

gen (HF/6-31 + G*) durchgeführt, so verschwinden das Minimum 3 und die Übergangsstrukturen 4, 7 und 8, und die Befunde lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Über den Sattelpunkt 5 (Aktivierungsenergie 1.8 kcal mol⁻¹) ist vom stabilsten Minimum 1 (0 kcal mol⁻¹) aus das Minimum 2 (1 kcal mol⁻¹) thermisch leicht zu erreichen, während ein Übergang über 6 (9.1 kcal mol⁻¹) weniger günstig ist. Das stabilste Minimum 1 entspricht der NH...O-verbrückten Struktur 1. Daraus läßt sich folgern, daß die auf intermolekulare H-Brücken zurückzuführende Sekundärstruktur längerer Proteinketten in Lösung höchstwahrscheinlich durch Wechselwirkungen mit Solvensmolekülen und nicht durch intramolekulare Wechselwirkungen in der Dipeptid-Einheit verursacht wird. Herkömmliche Erklärungen^[3] über das Zustandekommen der Sekundärstruktur sind somit widerlegt.

In Abbildung 2 ist die (ϕ , ψ)-Fläche für 2 dargestellt, die mangels Symmetrie wesentlich komplizierter aussieht als die für 1. Die verbesserten Rechnungen (HF/6-31 + G*) bringen hier das Minimum 7 und die Übergangsstrukturen 11 und 19 zum Verschwinden und ergeben folgendes: Dem stabilsten Minimum 1 (0 kcal mol⁻¹) entspricht die Struktur 2. Über den Sattelpunkt 9 (Aktivierungsenergie 1.8 kcal mol⁻¹) ist das Minimum 2 (1 kcal mol⁻¹), ganz ähnlich wie bei der Verbindung 1, thermisch leicht zu erreichen. Die anderen an das Minimum 1 angrenzenden Übergangsstrukturen 13 (9.7 kcal mol⁻¹), 15 (8.0 kcal mol⁻¹) und 17 (9.3 kcal mol⁻¹) liegen energetisch deutlich höher. Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation durch MP2/6-31 + G**-Einzelpunktrechnungen an allen gefundenen stationären Punkten änderte die relativen Energien um höchstens 1 kcal mol⁻¹.

Diese Ergebnisse gehen über die bisheriger Darstellungen, in denen man es bei der energetischen Aufreihung der Kon-

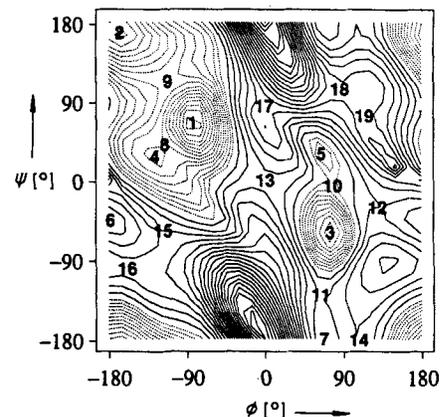


Abb. 2. Die (ϕ , ψ)-Fläche von 2, berechnet auf dem HF/3-21G-Niveau (aus [2]). Für weitere Anmerkungen siehe Abbildung 1.

formere bewenden ließ, insofern hinaus, als die energetischen Lagen der Übergangsstrukturen eine zur energetischen Reihung der Konformere alternative Reihung – von statischeren zu dynamischeren Strukturen – ermöglichen. Die gesamte Konformerendynamik spielt sich in einem Energieintervall von etwa 10 kcal mol⁻¹ ab. Die beschriebene Vorgehensweise der Autoren zeichnet sich dadurch aus, daß die in der Energiehyperfläche enthaltenen Informationen vollständig ausgewertet werden, womit eine Grundlage für die Struktur-dynamik geschaffen ist.

- [1] R. Hoffmann, P. Laszlo, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1.
 [2] T. Head-Gordon, M. Head-Gordon, M. J. Frisch, C. Brooks III, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5989.
 [3] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**, S. 463.

Gibt es das nackte F⁻-Ion?

Von Konrad Seppelt*

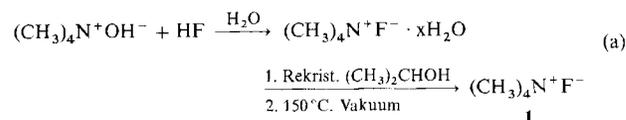
Natürlich gibt es das nackte F⁻-Ion in chemischer Umgebung nicht, genausowenig wie ein freies Proton in chemischer Umgebung beständig sein kann. Wozu ein nacktes Fluorid-Ion gut wäre, ist offensichtlich: So wie H⁺, oder dessen Approximation, die magischen Säuren, extrem sauer ist, wäre F⁻ extrem basisch, und seine katalytischen Eigenschaften wären enorm.

Um ein nacktes Fluorid-Ion zu approximieren, setzt man gewöhnlich CsF ein. Der „Caesiumeffekt“ ist hier eine Folge der (im Sinne der Ionengröße) inversen NaCl-Struktur, d.h. das F⁻-Ion hat das starke Bestreben, seine Koordination zu vergrößern. In aprotischen Lösungsmitteln finden die Reaktionen aber nur auf der Oberfläche von festem CsF statt. Kronenether oder Phasentransferreagentien können dieses Manko zum Teil beheben.

Dem nackten F⁻-Ion käme man näher, wenn zum Beispiel ein Tetrabutylammoniumfluorid solvensfrei hergestellt wer-

den könnte. Käufliches Material ist immer ein Hydrat, wodurch die Fluoridaktivität stark herabgesetzt ist. Versuche zur vollständigen thermischen Entwässerung führen zur Zersetzung durch Hofmann-Abbau. Man kann in THF-Lösungen von (C₄H₉)₄N⁺F⁻ das Wasser zumindestens teilweise durch Reaktion mit (CH₃)₃SiSi(CH₃)₃ entfernen^[1]. Die resultierende F⁻-Lösung ist wesentlich reaktiver, aber unbeständig, und die genaue Natur des „aktiven Prinzips“ ist noch unbekannt.

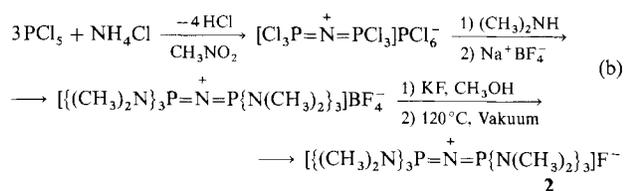
Seit kurzer Zeit sind jedoch zwei Fluoride zugänglich, die praktisch in jedem Labor herstellbar sind, und die sich, was die chemischen Eigenschaften der Kationen anbelangt, außerordentlich gut ergänzen. K. O. Christe et al. publizierten ein genaues Verfahren zur Herstellung von reinem (CH₃)₄N⁺F⁻ [Gl. (a)]^[2], dessen Reindarstellung schon oft



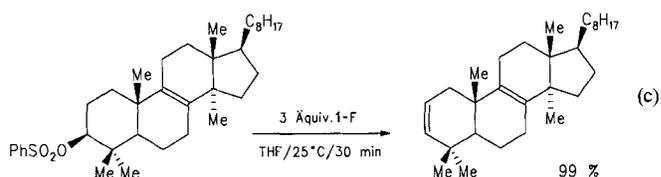
[*] Prof. Dr. K. Seppelt
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
 Fabockstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

versucht worden ist. Ohne Zweifel können die Methylgruppen dem Hofmann-Abbau nicht mehr unterliegen, so daß dieses Fluorid bis ca. 150 °C stabil ist. Für ein nacktes Fluorid ist das Kation immer noch recht klein. Dies wirkt sich in mangelnder Löslichkeit aus. Das geeignetste Lösungsmittel ist Acetonitril, das allerdings von F⁻ selbst langsam unter Dimerisierung zersetzt wird. Der frappierende Vorteil des Tetramethylammonium-Ions ist jedoch seine Stabilität gegen oxidativen Angriff. Man muß annehmen, daß die positive Ladung über die zwölf Wasserstoffatome verteilt ist, so daß diese gegen oxidativen Angriff weitgehend geschützt sind^[3]. So nimmt es nicht Wunder, daß mit diesem Fluorid anorganische Fluoro-Anionen wie [XeF₅]⁻, [ClF₆]⁻, [BrF₆]⁻, [IF₆]⁻, [IF₈]⁻, [IOF₆]⁻ und [TeF₇]⁻ aus zum Teil extrem oxidierenden Fluoriden hergestellt werden konnten^[4]. Dies hat zu einer Renaissance der Untersuchungen von Koordinationszahlen größer als sechs geführt, die gerade erst begonnen hat. Aber auch ein Nachteil soll nicht verschwiegen werden: Die hohe Symmetrie des Kations führt in Verbindungen mit nahezu kugelförmigen Anionen häufig zu stark fehlgeordneten Kristallen. Ein etwas unregelmäßiger substituiertes Tetraalkylammoniumfluorid wäre die ideale Lösung, wobei aber β-Wasserstoffatome unbedingt zu vermeiden sind.

Der Kation-Anion-Abstand in (CH₃)₄N⁺F⁻ von ca. 420 pm ist, im Vergleich mit dem in Caesiumfluorid, gar nicht so groß. Deshalb steht zu erwarten, daß das Phosphazenumfluorid **2** von R. Schwesinger et al. mit einem Kation-Anion-Abstand von 630 pm noch weit reaktiver ist als das Tetramethylammoniumfluorid **1**^[5]. Wenn auch **2** wahrscheinlich nicht eine ähnliche Oxidationsbeständigkeit hat wie **1**, so ist es doch genauso leicht – wasserfrei! – zugänglich [Gl. (b)]. Da **2** schon in THF löslich ist, wird es für



den Einsatz in der Organischen Chemie bestens geeignet sein. Eliminierungen und Halogenaustauschreaktionen unter schonendsten Bedingungen wurden bereits beobachtet; ein Beispiel zeigt Gleichung (c)^[5].



Das Feld zur Untersuchung von C-C-Bindungsknüpfungen, Bildung von Carbanionen, Eliminierungen, Kondensationsreaktionen, Silylierungen und Desilylierungen sowie Cyclisierungen, jeweils unter Einsatz stöchiometrischer oder katalytischer Mengen F⁻, steht nunmehr offen^[6]. Abschließend muß darauf hingewiesen werden, daß die Neubestimmung vieler physikochemischer Eigenschaften des F⁻-Ions notwendig ist, da zweifelsohne das fast nackte F⁻-Ion sich erheblich von hydratisiertem F⁻-Ion unterscheiden muß.

- [1] H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5337–5338; *ibid.* **1984**, 25, 1259–1262.
- [2] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7619–7625. Dieser Artikel enthält auch eine Übersicht über frühere Versuche zur Herstellung von reinem (CH₃)₄N⁺F⁻.
- [3] Die Schreibweise (CH₃)₄N⁺ ist nur formal richtig. Natürlich ist die positive Ladung am allerwenigsten auf dem elektronegativen Stickstoff fixiert.
- [4] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3359–3361; K. O. Christe, W. W. Wilson, R. V. Chirakal, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3506–3511; K. O. Christe, W. W. Wilson, *ibid.* **1989**, 28, 3275–3277; A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 309–311 und 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 323–324 bzw. 876–878; K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 837–840; A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *ibid.* **1991**, 840–841.
- [5] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1376–1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1372–1375.
- [6] Die einzige neuere Zusammenfassung erschien in russischer Sprache („Das Fluorid-Ion in der Organischen Chemie“): G. G. Yacobson, V. V. Bardin in *Fluorid-Ion V Organitscheskoi Khimii* (Hrsg.: I. L. Knunyants), Verlag Wissenschaft, Novosibirsk, **1986**.