

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: 2. Abgabe

Stuttgart, den 26. November 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Syntheseweg	2
2 Diskussion und Ergebnisse	3
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.^[1] Schwach koordinierende Anionen zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie sehr schwach an Kationen koordinieren, also die Wechselwirkungen zwischen WCA und Kation extrem gering sind.^[2] Aufgrund dieser Eigenschaft werden WCAs sehr häufig als Edukt für Organometallsynthesen verwendet, da sie die positive Ladung von Kationen gut stabilisieren können.^[1] Dadurch ermöglichen sie, dass auch sehr reaktive Kationen in Synthesen verwendet werden können, da durch die schwache Koordinierung des WCAs eine freie Koordinationsstelle am Komplex-Kation entsteht.^[2]

Die Gruppe der Borat-basierten WCAs ist dabei besonders zu beachten, da sie die am häufigsten für organometallische und katalytische Anwendungen verwendeten Anionen enthält.^[3] Das bereits lange bekannte $[\text{BPh}_4]^-$ -Anion kann durch Austausch der Fluoridatome in BF_4^- durch Phenylgruppen erhalten werden.^[4] Es koordiniert aufgrund seiner Größe schwächer als BF_4^- 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 koordinierendes Anion.^[4] Um diese Probleme zu beheben, wurden die Phenylgruppen fluoriert, so dass die Anionen $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$, das in Abbildung 1 gezeigt und im Folgenden $[\text{BArF}_{24}]^-$ genannt wird, vorliegen.

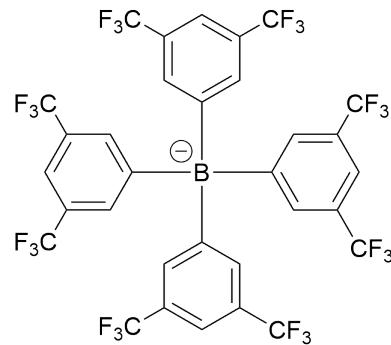


Abb. 1: Struktur des $[\text{BArF}_{24}]^-$.^[3]

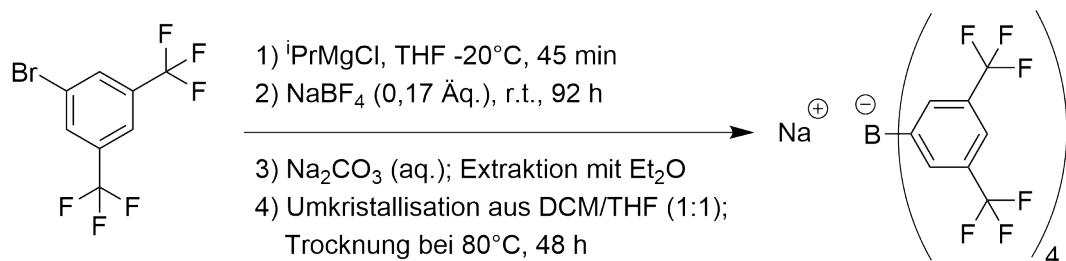
Dabei ist das Anion $[\text{BArF}_{24}]^-$ besonders von Bedeutung. Es ist eines der meistverwendeten Anionen, da es leicht durch Synthesen gewonnen werden kann, seine Salze gut löslich sind und es in NMR-Spektren gut erkennbar ist.^[3]

Außerdem finden die Alkalimetallsalze, besonders aber das Natriumsalz, Anwendung in der Metathese, als Initiator für Polymerisationen und werden in der Elektrochemie verwendet.^[3]

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

1.1 Syntheseweg

Bei der Synthese von Na[BArF₂₄] mit Magnesium wurde von Leazer festgestellt, dass sich das (Trifluormethyl)aryl Grignard Reagenz in Anwesenheit von überschüssigem Magnesium explosiv und exotherm zersetzen kann.^[5] Deshalb wird das Grignard Reagenz durch Metall-Halogen-Austausch nach dem sichereren Syntheseweg von Bergman durchgeführt, der in Schema 1 abgebildet ist.^[6]



Schema 1: Synthese von Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl]borat.^[6]

Dabei kommt es zu einem Metall-Halogenid-Austausch zwischen $i\text{PrMgCl}$ und Ar–Br, wodurch das stabilere Grignard Reagenz gebildet wird. Durch Reaktion 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 können die erwarteten Signale ausgehend von der Struktur abgeleitet und mit den Literaturwerten verglichen werden.^[6] Dazu zeigt Abbildung 2 die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome, die nach chemischer Äquivalenz exemplarisch in einem der 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-Reste markiert sind.

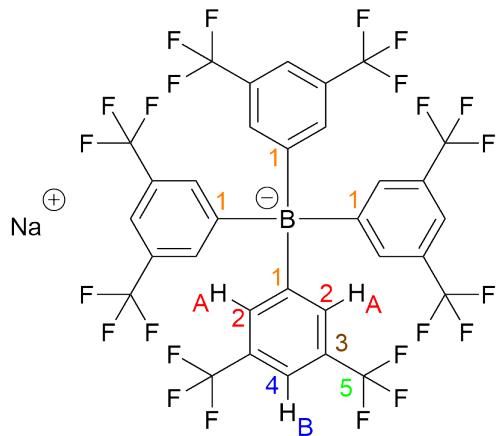


Abb. 2: Struktur des $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ mit chemisch inäquivalenten Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen.^[3]

Das ^1H -NMR Spektrum des synthetisierten $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ wurde in Aceton- d_6 gemessen und ist in Abbildung 3 gezeigt.

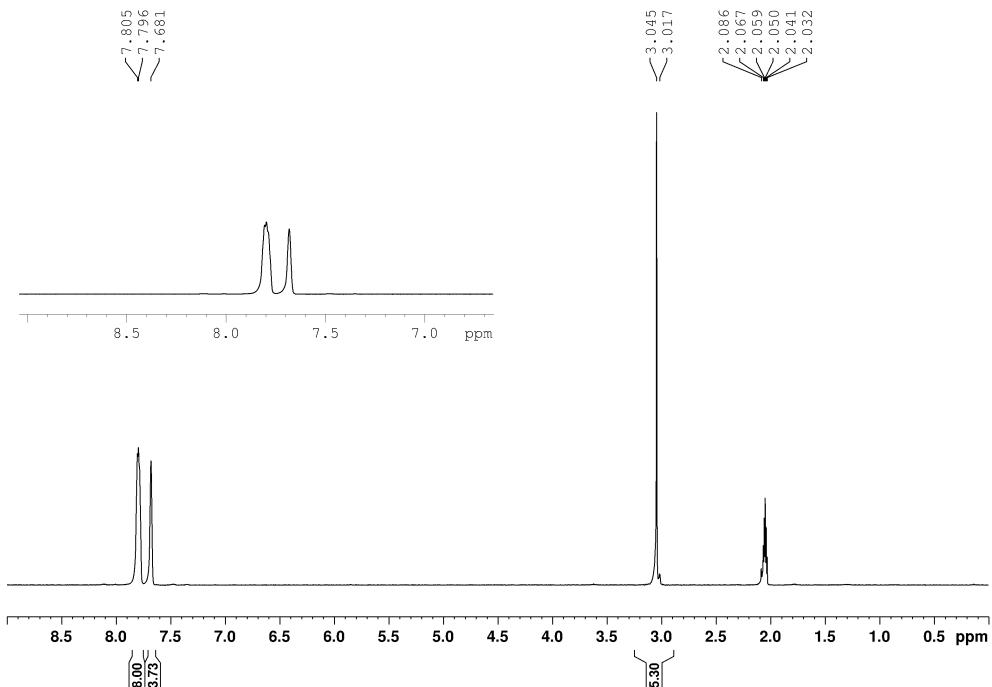


Abb. 3: Aufgenommenes ^1H -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in Aceton- d_6 .

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 und stimmen mit den Literaturwerten überein.^[6] Das Signal bei 3,04 ppm (5H) deutet auf eine Verunreinigung in der Substanz hin. Da in ungetrocknetem Aceton- d_6 gemessen wurde, lässt das Signal auf Rückstände von Wasser schließen, die ans Na^+ des $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ koordiniert sind.^[7] Deshalb kann mit den durchgeführten analytischen Methoden keine Aussage darüber getroffen werden, ob das synthetisierte Produkt trocken ist. Durch fehlende Signale bei 1,79 ppm und 3,63 ppm kann nachgewiesen werden, dass die koordinierten THF-Moleküle durch die Umkristallisation vollständig entfernt wurden.

In Abbildung 4 ist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des synthetisierten Produkts, aufgenommen in Aceton- d_6 , abgebildet.

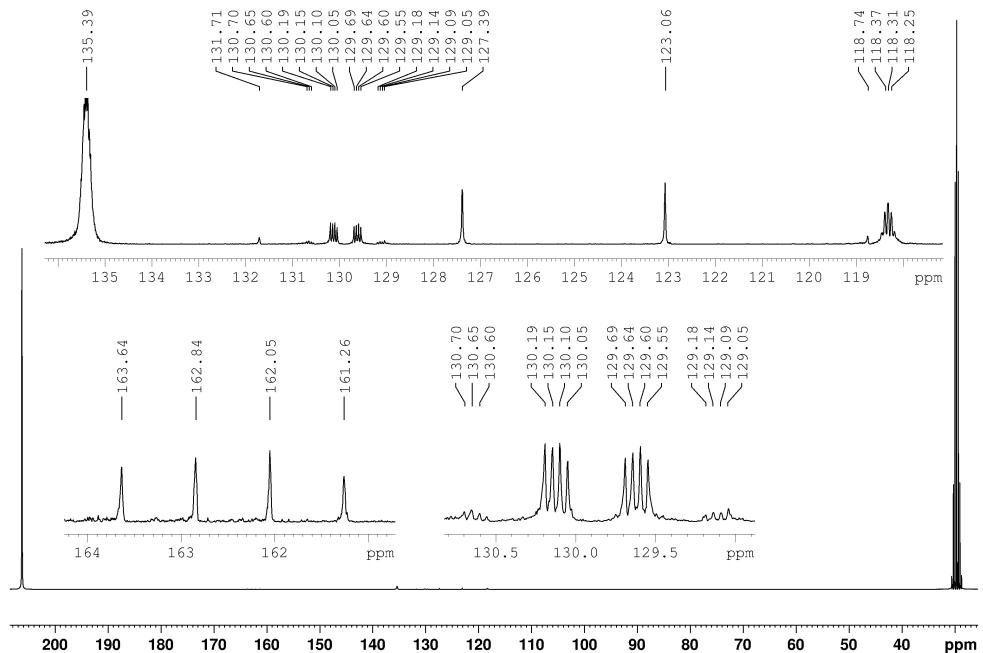


Abb. 4: Aufgenommenes $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in Aceton- d_6 .

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 ${}^1J_{B-C} = 49,9$ 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 ein Septett ist, das durch die ${}^3J_{C-F}$ -Kopplung zu den sechs äquivalenten Fluoratomen zustande kommt. Das erwartete Quartett von Quartett von Kohlenstoffatom 3 befindet sich bei 129,9 ppm mit Kopplungskonstanten von ${}^2J_{C-F} = 31,9$ Hz und ${}^3J_{B-C} = 3$ Hz. Das Quartett Signal von Kohlenstoffatom 5 bei 125,2 ppm lässt sich durch die sehr große Kopplungskonstante ${}^1J_{C-F} = 272$ Hz erkennen. Alle Signale im aufgenommenen ${}^{13}C\{{}^1H\}$ -NMR Spektrum stimmen mit den Literaturwerten überein, wobei die Abweichungen jeweils kleiner als 1 ppm sind.

Die Abbildung 5 zeigt das ^{11}B -NMR Spektrum von $\text{Na}[\text{BArF}_{24}]$ in Aceton- d_6 .



Abb. 5: 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 -6,6 ppm auf, welches die Form eines scharfen Singuletts hat.

3 Experimenteller Teil

Die Synthese von Natrium Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat wird nach dem Syntheseweg von Bergman durchgeführt.^[6] 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 Kühlung eine braune Lösung aus iPrMgCl 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. NaBF_4 (1,98 g; 0,018 mol; 1,0 Äq.) wird unter Gegenstrom zugegeben und das tiefviolette Reaktionsgemisch für 92h unter N_2 -Atmosphäre gerührt.

Die Aufarbeitung wird nach Martínez-Martínez und Weller durchgeführt und ist nicht luftempfindlich.^[3] 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 Na₂SO₄ 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 aus einer Mischung aus DCM und THF (1:1, 40 ml) 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%.

¹H – NMR (250 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = 7,79 (br s, 8H), 7,66 (br s, 4H).
¹³C{¹H} – NMR (63 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = 162,4 (q, ¹J_{B-C} = 49,9 Hz), 135,4 (s), 129,9 (qq, ²J_{C-F} = 31,9 Hz), 125,2 (q, ¹J_{C-F} = 272 Hz), 118,3 (sept, ³J_{C-F} = 4 Hz).
¹¹B – NMR (80 MHz, Aceton-*d*₆): δ [ppm] = -6,6 (s).

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 NaBF₄ (1,98 g; 0,018 mol) synthetisiert werden. Durch Analyse mit ¹H-, ¹³C{¹H}- und ¹¹B-NMR Spektren wurde nachgewiesen, dass kein Na[BArF₂₄]_x THF mehr im Produkt enthalten ist. Neben dem Zielprodukt wurde ein großer Anteil an Na[BArF₂₄]_x H₂O nachgewiesen, der auf die Verwendung von ungetrocknetem Aceton-*d*₆ zurückgeführt werden kann. Mit den durchgeführten analytischen Methoden kann also keine Aussage darüber getroffen werden, ob das synthetisierte Produkt trocken ist. Die Trockenheit könnte also durch ¹H-NMR Messung mit einem trockenen Lösungsmittel überprüft werden.

5 Literatur

- [1] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405–1421.
- [2] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [3] A. J. Martínez-Martínez, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3551–3554.
- [4] I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [5] J. L. Leazer, R. Cvetovich, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3695–3698.
- [6] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579–3581.
- [7] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.