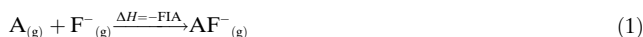


# Ein leichter Zugang zur nicht-oxidierenden Lewis-Supersäure $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$ ( $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ )

Lutz O. Müller, Daniel Himmel, Julia Stauffer, Gunther Steinfeld, John Slattery, Gustavo Santiso-Quíñones, Volker Brecht und Ingo Krossing\*

Professor Heinrich Nöth zum 80. Geburtstag gewidmet

Starke molekulare Lewis-Säuren werden derzeit von vielen Arbeitsgruppen erforscht. Gewöhnlich werden solche Lewis-Säuren zur heterolytischen Bindungsspaltung, als Katalysatoren oder bei Gerüstumlagerungs- und Ionisierungsreaktionen eingesetzt.<sup>[1,2]</sup> Verschiedene Konzepte wurden zur Beurteilung der Stärke einer Lewis-Säure entwickelt.<sup>[2,3]</sup> Seit den grundlegenden Arbeiten von Bartlett et al.<sup>[4]</sup> gilt die Fluoridionenaffinität (FIA) als verlässliche Kennzahl für die Lewis-Säurestärke; sie verknüpft die Stärke einer Lewis-Säure  $\text{A}_{(\text{g})}$  mit der Energie, die bei der Bindung eines Fluoridions  $\text{F}^{-}_{(\text{g})}$  frei wird [Gl. (1)].<sup>[4–6a]</sup>



Definitionsgemäß entspricht die FIA dem Wert der Bindungsenthalpie  $\Delta H$  [Gl. (1)] mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Stärke einer Lewis-Säure ist also direkt anhand ihres Eintrags auf der FIA-Skala ablesbar. Auch Lewis-Säuren, die stärker als  $\text{SbF}_5$  sind, können „in Flaschen“ gefüllt werden,<sup>[6a]</sup> z. B.  $\text{As}(\text{OTeF}_5)_5$ ,<sup>[7]</sup>  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$ ,<sup>[8]</sup>  $1,2-((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ <sup>[9]</sup> (Tabelle 1). In Anbetracht der speziellen Eigenschaften dieser neuartigen, sehr starken Lewis-Säuren halten wir es für sinnvoll, den Begriff der „Lewis-Supersäure“ zu definieren.<sup>[10]</sup>

„Molekulare Lewis-Säuren, die stärker als monomeres  $\text{SbF}_5$  in der Gasphase sind, sind Lewis-Supersäuren.“

Dabei schlagen wir die Verwendung der FIA als quantitatives Maß der Lewis-Acidität vor (Tabelle 1).<sup>[11]</sup> Die Definition lehnt sich an diejenige für die Brønsted-Supersäuren an: „Brønsted-Supersäuren sind stärker als die stärkste konventionelle Brønsted-Säure, 100-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ “.<sup>[12]</sup> Entsprechend wird  $\text{SbF}_5$  gewöhnlich als die stärkste konventionelle Lewis-Säure angesehen und bietet sich daher als Referenzsubstanz für die Lewis-Supersäuren an. Prinzipiell kann die

Lewis-Acidität, hier die FIA, auf unterschiedliche Weise bestimmt werden.<sup>[4–6,13]</sup> Die einfachste und für jedermann zugängliche Methode der Bestimmung verlässlicher FIA-Werte stützt sich auf quantenchemische Berechnungen isodesmischer Reaktionen.<sup>[5]</sup> Tabelle 1 zeigt die berechneten FIA-Werte einer repräsentativen Auswahl sehr starker neutraler Lewis-Säuren.

Die Analyse der FIA-Werte aus Tabelle 1 ergibt, dass – abgesehen von monomeren  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{AlI}_3$  –  $\text{SbF}_5$  die stärkste konventionelle, also einfach herstellbare, unter gewöhnlichen Bedingungen stabile und in technischen Maßstäben verwendete<sup>[19]</sup> Lewis-Säure ist. Zudem werden feste, flüssige und gasförmige  $\text{AlX}_3$ -Verbindungen durch Aggregation erheblich stabilisiert, wodurch sich ihre Lewis-Acidität deutlicher reduziert als bei  $\text{SbF}_5$ -Aggregaten (siehe Werte in eckigen Klammern). Folglich steht unsere obige Definition auf einer vernünftigen Basis. Lewis-Supersäuren wie  $\text{As}(\text{OTeF}_5)_5$ <sup>[7]</sup> und  $\text{AuF}_5$ <sup>[20]</sup> sind zwar stärker als  $\text{SbF}_5$ , sind aber nur schwer fassbare Substanzen, die kaum eine Anwendung finden. Weitere Einträge wie  $\text{Sb}(\text{OTeF}_5)_5$ ,<sup>[21]</sup>  $\text{CB}_{11}\text{F}_{11}$  und  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ <sup>[22]</sup> sind bislang nur aus Rechnungen bekannt. Keine der in Tabelle 1 als Lewis-Supersäuren ausgewiesenen Verbindungen kann in großen Mengen hergestellt werden, an kommerzielle Anwendungen ist nicht zu denken;  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gilt sogar als explosiv.<sup>[23]</sup> Einzig die amorphen Lewis-Säuren ACF (Aluminiumchlorofluorid) und ABF (Aluminiumbromofluorid) bilden eine Ausnahme;<sup>[24]</sup> solch ausgedehnte Festkörperstrukturen machen jedoch einen Vergleich mit molekularen Lewis-Säuren, wie in Tabelle 1 präsentiert, unmöglich und wurden daher nicht berücksichtigt. Darüber hinaus weisen alle sehr starken Lewis-Säuren aus Tabelle 1 die Nachteile auf, dass sie entweder stark oxidierend wirken ( $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{M}(\text{OTeF}_5)_5$  etc.) und/oder unter Bildung von wasserfreiem Fluorwasserstoff (aHF) leicht hydrolysieren. Dies gilt freilich nicht für die metallorganischen Borane  $\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_3$  ( $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{F}_5$  etc.),<sup>[10,25]</sup> die aber abgesehen vom chelatierenden  $1,2-((\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B})_2\text{C}_6\text{F}_4$ <sup>[9]</sup> alle schwächer und deshalb keine Lewis-Supersäuren sind. Als ein zentrales Ziel der Entwicklung von Lewis-Säuren kann folglich die Synthese einer nicht-oxidierenden Lewis-Supersäure angesehen werden, die zudem nicht unter Bildung bedenklicher Zerfallsprodukte wie aHF hydrolysiert. Hier berichten wir von der einfachen und direkten Synthese einer Verbindung, die wir auf experimenteller und theoretischer Grundlage als nicht-oxidierende Lewis-Supersäure klassifizieren.

Die folgenden Erkenntnisse aus Tabelle 1 förderten die Entwicklung: a) die FIA-Werte der kleinen, gasförmigen

[\*] L. O. Müller, Dr. D. Himmel, J. Stauffer, Dr. G. Steinfeld, Dr. J. Slattery, Dr. G. Santiso-Quíñones, Prof. Dr. I. Krossing  
 Institut für Analytische und Anorganische Chemie  
 Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
 Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
 E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

V. Brecht

Institut für Pharmazeutische und Medizinische Chemie  
 Albertstraße 25, 79104 Freiburg (Deutschland)

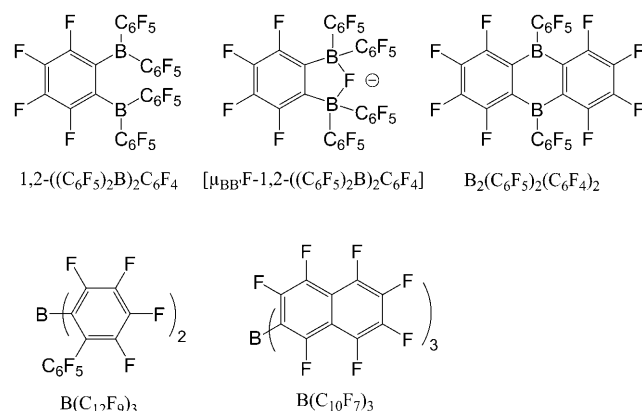


Hintergrundinformationen (z. B. experimentelle Daten, experimentelle Spektren, Details der Kristallstrukturanalyse und der quantenchemischen Rechnungen) zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200800783> zu finden.

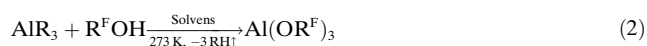
**Tabelle 1:** Repräsentative Übersicht bekannter starker Lewis-Säuren und der zugehörigen Fluorid-Komplexe.<sup>[a][14]</sup>

Lewis-Säure/Anion	FIA	Lewis-Säure/Anion	FIA
$CB_{11}F_{11}/CB_{11}F_{12}^-$	716	$AlF_3^{[e]}/[AlF_3]^-$	467
$Sb(OTeF_5)_3/[FSb(OTeF_5)_3]^-$	633	$AlCl_3^{[e]}/[AlCl_3]^-$	457[332] <sup>[b,f]</sup>
$As(OTeF_5)_3/[FAs(OTeF_5)_3]^-$	593	$GaI_3^{[e]}/[FGaI_3]^-$	454 <sup>[b]</sup>
$AuF_5/[AuF_6]^-$	556 <sup>[b][15]</sup>	$BiI_3/[FBI_3]^-$	448 <sup>[b]</sup>
$B(CF_3)_3/[FB(CF_3)_3]^-$	552	$B(C_{12}F_9)_3/[FB(C_{12}F_9)_3]^-$	447 <sup>[b]</sup>
$B(OTeF_5)_3/[FB(OTeF_5)_3]^-$	550	$Ga(C_6F_5)_3/[FGa(C_6F_5)_3]^-$	447 <sup>[b]</sup>
$Al(OR^F)_3/[FAl(OR^F)_3]^-$	537	$B(C_6F_5)_3/[FB(C_6F_5)_3]^-$	444
$Al(C_6F_5)_3/[FAl(C_6F_5)_3]^-$	530 <sup>[b]</sup>	$GaBr_3^{[e]}/[FGaBr_3]^-$	436 <sup>[b]</sup>
$1,2-((C_6F_5)_2B)_2C_6F_4/[μ_{BB}F-1,2-((C_6F_5)_2B)_2C_6F_4]^-$	510	$BBr_3/[FBBR_3]^-$	433 <sup>[b]</sup>
$PhF \rightarrow Al(OR^F)_3/[FAl(OR^F)_3]^- + PhF^{[d]}$	505 <sup>[b]</sup>	$GaCl_3^{[e]}/[FGaCl_3]^-$	432 <sup>[b]</sup>
$AlI_3^{[e]}/[FAlI_3]^-$	499[393] <sup>[b,f]</sup>	$GaF_3^{[e]}/[FGaF_3]^-$	431 <sup>[b]</sup>
$AlBr_3^{[e]}/[FAlBr_3]^-$	494[393] <sup>[b,f]</sup>	$AsF_5/[AsF_6]^-$	426
		$BCl_3/[FBCl_3]^-$	405 <sup>[b]</sup>
$SbF_5/[SbF_6]^-$	489[434] <sup>[f]</sup>	$OCB(CF_3)_3/[FB(CF_3)_3]^- + CO^{[g]}$	404 <sup>[b]</sup>
$B_2(C_6F_5)_2(C_6F_4)_2/[FB_2(C_6F_5)_2(C_6F_4)_2]^-$	471	$PF_5/[PF_6]^-$	394
$B(C_6H_3(CF_3)_2)_3/[FB(C_6H_3(CF_3)_2)_3]^-$	471	$BF_3/[BF_4]^-$	338
$B(C_{10}F_7)_3/[FB(C_{10}F_7)_3]^-$	469 <sup>[b]</sup>		

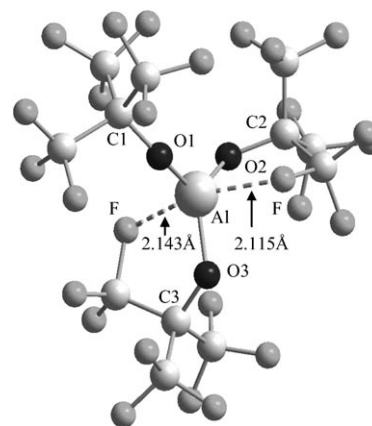
[a] Kursiv dargestellt sind instabile oder unbekannte Lewis-Säuren, die bislang ausschließlich anhand von Rechnungen charakterisiert wurden (Stabilität bezieht sich auf Standardbedingungen: 298 K, 1013 mbar). Die Leerzeile kennzeichnet die Grenze zwischen den normalen und den Lewis-Supersäuren. Sofern nicht anders vermerkt, stammen die FIA-Werte aus Lit. [6a] oder wurden als Teil dieser Arbeit nach den gleichen Methoden<sup>[6a]</sup> berechnet. [b] Diese Arbeit. [c] Molekülstrukturen siehe Schema 1. [d]  $R^F = C(CF_3)_3$ . [e] Monomeres  $EX_3$  ( $E = Al, Ga$ ). [f] Die Werte in Klammern gelten für die Zustände der Lewis-Säuren unter Standardbedingungen, also für festes  $AlX_3$ <sup>[16]</sup> und flüssiges  $SbF_5$ .<sup>[17]</sup> Uns ist bewusst, dass höhere Aggregate wie  $Sb_nF_{5n}$  und  $Al_nX_{3n}$  deutlich höhere FIA-Werte erreichen, halten jedoch die 489 kJ mol<sup>-1</sup> des Gasphasen-Wertes für eine sinnvolle Näherung der mittleren Lewis-Acidität einer realen, aus Monomeren und Oligomeren gemischten kondensierten oder flüssigen Phase. [g] Tatsächlich reagiert  $OCB(CF_3)_3$  mit  $F^-$  zu  $[F(O)CB(CF_3)_3]^-$ .<sup>[18]</sup>


**Schema 1.** Molekülstrukturen aus Tabelle 1.

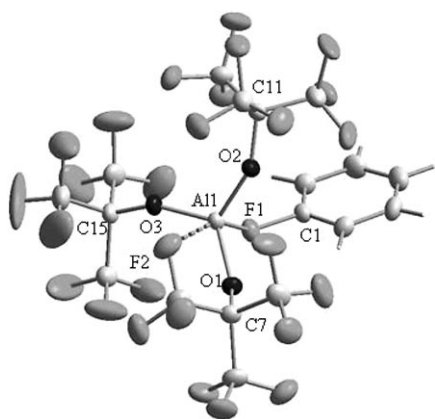
Aluminium-Lewis-Säuren des Typs  $AlX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ; FIA = 457–499 kJ mol<sup>-1</sup>) liegen im Bereich desjenigen von monomerem  $SbF_5$  (489 kJ mol<sup>-1</sup>) oder sogar darüber; b) der Austausch einatomiger Liganden wie F gegen elektronegative Baugruppen wie  $OTeF_5$ ,  $CF_3$  oder  $C_6F_5$  erhöht die Lewis-Acidität erheblich. Beide Faktoren zusammen gaben den Anlass zur Synthese einer Aluminium-Lewis-Säure mit sterisch anspruchsvollen, perfluorierten Alkoxyliganden  $OR^F$  ( $R^F = C(CF_3)_3$ ). Vom Prinzip her sollte die resultierende Verbindung eine stärkere Säure als monomeres  $AlX_3$  sein. Die raumfüllenden Liganden sollten zudem eine Dimerisierung des Alans verhindern. Aus quantenchemischen Rechnungen wurde die FIA von  $Al(OR^F)_3$  zu 537 kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt (Tabelle 1), was einer Klassifizierung als Lewis-Supersäure genügt. Also wurde die Synthese von  $Al(OR^F)_3$  ausgehend von  $AlR_3$  ( $R = Me, Et$ ) nach Gleichung (2) untersucht.



Tatsächlich reagieren Aluminiumtrialkyle solvolytisch mit perfluoriertem Alkohol und bilden die Lewis-Supersäure  $Al(OR^F)_3$  unter quantitativer Bildung von  $RH$  (gemessen) in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelkombinationen. Schwierig gestaltete sich hingegen die Isolierung von festem  $Al(OR^F)_3$  aus Pentan oder Hexan, da bereits unter milden Bedingungen eine Selbstzerersetzung unter C-F-Aktivierung und Bildung von Aluminiumfluoriden stattfand. Die energetisch günstigste Struktur von  $Al(OR^F)_3$  gemäß Dichtefunktionalrechnungen illustriert die C-F-Aktivierung. Infolge der hohen Lewis-Acidität des dreibindigen Aluminiumatoms bilden sich zu zwei  $CF_3$ -Gruppen  $Al \cdots F$ -Kontakte mit einem relativ kleinen Al-F-Abstand von durchschnittlich 2.13 Å (Abbildung 1).


**Abbildung 1.** Energetisch günstigste Struktur von  $Al(OR^F)_3$  ( $R^F = C(CF_3)_3$ ), gemäß Dichtefunktionalrechnungen (BP86/SV(P)).

Dies interpretieren wir als erste Schritte zur C-F-Bindungsspaltung und Zersetzung. Um diese intramolekularen Koordinierungen zu vermeiden, wurde das Lösungsmittel gewechselt und die Reaktion in Fluorbenzol durchgeführt [Gl. (2)]. Auf diese Weise bildete sich das Addukt  $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  (**1**), kristallin isoliert in 98 % Ausbeute. Das typische Singulett der chemisch äquivalenten  $\text{CF}_3$ -Gruppen erscheint bei  $\delta^{19\text{F}} = -75.2$  ppm, dasjenige des koordinierenden PhF ( $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}$ ) wird bei  $-144.0$  ppm (ber.:  $-138.6$  ppm; BP86/SV(P)) gefunden. Erwartungsgemäß findet sich im  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum von **1** nur ein breites Signal (38 ppm;  $\Delta_{1/2} = 2350$  Hz). **1** ist bei 273 K leicht löslich in PhF (Vorratslösungen mit bis zu  $828 \text{ g L}^{-1}$  PhF ( $= 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ ) wurden hergestellt). Verdünnte PhF-Lösungen von **1** in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen waren bei Raumtemperatur über Tage stabil. Empfohlen wird jedoch die Aufbewahrung und Verwendung solcher Lösungen bei Temperaturen unter 273 K. Große Einkristalle von  $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  (**1**) bilden sich nach Abkühlung auf 253 K; sie können isoliert werden und bleiben bei Temperaturen bei oder unter 273 K über Wochen stabil. Außer in Form der PhF-Lösungen lässt sich **1** auch in fester Form unter Pentan oder Hexan bei 243 K gut aufbewahren. Solche Aufbewahrungssysteme bilden klare Lösungen bei 268 K und können beispielsweise oberhalb von 273 K zur In-situ-Herstellung von  $[\text{FAl}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ - und  $[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{AlFAl}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ -Salzen verwendet werden.<sup>[26]</sup> Die Kristallstruktur von **1** ist in Abbildung 2 gezeigt.<sup>[27]</sup>



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von  $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  ( $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ ) bei 103.1 K (thermale Schwingungsellipsoide bei 50 % Auslenkung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–O3 1.685(2), Al1–O2 1.693(2), Al1–O1 1.706(2), Al1–F1 1.864(2), Al1–F2 2.770(8), O1–C7 1.369(3), O2–C11 1.365(3), O3–C15 1.364(3), F1–C1 1.447(3); O3–Al1–O2 115.83(10), O3–Al1–O1 121.43(10), O2–Al1–O1 113.22(10), O3–Al1–F1 102.83(9), O2–Al1–F1 103.01, O1–Al1–F1 95.30(9), C7–O1–Al1 138.08(18), C11–O2–Al1 150.16(19), C15–O3–Al1 151.56(19), C1–F1–Al1 129.99(15).

**1** repräsentiert die erste neutrale Lewis-Säure, die das schwache Nucleophil PhF über das F-Atom koordiniert. Die einzige vergleichbare Struktur eines fluorgebundenen PhF-Komplexes gibt es vom kationischen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti} \leftarrow \text{FPh}]^+$ .<sup>[28]</sup> Das zentrale Aluminiumion AlI kann als verzerrt tetraedrisch oder als 4(+1)-koordiniert beschrieben werden. Der

fünfte Kontakt, dem koordinierenden PhF-Molekül gegenüberliegend, besteht zu einer CF<sub>3</sub>-Gruppe; der entsprechende Abstand ist mit 2.770(8) Å relativ groß. Dies zeigt klar die verbesserte Stabilität des Adduktkomplexes gegenüber der berechneten Struktur von freiem Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub> mit CF<sub>3</sub>-Kontakten um 2.13 Å (siehe oben). Beachtlich ist auch der Einfluss der Lewis-Säure auf das koordinierende Fluorbenzolmolekül, der sich in der Verlängerung der C-F-Bindung um 0.09 Å (C1-F1 1.447 Å) gegenüber der in freiem PhF (1.356 Å) bemerkbar macht.<sup>[29]</sup>

Die Struktur offenbart allerdings auch andere Merkmale, nach denen das Fluorbenzol nur schwach gebunden und substituierbar ist: Die Al1-F1-Bindung (1.864(2) Å) ist erheblich länger als Al-F-Bindungen der koordinierenden Fluoride in  $[\text{CPh}_3]^+[\text{FAl}(\text{OR}^\text{F})_3]^-$  (1.66 Å)<sup>[30]</sup> und  $[(\text{R}^\text{F})_3\text{AlFAl}(\text{OR}^\text{F})_3]^-$  (1.77 Å).<sup>[31]</sup> Zudem ist sie länger als die Al1-O-Bindungen zu den Alkoholaten (durchschnittlich 1.695 Å), die gegenüber denen des entsprechenden homoleptischen  $[\text{Al}(\text{OR}^\text{F})_4]^-$ -Ions um 0.03 Å verkürzt sind.<sup>[32]</sup> Darüber hinaus zeigt sich am Al1-O-C-Bindungswinkel (150.9°) von zwei der drei  $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ -Gruppen, dass die Al1-O-Bindung hauptsächlich ionischer Natur ist und das Aluminiumatom ein starkes Elektronendefizit ausweist.<sup>[33]</sup> Zuletzt entspricht die Summe der O-Al-O-Winkel mit 350.5° eher dem Erwartungswert der trigonalen Koordination (360°) als dem einer ideal tetraedrischen (328.5°).

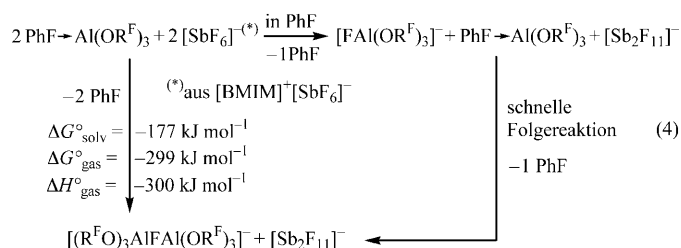
Die Annahme einer schwachen Koordination von PhF an  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  wird weiterhin durch die berechnete Komplexbildungsenthalpie  $\Delta_r H^\circ_{\text{gas}}$  von nur  $-32 \text{ kJ mol}^{-1}$  gestützt [Gl. (3)], wobei hier einschränkend erwähnt werden muss, dass sich die beobachtete Al-F-Bindungslänge von der berechneten um  $+0.11 \text{ \AA}$  unterscheidet. Der niedrige Wert von  $-32 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\Delta_r H^\circ_{\text{gas}}$  kann daher als untere Grenze angesehen werden. In Einklang mit diesem niedrigen Wert wurde ein Austausch von deuteriertem und nicht-deuteriertem PhF in PhF-Lösung ( $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum) beobachtet. Zugleich belegt dieses Experiment die reversible Koordination von PhF und beweist, dass in PhF-Lösung der Zugang zu freiem  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  besteht. Dies gilt allerdings nicht für Lösungen von **1** in Dichlormethan. Eine Analyse des Gleichgewichts zeigt, wie die Stabilität von **1** von der PhF-Konzentration abhängt [Gl. (3)].



In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind die Konzentrationen von PhF und freiem  $\text{Al}(\text{OR}^\text{F})_3$  identisch und groß genug, um eine Zersetzung der freien Lewis-Säure über C-F-Aktivierung (siehe Abbildung 1) zu ermöglichen. Wird PhF als Lösungsmittel verwendet, ist dessen Konzentration jedoch erheblich größer. Folglich verschiebt sich die Konzentration von freiem  $\text{Al}(\text{OR}^\text{F})_3$  zu sehr kleinen Werten, und das Addukt  $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{OR}^\text{F})_3$  bleibt weitestgehend stabil. Aus der Lösungsmitte-abhängigkeit des Gleichgewichts [Gl. (3)] lässt sich  $\Delta G^\circ_{\text{solv}}$  auf ungefähr  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $K = 0.01\text{--}100$ ) abschätzen.

Experimentell bestätigte sich die postulierte Superacidität von  $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  (siehe Tabelle 1) durch dessen Reaktion mit einer geeigneten  $[\text{SbF}_6]^-$ -Quelle, in diesem Fall der ioni-

schen Flüssigkeit  $[\text{BMIM}]^+[\text{SbF}_6]^-$  ( $[\text{BMIM}]^+ = 1\text{-Butyl-3-methylimidazolium}$ ) [Gl. (4)].



Die Bildung von  $[\text{FAl}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$  belegt, dass Fluorid aus  $[\text{SbF}_6]^-$  abstrahiert wird. Die dabei intermediär erzeugte Lewis-Säure  $\text{SbF}_5$  reagiert jedoch mit einem zweiten  $[\text{SbF}_6]^-$ -Ion zu  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  weiter.<sup>[34]</sup> Diese typische Reaktion wurde NMR-spektroskopisch bei Ansätzen verschiedener Größen immer wieder beobachtet:  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ :  $\delta^{19}\text{F}(\text{C}_6\text{D}_5\text{F}) = -99.9, -115.7, -133.6 \text{ ppm}$ ; verglichen mit:  $\delta^{19}\text{F}(\text{HF}) = -90.4, -116.7, -138.7 \text{ ppm}$ <sup>[35]</sup> und  $\delta^{19}\text{F}(\text{ber.}, \text{BP86/SV(P)}) = -90.2, -95.5, -126.3 \text{ ppm}$ . Ähnlich wie  $\text{SbF}_5$  reagiert auch die Lewis-Säure  $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  mit dem Fluoridkomplex  $[\text{FAl}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$  weiter zum fluoridverbrückten Anion, bestätigt durch NMR-Experimente und eine Kristallstrukturanalyse von  $[\text{BMIM}]^+[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{AlFAl}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ .<sup>[36]</sup> Der Reaktionsverlauf nach Gleichung 4 ist in Einklang mit Rechnungen auf BP86/SV(P)-Niveau, wonach die erste Halbreaktion ( $\Delta_r G_{\text{solv}}^{\circ} = -102 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), ebenso wie die Gesamtgleichung (4) ( $\Delta_r G_{\text{solv}}^{\circ} = -177 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), exergonisch ist.

Wir erwarten, dass die nicht-oxidierende Lewis-Säure  $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  überall dort Anwendung finden wird, wo maximale, harte Lewis-Acidität benötigt wird, aber ein oxidierendes Milieu nicht toleriert werden kann.

Eingegangen am 18. Februar 2008

Online veröffentlicht am 2. September 2008

**Stichwörter:** Aluminium · Lewis-Säuren · Quantenchemie · Röntgenbeugung

- [1] a) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434; b) M. H. Valkenberg, C. de Castro, W. F. Hoelderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 4629–4636; c) H. Li, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15295–15302.
- [2] a) A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3837–3892; b) A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307–4365.
- [3] a) A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; b) A. Y. Timoshkin, G. Frenking, *Organometallics* **2008**, *27*, 371–380.
- [4] T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Mueller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167–3173.
- [5] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boat, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151–153.
- [6] a) I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5017–5030. b) In einem aktuellen Beitrag<sup>[3b]</sup> ermittelten Timoshkin und Frenking  $\Delta E$ -Werte für  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und erhielten FIA-Werte, die unseren sehr ähnlich sind ( $\text{E} = \text{B}$ : 454,  $\text{Al}$ : 552 und  $\text{Ga}$ : 465  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), und bestätigen somit die Zuverlässigkeit der von uns präsentierten Zahlen.
- [7] a) D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 83–88; b) M. J. Collins, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2608–2614.

- [8] F. Sladky, H. Kropshofer, O. Leitzke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 134–135.
- [9] V. C. Williams, W. E. Piers, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, S. Collins, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3244–3245.
- [10] Der Begriff „Lewis-Säure“ wurde gelegentlich bereits verwendet.<sup>[14,23]</sup> Eine solide Definition des Begriffs stand jedoch noch aus. Siehe dazu auch: a) A. Hasegawa, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5909–5911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5731–5733; b) M. V. Metz, D. J. Schwartz, C. L. Stern, T. J. Marks, P. N. Nickias, *Organometallics* **2002**, *21*, 4159–4168.
- [11] In einem nachfolgenden Beitrag sollen die verschiedenen Skalen zur quantitativen Erfassung der Lewis-Aciditäten aller Verbindungen aus Tabelle 1, nicht nur auf Grundlage der FIA, detailliert berücksichtigt werden. Es sollen ähnliche Aspekte bezüglich Brønsted-Säuren behandelt werden wie in: I. A. Koppel, P. Burke, I. Koppel, I. Leito, T. Sonoda, M. Mishima, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5114–5124.
- [12] R. J. Gillespie, *Can. Chem. Ed.* **1969**, *4*, 9–10.
- [13] K. O. Christe, H. D. B. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9457–9461.
- [14]  $\text{Me}_3\text{Si}[\text{C}_6\text{F}_5\text{CTf}_2]$  ( $\text{Tf} = \text{Triflat}$ ),<sup>[10a]</sup> das mit  $\text{F}^-$  zu  $\text{Me}_3\text{SiF}$  und  $[\text{C}_6\text{F}_5\text{CTf}_2]^-$  reagiert, ist unserer nach Definition keine Lewis-Säure; seine stabilere Enolform ( $\text{Si-O-Bindung}$ ) hat eine FIA von lediglich 407  $\text{kJ mol}^{-1}$ .
- [15] Die FIA wurde früher bereits mit einer anderen Methode berechnet.<sup>[20b]</sup> Anders als bei jener Arbeit wurde die von uns angegebene FIA der besseren Vergleichbarkeit wegen auf BP86/SV(P)-Niveau berechnet.
- [16] Die Vorgehensweise zur Ermittlung von  $\Delta H_{\text{fest}}$  für  $\text{AlX}_3$  findet sich in den Hintergrundinformationen.
- [17] H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, I. Raabe, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1585–1592.
- [18] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1082–1085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1052–1055.
- [19] V. M. Allenger, P. S. Yarlagadda, R. N. Pandey, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* **1991**, *44*, 244–248.
- [20]  $\text{AuF}_3$ : a) V. B. Sokolov, V. N. Prusakov, A. V. Ryzhkov, Y. V. Drobyshevskii, S. S. Khoroshev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1976**, *229*, 884–887; b) I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3803–3805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3690–3693.  $[\text{AuF}_6]^-$ : K. Leary, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 903–904.
- [21]  $\text{Sb}[\text{OTeF}_5]_3$  konnte noch nicht hergestellt werden, obwohl schon Versuche dahingehend unternommen wurden: H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2921–2937; siehe auch Lit. [7a].
- [22] Das CO-Addukt  $\text{OCB}(\text{CF}_3)_3$  könnte jedoch als ein (schwächeres) Äquivalent des freien  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$  angesehen werden. M. Finze, E. Bernhardt, M. Zaehres, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 490–505.
- [23] a) T. Belgardt, J. Storre, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3821–3822; b) J. Klosin, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 4684–4686; c) N. G. Stahl, M. R. Salata, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10898–10909.
- [24] T. Krah, E. Kemnitz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6822–6825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6653–6656.
- [25] a) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250; b) D. Naumann, W. Tyrre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 47–50; c) K. Fujiki, S.-Y. Ikeda, H. Kobayashi, A. Mori, A. Nagira, J. Nie, T. Sonoda, Y. Yagupolskii, *Chem. Lett.* **2000**, 62–63; d) L. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1998**, *17*, 3996–4003; e) Y.-X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12451–12452.



- [26] I. Krossing, M. Gonsior, L. Mueller, WO 2004-EP12220 2005054254, **2005**.
- [27] Geeignete Kristalle von **1** bildeten sich nach Abkühlung einer PhF-Lösung auf 253 K. Die Daten wurden auf einem Bruker-Diffraktometer mit Apex-II-Detektor mit Mo $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) bei 106 K gesammelt. Ein Einkristall wurde in Perfluoretheröl auf die Spitze eines Glasfadens montiert und dann in den Kaltluftstrom einer Tieftemperaturkühlung gehalten, sodass sich das Öl verfestigte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden in SHELXS gelöst und mithilfe von Differenz-Fourier-Abbildungen sukzessive interpretiert (G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**). Die Verfeinerung gegen  $F^2$  wurde mit SHELXL-97 durchgeführt (G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Thermalparametern verfeinert. Zur Kristallstrukturanalyse von PhF $\rightarrow$ Al(OR $^F$ ) $_3$  (**1**):  $T = 173(2)$  K, Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur,  $P_21/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 10.6289(4)$ ,  $b = 21.3339(8)$ ,  $c = 11.8219(5)$  Å,  $\beta = 96.733(2)^\circ$ ,  $V = 2662.20(18)$  Å $^3$ ,  $\mu = 0.297$  mm $^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.066$  Mg m $^{-3}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 26.61^\circ$ , Reflexe: 72201 gesammelt, 5486 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0497$ ),  $R1 = 0.0445$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1016$ , GOF = 1.064. CCDC 662085 enthält 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [28] M. W. Bouwkamp, P. H. M. Budzelaar, J. Gercama, I. D. H. Morales, J. de Wolf, A. Meetsma, S. I. Troyanov, J. H. Teuben, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14310–14319.
- [29] G. Portalone, G. Schultz, A. Domenicano, I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **1984**, *118*, 53–61.
- [30] L. O. Müller, Dissertation, Universität Freiburg, **2008**.
- [31] a) A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5041–5051; b) M. Gonsior, L. Müller, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5815–5822.
- [32] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [33] Aufgrund schwacher intramolekularer Wechselwirkungen (Al1–F2 2.778 Å) nimmt ein OR $^F$ -Ligand einen kleineren Al–O–C-Bindungswinkel ( $138.1^\circ$ ) an.
- [34] Diese Einschätzung wird auch durch die Reaktion von SbF $_5$  mit PhF untermauert: Bei Zugabe von flüssigem SbF $_5$  zu flüssigem PhF bei Raumtemperatur im Handschuhkasten findet eine Oxidation statt, und die Lösung färbt sich intensiv grün. Bei unseren Reaktionen gemäß Gleichung 4 wurde niemals Derartiges beobachtet. Vermutlich verläuft die Abstrahierung des Fluoridions aus [SbF $_6$ ] $^-$  nach einem assoziativen Mechanismus, z. B.: [(R $^F$ O) $_3$ AlF $\cdots$ SbF $_5\cdots$ SbF $_6$ ] $^{2-} \rightarrow [(R^F O)_3 AlF]^- + [Sb_2 F_{11}]^-$ .
- [35] J.-C. Culmann, M. Fauconet, R. Jost, J. Sommer, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 863–867.
- [36] Aufgrund von Zwillingsbildung und Fehlordnung ist die Struktur von schlechter Qualität. Informationen zur Verfeinerung: Raumgruppe:  $P1$ ; Gitterkonstanten: 11.3443, 11.3787, 12.8865 Å; 109.202, 97.371, 118.639°;  $R1 = 26.1\%$ ; 39402 Reflexe, Vollständigkeit: 98%,  $\theta$ : 28°, 11493 Daten, 852 Parameter.