

Amorphes Aluminium-bromid-fluorid**

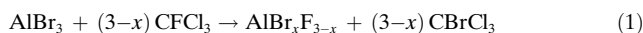
Thoralf Krahle und Erhard Kemnitz*

Professor Gerd-Volker Röschenhaler
zum 60. Geburtstag gewidmet

Amorphes Aluminium-chlorid-fluorid (ACF; $\text{AlCl}_x\text{F}_{3-x}$, $x = 0.05\text{--}0.3$), ein interessantes Material für katalytische Reaktionen,^[1] wurde 1992 bei DuPont entdeckt.^[2] Es ist eine außergewöhnlich starke Lewis-Säure: Unter bestimmten Bedingungen ist es saurer als SbF_5 . ACF wird durch milde Fluorierung von AlCl_3 mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen, z. B. mit CFCl_3 , hergestellt. Jedoch ist die Fluorierung niemals vollständig, das Produkt enthält immer etwas Chlor. Die hohe Lewis-Acidität ist überraschend, da sowohl Aluminiumchlorid wie auch auf konventionelle Weise hergestelltes Aluminiumfluorid weitaus schwächere Lewis-Säuren sind. Kürzlich haben wir über die Untersuchung von ACF mittels verschiedener spektroskopischer Methoden berichtet und Überlegungen zur Struktur dieser amorphen Verbindung angestellt;^[3] die Rolle von Chlor ist jedoch noch weitgehend unklar. Es konnte aber gezeigt werden, dass sich die Strukturen von ACF und AlCl_3 in Bezug auf die Chloratome unterscheiden.

Wir stellen hier die Synthese von amorphem Aluminium-bromid-fluorid (ABF; $\text{AlBr}_x\text{F}_{3-x}$, mit $x = 0.13$) vor, das dem ACF sehr ähnlich ist. EXAFS-Untersuchungen an der Br-Kante von ABF ermöglichen eine noch detailliertere Strukturuntersuchung als bei ACF. Weiterhin haben wir Proben von teilweise fluoriertem Aluminiumbromid mit den formalen Zusammensetzungen AlBr_2F und AlBrF_2 untersucht. Durch die Analyse von ^{19}F -MAS-NMR- und Br-K-EXAFS-Messungen im Abgleich mit den Daten von ACF^[3] kann erstmals ein Strukturmodell für ACF und ABF vorgestellt werden (MAS = magic angle spinning; EXAFS = extended X-ray absorption fine structure).

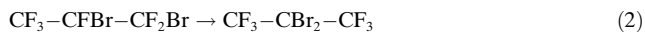
Festes AlBr_3 ist aus diskreten Al_2Br_6 -Molekülen aufgebaut,^[4a] während AlCl_3 eine Schichtstruktur aufweist.^[4b] Die Fluorierung von AlBr_3 ist stark exotherm und kann analog zur ACF-Synthese durchgeführt werden [Gl. (1)], wobei



CBrCl_3 und ABF entstehen (siehe *Experimentelles*). Das primäre Reaktionsprodukt CBrCl_3 ist in Gegenwart einer sehr starken Lewis-Säure instabil und dismutiert langsam zu

CCl_4 , CBr_2Cl_2 , CBr_3Cl und CBr_4 . Diese Produkte konnten ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. ABF ist amorph und zeigt keine Reflexe im Röntgenbeugungsmuster. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 400°C unter Bildung von kristallinem $\beta\text{-AlF}_3$ und AlBr_3 schnell und verliert dabei seine katalytische Aktivität.

Die Lewis-Acidität von ABF ist sehr hoch: Es katalysiert die Isomerisierungsreaktion von 1,2-Dibromhexafluorpropan zu 2,2-Dibromhexafluorpropan bei Raumtemperatur [Gl. (2)], was eine außergewöhnlich starke Lewis-Säure er-



fordert.^[1d] Wir haben diese Beispielreaktion gewählt, weil sie relativ einfach durchführbar ist und keinen großen apparativen Aufwand erfordert. Die Acidität einiger Lewis-Säuren ist kürzlich durch die Berechnung der Fluoridionenaffinität (FIA) mit der MP2-Methode quantifiziert worden – demzufolge ist molekulares SbF_5 mit der höchsten FIA die stärkste Lewis-Säure,^[5] molekulares AlCl_3 und molekulares AlF_3 sind etwas weniger sauer. Da man für diese Berechnungen aber von diskreten Molekülen ausgeht, kann die Acidität fester Säuren wie AlF_3 , ACF und ABF auf diese Weise nicht bestimmt werden. Eine Einordnung kann jedoch mittels ihrer katalytischen Aktivität vorgenommen werden: Reaktion (2) erfordert einen sehr sauren Katalysator; sie kann bei Raumtemperatur leicht mit den sehr starken Lewis-Säuren SbF_5 , ACF und ABF durchgeführt werden, jedoch nicht mit AlCl_3 und AlBr_3 .

Das IR-Spektrum von ABF (Abbildung 1) ist typisch für ein Netzwerk eckenverknüpfter AlF_6 -Oktaeder^[3] mit der formalen Zusammensetzung AlF_3 . Zwei intensive Banden

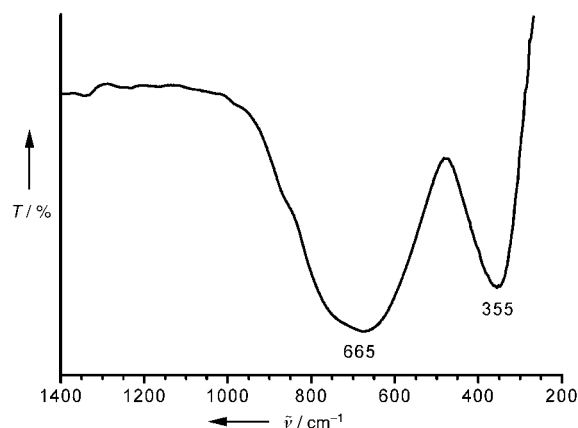


Abbildung 1. IR-Spektrum von ABF ($\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$; CsI-Tablette).

der Valenz- und der Deformationsschwingung der AlF_6 -Oktaeder liegen bei 665 bzw. 350 cm^{-1} . Die große Linienbreite deutet auf einen hohen Amorphiegrad von ABF hin. Bemerkenswert ist, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen den IR-Spektren von ABF und ACF gibt.^[3]

^{19}F -MAS-NMR-Spektren von ABF, teilweise fluoriertem AlBr_3 sowie von ABF in Luftatmosphäre sind in Abbildung 2 gezeigt. Alle Spektren weisen zwischen $\delta = -160$ und

[*] T. Krahle, Prof. Dr. E. Kemnitz
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7277
E-mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ke 489/15-1) für die finanzielle Unterstützung. Der Gruppe von Dr. J.-D. Grunwaldt von der ETH Zürich danken wir für die EXAFS-Messungen.

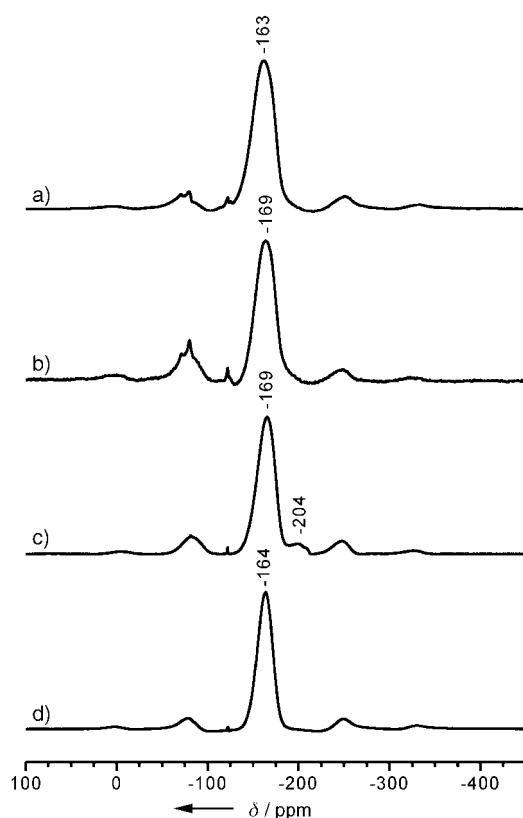


Abbildung 2. ^{19}F -MAS-NMR-Spektren von a) AlBr_2F , b) AlBrF_2 , c) ABF ($\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$) und d) ABF nach 18 h unter Luftatmosphäre.

–170 ppm ein starkes Signal auf, das typisch für die $\mu\text{-F}$ -Atome eckenverknüpfter AlF_6 -Oktaeder ist und auch in amorphen und kristallinen Phasen von AlF_3 beobachtet wird. Das Spektrum von ABF weist zudem ein kleines Signal zwischen $\delta = -200$ und -210 ppm auf. Gemäß dem Überlagerungsmodell für die chemische Verschiebung von ^{19}F wird dieses Signal von Fluoratomen verursacht, die an nur ein Aluminiumatom mit einer Bindungslänge von ca. 1.7 Å gebunden sind (t-F; t = terminal).^[6a] Ein solcher Typ von Fluoratomen wurde bisher nur bei $\text{ACF}^{[3]}$ und kürzlich auch in mittels CHClF_2 fluoriertem Aluminiumoxid beobachtet.^[7c] Durch Simulation des ^{19}F -NMR-Spektrums von ABF mit dem Programm DMFIT^[6b] erhält man ein Verhältnis der Signalintensitäten von $\mu\text{-F}/\text{t-F} = 92.3:7.7$ (Abbildung 3 und Tabelle 1). Die kleinen, schmalen Signale bei chemischen Verschiebungen von –80 bis –120 ppm können den CF_2 - und CF_3 -Gruppen organischer Reste zugeordnet werden, die vom Fluorierungsmittel stammen. Die Signale von terminalem Fluor verschwinden, wenn ABF der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird (Abbildung 2 d); die Struktur von ABF ändert sich irreversibel.

Der Fingerprint-Bereich der Röntgenabsorptionsspektren der Br-K-Nahkante (XANES, X-ray absorption near edge structure) von AlBr_3 , AlBr_2F , AlBrF_2 und ABF ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Spektren von ABF und AlBr_3 sind unterschiedlich, während sich die Spektren von AlBr_2F und AlBr_3 stark gleichen. Das Spektrum von AlBrF_2 ist eine Überlagerung der Spektren von AlBr_3 und ABF – man erhält

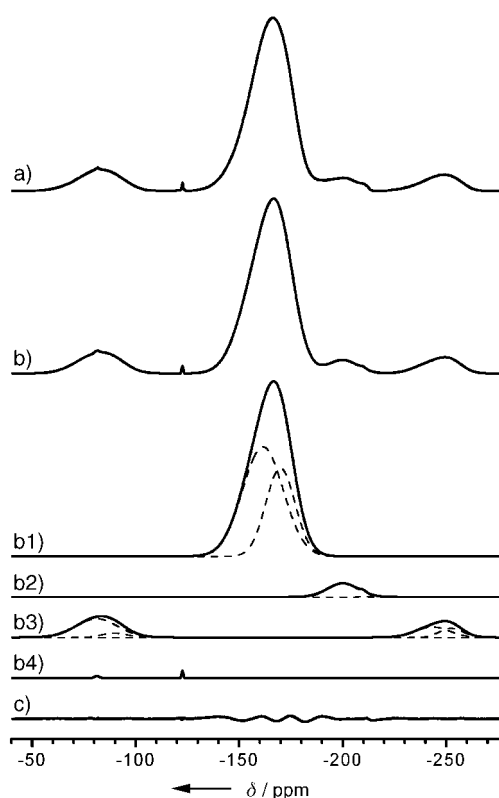


Abbildung 3. a) Gemessenes und b) simuliertes ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum von ABF. Die Simulation (b) ist die Summe der Komponenten (b1)–(b4). Die Parameter der Linien sind in Tabelle 1 gegeben. b1) Hauptsignal, Linien 5 und 6; b2) Schulter, Linien 7 und 8; b3) Rotationsseitenbanden, Linien 2, 3, 9 und 10; b4) organische Reste, Linien 1 und 4; c) Differenz zwischen (a) und (b). Für alle Komponenten wurde derselbe Maßstab verwendet.

Tabelle 1: Simulation des ^{19}F -NMR-Spektrums von ABF.^[a]

Nr.	Amplitude [a.u.]	Position [ppm]	Breite [kHz]	I_{rel} [%]	Kommentar
1	1.04	–81.31	1.06	–	organisch
2	8.72	–80.18	8.60	–	s.s.b.
3	3.34	–89.80	6.18	–	s.s.b.
4	3.72	–122.64	0.35	–	organisch
5	51.30	–161.41	8.89	48.8	verbrückendes Fluor, 92.3 %
6	45.81	–169.84	6.56	43.5	
7	6.75	–200.00	6.02	6.4	terminales Fluor, 7.7 %
8	1.38	–210.00	1.19	1.3	
9	5.33	–243.32	7.34	–	s.s.b.
10	4.56	–252.38	5.15	–	s.s.b.

[a] Die Parameter der Gauß-Linien der Simulation sind gegeben. Die relative Intensität (I_{rel}) wurde nur für die Linien 5–8 ermittelt. (s.s.b. = spinning side band = Rotationsseitenbande).

durch Linearkombination beider Datensätze eine Zusammensetzung von 29 % AlBr_3 und 71 % ABF. Offensichtlich unterscheiden sich die Bromatome in AlBr_3 und ABF voneinander – die nur teilweise fluoridierte Verbindung AlBrF_2 enthält also zwei Arten von Bromatomen: Eine entspricht dem Brom in AlBr_3 und eine dem Brom in ABF. Diese

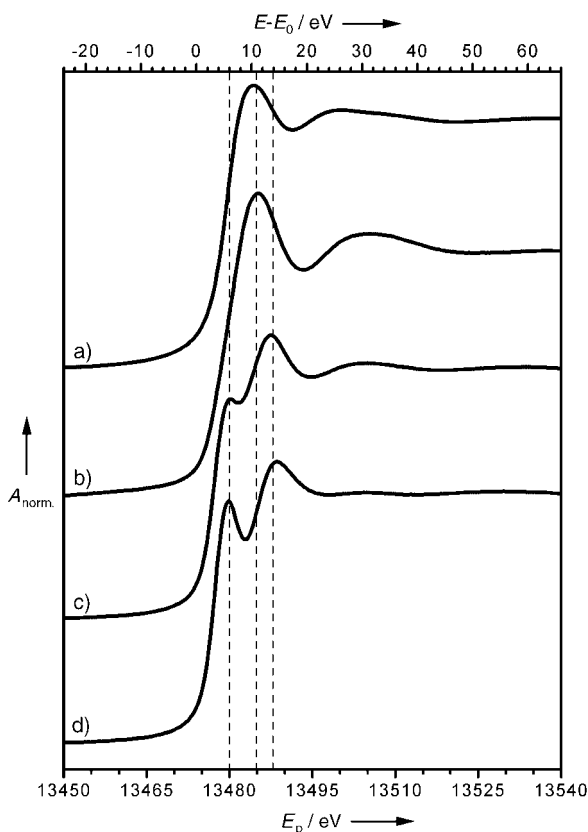


Abbildung 4. XANES-Spektren der Brom-Kante von a) AlBr_3 , b) AlBr_2F , c) AlBrF_2 und d) ABF ($\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$). Die gestrichelten Linien markieren charakteristische Bereiche. E_p = Photonenenergie.

Messungen bestätigen, dass AlBrF_2 ein Gemisch aus den beiden Phasen AlBr_3 und ABF ist und dass das Brom in ABF nicht von Resten an AlBr_3 herrührt.

In den FT-EXAFS-Spektren der Brom-Kante von AlBr_3 und ABF (Abbildung 5) wird deutlich, dass der mittlere Abstand zwischen Brom und den umgebenden Atomen in AlBr_3 kleiner ist als in ABF , d.h., die Al-Br-Bindungen werden bei der Fluorierung länger. Die Länge der Al-Br-Bindungen ist überraschend, kann aber mit dem nachfolgend entwickelten Strukturmodell erklärt werden.

Die Resultate der katalytischen Untersuchungen sowie der IR-Messungen, der ^{19}F -NMR-Messungen und der Thermoanalyse weisen auf sehr ähnliche Strukturen von ABF und ACF hin. Dennoch konnten einige spektroskopische Methoden nur für jeweils eine der beiden Phasen verwendet werden (EXAFS für ABF , ESR für $\text{ACF}^{[3]}$). Die Kombination der Resultate der Untersuchungen von $\text{ACF}^{[3]}$ und der hier vorgestellten Ergebnisse ermöglicht es nun, ein einfaches Strukturmodell dieser Verbindungen zu entwickeln. Es wird angenommen, dass ACF und ABF aus den gleichen Grundbausteinen aufgebaut sind; die Struktur wird mithilfe des Modells verknüpfter Polyeder erklärt.

Folgende Annahmen werden gemacht:

- 1) Die Aluminiumatome sind immer oktaedrisch koordiniert.
- 2) Es liegen drei unterschiedliche Oktaedertypen vor (siehe Schema 1):

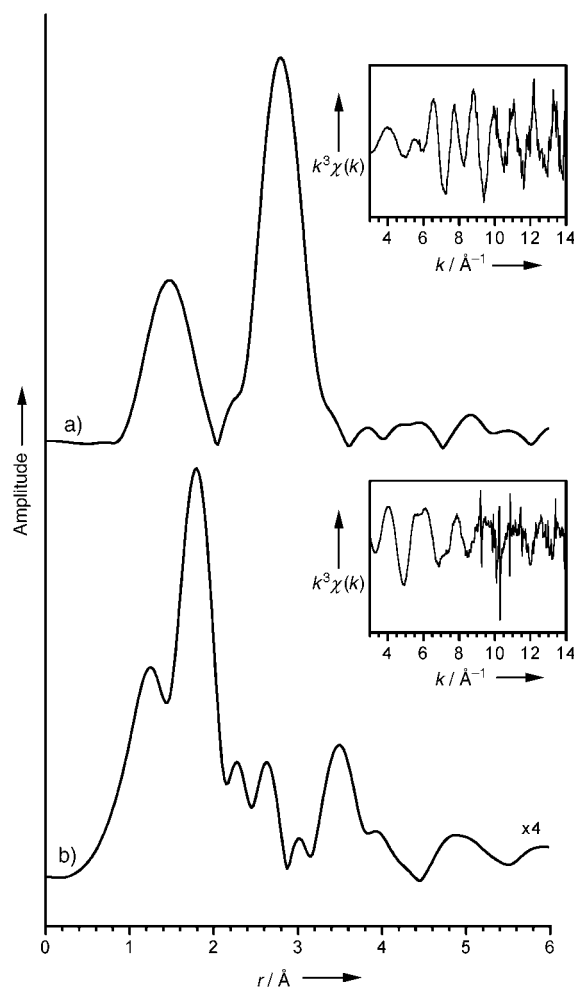
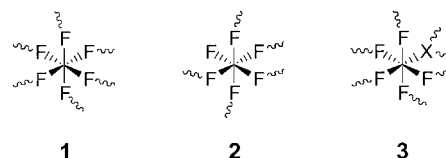


Abbildung 5. Fourier-transformierte EXAFS-Spektren der Brom-Kanten von a) $\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$ (ABF) und b) AlBr_3 . Die transformierten Spektren sind nicht phasenkorrigiert. Die nicht transformierte EXAFS-Funktion ist jeweils im Einschub gezeigt.



Schema 1. Postulierte strukturbildende Oktaedereinheiten von ABF und ACF ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). Die Al-Atome in der Mitte der Oktaeder sind nicht gezeigt. Die Schlangelinien deuten die Bindung zu einem weiteren Aluminiumatom an.

- 2a) $[\text{Al}(\mu\text{-F})_5]_0$ -Oktaeder (1), in denen alle Fluoratome zwei Oktaeder verbrücken,
- 2b) $[\text{Al}(\mu\text{-F})_5/2(\text{t-F})]^{1/2-}$ -Oktaeder (2), in denen fünf Fluoratome zwei Oktaeder verbrücken und ein Fluoratom terminal bindet,
- 2c) $[\text{Al}(\mu_3\text{-X})_1/3(\mu\text{-F})_5/2]^{1/6+}$ -Oktaeder (3), in denen ein X-Atom ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) drei Oktaeder und die fünf Fluoratome jeweils zwei Oktaeder verknüpfen.

Zum Ladungsausgleich müssen 2 und 3 im Verhältnis 1:3 vorliegen. Die Summenformel lautet dann $[\text{Al}(\mu\text{-F})_5/2(\text{t-F})]$

$\cdot 3[\text{Al}(\mu_3\text{-X})_{1/3}(\mu\text{-F})_{5/2}] \cdot n[\text{Al}(\mu\text{-F})_{6/2}]$, wobei n beliebige Werte annehmen kann. Die Formel kann zu $\text{Al}_{4+n}\text{X}(\text{t-F})(\mu\text{-F})_{10+3n}$ zusammengefasst werden. Substitution von n durch $\frac{1}{x}-4$ ergibt $\text{AlX}_x(\text{t-F})_x(\mu\text{-F})_{3-2x}$ oder $\text{AlX}_x\text{F}_{3-x}$, wenn die F-Atome nicht unterschieden werden. Für das hier angegebene ABF ist $n = 3.69$.

Dieses Modell erklärt die Daten der ^{19}F -NMR- und Br-K-EXAFS-Messungen. Folgende Schlussfolgerungen können gezogen werden:

- 1) Die Formalladung von Oktaeder **3** ist höher als die von Oktaeder **1**, der in AlF_3 vorkommt; folglich ist das Elektronendefizit des zentralen Al-Atoms von **3** größer als das der Aluminiumatome von AlF_3 . ABF und ACF haben daher eine höhere Lewis-Acidität als AlF_3 .
- 2) Aus $n \geq 0$ folgt $x \leq 0.25$. $\text{AlX}_{0.25}\text{F}_{2.75}$ ist daher die Grenzzusammensetzung von ABF und ACF. Das stimmt relativ gut mit dem experimentell ermittelten Wert von 0.3 überein, der sowohl von den DuPont-Mitarbeitern angegeben^[2] als auch für ACF ^{19}F -NMR-spektroskopisch ermittelt wurde.^[3]
- 3) Die hier untersuchte ABF-Struktur enthält 7.7 % terminale Fluoratome mit chemischen Verschiebungen zwischen $\delta = -200$ und -210 ppm im ^{19}F -NMR-Spektrum. Die Anteile von t-F und Br sollten identisch sein, die Summenformel lautet dann $\text{AlBr}_{0.13}(\text{t-F})_{0.22}(\mu\text{-F})_{2.65}$. (Der Anteil von t-F ist in Wirklichkeit etwas größer als der von Brom.)
- 4) Die mittlere Entfernung zwischen einem μ_3 -verbrückenden Halogenatom und Aluminium sollte verhältnismäßig groß sein. Die EXAFS-Spektren (Abbildung 5) belegen, dass die durchschnittliche Entfernung der Bromatome zu ihren nächsten Nachbarn in ABF tatsächlich größer ist als in kristallinem AlBr_3 – dort weisen die μ_2 -verbrückenden Br-Atome eine Al-Br-Bindungslänge von 2.38 Å und die terminalen Br-Atome eine Al-Br-Bindungslänge von 2.19–2.20 Å auf.^[4a]
- 5) Durch Luftfeuchtigkeit werden nicht nur die sauren Zentren an der Oberfläche von ABF und ACF blockiert, sondern auch die Al-X-Bindungen zerstört, und es entsteht $\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}_{3-x}$. Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind die Signale terminaler Fluoratome nicht mehr zu sehen, und die anderen Signale sind leicht tieffeldverschoben. Die gleiche Beobachtung wird beim Vergleich der Spektren von AlF_3 und $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gemacht.^[3]

Experimentelles

Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einer Rotationsfrequenz von 30 kHz und einer Resonanzfrequenz von 376 MHz für den ^{19}F -Kern auf einem Bruker-AVANCE-400 MHz-Spektrometer mit einem 2.5-mm-Bruker-MAS-Probenkopf gemessen.

Röntgenabsorptionsspektren wurden bei HASYLAB an der Beamline X1 (DESY, Hamburg, Deutschland) im Transmissionsmodus gemessen. Die Kantenenergie der Br-K-Schale (13474 eV) wurde mithilfe von Goldfolie kalibriert (Au-L₂-Kante bei 13733 eV). Die Proben wurden mit hexagonalem Bornitrid gemischt und in einer Trockenbox zu Tabletten gepresst.

Alle Präparationen wurden unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt. Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch durch Kondensa-

tion auf 4-Å-Molekularsieb getrocknet. Zur Synthese wurden AlBr_3 (Reakhim, p.a.), CFCl_3 (Fluka, 99.5 %) und Perfluorooctan (ABCR, 95 %) verwendet. Die Probenzusammensetzung wurde durch eine C,Br,F-Analyse ermittelt.

Synthese von ABF: Die Reaktion von AlBr_3 mit CFCl_3 ist stark exotherm und sollte nicht bei Raumtemperatur durchgeführt werden. AlBr_3 (11.0 g, 41.4 mmol) wird in einen 250 mL-Rundkolben gegeben, versehen mit einem Trockeneiskühler und einem Magnetrührstab. Der Kolben wird evakuiert und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Sechs Äquivalente CFCl_3 (248 mmol) werden auf den Feststoff kondensiert. Der Kolben wird langsam auf ca. -73°C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 h gerührt. Der Reaktionsbeginn ist an einer Gelbfärbung zu erkennen. Der Kolben wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen der flüssigen Phase im Vakuum wird ein feines, orangefarbenes Pulver der Zusammensetzung $\text{AlBr}_{0.13}\text{F}_{2.87}$ mit 0.8 % Kohlenstoff erhalten.

Synthese von AlBr_2F und AlBrF_2 : Die Reaktion wird ähnlich durchgeführt, zunächst wird aber AlBr_3 vollständig mit Perfluorooctan bedeckt. Nach dem Einfrieren wird die gewünschte Menge an CFCl_3 (1 Äquiv. für AlBr_2F , 2 Äquiv. für AlBrF_2) auf den Feststoff kondensiert und dann wie oben beschrieben verfahren.

Eingegangen am 28. April 2004

Stichwörter: Aluminium · EXAFS-Spektroskopie · Lewis-Säuren · NMR-Spektroskopie · Strukturaufklärung

- [1] a) G. C. Krespan, V. A. Petrov, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3269–3301; b) C. G. Krespan, D. A. Dixon, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 77, 117–126; c) V. A. Petrov, C. G. Krespan, B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 77, 139–142; d) V. A. Petrov, C. G. Krespan, B. E. Smart, *J. Fluorine Chem.* **1998**, 89, 125–130; e) V. A. Petrov, C. G. Krespan, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 102, 199–204.
- [2] A. C. Sievert, G. C. Krespan, F. J. Weigert (DuPont Co.), US-A 5.157.171, **1992**.
- [3] T. Krahl, R. Stösser, E. Kemnitz, G. Scholz, M. Feist, G. Silly, J.-Y. Buzaré, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6474–6483.
- [4] a) S. I. Troyanov, *Zh. Neorg. Khim.* **1994**, 39, 552–555; b) S. I. Troyanov, *Zh. Neorg. Khim.* **1992**, 37, 266–272.
- [5] a) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boat, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 101, 151–153; b) H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2886–2893.
- [6] a) B. Bureau, G. Silly, J.-Y. Buzaré, J. Emery, *Chem. Phys.* **1999**, 249, 89–104; b) D. Massiot, F. Fayon, M. Kapron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 70–76.
- [7] a) P. J. Chupas, M. F. Circoalo, J. C. Hanson, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1694–1702; b) J. L. Delattre, P. J. Chupas, C. P. Grey, A. M. Stacy, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5364–5365; c) P. J. Chupas, C. P. Grey, *J. Catal.* **2004**, 224, 69–79.