

Elementorganik Präparat - Synthese von Na(BarF24)

Protokoll zum Versuch des AC2 Praktikums von
Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo

Universität Stuttgart

Verfasser: Vincent Kümmerle, 3712667
st187541@stud.uni-stuttgart.de

Elvis Gnaglo, 3710504
st189318@stud.uni-stuttgart.de

Gruppennummer: A05

Versuchszeitraum: 21.10.2025 - 11.11.2025

Assistent: Tobias Heitkemper

Abgabenummer: 1. Abgabe

Stuttgart, den 22. November 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Syntheseweg	1
2 Diskussion und Ergebnisse	2
3 Experimenteller Teil	6
4 Zusammenfassung	7
5 Literatur	8

1 Einleitung

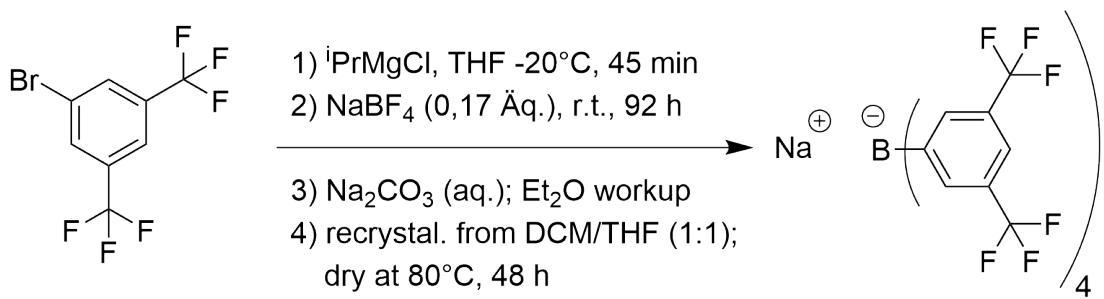
In den vergangenen Jahren gab es immer mehr Studien zu organometallischen Verbindungen von schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anions, WCAs) wie BF_4^- , PF_6^- und AsF_6^- . Diese Komplexe bestehen entweder aus einem harten Kation und weichem Anion oder einem weichen Kation und einem harten Anion. Sie zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie sehr gute Abgangsgruppen sind und auch bei milden Reaktionsbedingungen durch andere Liganden ausgetauscht werden. Durch diese Eigenschaft werden WCAs sehr häufig als Edukt für Organometallsynthesen verwendet, da sie die positive Ladung von Kationen gut stabilisieren können. Dadurch ermöglichen sie, dass auch sehr reaktive Kationen in Synthesen verwendet werden können.^[1]

Die Gruppe der Borat-basierten WCAs ist dabei besonders zu beachten, da sie die am häufigsten verwendeten Anionen enthält. Das bereits lange bekannte $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion kann durch Austausch der Fluoridatome in BF_4^- durch Phenylgruppen erhalten werden. Es koordiniert aufgrund seiner Größe schwächer an Metallkationen, da die negative Ladung über das gesamte Molekül verteilt wird. Allerdings ist dieses Anion anfällig gegenüber Hydrolyse und nach wie vor ein relativ stark koordinierender Ligand. Um diese Probleme zu beheben, wurden die Phenylgruppen fluoriert, sodass die Anionen $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ (im Folgenden $[\text{BArF}_{24}]^-$) vorliegen. Dabei ist das Anion $[\text{BArF}_{24}]^-$ besonders von Bedeutung. Es ist eines der meistverwendeten Anionen, da es leicht durch Synthesen gewonnen werden kann, seine Salze gut löslich sind und es in NMR-Spektren gut erkennbar ist. Außerdem finden die Alkalimetallsalze, besonders aber das Natriumsalz, Anwendung in der Metathese, als Initiator für Polymerisationen und werden in der Elektrochemie verwendet.^[2]

Somit ist das Ziel des Versuchs die Synthese des Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats mit anschließender Charakterisierung durch ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR Spektroskopie.

1.1 Syntheseweg

Bei der Synthese von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ mit Magnesium wurde von Leazer et al. festgestellt, dass sich das (Trifluormethyl)aryl Grignard Reagenz in Anwesenheit von überschüssigem Magnesium explosiv und exotherm zersetzen kann.^[3] Deshalb wird das Grignard Reagenz durch Metall-Halogen-Austausch nach dem sichereren Syntheseweg von Yakelis et al. durchgeführt, der in Schema 1 abgebildet ist.^[4]



Schema 1: Syntheseweg der Synthese von Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]borat.^[4]

Dabei wird das Magnesium im iso-Propylmagnesiumchlorid durch das Bromid des 3,5-Bis(trifluormethyl)-1-brom-benzols ausgetauscht, wodurch das stabilere Grignard Reagenz gebildet wird. Durch Quenching mit NaBF_4 wird das Borat-Anion gebildet und danach ein wässriger Kationenaustausch mit Na_2CO_3 durchgeführt.

2 Diskussion und Ergebnisse

Zur Diskussion der gemessenen NMR-Spektren sollen zunächst die erwarteten Signale ausgehend von der Struktur abgeleitet werden. Dazu zeigt Abbildung 1 die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome, die nach chemischer Äquivalenz exemplarisch in einem der 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-Reste markiert sind.

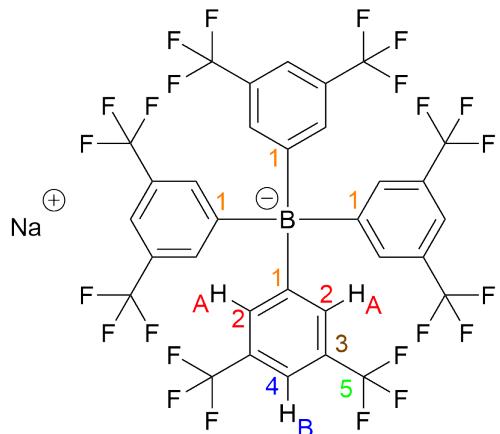


Abb. 1: Struktur des $\text{Na}[\text{BArF}_24]$ mit chemisch inäquivalenten Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen.^[2]

Zwischen den zwei isochronen Wasserstoffatomen H_A tritt keine Kopplung auf, aber eine $^4J_{H-H}$ -Kopplung zum Wasserstoffatom H_B , für die sich ein Dublett erwarten ließe. Das Signal dieser Kopplung weist erwartungsgemäß eine leicht höhere Tieffeldverschiebung als das Signal der $^4J_{H-H}$ -Kopplung von H_B zu H_A auf, da die Wasserstoffatome H_A strukturell näher zum Boratom liegen. Durch die geringe Kopplungskonstante beider Kopplungen ($^4J_{H-H} = 1\text{-}2 \text{ Hz}$) ist zu erwarten, dass beide Kopplungen zu breiten Singulets aufspalten und nicht zum Dublett für H_A beziehungsweise Triplet für H_B . Da $\text{Na[BArF}_{24}\text{]}$ acht aromatische Wasserstoffatome A und vier aromatische Wasserstoffatome B aufweist, lassen sich Signale zwischen 7 und 8 ppm mit diesen Integralwerten erwarten.

Für das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR lassen sich aufgrund der fünf chemisch inäquivalenten Kohlenstoffatome fünf Signale erwarten: Das Signal bei 161,5 ppm kann aufgrund der $^1J_{B-C}$ -Kopplung zu den vier Kohlenstoffatomen 1 zugeordnet werden, die durch den Kernspin $I = \frac{3}{2}$ von ^{11}B zu einem Quartett mit großer Kopplungskonstante ($^1J_{B-C} = 50 \text{ Hz}$) aufspalten.^[4] Für Kohlenstoffatom 2 und 4 sind Signale bei 134,6 ppm und 117,5 ppm zu erwarten. Kohlenstoffatom 3 koppelt über eine $^2J_{C-F}$ -Kopplung mit einer großen Kopplungskonstante von 31,5 Hz mit den Fluoratomen und mit einer kleinen Kopplungskonstante von $^3J_{B-C} = 3 \text{ Hz}$ mit dem Boratom. Deswegen lässt sich ein Quartett von Quartett mit annähernder 1:1:1:1 Verteilung der Intensitäten innerhalb der Quartette erwarten. Das Quartett bei 124,5 ppm kann durch die $^1J_{C-F}$ -Kopplung mit sehr großer Kopplungskonstante von $^1J_{C-F} = 270 \text{ Hz}$ zu Kohlenstoffatom 5 zugeordnet werden.

Im ^{11}B -NMR von $\text{Na[BArF}_{24}\text{]}$ ist nur ein Signal bei -7,18 ppm zu erwarten, dass aufgrund des Kernspins von ^{11}B verbreitert wird.

Die Abbildung 2 zeigt das ^1H -NMR Spektrum des synthetisierten $\text{Na[BArF}_{24}\text{]}$ in Aceton- d_6 .

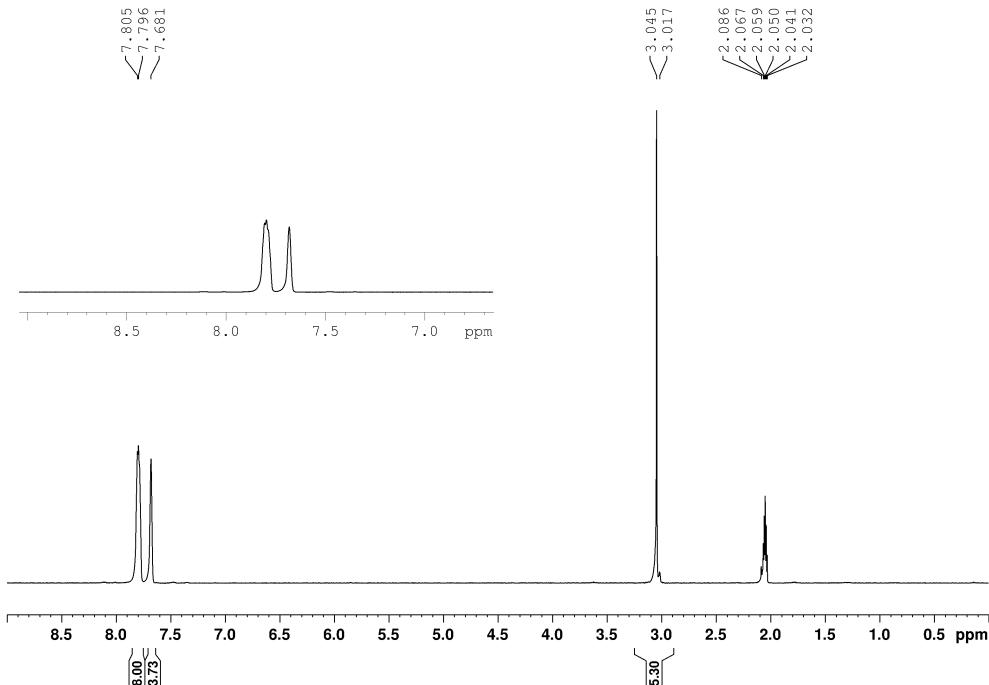


Abb. 2: Aufgenommenes ^1H -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in $\text{Aceton}-d_6$.

Das Quintett bei 2,05 ppm lässt sich durch Aceton erklären, da dieses als Lösungsmittel für die NMR-Probe verwendet wurde. Die beiden Singulets bei 7,79 und 7,68 ppm lassen sich, wie strukturell erwartet, durch die beiden chemisch inäquivalenten Wasserstoffatome H_A (7,79 ppm, 8H) und H_B (7,68 ppm, 4H) erklären. Das Signal bei 3,04 ppm (5H) deutet auf eine Verunreinigung in der Substanz hin. Da in Aceton- d_6 die intermolekulare Austauschrate langsam genug ist, um ein Signal von einfach deuterierterem Wasser zu beobachten, lässt sich das vorliegende Signal durch die Tieffeldverschiebung HDO zuordnen.^[5] Daraus lässt sich schließen, dass es sich um einen großen Anteil an Kristallwasser im $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ handelt, welches nicht durch die Umkristallisation und Trocknung entfernt werden konnte.

In Abbildung 3 ist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des synthetisierten Produkts, aufgenommen in Aceton- d_6 , abgebildet.

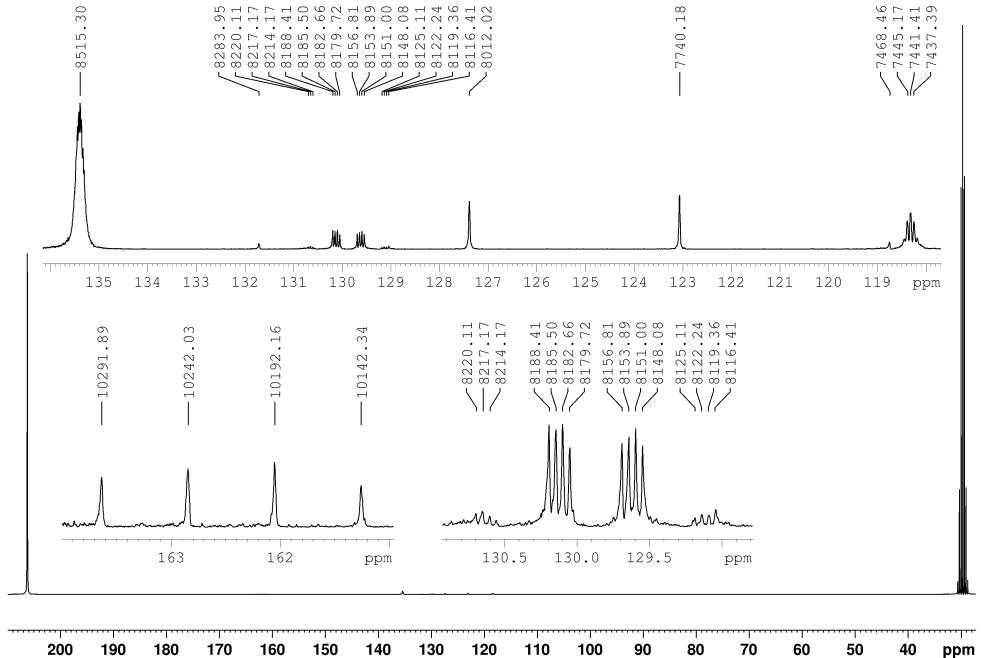


Abb. 3: Aufgenommenes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in Aceton- d_6 .

Das Singulett bei 206,3 ppm und das Septett bei 29,8 ppm stammen von Aceton. Das erwartete Quartett der vier Kohlenstoffatome 1 befindet sich bei 162,4 ppm mit einer Kopplungskonstante von ${}^1J_{\text{B}-\text{C}} = 49,9$ Hz. Die Signale der Kohlenstoffatome 2 und 4 sind bei 135,4 ppm und 118,3 ppm vorzufinden, wobei das Signal bei 118,3 ppm einem Quintett ähnelt und eine Kopplungskonstante von 4 Hz aufweist. Die Aufspaltung lässt sich vermutlich durch die ${}^2J_{\text{B}-\text{C}}$ - und ${}^3J_{\text{C}-\text{F}}$ -Kopplung erklären. Das erwartete Quartett von Quartett von Kohlenstoffatom 3 befindet sich bei 129,9 ppm mit Kopplungskonstanten von ${}^2J_{\text{C}-\text{F}} = 31,9$ Hz und ${}^3J_{\text{B}-\text{C}} = 3$ Hz. Das Quartett Signal von Kohlenstoffatom 5 bei 125,2 ppm lässt sich durch die sehr große Kopplungskonstante ${}^1J_{\text{C}-\text{F}} = 272$ Hz erkennen.

Die Abbildung 4 zeigt das ^{11}B -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in Aceton- d_6 .



Abb. 4: Aufgenommenes ^{11}B -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in $\text{Aceton}-d_6$.

Der Erwartung entsprechend tritt im ^{11}B -NMR Spektrum ein Signal bei $-6,59$ ppm auf, welches im unteren Bereich verbreitert ist, jedoch im oberen Bereich die Form eines Singuletts hat.

3 Experimenteller Teil

Die Synthese von Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wird nach dem Syntheseweg von Yakelis et al. durchgeführt.^[4] Das verwendete NaBF_4 wird für 4h im Vakuum bei 120°C getrocknet. In einem 500 ml Dreihalskolben wird 3,5-Bis(trifluormethyl)-1-brombenzol (19 ml; 0,104 mol; 5,8 Äq.) in THF (90 ml) vorgelegt und das farblose Reaktionsgemisch auf -20°C gekühlt. Dann wird über 45 min unter weiterer Kühlung eine braune Lösung aus $i\text{PrMgCl}$ in THF ($2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$; 60 ml; 0,119 mmol; 6,6 Äq.) zugetropft und das rot-violette Gemisch über 50 min auf 0°C aufgewärmt.

Anschließend wird NaBF_4 (1,98 g; 0,018 mol; 1,0 Äq.) unter Gegenstrom zugegeben und das tiefviolette Reaktionsgemisch für 92h unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Die Aufarbeitung wird nach Martínez-Martínez et al. durchgeführt und ist nicht luftempfindlich.^[2] Dazu wird das Reaktionsgemisch in eine Lösung von Na_2CO_3 (45 g) in Wasser (450 ml) gegeben und 1h gerührt. Danach wird mit Diethylether (3×120 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NaSO_4 getrocknet. Die verbliebenen Lösungsmittel werden unter verminderterem Druck entfernt, sodass ein öliger, brauner Rückstand zurück bleibt. Dieser Rückstand wird für 48h bei -20°C aus einer Mischung aus DCM und THF (1:1, 40 ml) umkristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert und mit THF gewaschen. Das Filtrat wird nochmals für 48h bei -20°C umkristallisiert und mit einer Mischung aus THF und DCM (2:1) gewaschen. Der isolierte farblose Feststoff wird im Vakuum für 48h bei 80°C getrocknet. Das Produkt wird in die Glovebox überführt, unter Schutzgas-Atmosphäre abgewogen und gelagert.

Ausbeute: 5,645 g; 6,37 mmol; 35%.

4 Zusammenfassung

Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat konnte durch eine Grignard-Reaktion aus 3,5-Bis(trifluormethyl)-1-brombenzol (19 ml; 0,104 mol) und iPrMgCl in THF ($2 \frac{\text{mol}}{1}$; 60 ml; 0,119 mmol) mit NaBF_4 (1,98 g; 0,018 mol) synthetisiert werden. Durch Analyse mit ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{11}B -NMR Spektren wurde neben dem Zielprodukt zudem ein großer Anteil an $\text{Na}[\text{BArF}_{24}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen. Dieser Anteil an Kristallwasser könnte durch weitere Umkristallisation mit DCM und THF vor der Trocknung vermutlich verringert werden.

5 Literatur

- [1] W. Beck, K. Suenkel, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1405–1421.
- [2] A. J. Martínez-Martínez, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3551–3554.
- [3] J. L. Leazer, R. Cvetovich, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 3695–3698.
- [4] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579–3581.
- [5] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.