

in Dimethylformamid (DMF)^[3] mit stöchiometrischen Mengen von XeF_2 , Iod, Brom, Chlor oder ICl ; bei einem Überschuß des Oxidationsmittels erfolgt Zersetzung unter Bildung von CF_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Nach Zugabe eines Salzes mit sterisch anspruchsvollem Kation ($[\text{Bu}_4\text{N}]^+$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ oder $[\text{PNP}]^+$ ($\text{PNP} = \text{Ph}_3\text{PNPPh}_3$)), Abdestillieren des Lösungsmittels, Aufnahme des Rückstands in CH_2Cl_2 , Reinigung durch Säulenchromatographie, Ein dampfen der Lösung und Trocknen im Vakuum werden die Salze $[\text{Kat}]^+[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ ($\text{Kat} = \text{Bu}_4\text{N}$, Ph_4P , PNP) als farblose, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche kristalline Feststoffe erhalten. Bei den höheren homologen $\text{Cu}^{1-}\text{C}_2\text{F}_5^-$ - und $\text{Cu}^{1-}i\text{-C}_3\text{F}_7^-$ -Verbindungen wird keine Oxidation beobachtet. Die überraschend stabilen $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Verbindungen zersetzen sich beim Schmelzpunkt oberhalb 140°C ^[4], etwa 50°C höher als die homologe Ag^{III} -Verbindung $[\text{Ag}(\text{Ag}(\text{CF}_3)_4)]^{[5]}$. Im Gegensatz zu den $\text{Cu}^{1-}\text{CF}_3^-$ -Verbindungen sind die Cuprate(III) in fast allen organischen Lösungsmitteln unzersetzt löslich.

Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie(DTA/TG)-Messungen an den Cu^{III} -Salzen ergeben – wie bei der Ag^{III} -Verbindung – einen Massenverlust beim Schmelzpunkt, der annähernd der Abspaltung von vier CF_2 -Gruppen entspricht^[6]. Die Schwingungsspektren stehen in Einklang mit der für eine d^8 -Konfiguration zu erwartenden D_{4h} -Symmetrie^[7]. Bedingt durch das Quadrupolmoment der Isotope ^{63}Cu und ^{65}Cu liefern die NMR-Spektren keine eindeutigen Strukturaussagen^[8]. Die Kristallstrukturbestimmung bestätigt die annähernd quadratisch-planare Anordnung der vier C-Atome um das Cu-Atom im Komplex-Anion^[9] (Abb. 1).

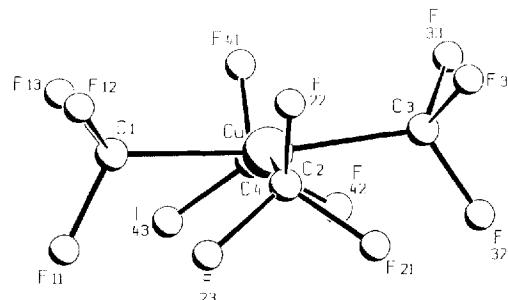


Abb. 1. Struktur des $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anions in $[\text{PNP}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Cu-C1 194.9(15), Cu-C2 198.3(13), Cu-C3 195.4(16), Cu-C4 198.0(17), C1-F11 130(2), C1-F12 140(2), C1-F13 136(2), C2-F21 136(1), C2-F22 131(2), C2-F23 136(2), C3-F31 136(2), C3-F32 131(2), C3-F33 139(2), C4-F41 133(2), C4-F42 136(2), C4-F43 133(2); C3-Cu-C4 91.3(7), C2-Cu-C4 165.0(7), C2-Cu-C3 90.2(6), C1-Cu-C4 89.1(7), C1-Cu-C3 172.2(6), C1-Cu-C2 91.4(6).

Benachbarte CF_3 -Gruppen sind gestaffelt, *trans*-ständige elliptisch angeordnet, die Abweichung der C-Atome aus der Ebene beträgt ca. 20 pm. Je sechs der zwölf F-Atome bilden oberhalb und unterhalb der CuC_4 -Ebene ein planares Sechseck. Dadurch ist das Cu-Atom gegen nucleophile Angriffe abgeschirmt. Diese „Abschirmung“ kann als Ursache für die hohe chemische und thermische Stabilität angesehen werden, die einen nucleophilen Angriff am Zentralatom erschwert.

Experimentelles

Alle Operationen werden unter Luftausschluß durchgeführt.

Die zur Darstellung der $\text{Cu}^{1-}\text{CF}_3^-$ -Verbindungen verwendeten $[\text{Cd}(\text{CF}_3)_2]$ -Komplexe werden nach Lit. [10] hergestellt. Alle anderen Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

Kat $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$: die Herstellung wird exemplarisch für $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ mit Iod als Oxidationsmittel beschrieben. Die Lösung von $\text{Cu}^{1-}\text{CF}_3^-$ -Verbindungen [3] wird bei -40°C mit 155 mg (0.6 mmol) Iod in DMF versetzt, 2 h gerührt,

langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Hierzu werden 3.747 g (10 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ in DMF gegeben. DMF wird bei Raumtemperatur abdestilliert. Die löslichen Bestandteile des Festkörpers werden in CH_2Cl_2 aufgenommen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ (5:1)). Nach dem Abdestillieren des Laufmittels wird $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ als farbloser, licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher, bis $80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr nicht sublimierbarer, kristalliner Festkörper isoliert. Gesamtausbeute: 51.3% (bezogen auf $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{D}$). Analog werden auch die Salze $[\text{PNP}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ und $[(n\text{Bu})_2\text{N}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ synthetisiert; auch Br_2 , Cl_2 , ICl und XeF_2 eignen sich als Oxidationsmittel.

Molmassenbestimmungen in CH_3CN (ber.) für Kat = PNP: 426.7 (878.2); Kat = Ph_4P : 356.3 (679.0); Kat = Bu_4N : 298.6 (582.0); die Salze sind in CH_3CN also vollständig dissoziiert. Korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 27. Mai 1993 [Z 6111]

- [1] Siehe beispielsweise: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1985, S. 1371, 1379; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988, S. 1513, 1522.
- [2] M. A. Willert-Porada, D. J. Burton, N. C. Baenziger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1633–1634.
- [3] D. M. Wiemers, D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 832–834; D. J. Burton, Z.-Y. Yang, *Tetrahedron* 1992, 48, 189–275; W. Strauß, Dissertation, Universität Dortmund, 1986; B. Caeners, Dissertation, Universität Dortmund, 1990.
- [4] Schmelz- und Zersetzungspunkte: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ 142 °C, $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ 146 °C, $[\text{PNP}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ 147 °C.
- [5] W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chim. Miner.* 1986, 23, 589–603.
- [6] DTA/TG von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$: Δm bei 142.5°C : 38.8 %.
- [7] $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ (nur CuC-Schwingungen): IR (KBr) $\tilde{\nu} = 372 \text{ cm}^{-1}$, w (E_u); Raman (Festkörper, 23 °C): $\tilde{\nu} = 232 \text{ cm}^{-1}$, vs, p, (4 I_g), 212 sh. w, dp (B_{1g}) (zum Vergleich $[\text{Ag}(\text{Ag}(\text{CF}_3)_4)]$): IR: 325 cm^{-1} , w; Raman: 225 cm^{-1} , vs, p, 210 cm^{-1} , sh, dp [5].
- [8] ^{19}F -NMR-Spektren (CCl_3F -Standard): $\delta(^{19}\text{F})$ ist unabhängig von der Konzentration, aber abhängig von der Art des Lösungsmittels: Pyridin – 31.5; DMSO – 32.3; DMF – 33.2; THF – 33.8; CH_3CN – 33.9; CH_3OH – 34.0; CH_2Cl_2 – 34.7; ^{13}C -NMR-Spektren [D_6Aceton : $\delta(^{13}\text{C}) = 135.7$. Bei -30°C kann $J(\text{F}, \text{C})$ zu 374 Hz bestimmt werden.
- [9] $[\text{PNP}][\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{CuF}_2\text{NP}_2$, $M = 878.15$), tetragonal, Raumgruppe $P4_1$ (Nr. 76), $a = 950.9(3)$, $c = 4245.2(10)$ pm, $V = 3.838(3)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.52 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\alpha\text{-Strahlung}) = 6.98 \text{ cm}^{-1}$. Im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ wurden 3889 Reflexe gemessen, von denen 2160 synmetrieunabhängig, nach $|F| \geq 4\sigma(F)$ als beobachtet eingestuft und für die Strukturrechnungen verwendet wurden. Die vollständig anisotrope Verfeinerung mit 506 Parametern endete bei $R_F = 0.063$ und $wR_F = 0.063$. Die Meßtemperatur betrug 293 K. CAD4-Diffraktometer (Mo_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), die Datenreduktion mit dem Molen-Programmsystem, die Strukturlösung mit dem Programm SHELXS86 und die übrigen Strukturrechnungen mit dem Programm SHELX76. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57323, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* 1984, 26, 1–18.

$\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$: ein Feststoff mit geschmolzener Natriumteilstruktur im Temperaturbereich 36–60 °C

Von Hans-Jörg Deiseroth* und Matthias Rochnia

Na_3Hg ist die natriumreichste binäre Natrium-Quecksilber-Verbindung; sie existiert in einer α -Modifikation ($T < 36^\circ\text{C}$, modifizierter Na_3As -Typ, Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur^[1]) und in einer β -Form ($36^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$, modifizierter Li_3Bi -Typ, Röntgenpulveruntersuchung^[1, 2]). In dieser Arbeit berichten wir über temperaturabhängige Einkristallstudien an $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$. Sie klären nicht nur die bislang ungeklärte Abweichung der Realstruktur dieser Verbindung vom idealen Li_3Bi -Typ, sondern liefern in Kombination mit Wärmekapazitäts-Messungen auch den überraschenden Befund, daß die Natriumteilstruktur im Temperaturbereich $36^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$, also im gesamten Existenzbereich der festen β -Phase, als „geschmol-

[*] Prof. Dr. H.-J. Deiseroth, Dipl.-Chem. M. Rochnia
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 801170, D-7051 Stuttgart

zen“ betrachtet werden kann. $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ bildet sich bei einer reversiblen Phasenumwandlung erster Ordnung aus $\alpha\text{-Na}_3\text{Hg}$ ($\Delta H_u = +0.3(1) \text{ kJ mol}^{-1}$ bezogen auf die Formel $\text{Na}_{0.75}\text{Hg}_{0.25}$) unter etwa 10proz. Verringerung des Molvolumens ($\alpha\text{-Na}_3\text{Hg}$: $75.6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ bei 34°C , $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$: $68.1 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ bei 42°C) und ist bis zum Schmelzpunkt die thermodynamisch stabile Modifikation. Die β -Modifikation steht auf der quecksilberreichen Seite des Zustandsdiagramms im Gleichgewicht mit festem Na_9Hg_3 (= $\text{Na}_{2.67}\text{Hg}$)^[3] und auf der natriumreichen im Gleichgewicht mit der Schmelze. Einkristalle von $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ können unter den in Lit.^[4] beschriebenen Bedingungen erhalten werden. Dabei fällt auf, daß einmal gebildete Kristalle bei vorsichtiger Temperaturführung bis ca. 16°C unter der Temperatur der Phasenumwandlung ($T_u = 36^\circ\text{C}$) metastabil erhalten bleiben (Hysterese). Erst bei noch tieferen Temperaturen sind röntgenographisch deutliche Störungen, die auf eine Rückumwandlung schließen lassen, erkennbar.

Die kristallographischen Daten für $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ ^[5] zeigen, daß die Verbindung eine Variante der Li_3Bi -Struktur ist, d. h. die Quecksilberatome bilden eine weiträumige, geringfügig rhomboedrisch verzerrte, kubisch dichteste Kugelpackung ($d_{\text{Hg-Hg}} \approx 5.5 \text{ \AA}$), deren Oktaeder- und Tetraederlücken mit Natriumatomen gefüllt sind. Die rhomboedrische Verzerrung der kubischen Elementarzelle vom Li_3Bi -Typ ist auch in Guinier-Diffraktogrammen zweifelsfrei nachweisbar und vergrößert das c/a -Verhältnis auf den Wert 2.483 (42°C , Idealwert: $c/a = 2.449$). Obwohl diese Beschreibung einen eher ionischen Charakter der Verbindung impliziert, ist $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ ein silbermetallisch glänzender Feststoff, der nach ersten Leitfähigkeitsmessungen an gepreßten Pulverproben metallische Leitfähigkeit zeigt. Eine Analyse der geometrischen Bedingungen ergibt, daß eigentlich nur die Tetraederlücken optimal für die Einlagerung der Natriumatome (Na2) geeignet sind ($d_{\text{Na-Hg}} = 3.3 \text{ \AA}$). Die Besetzung der Zentren der Oktaederlücken mit Natriumatomen (Na1) hat dagegen mit $d_{\text{Na-Hg}} = 3.9 \text{ \AA}$ nicht akzeptabel große interatomare Abstände zur Folge (Abb. 1 a). Diese Beobachtung ist eine wesentliche Komponente für das Verständnis der nachstehend diskutierten Anomalien in der Natriumteilstruktur. Die temperaturabhängigen Einkristallstudien zeigen deutlich, daß insbesondere die Natriumatome mit zunehmender Temperatur innerhalb der Oktaederlücken immer stärker statistisch verteilt werden (Abb. 1 b–d).

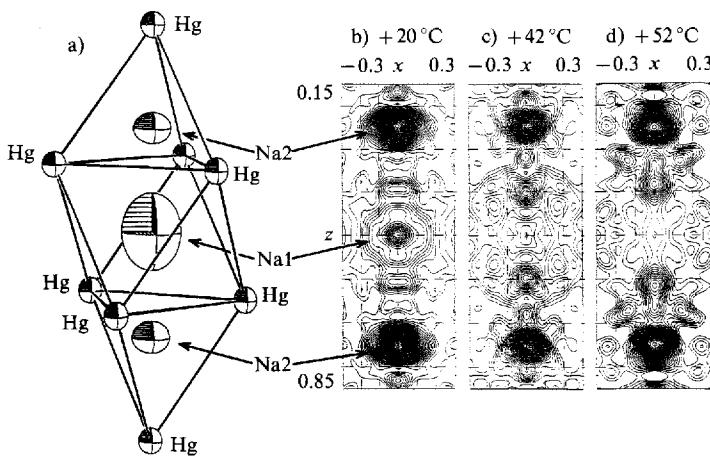


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung eines charakteristischen Ausschnitts aus der rhomboedrischen Kristallstruktur von $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ mit einer von Natrium (Na1) besetzten Oktaederlücke und zwei längs [001] über gemeinsame Flächen angrenzende besetzte Tetraederlücken (Na2). b–c) Fourier-Schnitte $\rho(x0z)$ bei verschiedenen Temperaturen. Ausschnitte entsprechend a) aber ohne Quecksilberatome (Höhenschichtlinien in Schritten von $2 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$). Insbesondere die im Text beschriebene, mit zunehmender Temperatur sich verstärkende Delokalisierung im Bereich der Oktaederlücken ist deutlich erkennbar.

Während bei $+20^\circ\text{C}$ noch merkliche Elektronendichte im Zentrum der Oktaederlücke nachgewiesen werden kann, nimmt sie dort mit zunehmender Temperatur stark ab und wird immer mehr in der Peripherie verschmiert. Sie kann im Rahmen der Verfeinerungsrechnungen nur unzureichend durch unterbesetzte „Split“-Positionen simuliert werden (Na1a-Na1d in Lit.^[5]). Parallel dazu wird auch die den Natriumatomen in den Tetraederlücken entsprechende Elektronendichte zunehmend, jedoch im Ausmaß wesentlich geringer delokalisiert. Dies zeigt sich in erhöhten Temperaturfaktorkoeffizienten. Die Röntgendifferenzdaten geben im Zusammenhang mit den Split-Positionen nur andeutungsweise Auskunft über eventuelle, räumliche Diffusionspfade oder bevorzugte Aufenthaltsorte der Natriumatome. Es ist jedoch erkennbar, daß die Elektronendichtheimaxima sich primär in der Peripherie der Oktaederlücken mit deutlichen Komponenten in Richtung auf die Zentren der benachbarten Tetraederlücken konzentrieren und umgekehrt. Mit zunehmender Temperatur verstärkt sich dieser Effekt.

Die strukturchemischen Beobachtungen sind direkt mit dem Verlauf der spezifischen Wärmekapazität (c_p) im Existenzbereich von $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ (Abb. 2), die auf das „Schmelzen einer Teilstruktur“ bereits unter der eigentlichen Schmelztemperatur der Verbindung hindeutet, zu korrelieren.

Die voranstehend diskutierte Mobilität der Natriumatome in einer dem Li_3Bi -Typ entsprechenden Struktur ist wegen der vollständigen Besetzung aller Oktaeder- und Tetraederlücken in diesem Strukturtyp zunächst unverständlich, da Leerstellen in geringer Konzentration eigentlich nur im Rahmen des thermisch bedingten Leerstellengleichgewichts zur Verfügung stehen sollten. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert und wurde von uns auch bereits früher^[1] beobachtet, daß sich gut ausgebildete $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ Kristalle nur aus Proben mit einem geringen, aber signifikanten Natriumunderschluß (entsprechend einer Zusammensetzung $\text{Na}_{2.85}\text{Hg} = \text{Na}_{8.5}\text{Hg}_3$) gegenüber der Idealzusammensetzung (Na_9Hg_3) erhalten lassen. Ein diesem Wert entsprechendes Natriumdefizit und damit ca. 5% unbesetzte Natriumpositionen sind also in der Festkörperstruktur anzunehmen und würden die Mobilität der Natriumatome plausibel machen. Die im Titel gewählte Formulierung Na_3Hg ist somit nur die aus dem Strukturtyp sich ergebende natriumreiche Grenzzusammensetzung.

Es ist im vorliegenden Fall aus naheliegenden Gründen nicht möglich, eine genaue Bestimmung des Natriumgehalts der untersuchten Kristalle über die röntgenographischen Besetzungs faktoren durchzuführen. Für die Punktlage 6c (Na2, Tetraederlücke) ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine vollständige Besetzung (unter der Voraussetzung

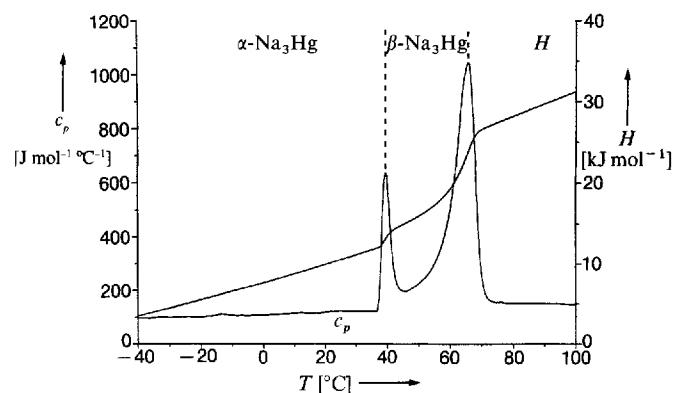


Abb. 2. Spezifische Wärmekapazität c_p als Funktion der Temperatur T für $\beta\text{-Na}_3\text{Hg}$ (H : Gesamtwärme, Aufheizrate = 7°C min^{-1} , Probeneinwaage 19.2 mg). Nach Beendigung der α/β -Phasenumwandlung kehrt die c_p -Linie nicht mehr auf ihren Basiswert zurück!

einer vollständigen Besetzung der Quecksilberpositionen). Sowohl der Besetzungsfaktor für die Punktlage 3b (Na1, Zentrum der Oktaederlücke) als auch die erwähnten, zur Simulation der delokalisierten Elektronendichte eingeführten Split-Positionen (Na1a–Na1d) konvergieren jedoch wegen starker Korrelationen in den Verfeinerungsrechnungen bei physikalisch sinnlosen Werten.

Eingegangen am 22. Mai 1993 [Z 6096]

- [1] H. J. Deiseroth, D. Toelstede, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 43–48.
- [2] H. J. Deiseroth, M. Rochnia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 35–38.
- [3] H. J. Deiseroth, D. Toelstede, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 103–109.
- [4] Probenpräparation: Vorversuche mit Proben unterschiedlicher Bruttozusammensetzung ergaben, daß für röntgenographische Untersuchungen geeignete, silbermetallisch glänzende, luftempfindliche Einkristalle von β -Na₃Hg mit tetraedrischem Habitus ($\varnothing \approx 0.25$ mm) erhalten werden, wenn man Proben mit der Bruttozusammensetzung Na_{2.85}Hg bei $T = 50^\circ\text{C}$ 30 Tage tempert und anschließend kurz in einer Methanol/Trockeneis-Kältemischung abschreckt. Der Schmelzregulus wird im Achatmörser unter Schutzgas mechanisch zerkleinert und die unter dem Mikroskop ausgewählten Kristalle in den Markröhrchen mechanisch „verkeilt“. Aus Proben mit einer Zusammensetzung Na₃Hg ($x < 2.85$) bildet sich neben β -Na₃Hg die Verbindung Na₈Hg₃. Natriumreichere Proben ergeben von Schmelze umgebene β -Na₃Hg-Kristalle.
- [5] Kristallographische Daten für β -Na₃Hg: Raumgruppe *R*-3*m* (Nr. 166), $Z = 3$, $a = 5.404(1)$, $c = 13.420(4)$ Å, $\mu = 340.7 \text{ cm}^{-1}$, (rhomboedrische Zelle: $a = 5.454(1)$ Å, $\alpha = 59.4^\circ$), CAD4-Einkristalldiffraktometer, $T = 42^\circ\text{C}$, Mo_{Kα}-Strahlung, $2\theta_{\max} = 80^\circ$, Kristallabmessungen: $0.21 \times 0.18 \times 0.25$ mm³, 287 beobachtete symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 154 mit $I > 2.5\sigma(I)$. Gütefaktoren: $R_{\text{aniso}} = 0.055$ (nur Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.089$ (alle Reflexe), empirische Absorptionskorrektur: ψ -Scan, Fehlerbreite: $+/-1.5 \text{ e}^{-} \text{ \AA}^{-3}$. Atomkoordinaten (bezogen auf die hexagonale Aufstellung von *R*3*m*): Na1 (3b): 0.0, 0.0, 0.5 Idealposition im Zentrum der Oktaederlücke! Splitpositionen (siehe Text): Na1a (6c) 0.0, 0.401; Na1b (18h) 0.032, -0.032 , 0.071; Na1c (18h) 0.425, 0.575, 0.145; Na1d (18h) 0.103, -0.103 , 0.059; Na2 (6c): 0.0, 0.245(2), Idealposition im Zentrum der Tetraederlücke: $z = 1/4$. (siehe Text); Hg (3a): 0.0, 0.0; alle Strukturrechnungen wurden mit dem Programmsystem NRCFAX [6] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57360, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384–387.

Die Suche nach einem isolierbaren Silyl-Kation muß weitergehen**

Von Paul von Ragué Schleyer*, Peter Buzek, Thomas Müller, Yitzhak Apeloig* und Hans-Ullrich Siehl*

Die seit über vierzig Jahren andauernden Suche nach einem isolierbaren Kation R₃Si⁺^[1, 2] schien kürzlich erfolg-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, P. Buzek

Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
D-91054 Erlangen

Telefax: Int. + 9131/85-9132

Prof. Dr. Y. Apeloig, Dr. T. Müller

Department of Chemistry

Technion-Israel Institute of Technology

32000 Haifa (Israel)

Priv.-Doz. Dr. H.-U. Siehl

Institut für Organische Chemie der Universität

Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Telefax: Int. + 7071/29-5244

[**] In Teilen vorgetragen auf dem Third World Congress, World Association of Theoretical Organic Chemists (WATOC), Toyohashi, Japan, 1993. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Convex Computer Corporation, der Minerva-Stiftung, dem Wolf Fund for the Promotion of the Sciences and the Arts, verwaltet von der Israel Academy of Sciences and Humanities, und dem Alexander Goldberg Memorial Fund (Technion) gefördert. Wir danken Prof. G. A. Olah für den Vorabdruck eines Manuskripts, in dem über ähnliche Ergebnisse berichtet wird.

reich beendet zu sein: Lambert, Zhang, Stern und Huffman^[1a] berichten über die Struktur eines Salzes (**1**) im Kristall, dessen Silyl-Kation nicht durch das Anion koordiniert ist und das nur eine schwache Koordination zu Solvensmolekülen aufweist. Als Gegenion diente das sehr schwach nucleophile Anion Tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

Et₃Si[B(C₆F₅)₄] **1**

Die Strukturanalyse ergab, daß pro Formeleinheit **1** ein Molekül des als Solvens verwendeten Toluols im Kristall vorhanden ist. Die Autoren behaupten, daß das Silyl-Kation und das Toluolmolekül keinen σ -Komplex bilden, da die Toluoleinheit nahezu planar und der Si-C_(Ring)-Abstand relativ groß (2.18 Å) ist. Zwei Eigenschaften der Struktur sprechen jedoch gegen diese Interpretation: Die R₃Si-Substruktur ist nicht planar – der mittlere C-Si-C-Bindungswinkel beträgt 114° –, und die gemessene ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebung ($\delta = 81.8$, in Toluol)^[1b] weicht sehr stark von der für ein planares Me₃Si⁺-Ion mit der IGLO-Methode berechneten Verschiebung von $\delta = 355$ ab^[13]. Die Autoren führen diese Diskrepanz auf die Pyramidalisierung der R₃Si-Gruppe zurück, die eine Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-Signals zur Folge haben soll. Sie kommen zu dem Schluß: „This structure, albeit non-planar, is best termed a stable silyl cation because it entirely lacks coordination to the anion, the distance to the weakly coordinating toluene is unprecedented for bonding, and the toluene lacks any of the geometric characteristics of the σ -complex“^[4]. Wir bestreiten diese Interpretation und liefern im folgenden wichtige Belege dafür, daß im untersuchten Salz **1** · Toluol ein [R₃Si-Toluol]⁺- σ -Komplex, also ein Arenium-Ion, vorliegt, in dem die positive Ladung zum erheblichen Teil in den aromatischen Ring delokalisiert ist.

Unsere Beweisführung gründet sich auf die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen^[5] für die [Me₃Si-Toluol]⁺ **2**, [Me₃Si-Benzol]⁺- und [H₃Si-Benzol]⁺-Komplexe **3** als strukturähnliche Modelle für den [Et₃Si-Toluol]⁺-Komplex in **1** · Toluol. Die Strukturen wurden auf dem HF/3-21G-, HF/3-21G^(*)- und HF/6-31G^{*}-Niveau und für die [H₃Si-Benzol]⁺-Struktur auch auf dem MP2(fc)/6-31G^{*}-Niveau, d.h. unter Berücksichtigung von Elektronenkorrelation, vollständig geometrieeoptimiert^[14]. Alle Rechnungen führten nicht nur zu sehr ähnlichen Geometrien, sondern gaben auch die wesentlichen Merkmale der röntgenographisch ermittelten Struktur von **1** · Toluol sehr genau wieder. Abbildung 1 zeigt daher exemplarisch nur die HF/6-31G^{*}-Geometrie von **2** sowie die MP2(fc)/6-31G^{*}-Geometrie von **3**. Der Si-C_(Ring)-Abstand, der mittlere Bindungswinkel von 114° in der Silylgruppe und die fast perfekte Planarität des Sechsringes entsprechen recht genau den für **1** · Toluol berichteten Daten^[1a]. Carbokationen werden durch vicinale Silylgruppen stark stabilisiert^[6, 7]. Daher zeigte die ipso-Position in Silyl-substituierten Arenen eine erhöhte Protonenaffinität^[8, 9]. Durch Si-C-Hyperkonjugation werden die Si-C_(Ring)-Abstände in **2**, **3** und **1** · Toluol auf ca. 2.1 Å vergrößert^[15]. Die C-C⁺-Bindungen in solchen X-C-C⁺-Einheiten (X = R₃Si) sind dagegen verkürzt, wie ein Vergleich der C_{ipso}-C_{ortho}-Abstände in **2** (1.429 Å) und in **3** (1.428 Å) mit dem im Benzenium-Ion (1.464 Å) zeigt^[10]. In Arenium-Ionen mit stark hyperkonjugativ stabilisierenden Substituenten in der ipso-Position ist keine große Bindungslängenalternanz (chinoide Verzerrung) zu erwarten. Im Phenonium-Ion C₆H₅⁺ **4**, in dem die positive Ladung durch ausgeprägte hyperkonjugative Wechselwirkung mit den gespannten Bindungen des Dreirings

[*] MP2 = Möller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung; fc = frozen core, d.h. die Nichtvalenzelektronen bleiben unkorreliert.