{ortho}), -144.7 (t, 1 F, ³J_{FF} = 20.4 Hz, Arf-F_{para}), -160.2 (t, 2 F, ³J_{FF} = 20.3 Hz, Arf-F_{meta}) ppm.

5. Zusammenfassung

Das gewünschte Produkt wurde in sehr guter Ausbeute erfolgreich synthetisiert. Die Ausbeute lag deutlich über den Erwartungen des Assistenten. Dies könnte evtl. auf das verwendete Lösungsmittel Petrolether 40/60, das zum Reinigen verwendet wurde, zurückgeführt werden. Alle vorangegangenen Synthesen wurden an dieser Stelle mit reinem Pentan durchgeführt, wobei sich deutliche Mengen an Produkt mit lösten. Hierbei wäre also evtl. eine Untersuchung bzgl. der Lösungseigenschaften des Produktes in Petrolether 40/60 interessant.

6. Literatur

- [1] D.S. Williams, M.H. Schofield, J.T. Anhaus, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6728-6729.
- [2] O. Glemser, S. P. v. Halasz, U. Biermann, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1968**, 4, 591-596.
- [3] J. Kippke, Dissertation, Marburg, 2001
- [4] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **1981**, 3, S. 1417.
- [5] Daniel Gaess, AK Sundermeyer, Universität Marburg
- [6] R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, 48 B Lfg. 1, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1967**.