

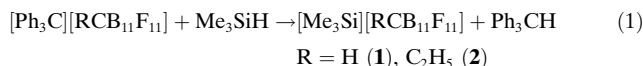
[Me₃Si][RCB₁₁F₁₁] – Synthese und Eigenschaften**

Torsten Küppers, Eduard Bernhardt, Reint Eujen, Helge Willner* und Christian W. Lehmann*

Professor Neil Bartlett zum 75. Geburtstag gewidmet

Zur Erzeugung und Stabilisierung elektrophiler Kationen werden Salze mit chemisch robusten, schwach koordinierenden Anionen oder entsprechende Lewis-Supersäuren benötigt. Zu den gegen Fluoridionen-Abstraktion beständigsten schwach koordinierenden Anionen gehören die *closo*-Carborate [RCB₁₁F₁₁][−] mit R = H, Alkyl, F.^[1] Salze der Stammverbindung wurden bereits 1967 hergestellt^[2,3] und die fluorierten Derivate 30 Jahre später.^[4] Das [CH₃CB₁₁F₁₁][−]-Anion ist so inert, dass es sogar das extrem elektrophile Kation [Al(CH₃)₂]⁺ zu stabilisieren vermag.^[5] Obwohl dieses erste Salz eines Dimethylaluminium-Kations von besonderem Interesse ist, wurden bisher keine strukturellen oder spektroskopischen Daten mitgeteilt.

Trimethylsilylverbindungen, Me₃SiX, sind gute Reagentien zum Austausch der Gruppe X gegen Fluorid oder Chlorid, da sich Me₃SiF und Me₃SiCl schnell bilden und zudem leichtflüchtig sind. Mit der Me₃Si-Gruppe, gebunden an ein schwach koordinierendes Anion als Reagens, sollten neue elektrophile Kationen in kondensierter Phase zugänglich werden. Nachfolgend berichten wir über die Synthese und die Eigenschaften von [Me₃Si][RCB₁₁F₁₁] (R = H (**1**), C₂H₅ (**2**)). Beide Verbindungen werden im letzten Reaktionsschritt durch Umsetzung der Triphenylmethyl-Salze mit Me₃SiH^[6] als Reagens und Lösungsmittel entsprechend Gleichung (1) erhalten.

Die beiden farblosen, hydrolyseempfindlichen Me₃Si-

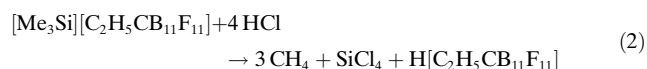
[*] Dipl.-Chem. T. Küppers, Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. R. Eujen, Prof. Dr. H. Willner
 Fachbereich C – Anorganische Chemie
 Bergische Universität Wuppertal
 Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)
 Fax: (+49) 202-439-3053
 E-Mail: willner@uni-wuppertal.de
 Homepage: <http://www2.uni-wuppertal.de/FB9/ac/willner/>
 Dr. C. W. Lehmann
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
 Fax: (+49) 208-306-2989
 E-Mail: lehmann@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt. Dr. J. Geier danken wir für die DFT-Rechnungen und A. Dreier sowie Dr. R. Goddard für die Hilfe bei den Einkristallstrukturanalysen. R = H, C₂H₅.

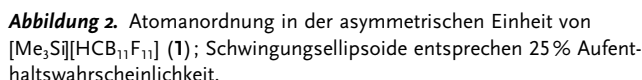
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Verbindungen (IR- und Raman-Spektren: Abbildungen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen) lassen sich leicht durch Sublimation im Vakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) bei 100 bis 110°C reinigen. Laut Differentialkalorimetrie (DSC) geht [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**) eine endotherme Phasenumwandlung bei 65°C ein, bei der die Kristalle transparent werden, und weist einen Schmelzpunkt von 75°C auf. Ab 220°C tritt eine stark exotherme Zersetzung unter Gasentwicklung auf (DSC: Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Die gasförmigen Produkte bestehen aus CH₄, SiF₄ und weiteren bisher noch nicht identifizierten Verbindungen. [Me₃Si][HCB₁₁F₁₁] (**1**) weist ebenfalls eine Phasenumwandlung bei 95°C auf (die in Bezug auf den Schmelzvorgang weniger endotherm ist), schmilzt unzersetzt bei 125°C und ist bis 215°C thermisch stabil (stark exotherme Zersetzung, DSC: Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen).

Um festzustellen, ob es sich bei **1** und **2** um molekulare Addukte oder um Salze handelt, wurde die Leitfähigkeit von [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**) in einer kleinen Messzelle (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen) unter Argon bestimmt. Für die Schmelze bei 90°C ergibt sich eine Leitfähigkeit von 2.5 mS cm^{−1}. Eine einmolare Lösung in CH₃CN bei Raumtemperatur zeigt ebenfalls einen Wert von 2.5 mS cm^{−1}. Mit diesem Wert liegt [Me₃Si][C₂H₅CB₁₁F₁₁] (**2**) im typischen Bereich für ionische Flüssigkeiten mit Leitfähigkeiten zwischen 1.5 und 8 mS cm^{−1}^[7] und ist, wegen des Schmelzpunktes deutlich unterhalb von 100°C,^[8] als ionische Flüssigkeit einzustufen. Im Unterschied zu den meist reaktionsträgen ionischen Flüssigkeiten ist **2** außerordentlich reaktiv. So reagiert das [Me₃Si]⁺-Ion mit HCl-Gas bei Raumtemperatur schnell und quantitativ nach Gleichung (2) zur freien Säure (IR- und Raman-Spektrum sowie IR-Gasspektren der gasförmigen Reaktionsprodukte: Abbildungen S6 und S7 in den Hintergrundinformationen).



Die Bildung von CH₄ und SiCl₄ ist bemerkenswert, denn im Unterschied zur Reaktion (2) bilden sich bei Umsetzung des Addukts Me₃SiNCB(CN)₃ mit HCl ausschließlich Me₃SiCl und H[B(CN)₄].^[9] Die entstandene neue Säure H[C₂H₅CB₁₁F₁₁] löst sich gut in (CD₃)₂O. Das verbreiterte ¹H-NMR-Signal bei 15.3 ppm spricht für eine hohe Säurestärke. Im IR-Spektrum (Vergleich der IR-Spektren der Cs⁺, H⁺- und [H(H₂O)_x]⁺-Salze von [C₂H₅CB₁₁F₁₁][−]: Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen) sind neben veränderten Anionenbanden breite intensive Absorptionen bei 1705, 1620 und 920 cm^{−1} zu erkennen. Dieses Spektrum weist, wie auch der relativ hohe Schmelzpunkt von 185°C (unter Zerset-



Das [SiMe₃]⁺-Ion in **1** und **2** weist trotz der unterschiedlichen Kristallpackungen nahezu identische intramolekulare Bindungslängen und Abstände auf (Tabelle 2). Wenngleich das Trimethylsilyl-Kation auch in **1** und **2** nicht völlig planar

Verbindung	Winkelsumme C-Si-C [°]	Abweichung von der Planarität [Å] ^[a]	mittl. Abstand Si-C [Å]	Abstand Si-X [Å]	X
[Me ₃ Si][HCB ₁₁ F ₁₁] ^[b]	354.4(3)	0.250	1.821(7)	1.901(4)	F
[Me ₃ Si][C ₂ H ₅ CB ₁₁ F ₁₁] ^[b]	354.4(3)	0.253	1.823(5)	1.878(3)	F
[Me ₃ Si-H-SiMe ₃][HCB ₁₁ Cl ₁₁] ^[c]	350.1(7)	0.339	1.839(1)	1.62(2)	H
	349.9(6)	0.341	1.838(1)	1.60(2)	H
Me ₃ SiNCB(CN) ₂ F ^[d]	349.9(1)	0.341	1.835(2)	1.872(2)	N
Me ₃ SiF ^[e]	334.5(2)	0.551	1.848(1)	1.600(1)	F

ist, erreicht die Summe der drei C-Si-C-Winkel mit 354.4(3)° einen deutlich größeren Wert als bei den ebenfalls aufgeführten Me₃Si-Addukten. Eine genauere Betrachtung der intermolekularen Kontakte zeigt, dass das Si-Atom in **1** und **2** neben dem kleinen Si...F-Abstand von 1.878(3) bzw. 1.901(4) Å einen zweiten Si...F-Kontakt zu einem weiteren Carborat-Anion an der gegenüberliegenden Seite bildet, der nur 2.922(4) Å im Fall des [C₂H₅CB₁₁F₁₁]-Anions und sogar nur 2.796(5) Å für das [HCB₁₁F₁₁]-Anion beträgt und damit deutlich kürzer ist als übliche Si...F-Abstände mit Abständen zwischen 3.2 und 3.6 Å. Die Summe der beiden Si...F-Abstände für jedes Silyl-Kation ist innerhalb von 0.1 Å gleich. Ebenfalls vorhandene F...HCH₂Si-Kontakte auf der Rückseite des Kations schirmen das zentrale Siliciumatom jedoch nicht ab. Ein Vergleich der B-F-Abstände in den beiden Käfigen zeigt, dass die koordinierende B-F-Bindung signifikant länger ist (um 0.085(8) bzw. 0.103(6) Å) als die übrigen B-F-Bindungen (1.37(2) bzw. 1.37(1) Å). Eine solche Verlängerung der B-F-Bindung des zweiten, auf der gegenüberlie-

[Ph₃C][RCB₁₁F₁₁] (R = H, C₂H₅): In einer Trockenbox wurden 3.23 g (6.8 mmol) Cs[HCB₁₁F₁₁] und 2.54 g (7.9 mmol) Ph₃CBr (Aldrich, 98%) in eine spezielle Filtrierapparatur (Abbildung S9 in den Hintergrundinformationen) eingefüllt. Nach Aufkondensieren von 30 mL CH₂Cl₂ wurde die Suspension zwei Tage bei Raumtem-

peratur gerührt, anschließend filtriert und mehrfach mit 30 mL CH_2Cl_2 gewaschen, die immer wieder vom Filtrat auf den Rückstand zurückkondensiert wurden. Nach vollständiger Extraktion wurde das Filtrat bis zur Trockne eingedunstet und mit 30 mL *n*-Pentan extrahiert, um überschüssiges Ph_3CBr abzutrennen. Es wurden 1.17 g zitronengelbes $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ (2.0 mmol, 30%) erhalten. Die analoge Umsetzung von $\text{Cs}[\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ verlief quantitativ.

$[\text{Me}_3\text{Si}][\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($\text{R} = \text{H}$ (**1**), C_2H_5 (**2**)): Im letzten Reaktionsschritt wurden die Trityl-Salze in der Filtrierapparatur mit 10 mL Me_3SiH als Reaktant und Lösungsmittel quantitativ zu den Silyl-Salzen **1** und **2** umgesetzt. Ph_3CH wurde durch mehrmaliges Zurückkondensieren des Me_3SiH und Filtrieren abgetrennt. Zur Reinigung wurden die Silyl-Verbindungen abschließend bei 110 °C im Vakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) sublimiert.

Geeignete Einkristalle für die Strukturbestimmung durch Röntgenstrahlbeugung wurden durch Sublimation in abgeschmolzenen Glasampullen erhalten. Dazu wurden einige mg Substanz in einem Glasrohr (6×1 mm) im Hochvakuum eingeschmolzen und im Ölbad bei 85 °C (**1**) oder 70 °C (**2**) einige Tage temperiert. Dabei schieden sich kleine, farblose Kristalle an den kälteren Bereichen der Glasampullen ab.

$\text{H}[\text{RCB}_{11}\text{F}_{11}]$ ($\text{R} = \text{H}$, C_2H_5): In einer Trockenbox wurden 106 mg (0.24 mmol) sublimiertes $[\text{Me}_3\text{Si}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (**2**) in ein zylindrisches Reaktionsgefäß ($V = 2.5$ mL), versehen mit einem rotations-symmetrischen PTFE-Ventil (VNMR/10, J. Young),^[25] eingefüllt. Nach Aufkondensieren von 0.8 mmol wasserfreiem HCl-Gas und Erwärmen auf Raumtemperatur wurde ein verklumpter Feststoff erhalten. Von den gasförmigen Produkten wurde nach 15 Stunden Reaktionszeit ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen). Neben wenig HCl-Gas wurden ausschließlich CH_4 und SiCl_4 im Molverhältnis 3:1 identifiziert, wie durch ein Referenzspektrum einer entsprechenden Mischung belegt werden konnte. Das verklumpte Reaktionsprodukt ließ sich durch Schütteln mit ca. 0.5 mL flüssigem wasserfreiem HCl bei –55 °C auflösen und von der Glaswandung ablösen. Nach einigen Minuten wurde das HCl bei –55 °C abgepumpt, der Reaktor auf Raumtemperatur erwärmt und evakuiert. Der nun fein verteilte Rückstand wurde nochmals mit 0.8 mmol HCl-Gas 5 Stunden bei Raumtemperatur behandelt. Nach dem Entfernen der flüchtigen Produkte verblieben 89 mg (0.24 mmol) beigefarbenes $\text{H}[\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ in quantitativer Ausbeute. Analog wurde $\text{H}[\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ durch Umsetzung von **1** mit HCl-Gas erhalten.

Eingegangen am 15. März 2007,
veränderte Fassung am 2. Mai 2007
Online veröffentlicht am 20. Juli 2007

Stichwörter: Borcluster · Carborane · Ionische Flüssigkeiten · Silyl-Kationen · Strukturaufklärung

- [1] M. Finze, E. Bernhardt, M. Zähres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 490–505.
- [2] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1274–1275.
- [3] W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 598–605.
- [4] 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, 4224–4225.
- [5] S. H. Strauss, S. V. Ivanov (Colorado State University Research Foundation, Fort Collins, CO), WO 02/36557A2, **2002**.
- [6] J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, 13, 2430–2443.

- [7] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 1150–1159.
- [8] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789.
- [9] T. Küppers, E. Bernhardt, C. W. Lehmann, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [10] J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1191–1201.
- [11] Z. Xie, J. Manning, R. W. Reed, R. Mathur, P. D. W. Boyd, A. Benesi, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2922–2928.
- [12] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325–332.
- [13] K.-C. Kim, C. A. Reed, D. W. Elliott, L. J. Mueller, F. Tham, L. Lin, J. B. Lambert, *Science* **2002**, 297, 825–827.
- [14] R. K. Harris, B. J. Kimber, *J. Magn. Reson.* **1975**, 17, 174–188.
- [15] S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767–769.
- [16] Gaussian 03 (Revision B.04): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [17] J. B. Lambert, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 389–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 400–401.
- [18] Kristallstrukturanalyse von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$ (**2**): $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{B}_{11}\text{F}_{11}\text{Si}$, Bruker AXS Proteum2, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), Messtemperatur 100 K. Farblose Kristalle, erhalten durch Sublimation bei 70 °C, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 7.384(1)$, $b = 25.491(4)$, $c = 10.037(1) \text{ \AA}$, $\beta = 110.063(2)^\circ$, $V = 1774.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.655 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 2.131 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 872$, 16057 gemessene Reflexe ($3.47^\circ \leq \theta \leq 64.71^\circ$). Integration mit Proteum2/SAINT (V7.23A, 1997–2005 Bruker Analytical X-ray Systems), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 2888 unabhängigen Reflexen (1275 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 262 Variablen, 0 Restraints (SHELXS-97). Alle Atome (außer Wasserstoffatomen) wurden anisotrop verfeinert. $R1 = 0.0666$ ($I > 2\sigma(I)$).
- [19] Kristallstrukturanalyse von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{HCB}_{11}\text{F}_{11}]$ (**1**): $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}_{11}\text{F}_{11}\text{Si}$, Bruker AXS Proteum2, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), Messtemperatur 100 K. Farblose Kristalle, erhalten durch Sublimation bei 85 °C, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 11.923(3)$, $b = 7.611(2)$, $c = 17.945(4) \text{ \AA}$, $\beta = 103.487(2)^\circ$, $V = 1583.6(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.737 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 2.342 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 808$, 14184 gemessene Reflexe ($3.81^\circ \leq \theta \leq 65.32^\circ$). Integration mit Proteum2/SAINT, Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend auf 2658 unabhängigen Reflexen (960 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 249 Variablen (SHELXS-97). Alle Atome (außer Wasserstoffatomen) wurden anisotrop verfeinert. $R1 = 0.0726$ ($I > 2\sigma(I)$). CCDC-638665 (**2**) und -638666 (**1**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [20] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677–685.
- [21] B. Rempfer, H. Oberhammer, N. Auner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3893–3897.
- [22] G. B. Dunks, K. Palmer-Ordóñez, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1514–1516.
- [23] G. B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya, C. Hefner, K. Palmer-Ordóñez, P. Remec, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1692–1697.
- [24] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, 66, 1238–1249.
- [25] W. Gombler, H. Willner, *Int. Lab.* **1984**, 14, 84.