

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

Betreuer: Tobias Heitkemper

Abgabenummer: 1. Abgabe

Stuttgart, den 12. November 2025

Inhaltsverzeichnis

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

1 Einleitung

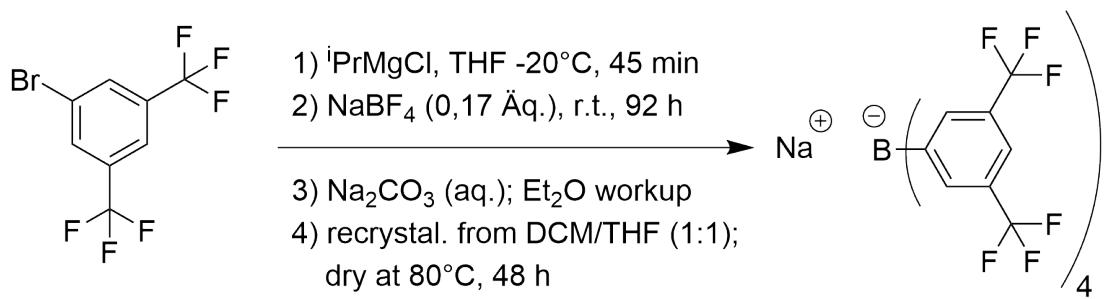
In den vergangenen Jahren gab es immer mehr Studien zu organometallischen Verbindungen von schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anions, WCAs) wie BF_4^- , PF_6^- und AsF_6^- . Diese Komplexe bestehen entweder aus einem harten Kation und weichem Anion oder einem weichen Kation und einem 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 $\text{B}(\text{ArF})_4$ vorliegen.

[2].

1.1 Syntheseweg

Bei der Synthese des Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borats 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 wurde das Grignard Reagenz durch Metall-Halogen-Austausch nach dem sichereren Syntheseweg von Yakelis et al. durchgeführt, der in Schema 1 abgebildet ist. [4] Dabei wird das Magnesium im iso-Propylmagnesiumchlorid durch das Bromid des 3,5-Bis(trifluormethyl)-1-brombenzols 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.



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

2 Ergebnisse und Diskussion

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 beispielhaft in einem der 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-Reste markiert sind.

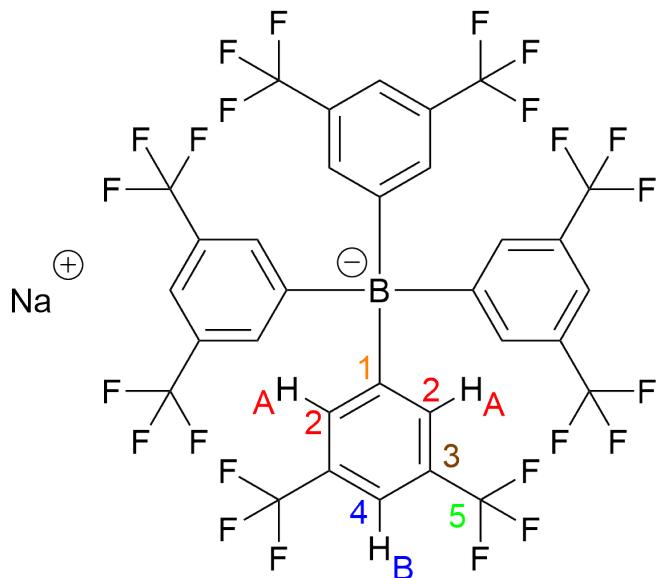


Abb. 1: Struktur des $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ mit chemisch unterschiedlichen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen.

3 Experimenteller Teil

Die Synthese von Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wurde nach dem Syntheseweg von Yakelis et al. durchgeführt. [4]. In einem 500 ml Dreihalskolben wurde 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 wurde über 45 min unter weiterer Kühlung eine braune Lösung aus iPrMgCl in THF ($2 \frac{\text{mol}}{1}$; 60 ml; 0,119 mmol; 6,6 Äq.) zugetropft und das rot-violette Gemisch über 50 min auf 0°C aufgewärmt. Anschließend wurde NaBF₄ (1,98 g; 0,018 mol; 1,0 Äq.), das zuvor unter Vakuum bei 120°C für 4h getrocknet wurde, unter Gegenstrom zugegeben und das tiefviolette Reaktionsgemisch unter N₂-Atmosphäre für 92h gerührt. Die nicht-luftempfindliche Aufarbeitung wurde nach Martínez-Martínez et al. durchgeführt. [5] Dazu wurde das Reaktionsgemisch in eine Lösung von Na₂CO₃ (45 g) in Wasser (450 ml) gegeben und 1h gerührt. Danach wurde mit Diethylether (3×120 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NaSO₄ getrocknet. Die verbliebenen Lösungsmittel wurden unter verminderterem Druck entfernt, sodass ein öliger, brauner Rückstand zurück blieb. Dieser Rückstand wurde in einem Gemisch aus DCM und THF (1:1, 40 ml) gelöst und bei -20°C für 48h umkristallisiert. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit THF gewaschen. Das Filtrat wurde nochmals bei -20°C für 48h umkristallisiert und mit THF und DCM (1:1) gewaschen. Der isolierte farblos kristalline Feststoff wurde unter Vakuum bei 80°C für 48h getrocknet.

4 Zusammenfassung

5 Literatur

- [1] W. Beck, K. Suenkel, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1405–1421.
- [2] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [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] A. J. Martínez-Martínez, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3551–3554.