

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 13. November 2025

Inhaltsverzeichnis

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

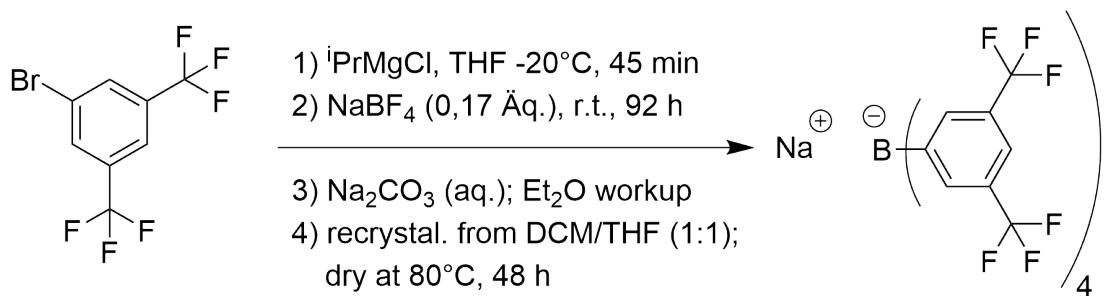
1 Einleitung

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 Methatese, als Initiator für Polymerisationen und werden in der Elektrochemie verwendet.^[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 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.

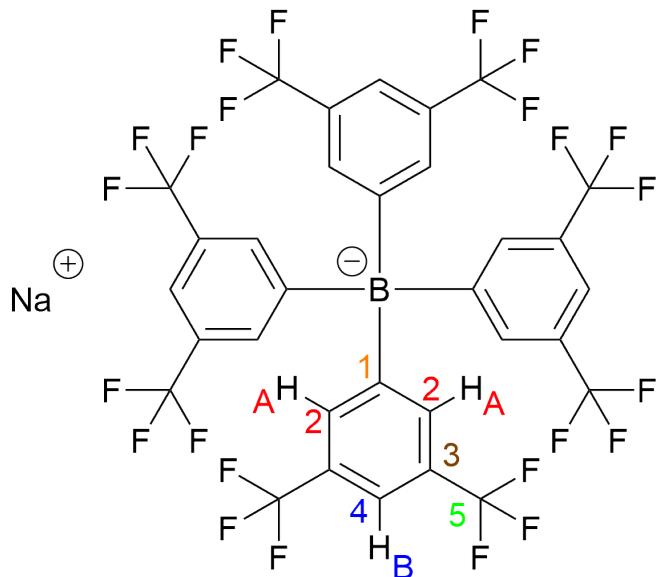


Abb. 1: Struktur des Na[BArF₂₄] mit chemisch inäquivalenten Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen.

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} = 1-2 Hz) ist zu erwarten, dass beide Kopplungen zu breiten Singulets aufspalten und nicht zum Dublett für H_A beziehungsweise Triplet für H_B. Da Na[BArF₂₄] 8 aromatische Wasserstoffatome A und 4 aromatische Wasserstoffatome B aufweist, lassen sich Signale zwischen 7 und 8 ppm mit diesen Integralwerten erwarten.

Für das ¹³C{¹H}-NMR lassen sich aufgrund der fünf chemischen inäquivalenten Kohlenstoffatome fünf Signale erwarten. Das Signal bei 162 ppm kann aufgrund der ¹J_{B-C}-Kopplung zu den vier Kohlenstoffatomen 1 zugeordnet werden, die durch den Kernspin von ¹¹B von I = $\frac{3}{2}$ zu einem Quartett mit großer Kopplungskonstante (¹J_{B-C} = 50 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 großer Kopplungskonstante von 31,5 Hz mit den Fluoratomen und mit einer kleinen Kopplungskonstante von ³J_{B-C} = 3 Hz mit dem Boratom. Deswegen lässt sich ein Quartett oder Quartett von Quartett erwarten. Das Quartett bei 124,5 ppm kann durch die ¹J_{C-F}-Kopplung zu Kohlenstoffatom 5 zugeordnet werden (¹J_{C-F} = 270 Hz).

Vincent Kümmerle & Elvis Gnaglo

Im ^{11}B -NMR von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ ist nur ein Signal bei -7,18 ppm zu erwarten.
?? zeigt das ^1H -NMR Spektrum des synthetisierten $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in Aceton- d_6 .
Das Quintett bei 2,05 ppm ist auf unvollständig deuteriertes Aceton zurückzuführen.
Abbildung 2 zeigt das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des synthetisierten Produkts.

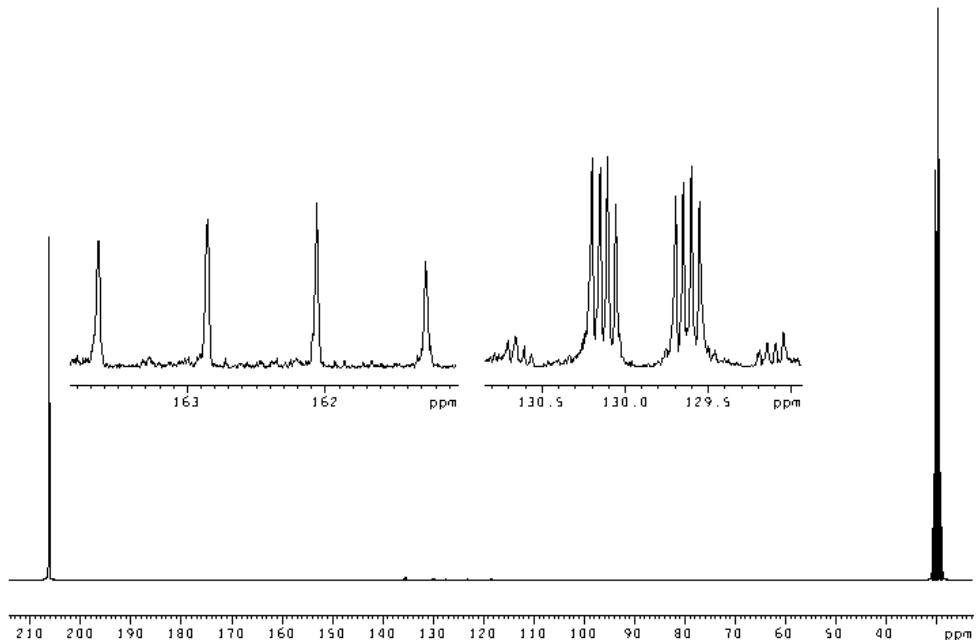


Abb. 2: Aufgenommenes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in Aceton- d_6 .

Das Signal bei 206,3 ppm und das Septett bei 29,8 ppm stammen von Aceton Rückständen.

Die sehr große Kopplungskonstante von $^1J_{\text{C}-\text{F}} = 270$ Hz führt dazu, dass sich die Signale der Kohlenstoffatome 3 und 5 vermischen und bei 129,8 ppm zu einem Quartett von Quartett mit annähernd 1:1:1:1 Verteilung der Intensitäten innerhalb der Quartette aufspalten.

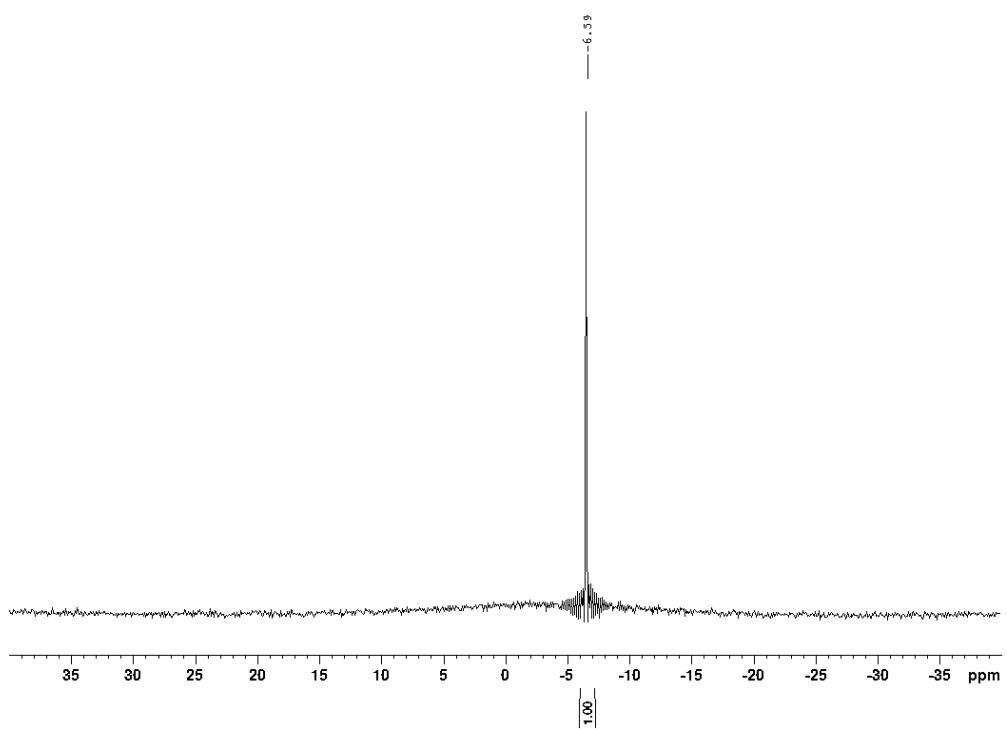


Abb. 3: Aufgenommenes ¹¹B-NMR Spektrum von Na[BArF₂₄] in Aceton-*d*₆.

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 NaBF₄ 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 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 wird NaBF₄ (1,98 g; 0,018 mol; 1,0 Äq.) unter Gegenstrom zugegeben und das tiefviolette Reaktionsgemisch für 92h unter N₂-Atmosphäre gerührt. Die nicht-luftempfindliche Aufarbeitung wird nach Martínez-Martínez et al. durchgeführt.^[2] Dazu wird das Reaktionsgemisch in eine Lösung von Na₂CO₃ (45 g) in Wasser (450 ml) gegeben und 1h gerührt. Danach wird mit Diethylether (3×120 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit NaSO₄ getrocknet. Die verbliebenen Lösungsmittel werden unter verminderter 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

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.