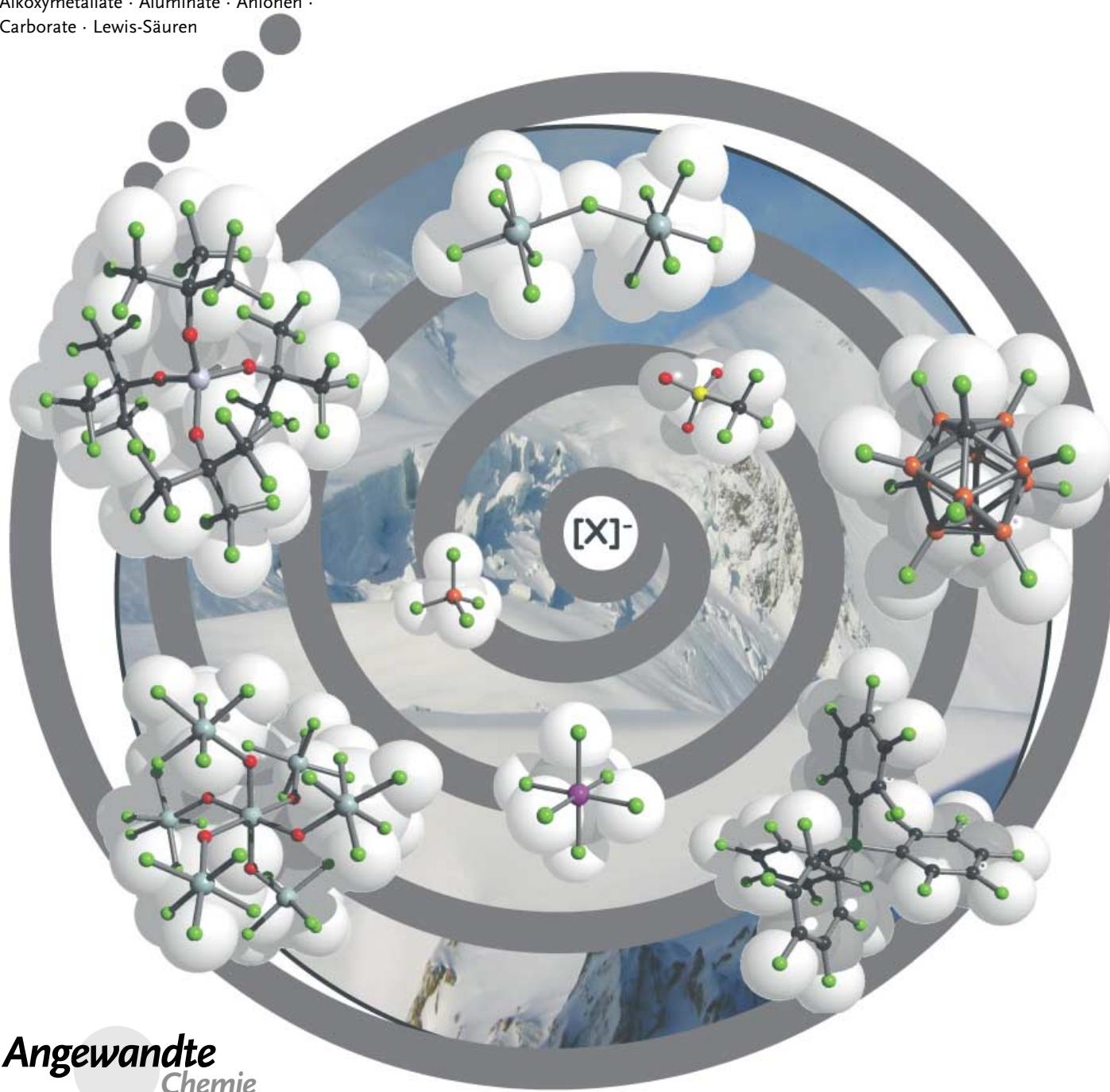


**Schwach koordinierende Anionen****Nichtkoordinierende Anionen – Traum oder Wirklichkeit? Eine Übersicht zu möglichen Kandidaten***Ingo Krossing\* und Ines Raabe***Stichwörter:**Alkoxymetallate · Aluminat e · Anionen ·  
Carborate · Lewis-Säuren**Angewandte  
Chemie**

**Gibt es so etwas wie ein wirklich nichtkoordinierendes Anion?** Wäre es nicht großartig, jede verrückte, schöne oder einfach nur nützliche kationische Spezies herstellen zu können, sei es, weil sie einen gerade interessiert oder weil man sie vielleicht schon einmal im Massenspektrum entdeckt hat? Um dieses Ziel in kondensierter Phase zu erreichen, müssen die Zielkationen mit einem geeigneten Gegenion versehen werden – dies ist der Moment, bei dem häufig Schwierigkeiten auftreten und viele gute Ideen wegen einer Koordination oder Zersetzung des Anions im Abguss enden. Zur Lösung des Problems bietet sich womöglich eines der neuen schwach koordinierenden Anionen (WCAs) an, die Gegenstand dieses Aufsatzes sind. Vorgestellt werden neue Entwicklungen, Anwendungen, Ausgangsmaterialien und allgemeine Strategien zur Einführung von WCAs in ein System. Einige der ungewöhnlichen Eigenschaften von WCA-Salzen wie hohe Löslichkeit in unpolaren Medien, Pseudo-Gasphasenbedingungen in der kondensierten Phase oder die Stabilisierung von schwach gebundenen und niedrig geladenen Komplexen werden anhand thermodynamischer Betrachtungen plausibel gemacht. Die Grenzen bei der Verwendung von WCAs – durch Koordination und Zersetzung – werden aufgezeigt, und eine quantenchemische Analyse der WCA-Typen wird vorgestellt. Dies ermöglicht es, die Entscheidung für ein spezielles WCA auf der Basis von harten quantitativen Daten aus einer Vielzahl von Anionen zu gründen.

## 1. Einführung

Noch vor 25 Jahren wurde gewöhnlich von einem „nichtkoordinierenden Anion“ gesprochen, wenn ein koordinierendes Anion, z.B. ein Halogenid-Ion, durch ein komplexes Anion wie  $[CF_3SO_3]^-$ ,  $[BF_4]^-$ ,  $[ClO_4]^-$ ,  $[AlX_4]^-$  oder  $[MF_6]^-$  ( $X = Cl-I$ ;  $M = P$ , As, Sb etc.) ersetzt wurde. Mit der routinemäßigen Bestimmung von Kristallstrukturen wurde aber bald erkannt, dass in vielen Fällen auch ein „nichtkoordinierendes Anion“ mit Leichtigkeit koordiniert werden kann.<sup>[1]</sup> Um dem Phänomen der Koordination von komplexen Anionen, z.B. in einem  $[M]-F-BF_3$ -Fragment, Rechnung zu tragen, wurde der Ausdruck „schwach koordinierendes Anion“ (WCA, „weakly coordinating anion“) geprägt. Diese Bezeichnung lässt durchaus noch eine schwache Koordination an das Kation zu, zeigt aber sofort das Potenzial dieser Komplexe auf, als Vorstufe eines „nichtkoordinierenden“ Kations z.B. in katalytischen Prozessen zu fungieren. Wegen der Bedeutung dieser WCAs in der Grundlagen<sup>[2]</sup> und der angewandten chemischen Forschung<sup>[3]</sup> ist dennoch versucht worden, den Traum von einem nichtkoordinierenden Anion zu verwirklichen. Nichtkoordination ist faktisch unmöglich,<sup>[4]</sup> aber seit Strauss' viel zitiertem Übersichtsartikel zu WCAs in *Chemical Reviews*<sup>[2b]</sup> ist eine Vielzahl neuer Anionen entwickelt worden, die dem Ideal eines nichtkoordinierenden Anions schon sehr nahe kommen. Viele dieser neuen Entwicklungen wurden zuerst in der Patentliteratur veröffentlicht, was erneut die Bedeutung von WCAs in Anwen-

## Aus dem Inhalt

1. Einführung	2117
2. Die Kandidaten	2117
3. Anwendungen schwach koordinierender Anionen	2122
4. Ausgangsmaterialien und Strategien zur Einführung von schwach koordinierenden Anionen	2123
5. Thermodynamische Betrachtung der besonderen Eigenschaften von Salzen schwach koordinierender Anionen	2128
6. Grenzen schwach koordinierender Anionen	2132
7. Vergleich der Eigenschaften schwach koordinierender Anionen auf der Basis quantenchemischer Rechnungen	2135
8. Zusammenfassung und Ausblick	2137

dungen von industrialem Interesse aufzeigt. Einige Autoren bezeichnen diese neue Generation von WCAs als „Super-weak Anions“.<sup>[5]</sup> Dieser Aufsatz fasst die Entwicklungen der letzten zehn Jahre zusammen und gibt einen Überblick zu den am besten geeigneten Kandidaten im Wettstreit um die beste Annäherung an ein nichtkoordinierendes Anion.

## 2. Die Kandidaten

Ein generelles Konzept zur Herstellung eines schwach koordinierenden Anions ist die Delokalisierung der negativen Ladung über eine große Fläche von nichtnucleophilen und chemisch robusten funktionellen Gruppen. Um diese Strategie in die Praxis umzusetzen, wurde eine Reihe von Ansätzen entwickelt, die im Folgenden beschrieben werden. Man sollte sich dabei stets vergegenwärtigen, dass die Koordinationskraft eines Anions durch seine basischste Gruppierung vorgegeben ist, sodass ein WCA immer, wenn auch schwach, mit der nucleophilsten sterisch zugänglichen Gruppe an das Kation koordinieren wird. Dies kann indes auch der Ausgangspunkt für eine Anionenzersetzung sein.

[\*] Priv.-Doz. Dr. I. Krossing, Dipl.-Chem. I. Raabe  
Universität Karlsruhe  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: krossing@chemie.uni-karlsruhe.de

Die Kunst, das ultimative „nichtkoordinierende Anion“ zu erzeugen, liegt also darin, eine Verbindung zu verwirklichen, die keine basische Stelle mehr enthält. Dies kann durch eine Kombination aus sterischen und elektronischen Effekten erreicht werden.

## 2.1. Borate und verwandte Anionen

Durch den Austausch der Fluoratome des  $[BF_4]^-$ -Ions gegen Phenylgruppen erhält man das größere  $[BPh_4]^-$ -Ion (jedem Studenten als Bestandteil des „Kalignots“ bekannt) (Abbildung 1). Das  $[BPh_4]^-$ -Ion ist allerdings hydrolyseempfindlich, und die Phenylgruppen können relativ leicht koordiniert oder abgespalten werden.<sup>[4]</sup> Um dies zu vermeiden, wurden die Phenylgruppen fluoriert und  $C_6F_5$ - oder  $3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ -Reste an das Lewis-saure Boratom geknüpft. Daraus entstand die heute weit verbreitete Klasse von  $[B(C_6F_5)_4]^-$ <sup>[6]</sup> und  $[B(Ar^F)_4]^-$ -Ionen ( $Ar^F = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ ),<sup>[7]</sup> die meist im Bereich der homogenen Katalyse eingesetzt wird.<sup>[3]</sup> Salze beider WCAs sind kommerziell

erhältlich und fördern so deren Einsatz in der Anwendung. Um das Koordinationsvermögen herabzusetzen und die Löslichkeit zu erhöhen, wurden die Liganden in diesen Anionen modifiziert. So wurde die  $CF_3$ -Gruppe von  $[B(Ar^F)_4]^-$  in den neuen  $[B(Ar^F)_4]^-$ -Ionen gegen größere Perfluoralkylgruppen ausgetauscht ( $Ar^F = 3,5-(R^F)_2C_6H_3$ ,  $R^F = n-C_6F_{13}$ ,<sup>[8]</sup>  $n-C_4F_9$ ,<sup>[9]</sup>  $2-C_3F_7$ ).<sup>[9]</sup>) Die Borate mit  $R^F = C_6F_{13}$  können in der kationischen Übergangsmetallkatalyse angewendet werden, die auch mit einer Rückgewinnung durch Fluorphasenextraktion kompatibel ist.<sup>[8]</sup> Hinsichtlich der Anionenstabilität wurde allerdings gezeigt, dass das  $[B(Ar^F)_4]^-$ -Stammanion mit  $R^F = CF_3$  stabiler gegen methanolische Schwefelsäure ist als die modifizierten Borate mit  $R^F = 2-C_3F_7$ .<sup>[9]</sup> Dies ist in Übereinstimmung mit dem größeren elektronenziehenden Effekt der  $CF_3$ -Gruppe im Vergleich zur  $2-C_3F_7$ -Gruppe.<sup>[9]</sup> Auch der  $C_6F_5$ -Ligand wurde in der 4-Position durch  $CF_3$ ,<sup>[10]</sup>  $SiPr_3$ ,<sup>[11]</sup>  $SiMe_2tBu$ ,<sup>[11]</sup> und  $C_6F_4[C(F)(C_6F_5)_2]$ -Substituenten<sup>[12]</sup> modifiziert. Des Weiteren wurde der gesamte  $C_6F_5$ -Ligand gegen fluorierte Biphenyl- oder Naphthalinliganden ersetzt.<sup>[13]</sup> Diese modifizierten Anionen sind zwar in einigen Fällen schwächer koordinierend und erzeugen durchaus aktiver Katalysatorsysteme, allerdings scheint der zusätzliche Syntheseaufwand ihren Nutzen zu überwiegen. So gibt es nur wenige Folgepublikationen, in denen über eine Anwendung der neu entwickelten Anionen berichtet wird.<sup>[14]</sup>

Eine weitere Strategie zur Modifizierung der fluorierten Tetraarylborate beruhte auf dem Ersatz des Zentralatoms Bor gegen Aluminium oder Gallium. Die erhaltenen Aluminate und Gallate  $[M(C_6F_5)_4]^-$  sind allerdings hydrolyseempfindlich, und  $[Al(C_6F_5)_4]^-$  ist sogar explosiv.<sup>[15]</sup> Wie gezeigt wurde, stabilisieren sie aber dennoch reaktive kationische Polymerisationskatalysatoren.<sup>[16,17]</sup>

Ein anderer Ansatz war effektiver: Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten  $B(C_6F_5)_3$  oder einer verwandten Lewis-Säure mit einem starken, harten Nucleophil  $X^-$  wie  $CN^-$ ,<sup>[18]</sup>  $[C_3N_2H_3]^-$  (Imidazolyl),<sup>[19,20]</sup> oder  $[NH_2]^-$ <sup>[21]</sup> werden verbrückte Borate  $[(C_6F_5)_3B(\mu-X)B(C_6F_5)_3]^-$  gebildet, die einfach herzustellen und überraschend stabil sind. Dies wird anhand der Reaktion von  $Na^+[(F_5C_6)_3B(\mu-NH_2)B(C_6F_5)_3]^-$  mit  $HCl$  in Diethylether deutlich,

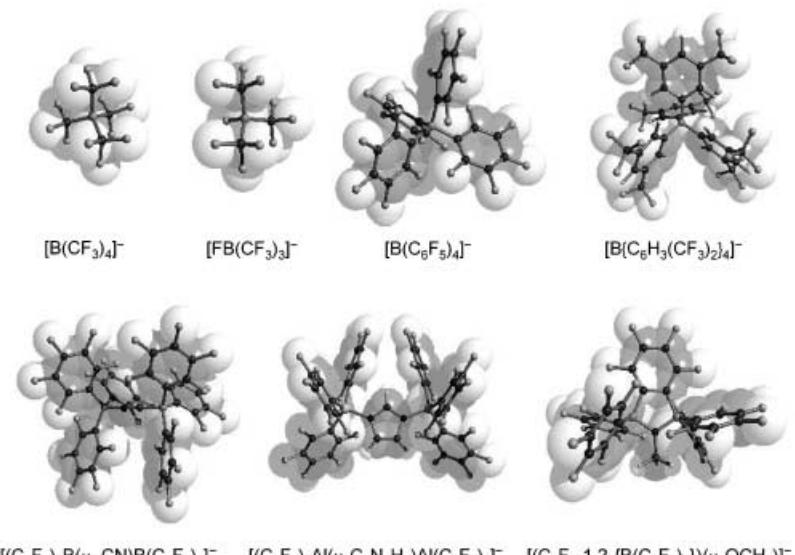


Abbildung 1. Strukturen ausgewählter Borat-WCAs (Überlagerung aus Kugel-Stab- und Kalottenmodell).

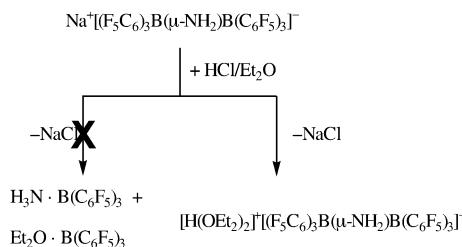


Ingo Krossing, geboren 1968 in Berlin, studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Seine Dissertation fertigte er bei Prof. H. Nöth an (Promotion 1997). Nach einem Postdoc-Aufenthalt als Feodor-Lynen-Stipendiat bei Prof. J. Passmore an der University of New Brunswick begann er 1999 als Liebig-Stipendiat mit den Arbeiten zur Habilitation (im Arbeitskreis von Prof. H. Schnöckel in Karlsruhe). Seit dem Abschluss der Habilitation 2002 ist er Heisenberg-Stipendiat und Arbeitsgruppenleiter an der Universität Karlsruhe (TH).

Seine Arbeiten zur Habilitation wurden 2002 mit dem ADUC-Jahrespreis ausgezeichnet.



Ines Raabe, geboren 1977 in Karlsruhe, studierte Chemie an der Universität Karlsruhe (TH). Seit dem Abschluss ihrer Diplomarbeit (Januar 2003) beschäftigt sie sich als Doktorandin in der Arbeitsgruppe von Ingo Krossing mit der Chemie schwach koordinierender Anionen und der Stabilisierung stark elektrophiler Spezies wie  $CX_3^+$ -Ionen ( $X = \text{Halogen}$ ) in kondensierter Phase.



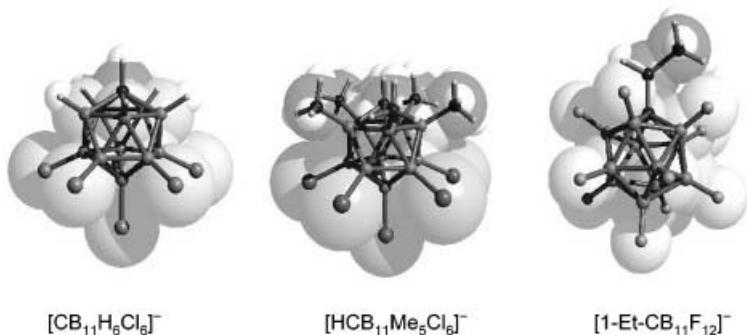
**Schema 1.** Die Umsetzung von  $\text{Na}^+[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-NH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  mit HCl verläuft ohne Zersetzung des Anions.

bei der sich ausschließlich das  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^2[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-NH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Salz bildet (Schema 1), wohingegen keinerlei Anzeichen einer Zersetzung zu  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  beobachtet wurde.<sup>[21]</sup> Mikrokristallines  $[\text{CPh}_3]^2[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-NH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  kann sogar längere Zeit an der Luft in einem einfachen Schraubgefäß ohne Zersetzung aufbewahrt werden.<sup>[18a]</sup>

Auch in solchen verbrückten  $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{B}(\mu\text{-X})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ -Ionen ( $\text{X}^- = \text{Imidazolyl}$ ) wurde Bor gegen Aluminium ausgetauscht.<sup>[20]</sup> Interessanterweise wurde mit dem Aluminat  $[(\text{F}_5\text{C}_6)_3\text{Al}(\mu\text{-C}_3\text{N}_2\text{H}_3)\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ein aktiverer Katalysator als mit dem homologen Borat erzeugt.<sup>[20]</sup> Es wurden maßgeschneiderte Diboran-Lewis-Säuren mit Perfluorarylsubstituenten entwickelt, wobei das von  $\text{C}_6\text{F}_4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}$ <sup>[22]</sup> abgeleitete  $[\text{C}_6\text{F}_4\text{-}1,2\text{-}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}(\mu\text{-OCH}_3)]^-$ -Ion besonders erfolgversprechend scheint.<sup>[23]</sup> Allerdings ist dieses Anion in Gegenwart des  $\text{SiEt}_3^+$ -Ions nicht stabil.<sup>[23]</sup> Ein anderes sehr stabiles, wenn auch relativ kleines Borat ist  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ , das in guten Ausbeuten aus  $\text{M}^+[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  und  $\text{ClF}_3$  zugänglich ist ( $\text{M}^+ = \text{einwertiges Kation}$ ).<sup>[24,25]</sup> Dieses Anion zerstetzt sich weder in Gegenwart von elementarem Fluor in wasserfreier HF noch reagiert es mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Sein Silbersalz koordiniert auch die sehr schwache Lewis-Base CO. Es gelang sogar, das bisher in kondensierter Phase unbekannte  $[\text{Ag}(\text{CO})_4]^+$ -Ion bei erhöhtem CO-Druck zu erzeugen und schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren.<sup>[25]</sup> Durch einen Vergleich der CO-Gleichgewichtsdampfdrücke über festen  $\text{Ag}^+[\text{A}]^-$ -Salzen ( $[\text{A}]^- = \text{WCA}$ ) wurde nachgewiesen, dass das  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Ion schwächer koordinierend ist als  $[\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$ ,  $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$  und  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .<sup>[25]</sup> Allerdings ist  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$  sowohl mit den extrem reaktiven  $\text{SiEt}_3^+$ - und  $\text{AlPr}_2^+$ -Ionen als auch mit der starken Lewis-Säure  $\text{AsF}_5$  inkompatabil. Ein einfacheres Derivat dieses Anions, das seit 1960 bekannte  $[(\text{F}_3\text{C})\text{BF}_3]^-$ -Ion, wurde ursprünglich als  $[\text{Me}_3\text{Sn}]^2[(\text{F}_3\text{C})\text{BF}_3]^-$ -Salz präpariert,<sup>[26]</sup> inzwischen sind auch das  $\text{Li}^+$ -Salz dieses und des verwandten  $[(\text{F}_3\text{C})_2\text{BF}_2]^-$ -Ions bekannt. Beide zeigen vielversprechende Eigenschaften als Elektrolyte für Lithiumionen-Batterien.<sup>[27]</sup> Ebenfalls zugänglich ist das  $[\text{FB}(\text{CF}_3)_3]^-$ -Ion,<sup>[28–31]</sup> das annähernd so stabil ist wie das homoleptische  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Ion.<sup>[25]</sup> Mit dem weniger symmetrischen  $[\text{FB}(\text{CF}_3)_3]^-$ -Ion können besser Einkristalle für Röntgenstrukturbestimmungen erhalten werden als mit dem hochsymmetrischen  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Ion, dessen Salze zur Zwillingsbildung neigen.<sup>[25]</sup> Die verwandten  $[(\text{F}_{4-x})\text{B}(\text{R}^{\text{F}})_x]^-$ -Ionen sind in der Literatur beschrieben.<sup>[32]</sup>

## 2.2. Carborate

Eine Alternative zu den in Abschnitt 2.1 vorgestellten einkernigen Anionen mit einem Lewis-sauren Zentralatom, das von stark gebundenen, selbst aber nur schwach koordinierenden Liganden umgeben ist, sind einwertige polyedrische Anionen, z.B. die *closō*-Carborate  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$  und  $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]^-$  (Abbildung 2). Alle exohedrale B-H-Bindungen



**Abbildung 2.** Strukturen ausgewählter Carborat-WCAs.

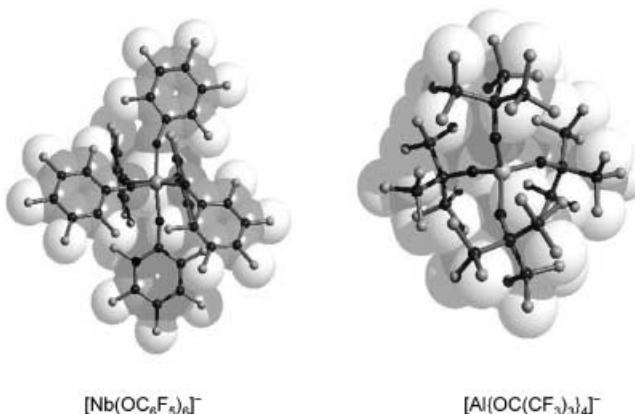
in diesen Carboraten sind sehr stabil und nur schwach koordinierend, allerdings sind beide Anionen oxidationsempfindlich. Bereits Mitte der 80er Jahre wurde gezeigt, dass solche Anionen durch einen (partiellen) Austausch der peripheren Wasserstoff- gegen Halogenatome schwächer koordinierend und stabiler gegen Oxidation werden. Insbesondere die von Stibr et al.<sup>[33]</sup> und Reed et al.<sup>[2a]</sup> entwickelten  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{X}_6]^-$ -Ionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) erwiesen sich als eine der chemisch robustesten WCA-Klassen. Mit dem  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ -Ion und einer Variante, dem  $[\text{1-H-CB}_{11}\text{Me}_5\text{Cl}_6]^-$ -Ion,<sup>[34d]</sup> konnten neben vielen weiteren Verbindungen die freie Brønsted-Säure,<sup>[34]</sup> ein freies Silylum-Ion,<sup>[35]</sup> stabile Füllelen-Kationen  $\text{C}_{60}^+$  und  $\text{HC}_{60}^+$ ,<sup>[36]</sup> eine Annäherung an das  $[\text{AlEt}_2]^+$ -Alumeniumion<sup>[37]</sup> und thermisch bis  $150^\circ\text{C}$  stabile Salze von protoniertem Benzol und Toluol erhalten werden.<sup>[34]</sup> Andere Arbeitsgruppen erkannten den Zug der Zeit und begannen, um die Entwicklung des am schwächsten koordinierenden Carborat-basierten Anions zu wetten: Xie et al. beschrieben die Herstellung der fast vollständig halogenierten Carborate  $[\text{1-H-CB}_{11}\text{X}_5\text{Y}_6]^-$ <sup>[38]</sup> und  $[\text{1-Me-CB}_{11}\text{X}_{11}]^-$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[38b]</sup> sowie des partiell alkylierten  $[\text{1-Me-CB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).<sup>[39]</sup> Michl et al. erzeugten das permethylierte  $[\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}]^-$ ,<sup>[40]</sup> und das pertrifluormethylierte, explosive  $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$ -Ion.<sup>[41]</sup> Über hochfluorierte Carborate wie  $[\text{1-R-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$  etc.) berichteten Strauss et al.<sup>[42,43]</sup> Den  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren der „Silylum“-Spezies  $i\text{Pr}_3\text{Si}^{\delta+}\text{CB}^{\delta-}$  der untersuchten Carboranionen  $\text{CB}^{\delta-}$  zufolge ist das  $[\text{1-R-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ -Ion ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) das am schwächsten koordinierende gegenwärtig bekannte Carborat.<sup>[34d]</sup> Die halogenierten Carborate mit zehn Käfigatomen scheinen stärker koordinierend zu sein als die entsprechenden Spezies mit zwölf Käfigatomen.<sup>[44]</sup> In einer jüngsten Entwicklung wurde die Reihe der (Car)borate durch die Synthese von  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ -Salzen ergänzt.<sup>[45]</sup> Trotz seines dianionischen Charakters stabilisiert  $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$  „kationenartige“

(„cation-like“) Spezies wie  $\text{AlMe}_2^{\delta+}$  und  $\text{SiR}_3^{\delta+}$  und könnte eine nützliche und einfacher zugängliche Ergänzung der bisher bekannten schwach koordinierenden Anionen sein.

Trotz ihrer erwiesenermaßen sehr guten Eigenschaften als schwach koordinierende und chemisch robuste Anionen haben die halogenierten Carborate wegen ihrer teuren und zeitaufwändigen, vielstufigen Synthesen keine weite Verbreitung gefunden. Kürzlich wurde allerdings ein einfacher zweistufiger Prozess zur Erzeugung des  $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ -Ions aus den Ausgangsverbindungen  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Base und  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  beschrieben.<sup>[46]</sup> Dies könnte zu einer weiteren Verbreitung dieses Anionentyps führen; das Verfahren muss allerdings noch reproduziert werden.

### 2.3. Alkoxy- und Aryloxymetallate

Eine neue Alternative zu den in Abschnitt 2.1 beschriebenen fluorierten Tetraarylboraten sind poly- oder perfluorierte Alkoxy( $\text{OR}^F$ )- und Aryloxy( $\text{OAr}^F$ )-Metallate (Abbildung 3). Oxophile und stark Lewis-saure Metallatome wie



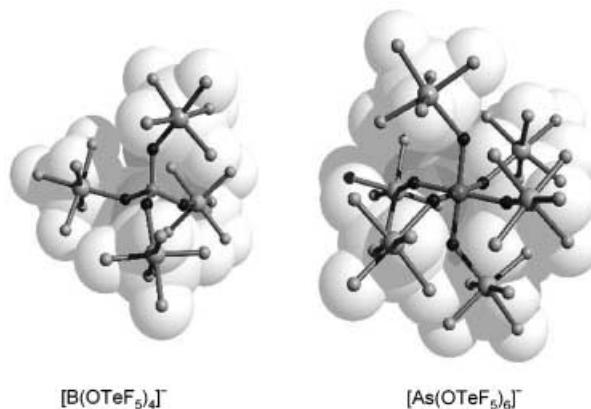
**Abbildung 3.** Strukturen ausgewählter fluorierter Alkoxy- und Aryloxy-metallat-WCAs.

$\text{B}^{\text{III}}$ ,  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ta}^{\text{V}}$ ,  $\text{Y}^{\text{III}}$  und  $\text{La}^{\text{III}}$  wurden als Zentren der at-Komplexe  $[\text{M}(\text{OR}^F)_n]^-$ <sup>[47–51]</sup> und  $[\text{M}(\text{OAr}^F)_n]^-$ <sup>[52,53]</sup> herangezogen. Gegenüber  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  und verwandten Boraten haben diese Metallate den großen Vorteil, dass sie präparativ einfach und gefahrlos zugänglich sind. Vor allem wird die intermediäre Bildung von  $\text{LiC}_6\text{F}_5$  vermieden, das gegen  $\text{LiF}$ -Eliminierung instabil ist und bei Synthesen von  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , verwandten Boraten und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mehrfach explodierte. Es zeigte sich, dass die  $[\text{M}(\text{OC}_6\text{F}_5)_n]^-$ -Ionen sehr aktive kationische Polymerisationskatalysatoren generieren, die mindestens die gleichen Aktivitäten aufweisen wie Katalysatoren mit dem  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Gegenion.<sup>[52,53]</sup> Allerdings sind die  $[\text{M}(\text{OC}_6\text{F}_5)_6]^-$ -Ionen mit  $\text{M} = \text{Nb}$  und  $\text{Ta}$  empfindlich gegen  $\text{OC}_6\text{F}_5$ -Abstraktion durch sterisch schwach abgeschirmte kationische Zirconocen-Katalysatoren wie  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ .<sup>[52]</sup> Außerdem neigen die Sauerstoffatome und die C-F-Bindungen der  $\text{OAr}^F$ -Liganden in  $[\text{M}(\text{OAr}^F)_n]^-$  zur Koordination.<sup>[52]</sup> Durch Austausch der schwach abgeschirmten  $\text{OAr}^F$ - gegen sterisch anspruchsvolle  $\text{OR}^F$ -Alkoxyliganden wie  $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$

erhält man das sehr stabile und sehr schwach koordinierende  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ion,<sup>[47,48c]</sup> dessen donorfreies, „nacktes“ Lithium-Salz im 100-g-Maßstab innerhalb von zwei Tagen in 94 % Ausbeute aus kommerziellen Ausgangsmaterialien synthetisiert werden kann.<sup>[54]</sup> Das  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ion ist anders als die normalerweise hydrolyseempfindlichen Alkoxyaluminate in Salpetersäure stabil<sup>[47]</sup> und kann außerdem in hoher Ausbeute in seine Brønsted-Säure  $[\text{H}(\text{OEt})_2]^+ \cdot [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  überführt werden.<sup>[55a]</sup> Diese Hydrolysesabilität wird auf die sterische Abschirmung der Sauerstoffatome durch den sperrigen  $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ -Liganden und die elektronische Stabilisierung durch die Perfluorierung zurückgeführt. Erkennen lässt sich dies an der zunehmenden Acidität der Alkohole, angefangen beim nichtfluoruierten  $\text{HO-C}(\text{CH}_3)_3$  ( $pK_S = 19.3$ ) über das teilfluorierte  $\text{HO-C}(\text{H})(\text{CF}_3)_2$  ( $pK_S = 9.5$ ) hin zum perfluoruierten  $\text{HO-C}(\text{CF}_3)_3$  ( $pK_S = 5.5$ ).<sup>[48c]</sup> Laut einer Analyse der Festkörperabstände einiger Silbersalze von WCAs, einschließlich  $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$  und  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ , ist das  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ion<sup>[47]</sup> mindestens ebenso schwach koordinierend wie  $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]^-$ , das zurzeit den Titel des am schwächsten koordinierenden Anions beansprucht.<sup>[2a]</sup> Diese Schlussfolgerung wird durch eine Reihe von Studien untermauert. So zeigte sich der schwach koordinierende Charakter des  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ions<sup>[47]</sup> in einer Serie von Silberaddukten sehr schwacher Lewis Basen wie  $\text{P}_4$ ,<sup>[56]</sup>  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,<sup>[57]</sup>  $\text{S}_8$ ,<sup>[58]</sup> und  $\text{C}_2\text{H}_4$ .<sup>[55]</sup> Zudem ist das  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ion chemisch sehr robust, wie die erfolgreiche Synthese von Salzen der stark elektrophilen Kationen  $[\text{PX}_4]^+$ ,  $[\text{P}_2\text{X}_5]^+$ ,  $[\text{P}_5\text{X}_2]^+$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[59]</sup> und  $[\text{Cl}_3]^+$  belegt.<sup>[60]</sup> Auch mit dem  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ion können sehr aktive Polymerisationskatalysatoren von vergleichbarer Qualität wie mit dem  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion erzeugt werden.<sup>[61]</sup>

### 2.4. Teflat

Durch Austausch der kleinen Fluoratome in  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{MF}_6]^-$  gegen die größere einwertige  $\text{OTeF}_5$ -Gruppierung werden die großen, gegen Elektrophile sehr stabilen WCAs  $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ <sup>[62]</sup> und  $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$  erhalten (Abbildung 4;  $\text{M} = \text{As},$ <sup>[63]</sup>  $\text{Sb},$ <sup>[64,65]</sup>  $\text{Bi},$ <sup>[63]</sup>  $\text{Nb}$ <sup>[64,66]</sup>). In diesen Teflaten ist die negative Ladung über 20 oder 30 Fluoratome delokalisiert.



**Abbildung 4.** Strukturen ausgewählter Teflat-WCAs.

Das Borat  $[B(OTeF_5)_4]^-$  ist weniger stabil als die Homologen mit Gruppe-15-Elementen  $[M(OTeF_5)_6]^-$  ( $M = As, Sb, Bi$ ) und verliert in Gegenwart starker Elektrophile wie  $[SiR_3]^+$  oder  $Ag^+$  leicht eine  $OTeF_5$ -Gruppe.<sup>[62]</sup> Unseres Wissens existieren keine Berichte über eine Zersetzung der Arsenate und Antimonate, allerdings verliert das Niobat  $[Nb(OTeF_5)_6]^-$  im stark koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril leicht neutrales  $O(OTeF_5)_2$  unter Bildung von  $trans-[NbO(OTeF_5)_4(NCCH_3)]^-$ .<sup>[64]</sup> Aus den bisherigen Arbeiten lässt sich ableiten, dass das Antimonat  $[Sb(OTeF_5)_6]^-$  das stabilste Anion dieser Serie ist. Alle Teflat-WCAs erfordern den strikten Ausschluss von Feuchtigkeit, da sie sich bereits in Gegenwart von Spuren von Wasser schnell autokatalytisch zersetzen. Dennoch wurden die Borate, Arsenate und Antimonate zur Stabilisierung von Komplexen sehr schwacher Lewis-Basen wie  $[Ag(CO)_2]^+$ <sup>[67]</sup> sowie der stark elektrophilen Kationen  $[AsX_4]^+$ ,<sup>[68]</sup>  $[SbX_4]^+$ ,<sup>[69]</sup>  $CX_3^+$  ( $X = Cl, Br$ )<sup>[70]</sup> und  $[Cl_3Te-F-TeCl_3]^+$ <sup>[71]</sup> im Festkörper eingesetzt. Soweit uns bekannt ist, wurde über eine Verwendung von Teflat-WCAs in der Katalyse bislang nicht berichtet.

## 2.5 Durch Reaktion mit Lewis-Säuren gebildete Anionen

Alternativ zum Einsatz von Ausgangsmaterialien, die bereits das komplette WCA enthalten, kann das gewünschte Anion auch im Verlauf der Reaktion gebildet werden. Normalerweise wird hierzu mit starken Lewis-Säuren ein anionisches Fragment des Substrats abstrahiert. Mit Ausnahme einiger kombinierter Lewis-Säure-/Oxidations-Reaktionen von  $MF_5$  ( $M = As, Sb$ ) liefert dieser Ansatz ausschließlich das gewünschte Salz, sodass die häufig schwierige Trennung von Produkt und Nebenprodukt(en) entfällt. Der Lewis-Säure-Ansatz erwies sich insbesondere in den Fällen als sehr erfolgreich, in denen die gebildeten Nebenprodukte wie  $Ph_3CR$  (aus  $[Ph_3C]^+$ ) oder  $OEt_2$  (aus  $[H(OEt_2)_2]^+$ ) mit den gebildeten „nackten“ Kationen reagieren können.

### 2.5.1 Anionen aus $AsF_5$ , $SbF_5$ und verwandten Lewis-Säuren

Die  $[MF_6]^-$ -Ionen sind eine weit verbreitete Klasse von Anionen und lassen sich unter anderem auch durch Metathese-Reaktionen der  $M^I[M^VI F_6]$ -Salze in ein System einführen. Werden sehr schwach basische Bedingungen eingehalten (durch Verwendung von wasserfreier HF (aHF),  $SO_2$ ,  $SO_2ClF$ , flüssigem  $SbF_5$  oder ähnlichen Lösungsmitteln), so können durch die Reaktion von  $[MF_6]^-$  mit überschüssigem  $MF_5$  auch zwei-, drei- und sogar vierkernige sehr schwach koordinierende und gegen Elektrophile zunehmend stabilere Anionen erzeugt werden (Abbildung 5). Das  $[As_2F_{11}]^-$ -Ion ist eines der Anionen, die zwar schon seit langem bekannt sind,<sup>[72]</sup> aber erst vor kurzem strukturell charakterisiert werden konnten.<sup>[73]</sup> Das  $[Sb_2F_{11}]^-$ -Ion ist relativ weit verbreitet,<sup>[79]</sup> während Salze der gegen Elektrophile stabileren Anionen  $[Sb_3F_{16}]^-$ <sup>[74]</sup> und  $[Sb_4F_{21}]^-$ <sup>[75]</sup> relativ selten sind.

Speziell mithilfe der  $[Sb_3F_{16}]^-$ - und  $[Sb_4F_{21}]^-$ -Ionen wurden jedoch einige sehr grundlegende Fragen gelöst. So

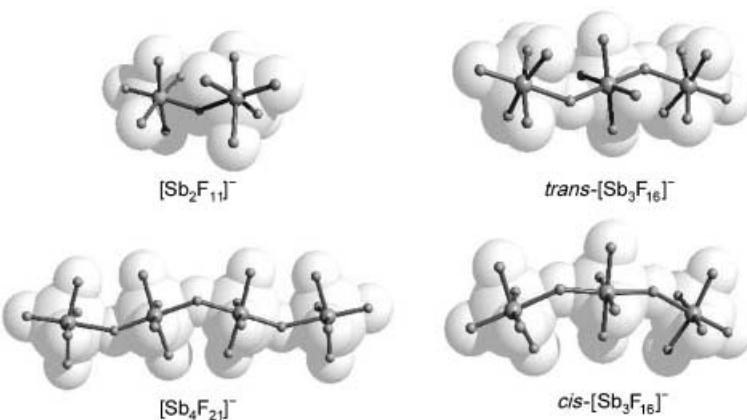


Abbildung 5. Strukturen ausgewählter mehrkerniger Fluorometallat-WCAs.

konnten Salze der einfachen, aber sehr reaktiven Kationen  $Br_2^+$ <sup>[76]</sup> und  $Xe_2^+$  synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.<sup>[75]</sup> Je größer das  $[M_nF_{5n+1}]^-$ -Fluorometallat ist, desto schwächer sind seine koordinierenden Eigenschaften. Dies zeigt sich unter anderem in der Serie von  $[Au(Xe)_n]^{2+}$ -Salzen, bei denen die Kationen mit  $n=4$ <sup>[77]</sup> nur mit der schwächeren Lewis-Base  $[Sb_2F_{11}]^-$ , solche mit  $n=1, 2$ <sup>[78]</sup> jedoch auch mit dem stärker basischen  $[SbF_6]^-$ -Gegenion zugänglich sind. Ähnliche Effekte sind aus der Chemie der homoleptischen Carbonyl-Kationen bekannt.<sup>[79]</sup> Ein Problem bei der Verwendung der Fluorometallate  $[M_nF_{5n+1}]^-$  ist, dass in Lösung stets Mischungen der Spezies mit  $n=1-4$  vorliegen. Dies erschwert eine Kristallisation und stellt zudem die freie Lewis-Säure  $MF_5$  bereit, die als Oxidationsmittel wirkt und zu ungewollten Nebenreaktionen führen kann.

Ein Maß für die Stärke der Lewis-Säuren  $MF_n$  (= A) und damit auch für die Stabilität der  $AF^-$ -Ionen ist die Affinität der Lewis-Säure A für das Fluorid-Ion (FIA, „fluoride ion affinity“, Gl. (1)). FIA-Werte wurden auf Basis von Gitter-

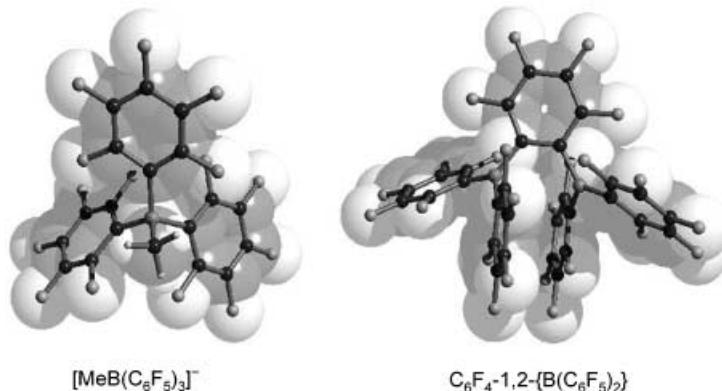


enthalpie<sup>[80]</sup> und quantenchemischen Rechnungen<sup>[81,82]</sup> ermittelt. Aus den verfügbaren Daten folgt,<sup>[80-82]</sup> dass gasförmiges monomeres  $AuF_5$  die stärkste bekannte Lewis-Säure ist (FIA 591 kJ mol<sup>-1</sup>),<sup>[82]</sup> gefolgt von  $SbF_5$  (FIA 503 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>[81]</sup> und  $AlF_3$  (FIA 481 kJ mol<sup>-1</sup>).<sup>[81]</sup> Typische FIA-Werte<sup>[81]</sup> klassischer Lewis-Säuren sind (in kJ mol<sup>-1</sup>): 443 ( $AsF_5$ ), 397 ( $PF_5$ ), 347 ( $BF_3$ ).  $AuF_5$  ist allerdings so reaktiv, dass es in aHF-Lösung  $AuF_3$  und  $F_2$  bildet;<sup>[82]</sup> daher ist  $SbF_5$  die stärkste einfach handhabbare Lewis-Säure. Wir werden diesen FIA-Ansatz für eine allgemeine Klassifizierung aller Typen von WCAs heranziehen (siehe Abschnitt 7).

### 2.5.2 Anionen aus metallorganischen Lewis-Säuren

Mehrere metallorganische Lewis-Säuren mit Perfluoraryl-Liganden wurden entwickelt,<sup>[83]</sup> nachdem sich gezeigt hatte, dass die Lewis-Acidität von  $B(C_6F_5)_3$ <sup>[6,84]</sup> hinreichend hoch ist, um ein Methyl-Anion von einem Gruppe-4-Metallocen unter Bildung des  $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ -Ions zu abstrahieren und dabei aktive Polymerisationskatalysatoren zu erzeugen

(Abbildung 6).<sup>[85,86]</sup> Eine Übersicht zu L-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Komplexen (L = neutrale Lewis-Base) findet sich in der Literatur.<sup>[87]</sup> Nach den ersten Arbeiten<sup>[85,86]</sup> wurden die C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen in B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> partiell oder vollständig durch 2-Perfluorbi-



**Abbildung 6.** Struktur des durch Methylabstraktion mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> erhaltenen [MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ions und der metallorganischen Diboran-Lewis-Säure C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-1,2-{B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}.

phenyl.<sup>[88]</sup> und 2-Perfluornaphthyl-Gruppen ersetzt.<sup>[89]</sup> Später wurden auch chelatisierende Diboran-Lewis-Säuren wie *ortho*-Phenyldiboran C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-1,2-{B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>},<sup>[90a]</sup> *para*-Phenyldiboran C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-1,4-{B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sup>[91]</sup> und Octafluor-9,10-bis(pentafluorphenyl)-9,10-diboraanthracen<sup>[92]</sup> hergestellt. Aus den Ergebnissen der Polymerisationsreaktionen von Mischungen dieser metallorganischen Lewis-Säuren mit Gruppe-4-Dimethylmetallocenen folgt, dass die gebildeten [MeB(Ar<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ionen (Ar<sup>F</sup> = C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, Perfluorbiphenyl, Perfluor-naphthyl) stärker koordinierend sind als das homoleptische [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion.<sup>[3]</sup> Dies zeigt sich auch in vielen Festkörperstrukturen mit [MeB(Ar<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ionen, die häufig koordinierte [M]-Me-B-Einheiten enthalten. Ein Beispiel ist [(1,2-Me<sub>2</sub>Cp)<sub>2</sub>(Me)Zr]<sup>+</sup>[( $\mu$ -CH<sub>3</sub>)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, wobei hier der verbrückende Zr-Me-Abstand etwa 30 pm größer ist als der terminale Zr-Me-Abstand.<sup>[85]</sup> Daher wird mit den [MeB(Ar<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ionen keine vollständige Ionisierung, sondern nur die Bildung eines Kontaktionenpaars erreicht (siehe Abschnitt 6.2). Auch die partiell fluorierte Lewis-Säure (*N*-Pyrrolyl)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wurde synthetisiert und in der Polymerisationskatalyse erfolgreich eingesetzt.<sup>[93]</sup>

### 3. Anwendungen schwach koordinierender Anionen

Es würde bei weitem den Rahmen dieses Aufsatzes überschreiten, sämtliche Anwendungsmöglichkeiten von WCAs aufzuzeigen. Wir streifen stattdessen nur ausgewählte Anwendungen von zunehmender Bedeutung, die auf die besonderen Eigenschaften der WCAs zurückgreifen, und verweisen auf einige aktuelle Entwicklungen. Zu bereits ausgereiften Anwendungen, z.B. in der Olefin-Polymerisation mit Gruppe-4-Metallocenen<sup>[3,83,94]</sup> und mit Nicht-Metallocen-Katalysatoren,<sup>[95]</sup> sei auf die Literatur verwiesen.

### 3.1. Li<sup>+</sup>- und Ag<sup>+</sup>-katalysierte organische Reaktionen

Organische Transformationen wie die Diels-Alder-Reaktion, 1,4-konjugierte Additionen und pericyclische Umlagerungen werden durch das Li<sup>+</sup>-Ion eines WCA-Salzes katalysiert. Herkömmlicherweise wurden diese Reaktionen in konzentrierter Li<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Lösung<sup>[96,97]</sup> (etwa 3–5 M in Et<sub>2</sub>O) durchgeführt, was aufgrund der Explosivität des ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ions erhebliche Gefahren birgt. Die neuen Generationen von WCAs erzeugen fast „nackte“ Li<sup>+</sup>-Ionen, die auch in sehr unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol<sup>[98]</sup> und Hexan<sup>[48a]</sup> löslich und katalytisch aktiv sind. Darüber hinaus werden für diese Reaktionen nur sehr niedrige Konzentrationen des Li<sup>+[X]^-</sup>-Katalysators benötigt (X = WCA, c = 0.01–0.1 M). Lithium-Salze von [Al(OR<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (R<sup>F</sup> = C(Ph)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),<sup>[48a]</sup> [B(Ar<sup>F</sup>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Ar<sup>F</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),<sup>[99]</sup> [Nb(OR<sup>F</sup>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (R<sup>F</sup> = C(H)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),<sup>[100]</sup> [CB<sub>12</sub>Me<sub>12</sub>]<sup>-</sup><sup>[98]</sup> und [Co(B<sub>9</sub>C<sub>2</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup><sup>[101]</sup> wurden für solche Transformationen verwendet.

Auch Ag<sup>+</sup>-Ionen werden als Katalysatoren eingesetzt,<sup>[97b]</sup> und in einer kürzlich durchgeföhrten Studie war das luft- und feuchtigkeitsbeständige [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]<sup>[+]</sup>[CB<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>-</sup> der beste Katalysator in einer Serie von Hetero-Diels-Alder-Reaktionen. Zudem kam man mit der niedrigsten Katalysator-Beladung von nur 0.1 Mol-% aus (gegenüber 5–10 Mol-% mit klassischen Anionen).<sup>[102]</sup>

### 3.2. Elektrochemie

Die am häufigsten eingesetzten Hilfselektrolyte in der Elektrochemie sind vom Typ NR<sub>4</sub><sup>+</sup>[X]<sup>-</sup> (R = Me, Et, Pr, Bu; X = ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). Allerdings sind die erzeugten oxidierten Spezies häufig sehr reaktiv und zersetzen das X<sup>-</sup>-Ion.<sup>[103]</sup> Dichlormethan ist zwar ein bevorzugtes Lösungsmittel für Oxidationen, die Bildung von schwer- oder unlöslichen polykationischen Produkten an der Elektrode erschwert aber die voltammetrischen Scans in diesem Solvens, sodass man häufig auf polarere, aber auch reaktivere Lösungsmittel wie Acetonitril ausweichen muss.<sup>[104]</sup> Viele der gebildeten oxidierten Spezies sind in solchen polaren Lösungsmitteln jedoch nicht stabil. Das Dilemma lässt sich durch Verwendung von Hilfselektrolyten mit einem robusten und großen WCA vermeiden. Untersuchungen zufolge sind [NBu<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sup>[105]</sup> und [NBu<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[B{C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>]<sup>-</sup><sup>[106]</sup> stabil gegen die gebildeten Oxidationsprodukte und halten zudem die positiv geladenen Teilchen effektiv in Lösung. Auch Li<sup>+[CB<sub>12</sub>Me<sub>12</sub>]<sup>-</sup> wurde eingesetzt und ermöglicht sogar cyclovoltammetrische Messungen in Benzol.<sup>[107]</sup> Salze des [F<sub>3</sub>P(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ions,<sup>[108]</sup> die deutlich besser löslich und stabiler sind als die PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Salze, sind inzwischen kommerziell erhältlich.</sup>

### 3.3. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind von zunehmender Bedeutung für viele technische und Laborprozesse. Insbesondere wird erwartet, dass die als „grüne Lösungsmittel“ betrachteten nichtflüchtigen ionischen Flüssigkeiten viele organische Lösungsmittel in technischen Prozessen verdrängen werden.

Übliche ionische Flüssigkeiten setzen sich aus  $[AlCl_4]^-$ ,  $[PF_6]^-$  und verwandten Anionen sowie unsymmetrischen großen organischen Kationen wie EMIM<sup>+</sup> (1-Ethyl-3-methylimidazolium) oder quartären Pyridiniumionen zusammen.<sup>[109]</sup> Bei Studien, in denen der Einfluss des Anions auf die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten in einer Hydrovinylie rung untersucht wurde, waren ionische Flüssigkeiten mit WCA-Gegenionen wie  $[Al\{OC(Ph)(CF_3)_2\}_4]^-$  und  $[B\{(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$  am effektivsten.<sup>[110]</sup> Ionische Flüssigkeiten aus Imidazoliumcarboraten wurden umfassend untersucht,<sup>[111]</sup> und auch einige  $[Al(OR^F)_4]^-$ -Imidazolium-Schmelzen sind bekannt.<sup>[48c]</sup>

### 3.4. Lithiumionen-Batterien

Ein weiteres technisch bedeutendes Gebiet ist die Entwicklung von stabilen Elektrolyten für Lithiumionen-Batterien. Gegenwärtig wird fast ausschließlich  $Li^+[PF_6]^-$  in Lösungsmitteln wie Ethylenkarbonat oder Propylenkarbonat eingesetzt. Um höhere Batteriespannungen zu erzielen, werden neue, stabilere Anionen  $[X]^-$  benötigt, die gleichbleibend sehr gut leitende  $Li^+[X]^-$ -Lösungen bilden. Für die Leitfähigkeit des Li-Elektrolyten spielen sowohl die Größe als auch die Koordinationskraft des Gegenions eine wichtige Rolle. Der ideale  $Li^+[X]^-$ -Elektrolyt sollte daher ein sehr kleines und zugleich sehr schwach koordinierendes Anion  $[X]^-$  enthalten. Er sollte außerdem ungiftig, hydrolysestabil und aus einfachen Ausgangsmaterialien zugänglich sein. Geeignete Kandidaten sind hauptsächlich in der Patentliteratur beschrieben; zu den neu entwickelten kleinen, aber sehr stabilen WCAs zählen  $[(F_{4-x})B(CF_3)_x]^-$  ( $x=2, 3, 4$ ),<sup>[27,112]</sup>  $[(F_{6-x})P(CF_3)_x]^-$  ( $x=3, 4, 5$ ),<sup>[113]</sup>  $[F_3P(C_2F_5)_3]^-$ <sup>[108]</sup> und  $[B(R')]_2^-$  ( $R'=OC(CF_3)_2C(CF_3)_2O$ ).<sup>[114]</sup> Entgegen der Erwartung zeigte sich jedoch, dass Lösungen von Salzen großer WCAs wie  $[B(Ar^F)_4]^-$ ,<sup>[115]</sup>  $[M(OR^F)_4]^-$  ( $M=B, Al$ ;  $R^F=C(H)(CF_3)_2$  usw.)<sup>[48c]</sup> sehr hohe<sup>[115]</sup> oder gar die höchsten Leitfähigkeiten aufweisen.<sup>[49]</sup>

### 3.5. Extraktion von $Ln^{III}$ -Ionen

Seit längerem ist bekannt, dass  $Ln^{III}$ -Lanthanoidionen aus  $HNO_3$ -Lösung ( $c > 1.0\text{ M}$ ) in die organische Phase extrahiert werden können, wenn ein geeigneter Extraktant zugegeben wird. Wie kürzlich gezeigt wurde, kann die Extraktion in die organische Phase und die Verteilung zwischen wässriger und organischer Phase durch Verwendung von  $[B(Ar^F)_4]^-$ -Salzen ( $Ar^F=C_6H_3(CF_3)_2$ ) als Extraktant um mehrere Größenordnungen verbessert werden.<sup>[116]</sup>

### 3.6. Photosäuren

Diaryliodoniumsalze wurden in den letzten Jahren in größerem Umfang als Photosäurebildner (PAGs, photoacid generators) in kationischen Polymerisationen eingesetzt. Durch UV-Belichtung zerfallen die Iodoniumsalze irreversibel unter Bildung einer starken Brønsted-Säure, die die

kationische Polymerisation startet. Solche Photosäuren werden unter anderem in der Photolithographie, bei Drucktinten, Release-Beschichtungen, Lichtleitern und in der Holographie eingesetzt.<sup>[117]</sup> Die meisten kommerziellen Salze enthalten  $[SbF_6]^-$  als Gegenion. Wegen der Toxizität und Hydrolyseempfindlichkeit der Iodoniumhexafluoroantimonate wurde das Anion gegen eine Reihe von WCAs wie  $[M(C_6F_5)_4]^-$  ( $M=B$ ,<sup>[118]</sup> Ga<sup>[119]</sup>),  $[CB_{11}H_6Br_6]^-$  und  $[(F_5C_6)_3B(\mu-X)B(C_6F_5)_3]^{n-}$  ( $X=C_3N_2H_3$ ,  $n=1$ ;  $X=C_6F_4$ ,  $n=2$ )<sup>[120]</sup> ausgetauscht. Die Photoaktivitäten dieser WCA-Photosäuren wurden bei der Polymerisation eines unpolaren Epoxy-Silicon-Oligomers und eines polaren cycloaliphatischen Epoxid-Monomers getestet, wobei die  $[M(C_6F_5)_4]^-$  ( $M=B$ , Ga) und  $[(F_5C_6)_3B(\mu-X)B(C_6F_5)_3]^-$ -Salze ( $X=C_3N_2H_3$ ) am effektivsten waren.<sup>[120]</sup> Zudem wurden die ungewollten Nebeneffekte des  $[SbF_6]^-$ -Ions in den Photosäuren eliminiert.

## 4. Ausgangsmaterialien und Strategien zur Einführung von schwach koordinierenden Anionen

Wichtige Entscheidungskriterien bei der Wahl eines geeigneten Anions aus der Fülle an bekannten WCAs sind Verfügbarkeit, Zugänglichkeit und Preis sowie das Wissen um den nötigen Grad an „Nichtkoordination“, der zur Lösung eines gegebenen Problems erforderlich ist. Die beste Wahl ist normalerweise ein WCA, das stabil und hinreichend schwach koordinierend ist, um die gewünschte Umsetzung durchführen zu können, aber nicht notwendigerweise das ultimative, am schwächsten koordinierende WCA. Oft wird einem die kommerzielle Verfügbarkeit die Entscheidung abnehmen. Marktgängig sind z.B. Salze der Anionen  $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$  und  $[B(C_6F_5)_4]^-$  sowie die Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$ , was sicher zu deren breiten Verwendung in der homogenen Katalyse beiträgt. Zu diesen etablierten Reagentien existieren mittlerweile einige vielversprechende Alternativen, die schnell und in hoher Ausbeute zugänglich sind und deren Erprobung lohnend sein dürfte. Besonders die fluorierten Alkoxy- und Aryloxymetallate und die verbrückten  $[(F_5C_6)_3B(\mu-X)B(C_6F_5)_3]^-$ -Ionen bieten sich als einfach zugängliche Kandidaten an.

### 4.1. Ausgangsmaterialien

Tabelle 1 gibt einen Überblick über Synthesemethoden für WCA-Salze von  $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $M^+$ ,  $[CPh_3]^+$ ,  $H^+$ ,  $[H(OEt_2)_2]^+$ ,  $H(L)^+$ , Ammonium- und Imidazoliumkationen. Ein „–“ in der Tabelle weist darauf hin, dass, zumindest uns, keine einfache Synthesemethode bekannt ist; dies kann, muss aber nicht an der Instabilität des Salzes liegen.

### 4.2. Strategien zur Einführung von WCAs in ein System

In diesem Abschnitt geben wir eine Übersicht, wie man ein WCA in ein gegebenes System einführen kann. Um die

**Tabelle 1:** Verfügbare Ausgangsmaterialien zur Synthese von WCA-Salzen ( $R^F$ =fluorierter Alkylrest,  $Ar^F$ =fluorierter Arylrest).

WCA	$Li^+$	$Ag^+$	$Tl^+$	$M^+$	$CPh_3^+$	$H^+$	$[H(OEt_2)_2]^+$	$H(L)^+$	$N(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)^{+b}$
$[Al(OR^F)_4]^-$	[47–49]	[47]	[48b, 50]	$Cs^{+51}$	[51]	–	[55a]	–	[48c]
$[Al(OAr^F)_4]^-$	[49, 52]	–	–	–	[52]	–	–	–	–
$[M(OR^F)_n]^-$	$Nb^{[49, 100]}$	–	–	–	[100]	–	–	–	–
$[M(OAr^F)_n]^-$	$Nb, Ta, Y,$ $La^{[49, 52]}$	–	–	–	$Nb, Ta, Y,$ $La^{[52]}$	–	–	–	$B^{[53]}$
$[M(OTeF_5)_n]^-$	–	$Sb, Nb^{[64]}$ $B^{[62]}$	$B^{[62]}$	$Sb: Cs^{+65}$ $Nb, Ta: Cs^{+66}$	$Sb, Nb^{[64]}$ $B^{[62]}$	–	–	–	$As, Sb, Bi,^{[63, 64]} Nb,$ $Ta,^{[66]} B^{[62]}$
$[B\{C_6H_3(CF_3)_2\}_4]^-$	[121]	–	–	$Na^{+121, 122}$	–	–	[122b, 128]	–	[129]
$[B(C_6F_5)_4]^-$	[6]	–	–	–	[123]	–	[130]	$L=C_6Me_5H^{[34c]}$	[122b, 131]
$[B(C_6F_4R)_4]^-$	$4-CF_3,^{[10]}$ $SiPr_3, SiMe_2-$ $tBu^{[11b]}$	–	–	–	$CF_3,^{[10]} SiPr_3,$ $SiMe_2tBu^{[11]}$	–	–	–	$B,^{[12][h]} 4-CF_3,^{[10]}$
$[(F_5C_6)_3B(\mu-X)-B(C_6F_5)_3]^{n-}[e]$ andere Borate	$C_6F_4,^{[17]}$ $C_3H_3N_2^{[19][f]}$ $[B(CF_3)_4]^{-25}$	–	–	$Na^+, NH_2^{[21]}$ $K^+, Cs^+:$ $B(CF_3)_4^{-},^{[25]}$ $Na^+, C^{[8][i]}$	$NH_2^{[21]}$ $CN^{[18]}$ $A^{[90][g]}$	–	$NH_2^{[21]}$ $C_3H_3N_2^{[19][f]}$ $A^{[23][g]}$	–	$C_3H_3N_2,^{[17, 20]} CN^{[18]}$ –
$[1-H-CB_{11}R_XX_6]^-$	[a]	–	[124]	–	$Cs^{+33, 124b}$	[124b, c]	[34]	[132]	$C_6H_6,^{[34]}$ $Ph_2CO,$ $PhNO_2^{[132]}$
$[CB_{11}R_XX_{12-x}]^-$	[98, 125]	[38, 39]	[125]	$Cs^{+39-41} Na^+,$ $K^+, Rb^+, Cs^{+125}$	[39]	[133]	[133]	[133]	[38]
$[CB_9R_XX_{10-x}]^-$	–	[44]	–	$Cs^{+44}$	[44]	[133]	[133]	[133]	[44]
$[CB_{11}R_XF_{12-x}]^-$	–	[43]	–	$Cs^{+43}$	[43, 126, 127]	–	–	–	[43]

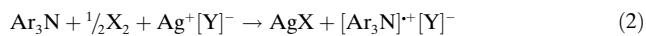
[a]  $R=H, Me, X=Cl, Br, I.$  [b]  $R^1-R^4=H, Me, Et, Ph$  usw.; auch Imidazoliumsalze bei ionischen Flüssigkeiten. [c]  $R=H, Me, CF_3.$  [d]  $R=H, Me, Et.$  [e]  $\mu-X$ =anionischer Brückenligand wie  $CN^-$ , Imidazolyl,  $NH_2, -C_6F_4;$   $n=1, 2.$  [f] Auch mit  $X=4,5$ -Dimethylimidazol, Benzimidazol. [g]  $A=[C_6F_4-1,2-\{B(C_6F_5)_2\}(\mu-X)]^-$  ( $X=F, OCH_3, OC_6F_5$ ). [h]  $B=[B\{C_6F_4-4-C(C_6F_5)_2F\}_4]^-.$  [i]  $C=[B(Ar^F)_4]^-$  ( $Ar^F=C_6H_3-3,5(C_6F_{13})_2$ ).

Vorgehensweise zu erläutern, werden nur ausgewählte Beispiele für jeden Reaktionstyp beschrieben.

#### 4.2.1. Direkte Oxidation des Substrats

Silbersalze von WCAs oxidieren Übergangsmetallkomplexe mit mittlerem Oxidationspotential. Wegen der guten Löslichkeit der WCA-Salze in schwach koordinierenden Lösungsmitteln können diese Reaktionen z.B. auch in Dichlormethan ausgeführt werden. In diesem Lösungsmittel hat das  $Ag^+/Ag^0$ -Redoxpaar auch das höchste Oxidationspotential;<sup>[134]</sup> so wird Ferrocen durch  $Ag^+[Al(OR^F)_4]^-$  ( $R^F=C(CF_3)_3$ ) in Dichlormethan zu  $[Cp_2Fe]^+[Al(OR^F)_4]^-$  oxidiert.<sup>[135]</sup>

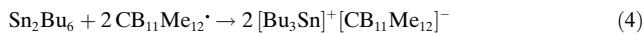
Eine andere Klasse von Oxidationsmitteln sind die  $NAr_3^+$ -Radikalkationsalze ( $Ar=$ halogenierter oder nichthalogenierter Arylligand) von WCAs, die durch Reaktion von  $Ag^+[Y]^-$  ( $Y=WCA$ ; Gl. (2)) mit  $X_2$  ( $X=Cl, Br$ ) und  $NAr_3$  gebildet werden.



Das Oxidationspotential der  $[NAr_3]^+$ -Salze kann durch den Grad der Halogenierung des Arylliganden abgestimmt werden. Oxidierende  $[NAr_3]^+$ -Salze der Carboran-Anionen wurden kürzlich zur Erzeugung von stabilen Fullerene-Kationen eingesetzt [Gl. (3);  $X^-=[CB_{11}H_6Cl_6]^-$ .]<sup>[36, 136]</sup>



Die freien Amine  $NAr_3$ , die als Nebenprodukt gebildet werden, sind aus elektronischen und sterischen Gründen schwache Lewis-Basen. Ein starkes Oxidationsmittel ist das Radikal  $CB_{11}Me_{12}^{+137}$  das zur Synthese eines stabilen  $[Bu_3Sn]^+$ -Kations herangezogen wurde [Gl. (4)].<sup>[138]</sup>

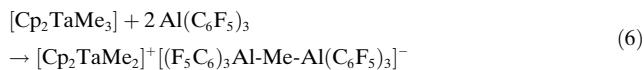


Die Bildung von  $[SbX_4]^+$  ( $X=Cl, Br$ ) aus  $2Sb(OTeF_5)_3$  und  $2X_2$  ist ein Beispiel für eine Disproportionierung mit WCA-Bildung. Diese erfolgt nach der intermediären Oxidation von  $Sb(OTeF_5)_3$  zu  $Sb(OTeF_5)_3X_2$  [Gl. (5);  $X=Cl, Br$ .]<sup>[69]</sup>

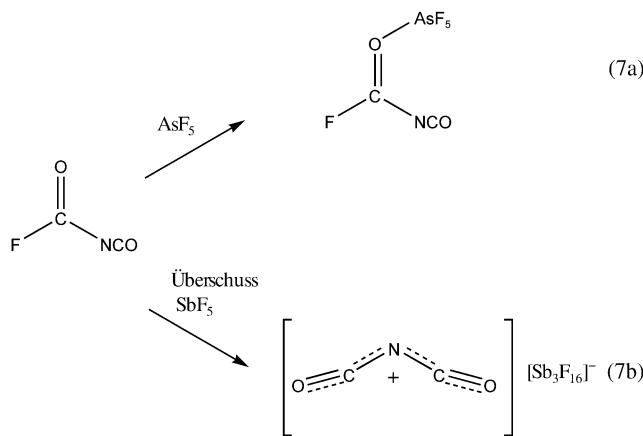


#### 4.2.2. Reaktionen mit starken Lewis-Säuren

Eine vielseitige Reaktion ist die Methylgruppen-Abstraktion von  $[Cp_2M(CH_3)_x]$  ( $M=Ti, Zr, Hf, Ta; x=2, 3$ ) durch starke metallorganische Lewis-Säuren.<sup>[3]</sup> In der klassischen Reaktion reagiert  $B(C_6F_5)_3$  (und verwandte Lewis-Säuren) mit  $[Cp_2ZrMe_2]$  zu einem Kontaktionspaar  $[Cp_2ZrMe^+, MeB(C_6F_5)_3^-]$  (siehe Abschnitt 2.5.2). Ein ungewöhnlicheres Beispiel ist die Reaktion von  $[Cp_2TaMe_3]$  mit zwei Äquivalenten  $Al(C_6F_5)_3$  unter Bildung von  $[Cp_2TaMe_2]^+[F_5C_6)_3Al-Me-Al(C_6F_5)_3^-$ , das eine verbrückende Methylgruppe im Anion enthält [Gl. (6)].<sup>[139]</sup>



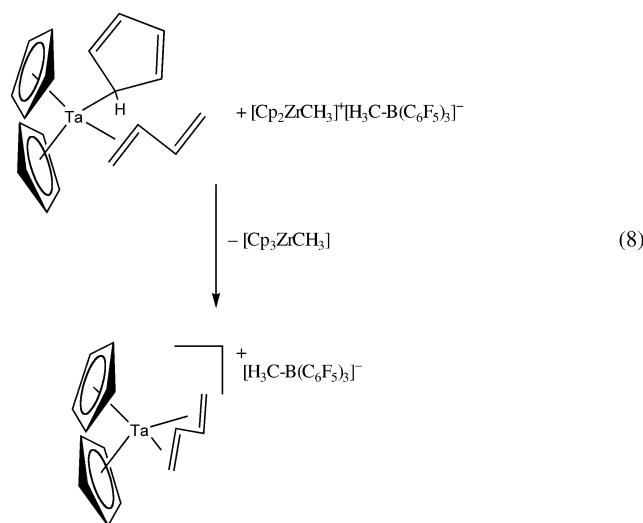
Bei der Verwendung von Lewis-Säuren zur Erzeugung von Anionen kann eine konkurrierende Bildung von Lewis-Säure-Base-Addukten eintreten. Wird nur ein Äquivalent  $\text{MF}_5$  mit  $\text{FC(O)NCO}$  umgesetzt, so bildet sich lediglich das Sauerstoff-Addukt  $\text{F}_5\text{M}\leftarrow\text{OC(F)NCO}$  ( $\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$ ) [Gl. (7a)].<sup>[140]</sup> Erst bei Verwendung eines großen Überschus-



ses der Lewis-Säure  $\text{SbF}_5$  (hierbei erhöht sich ihre Lewis-Acidität) kann auch die C-F-Bindung in  $\text{FC(O)NCO}$  heterolytisch unter Bildung des gewinkelten  $\text{OCNCO}^+$ -Kations gespalten werden [Gl. (7b)].<sup>[140]</sup>

#### 4.2.3. Hydrid- und Alkyl-Abstraktion

Ein Prototyp der Hydrid- und Alkyl-Abstraktion ist die Umsetzung von  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ -Salzen von WCAs mit  $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_x]$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}; x=2, 3$ ). Diese Reaktion liefert aktive Olefinpolymerisationskatalysatoren wie  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+ \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (und  $\text{MeCPh}_3$ ) aus  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  und  $\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ .<sup>[3]</sup> Jordan et al. zeigten,<sup>[141]</sup> dass die Alkyl-Abstraktion mit  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  auch zur Herstellung von niedrig koordinierten kationischen Aluminium- und Indiumkomplexen verwendet werden kann, sofern die Liganden am Metallatom hinreichend sperrig sind, um die Zersetzung des



Anions zu verhindern. Allerdings fanden Bochmann et al., dass sich das  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion in Gegenwart des sterisch nicht abgeschirmten  $\text{AlMe}_2^+$ -Ions zersetzt. Die Reaktion von  $\text{AlMe}_3$  und  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  in der geeigneten Stöchiometrie ist sogar der beste Zugang zu  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .<sup>[15b]</sup>

Auch das Kontaktionenpaar  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  kann zur Abstraktion anionischer Liganden von Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden (z.B.  $\text{Cp}^-$  von  $[\text{Cp}_3\text{Ta}(\text{L})]$ ; L = Butadien) [Gl. (8)].<sup>[142]</sup>

Eine Alternative zur Methyl-Abstraktion ist die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung, sofern der Alkylgruppenmindestens ein  $\beta$ -Hydridatom trägt. Ein aktuelles Beispiel für diese Reaktion ist die Umsetzung von  $\text{AlEt}_3$  mit  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{CB}_{11}\text{X}_6\text{H}_6]^-$  unter Bildung von aluminiumpartigem molekularem  $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CB}_{11}\text{X}_6\text{H}_6)$  [Gl. (9); X = Cl, Br].<sup>[37]</sup>



Im strukturell charakterisierten  $\text{Et}_2\text{Al}(\text{CB}_{11}\text{Br}_6\text{H}_6)$ <sup>[37]</sup> bildet das Al-Atom zwei relativ starke Al-Br-Bindungen (etwa 256 pm), die die Elektrophilie des Al-Atoms im Vergleich zum bislang unbekannten freien zweifach koordinierten  $\text{AlEt}_2^+$ -Ion stark herabsetzen (siehe auch Abbildung 12 in Abschnitt 6.1). Eine ähnliche, aber dimere Verbindung wurde durch Umsetzung von  $\text{AlR}_3$  mit  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{Me-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$  erhalten (R = Me, Et).<sup>[126]</sup>

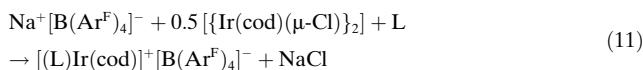
Die direkte Hydrid-Abspaltung ist der Schlüssel zur Synthese der „Silylum-artigen“ Spezies  $\text{R}_3\text{Si-CB}$  [Gl. (10)].<sup>[143]</sup> Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung



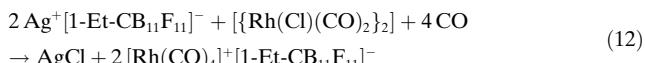
der stabileren C-H-Bindung anstelle der ursprünglichen Si-H-Bindung. Bis vor kurzem waren alle strukturell charakterisierten „Silylum-artigen“ Spezies entweder direkt an ein Anion gebunden oder durch ein Lösungsmittelmolekül (Benzol oder Toluol) koordiniert. Allerdings enthält die 2002 publizierte Festkörperstruktur von  $[\text{Mes}_3\text{Si}]^+[\text{CB}_{11}\text{Cl}_6\text{Me}_6]^-$  (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) ein trigonal planares  $[\text{Mes}_3\text{Si}]^+$ -Ion und lässt keinerlei Si-Anion-Wechselwirkungen erkennen.<sup>[35]</sup> Dies belegt, dass ein echtes dreifach koordiniertes und ungestörtes, isoliertes  $[\text{Mes}_3\text{Si}]^+$ -Ion vorliegt.<sup>[35]</sup> Somit wurde das seit langem offene „Silylumionen-Problem“<sup>[143]</sup> mithilfe eines der neuen WCAs gelöst!<sup>[35]</sup>

#### 4.2.4. Metathesereaktionen

Ein weiterer Ansatz zur Einführung von WCAs in ein gegebenes System sind Metathesereaktionen von  $\text{M}^+[\text{X}]^-$  ( $[\text{X}]^- = \text{WCA}$ ,  $\text{M}^+ =$  einwertiges Metall wie Li, Na, Ag, Ti) mit labilen oder teilweise auch mit kovalent gebundenen Halogenidliganden. Gleichung (11) ( $\text{Ar}^F = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ , L = 2-(Phosphanylaryl)oxazolin, cod = Cyclooctadienyl) zeigt ein aktuelles Beispiel aus der Katalyse.<sup>[144]</sup>

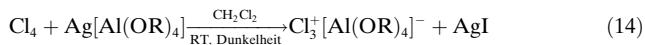


Da die Gitterenthalpien der Silberhalogenide außerordentlich hoch sind und folglich eine besonders hohe Triebkraft zur Ionisierung bereitstellen, erweist sich  $\text{Ag}^+$  in vielen Fällen als das beste Kation, um Halogenidliganden von einem Substrat zu abstrahieren. Allerdings kann Silber nicht eingesetzt werden, wenn das Substrat durch  $\text{Ag}^+$  oxidiert wird (siehe Abschnitt 4.2.1). Zwei aktuelle Beispiele aus dem Bereich der homoleptischen Carbonylmethall-Kationen, die Synthese von  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+[\text{1-Et-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ <sup>[145]</sup> und  $[\text{Cu}(\text{CO})_4]^+[\text{1-Et-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ , verdeutlichen dies [Gl. (12) und (13)].<sup>[42]</sup>



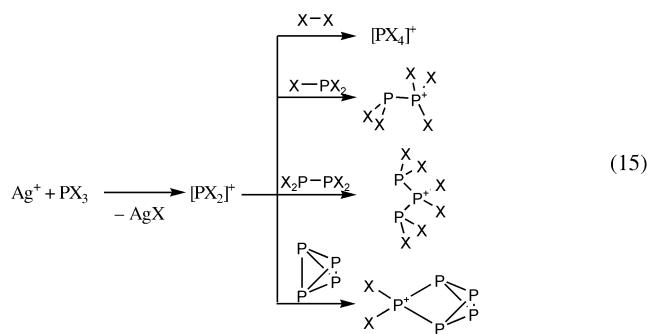
Zur Erzeugung des homoleptischen Carbonylrhodium-Kations muss das donorfreie Silbersalz  $\text{Ag}^+[\text{1-Et-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$  eingesetzt werden. Mit dem Benzol-Addukt  $[\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+[\text{1-Et-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$  entsteht  $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{CO})_2]^+[\text{1-Et-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ .<sup>[145]</sup> Dies macht deutlich, dass bei der Synthese solcher elektrophiler Spezies strikte nichtbasische Bedingungen einzuhalten sind. Sogar üblicherweise als nichtbasisch eingestufte Lösungsmittel wie Benzol können mit den gebildeten Kationen reagieren!

Bei Verwendung von Silbersalzen guter WCAs wie  $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$  ( $\text{R}^F = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ ) in schwach basischen, aber polaren Solventien wie Dichlormethan können auch kovalent gebundene Halogensubstituenten in einfachen Molekülen wie  $\text{Cl}_4$  oder  $\text{PX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) als Halogenide abgespalten werden. So führte die Reaktion von  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$  mit  $\text{Cl}_4$  zu raumtemperaturstabilem  $[\text{Cl}_3]^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ , dem ersten Salz eines binären C-X-Kations ( $X = \text{Halogen}$ ), dessen Festkörperstruktur charakterisiert werden konnte [Gl. (14)].<sup>[60]</sup>



Zuvor waren  $\text{CX}_3^+$ -Ionen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) nur als Intermediate bei tiefen Temperaturen ( $-78^\circ\text{C}$ ) beobachtet worden.<sup>[146a,b]</sup> Wenn ein Kation mit dem (schwach basischen und schwach koordinierenden) Lösungsmittel kompatibel ist, können also auch Spezies, die zuvor nur als Intermediate bekannt waren, selbst bei Raumtemperatur stabil sein. Voraussetzung ist, dass die Kation-Anion-Wechselwirkungen durch ein robustes und sehr schwach koordinierendes Anion minimiert werden. Ein weiterer Beleg sind jüngste Studien zur Festkörperstruktur und Charakterisierung von reinem  $[\text{CX}_3]^+[\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ).<sup>[70]</sup>

Die Wahl des Lösungsmittels entscheidet bei Silbersalz-Metathesereaktionen häufig über das Gelingen einer geplanten Umsetzung. So bildet sich bei der Reaktion von  $\text{Ag}^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$  mit  $\text{PX}_3$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) in Dichlormethan bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  das Carben-analoge  $\text{PX}_2^+$ -Ion als Intermediat.<sup>[59]</sup> Dieses insertiert als Elektrophil in die X-X-, P-X- oder P-P-Bindung von  $\text{X}_2$ ,  $\text{PX}_3$ ,  $\text{P}_2\text{I}_4$  oder  $\text{P}_4$  unter Bildung der binären P-X-Kationen  $[\text{PX}_4]^+$ ,  $[\text{P}_2\text{X}_5]^+$ ,  $[\text{P}_3\text{I}_6]^+$  und  $[\text{P}_5\text{X}_2]^+$  [Gl. (15)].<sup>[59]</sup>



Hingegen schlägt die Aktivierung der P-Br-Bindung von  $\text{PBr}_3$  bereits in wenig stärker polaren Lösungsmitteln wie 1,2-Dichlorethan fehl. Mischungen aus  $\text{PBr}_3$  und  $\text{Ag}^+[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$  in 1,2-Dichlorethan reagieren nicht einmal bei Raumtemperatur, während die gleiche Mischung in Dichlormethan spontan bei  $-78^\circ\text{C}$  reagiert.<sup>[59]</sup> Dies verdeutlicht erneut die Bedeutung der Wahl des Lösungsmittels, wenn das maximale Halogenid-Abstraktionsvermögen des  $\text{Ag}^+$ -Ions ausgeschöpft werden soll. Dichlormethan scheint in dieser Hinsicht eines der besten Lösungsmittel zu sein.

#### 4.2.5. Reaktionen mit Brønsted-Säuren

Eine neue Klasse von Supersäuren, d. h. Brønsted-Säuren, die die Acidität reiner Schwefelsäure übertreffen, wurde durch Reed et al. eingeführt. Die Autoren erhielten  $\text{H}^+[\text{CB}]^-$  ( $[\text{CB}]^-$  = halogeniertes Carborat) durch Umsetzung des molekularen Silyliumcarborans  $\text{Et}_3\text{Si-CB}$  mit einem Überschuss flüssiger HCl [Gl. (16)];  $[\text{CB}]^- = [\text{CB}_{11}\text{R}_6\text{X}_6]^-$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .<sup>[34]</sup>

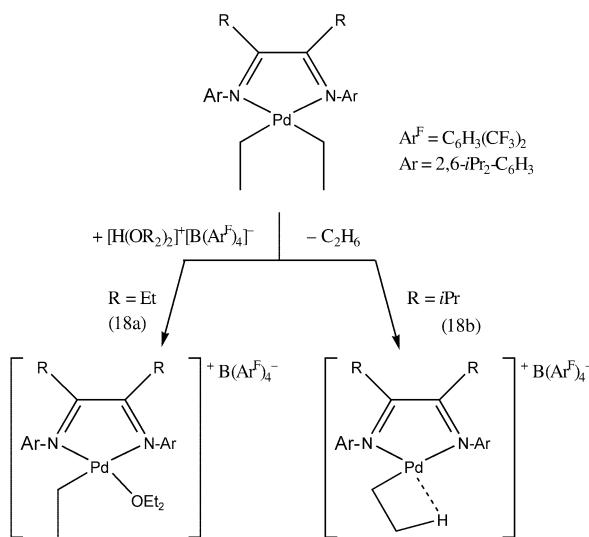


Die  $\text{H}^+[\text{CB}]^-$ -Supersäuren können in kleinen Mengen in Form von wägbaren, temperaturstabilen und nichttoxisierenden Feststoffen hergestellt werden. Im Unterschied zu den klassischen (oxidierenden) Supersäuren  $\text{HF/SbF}_5$  und  $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$  geht die Superacidität von  $\text{H}^+[\text{CB}]^-$  nicht mit einer Lewis-Acidität einher. Diese hilfreiche Eigenschaft ermöglichte die erste erfolgreiche Protonierung eines Fulleren (zu  $\text{HC}_{60}^+$ ), während mit konventionellen Supersäuren und starken Mineralsäuren lediglich Zersetzung beobachtet wurde [Gl. (17)].<sup>[36]</sup>  $\text{H}^+[\text{CB}]^-$  protoniert auch schwach basische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und Nitrobenzol.<sup>[34]</sup>

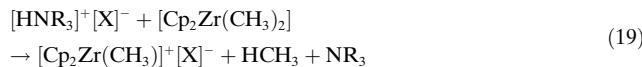


Die einfacher zugänglichen, aber gegenüber  $\text{H}^+[\text{CB}]^-$  schwächeren Brønsted-Säuren  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{X}]^-$  werden seit ihrer ersten Erwähnung in der Literatur 1992 ( $[\text{X}]^- = [\text{B}(\text{Ar}^F)_4]^-$ ; „Brookharts Säure“)<sup>[122b, 128a]</sup> und 2000 ( $[\text{X}]^- = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ; „Jutzis Säure“)<sup>[130]</sup> besonders in der Katalyse häufig eingesetzt. Es sollte erwähnt werden, dass Taube und Wache<sup>[122b]</sup> die Herstellung von  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{B}(\text{Ar}^F)_4]^-$  bereits einige Monate vor der Veröffentlichung von Brookhart et al.<sup>[128a]</sup> publiziert haben und  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{B}(\text{Ar}^F)_4]^-$  korrektweise „Taubes Säure“ genannt werden sollte. Beide Säuren werden häufig zur Protonolyse von Alkylübergangsmetall-

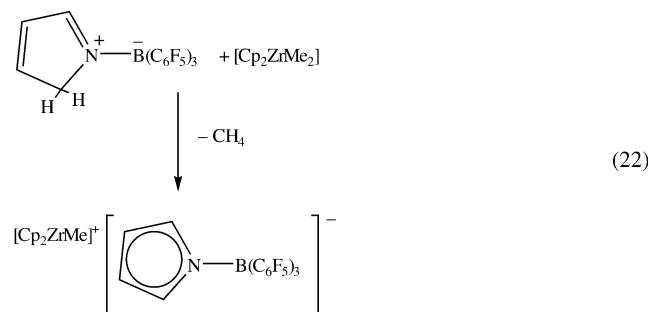
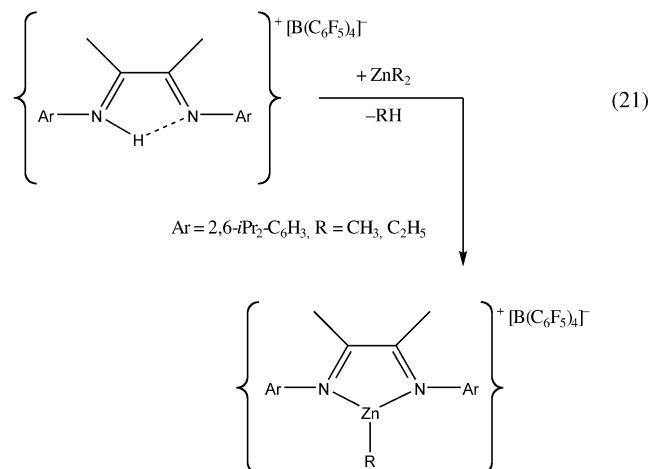
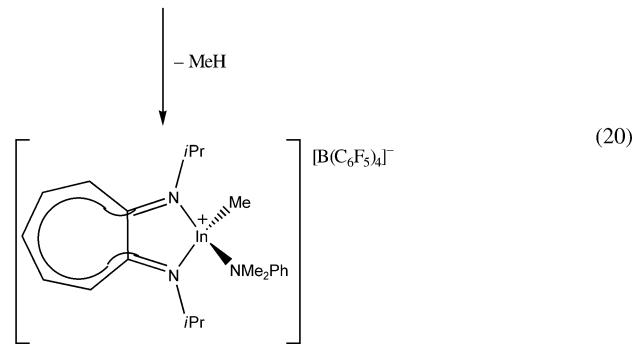
komplexen  $[M]R$  zum Kation  $[M]^+$  und dem Alkan  $RH$  eingesetzt. Ein anschauliches Beispiel für die Effekte, mit denen bei solchen Reaktionen gerechnet werden muss, ist die Protonolyse eines Diethyldiiminopalladium-Komplexes mit den beiden ähnlichen Brønsted-Säuren  $[H(OEt_2)_2]^+[B(Ar^F)_4]^-$  und  $H(OiPr_2)_2^+[B(Ar^F)_4]^-$  [Gl. (18a)].<sup>[147]</sup> Die Protonolyse mit der Säure  $[H(OEt_2)_2]^+[B(Ar^F)_4]^-$ , die den weniger sperrigen Donor enthält, führt zum  $OEt_2$ -Komplex des Ethylpalladiumkations [Gl. (18a)]. Mit dem sterisch anspruchsvolleren  $H(OiPr_2)_2^+[B(Ar^F)_4]^-$  entsteht hingegen das agostische Ethylpalladiumkation [Gl. (18b)].<sup>[147]</sup>



Reaktionen tertiärer Ammoniumsalze  $[HNR_3]^+[X]^-$  ( $[X]^- = \text{WCA}$ ) mit metallorganischen Verbindungen sind mit den Reaktionen protonierter Ether verwandt [Gl. (19)].



Eingesetzt werden meist Dimethylaniliniumammoniumsalze. Dieser Ansatz funktioniert nur mit Substraten, bei denen die niedrigere Brønsted-Acidität der  $[HNR_3]^+$ -Salze zur Protonierung der metallorganischen Verbindungen ausreicht. Zudem darf das während der Reaktion freigesetzte Amin nicht an das gebildete Kation koordinieren. Ein Beispiel für diese Nebenreaktion ist die Koordination des bei der Umsetzung von  $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]^+[B(C_6F_5)_4]^-$  mit  $[(i\text{Pr}_2\text{ati})\text{InMe}_2]$  ( $i\text{Pr}_2\text{ati} = N,N'$ -Diisopropylaminotroponiminat) durch Protonolyse gebildeten Dimethylanilins ( $\text{Me}_2\text{NPh}$ ) [Gl. (20)]. Eine elegante Variante dieser Reaktion, bei der zugleich das Kation und der Ligand eingeführt werden, wurde kürzlich von Bochmann et al. beschrieben [Gl. (21)].<sup>[148]</sup> Das Iminiumsalz von  $[B(C_6F_5)_4]^-$  reagiert mit Dialkylzinkkomplexen zum Diiminoalkylzinkkation, das die Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden und  $\epsilon$ -Caprolacton katalysiert.<sup>[148]</sup> Eine verwandte neutrale Brønsted-Säure ist das dipolare Pyrroliumborat ( $H_5C_4N\text{B}(C_6F_5)_3$ ), das  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$  unter Freisetzung von Methan zu  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+[(H_4C_4N)\text{B}(C_6F_5)_3]^-$  protoniert [Gl. (22)].<sup>[149]</sup>



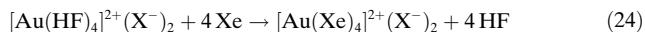
#### 4.2.6. Nucleophile Substitution am und Addition an das Kation eines WCA-Salzes

Reine nucleophile Substitutionsreaktionen am Kation eines WCA-Salzes sind selten. Ein illustratives Beispiel für eine solche Reaktion ist die Substitution des Fluoratoms in  $[\text{N}_2\text{F}]^+$ -Ionen durch einen  $\text{N}_3$ -Liganden unter Bildung des Pentastickstoffkations  $\text{N}_5^+$  und HF (Gl. (23);  $[X]^- = [\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ ).<sup>[150]</sup>



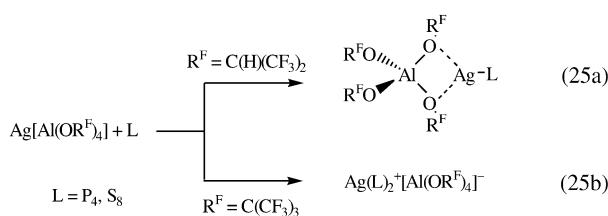
Andere Reaktionen können formal als Additionen beschrieben werden; ein neueres, aufsehenerregendes Beispiel wäre die Addition von vier  $\text{Xe}$ -Atomen in die Koordinationssphäre des  $\text{Au}^{2+}$ -Dikations unter Bildung des  $[\text{Au}(\text{Xe})_4]^{2+}$ -Salzes.<sup>[77]</sup>

Ein echtes nichtkoordiniertes Kation existiert in Lösung naturgemäß nicht, denn selbst wenn das WCA schwach genug koordinierend ist, um *nicht* mit dem Kation wechselzuwirken, werden Lösungsmittelmoleküle dies übernehmen. Daher sollte die in diesem Beispiel betrachtete Addition genau genommen als Substitution des Lösungsmittels HF durch atomares Xenon formuliert werden [Gl. (24);  $X^- = [Sb_2F_{11}]^-$ ].

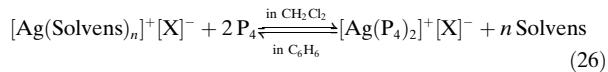


Aus Gleichung (24) lässt sich schließen, dass atomares Xe gegenüber dem  $Au^{2+}$ -Dikation eine stärkere Base ist als das Anion  $[Sb_2F_{11}]^-$  und das Lösungsmittel Fluorwasserstoff. Wenn schwache Liganden an ein Kation koordiniert werden sollen, ist daher die Wahl des Lösungsmittels und des WCA von entscheidender Bedeutung. Um stabile Lewis-Säure-Base-Addukte zu erhalten, müssen sowohl die Anion-Kation- als auch die Kation-Lösungsmittel-Wechselwirkungen minimiert werden und in Summe ungünstiger sein als die Wechselwirkungen mit dem schwachen Liganden. Der Sachverhalt sei an einer Serie von Ag-P<sub>4</sub>- und Ag-S<sub>8</sub>-Komplexen verdeutlicht:

- 1) Einfluss des Gegenions: Es sind einige  $Ag[Al(OR^F)_4]$ -Silbersalze mit  $R^F = C(H)(CF_3)_2$ ,  $C(Me)(CF_3)_2$  und  $C(CF_3)_3$  bekannt, wobei das perfluorierte  $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Ion am schwächsten nucleophil ist. Die Umsetzung von  $Ag[Al(OR^F)_4]$  mit einem Überschuss der Liganden P<sub>4</sub><sup>[56]</sup> oder S<sub>8</sub><sup>[58]</sup> führt im Falle der etwas basischeren Anionen mit  $R^F = C(H)(CF_3)_2$  und  $C(Me)(CF_3)_2$  zu den molekularen Addukten ( $L$ ) $Ag[Al(OR^F)_4]$  ( $L = P_4, S_8$ ), in denen das Anion direkt an das Ag-Zentrum koordiniert [Gl. (25a)]. Gegenüber dem am wenigsten basischen  $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ -Ion sind P<sub>4</sub> und S<sub>8</sub> jedoch stärkere Lewis-Basen, weshalb die  $Ag(L)^+$ -Ionen ein weiteres Äquivalent L koordinieren und die Salze  $Ag(L)_2^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  bilden [Gl. (25b)]:<sup>[56, 58]</sup>

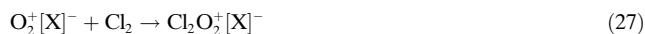


- 2) Einfluss des Lösungsmittels: Bei einer Mischung von  $Ag^+[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$  und zwei Äquivalenten P<sub>4</sub> in Dichlormethan liegt das in Gleichung (26) ( $[X]^- = [Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ ) gezeigte Gleichgewicht vollständig



auf der rechten Seite. Wird das gegenüber dem  $Ag^+$ -Ion nur sehr schwach basische Lösungsmittel Dichlormethan gegen das stärker koordinierende Benzol ersetzt, so verdrängen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Lösungsmittelmoleküle die P<sub>4</sub>-Liganden aus dem  $[Ag(P_4)_2]^+$ -Ion, und das Gleichgewicht verschiebt sich vollständig auf die linke Seite.<sup>[56]</sup>

Eine der wenigen bekannten reinen Additionen ist die Reaktion von O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Salzen mit Cl<sub>2</sub> zu den dunkelvioletten  $\pi^*$ - $\pi^*$ -gebundenen trapezoidalen Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Salzen (Gl. (27));



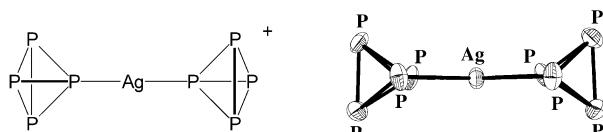
[X]<sup>-</sup> = [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>).<sup>[151]</sup> Die thermische Stabilität dieser Salze erhöht sich mit abnehmender Basizität des WCA und ist für das [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>-Ion am höchsten.<sup>[151]</sup>

## 5. Thermodynamische Betrachtung der besonderen Eigenschaften von Salzen schwach koordinierender Anionen

Salze großer und schwach koordinierender Anionen haben einige ungewöhnliche Eigenschaften, die sich leicht anhand einfacher thermodynamischer Born-Fajans-Haber-Kreisprozesse verstehen lassen. Generell erhöhen WCAs die Stabilität schwach gebundener und niedrig geladener Teilchen, bei denen es sich häufig um Spezies mit ungewöhnlichen Bindungssituationen handelt. Die Stabilisierung durch WCAs kann somit analog zur Chemie mit großen und sperrigen organischen Resten betrachtet werden, z.B. dem Wibergschen SiBu<sub>3</sub>-Liganden<sup>[152]</sup> oder dem Powerschen Terphenyl-Liganden,<sup>[153]</sup> die ebenfalls die Herstellung andernfalls instabiler Verbindungen ermöglichen. Genauso existiert eine enge Verbindung zur Chemie mit großen und schwach koordinierenden Kationen wie [NMe<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>NMe<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (1,3,5-Hexamethylpiperidinium), [S(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [P(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.<sup>[154-156]</sup>

### 5.1. Gasphasenkationen in kondensierter Phase?

Viele ungewöhnliche geladene Teilchen von grundlegender Bedeutung wurden in der Gasphase mit massenspektrometrischen Verfahren identifiziert und charakterisiert. Oft sind die untersuchten Kationen hoch elektrophil, oder es handelt sich um nur schwach gebundene Lewis-Säure-Base-Addukte, die in kondensierter Phase mit den Gegenionen und/oder dem Lösungsmittel reagieren. Es war daher häufig nicht möglich, stabile Salze dieser Spezies zu erhalten und in kondensierter Phase durch konventionelle physikalische Methoden wie Schwingungs- und NMR-Spektroskopie oder Röntgenbeugung zu untersuchen. Die Verwendung von WCAs kann dazu beitragen, solche Verbindungen auch in Lösung oder im Festkörper zugänglich zu machen. Damit wäre es möglich, die empfindlichen quantenchemischen Rechnungen an Gasphasenkationen, die häufig flache Minima auf ausgedehnten Potentialhyperflächen einnehmen, experimentell zu verifizieren. Ein instruktives Beispiel ist die Struktur des  $[AgP_8]^+$ -Ions, das 1995 in der Gasphase erzeugt und massenspektrometrisch untersucht wurde.<sup>[157]</sup> Erste quantenchemische Rechnungen führten zu einer eckengebundenen  $[Ag(\eta^1-P_4)_2]^+$ -Struktur als globales Minimum,<sup>[157]</sup> während einer neueren Kristallstrukturanalyse zufolge das globale Minimum als kantengebundenes  $[Ag(\eta^2-P_4)_2]^+$  zu beschreiben ist (Abbildung 7).<sup>[56]</sup> Daher sollten strukturelle



**Abbildung 7.** Postulierte Struktur des  $[Ag(P_4)_2]^+$ -Ions in der Gasphase (links)<sup>[157]</sup> und beobachtete Struktur von  $[Ag(P_4)_2]^+[Al(OR)_4]^-$  im Festkörper (rechts).<sup>[56]</sup>

Schlussfolgerungen aus Gasphasenstudien, wenn möglich, stets in der kondensierten Phase validiert werden.

### 5.1.1. „Pseudo-Gasphasenbedingungen“ in kondensierter Phase

Um ein gegebenes Gasphasenkation in der kondensierten Phase zu stabilisieren, muss ein Gegenion und meist auch ein Lösungsmittel eingeführt werden. Im Festkörper bilden die Ion-Gegenion-Paare ein Ionengitter, in dem die Kationen dem Einfluss eines in der Gasphase fehlenden elektrostatischen Feldes (der Gitterenergie) ausgesetzt sind. Nachdem die Gitterenergie aber umgekehrt proportional zur Summe der Ionenradien (oder der Ionenvolumina) ist,<sup>[158]</sup> folgen für WCA-Salze automatisch sehr niedrige Gitterenergien (Tabelle 2). Die Werte sind sogar so niedrig, dass die

**Tabelle 2:** Thermochemische Volumina ( $V_{\text{therm.}}$ ) und Gitterenthalpien ( $U_{\text{pot.}}$ ) von  $M^+X^-$ -Salzen.

Salz	$V_{\text{therm.}} [\text{\AA}^3]$	$U_{\text{pot.}} [\text{kJ mol}^{-1}]$
$Li^+F^-$	27	1036 <sup>[a]</sup>
$Cs^+F^-$	43	740 <sup>[a]</sup>
$Cs^+[AsF_6]^-$	128	568 <sup>[b]</sup>
$Cs^+[Al(OR)_4]^-$ <sup>[c]</sup>	776	362 <sup>[b]</sup>
$[Ag(S_8)_2]^+[Al(OR)_4]^-$ (1) <sup>[c]</sup>	1169	326 <sup>[b]</sup>

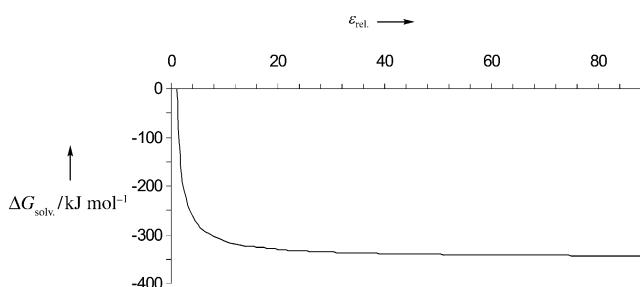
[a] Experimenteller Wert.<sup>[159]</sup> [b] Berechnet aus den thermochemischen Volumina.<sup>[158]</sup> [c] R = C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Gitterenergie von  $[Ag(S_8)_2]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$  (1, Tabelle 2) mit 326 kJ mol<sup>-1</sup> bereits die Sublimationsenthalpien molekularer Festkörper von vergleichbarem Atomgewicht erreicht, z.B. die von C<sub>60</sub> oder C<sub>70</sub> mit 175 und 200 kJ mol<sup>-1</sup> Sublimationsenthalpie [ $M_f = 1588$  (1), 721 (C<sub>60</sub>), 841 g mol<sup>-1</sup> (C<sub>70</sub>)].<sup>[58,159]</sup>

Vergleicht man die Gitterenergie von 1 (326 kJ mol<sup>-1</sup>) mit den Gitterenergien typischer Salze wie  $Li^+F^-$  (1036 kJ mol<sup>-1</sup>) und  $Cs^+F^-$  (740 kJ mol<sup>-1</sup>), so zeigt sich eindeutig, dass die Eigenschaften der Umgebung der Ionen in  $[Ag(S_8)_2]^+[Al(OR)_4]^-$  eher die Situation in der Gasphase (oder in einem molekularen Festkörper) als im starken elektrostatischen Feld eines klassischen Salzes widerspiegeln. Große WCAs haben Durchmesser im Nanometerbereich (z.B.  $[Al(OR)_4]^-$ : 1.25 nm,<sup>[47]</sup>  $[Sb(OTeF_5)_6]^-$ : 1.20 nm),<sup>[64]</sup> wodurch Anionen und Kationen beträchtlich separiert sind, was wiederum die Stärke der Coulomb-Wechselwirkungen sehr effektiv herabsetzt. Wegen der hochgradig fluorierten Oberflächen der meisten WCAs sind außerdem Dispersionswechselwirkungen schwach und *nicht* strukturbestimmend. Daher können die Bedingungen einer Kationen-Umgebung in einem Gitter aus großen und schwach koordinierenden

Anionen wie  $[Al(OR)_4]^-$  oder  $[Sb(OTeF_5)_6]^-$  durchaus als „Pseudo-Gasphasenbedingungen“ im Festkörper beschrieben werden.<sup>[58]</sup>

Auch in Lösung können „Pseudo-Gasphasenbedingungen“ herrschen: Salze mit kleineren Anionen sind gewöhnlich nur in polaren Medien mit hohen Dielektrizitätskonstanten wie Ethanol ( $\epsilon_{\text{rel.}} = 24$ ), Acetonitril ( $\epsilon_{\text{rel.}} = 35$ ) oder starken Säuren wie wasserfreier HF ( $\epsilon_{\text{rel.}} = 83$ ) löslich. WCA-Salze hingegen sind meist sehr gut löslich und ermöglichen auch die Verwendung von wenig polaren oder unpolaren Lösungsmitteln mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten im Bereich von  $\epsilon_{\text{rel.}} = 2$  bis 9 (Toluol bis Dichlormethan). In diesen wenig polaren Medien sind die Solvationsenthalpien, die die gelösten Ionen in Bezug auf die Gasphase stabilisieren, ebenfalls stark herabgesetzt. Aus der Auftragung der freien Solvationsenthalpie gegen  $\epsilon_{\text{rel.}}$  des Lösungsmittels (Abbildung 8) folgt,<sup>[160]</sup> dass der Effekt der Verringerung der



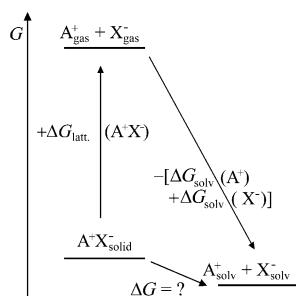
**Abbildung 8.** Auftragung der freien Solvationsenthalpien  $\Delta G_{\text{solv.}}$  (Born-Gleichung) eines einwertigen gelösten Ions mit einem Ionenradius von 200 pm gegen die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\text{rel.}}$  des Lösungsmittels.<sup>[160]</sup>

Dielektrizitätskonstanten beim Übergang von HF ( $\epsilon_{\text{rel.}} = 83$ ) zu Ethanol ( $\epsilon_{\text{rel.}} = 24$ ) deutlich kleiner ist als beim Übergang von Ethanol zu Dichlormethan ( $\epsilon_{\text{rel.}} = 9$ ) oder gar zu Toluol ( $\epsilon_{\text{rel.}} = 2$ ). In den wenig oder unpolaren Solventien erhalten die gelösten Ionen somit nur eine minimale Stabilisierung durch Solvationsenthalpien. Daher folgt, dass in Lösungen von WCA-Salzen in wenig oder unpolaren Lösungsmitteln näherungsweise Gasphasenbedingungen vorliegen, da keine Stabilisierung durch Solvatation erfolgt.

### 5.2. Einfluss der Anionengröße auf Gitter- und Solvationsenthalpien

Die im vorigen Abschnitt angesprochene hohe Löslichkeit von WCA-Salzen resultiert offensichtlich aus deren niedrigen Gitterenthalpien. Im Allgemeinen ist ein Salz löslich, wenn die Summe der freien Solvationsenthalpien des Kations A<sup>+</sup> und des Anions X<sup>-</sup> die Gitterenthalpie des Salzes A<sup>+</sup>X<sup>-</sup> übersteigt (Abbildung 9; entropische Beiträge spielen im Festkörper kaum eine Rolle, weshalb Gitterenthalpie und freie Gitterenthalpie praktisch gleich sind).

Wenn das WCA X<sup>-</sup> sehr groß und damit die Gitterenthalpie niedrig ist, dann ist die Summe der freien Solvationsenthalpien größer als die Gitterenthalpie, und das WCA-



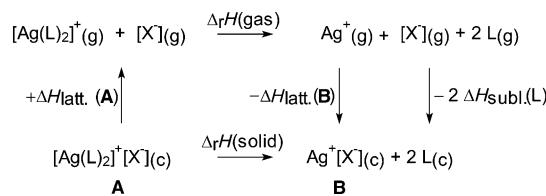
**Abbildung 9.** Born-Fajans-Haber-Kreisprozess für ein lösliches  $\text{A}^+\text{X}^-$ -Salz.

Salz ist folglich löslich. Um zu untersuchen, wie sich die Anionengröße auf die Löslichkeit eines  $\text{A}^+\text{X}^-$ -Salzes in einem wenig polaren Lösungsmittel auswirkt, wurde in einer Simulation der Ionenradius von  $\text{A}^+$  konstant auf etwa der Größe des  $\text{K}^+$ -Ions festgehalten und das Anion  $\text{X}^-$  von sehr klein (Halogenid) bis sehr groß (großes WCA) variiert. Die Solvatationsenthalpien von  $\text{A}^+\text{X}^-$  für drei wenig polare Lösungsmittel mit Dielektrizitätskonstanten von 2.2, 4.8 und 8.9 (für Toluol, Chloroform und Dichlormethan) wurden dann mit der Born-Gleichung<sup>[160]</sup> näherungsweise erhalten. Im nächsten Schritt wurden die Gitterenthalpien von  $\text{A}^+\text{X}^-$  mit der Passmore-Jenkins-Gleichung<sup>[158]</sup> abgeschätzt. Die Gitterenthalpien von  $\text{A}^+\text{X}^-$  und die Summe der freien Solvatationsenthalpien von  $\text{A}^+$  und  $\text{X}^-$  sind in Abbildung 10 gegen das thermochemische Volumen der  $\text{A}^+\text{X}^-$ -Salze aufgetragen.<sup>[161]</sup> Man erkennt, dass die Solvatations- und Gitterenthalpien mit wachsender Anionengröße stark abnehmen, allerdings unterscheiden sich die Kurvenverläufe: Mit zunehmender Anionengröße erreichen die Solvatationsenthalpien bald einen Plateauwert und bleiben nahezu konstant, während die Gitterenthalpien stetig mit zunehmender Anionengröße abnehmen. Je weniger polar das Lösungsmittel, desto später schneidet die Solvatationsenthalpie- die Gitterenthalpie-Kurve. Dieser Schnittpunkt ist gleichbedeutend mit

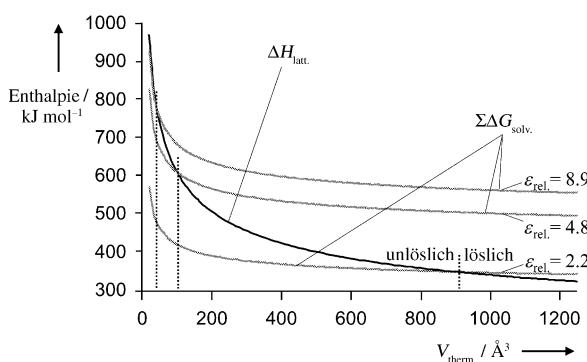
dem Übergang von unlöslich zu löslich. Demnach erzeugen nur sehr große  $\text{X}^-$ -Ionen mit einem Volumen von mehr als etwa  $890 \text{ \AA}^3$  eine hinreichend niedrige Gitterenthalpie, damit sich ein  $\text{A}^+\text{X}^-$ -Salz in Toluol löst (in Abbildung 10 durch gepunktete senkrechte Linien angedeutet). In polareren Solventien wie Chloroform und Dichlormethan können die Minimalgrößen der Anionen kleiner sein ( $120 \text{ \AA}^3$  bzw.  $60 \text{ \AA}^3$ ). In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis ist  $\text{K}[\text{Al}(\text{OR})_4]$  ( $V_{\text{therm.}} = 762 \text{ \AA}^3$ ) in Toluol geringfügig löslich,  $\text{K}[\text{BF}_4^-]$  ( $V_{\text{therm.}} = 77 \text{ \AA}^3$ ) hingegen nur in Dichlormethan. Natürlich sind diese Werte nicht als absolut anzusehen, da eine genaue Evaluierung der Solvationseffekte, Dispersionswechselwirkungen, Temperaturinflüsse usw. völlig fehlt. Der Trend allerdings sollte stimmen: Große WCAs bilden sehr gut lösliche Salze, die oft auch in wenig polaren Medien bei tiefer Temperatur in Lösung bleiben.

### 5.3. Stabilisierung schwach gebundener Komplexe

Außer durch ihre niedrige Basizität und ihre Oxidationsresistenz tragen große Gegenionen noch mit einem weiteren Term zur Stabilisierung schwach gebundener Lewis-Säure-Base-Addukte  $[\text{M}(\text{L})_n]^+[\text{X}]^-$  bei ( $\text{M}^+$  = einwertiges Kation,  $\text{L}$  = ungeladener, schwach gebundener Ligand,  $\text{X}^-$  = WCA), nämlich durch Reduzierung des Gewinns an  $\text{M}^+[\text{X}]^-$ -Gitterenthalpie bei der Dissoziation von  $[\text{M}(\text{L})_n]^+[\text{X}]^-$  zu  $\text{M}^+[\text{X}]^-$  und  $n\text{L}$  (Schema 2). Zum Beispiel betragen die berechneten



**Schema 2.** Born-Fajans-Haber-Kreisprozess zur Dissoziation eines festen Lewis-Säure-Base-Addukts  $\text{Ag}(\text{L})_2^+[\text{X}]^-$  zu  $\text{Ag}^+[\text{X}]^-$  und  $2\text{L}$ .



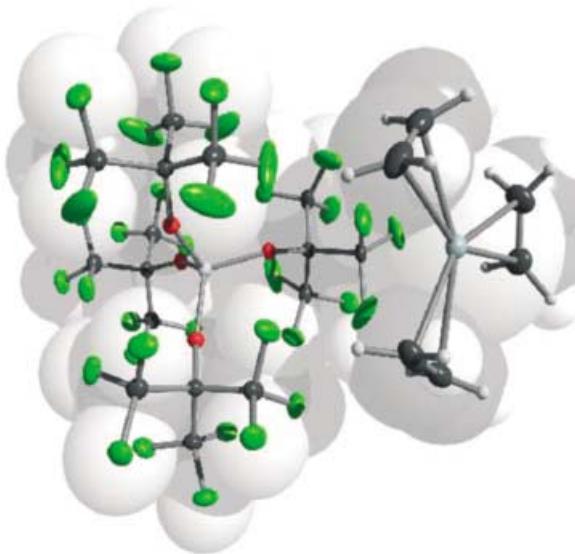
**Abbildung 10.** Auftragung der Gitterenthalpie eines  $\text{A}^+\text{X}^-$ -Salzes ( $\Delta H_{\text{latt.}}$ ) und der Summe der freien Solvatationsenthalpien von  $\text{A}^+$  und  $\text{X}^-$  ( $\Sigma \Delta G_{\text{solv.}}$ ) gegen das thermochemische Volumen  $V_{\text{therm.}}$  von  $\text{A}^+\text{X}^-$ . In der Simulation wurde die Größe von  $\text{A}^+$  konstant gehalten (ähnlich der von  $\text{K}^+$ ) und  $\text{X}^-$  von sehr klein (Halogenid) zu sehr groß (großes WCA) variiert. Die freien Solvatationsenthalpien in wenig oder unpolaren Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_{\text{rel.}}$  von 2.2, 4.8 und 8.9 (entsprechend Toluol,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurden abgeschätzt.<sup>[161]</sup>

Gitterenthalpien für  $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]^+[\text{X}]^-$  ( $[\text{X}]^- = [\text{AsF}_6]^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ) 393 und  $327 \text{ kJ mol}^{-1}$  und die der ligandenfreien Salze  $\text{Ag}^+[\text{X}]^-$  586 und  $361 \text{ kJ mol}^{-1}$  (thermochemische Volumina).<sup>[58, 158, 162]</sup> Die Gasphasenthalpie  $\Delta_r H(\text{gas})$  und die Sublimationsenthalpie von  $\text{S}_8$  sind in beiden Fällen gleich, sodass der einzige Unterschied auf die Gitterenthalpien zurückzuführen ist. Mit  $[\text{AsF}_6]^-$  beträgt der Gewinn an Gitterenthalpie bei der Dissoziation  $193 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mit  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  hingegen nur  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Somit ist das  $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Salz um  $159 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler gegen Dissoziation als das entsprechende  $[\text{AsF}_6]^-$ -Salz. Mit anderen Worten: Das große  $[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ -Ion stabilisiert feste Lewis-Säure-Base-Addukte von sehr schwachen Lewis-Basen  $\text{L}$ , bei denen der stabilitiesfördernde Gasphasenbeitrag  $\text{Ag}_{(\text{g})}^+ + 2\text{L}_{(\text{g})} \rightarrow [\text{Ag}(\text{L})_2]_{(\text{g})}^+$  um 100 bis  $160 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedriger ist als beim kleineren  $[\text{AsF}_6]^-$ -Ion.

Wenn der Standardzustand des Liganden  $\text{L}$  in Schema 2 der Gaszustand ist, dann entfällt der die Dissoziation fördernde Beitrag der Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{\text{subl.}}(\text{L})$ . Im

hier diskutierten Beispiel beträgt  $\Delta H_{\text{subl.}}(S_8) = 101 \text{ kJ mol}^{-1}$  (für zwei Moleküle  $S_8$  also  $202 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Bei Verwendung z.B. von gasförmigem CO als Ligand entfällt dieser destabilisierende Beitrag, weshalb  $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ -Salze hergestellt und vollständig charakterisiert werden können, obwohl die Gasphasen-Dissoziationsenthalpie  $\Delta H_{\text{diss}}$  des Prozesses  $[\text{Ag}(\text{L})_2]_{(\text{g})}^+ \rightarrow \text{Ag}_{(\text{g})}^+ + 2\text{L}_{(\text{g})}$  nur  $197 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{L} = \text{CO}$  (experimenteller Wert),<sup>[163]</sup> aber  $363 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{L} = S_8$  (Ab-initio-Rechnung) beträgt.<sup>[58]</sup>  $\Delta(\Delta H_{\text{diss}})$  beläuft sich damit auf  $363 - 197 = 166 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ist also weniger als die zweifache Sublimationsenthalpie von  $S_8$  ( $202 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Daher muss man zu der auf den ersten Blick ungewöhnlichen Schlussfolgerung kommen, dass (unter Vernachlässigung der Entropie) festes  $[\text{Ag}(S_8)_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  etwa 30 bis  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger stabil gegen Dissoziation zu festem  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  und festem  $S_8$  ist als (hypothetisches)  $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  gegen Dissoziation zu festem  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$  und gasförmigem CO. In Übereinstimmung mit dieser Aussage wurde bereits 1994 ein  $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$ -Salz mit dem gegenüber  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  kleineren  $[\text{B}(\text{OTeF}_3)_4]^-$ -Ion synthetisiert.<sup>[62,164]</sup>

Als ein weiterer Beleg gelang uns kürzlich die Erzeugung des Kations  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3]^+$  in Form des  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Salzes (Abbildung 11).<sup>[55]</sup>  $\text{Ag}^+$ -Komplexe von  $\text{C}_2\text{H}_4$  werden



**Abbildung 11.** Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ .<sup>[55]</sup>

als Stammverbindung der Übergangsmetall-Olefin-Komplexe ohne Rückbindung angesehen und sind daher von fundamentalem Interesse. Da sie in der kondensierten Phase schwierig zu stabilisieren sind, beschränken sich die Untersuchungen weitgehend auf quantenchemische und massenspektrometrische Studien.<sup>[165,166]</sup> Trotz vieler massenspektrometrischer Experimente sind jedoch nur  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_x]^+$ -Komplexe mit  $x = 1, 2$  in der Gasphase bekannt.<sup>[167]</sup> Die Bildung und strukturelle Charakterisierung eines  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Salzes mit  $x = 3$  war daher überraschend und belegt, dass die Umgebung eines Gitters aus

$[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ionen sehr weitgehend Gasphasenbedingungen im thermischen Gleichgewicht bei tiefer Temperatur entspricht. Die Addition des dritten  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Moleküls an  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]^+$  in der Gasphase wurde vermutlich wegen der niedrigen freien Bindungsenthalpie des dritten Liganden ( $\Delta G^\circ = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) nicht im Massenspektrum beobachtet.<sup>[55,166]</sup> Dies verdeutlicht, dass es offenbar schwierig ist, die in Translations-, Rotations- und Schwingungsniveaus gespeicherte Energie zu relaxieren. Diese kann in Summe größer sein als die Bindungsenthalpie des dritten Liganden und so eine Koordination verhindern. In WCA-Salzen kann diese Energie durch intermolekulare Schwingungskopplung an das Gitter abgegeben werden, sodass bei der eingestellten Temperatur Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden. Demnach können die Pseudo-Gasphasenbedingungen, die für die besten WCAs im Festkörper gelten, sogar besser sein als echte Gasphasenbedingungen in einem Massenspektrometer, wo das thermische Gleichgewicht nicht einfach zu erreichen ist. In dieser Hinsicht ist es gerechtfertigt, gute WCAs wie das  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ion als nichtkoordinierend zu bezeichnen.

#### 5.4. Stabilisierung niedrig geladener Spezies: Coulomb-Explosion von mehrfach geladenen Kationen

Mehrheit geladene polyatomige Kationen (und Anionen) sind in der Gasphase instabil und dissoziieren in kleinere und weniger geladene Teilchen. So ist das einfache  $\text{O}_2^{2-}$ -Ion, das im festen Zustand in Form vieler Salze weit verbreitet ist, in der Gleichgewichts-Gasphasenchemie instabil gegen den Zerfall in zwei  $\text{O}^-$ -Ionen. Die Triebkraft für diesen Prozess („Coulomb-Explosion“) ist die starke elektrostatische Abstößung der beiden benachbarten negativen Ladungen. Im Festkörper sind mehrfach geladene polyatomige Ionen wegen ihrer weitaus höheren Gitterenergie gegen Dissoziation in einfach geladene Ionen stabil.<sup>[168–170]</sup> Deutlich wird dies anhand der Kapustinskii-Gleichung der Gitterenergie  $U_{\text{pot.}}$  [Gl. (28)].

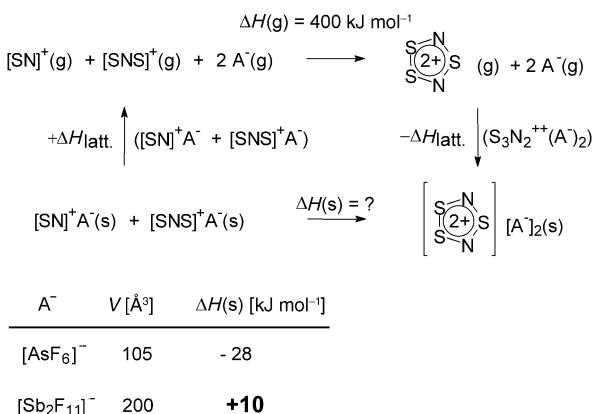
$$U_{\text{pot.}} = \frac{121.4 z_a z_b \nu}{r_a + r_b} \left( 1 - \frac{0.0345}{r_a + r_b} \right) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (28)$$

$z_a$  und  $z_b$  sind die Ladungen der Ionen,  $r_a$  und  $r_b$  die Ionenradien und  $\nu$  die Zahl der Ionen pro Formeleinheit (d.h. 2 für  $\text{A}^+\text{B}^-$ , 3 für  $\text{A}^{2+}\text{[B}^-]_2$ ). Daraus geht hervor, dass bei gleichen Ionenradien die Gitterenergie eines Salzes vom Typ  $\text{A}^{2+}\text{[B}^-]_2$  ( $\text{A}^{3+}\text{[B}^-]_3$ ) etwa dreimal (sechsmal) so groß ist wie die eines  $\text{A}^+\text{[B}^-]$ -Salzes. Somit sind Salze höher geladener polyatomiger Ionen, die in der Gasphase instabil sind, im Festkörper gitterstabilisiert.<sup>[168–170]</sup> Durch große WCAs werden nun die einfach geladenen gegenüber den mehrfach geladenen Kationen stabilisiert. Dieser Sachverhalt wird im Folgenden anhand zweier Grenzfälle diskutiert.

##### 5.4.1. Die Reaktion $[\text{S}_3\text{N}_2]^{2+} \rightarrow [\text{SN}]^+ + [\text{S}_2\text{N}]^+$

Durch Umsetzung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{AsF}_5$  wird der 6- $\pi$ -Hückel-Aromat  $[\text{S}_3\text{N}_2]^{2+}$  in Form seines  $[\text{AsF}_6]^-$ -Salzes erhalten.<sup>[171]</sup> In der Gasphase ist  $[\text{S}_3\text{N}_2]^{2+}$  um  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegen

Disproportionierung zu  $[SN]^+$  und  $[S_2N]^+$  instabil (Schema 3).<sup>[171]</sup> Die Auswertung des Born-Fajans-Haber-Kreisprozesses zeigte,<sup>[171]</sup> dass  $[S_3N_2]^{2+}(AsF_6^-)_2$  gegen Disproportionierung zu  $[SN]^+[AsF_6]^-$  und  $[S_2N]^+[AsF_6]^-$  nur um

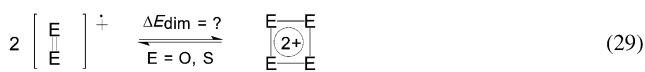


**Schema 3.** Coulomb-Explosion von gasförmigem  $S_3N_2^{2+}$  zu  $[SN]^+$  und  $[SNS]^+$ . Das Experiment zeigt im Festkörper die Bildung von  $S_3N_2^{2+}([AsF_6]^-)_2$  (kleines Anion), aber  $[SN]^+[Sb_2F_{11}]^-$  und  $[S_2N]^+[Sb_2F_{11}]^-$  (großes Anion).<sup>[171]</sup>

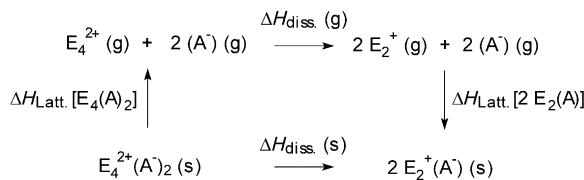
28 kJ mol<sup>-1</sup> stabil ist. Nach Verringerung der Gesamtgitterenergien durch Austausch des  $[AsF_6]^-$ -Ions ( $V_{\text{therm.}} = 105 \text{ \AA}^3$ ) gegen das größere  $[Sb_2F_{11}]^-$ -Ion ( $V_{\text{therm.}} = 200 \text{ \AA}^3$ ) wurden die einfach geladenen Dissoziationsprodukte  $[SN]^+[Sb_2F_{11}]^-$  und  $[S_2N]^+[Sb_2F_{11}]^-$  erhalten (Schema 3;  $\Delta_i H(s)$  beträgt  $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$  zugunsten der  $A^+B^-$ -Salze).<sup>[171]</sup>

### 5.4.2. Die Reaktion $E_4^{2+} \rightarrow 2E_2^+$ ( $E = O, S$ )

In den  $\pi$ -gebundenen gasförmigen  $O_2^+$ - und  $S_2^+$ -Ionen liegen kurze E-E-Abstände von 112 und 183 pm vor. Im Festkörper sind einfach geladene  $O_2^+$ -Salze mit einer mittleren Oxidationstufe des Sauerstoffs von +0.5 seit langem als Salze mit einer ganzen Reihe von Fluorometallat-Anionen bekannt. Im Unterschied dazu enthalten alle Schwefelverbindungen mit einer mittleren Oxidationstufe von +0.5 (beschrieben sind mehrere Fluorometallat-Anionen) das zweifach geladene formale Dimer  $S_4^{2+} = (S_2^+)_2$  [Gl. (29)].<sup>[168]</sup>



Warum sich im Festkörper kein  $O_4^{2+}$ -Salz bildet, lässt sich mit dem in Schema 4 gezeigten Born-Fajans-Haber-Kreisprozess erklären. Für  $E = O$  überwiegt der Gasphasenbeitrag, und wegen der kurzen (berechneten) O-O-Bindung in  $O_4^{2+}$  von 134 pm<sup>[168]</sup> ist die Coulomb-Abstoßung sehr groß, sodass  $\Delta H_{\text{diss.}}(g)$  1035 kJ mol<sup>-1</sup> exotherm ist.<sup>[168]</sup> Obwohl die Gitterenergie des  $A^{2+}(B^-)_2$ -Salzes  $O_4^{2+}[A]_2^-$  etwa dreimal größer ist als die des  $A^+[B^-]$ -Salzes, ist die Bildung von zwei Äquivalenten festem  $O_4^{2+}[AsF_6]^-$  um etwa 615 kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber der Bildung von festem  $O_4^{2+}(AsF_6^-)_2$  bevorzugt (Schema 4).<sup>[168]</sup> Wegen der größeren S-S-Abstände in  $S_4^{2+}$



**Schema 4.** Born-Haber-Kreisprozess zur Erläuterung der Bildung von festem  $O_4^{2+}A^-$  und  $S_4^{2+}(A^-)_2$  ( $A^- = [AsF_6]^-$ ).

(201 pm) und der stärkeren S-S-Einfachbindungen<sup>[172]</sup> ist  $\Delta H_{\text{diss.}}(g)$  in diesem Kreisprozess nur zu etwa 258 kJ mol<sup>-1</sup> exotherm.<sup>[173]</sup> Daher überwiegt im Festkörper die höhere Gitterenergie des  $A^{2+}(B^-)_2$ -Salzes, und die Bildung von  $S_4^{2+}([AsF_6]^-)_2$  ist um etwa 238 kJ mol<sup>-1</sup> begünstigt. Alle Versuche, die Gesamtgitterenergien durch den Ersatz des kleineren  $[AsF_6]^-$ -Ions ( $V_{\text{therm.}} = 105 \text{ \AA}^3$ ) durch das sehr große  $[Sb(OTeF_5)]^-$ -Ion ( $V_{\text{therm.}} = 725 \text{ \AA}^3$ )<sup>[65]</sup> zu minimieren und damit ein zum  $O_2^+$ -Salz analoges  $S_2^+$ -Salz im Festkörper zu stabilisieren, versagten. Nach einer thermochemischen Analyse müsste ein für die Synthese eines  $S_2^+$ -Salzes geeignetes WCA ein thermoochemisches Volumen von mindestens 5000  $\text{\AA}^3$  haben.<sup>[174]</sup> Derart große Anionen sind gegenwärtig jedoch unbekannt.

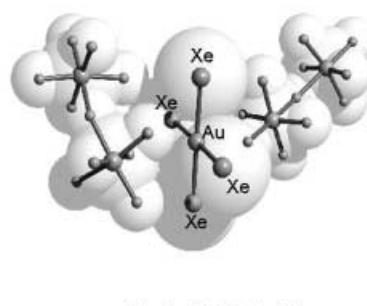
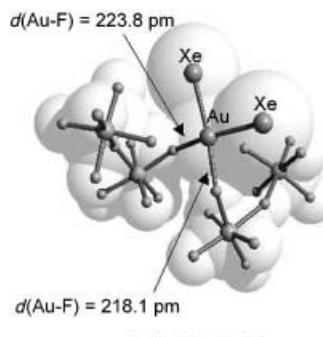
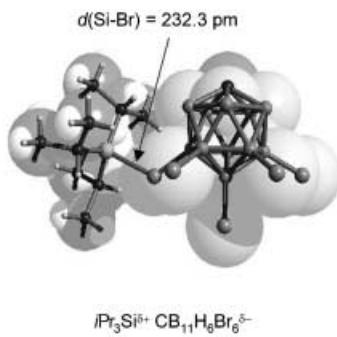
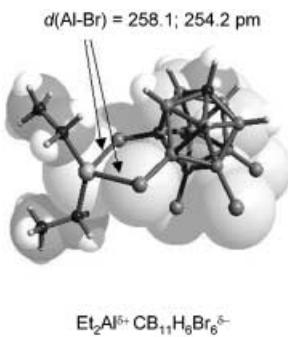
## 6. Grenzen schwach koordinierender Anionen

Nachdem wir bis hierhin die erstaunlichen Eigenschaften von WCAs bei der Stabilisierung von Salzen ungewöhnlicher und reaktiver Kationen vorgestellt haben, ist es nun angebracht, auch ihre Grenzen aufzuzeigen. Typische Einschränkung ergeben sich aus einer Koordination und Zersetzung der Anionen. Ausgewählte Beispiele werden im Folgenden aufgezeigt, andere wurden bereits in Abschnitt 2 erwähnt.

### 6.1. Koordination

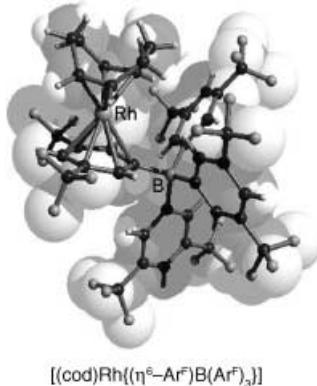
Praktisch alle der in Abschnitt 2 vorgestellten WCAs können durch ein geeignetes Kation koordiniert werden. So zersetzen die hoch reaktiven  $SiR_3^+$ - und  $AlR_2^+$ -Kationen ( $R = Me, Et, iPr$ ) fast sämtliche WCAs. Die Ausnahme sind halogenierte Carborate, mit denen molekulare Koordinationsverbindungen des Typs  $R_3Si^{δ+}CB^{δ-}$  und  $R_2Al^{δ+}CB^{δ-}$  gebildet werden (Abbildung 12). Mit Hinblick auf die Si-Anion- und Al-Anion-Abstände sind diese Verbindungen eindeutig Moleküle; allerdings zeigen einige Eigenschaften der  $R_3Si^{δ+}CB^{δ-}$ - und  $R_2Al^{δ+}CB^{δ-}$ -Spezies, dass in Lösung der Charakter der  $SiR_3^+$ - und  $AlR_2^+$ -Stammverbindungen zumindest partiell erhalten bleibt. Daher werden Verbindungen wie  $R_3Si^{δ+}CB^{δ-}$  und  $R_2Al^{δ+}CB^{δ-}$  auch „ionenartig“ genannt.

Auch der  $Ar^F$ -Ligand des weitverbreiteten  $[B(Ar^F)_4]^-$ -Ions ( $Ar^F = C_6H_5(CF_3)_2$ ) kann  $η^3$ -,  $η^4$ - und sogar  $η^6$ -koordiniert sein (Abbildung 13).<sup>[175]</sup> Studien zufolge sind die schwach koordinierenden Eigenschaften des  $[B(Ar^F)_4]^-$ -Ions größtenteils auf dessen sperrige Struktur zurückzuführen. Wenn die Gegenkationen wie  $Rh^I$  oder  $Ag^I$  hinreichend klein und elektrophil sind, um zwischen die aromatischen Ringe zu



**Abbildung 12.** Molekulare „ionenartige“ Koordinationsverbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{Si}^{5+}\text{CB}^{\delta-}$  und  $\text{R}_2\text{Al}^{5+}\text{CB}^{\delta-}$  ( $\text{CB}$  = halogeniertes Carborat).

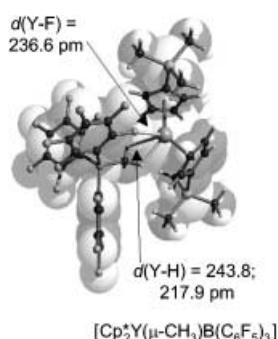
**Abbildung 15.** Vergleich von Salzbildung in  $[\text{AuXe}_4]^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11})^-_2$  und Anionen-Koordination in  $[\text{Au}(\text{Xe})_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2]$ .



**Abbildung 13.**  $\eta^6$ -Koordination des  $\text{Ar}^{\text{F}}$ -Liganden in  $[(\text{cod})\text{Rh}-(\{\eta^6-\text{Ar}^{\text{F}}\}\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_3)]$  ( $\text{cod}$  = Cyclooctadien).

passen, kann eine Koordination stattfinden. Mit  $\text{M}^1=\text{Rh}^1$  führt dies innerhalb von Stunden zur irreversiblen Zersetzung des  $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Ions.<sup>[175]</sup>

Ein verwandtes, etwas stärker koordinierendes Anion ist  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ , das häufig mit der Methylgruppe an das Kation bindet. Zusätzlich können aber auch noch schwache Kation-F-Wechselwirkungen, z.B. im Komplex  $[(\text{Cp}'_2\text{Y})^{\delta+}((\mu-\text{CH}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)^{\delta-}]$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ), ausgebildet werden (Abbildung 14).<sup>[176]</sup> Auch das  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ion kann durch ein geeignetes elektrophiles Kation, z.B.  $\text{Au}^{2+}$ , koordiniert werden. So bildet sich bei Evakuierung des  $[\text{AuXe}_4]^{2+}([\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-)_2$ -Salzes das molekulare xenonärmere  $[\text{Au}(\text{Xe})_2(\text{Sb}_2\text{F}_{11})_2]$  mit koordinierten  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ionen (Abbildung 15).



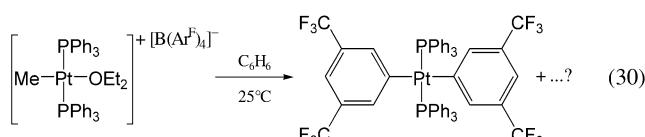
**Abbildung 14.** Koordination des Anions im Komplex  $[(\text{Cp}'_2\text{Y})^{\delta+}-(\mu-\text{CH}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^{\delta-}$ .

## 6.2. Zersetzung

Eine im vorigen Abschnitt beschriebene Koordination des Anions kann der Startpunkt für eine Zersetzung des WCA sein, sofern das (manchmal nur intermediär gebildete) Gegenkation hinreichend reaktiv ist, um die Zersetzung zu induzieren. Häufig kann eine Zersetzung des Anions durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen verlangsamt oder gar verhindert werden. Insgesamt gilt, dass feste Substanzen weniger empfindlich gegen Zersetzung sind als gelöste WCAs. Einige typische Zersetzungsreaktionen von WCAs werden im Folgenden aufgezeigt.

### 6.2.1. Liganden-Abstraktion ohne Zersetzung des Liganden

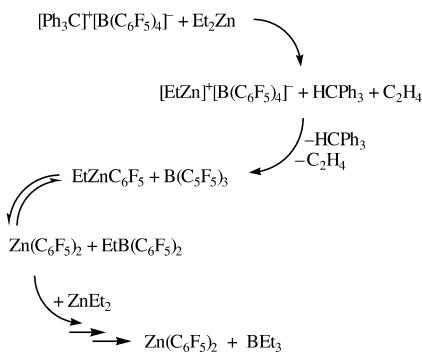
In Lösung ist das Salz  $[\text{Me}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OEt}_2)]^+[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$  (erzeugt aus  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtMe}_2]$  und  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ ) nur unterhalb etwa  $-30^\circ\text{C}$  stabil. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur zersetzt sich das Anion innerhalb von Tagen und dient dabei als Quelle für den  $\text{Ar}^{\text{F}}$ -Liganden ( $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ ) [Gl. (30)].<sup>[177]</sup> Ähnlich zerstetzt sich das



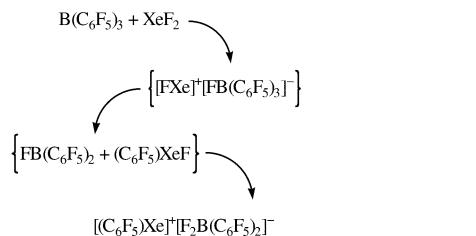
$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion schnell in Gegenwart von  $[\text{AIR}_2]^+$ ,<sup>[15]</sup>  $[\text{RZn}]^+$ ,<sup>[178]</sup> und  $\text{H}^+$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), sofern kein Donorlösungsmittel wie Diethylether vorhanden ist (siehe z.B. Schema 5). Auch offene, sterisch nicht abgeschirmte Gruppe-4-Metallocenkationen zersetzen das  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion.<sup>[3]</sup>

Ein interessanter Ansatz zur Synthese des Salzes  $[(\text{F}_5\text{C}_6)\text{Xe}]^+[\text{F}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  aus der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{XeF}_2$  beruht auf einer Anionenzersetzung. Intermediär wird zunächst  $\text{FXe}^+[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  gebildet, das sich zu  $(\text{F}_5\text{C}_6)\text{XeF}$  und  $\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  zersetzt, die anschließend zu reinem, unterhalb von  $14^\circ\text{C}$  stabilem  $[(\text{F}_5\text{C}_6)\text{Xe}]^+[\text{F}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$  weiterreagieren (Schema 6).<sup>[179]</sup>

Auch die Teflat-WCAs zersetzen sich in Gegenwart starker Elektrophile. So verliert das  $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ -Ion in

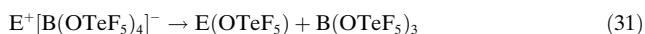


**Schema 5.** Zerfallsweg des  $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Ions in Gegenwart von Diethylzink.



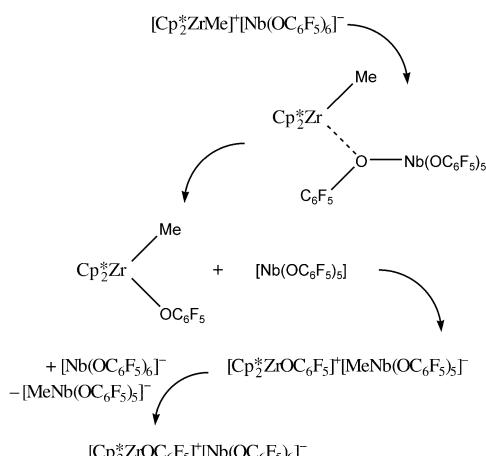
**Schema 6.** Synthese von  $[(C_6F_5)Xe]^+[F_2B(C_6F_5)_2]^-$  durch gezieltes Auslösen einer Anionenzersetzung.

Gegenwart von elektrophilem  $Ag^+^{[62]}$  oder  $[SiPh_3]^+^{[62]}$  eine  $OTeF_5$ -Gruppe [Gl. (31); E =  $Ag^+$ ,  $[SiPh_3]^+$ ]. Die Zersetzung



von  $Ag^+[B(OTeF_5)_4]^-$  verläuft langsam, die der  $[SiPh_3]^+$ -Spezies ist jedoch so schnell, dass das Silyliumion nur als kurzelebiges Intermediat postuliert wurde.<sup>[62]</sup>

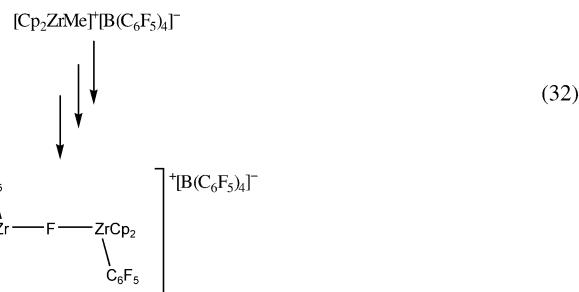
Elektronegative Zirconiumkationen zersetzen das WCA  $[Nb(OC_6F_5)_6]^-$ . In Schema 7 ist der für die Zersetzung von  $[Cp_2^*ZrMe]^+[Nb(OC_6F_5)_6]^-$  beschriebene Reaktionspfad dargestellt.<sup>[52b]</sup>



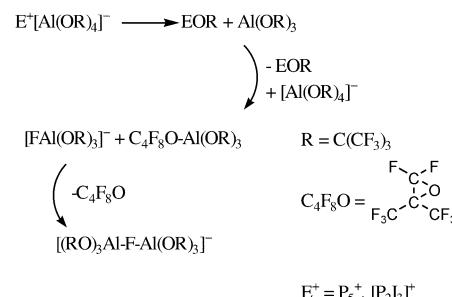
**Schema 7.** Reaktionsweg der Zersetzung von  $[Cp_2^*ZrMe]^+[Nb(OC_6F_5)_6]^-$ .

## 6.2.2. Liganden-Abstraktion mit Zersetzung des Liganden

Ein weiterer, etwas seltener Typ der WCA-Zersetzung ist die Liganden-Abstraktion gefolgt von einer weiteren Zersetzung des Liganden oder auch die Zersetzung ohne vorherige Liganden-Abstraktion. So zerfällt das  $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Ion in Gegenwart von  $[Cp_2ZrMe]^+$  und bildet das dimere fluoridverbrückte Kation  $[Cp_2(F_5C_6)Zr-F-Zr(C_6F_5)Cp_2]^+$ , das aus dem Reaktionsgemisch mit einem intakten  $[B(C_6F_5)_4]^-$ -Gegenion kristallisiert [Gl. (32)]. Demnach treten  $C_6F_5$ -Abstraktion und C-F-Bindungsaktivierung gemeinsam auf.



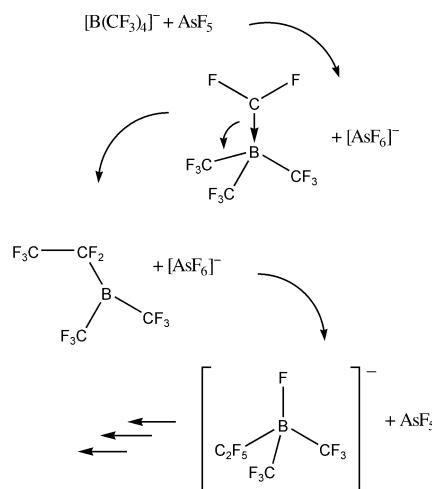
Die Bildung von Fluoridbrücken wurde auch bei der Zersetzung des gelösten  $[Al(OR)_4]^-$ -Ions ( $R = C(CF_3)_3$ ) in Gegenwart von hoch reaktiven Phosphor- oder Phosphorhalogen-Kationen  $E^+$  im Temperaturbereich zwischen  $-10$  und  $-30^\circ C$  beobachtet.<sup>[59,180]</sup> Anders als die Lösungen können feste Proben dieser Salze Tage bis Monate unzersetzt bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.<sup>[59]</sup> Die Zersetzungreaktion des  $[Al(OR)_4]^-$ -Ions beginnt wahrscheinlich mit einer Liganden-Abstraktion unter Bildung der sehr starken Lewis-Säure  $Al(OR)_3$ . Nach Tabelle 3 (Abschnitt 7) ist  $Al(OR)_3$  eine stärkere Lewis-Säure als  $SbF_5$  und kann dementsprechend ein weiteres  $[Al(OR)_4]^-$ -Ion unter Fluoridionen-Abstraktion aus einer der zwölf äquivalenten  $CF_3$ -Gruppen angreifen, wobei  $[FAl(OR)_3]^-$  und  $C_4F_8O-Al(OR)_3$  gebildet werden. Die Epoxideinheit  $OC_4F_8$  wird durch  $[FAl(OR)_3]^-$  in einer nucleophilen Substitution unter Bildung von  $[(RO)_3Al-F-Al(OR)_3]^-$  ersetzt (Schema 8). Den strukturellen Parametern dieses Anions<sup>[59,180]</sup> und DFT-Rechnungen<sup>[184]</sup> zufolge (siehe Tabelle 3) ist das fluoridverbrückte  $[(RO)_3Al-F-Al(OR)_3]^-$ -Ion ( $R = C(CF_3)_3$ ) chemisch robuster als das ohnehin schon sehr stabile  $[Al(OR)_4]^-$ -Ion. Mit seiner Hülle



**Schema 8.** Bildung von fluoridverbrücktem  $[(RO)_3Al-F-Al(OR)_3]^-$  über eine intermedieräre Epoxidspezies.

von 54 C-F-Bindungen und seinen sterisch durch die sechs R-Liganden gut abgeschirmten O-Atomen ist das  $[(\text{RO})_3\text{Al}-\text{F}-\text{Al}(\text{OR})_3]^-$ -Ion gegenwärtig der aussichtsreichste Kandidat für den Titel des am schwächsten koordinierenden Anions. Alle anderen bekannten WCAs enthalten mindestens 18 peripherie C-F-Bindungen weniger.

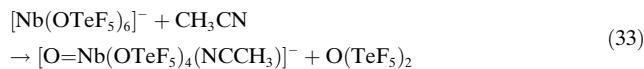
In einer verwandten Reaktion zersetzt sich das  $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Ion in Gegenwart starker Lewis-Säuren wie  $\text{AsF}_5$  (Schema 9).  $\text{AsF}_5$  greift die  $\text{CF}_3$ -Gruppen unter Fluoridionen-



**Schema 9.** Erzeugung von  $\text{F}_2\text{C}$ -Carbenliganden und Insertion in C-F-Bindungen von fluorierten Boraten.

Abstraktion und Bildung von  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -koordiniertem Difluorcarben ( $\text{CF}_2$ ) an. Das Carben insertiert in die C-F-Bindung einer weiteren  $\text{CF}_3$ -Gruppe unter Bildung von  $(\text{F}_5\text{C}_2)\text{B}(\text{CF}_3)_2$ , das wiederum ein Fluoridion von  $[\text{AsF}_6]^-$  abspaltet und dabei  $[(\text{F}_5\text{C}_2)(\text{F})\text{B}(\text{CF}_3)_2]^-$  und  $\text{AsF}_5$  liefert (die FIA von  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$  ist höher als die von  $\text{AsF}_5$ , siehe Tabelle 3). Das wiedergewonnene  $\text{AsF}_5$  reagiert nun mit dem neu gebildeten Anion und erzeugt einen  $\text{CF}_2$ -Liganden, der wiederum in die C-F-Bindung der benachbarten  $\text{CF}_2$ -Gruppe insertiert, sodass schließlich Borate mit der  $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppe isoliert werden.

Die in Gleichung (33) gezeigte Zersetzung macht deutlich, dass der WCA-Ligand nicht als solcher dissoziieren



muss, sondern auch als flüchtige Verbindung das Komplex-anion verlassen kann, sofern das Metallzentrum in der Lage ist, Mehrfachbindungen zu bilden. In diesem Beispiel zersetzt sich  $[\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$  in Acetonitril unter Bildung von  $[\text{O}=\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_4(\text{NCCH}_3)]^-$  und gasförmigem  $\text{O}(\text{TeF}_5)_2$ .<sup>[64]</sup>

## 7. Vergleich der Eigenschaften schwach koordinierender Anionen auf der Basis quantenchemischer Rechnungen

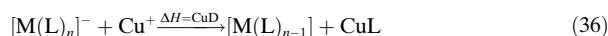
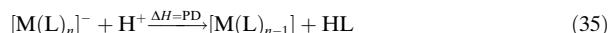
Um solch unterschiedliche WCAs wie Fluoroantimonate und Perfluorarylborate vergleichen zu können, wurde ein quantenchemischer Ansatz gewählt. Die Strukturen von WCAs des allgemeinen Typs  $[\text{M}(\text{L})_n]^-$  ( $\text{L}$  = einwertiger Ligand), ihrer zugrundeliegenden Lewis-Säuren  $\text{A} = \text{M}(\text{L})_{n-1}$  und ihrer Fluoridaddukte  $\text{AF}^- = [\text{FM}(\text{L})_{n-1}]^-$  wurden mit DFT-Methoden berechnet (BP86/SV(P)). Mit diesen Daten wurde die thermodynamische Stabilität und Koordinationskraft der WCAs auf Grundlage folgender Überlegungen untersucht:

- Alle  $[\text{M}(\text{L})_n]^-$ -Ionen mit einem Lewis-sauren Zentralatom M sind anfällig gegen Zersetzung durch Liganden-abstraktion. Ein Maß für die intrinsische Stabilität eines WCA ist die Lewis-Acidität der zugrundeliegenden Lewis-Säure A (z.B.  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  für das  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Ion). Ein häufig genutztes Maß für die Lewis-Acidität einer Lewis-Säure ist die Fluoridionenaffinität (FIA; siehe Abschnitt 2.5.1), die anhand einer isodesmischen Reaktion berechnet wird.<sup>[81,181]</sup> Die FIA-Werte der Stamm-Lewis-Säuren A sind in Tabelle 3 enthalten. Es gilt: Je höher der FIA-Wert, desto stabiler ist das WCA gegen Ligandenabstraktion.
- Zusätzlich haben wir die Liganden-Affinität (LA) der WCAs über eine isodesmische Reaktion berechnet.<sup>[182]</sup> Die LA entspricht der Reaktionsenthalpie, die nötig ist, um einen anionischen Liganden  $\text{L}^-$  vom Anion  $[\text{M}(\text{L})_n]^-$  zu entfernen [Gl. (34)]. Sie ist stets endotherm, und je



höher ihr Wert ist (siehe Tabelle 3), desto stabiler sollte das WCA gegen Ligandenabstraktion sein. Allerdings ist hier Vorsicht angebracht: Die LA beinhaltet auch die intrinsische Stabilität des erzeugten  $\text{L}^-$ -Ions. Daraus folgt für Liganden  $\text{L}^-$ , die als solche bereits stabil sind (z.B.  $[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]^-$  und  $[\text{OTeF}_5]^-$ ), dass ihre LA niedriger ist als die von weniger stabilen anionischen Liganden wie  $[\text{C}_6\text{H}_5]^-$  und  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]^-$ .

- Um zu vergleichen, wie stabil ein WCA gegen den Angriff von entweder harten oder weichen Elektrophilen ist, und um den in Punkt (2) angesprochenen Beitrag der intrinsischen Stabilität von  $\text{L}^-$  zu eliminieren, wurden die isodesmischen Zersetzungreaktion von  $[\text{M}(\text{L})_n]^-$  mit  $\text{H}^+$  (hart, Gl. (35); PD = Enthalpie der  $\text{H}^+$ -induzierten Zersetzung) und  $\text{Cu}^+$  (weich, Gl. (36); CuD = Enthalpie der  $\text{Cu}^+$ -induzierten Zersetzung) berechnet.



Anhand von PD und CuD lassen sich Schlussfolgerungen über die Stabilität eines WCA vom Typ  $[\text{M}(\text{L})_n]^-$  bei der Reaktion mit einem harten ( $\text{H}^+$ , PD) oder weichen Elektrophil ( $\text{Cu}^+$ , CuD) ziehen. Da ein gasförmiges

**Tabelle 3:** Berechnete Eigenschaften von WCAs.

Anion	Symmetrie (Anion)	FIA der Lewis- Säure [kJ mol <sup>-1</sup> ]	LA [kJ mol <sup>-1</sup> ]	PD [kJ mol <sup>-1</sup> ]	CuD [kJ mol <sup>-1</sup> ]	HOMO [eV]	HOMO- LUMO- Abstand [eV]	$q_{\text{neg.}}^{[a]}$	$q_{\text{surf.}}^{[a]}$
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	$T_d$	338	[b]	-1212	-521	-1.799	10.820	-0.25 (F)	-0.25 (F)
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	$O_h$	394	[b]	-1156	-465	-2.672	8.802	-0.44 (F)	-0.44 (F)
[AsF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	$O_h$	426	[b]	-1124	-433	-3.149	6.284	-0.44 (F)	-0.44 (F)
[SbF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	$O_h$	489	[b]	-1061	-371	-3.911	5.135	-0.44 (F)	-0.44 (F)
[Sb <sub>2</sub> F <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> vs. Sb <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	$C_1$	549	[b]	-1026	-336	-5.540	4.336	-0.40 (F)	-0.40 (F)
[Sb <sub>3</sub> F <sub>16</sub> ] <sup>-</sup> vs. Sb <sub>3</sub> F <sub>15</sub>	$C_i$	582	[b]	-994	-303	-6.342	3.886	-0.38 (F)	-0.38 (F)
[Sb <sub>4</sub> F <sub>21</sub> ] <sup>-</sup> vs. Sb <sub>4</sub> F <sub>20</sub>	$C_{2v}$	584	[b]	-991	-301	-6.579	3.256	-0.39 (F)	-0.39 (F)
[B(OTeF <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	$C_1$	550	274	-1040	-420	-5.811	2.593	-0.40 (F)	-0.40 (F)
[As(OTeF <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	$C_3$	593	290	-1023	-403	-6.335	2.204	-0.62 (O)	-0.40 (F)
[Sb(OTeF <sub>5</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	$C_3$	633	341	-973	-353	-6.610	2.326	-0.61 (O)	-0.39 (F)
[Al{OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	$S_4$	537	342	-1081	-395	-4.100	6.747	-0.24 (O)	-0.20 (F)
[((RO) <sub>3</sub> Al-F-Al(OR) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	$C_i$	685 <sup>[c]</sup>	441	-983	-297	-4.987	6.500	-0.23 (O)	-0.20 (F)
(R=C(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sup>[c]</sup>									
[B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	$S_4$	342	324	-1402	-649	-2.150	4.087	-0.45 (B)	-0.05 (H)
[B(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	$S_4$	471	382	-1251	-506	-3.789	3.816	-0.44 (B)	-0.22 (F)
[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	$S_4$	444	296	-1256	-538	-3.130	4.196	-0.21 (F)	-0.21 (F)
[B(CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	$T$	552	490	-1136	-379	-3.530	9.158	-0.58 (B)	-0.21 (F)
[F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> {1,2-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> F] <sup>-[d]</sup>	$C_1$	510	328 <sup>[d]</sup>	-1224 <sup>[d]</sup>	-506 <sup>[d]</sup>	-3.274	3.861	-0.54 (B)	-0.22 (F)
[F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> {1,2-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> OMe] <sup>-[e]</sup>	$C_1$	510	586 <sup>[e]</sup>	-1061 <sup>[e]</sup>	-332 <sup>[e]</sup>	-3.101	3.754	-0.68 (B)	-0.22 (C)
[F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> {1,2-B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> OMe] <sup>-[d]</sup>	$C_1$	-	305 <sup>[d]</sup>	-1247 <sup>[d]</sup>	-529 <sup>[d]</sup>	-	-	-	-

[a]  $q_{\text{neg.}}$ : Partialladung des am stärksten negativ polarisierten Atoms des WCA,  $q_{\text{surf.}}$ : Partialladung des am stärksten negativ geladenen zugänglichen Atoms auf der Oberfläche des WCA. [b] LA und FIA sind identisch. [c] FIA vs. 2Al(OR)<sub>3</sub>. [d] Gegen Abstraktion von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup> (LA) oder EC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (E=H: PD, E=Cu: CuD). [e] Gegen Abstraktion von OMe<sup>-</sup> (LA) oder EOMe (E=H: PD, E=Cu: CuD).

Anion und ein gasförmiges Kation nach Gleichung (35) und (36) jeweils zu zwei neutralen Molekülen reagieren, sind sowohl PD als auch CuD negativ, und die Reaktion ist damit exotherm. Je weniger negativ die PD- und CuD-Werte sind (siehe Tabelle 3), desto stabiler ist das WCA gegen einen Angriff von Elektrophilen. Zu Gasphasenaciditäten und neutralen Brønsted-Säuren einschließlich H[CB<sub>11</sub>F<sub>12</sub>] siehe Lit. [183].

- 4) Die Energie des HOMO eines WCA hängt mit dessen Oxidationsstabilität zusammen. Je niedriger die Energie des HOMO, desto schwieriger ist es im Allgemeinen, ein Elektron daraus zu entfernen und so das Anion zu oxidieren.
- 5) Der HOMO-LUMO-Abstand (siehe Tabelle 3) hängt mit der Anfälligkeit eines WCA gegen Reduktion zusammen. Je größer der HOMO-LUMO-Abstand, desto stabiler ist das Anion gegen Reduktion. Sehr kleine Abstände, z.B. bei [Sb<sub>4</sub>F<sub>21</sub>]<sup>-</sup> und [As(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, kennzeichnen einen potenziell oxidierenden Charakter; dies kann auch zu Unverträglichkeiten mit oxidationsempfindlichen Gegenionen führen.
- 6) Ein Maß für die Koordinationskraft eines Anions ist die Partialladung des am stärksten negativ polarisierten Atoms ( $q_{\text{neg.}}$ ) oder des am stärksten negativ polarisierten Atoms an der Oberfläche des Anions ( $q_{\text{surf.}}$ ) (Tabelle 3). Umgekehrt ist eine niedrige Partialladung ein Zeichen für schwache Koordinationskraft. Jedoch können auch sterische Effekte eine Rolle spielen, z.B. können die basischesten Atome im Zentrum eines großen WCA verborgen sein und nicht für eine Koordination zur Verfügung stehen. In diesem Fall erscheint die Partialladung des

am stärksten negativ polarisierten zugänglichen Oberflächenatoms ( $q_{\text{surf.}}$ ) als ein besseres Maß.

Ligandenabstraktion und Hydrolyse sind häufig beobachtete Zerfallswege von WCAs (siehe Abschnitt 6.2), und daher deckt sich der hier gewählte quantenchemische Ansatz zur Berechnung von LA, PD und CuD mit experimentellen Beobachtungen. Jedoch können die Rechnungen nur die zugrundeliegende Thermodynamik berücksichtigen; kinetische Barrieren, die ein WCA gegen Zersetzung zusätzlich stabilisieren können, werden mit dieser Methode nicht erfasst. Die Daten in Tabelle 3 sollten deshalb nicht als Absolutwerte genommen werden, aber da eine einzige Methode in allen Rechnungen eingesetzt wurde, sind die relativen Abstufungen und Trends korrekt. Für Carboran-Anionen lassen sich FIA, LA, PD und CuD nicht direkt ermitteln, sodass auf die Berechnung der Eigenschaften dieser WCAs hier verzichtet wurde. Alle Details zu den Rechnungen werden demnächst in einer Originalpublikation veröffentlicht.<sup>[184]</sup>

Aus den Daten in Tabelle 3 (FIA, PD, HOMO) lässt sich die außergewöhnliche Fähigkeit der WCAs [Sb<sub>3</sub>F<sub>16</sub>]<sup>-</sup>, [Sb<sub>4</sub>F<sub>21</sub>]<sup>-</sup> und [Sb(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> zur Stabilisierung von stark oxidierenden und hoch reaktiven Kationen selbst in wasserfreier HF-Lösung ablesen. Die Oxidationsstabilität geht allerdings mit einer Reduktions- (HOMO-LUMO-Abstand) und Feuchtigkeitsempfindlichkeit einher, was die Verwendung dieser Anionen einschränkt. Hinsichtlich Koordinationskraft sind sie stärker koordinierend als andere WCAs (vgl.  $q_{\text{neg.}}$  und  $q_{\text{surf.}}$ ). Bei den Boraten lässt sich feststellen, dass Fluorierung erheblich zur Stabilisierung des Anions beiträgt

(FIA, LA, PD, CuD, HOMO, HOMO-LUMO-Abstand). Die Unterschiede zwischen den kommerziellen WCAs  $[B(C_6F_5)_4]^-$  und  $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$  sind gering, Diboran-Anionen wie  $[F_4C_6\{1,2-B(C_6F_5)_2\}_2X]^-$  ( $X=F, OMe$ ) sind aber deutlich stabiler. Von allen Boraten ist das neuartige  $[B(CF_3)_4]^-$ -Ion das beste. Allerdings wurde der experimentell beobachtete Zerfallsweg (Schema 9) bei diesen Rechnungen nicht berücksichtigt. Die Stabilität der Perfluoralkoxyaluminate  $[Al(OR)_4]^-$  ( $R=C(CF_3)_3$ ) in Hinblick auf FIA, PD, CuD, Lage des HOMO und HOMO-LUMO-Abstand ist bemerkenswert gut und besser als die der Borate mit Ausnahme des  $[B(CF_3)_4]^-$ -Ions, das vergleichbare Eigenschaften aufweist. Das  $[Al(OR)_4]^-$ -Ion erreicht hinsichtlich Oxidationsstabilität und niedriger PD die Fluoroantimonate und ist teilweise sogar besser als die Teflat-Anionen. Im Unterschied zu diesen beiden Anionentypen ist außerdem die Synthese der Perfluoralkoxyaluminate einfach, was die vielversprechenden Perspektiven für die Verwendung dieses speziellen Anions aufzeigt. Eine noch bessere Alternative wäre das fluoridverbrückte  $[(RO)_3Al-F-Al(OR)_3]^-$ -Ion, das nach Tabelle 3 zu den besten WCAs gehört, allerdings bisher nur als Zersetzungspunkt bekannt ist. Eine direkte Synthese eines einfachen Salzes dieses Anions ist uns aber kürzlich gelungen.<sup>[184]</sup>

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Am Ende dieses Aufsatzes ist es an der Zeit, die im Titel gestellte Frage nach der Existenz nichtkoordinierender Anionen zu beantworten. Aus dem Gesagten lässt sich folgern, dass zwischen zwei grundlegenden Eigenschaften von WCAs zu unterscheiden ist, nämlich:

- 1) der chemischen Robustheit eines WCA gegen Elektrophile und Oxidationsmittel;
- 2) der Koordinationskraft eines WCA.

Die robustesten bisher bekannten Anionen, die halogenierten Carborate, koordinieren stärker als andere WCAs, und bereits schwächer elektrophile Kationen wie  $Ag^+$  werden in allen Fällen koordiniert. Andererseits ermöglichen sie wegen ihrer außergewöhnlichen Stabilität die Synthese von ionenartigen Verbindungen hoch elektrophiler Kationen wie  $[SiR_3]^+$  und  $[AlR_2]^+$  ( $R=$ kleine Alkylgruppe), die alle anderen gegenwärtig bekannten WCAs zersetzen. Das heißt, wenn ein Maximum an Inertheit des WCA gegen Elektrophile erwünscht ist, sind halogenierte Carborate die beste Wahl. Von diesen sind die fluorinierten Derivate  $[1R-CB_{11}F_{11}]^-$  ( $R=Me, Et$ ) am schwächsten koordinierend. Wenn hingegen das Kation keine extrem hohe Elektrophilie aufweist und auch mit anderen WCAs vereinbar ist, dann sind große, schwächer koordinierende, aber auch weniger stabile Anionen wie  $[Al(OR)_4]^-$  ( $R=C(CF_3)_3$ ) die bessere Wahl. Ein Beispiel für einen solch schwach gebundenen Komplex, der leicht in seine Bestandteile dissoziieren kann, ist das in Abschnitt 5.3 diskutierte Salz  $[Ag(\eta^2-C_2H_4)_3]^+[Al(OR)_4]^-$  ( $R=C(CF_3)_3$ ).<sup>[55]</sup>

Es lässt sich der Schluss ziehen, dass nichtkoordinierende Anionen verfügbar sind, solange die Elektrophilie des

Kations unter der Schwelle bleibt, ab der eine Koordination des Anions erzwungen wird. Welches aus der Vielzahl an bekannten WCAs das beste und somit auch nichtkoordinierend *für ein spezielles System* ist, muss durch Experimente überprüft werden – eine einfache Antwort auf diese Frage kann nicht gegeben werden. Vielmehr gilt es, stets die Balance zwischen sterischen und elektronischen Effekten von Kation und Anion in Kombination mit Betrachtungen zur Anionen-Stabilität zu finden. Jedoch sollte es mit der Vielzahl an bekannten WCAs und den hier präsentierten Leitlinien in den meisten Fällen möglich sein, ein WCA zu finden, das in der geplanten Anwendung nichtkoordinierend ist und unterhalb der Koordinationsschwelle des zu stabilisierenden Kations liegt.

Die Chemie schwach koordinierender Anionen ist ein Gebiet von zunehmender wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Es kann erwartet werden, dass über die Jahre für die Stabilisierung fast aller Kationen geeignete Anionen verfügbar werden, auch für solch schwierige Fälle wie die Synthese eines freien Aluminium-Kations  $AlR_2^+$ . Durch den Einsatz von sperrigen Terphenylliganden Ar und dem dimeren  $Li[Al(OR)_4]_2^-$ -Ion ( $R=C(H)(CF_3)_2$ ) wurde 2003 ein schwereres Homologes, das lineare Ar-Ga $^+$ -Ar-Kation, erhalten.<sup>[185]</sup> Allerdings erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass je ein echtes Salz des „ultimativen“ Elektrophils, des Protons  $H^+$ , erhalten wird. Das breite Interesse der angewandten Chemie (homogene Katalyse, Elektrolyte für Lithiumionen-Batterien, Elektrochemie, ionische Flüssigkeiten) an der Entwicklung neuer einfach zugänglicher und billiger WCAs wird dieses Forschungsgebiet weiter voranbringen, sodass neue, aufregende Entdeckungen erwartet werden können.

## Abkürzungsverzeichnis

WCA	schwach koordinierendes Anion
Cp	Cyclopentadienyl ( $C_5H_5$ )
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl ( $C_5Me_5$ )
$[CB]^-$	halogeniertes Carboranat-Anion
$Ar^F$	fluorierter Aryl-Ligand
$R^F$	fluorierter Alkyl-Ligand
Teflat	$OTeF_5^-$
FIA	Fluoridionenaffinität
LA	Ligandenaffinität
PD	Enthalpie der $H^+$ -vermittelten Zersetzung
CuD	Enthalpie der $Cu^+$ -vermittelten Zersetzung

*Wir danken Dr. H. J. Himmel, Prof. H. Schnöckel, Prof. H. Willner, Prof. C. A. Reed, Prof. J. Passmore und Prof. S. H. Strauss für anregende Diskussionen. Prof. H. Willner wird für die Bereitstellung von unveröffentlichten Ergebnissen gedankt. I.K. und I.R. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) und der Alexander von Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.*

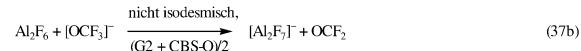
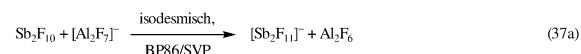
Eingegangen am 24. Juli 2003 [A620]

- [1] W. Beck, K. H. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405.
- [2] Übersichten: a) C. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 133; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927.
- [3] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1391, zit. Lit.
- [4] a) K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1025; b) M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 104, 1181.
- [5] A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, *Chemtracts: Inorg. Chem.* **1998**, 11, 565.
- [6] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245.
- [7] a) J. H. Golden, P. F. Mutolo, E. B. Lobrovski, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5374; b) K. Fujiki, S. Ikeda, H. Kobayashi, A. Mori, A. Nagira, J. Nie, T. Sonoda, Y. Yagupolskii, *Chem. Lett.* **2000**, 66.
- [8] J. van den Broeke, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8085.
- [9] K. Fujiki, J. Ichikawa, H. Kobayashi, A. Sonoda, T. Sonoda, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 102, 293.
- [10]  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4(4\text{-CF}_3)_4)]^-$ : F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, H. Schneider, M. Grosche, D. Mihalios, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 177.
- [11] a) L. Jia, X. Jang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, 16, 842; b) L. Jia, X. Yang, A. Ishihara, T. J. Marks, *Organometallics* **1995**, 14, 3135.
- [12] G. Rodriguez, P. Brant, *Organometallics* **2001**, 20, 2417.
- [13] Die meisten wurden als unveröffentlichte Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe Marks erwähnt; siehe S. 1398–1399 und Endnoten [78a, 91, 92] in Lit. [3].
- [14] Eine Ausnahme ist die Kristallisation des Cyclotrigermaniumsalzes  $[(\text{GeSiBu}_3)_3]^+$ : A. Sekiguchi, N. Fukaya, M. Ichinobe, Y. Ishida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1155.
- [15] a) P. Biagini, G. Luigli, L. Abis, P. Andeussi (Enichem), US Patent 5602269, **1997**; b) M. Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, 17, 5908.
- [16] K. Ren, A. Meijiritski, J. H. Malpert, D. C. Neckers, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8669.
- [17] K. Ren, J. H. Malpert, H. Li, H. Gu, D. C. Neckers, *Macromolecules* **2002**, 35, 1632.
- [18] a) J. Zhou, S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 223; b) S. J. Lancaster, D. A. Walker, S. Beck, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1533; c) R. E. LaPointe, WO 99/42467, **1999**.
- [19] D. Vagedes, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 148.
- [20] R. E. LaPointe, G. R. Roof, K. A. Abboud, J. Klosin, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9560.
- [21] S. J. Lancaster, A. Rodriguez, A. Lara-Sanchez, M. D. Hannant, D. A. Walker, D. H. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2002**, 21, 451.
- [22] V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3244.
- [23] L. D. Henderson, W. E. Piers, G. J. Irvine, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, 21, 340.
- [24] M. Schmidt, A. Kühner, E. Bernhardt, H. Willner, EP 1205480A2, **2002**.
- [25] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [26] R. D. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5298.
- [27] M. Schmidt, A. Kühner, K.-D. Franz, G.-V. Röschenthaler, DE 10103189A1, **2002**.
- [28] E. Bernhardt, M. Finze, C. W. Lehmann, F. Aubke, H. Willner, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2007.
- [29] D. J. Brauer, H. Bürger, Y. Chebude, G. Pawelke, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3972.
- [30] Eine aktuelle Übersicht zu  $[(\text{CF}_3)_3\text{BY}]^-$ -Verbindungen: G. Pawelke, H. Bürger, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 243.
- [31] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15385.
- [32] a) V. V. Bardin, H. J. Frohn, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25, 589; b) H. J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, V. F. Starichenko, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 117, 115; c) V. V. Bardin, S. G. Idemskaya, H. J. Frohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 883.
- [33] J. Plesek, T. Jelinek, S. Hermanek, B. Stibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, 51, 819.
- [34] a) C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1796; b) C. A. Reed, K.-C. Chan, R. D. Bolkskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, 289, 101; c) C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6314; d) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1148.
- [35] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, 297, 825.
- [36] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolkskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, 289, 101.
- [37] K.-C. Kim, C. A. Reed, G. S. Long, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7662.
- [38] a) C.-W. Tsang, Q. Yang, E. Tung-Po Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5851; b) Z. Xie, C.-W. Tsang, E. Tung-Po Sze, Q. Yang, D. T. W. Chan, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6444.
- [39] Z. Xie, C.-W. Tsang, F. Xue, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 197.
- [40] B. T. King, Z. Janousek, B. Grüner, M. Tramell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3313.
- [41] B. T. King, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10255.
- [42] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3756.
- [43] a) S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4224; b) S. H. Strauss in *Contemporary Boron Chemistry* (Hrsg.: M. Davidson), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**, S. 44.
- [44] C.-W. Tsang, Q. Yang, E. Tung-Po Sze, T. C. W. Mak, D. T. W. Chan, Z. Xie, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3582.
- [45] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4694.
- [46] a) A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, 66, 1238; b) A. Franken, B. T. King, J. Michl, WO 2002079210.
- [47] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490.
- [48]  $[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$ : a) T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, 15, 3776; b) T. J. Barbarich, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Mol. Catal. A* **1998**, 128, 289; c) S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 503.
- [49] S. H. Strauss, B. G. Nolan, B. P. Fauber, WO 00/53611, **2000**.
- [50] M. Gonsior, I. Krossing, N. Mitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1821.
- [51] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 83.
- [52] a) Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, 19, 1625; b) M. V. Metz, Y. Sun, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, 21, 3691.
- [53] F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, H. Schneider, M. Grosche, D. Mihalios, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 184.

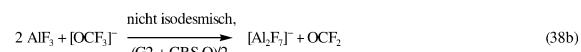
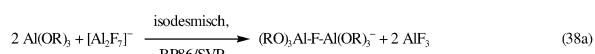
- [54] Synthese durch Maßstabsvergrößerung des in Lit. [47] beschriebenen Verfahrens. **Anmerkung bei der Korrektur** (30. März 2004): Dieses Li<sup>+</sup>-Salz ist jetzt kommerziell erhältlich (Strem).
- [55] a) A. Reisinger, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, **2003**; b) I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725.
- [56] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.
- [57] A. Adolf, M. Gonsior, I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7111.
- [58] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, Min Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386.
- [59] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406; b) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475.
- [60] I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1531.
- [61] M. Bochmann, I. Krossing, unveröffentlichte Ergebnisse; [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> wurde als Aktivator für Ethen- und Propen-Polymerisationen mit [(SBI)ZrMe<sub>2</sub>] in Gegenwart von Al*i*Bu<sub>3</sub> genutzt. Es zeigte sich, dass das Aluminat ein genauso wirksamer Initiator wie [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ist.
- [62] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1423.
- [63] [E(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (E = As, Sb, Bi): H. P. A. Mercier, J. C. P. Saunders, G. T. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921.
- [64] [E(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (E = Sb, Nb): D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3453.
- [65] [Sb(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>: T. S. Cameron, I. Krossing, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2001.
- [66] K. Moock, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 132.
- [67] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003.
- [68] M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Bornemann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2813.
- [69] W. J. Casteel, Jr., P. Kolb, N. LeBlond, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 929.
- [70] G. J. Schrobilgen, präsentiert auf dem ACS-Meeting in New Orleans, März **2003** (INOR 770).
- [71] T. S. Cameron, I. Dionne, I. Krossing, J. Passmore, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1435.
- [72] a) S. Brownstein, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 605; b) K. O. Christe, W. Maya, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1253; c) P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, R. Hume, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 990.
- [73] a) R. Minkwitz, F. Neikes, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5960; b) R. Minkwitz, C. Hirsch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2249; c) K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481.
- [74] [Sb<sub>3</sub>F<sub>16</sub>]<sup>-</sup>: a) I. Bernhardi, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2232; b) R. Faggiani, D. K. Kennepohl, C. J. L. Lock, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 563; c) T. Drews, W. Koch, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4379.
- [75] [Sb<sub>4</sub>F<sub>21</sub>]<sup>-</sup>: T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 273.
- [76] A. J. Edwards, G. R. Jones, R. J. Sills, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1527.
- [77] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.
- [78] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454.
- [79] a) H. Willner, M. Bodenbinder, R. Bröchler, G. Hwang, S. J. Rettig, J. Trotter, B. von Ahsen, U. Westphal, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 588; b) H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506; *Angew. Chem. Int. Ed.*
- [80] a) H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609; b) T. S. Cameron, R. J. Deeth, I. Dionne, H. Du, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5614; c) S. Brownridge, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397; d) T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Muller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167.
- [81] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. Sheehy, J. A. Bootz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151.
- [82] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3690.
- [83] Übersichten: Lit. [3] und a) W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 345; b) W. E. Piers, G. J. Irvine, V. C. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2131; c) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309; d) F. P. Gabai, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2218; zu verwandten Lewis-Säuren auf der Basis von mit polyfluorierten aromatischen Liganden substituierten Metalloiden: e) G. M. Brooke, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *86*, 1; f) S. C. Cohen, A. G. Massey, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, *6*, 83.
- [84] A. G. Massey, J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 218.
- [85] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015.
- [86] J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Patent Appl.* 0427697, **1991**; J. A. Ewen, M. J. Elder, *US Patent* 5561092, **1996**.
- [87] H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, *18*, 1724.
- [88] a) Y. X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12451; b) L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 3332.
- [89] a) L. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1998**, *17*, 3996; b) T. J. Marks, L. Li, Y. X. Chen, M. H. McAdon, P. N. Nickias, *WO WO99/06412*, **1999**.
- [90] a) V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244; b) V. C. Williams, G. J. Irvine, W. E. Piers, Z. Li, S. Collins, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, T. B. Marder, *Organometallics* **2000**, *19*, 1619.
- [91] C. Fritze, F. Küber, H. Böhmen (Hoechst AG), *Eur. Patent Appl.* 811627, **1997**.
- [92] a) V. C. Williams, C. Dai, Z. Li, S. Collins, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3695; b) M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Stern, P. N. Nickias, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1312; c) M. H. McAdon, P. N. Nickias, T. J. Marks, *WO WO99/06413*, **1999**.
- [93] G. Kehr, R. Fröhlich, B. Wibbeling, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 258.
- [94] a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; b) W. E. Piers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 13.
- [95] a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 429; c) S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 305.
- [96] a) R. Braun, J. Sauer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1269; b) P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4595; c) A. Flohr, H. Waldmann, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 609.
- [97] Übersichten: a) A. Kumar, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1; b) S. Saito in *Lewis Acids in Organic Synthesis*. Vol. 1 (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 9.
- [98] S. Moss, B. T. King, A. de Meijere, S. I. Kozushkov, P. E. Eaton, J. Michl, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2001.

- [99] K. Fujiki, S. Ikeda, H. Kobayashi, A. Mori, A. Nagira, J. Nie, T. Sonoda, Y. Yagupolskii, *Chem. Lett.* **2000**, 66.
- [100]  $[\text{Nb}(\text{OR}^{\text{F}})_6]^-$ : G. M. Kloster, W. J. Dubaz, P. A. Grieco, D. F. Shriver, S. H. Strauss, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 263, 195.
- [101] a) P. A. Grieco, W. J. DuBay, L. J. Todd, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8707; b) W. J. DuBay, P. A. Grieco, L. J. Todd, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6898.
- [102] N. J. Patmore, C. Hague, J. H. Cotgreave, M. F. Mahon, C. G. Frost, A. S. Weller, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2088.
- [103] Siehe z. B.: a) N. J. Stone, D. A. Sweigart, A. M. Bond, *Organometallics* **1986**, 5, 2553; b) C. G. Zoski, D. A. Sweigart, N. J. Stone, P. H. Rieger, E. Mocellin, T. F. Mann, D. R. Mann, D. K. Gosser, M. M. Doeffer, A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2109.
- [104] Siehe z. B.: a) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12683; b) B. Grossmann, J. Heinze, E. Herdtweck, F. H. Köhler, H. Nöth, H. Schwenk, M. Spiegler, W. Wachter, B. Weber, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 387.
- [105] a) R. J. LeSuer, W. E. Geiger, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 248; b) F. Barriere, N. Camire, W. E. Geiger, U. T. Mueller-Westerhoff, R. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7262; c) N. Camire, A. Nafady, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7260; d) N. Camire, U. T. Mueller-Westerhoff, W. E. Geiger, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 823.
- [106] a) P. G. Gassman, P. A. Deck, *Organometallics* **1994**, 13, 1934; b) M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4687; c) P. G. Gassman, J. R. Sowa, Jr., M. G. Hill, K. R. Mann, *Organometallics* **1995**, 14, 4879.
- [107] L. Pospisil, B. T. King, J. Michl, *Electrochim. Acta* **1998**, 44, 103.
- [108] <http://www.ionicliquids-merck.de>.
- [109] Übersichten: a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772; b) J. D. Holbrey, *Clean Prod. Processes* **1999**, 1, 2071; c) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071; d) P. Wasserscheid, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 52.
- [110] A. Bösmann, G. Francio, E. Janssen, W. Leitner, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2697.
- [111] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7264.
- [112] Ebenfalls beschrieben wurde die direkte Synthese von  $\text{K}^+[\text{F}_7\text{C}_3\text{BF}_3]^-$  und  $\text{K}^+[\text{F}_{13}\text{C}_6\text{BF}_3]^-$ : H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 15.
- [113] a) F. Kita, H. Sakata, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, N. V. Pavlenko, Y. Yagupolskii, *J. Power Sources* **2001**, 97–98, 581; b) L. M. Yagupolski, L. Yu, J. Yagupolski, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 225; c) N. Ignat'tev, P. Sartori, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 101, 203.
- [114] W. Xu, C. A. Austen, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2000**, 3, 366.
- [115] F. Kita, H. Sakata, S. Sinomoto, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, J. Nie, N. V. Pavlenko, Y. Yagupolskii, *J. Power Sources* **2000**, 90, 27.
- [116] H. Suzuki, H. Naganawa, S. Tachimori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 726.
- [117] J. V. Crivello, *Radiat. Curing Polym. Sci. Technol.* **1993**, 2, 435.
- [118] F. Castellanos, J. P. Fouassier, C. Priou, J. Cavezzan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 705.
- [119] a) K. Ren, A. Mejiritski, J. H. Malpert, O. Grinevich, H. Gu, D. C. Neckers, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8669; b) H. Li, K. Ren, W. Zhang, J. H. Malpert, D. C. Neckers, *Macromolecules* **2001**, 34, 4161; c) H. Gu, K. Ren, A. Mejiritski, O. Grinevich, J. H. Malpert, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4161.
- [120] K. Ren, J. H. Malpert, H. Li, H. Gu, D. C. Neckers, *Macromolecules* **2002**, 35, 1632.
- [121] H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2600.
- [122] Zur weiteren Reinigung von  $\text{Na}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3)_2]^-$ : a) A. D. Hennis, J. D. Polley, G. S. Long, A. Sen, D. Yandulov, J. Lipian, G. M. Benedikt, L. F. Rhodes, J. C. Huffman, *Organometallics* **2001**, 20, 2802; b) R. Taube, S. Wache, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 431.
- [123] a) J. C. W. Chien, W.-M. Tsai, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8570; b) J. A. Ewen, M. J. Elder, *Eur. Patent Appl.* 0426637, **1991**; M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, C1.
- [124] a) Z. Xie, B.-M. Wu, T. C. W. Mak, J. Manning, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1213; b) Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2922; c) Z. Xie, T. Jelinek, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1907; d) K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3117; e) D. J. Liston, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6643.
- [125] a) B. T. King, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 1001; b) B. T. King, Z. Janusek, J. Michl, US 5731470 A, **1998**; c) B. T. King, Z. Janusek, J. Michl, WO 9631519A1, **1996**.
- [126] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, WO 2002036557, **2002**.
- [127] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, WO 98/43983, **1998**.
- [128] a) M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, 11, 3920; b) D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6686.
- [129] K. Fujiki, M. Kashiwagi, H. Miyamoto, A. Sonoda, J. Ichikawa, H. Kobayashi, T. Sonoda, *J. Fluorine Chem.* **1992**, 57, 307.
- [130] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammle, H.-G. Stammle, *Organometallics* **2000**, 19, 1442.
- [131] a) G. G. Hladky, D. J. Upton, H. W. Turner, WO 91/09882, **1992**; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, 10, 840; c) H. W. Turner, EP 0277004 A1, **1988**.
- [132] D. Stasko, S. P. Hoffmann, K.-C. Kim, N. L. P. Fackler, A. S. Larsen, T. Drovetskaya, F. S. Tham, C. A. Reed, C. E. F. Rickard, P. D. W. Boyd, E. S. Stoyanov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13869.
- [133] C. W. Tsang, Q.-C. Yang, T. C. W. Mak, Z.-W. Xie, *Chin. J. Chem.* **2002**, 20, 1241.
- [134] Übersicht: N. G. Conolly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- [135] M. Gonsior, F. Breher, I. Krossing, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [136] R. D. Bolksar, R. S. Mathur, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13093.
- [137] B. T. King, B. C. Noll, A. J. McKinley, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10902.
- [138] I. Zharov, B. T. King, Z. Havlas, A. Pardi, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10253.
- [139] E. Y.-X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, 19, 5541.
- [140] Lit. [74a].
- [141] a) A. V. Korolev, E. Ihara, I. A. Guzei, V. G. Joung, Jr., R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8291; b) A. V. Korolev, F. Delpech, S. Dagorne, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *Organometallics* **2001**, 20, 3367; c) F. Delpech, I. A. Guzei, R. F. Jordan, *Organometallics* **2002**, 21, 1167.
- [142] a) H. C. Strauch, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, H. Jacobsen, H. Berke, *Organometallics* **1999**, 18, 3802; b) H. C. Strauch, G. Erker, R. Fröhlich, *Organometallics* **1998**, 17, 5746.
- [143] Übersichten: a) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1191; b) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325.
- [144] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6421.
- [145] A. J. Lupinetti, M. D. Havighurst, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11920.

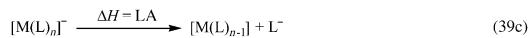
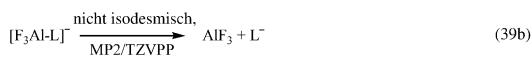
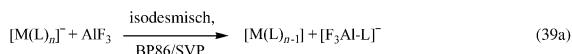
- [146] a) G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3580; b) G. A. Olah, L. Heiliger, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8020; c) H. Vancik, K. Percac, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7418; d) J. W. Hudgens, R. D. Johnson III, B. P. Tsai, S. A. Kafafi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5763; e) G. A. Olah, Y. K. Mo, E. G. Melby, H. C. Lin, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 367; f) G. A. Olah, G. Rasul, A. K. Yudin, A. Burrichter, G. K. S. Prakash, A. L. Chistyakov, A. V. Stankevich, I. S. Akhrem, N. P. Gambaryan, M. E. Vol'pin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1446.
- [147] L. H. Shultz, M. Brookhart, *Organometallics* **2001**, *20*, 3975.
- [148] M. D. Hannant, M. Schormann, M. Bochmann, *Dalton Trans.* **2002**, 4071.
- [149] G. Kehr, R. Roesmann, R. Fröhlich, C. Holst, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 535.
- [150] A. Vij, W. W. Wilson, V. Vij, F. S. Tham, J. A. Sheehy, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6308.
- [151] Lit. [74c].
- [152] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217, zit. Lit.
- [153] B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *44*, 1.
- [154] E. Lork, D. Viets, R. Mews, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4838.
- [155] A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261.
- [156] A. Kolomeitsev, G. Bisky, E. Lork, V. Movchun, E. Rusanov, P. Kirsch, G.-V. Röschenthal, *Chem. Commun.* **1999**, 1017.
- [157] M. Lin, C. Liu, L. Zheng, *Wuli Huaxue Xuebao* **1995**, *11*, 266.
- [158] Lit. [80a].
- [159] a) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttal, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, *11* (Suppl. 2); b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17* (Suppl. 1); c) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, ; d) <http://www.nist.gov/chemistry>.
- [160] Die einfache Born-Gleichung wurde eingesetzt, um die freie Solvatationsenthalpie abzuschätzen:  $\Delta G_{\text{solv.}} = 0.5(z^2 e N_A / 4\pi\epsilon_0 r)(1/\epsilon_{\text{rel.}})$ .  $z$  = Ionenladung,  $e$  = Ladung des Elektrons,  $N_A$  = Avogadro-Konstante,  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $r$  = Ionenradius,  $\epsilon_{\text{rel.}}$  = relative Dielektrizitätskonstante des Mediums. Bei der Auftragung wurde  $r$  willkürlich auf 2.0 Å gesetzt.
- [161] Zur Abschätzung von Gitter- gegenüber Solvatationsenthalpie-Effekten wurde die Größe des Kations willkürlich bei einem thermochemischen Volumen von 10 Å<sup>3</sup> oder einem Ionenradius von etwa 1.3 Å (ähnlich dem von K<sup>+</sup>) festgehalten. Dann wurde das Volumen (Radius) des Anions X<sup>-</sup> von 10 Å<sup>3</sup> (1.3 Å) bis 1250 Å<sup>3</sup> (6.7 Å) variiert und die Solvations- und Gitterenthalpien für A<sup>+</sup>X<sup>-</sup> berechnet. Die freien Solvatationsenthalpien wurden mit der Born-Gleichung abgeschätzt,<sup>[160]</sup> die Gitterenthalpien mit der volumenbasierten Gleichung nach Jenkins und Passmore.<sup>[158]</sup>
- [162] H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 895.
- [163] A. J. Lupinetti, V. Jonas, W. Thiel, S. H. Strauss, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2573.
- [164] Das thermochemische Volumen von [Al<sup>3+</sup>(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> beträgt 758 Å<sup>3</sup>,<sup>[51]</sup> das von [Sb(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 725 Å<sup>3</sup>.<sup>[65]</sup> Daher sollte das [B(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion etwa 2/3 des Volumens des [Sb(OTeF<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Ions (ca. 483 Å<sup>3</sup>) einnehmen.
- [165] Siehe Lit. [166] für einen aktuellen Überblick.
- [166] J. Kanetti, L. C. P. M. de Smet, R. Boom, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11197–11204.
- [167] a) B. C. Guo, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 16; b) D. Schröder, R. Wesendrup, R. H. Hertwig, T. K. Dargel, H. Grauel, W. Koch, B. R. Bender, H. Schwarz, *Organometallics* **2000**, *19*, 2608.
- [168] Lit. [80c].
- [169] Lit. [80b].
- [170] T. S. Cameron, I. Dionne, H. D. B. Jenkins, S. Parsons, J. Passmore, H. K. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2042.
- [171] W. V. Brooks, T. S. Cameron, S. Parsons, J. Passmore, M. Shriner, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6230.
- [172] BE(O-O) = 142 kJ mol<sup>-1</sup>, BE(S-S) = 267 kJ mol<sup>-1</sup>.
- [173] Diese Rechnungen sind sehr empfindlich und konvergierten erst auf dem hochkorrelierten CCSD(T)-cc-pV5Z-Niveau: H. D. B. Jenkins, L. C. Jitariu, I. Krossing, J. Passmore, R. Suontamo, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 218.
- [174] Lit. [170].
- [175] J. Powell, A. Lough, T. Saeed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4137.
- [176] X. Song, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 1004.
- [177] W. V. Konze, B. L. Scott, G. J. Kubas, *Chem. Commun.* **1999**, 1807.
- [178] D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. L. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 3772.
- [179] H. J. Frohn, S. Jakobs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1506.
- [180] I. Krossing, *Dalton Trans.* **2002**, 500.
- [181] Die FIA der Sb<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>-Moleküle ( $n=2, 3, 4$ ) für die Bildung der fluoridverbrückten [Sb<sub>n</sub>F<sub>5n+1</sub>]<sup>-</sup>-Ionen wurde in zwei unabhängigen Schritten berechnet: 1) Berechnung der FIA des doppel fluoridverbrückten Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub> ( $D_{2h}$ ) für die Bildung des einfach fluoridverbrückten [Al<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>-</sup>-Ions als Mittelwert aus G2- und CBS-Q-Rechnungen (501 kJ mol<sup>-1</sup>). Dieser Schritt ist nicht isodesmisch, die G2- und CBS-Q-Methoden reproduzieren aber experimentelle Werte mit einem Fehler unter 8 kJ mol<sup>-1</sup>, weshalb die berechnete FIA von Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub> als gesichert gilt. 2) Die gesuchte FIA von Sb<sub>n</sub>F<sub>2n</sub> ( $n=2, 3, 4$ ) wird anschließend durch Addition der Reaktionsenthalpie der isodesmischen Reaktion [Al<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>-</sup> + Sb<sub>n</sub>F<sub>2n</sub> → Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub> + [Sb<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>]<sup>-</sup> zur FIA von Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (501 kJ mol<sup>-1</sup>) erhalten (siehe Gleichungen (37a-d) für das



Beispiel [Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>). Analog wurde auch die FIA von [(RO)<sub>3</sub>Al-F-Al(OR)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>{1,2-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>F]<sup>-</sup> anhand der isodesmischen Reaktion von [Al<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>-</sup> und den Lewis-Säuren 2 Al(OR)<sub>3</sub> oder F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>{1,2-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> zu 2 AlF<sub>3</sub> und den fluoridverbrückten Anionen erhalten. Aus dieser Reaktionsenthalpie und der FIA von 2 AlF<sub>3</sub> – wiederum erhalten als Mittelwert der G2- und CBS-Q-Rechnungen (−706 kJ mol<sup>-1</sup>) – wurde die FIA von 2 Al(OR)<sub>3</sub> und F<sub>4</sub>C<sub>6</sub>{1,2-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> berechnet (siehe Gleichungen (38a-d) für das Beispiel [(RO)<sub>3</sub>Al-F-Al(OR)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>).



[182] Die LA wurde in zwei Teile separiert: Der erste entspricht einer isodesmischen Reaktion, mit der auch große Systeme verlässlich berechnet werden konnten (BP86/SVP) [Gl. (39a)]. Die



zweite Reaktion berücksichtigt kleinere Spezies, allerdings ist diese Reaktion nicht mehr isodesmisch [Gl. (39b)]. Zur Berechnung dieses zweiten Teils wurde daher das quantenchemisch verlässlichere, aber auch aufwändigere MP2/TZVPP-Niveau gewählt (die erste Reaktion kann gegenwärtig nicht mit MP2 berechnet werden). Die LA wurde dann durch Addition beider Gleichungen erhalten [Gl. (39c)].

[183] I. A. Koppel, P. Burk, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5114.

[184] I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.*, eingereicht.

[185] R. J. Wehmschulte, J. M. Steele, J. D. Young, M. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1470.