

Diskrete Fluoroaluminate

Koordinationsgeometrie des diskreten Pentafluoroaluminat-Dianions, $[\text{AlF}_5]^{2-}$ **

Udo Groß,* Dirk Müller und Erhard Kemnitz*

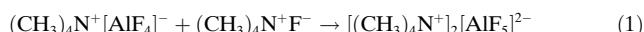
Aluminiumfluoride und komplexe Fluoroaluminate treten als anorganische Polymere mit über gemeinsame Ecken verbrückten Al-F-Octaedern auf. Ausnahmen sind der aus isolierten Oktaedern aufgebauten Kryolith, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, und die $[\text{AlF}_4]^-$ -Tetraeder in Salzen mit großen organischen Kationen,^[1] von denen auch Einkristallstrukturuntersuchungen publiziert wurden.^[2] Die Kurzmitteilung von Sengupta und Sen^[3] über die Herstellung von tetra- und pentakoordinierten Fluoroaluminaten im wässrigen Medium erwies sich als nicht reproduzierbar, die IR-Daten sind mit den erwähnten Strukturen nicht vereinbar. Unsere Untersuchungen – insbesondere ^{27}Al -MAS-NMR- und IR-Spektroskopie – ergaben, dass auf diesem Wege in erster Linie Tetrafluoroaluminat und deren Hydrate erhalten werden. Hydrazinium(1+)-pentafluoroaluminat^[4] stellten sich bei neuen spektroskopischen Untersuchungen von Milicev und Rathen^[5] als lineare Ketten von Oktaedern heraus. In Fluoroaluminat-Schmelzen, die für die technische Aluminiumherstellung von großer Bedeutung sind, werden neben den nachgewiesenen Hexafluoro- und Tetrafluoroaluminaten auch $[\text{AlF}_5]^{2-}$ -Ionen vermutet.^[6] Nach unserer Kenntnis ist kein isoliertes ionisches Fluoroaluminat mit der Koordinationszahl 5 bekannt.^[7]

Das isolierte D_{3h} -symmetrische Pentafluoroaluminat-Anion, $[\text{AlF}_5]^{2-}$, ist isoelektronisch mit dem $[\text{SiF}_5]^-$ -Anion und dem PF_5 -Molekül. Es ist nach unseren quantenchemischen Ab-initio-MO-Rechnungen^[8] ein stabiles Teilchen, einem globalen Minimum auf der Potentialhyperfläche entsprechend. Die Geometrieeoptimierung wurde auf dem Hartree-Fock-Niveau mit unterschiedlichen Basissätzen durchgeführt, auf die HF/6-31G*-optimierte Geometrie wurde das MP2-Verfahren als Näherungsmethode für die Elektronenkorrelation angewendet. Die berechneten Bindungslängen $\text{Al}-\text{F}_{\text{ax}} = 181.9 \text{ pm}$ und $\text{Al}-\text{F}_{\text{eq}} = 178.5 \text{ pm}$ sind in guter Übereinstimmung mit früheren LDF-Rechnungen.^[9] Auf dieser Basis berechnete Schwingungsfrequenzen sind nach einer

Skalierung in Einklang mit den von uns gemessenen IR- und Raman-Daten für das trigonal-bipyramidal $[\text{AlF}_5]^{2-}$ -Ion.

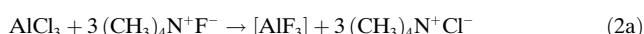
Die in dieser Arbeit untersuchten Fluoroaluminat mit Koordinationszahlen kleiner als 6 sind feuchtigkeitsempfindlich und müssen unter Inertbedingungen gehandhabt werden. Zwar ist die Hydrolyse der Al-F-Bindung wegen ihres geringen Kovalenzanteils unbedeutend, jedoch ermöglicht die fehlende koordinative Absättigung des Zentralatoms die Addition von Wasser unter Bildung oktaedrischer Strukturen.

Im Zuge unserer Untersuchungen von isolierten tetraedrischen Tetrafluoroaluminaten haben wir die Reaktion mit Tetramethylammoniumfluorid (TMAF)^[10] in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt, die gemäß Gleichung (1) zur



Titelverbindung führte. Dabei wurde $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{AlF}_5]^{2-}$ als weißes, thermisch stabiles jedoch feuchtigkeitsempfindliches und in Acetonitril unlösliches Salz erhalten.

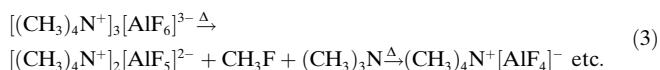
Die Bildung des Pentafluoroaluminats, im Gemisch mit weiteren diskreten Fluoroaluminaten, beobachteten wir auch bei Reaktion (2), der Umsetzung von Aluminiumtrichlorid



mit fünf Äquivalenten TMAF in wasserfreiem Acetonitril, als Folge von Cl-F-Substitution und F⁻-Addition.

Das durch Halogenau austausch zunächst gebildete AlF_3 reagiert mit weiterem TMAF zu den höher koordinierten Fluoroaluminaten $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{AlF}_4]^-$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{AlF}_5]^{2-}$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_3[\text{AlF}_6]^{3-}$. Unter den genannten Bedingungen überwiegt im Produktgemisch das Tetrafluoroaluminat. Dies steht in Einklang mit der, im Vergleich zu den Fluoroaluminaten, erheblich größeren Fluoridionenaffinität des intermediär gebildeten AlF_3 . Die Konzentrationsverhältnisse der Reaktionsprodukte in Gleichung (2) wurden aus ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren ermittelt. Offensichtlich lassen sich bei einem größeren Überschuss von TMAF im Wesentlichen die höher koordinierten Fluoroaluminat er halten.

Bei DTG/DTA-MS-Untersuchungen mit von uns hergestelltem $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_3[\text{AlF}_6]^{3-}$ werden durch thermischen Abbau stufenweise die fluoridärmeren Aluminate gemäß Gleichung (3) gebildet.



Schließlich entsteht über eine bei 450°C gebildete metastabile θ - AlF_3 -Phase^[11] das thermodynamisch stabile α - AlF_3 (siehe Reaktion (4)). Die entsprechenden Fluoroaluminat sind somit auch auf diesem Wege präparativ zugänglich.

Wegen der schlechten Löslichkeit von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{AlF}_5]^{2-}$ konnten bislang keine Einkristalle erhalten werden. Bei der Strukturuntersuchung bedienten wir uns daher spektroskopischer Methoden. Zusammen mit der vollständigen Elementaranalyse für $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{AlF}_5]^{2-}$ sind die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren (Abbildung 1) ein weitgehender

[*] Dr. U. Groß, Prof. Dr. E. Kemnitz

Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7277
E-mail: udo.gross@chemie.hu-berlin.de
erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

Dr. D. Müller
Institut für Angewandte Chemie
Richard-Wilstätter-Straße 12, 12489 Berlin (Deutschland)

** Unser Dank gilt Dr. M. Schneider, ACA Berlin, für die Aufnahme des Pulver-Diffraktogramms und die Indizierung der Reflexe.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

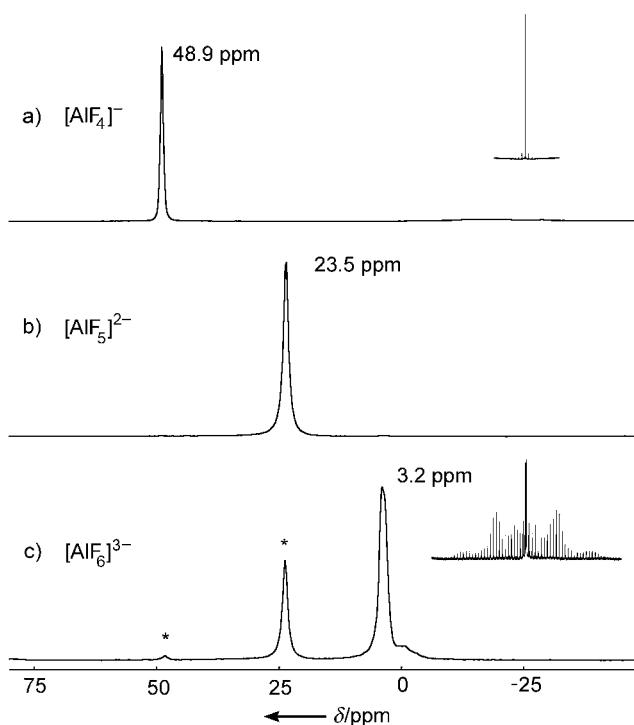


Abbildung 1. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von a) $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{AlF}_4]^-$, b) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2[\text{AlF}_5]^{2-}$ und c) $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_3[\text{AlF}_6]^{3-}$. Im Spektrum (c) sind Signale von (b) und (a) sichtbar (*); der Einschub zeigt das Satellitenspektrum infolge Quadrupolwechselwirkung in störungstheoretisch 1. Ordnung.

Beweis für das Vorliegen des $[\text{AlF}_5]^{2-}$ -Ions. Die chemische Verschiebung im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum beträgt $\delta = 23.5 \text{ ppm}$ (externer Standard: wässrige Lösung von $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Die Linienbreite des Signals bei einer Probenrotationsfrequenz von 10 kHz ist mit 139 Hz vergleichbar mit Linienbreiten in Lösungsspektren. Das statische Signal weist eine Halbwertsbreite von 3050 Hz auf, die jedoch wesentlich von der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den umgebenden Fluorkernen geprägt ist. Die für einen Quadrupolkern mit dem Kernspin $\frac{5}{2}$ äußerst geringe Halbwertsbreite des ^{27}Al -NMR-Signals zeigt, dass das Anion in einer hochsymmetrischen Struktur vorliegt, und die Quadrupolkopplung des Al-Kerns sowie die dipolare Wechselwirkung mit den Fluoratomen unerheblich sind. Im Unterschied dazu zeigen über Oktaederecken verknüpfte Pentafluoroaluminat mit polymerer Kettenstruktur aus $[\text{AlF}_4/\text{F}_{2/2}]_\infty^{2-}$ -Einheiten im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum Signale mit Quadrupolkopplungskonstanten (QCC) von $12\text{--}13 \text{ MHz}$ und chemischen Verschiebungen in einem breiten Bereich bei tiefen Frequenzen.^[12]

In Abbildung 1 sind neben dem ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum des $[\text{AlF}_5]^{2-}$ -Ions zum Vergleich die Spektren des $[\text{AlF}_4]^-$ - und des $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Ions gezeigt. Im vollständigen MAS-NMR-Spektrum des $[\text{AlF}_6]^{3-}$ -Ions sieht man neben der Zentraillinie die Rotationsseitenbanden der Satellitenübergänge infolge Quadrupolwechselwirkung (QWW) in störungstheoretisch 1. Ordnung. Legt man bei der Berechnung dieses Spektrums Axialsymmetrie des elektrischen

Feldgradiententensors zugrunde, so lässt sich eine Quadrupolkopplungskonstante von 1.6 MHz abschätzen.

Dass Reaktion (1) bei äquimolarer Stöchiometrie quantitativ abläuft, ist aus dem ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektrum des Produkts mit nur einem intensiven Resonanzsignal bei $\delta = 23.5 \text{ ppm}$ offensichtlich. Die bislang nicht bekannte ^{27}Al -NMR-chemische Verschiebung $\delta = 48.9 \text{ ppm}$ des tetraedrischen $[\text{AlF}_4]^-$ -Ions im Festkörper haben wir aus ^{27}Al -MAS-NMR-Messungen des Edukts $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+[\text{AlF}_4]^-$ bestimmt. Die Symmetrie der tetraedrischen Struktur dieses Ions ist ebenfalls nicht gestört, wie aus der Signal-Halbwertsbreite von 127 Hz und der Quadrupolkopplungskonstante QCC < 0.1 MHz hervorgeht. Aus diesen Daten und den von uns gemessenen ^{27}Al -NMR-Verschiebungswerten oktaedrischer Fluoroaluminat^[12] ergibt sich nunmehr eine Skala, mit deren Hilfe die Koordination von Aluminium durch Fluoridliganden NMR-spektroskopisch bestimmt werden kann (Abbildung 2). Mit steigender Koordinationszahl des Aluminiums

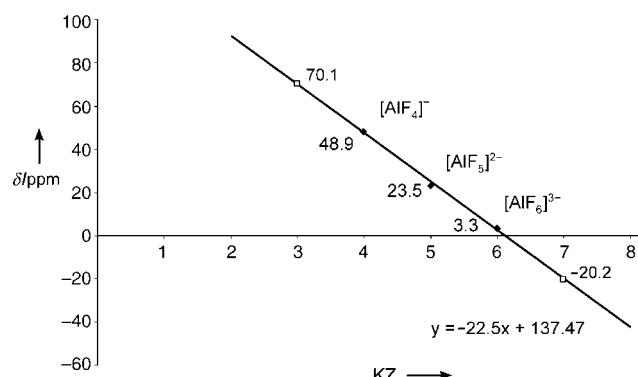


Abbildung 2. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie: chemische Verschiebung (δ) von Fluoroaluminaten in Abhängigkeit von der Koordinationszahl (KZ) des Aluminiums. ◆ experimentelle Werte, □ extrapolierte Werte, — Regressionsgerade.

nimmt die Al-F-Bindungslänge erwartungsgemäß zu, und die Abschirmung des ^{27}Al -Kerns wächst linear in Richtung höherer Feldstärken (Tabelle 1). Der nahezu lineare Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung δ und Koordinationszahl KZ erlaubt die Extrapolation auf die Koordinationszahlen 3 und 7. Damit sollte der NMR-spektroskopische Nachweis derartiger Spezies prinzipiell möglich sein. Obwohl die Koordinationszahl 7 wenig wahrscheinlich ist, sollte sie nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Die Koordinationszahl 3 scheint demgegenüber eher realisierbar, z.B. durch Matrixisolierung ausgehend von dem existenten Komplex $\text{AlF}_3 \cdot \text{HF}$, dessen Dissoziationsenergie nach MO-Rechnungen nur 53.5 kJ mol^{-1} beträgt.^[13]

Tabelle 1: ^{27}Al -MAS-NMR-Daten der Fluoroaluminat.

Verbindung ^[a]	δ [ppm]	$\Delta\nu_r$ [Hz] ^[b]	$\Delta\nu_{\text{stat}}$ [Hz]	QCC [MHz] ^[c]
$\text{M}^+[\text{AlF}_4]^-$	48.9	127	1920	< 0.1
$[\text{M}^+]_2[\text{AlF}_5]^{2-}$	23.5	139	3050	< 0.2
$[\text{M}^+]_3[\text{AlF}_6]^{3-}$	3.2	223	—	1.6

[a] M = NMe₄, NEt₄, NBu₄. [b] Rotationsfrequenz 10 kHz. [c] aus Satellitenlinien (QWW 1. Ordnung) abgeschätzt.

Belege für die Struktur des Pentafluoroaluminat-Anions ergeben sich aus IR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen. Nach dem VSEPR-Modell wird für den Molekültyp XY_5 D_{3h} - oder C_{4v} -Symmetrie erwartet. Quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen zufolge ist die D_{3h} -symmetrische Struktur für das $[AlF_5]^{2-}$ -Anion wahrscheinlicher (Abbildung 3).^[8,9] Die trigonal-bipyramidale Struktur XY_5 weist acht Grundschwingungen auf. Im Raman-Spektrum

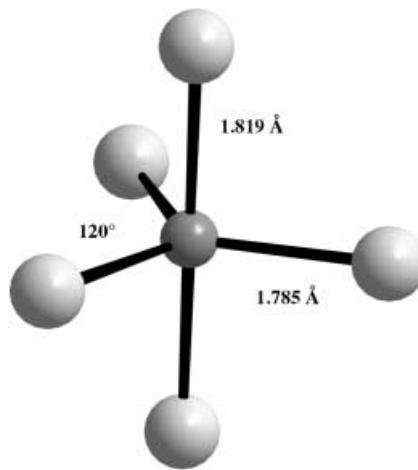
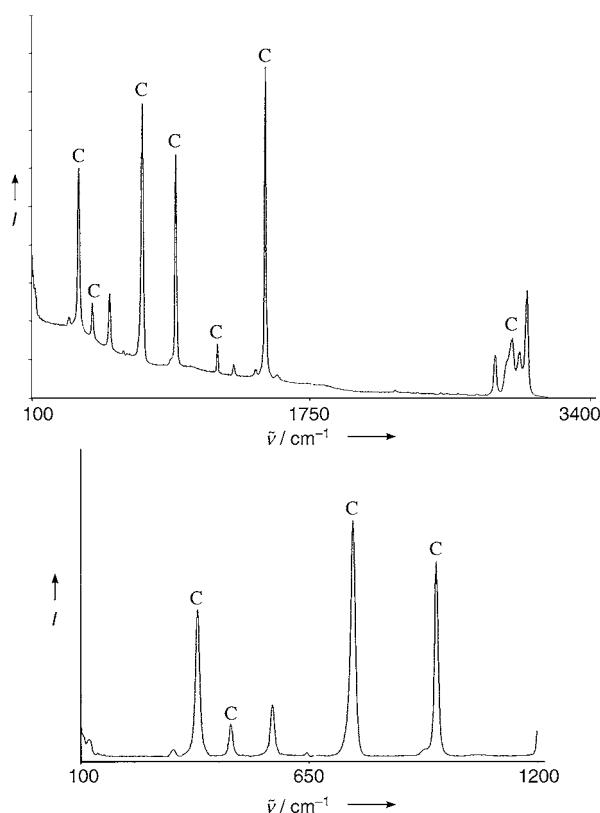


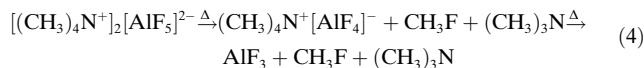
Abbildung 3. Berechnete^[8] trigonal-bipyramidale Struktur des $[AlF_5]^{2-}$ -Anions.

werden sechs und im IR-Spektrum fünf Absorptionsbanden erwartet, die bis auf zwei sehr schwache Banden alle experimentell gefunden werden. Im Raman-Spektrum dominieren die Banden des Tetramethylammonium-Kations.^[10] Die Grundschwingungen der Punktgruppe D_{3h} sind den Rassen $2A_1'$, $2A_2''$, $3E'$ und $1E''$ zugeordnet. Die charakteristische, weil stärkste Bande des Raman-Spektrums ist die Schwingung ν_1 , die symmetrische Valenzschwingung der äquatorialen AlF_3 -Gruppierung (Abbildung 4); im IR-Spektrum sind es ν_5 und ν_3 , die antisymmetrischen Valenzschwingungen der äquatorialen AlF_3 -Gruppe und der axialen AlF_2 -Gruppe (Tabelle 2). Vergleicht man in einer Rasse die Wellenzahlen der Valenzschwingungen der axialen und der äquatorialen Al-F-Bindungen, so findet man höhere Werte für die äquatorialen Liganden wegen der kürzeren Al-F-Bindungen und größerer Kraftkonstanten. Nach unseren Ab-initio-Rechnungen^[8] betragen die äquatorialen Al-F-Abstände 178.5 pm und die axialen 181.9 pm. In der Reihe der Fluoroaluminate wird beim Vergleich der äquatorialen Valenzschwingungsbande ν_1 die Schwächung der Al-F-Bindung mit steigender Koordinationszahl offenbar (Tabelle 2): $\tilde{\nu} = 634$ ($[AlF_4]^-$), 563 ($[AlF_5]^{2-}$) und 540 cm⁻¹ ($[AlF_6]^{3-}$). Dies ist in Einklang mit der zunehmenden Al-F-Bindungslänge in der betrachteten Reihe. In Bezug



zum Hexafluoroaluminat statt. Maßgebend für die geringe Reaktivität sind dabei die schlechte Löslichkeit des $[AlF_5]^{2-}$ -Ions in einem wasserfreien und wenig solvatisierenden Lösungsmittel und seine schwache Lewis-Acidität.

Die thermische Abgabe von Fluorid-Ionen aus dem komplexen Anion verläuft stufenweise nach Gleichung (4)



unter Bildung von $[AlF_4]^-$, beginnend bei $296^\circ C$, und AlF_3 , beginnend bei $424^\circ C$.

DTA/DTG-MS-Untersuchungen (Abbildung 5 in den Hintergrundinformationen) zeigen, dass der thermische Abbau in zwei endothermen Schritten erfolgt. Dabei wird der theoretisch berechnete Masseverlust von 34.4% für die erste und 68.8% für beide Abbaustufen auch experimentell beobachtet. Während CH_3F und Trimethylamin das System gasförmig verlassen, liegt AlF_3 nach dem Durchschreiten metastabiler Stufen oberhalb $700^\circ C$ in der α -Modifikation als Rückstand vor.

Aus dem Pulver-Diffraktogramm (Abbildung 6 in den Hintergrundinformationen) des mikrokristallinen Festkörpers wurden die Gitterkonstanten $a = 18.34 \text{ \AA}$, $b = 13.98 \text{ \AA}$ und $c = 4.03 \text{ \AA}$ erhalten. Die Verbindung liegt in einer orthorhombischen Elementarzelle vor.

Experimentelles

1: 354 mg (2 mmol) Tetramethylammonium-tetrafluoroaluminat und 205 mg (2.2 mmol) Tetramethylammoniumfluorid wurden 5 h bei $25\text{--}35^\circ C$ in 30 mL getrocknetem Acetonitril gerührt. Der weiße Feststoff wurde auf einer Schlenk-Fritte abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und getrocknet. Elementaranalyse (%): ber. für $C_8H_{24}AlF_5N_2$ (270.2): C 35.5, H 8.9, N 10.3, Al 10.0, F 35.2; gef.: C 35.1, H 8.9, N 10.1, Al 9.7, F 34.4.

2: 134 mg $AlCl_3$ (1 mmol) und 465 mg TMAF (5 mmol) wurden in 30 mL CH_3CN 5 h bei $35^\circ C$ umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff isoliert. Die Konzentrationen der Fluoroaluminate wurden durch ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie bestimmt ($[AlF_4]^-$ 88 %, $[AlF_5]^{2-}$ 7 %, $[AlF_6]^{3-}$ 5 %). Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Unity-plus-500-NMR-Spektrometer bei 130.2 MHz gemessen, die Schwingungsspektren (KBr und CsI-Tabletten) mit einem Laser-FT-Raman-Spektrometer (Bruker RFS 100) und einem FT-IR-Spektrometer (Perkin-Elmer 2000) im Wellenzahlbereich von $100\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Die Elementaranalyse wurde vom Mikroanalytischen Labor Beller/Matthies, Göttingen, durchgeführt.

Eingegangen am 3. Januar 2003 [Z50885]

Stichwörter: Festkörper-NMR-Spektroskopie · Fluoroaluminate · IR-Spektroskopie · Raman-Spektroskopie

- [1] P. Bukovec, J. Siftar, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 483–490.
- [2] a) N. Herron, R. L. Harlow, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2985–2986; b) M. Ferbinteanu, H. W. Roesky, F. Cimpoesu, M. Atanasov, S. Körke, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4947–4955.
- [3] A. K. Sengupta, K. Sen, *Indian J. Chem. Sect. A* **1979**, *17*, 107–108.
- [4] W. Pugh, M. C. B. Hotz, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2493–2495.
- [5] S. Milicev, A. Rathen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 557–566.
- [6] B. Gilbert, E. Robert, E. Tixhon, J. E. Olsen, T. Ostvold, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4198–4210.
- [7] CAS-Datenbankrecherche mit SciFinder Scholar 2000.
- [8] G. Scholz, U. Groß, E. Kemnitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] F. Bouyer, G. Picard, J.-J. Legendre, *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 927–934.
- [10] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. A. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619–7625.
- [11] N. Herron, D. L. Thorn, R. L. Harlow, G. A. Jones, J. B. Parise, J. A. Fernandez-Baca, T. Vogt, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 75–83.
- [12] D. Müller, U. Bentrup, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *575*, 17–25.
- [13] L. A. Curtis, G. Scholz, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 550–554.