Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Protonierung von kleinen Molekülen mit CN-Mehrfachbindung und Nitroverbindungen in den supersauren Systemen AsF_5/HF und SbF_5/HF

von

Nadine Rosemarie Götz

aus

Neumarkt i.d.OPf

2011

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010) von Herrn Prof. Andreas J. Kornath von der Fakultät für Chemie und Pharmazie betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 28.07.2011

.....

Nadine R. Götz

Dissertation eingereicht am 28.07.2011

1. Gutachter Prof. Andreas J. Kornath

2. Gutachter Prof. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am 20.09.2011

" "
ON KAWARA

THANK YOU!

IRMGARD GEORG TINA WILHELMINE KUNIGUNDE GEORG KATHARINA GISA ALEX MIKE TANJA HARRY MUSIC CLAUDIA EBERHARDT SPORT MATTHIAS DOMINIK CINEMA MORITZ MIRJAM ART HERBERT LITERATURE GERTRUD DESIGN ANDREA PHOTOGRAPHY NEW YORK THERESA SANDER BASTI SUSANNE CAN AMSTERDAM SEBI CHRISTINA PIET JOE ÖZNUR JOJO WILMA GABY FASHION NATALIA

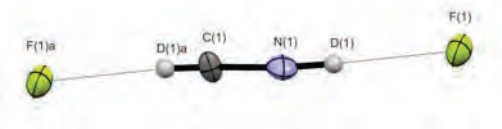
(IN ORDER OF APPEARANCE)

Zusammenfassung

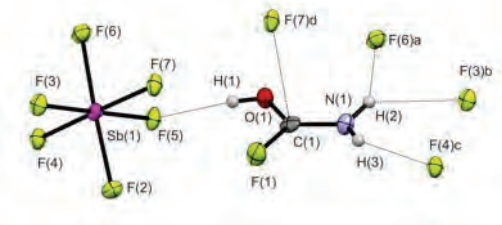
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten von kleinen Molekülen in den beiden supersauren Systemen SbF_5/HF und AsF_5/HF. Die Arbeit kann in zwei Themenbereiche aufgeteilt werden. Während im ersten Teil die Protonierung kleiner Moleküle mit CN-Mehrfachbindungen untersucht wurde, befasst sich der zweite Teil mit dem Verhalten von Nitroverbindungen. Dabei werden die beiden Systeme SbF_5/HF und AsF_5/HF verglichen. Alle erhaltenen Salze sind temperaturlabil und hydrolyseempfindlich.

Exemplarisch für kleine Moleküle mit CN-Mehrfachbindungen wurden Blausäure, Isocyansäure und Acetonitril umgesetzt.

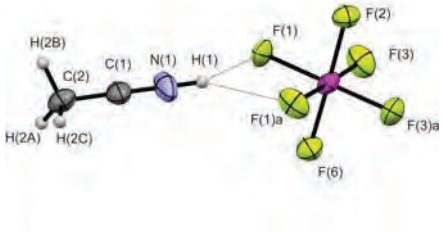
Dabei gelang erstmals die Isolierung der protonierten Blausäure und die röntgenographische Charakterisierung der deuterierten Blausäure $[DCND]^+$, welche schon lange theoretisch diskutiert wurden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt ein lineares Kation, in welchem eine CN-Dreifachbindung erhalten blieb.



Im Gegensatz dazu konnte Isocyansäure nicht protoniert erhalten werden, obwohl in der interstellaren Chemie ihre Existenz vermutet wurde. Bei der Umsetzung von Isocyansäure in den supersauren Systemen erfolgt eine Addition von HF an die CN-Doppelbindung. Dies führt zur Bildung von Carbamoylfluorid, welches *in situ* protoniert wird. Auf diesem Weg wurde erstmals protoniertes Carbamoylfluorid strukturell charakterisiert.

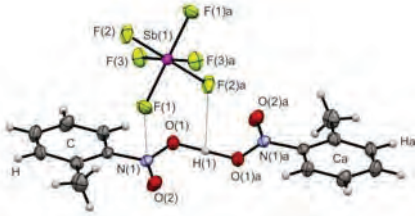


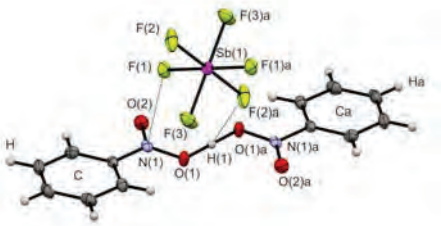
Ferner wurde in der vorliegenden Arbeit Acetonitril protoniert, welches analog zu Blausäure protoniert wird und keine HF Addition an die CN-Dreifachbindung zeigt.

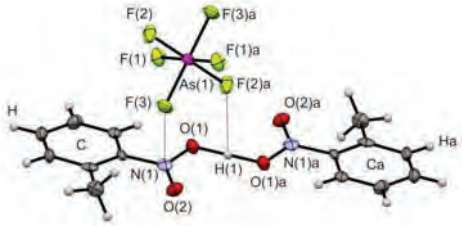


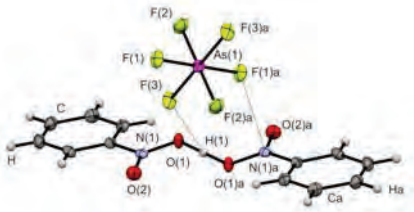
Im zweiten Teil der Arbeit wurde untersucht, welchen Einfluss die Systeme SbF_5/HF und AsF_5/HF auf die Protonierung von Nitroverbindungen haben. Dabei wurden die Salze von protoniertem Nitromethan, Nitrobenzol, Nitrotoluol und Nitroxylol röntgenographisch charakterisiert. Es konnte dabei gezeigt werden, dass keine direkte Korrelation zwischen Säurestärke und Protonierungsgrad vorliegt.

Protoniertes Nitrobenzol und protoniertes Nitrotoluol wiesen jeweils eine Hemi-Protonierung auf. Diese ist unabhängig von der Säurestärke des aciden Systems.

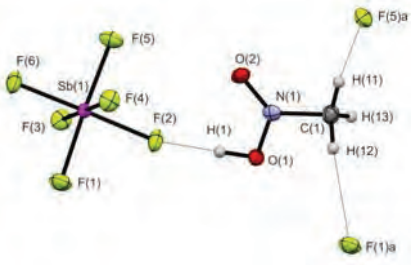




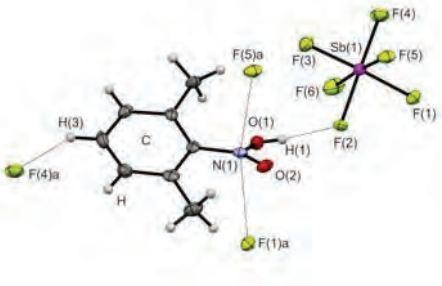


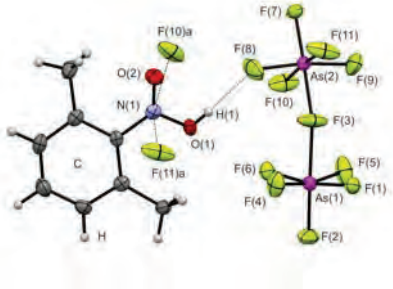


Das protonierte Nitromethan konnte nur im System SbF_5/HF isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. Die Umsetzung führt zu einem einfach protonierten Molekül.



Die Protonierung des Nitroxylols führte in beiden aciden Systemen zu einer einfachen Protonierung. Bemerkenswerterweise wurde bei der Protonierung von Nitroxylol im System AsF_5/HF das relativ seltene Anion $As_2F_{11}^-$ erhalten.





Inhaltsverzeichnis

I. EINLEITUNG

1.1 Historischer Überblick und Definitionen 1
1.1.2 Literatur 4
1.2 Handhabung von Fluorwasserstoff 6
1.3 Instrumentelle Analytik und quantenchemische Rechnungen 7
1.3.1 Raman-Spektroskopie 7
1.3.2 IR-Spektroskopie 8
1.3.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse 8
1.3.4 Quantenchemische Rechnungen 9
1.3.5 Allgemeine Reaktionsbedingungen 9
1.3.6 Literatur 9

1ter ABSCHNITT PROTONIERTE ISOCYANSÄURE

Darstellung von $[H_2NC(F)OH]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

1 Einleitung 11
2 Darstellung 12
3 Charakterisierung 13
3.1 Schwingungsspektroskopie 13
3.2 Strukturelle Eigenschaften 17
4 Fazit 21
5 Experimenteller Teil 22
6 Literatur 23

2ter ABSCHNITT PROTONIERTE BLAUSÄURE

Darstellung von $[HCNH]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

1	Einleitung		24
2	Darstellung		25
3	Charakterisierung		26
	3.1	Schwingungsspektroskopie	26
	3.2	Strukturelle Eigenschaften	32
4	Fazit		35
5	Experimenteller Teil		36
6	Literatur		38

3ter ABSCHNITT PROTONIERTES ACETONITRIL

Darstellung von $[CH_3CNH]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

1	Einleitung		39
2	Darstellung		40
3	Charakterisierung		41
	3.1	Schwingungsspektroskopie	41
	3.2	Strukturelle Eigenschaften	44
4	Fazit		48
5	Experimenteller Teil		49
6	Literatur		50

4ter ABSCHNITT PROTONIERTES NITROMETHAN

Darstellung von $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$

1	Einleitung		51
2	Darstellung		52
3	Charakterisierung		53
	3.1	Schwingungsspektroskopie	53

3.2 Strukturelle Eigenschaften 56
4 Fazit 60
5 Experimenteller Teil 61
6 Literatur 62

5ter ABSCHNITT PROTONIERTES NITROBENZOL

Darstellung von $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

1 Einleitung 63
2 Darstellung 64
3 Charakterisierung 65
3.1 Schwingungsspektroskopie 65
3.2 Strukturelle Eigenschaften 70
4 Fazit 78
5 Experimenteller Teil 79
6 Literatur 80

6ter ABSCHNITT PROTONIERTES *o*-NITROTOLUOL

Darstellung von $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

1 Einleitung 81
2 Darstellung 82
3 Charakterisierung 83
3.1 Schwingungsspektroskopie 83
3.2 Strukturelle Eigenschaften 88
4 Fazit 96
5 Experimenteller Teil 97
6 Literatur 98

7ter ABSCHNITT PROTONIERTES *m*-NITROXYLOL

Darstellung von $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ und $[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$

1	Einleitung		99
2	Darstellung		100
3	Charakterisierung		101
	3.1	Schwingungsspektroskopie	101
	3.2	Strukturelle Eigenschaften	106
4	Fazit		114
5	Experimenteller Teil		115
6	Literatur		116

II. Curriculum Vitae

III. Publikationen

IV. Abkürzungsverzeichnis

Einleitung

1.1 Historischer Überblick und Definitionen

Zu den elementaren Begriffen der Chemie zählen die Termini Säure und Base. Ihre Verwendung ist schon seit der Antike bekannt, jedoch wandelten sich die Definitionen mehrmals im Laufe der Jahrhunderte. Eine der ersten Aufzeichnungen über die Eigenschaften von Säuren und Basen ist bereits in der Bibel im Buch der Könige zu finden:

> „Wer einem bösen Herzen Lieder singt, das ist wie ein zerrissenes Kleid im Winter und Essig auf der Kreide“.[1]

Es ist jedoch fraglich, ob dieses Wissen wirklich aus jener Zeit stammt oder bei einer Übersetzung hinzugefügt wurde. Die Bezeichnung Säure wurde zuerst für saure Pflanzensäfte verwendet. Die Bezeichnungen alkalisch, ein Synonym für basisch, wird vom arabischen *al kali*, was Pflanzenasche bedeutet, abgeleitet. Die Kenntnis und Verwendung von Säuren und Basen wurde schon *Aristoteles* zugeschrieben. Die erste wissenschaftliche Erwähnung der Termini geht auf *Tachenius* zurück, der 1666 in seinem Werk „Hippokrates Chemicus“ Säure und Base als Gegensatzpaar definierte.[2] Kurz zuvor führte *Boyle* die ersten wissenschaftlichen Versuche zur Färbung mit Pflanzenfarbstoffen durch und konnte die untersuchten Substanzen in zwei Gruppen aufteilen.[3] Dies war die erste wissenschaftliche Unterteilung in Stoffe mit sauren oder basischen Eigenschaften. Ebenso entdeckte er, dass bei der Zugabe von Basen zu Säuren eine Neutralisation eintritt und sich Salze bilden. Im Jahr 1778, ein Jahrhundert später, wurde von *Lavoisier* versucht, eine Grundlage für die Acidität zu finden.[4] Er postulierte, dass Sauerstoff der zentrale Bestandteil aller Säuren sei. Diese existieren an Luft als sauerstoffhaltige Anhydride, welche in Wasser gelöst die korrespondierende Säure ergeben. Schon 30 Jahre später stellte *Davy* bei weiteren Versuchen fest, dass bei der Umsetzung einer chlorhaltigen Verbindung (HCl) kein Sauerstoff freigesetzt wird, die Ursache der Acidität somit nicht Sauerstoff sein kann, sondern Wasserstoff sein muss.[5] Diese Theorie wurde von *Liebig* erweitert, indem er Versuche durchführte, bei denen er das Wasserstoffatom durch Metallatome ersetzte und nur den austauschbaren Wasserstoffatomen saure Eigenschaften zuwies.[5] Die erste wissenschaftlich gültige

Definition wird *Arrhenius* zugeschrieben, der 1887 Säuren als Substanzen betrachtete, welche die H^+-Konzentration in Wasser erhöhen, und Basen als Stoffe, welche die OH^--Konzentration in Wasser erhöhen.[6] Dieses simple Säure-Base-Konzept wurde 1923 von *Lowry* und *Brønsted* erweitert, indem alle Protonen-Donatoren als Säuren und alle Protonen-Akzeptoren als Basen bezeichnet wurden.[7,8] Die umfassendste Theorie wurde ebenfalls 1923 von *Lewis* veröffentlicht, der Säuren als Elektronenpaar-Akzeptoren und Basen als Elektronenpaar-Donatoren definierte.[9] *Jander*, *Lux* und *Flood* übertrugen das Konzept später auf aprotische Lösungsmittel, wie anorganische Salzschmelzen und Interhalogene.[10,11] Die von *Usanovich* postulierte Theorie, dass eine Säure jede chemische Verbindung ist, die mit Basen reagiert und dabei Kationen abgibt oder Anionen bzw. Elektronen aufnimmt, wurde als zu allgemein betrachtet, obwohl sie als einzige Theorie alle Redoxvorgänge einschloss.[12]

Der Begriff Supersäure wurde 1927 von *Conant* und *Hall* eingeführt, fand jedoch zu jener Zeit keine große Beachtung. In ihren Arbeiten wurde der Begriff Supersäure für Säuren verwendet, die in wässriger Lösung bei Zugabe von Basen quantitativ Salze bilden.[13,14] In den 30er bis 50er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden Aciditätsmessungen von *Hammett* und *Coryell* an sehr starken Säuren wie Schwefelsäure durchgeführt, welche von ihnen als Supersäuren bezeichnet wurden.[15,16] Die Definition der Supersäuren als Brønsted-Säuren, deren Säurestärke höher als 100%ige wasserfreie Schwefelsäure (H_0 = -11.9) ist, wurde erst 1968 durch *Gillespie* gegeben.[17] Populär wurde der Begriff der Supersäure jedoch erst in den 70er Jahren durch die Arbeiten von *Gillespie* und *Olah*.[18-20] Beispiele für supersaure Brønsted-Säuren sind Fluorwasserstoff (H_0 = -15.1), Perchlorsäure (H_0 = -13.0) und Fluorsulfonsäure (H_0 = -15.1). Die Quantifizierung der Säurestärke erfolgt hierbei durch die Hammett-Konstante H_0. Diese wurde 1932 von *Deyrup* und *Hammet* eingeführt, um die Säurestärke auf nichtwässrige Systeme auszuweiten.[21] Bei der Quantifizierung misst man den Protonierungsgrad eines Indikators nach der Reaktion mit der zu bestimmenden Substanz. Eine allgemeine Bestimmung der Säure- und Basenstärke ist möglich, jedoch schwierig, da kein Universalindikator existiert. Ist der maximale Protonierungsgrad eines Indikators erreicht, jedoch die Säure noch nicht komplett dissoziiert, muss ein weniger basischer Indikator gefunden werden, um die Messung fortsetzen zu können.

Neben den konjugierten Brønsted-Säure/Lewis-Säure-Paaren sind auch Feststoffe bekannt, die supersaure Eigenschaften aufweisen. Die aktuelle Literatur dehnt den Begriff Supersäure auf Stoffe aus, welche auch ohne Lösungsmittel eine den Supersäuren vergleichbare Acidität aufweisen, ohne eine klassische Brønsted-Säure zu sein, welche

definitionsgemäß Eigendissoziation aufweist. Zu diesen Supersäuren zählt seit kurzer Zeit das Carboran $H(CHB_{11}Cl_{11})$.[22] Zudem werden auch Festkörper, deren Säurestärke größer als die von aciden Oxiden ist, als Supersäuren bezeichnet, wie z.B. Alumosilikate oder Zeolithe.[23, 24] Diese werden industriell angewendet, u.a. in der Katalyse von Reaktionen wie Alkylierungen und Isomerisierungen von Olefinen.[25,26] Sie werden zudem beispielsweise in der Rohölindustrie zum Cracken eingesetzt.[27] Zunehmend finden supersaure Festkörper als heterogene Katalysatoren Anwendung, um eine umweltfreundlichere Synthese zu gewährleisten, da sie leicht von den Reaktanden zu trennen sind und somit möglichst wenig zu entsorgende Nebenprodukte anfallen.[28,29] Die größte industrielle Anwendung besitzt jedoch immer noch konzentrierte Schwefelsäure, u.a. in Akkumulatoren, in der Synthese von Farbstoffen und Düngemitteln sowie als Sulfonierungsmittel und Trockenmittel.[5] Diese vielseitigen Anwendungsgebiete machen die Supersäurechemie zu einem interessanten Forschungsgebiet, da trotz der breiten Anwendung bisher wenig Grundwissen vorhanden ist und in vielen Systemen die reaktiven Zwischenstufen bei Reaktionen, in welchen eine Protonierung stattfindet, unbekannt sind.

1.1.2 Literatur

[1] Sprüche Salomons, 25, 20, *Bibel*.

[2] O. Tachenius, *Hippocrates Chemicus,* **1666**, London.

[3] R. Boyle, *The Sceptical Chymist,* **1661**, London.

[4] A. L. Lavoisier, *Ostwalds Klassiker,* **1930,** Leipzig, 1–14.

[5] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie,* Walter de Gruyter, 102. Auflage 2007, Berlin – New York.

[6] S. Arrhenius, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1887**, *1*, 631–649.

[7] T. M. Lowry, *Chem. and Ind.* **1923**, *42*, 43.

[8] J. N. Brønsted, *Rec. Trav. Chim.* **1923**, *41*, 718.

[9] G. N. Lewis, "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", Chemical Catalog, **1923**, New York.

[10] H. Lux, *Ztschr. Elektrochem.* **1939**, *45*, 303–309.

[11] H. Flood, T. Forland, *Acta Chem. Scand.* **1947***, 1*, 592–604.

[12] M. Usanovich, *Zhur. Obshch Khim.* **1939**, *9*, 182.

[13] J. B. Conant, N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047–3061.

[14] J. B. Conant, N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3062–3070.

[15] L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Kapitel 9, McGraw-Hill Book Co., 1940, New York.

[16] C. D. Coryell, R. C. Fix, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 119–125.

[17] R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 202–209.

[18] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087.

[29] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173–5178.

[20] G. A. Olah, M. B. Comisarow, C. A. Cupas, C. U. Pittmann Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2997–2998.

[21] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.

[22] E. S. Stoyanov, S. P. Hoffmann, M. Juhasz, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3160–3161.

[23] H. Matsuhashi, M. Hino, K. Arata, *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 269–272.

[24] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Molnár, J. Sommer, *Superacid Chemistry*, 2. Auflage 2009, John Wiley & Sons, Hoboken.

[25] H. P. Angstadt, E. J. Hollstein, C.-Y. Hsu, Eur. Pat. Appl. EP 653398 A1, 1995.

[26] J.-C. Wu, J.-C. Lin, M.-Y. Huang, *Shiyou Jikan* **2006**, *42*, 1–12.

[27] I. Akhrem, S. Gudima, M. Vol'pin, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 812–814.

[28] T. Yamaguchi, *Appl. Cat*. **1990**, *61*, 1–25.

[29] P. S. Yarlagadda, *Petrol. Sci. Technol.* **1989**, *7*, 327–345.

1.2 Handhabung von Fluorwasserstoff

Alle Reaktionen wurden in eigens dafür aus FEP hergestellten Reaktoren durchgeführt. Diese wurden über ein T-Stück aus PFA mit einem Stopfbuchsventil (Nupro®) verschraubt (s. Abb. 1.2.1).

Abbildung 1.2.1: FEP-Reaktor.

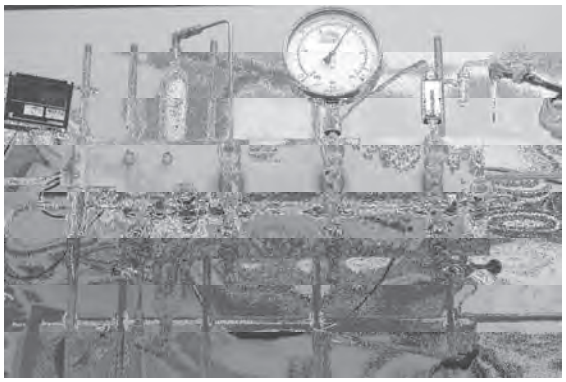


Abbildung 1.2.2: Edelstahllinie mit Fluorvernichter.

Der Reaktor wurde mittels Klemmringverschraubung an die Hochvakuum-Linie aus elektropoliertem Edelstahl (Ø 8 mm) montiert. Die Edelstahllinie und der Reaktor wurden vor jedem Versuch mit Fluor chemisch getrocknet. Um das restliche Fluor sicher zu entfernen, wurde es über einen Fluorvernichter, gefüllt mit Sodalime®, abgepumpt (s. Abb. 1.2.2).

Die Entsorgung von Fluorwasserstoff und HF-haltigen Salzen erfolgte durch Umsetzen mit einer 10%igen $CaCl_2$-Lösung. VORSICHT! Die Reaktion verläuft exotherm! Gefahr durch Spritzer! Beim Umgang mit F_2, HF und HF-haltigen Substanzen sollte immer geeignete Schutzkleidung getragen werden und mit der gebotenen Vorsicht gearbeitet werden. Zu empfehlen sind ein Vollvisier und Viton®-Handschuhe (Achtung, nicht acetonbeständig). Als Erste-Hilfe-Maßnahmen sollte eine Calciumgluconatlösung oder -creme und im besten Falle Previn® zur Verfügung stehen.

1.3 Instrumentelle Analytik und quantenchemische Rechnungen

1.3.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden in einer Tieftemperatur-Schutzgasküvette (s. Abb. 1.3.1) unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff und unter Stickstoff als Schutzgas bei -196 °C durchgeführt. Die Küvette wurde mit einem Young®-Hahn verschlossen. Nach der Messung wurde die Probe mit Wasser hydrolysiert. Die Messungen wurden an einem MultiRAM-FT-Ramanspektrometer der Fa. Bruker mit einem Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von λ = 1064 nm und im Allgemeinen bei einer Leistung von 350 mW durchgeführt. Jede Messung bestand aus 100 Scans. Alle Spektren wurden mit der OPUS-6.5-Software ausgewertet. Falls nötig, wurden Grundlinienkorrekturen durchgeführt. Die Spektren wurden ab 250 cm^{-1} dargestellt und die intensivste Linie auf den Wert 1 normiert.

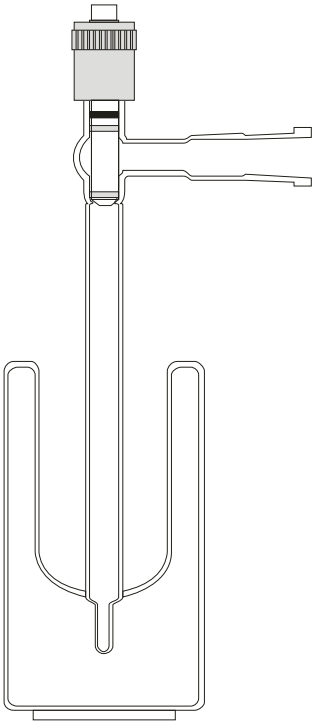


Abbildung 1.3.1 Tieftemperatur-Schutzgas-küvette mit Young®-Hahn.

1.3.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden in einer speziell angefertigten Edelstahl-Schutzgaszelle mit kühlbarem CsBr-Einkristallfenster aufgenommen (s. Abb. 1.3.2). Das Einkristallfenster wurde durch eine Kupferwendel mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Substanzen wurden unter Schutzgas auf das gekühlte Fenster aufgebracht. Die Messungen wurden an einem Bruker Vertex 80v mit evakuierbarer Probenkammer durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff aus der Hausleitung, welcher über Sicapent®/Orangegel zusätzlich getrocknet wurde.

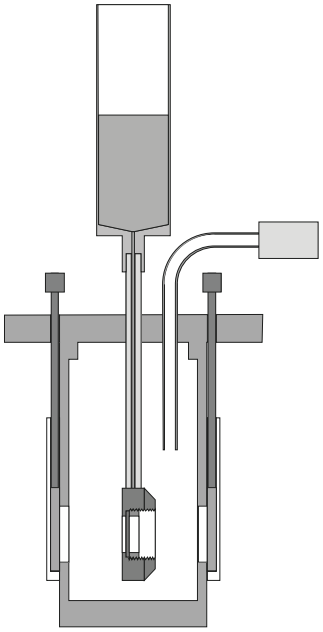


Abbildung 1.3.2 Tieftemperatur-IR-Küvette mit Stickstoffkühlung.

1.3.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle wurden an einem Diffraktometer (Oxford Diffraction XCalibur3) mit einer Mo-K_α-Strahlenquelle und einem Saphir-CCD-Detektor bei 100 K gemessen. Die Einkristalle wurden in PFPE-Öl in einem Schutzgasstrom (N_2), welcher auf bis zu -60 °C gekühlt wurde, mit einem Polyimid *Loop* aufgenommen. Zur Auswertung wurden die Programme des Diffraktometers verwendet. Die Röntgenstrukturanalyse erfolgte mit den Programmpaketen PLATON und SHELX.[1-2] Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert.

1.3.4 Quantenchemische Rechnungen

Die theoretischen Berechnungen wurden mit dem Gaussian-03-Programm durchgeführt.[3] Nach Untersuchungen an $[HCNH]^+$ und $[CH_3NO_2H]^+$ mit verschiedenen quantenchemischen Modellierungen wurden die besten Resultate mit der DFT-Methode PBE1PBE erzielt.[4] Diese Methode wurde für alle weiteren Rechnungen verwendet. Bei allen Verbindungen außer den Nitroaromaten wurden die Wasserstoffbrücken im Kristall durch HF-Moleküle simuliert. Dabei wurde ausschließlich der 6-311++(3df,3dp)-Basissatz verwendet.[5] Im Falle der Nitroaromaten wurde auf kostenintensive Rechnungen verzichtet und es wurde der einfach protonierte Nitroaromat mit der PBE1PBE-Methode und dem Basissatz 6-311++(d,p) berechnet.

1.3.5 Allgemeine Reaktionsbedingungen

Bei allen Reaktionen wurde zuerst die jeweilige Supersäure gebildet. In das evakuierte und durch flüssigen Stickstoff (-178°C) gekühlte Reaktionsgefäß wurden AsF_5 bzw. SbF_5 in geringem Überschuss zum Edukt (1.1 bis 2.5 fach) kondensiert. Dazu wurde HF als Reagenz und als Lösungsmittel in großem Überschuss kondensiert (ca. 250 bis 500 fach). Die beiden gefrorenen Substanzen wurden bis auf ca. -20°C erwärmt um die jeweilige Supersäure $[H_2F]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) zu bilden. Das Gemisch wurde wieder unter Stickstoffkühlung eingefroren und die jeweiligen Edukte wurden unter Schutzgas (N_2) hinzugefügt.

1.3.6 Literatur

[1] L. A. Spek, "PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool", Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1999.

[2] J. R. Hill, D. S. Moore, S. C. Schmidt, C. B. Storm, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3037–3044.

[3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., 2004, Wallingford CT**.**

[4] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *64*, 285–295; b) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029–5036.

[5] a) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294–301. b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648. c) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.

Pseudohalogenverbindungen

Protonierte Isocyansäure

Darstellung von $[H_2NC(F)OH]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

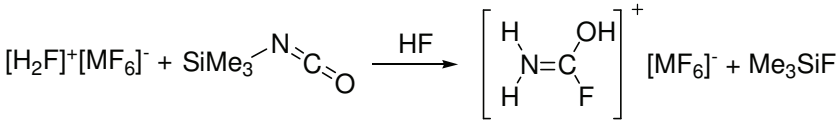
Dieser Abschnitt befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung des protonierten Carbamoylfluorids, mit Hexafluoroarsenat und Hexafluoroantimonat als Anionen. Zusätzlich wurde das vollständig deuterierte Hexafluoroarsenat-Salz hergestellt, um die Schwingungsspektren eingehender diskutieren zu können. Die Aufklärung der Struktur erfolgte röntgenographisch am Hexafluoroantimonat.

1 Einleitung

Schon seit 1940 ist bekannt, dass Isocyansäure in Fluorwasserstoff Carbamoylfluorid bildet.[1] An dieser Verbindung, welche man formal als Fluorderivat von Formamid ansehen kann, wurden bislang nur Massenspektrometrie sowie NMR- und Mikrowellenspektroskopie durchgeführt, obwohl es als Formylierungsreagenz Anwendung findet.[2,3] Die protonierte Spezies wurde von *Olah* nur NMR-spektroskopisch untersucht.[4] Eine Isolierung und Strukturaufklärung sowohl des Carbamoylfluorids als auch seiner protonierten Spezies ist bisher nicht gelungen. Ein interessanter Aspekt ist dabei die Frage, welche bisher nicht geklärt werden konnte: Liegt die Aminogruppe pyramidal oder planar im Carbamoylfluorid vor? Eine Protonierung kann dabei Aufschluss geben, da beim Vorliegen einer sp^2-hybridisierten Aminogruppe der Sauerstoff als Protonenakzeptor auf Grund der höheren Basizität bevorzugt werden würde. Erwähnenswert ist auch, dass die protonierte Isocyansäure bereits im interstellaren Weltraum nachgewiesen wurde.[5,6] Vor diesem Hintergrund wurde die Frage aufgeworfen, ob bei tiefen Temperaturen eine Protonierung eventuell ohne vorherige Fluorwasserstoffaddition an die Doppelbindung stattfindet. In dieser Arbeit wurde Trimethylsilylisocyanat als Ausgangsstoff verwendet, welcher *in situ* mit Fluorwasserstoff zu Isocyansäure reagiert.

2 Darstellung

Die Salze $[NH_2CFOH]^+[MF_6]^-$ (M=As, Sb) bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Trimethylsilylisocyanat mit den supersauren Lösungen HF/AsF_5 bzw. HF/SbF_5 nach der folgenden Gleichung:



Dabei wird Trimethylsilylisocyanat zur zuvor gebildeten Supersäure gegeben. Das Gemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt. Es bildet sich *in situ* Carbamoylfluorid, welches protoniert wird. Nach Entfernen des sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs bei -78 °C im dynamischen Vakuum werden farblose Feststoffe erhalten. Diese hydrolysieren spontan an Luft und sind instabil bei Raumtemperatur. Das Hexafluoroarsenat ist bis -30 °C, das Hexafluoroantimonat ist bis -20 °C beständig.

3 Charakterisierung

3.1 Schwingungsspektroskopie

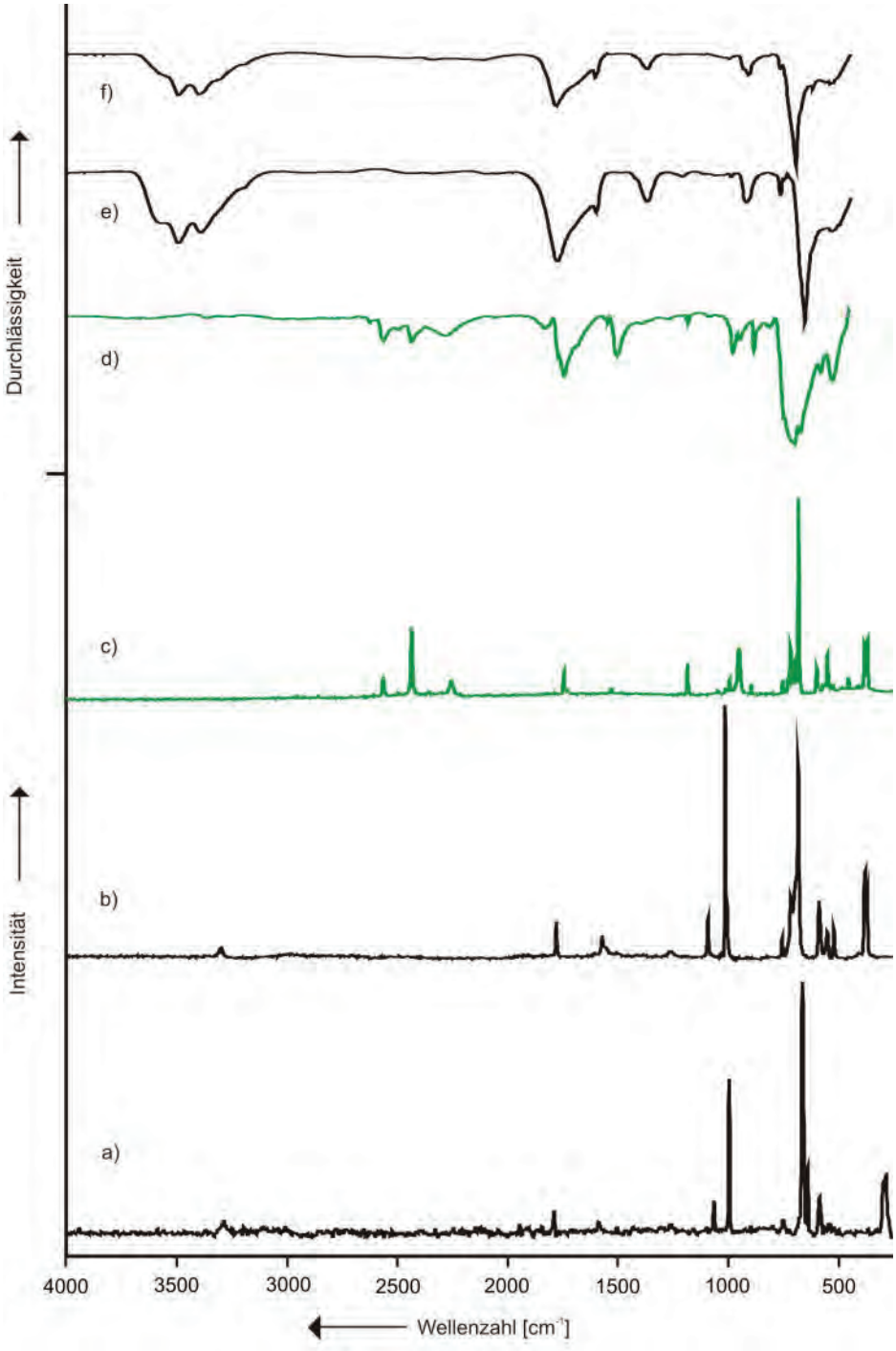


Abbildung 3.1: $[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$: a) Raman-Spektrum, f) IR-Spektrum; $[NH_2CFOH]^+[AsF_6]^-$: b) Raman-Spektrum, d) IR-Spektrum; $[ND_2CFOD]^+[AsF_6]^-$: c) Raman-Spektrum, d) IR-Spektrum.

Abbildung 3.1 zeigt die IR- und Raman-Spektren von $[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$, $[NH_2CFOH]^+[AsF_6]^-$ und $[ND_2CFOD]^+[AsF_6]^-$. Die beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 3.1 mit den quantenchemisch berechneten Schwingungen für $[NA_2CFOA(AF)_3]^+$ (A = H, D) aufgeführt. Bei der Berechnung des Kations wurden durch Verwendung von HF-Molekülen die Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper simuliert (s. Abb. 3.2). Dadurch konnte eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Schwingungen erhalten werden, insbesondere bei solchen, an denen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Das berechnete Kation weißt C_s-Symmetrie auf.

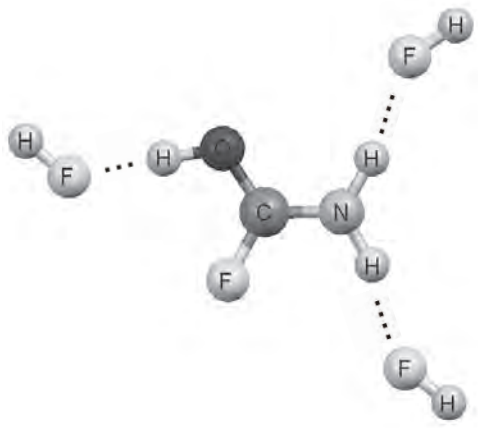


Abbildung 3.2: Die quantenchemisch (PBE1PBE/6-311++G(3df,3dp)) berechnete Struktur der $[NH_2CFOH(HF)_3]^+$-Einheit.

In beiden IR-Spektren von $[NH_2CFOH]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) tritt die ν(NH)-Bande wie erwartet im Wellenzahlenbereich oberhalb von 3000 cm^{-1} auf. Dabei handelt es sich um sehr breite Banden (ca. 600 cm^{-1}), welche sehr wahrscheinlich die ν(OH)-Bande überlagern. Diese Vermutung wird von der theoretischen Berechnung unterstützt, da diese einen Wert von 3249 cm^{-1} für die (OH)-Bande vorhersagt. Aufgrund dessen wurde zusätzlich die deuterierte Spezies $[ND_2CFOD]^+[AsF_6]^-$ hergestellt. Die ν(OD)-Schwingungen wurden bei 2254 cm^{-1} im Raman-Spektrum und bei 2274 cm^{-1} im IR-Spektrum detektiert. Die Anwendung der Teller-Redlich-Regel[7] führt zu einem theoretischen Wert von 3216 cm^{-1} für die ν(OH)-Schwingung, welcher in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung liegt. Dieses stützt die

Vermutung, dass die ν(OH)-Bande im IR von den ν(NH)-Banden überlagert wird. Die C-N-Streckschwingung wird bei 1743 cm^{-1} und 1790 cm^{-1} für $[ND_2CFOD]^+$ und $[NH_2CFOH]^+$ detektiert und liegt somit in einem Bereich, der typisch für C-N-Doppelbindungen ist. Alle Deformationsschwingungen stimmen gut mit den theoretisch berechneten Schwingungen überein. Für die Anionen $[MF_6]^-$ würde man bei idealer oktaedrischer Symmetrie zwei Schwingungen im IR- und drei Schwingungen im Raman-Spektrum erwarten, wobei das Alternativverbot gilt. In allen Fällen traten jedoch aufgrund einer Symmetrieerniedrigung der Anionen mehr Schwingungen auf.

Tabelle 3.1: Gemessene und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[NA_2CFOA]^+[MF_6]^-$ und $[NA_2CFOA(HF)_3]^+$ (M = As, Sb)

$[NH_2CFOH]^+[AsF_6]^-$		$[ND_2CFOD]^+[AsF_6]^-$		$[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$		$[ND_2CFOD(HF)_3]^+$	$[NH_2CFOH(HF)_3]^+$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
3499 w, sh		2565 w	2567 (12)	3497 m, sh		2562 (412/26)	3464 (814/55)	ν_{as}(NA)
3404 w	3300 (6)	2435 vw	2434 (37)	3394 m	3289 (8)	2427 (53/79)	3346 (194/160)	ν_s(NA)
		2274 vw	2254 (9)			2367 (1153/30)	3249 (1954/79)	ν(OA)
		1833 vw						2* δ(NH_2)
1786 m	1776 (15)	1743 m, sh	1745 (14)	1781 s	1790 (18)	1753 (490/4)	1786 (526/2)	ν(CN)
1608 w	1568 (10)	1507 w		1606 w	1589 (14)	1527 (280/2)	1596 (82/1)	N(CO) + δ(NA_2)
		1183 vw	1185 (18)	1372 w		1192 (5/3)	1540 (260/2)	δ_s(NA_2)
1371 vw						953 (30/2)	1286 (134/4)	δ(COA)
	1087 (17)	883 vw	893 (8)		1064 (18)	891 (30/2)	1118 (13/3)	δ(NH_2)
	1009 (100)	978 w, sh	950 (26)		995 (66)	996 (53/6)	1014 (35/16)	ν(CF)
911 w			715 (27)	928 w		592 (22/0,01)	827 (91/0,04)	δ(COA)
			750 (10)			756 (41/1)	761 (118/0,6)	δ(CNO)
767 vw	751 (11)	698 vs	697 (20)	769 vw	749 (12)	557 (85/0,3)	740 (78/0,05)	δ(CNA)
	711 (26)					510 (4/0,01)	701 (0,5/0,003)	δ(CNA)
622 w		523 m	548 (23)		639 (33)	555 (23/2)	588 (20/2)	δ(FCO)
543 w	545 (12)		451 (12)	539 w	543 (11)	473 (39/1,2)	537 (35/2)	δ(FCN)
698 vs, br		674 vs		657 vs, br				
	677 (78)		676 (100)		662 (100)			
	584 (24)	580 m	595 (16)		586 (21)			$[MF_6]^-$
	515 (12)							
	373 (35)		373 (27)					
	364 (26)		364 (25)		293 (20)			

Berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3pd), Skalierungsfaktor von 0.975 für die berechneten Frequenzen, IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in $Å^4\mu^{-1}$ bzw. relativ in %.

3.2 Strukturelle Eigenschaften

$[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$ konnte einkristallin erhalten werden. Das Salz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\boldsymbol{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (Tabelle 3.3). Alle Wasserstoffatome konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 3.3 zeigt einen Strukturausschnitt des Kations mit Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Anionen und mit elektrostatischer Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom und einem Fluoratom. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für das Salz sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

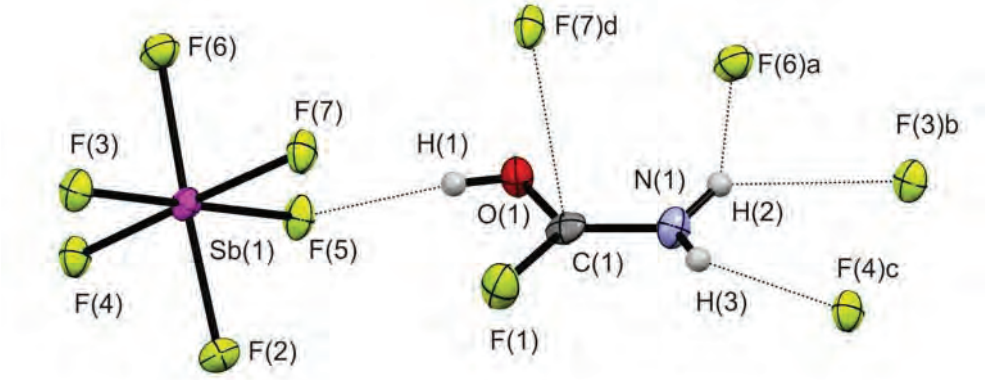


Abbildung 3.3 Asymmetrische Einheit von $[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$ mit Kontakten zu weiteren Anionen (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: -x, -y, z + 1; b: x - 1, y, z + 1; c: x, y, z + 1; d: 1 - x, -y, - z + 1.

Tabelle 3.2 Experimentell erhaltene Werte für $[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$ und quantenchemisch berechnete Werte für $[NH_2CFOH(HF)_3]^+$

	$[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$	$[NH_2CFOH(HF)_3]^+$
		PBE1PBE
	exp.	6-311++G(3df,3dp)
d(O-H)	75(5)	99.0
d(N-H)	75(5) / 86(6)	101.8
d(C=N)	127.4(6)	128.6
d(C-O)	127.8(5)	126.8
d(C-F)	130.2(5)	128.6
a(C-O-H)	112(4)	113.8
a(O-C-F)	116.9(4)	118.5
a(H-N-H)	117(5)	120.8
a(H-N-C)	120(4) / 117(5)	119.6
a(N-C-O)	124.2(4)	123.1

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Das Kation weist zwei N-H-Bindungen mit 86(6) pm and 75(5) pm auf (s. Abb. 3.3). Auch wenn die Bedeutung von röntgenographisch gefundenen Protonen nur gering ist, spiegelt sich hier in den unterschiedlichen Bindungslängen der Einfluss der NH···F-Wasserstoffbrückenbindungen durch die $[SbF_6]^-$-Anionen wieder. Dabei ist die N-H-Bindung, welche an zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist, schwächer und somit länger. Die gefundene Bindungslänge für die O-H-Bindung ist mit 75(5) pm sehr kurz. Die starke OH···F-Wasserstoffbrücke besitzt einen O···(H)···F-Abstand von 260.6(4) pm und ist mit 172(6)° nahezu linear. Die C-N-Bindung mit 127.4(6) pm ist als eine sehr starke Doppelbindung einzustufen. Des Weiteren wird ein C···F-Kontakt beobachtet, welcher senkrecht auf das Kation weist und der mit 278.7(4) pm um 12 % unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von Kohlenstoff und Fluor liegt. Diese räumliche Anordnung resultiert aus der Wechselwirkung des Fluors als Elektronendonor, welcher mit dem leeren p_z-Orbital des sp^2-hybridisierten Kohlenstoffs interagiert.[8] Die Konsequenz dieser starken Doppelbindung ist eine planare Struktur des Kations. Die Kationen sind im Festkörper über eine starke OH···F-Wasserstoffbrücke und drei schwächere NH···F-Brücken mit den $[SbF_6]^-$-Anionen zu Strängen parallel zur *c*-Achse verknüpft (s. Abb. 3.4).

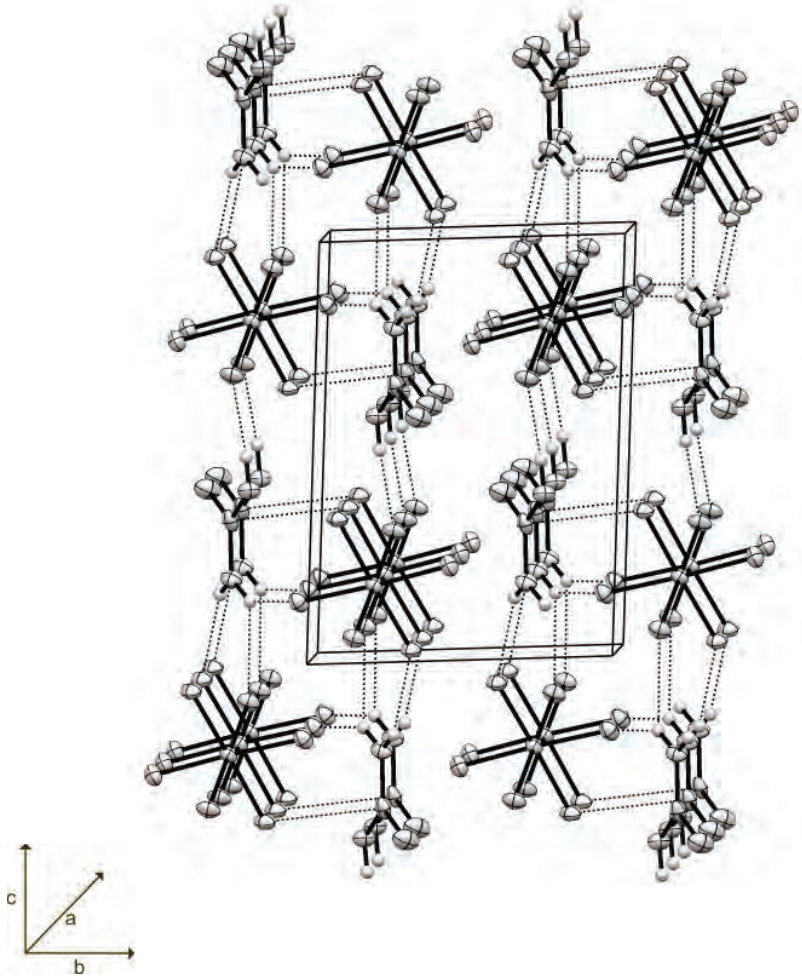


Abbildung 3.4 $[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$-Salz mit Wasserstoffbrücken und interatomarem Kontakt, Projektion entlang der ***a***-Achse.

Die Sb-F-Bindung (192.0(2) pm), welche an der OH···F-Wasserstoffbrücke beteiligt ist, weist im Unterschied zu den übrigen Sb-F-Bindungen (187.2(2)–188.2(2) pm) eine größere Bindungslänge auf. Diese Verzerrung der idealen oktaedrischen Geometrie des $[SbF_6]^-$-Anions geht einher mit Abweichungen der F-Sb-F-Winkel von den idealen 90° bzw. 180° um bis zu 3.1(1)°. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren, welche mehr Schwingungen aufweisen, als es bei einer oktaedrischen Geometrie der Fall wäre.

Tabelle 3.3 Strukturdaten von $[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$

Summenformel	CH_3F_7NOSb
M [g/mol]	299.789
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	511.12(5)
b [pm]	690.60(6)
c [pm]	941.45(8)
α [°]	84.070(7)
β [°]	81.760(7)
γ [°]	78.498(8)
Volumen [nm^3]	0.32135(5)
Z	2
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	3.0983(5)
F(000)	276
θ-Bereich [°]	4.39 - 26.00
Index-Bereiche	$-6 \le h \le 5, -8 \le k \le 8, -11 \le l \le 10$
Reflexionen, gemessen	2410
Reflexionen, eindeutig	1259 [R_{int} = 0.0269]
Daten/Beschränkungen/Parameter	1259 / 0 / 112
GOOF von F^2	0.992
R1, wR2 (2σ)	0.0237 / 0.0560
R1, wR2 (all)	0.0266 / 0.0565
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	0.965 / -0.997

4 Fazit

Die Umsetzung von Isocyansäure in HF-haltigen supersauren Systemen führt bei Reaktionstemperaturen von über -60 °C immer zu einer Addition von HF an die CN-Doppelbindung und einer darauf folgenden Protonierung des Sauerstoffs. Eine Darstellung des H_2NCO^+-Kations ist unter diesen Reaktionsbedingungen somit nicht möglich. Die erhaltene Verbindung $[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$ konnte sowohl schwingungsspektroskopisch als auch röntgenographisch charakterisiert werden. Ebenfalls wurde das freie Kation $[NA_2CFOA(AF)_3]^+$ (A = H; D) mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen quantenchemisch berechnet. Die Strukturdaten lassen auf eine planare Struktur des Intermediats Carbamoylfluorids schließen. Zum Vergleich der schwingungsspektroskopischen Charakterisierung wurden die beiden Salze, $[NH_2CFOH]^+[AsF_6]^-$ und die deuterierte Verbindung $[ND_2CFOD]^+[AsF_6]^-$, dargestellt. Alle drei Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -20 °C (SbF_6^-) bzw. -30 °C (AsF_6^-) stabil. Untersuchungen der Reaktion von Isocyansäure bzw. Cyansäure mit HF-freien Supersäuren wie beispielsweise Perchlorsäure wären interessant, um eine Darstellung des H_2NCO^+-Kations zu ermöglichen.

5 Experimenteller Teil

Synthese von $[NH_2CFOH]^+[SbF_6]^-$

SbF_5 (1.00 mmol, 217 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert. Anschließend wird HF (3.00 g) im Überschuss kondensiert und das Gemisch auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und (TMS)NCO (1.00 mmol, 282 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mit Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges HF und das gebildete Trimethylsilylfluorid werden im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ farblose Kristalle, die bis -20 °C stabil sind und sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

Synthese von $[NA_2CFOA]^+[AsF_6]^-$

AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert. Anschließend wird AF (A = H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert und das Gemisch auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und (TMS)NCO (1.00 mmol, 282 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mit Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges AF, AsF_5 und das gebildete Trimethylsilylfluorid werden im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ farblose Kristalle, die bis -30 °C stabil sind.

6 Literatur

[1] M. Linhard, K. Betz, *Ber.* **1940**, *73*, 177–185.

[2] J. S. Ridgen, R. H. Jackson, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3646–3648.

[3] A. E. Feiring, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 148–149.

[4] G. A. Olah, J. Nishimura, P. Kreienbuehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7672–7680.

[5] D. Bockeleé-Morvan, *Astron. Astrophys.* **2000**, *353*, 1101.

[6] R. L. Hudson, R. K. Khanna, M. H. Moore, *Astrophys. J. Suppl. S.* **2005**, *159*, 277–281.

[7] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage 1988, Stuttgart – New York.

[8] K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 481–487.

Pseudohalogenverbindungen
Protonierte Blausäure

Darstellung von $[HCNH]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Isolierung und Charakterisierung der protonierten Blausäure. Als Anionen wurden Hexafluoroantimonat und Hexafluoroarsenat verwendet. Zusätzlich wurden die deuterierten Spezies und die Salze der $H^{13}CN$- und $HC^{15}N$-Isotopomere dargestellt, um die Schwingungsspektren eingehender diskutieren zu können. Eine Strukturaufklärung konnte an Einkristallen von $[DCND]^+[AsF_6]^-$ durchgeführt werden. Ebenfalls wurden quantenchemische Berechnungen an $[ACNA(HF)_2]^+$ (A = H, D) durchgeführt.

1 Einleitung

Das $[HCNH]^+$-Kation wurde erstmals von *Olah* in Lösung untersucht.[1] Die Protonierung des kleinen Moleküls Blausäure in HF/AsF_5 wurde dann von *Schrobilgen* 1988 erwähnt, als er die protonierte Spezies als Edukt verwendete.[2] Eine Charakterisierung wurde jedoch nicht durchgeführt. Das freie $[HCNH]^+$-Kation spielt eine Schlüsselrolle in der Weltraumchemie, es ist wichtig, um das Vorkommen von HCN und HNC im Verhältnis von 1:1 zu erklären, und hat Bedeutung als Intermediat bei theoretischen Betrachtungen und in der Fluorchemie. Trotzdem konnte es bisher nicht isoliert und strukturell aufgeklärt werden.[3-6] Der Grund dafür liegt wohl in der geringen Löslichkeit des $[HCNH]^+[AsF_6]^-$ in HF und der schwachen Raman-Aktivität der Salze. Da sich die Herstellung von Einkristallen der $[HCNH]^+$-Salze als sehr schwierig erwies, wurden Raman-Studien an den Isotopomeren $[H^{13}CNH]^+$ und $[HC^{15}NH]^+$ sowie deren deuterierten Spezies durchgeführt, um die Schwingungsspektren besser diskutieren zu können. Später konnte nach zahlreichen Versuchen das $[DCND]^+[AsF_6]^-$ mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Offenbar ist die deuterierte Spezies etwas besser löslich. Ein ähnlicher Unterschied in der Löslichkeit von H-/D-Spezies wurde im Falle der $[H_3SO_4]^+$-/ $[D_3SO_4]^+$-Kationen und auch bei NaOH/NaOD beobachtet.[7,8]

2 Darstellung

Die $[HCNH]^+$-Salze bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Trimethylsilylcyanid mit den supersauren Lösungen HF/AsF_5 bzw. HF/SbF_5 nach der folgenden Gleichung:

$$[H_2F]^+[MF_6]^- + SiMe_3{-}C{\equiv}N \xrightarrow{HF} \left[\, H{-}C{\equiv}N{-}H \right]^+ [MF_6]^- + Me_3SiF$$

Das Trimethylsilylcyanid wird zur bereits gebildeten Supersäure gegeben. Das Gemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt. Es bildet sich *in situ* Blausäure, welche protoniert wird. Nach Entfernen des sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel eingesetzten Fluorwasserstoffs und des gebildeten Trimethylsilylfluorids bei -78 °C im dynamischen Vakuum werden farblose Feststoffe erhalten. Diese hydrolysieren spontan an Luft und sind bis -10 °C beständig.

$[A^{13}CNA]^+[MF_6]^-$ und $[AC^{15}NA]^+[MF_6]^-$ (A = H, D) bilden sich quantitativ bei der Reaktion zwischen den entsprechenden Kaliumcyaniden und den supersauren Lösungen AF/AsF_5 bzw. AF/SbF_5 nach der folgenden Gleichung:

$$2[A_2F]^+[AsF_6]^- + KCN \xrightarrow{-60\,°C} \left[\, A{-}C{\equiv}N{-}A \right]^+ [AsF_6]^- + K^+AsF_6^- + 2\,HF$$

Das Kaliumcyanid wird zur bereits gebildeten Supersäure gegeben. Das Gemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt. Es bildet sich *in situ* Blausäure, welche protoniert wird. Nach Entfernen des sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs bei -78 °C im dynamischen Vakuum werden farblose Feststoffe und $KAsF_6$ erhalten. Die erhaltenen Feststoffe hydrolysieren spontan an Luft und sind temperaturlabil. Die erhaltenen Salzgemische sind bis -10 °C beständig. Für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ist eine Trennung, welche sich sehr schwierig gestaltet, nicht notwendig.

3 Charakterisierung

3.1 Schwingungsspektroskopie

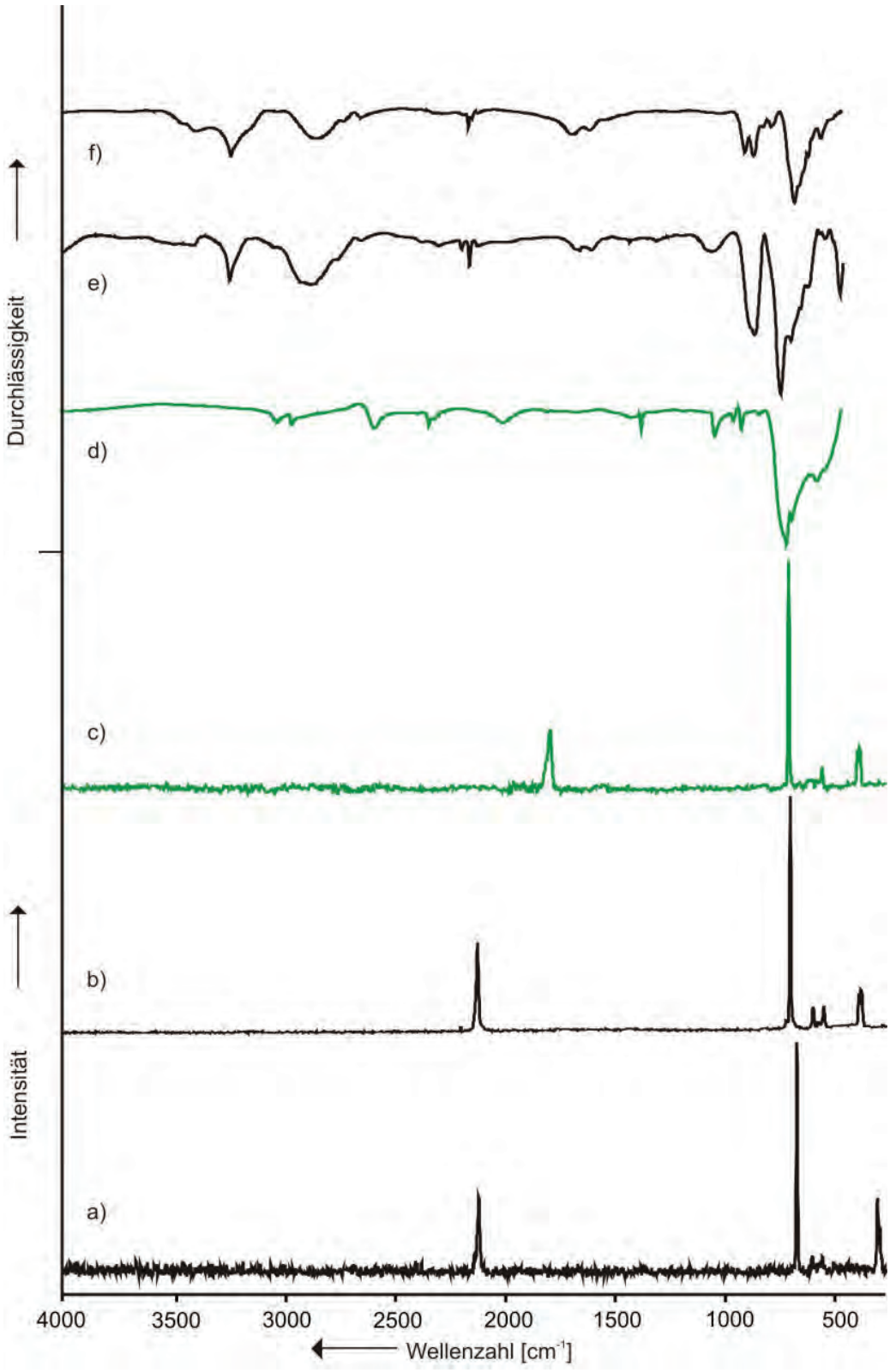


Abbildung 3.1 Spektren von $[HCNH]^+[SbF_6]^-$: a) Raman, f) IR; von $[HCNH]^+[AsF_6]^-$: b) Raman, e) IR; und von $[DCND]^+[AsF_6]^-$: c) Raman, d) IR.

Die IR- und Raman-Spektren von $[HCNH]^+[SbF_6]^-$, $[HCNH]^+[AsF_6]^-$ und $[DCND]^+[AsF_6]^-$ sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 3.1 mit den dazugehörigen quantenchemisch berechneten Werte für $[ACNA(HF)_2]^+$ (A = H, D) aufgeführt. Zur besseren Beschreibung der Schwingungen des Kations wurden zusätzlich HF-Moleküle verwendet, um die Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper zu simulieren (s. Abb. 3.2).

Abbildung 3.2: Die quantenchemisch berechnete Struktur (PBE1PBE/6-311++G(3df,3dp)) der $[HCNH(HF)_2]^+$-Einheit.

Die Spektren der erhaltenen Salze weisen, abgesehen von der C-N-Schwingung und den Schwingungen des Anions, sehr schwache IR-Banden und Raman-Linien auf. Schon aus diesem Grund gestaltet sich der schwingungsspektroskopische Beweis für das Vorliegen des Kations schwierig, obwohl bereits in der Anfangsphase isotopomere Kationen zur Interpretation herangezogen wurden. Als weitere Herausforderungen seien noch genannt, dass möglicherweise statt des linearen Kations ein tautomeres vorliegt und dass in Folge einer HF-Addition an die C-N-Bindung andere Spezies gebildet werden könnten. Im linearen $[HCNH]^+$-Kation ($D_{\infty h}$) können die sieben Grundschwingungen einerseits einfach miteinander koppeln und andererseits ist damit zu rechnen, dass im Festkörper Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen des Kations und den Fluoratomen des Anions vorliegen und die Schwingungen in erheblichem Maße beeinflussen. Letztendlich werden die Schwingungsmodi auch noch durch das Kristallfeld beeinflusst. Durch die später diskutierte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse, die ihrerseits mit Schwierigkeiten in der Präparation der Einkristalle verbunden war, und durch die Kombination mit den theoretischen Rechnungen konnte das Vorliegen des linearen $[HCNH]^+$-Kations eindeutig belegt werden. In den Raman-Spektren tritt die C-N-Streckschwingung bei 2116 cm^{-1} bzw. 2106 cm^{-1} in der protonierten Spezies und bei 1779 cm^{-1} in der deuterierten Spezies auf. Dies bedeutet eine Rotverschiebung im Vergleich zum HCN, was ein ungewöhnlicher Trend ist. Üblicherweise

führt eine Protonierung zu einer Blauverschiebung.[9] Neben der C-N-Streckschwingung sind im Raman-Spektrum nur die Schwingungen des Anions signifikant zu beobachten. Die Anionen weisen mehr als die drei zu erwartenden Linien für ein Teilchen mit oktaedrischer Symmetrie auf, was durch eine Symmetrieerniedrigung zu erklären ist. Diese wird im Falle des Hexafluoroarsenats durch die Kristallstruktur bestätigt. In den IR-Spektren werden nahezu alle für das $[HCNH]^+$-Kation berechneten Schwingungen experimentell in guter Übereinstimmung beobachtet. Darüber hinaus treten zusätzliche Banden auf, welche eine eindeutige Charakterisierung allein auf der Grundlage des IR-Spektrums erschweren würden. Bei den im Wesentlichen sechs zusätzlichen Banden von sehr schwacher bis mittlerer Intensität handelt es sich um Ober- und Kombinationstöne; vermutlich sind daran auch die Phononenschwingungen des Kristalls beteiligt, was insbesondere in Festkörpern mit linearen Molekülen vorkommt.[10] Daher wurde hier auf eine detaillierte Zuordnung verzichtet.

Tabelle 3.1 Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[ACNA]^+[AsF_6]^-$ (A = H, D) und $[HCNH]^+[SbF_6]^-$

$[HCNH]^+[AsF_6]^-$		$[DCND]^+[AsF_6]^-$		$[HCNH]^+[SbF_6]^-$		$[HCNH(HF)_2]^+$	$[DCND(HF)_2]^+$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc.	calc.	
3244 w		3020 vw		3235 m, sh		3184 (437/74)	2740 (100/2)	ν(NA)
2876 w		2952 vw		2843 w		2953 (2288/2)	2210 (1237/1)	ν(CA)
		2575 vw						
		2327 vw						
		1992 vw						
2152 w	2116 (38)		1779 (25)	2152 w, sh	2106 (35)	2111 (18/110)	1784 (6/96)	ν(CN)
1649 vw		1361 w		1678 w				
1596 vw		1025 w		1600 w				
1047 vw, br		941 vw						
		905 vw		892 m				
853 s				853 m		870 (40/0.2)	682 (1/1)	δ(NCA)
				774 vw		767 (49/1)	595 (28/1)	δ(CNA)
	692 (100)		692 (100)		657 (100)			
	588 (12)				587 (10)			
794 vs	539 (12)		539 (9)		541 (9)			$[MF_6]^-$
687 s	380 (17)	689 vs	379 (16)	667 vs, sh	290 (34)			
	370 (19)	674 vs	370 (17)		278 (22)			
		561 m						

Berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3dp), Skalierungsfaktor 0.95 für $[HCNH(HF)_2]^+$ und 0.965 für $[DCND(HF)_2]^+$ für die berechneten Frequenzen, IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in $Å^4μ^{-1}$ bzw. relativ in %.

Bereits der Vergleich der C-N-Streckschwingung zwischen $[HCNH]^+$ und HCN deutet ungewöhnliche Kopplungsverhältnisse an. Die Blausäure selbst ist bereits ein Paradebeispiel dafür, dass die ν(CH)-Schwingung mit der ν(CN)-Schwingung koppelt. Eine Kopplung ist umso effektiver, je ähnlicher die Massen der beteiligten Atome sind. So sind im HCN Molekül an der C-N-Streckschwingung 95% ν(CN) und 5% ν(CH) beteiligt, wohingegen im DCN 67% ν(CN) und 33% ν(CD) beteiligt sind. Die Deuterierung führt hier zu einer deutlichen Verschiebung der ν(CN) von 2097 cm^{-1} auf 1924 cm^{-1}. Ein analoger Fall liegt im $[HCNH]^+$-Kation vor, bei dem die ν(CN) in der protonierten Spezies um 2110 cm^{-1} und in der deuterierten Spezies um 1780 cm^{-1} liegt.[10]

Zur exakten Berechnung der Kopplungsverhältnisse bräuchte man die genaue Lage aller Schwingungen der Rasse Σ. Dieses ist insbesondere für die N-H-Streckschwingung schwierig, da sie eine breite Bandenkontur aufweist. Weiterhin wäre eine solche Berechnung in hohem Maße durch die interionischen Kontakte im Festkörper beeinflusst und wurde daher nicht durchgeführt. Erwähnenswert sind jedoch die Raman-Spektren der Isotopomere, die eine genaue Lokalisierung der C-N-Streckschwingung erlauben. Daher wurde zusätzlich die ν(CN)-Schwingung der isotopomeren Spezies $[HC^{15}NH]^+[AsF_6]^-$, $[H^{13}CNH]^+[AsF_6]^-$, $[DC^{15}ND]^+[AsF_6]^-$ und $[DC^{15}ND]^+[AsF_6]^-$ untersucht. Diese sind in Abbildung 3.3 und Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2 Beobachtete Schwingungen [cm^{-1}] und Intensitäten der ν(CN)

$[HCNH]^+[SbF_6]^-$	$[HCNH]^+[AsF_6]^-$	$[HC^{15}NH]^+[AsF_6]^-$	$[H^{13}CNH]^+[AsF_6]^-$
2106 (35)	2116 (38)	2094(70)	2086 (16)

	$[DCND]^+[AsF_6]^-$	$[DC^{15}ND]^+[AsF_6]^-$	$[D^{13}CND]^+[AsF_6]^-$
	1779 (25)	1774 (12)	1770 (8)

Relative Raman-Aktivität in %.

Die Isotopierung führt zu der erwarteten Linienverschiebung in der Reihenfolge ν(CN), ν(C^{15}N) und ν(^{13}CN), sowohl in der protonierten Spezies als auch in der korrespondierenden deuterierten Spezies.

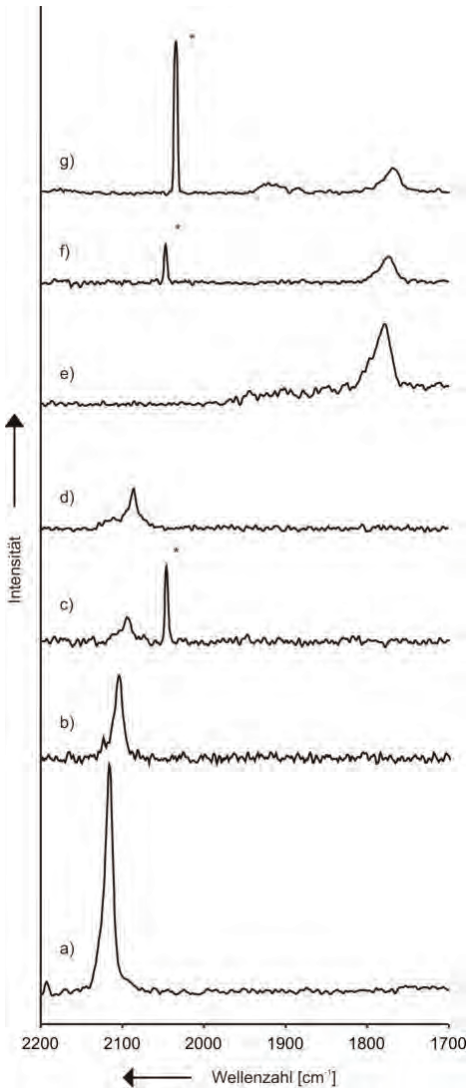


Abbildung 3.3 Ausschnitt der Spektren mit ν(CN) von $[HCNH]^+[SbF_6]^-$: a), $[HCNH]^+[AsF_6]^-$: b), $[HC^{15}NH]^+[AsF_6]^-$: c), $[H^{13}CNH]^+[AsF_6]^-$: d), $[DCND]^+[AsF_6]^-$: e), $[DC^{15}ND]^+[AsF_6]^-$: f) und von $[D^{13}CND]^+[AsF_6]^-$: g). * ist die ν(CN) des nicht vollständig umgesetzten Edukts.

3.2 Strukturelle Eigenschaften

$[DCND]^+[AsF_6]^-$ konnte einkristallin erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (s. Tab. 3.4). Alle Wasserstoffatome konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 3.4 zeigt das Kation mit den Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Anionen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

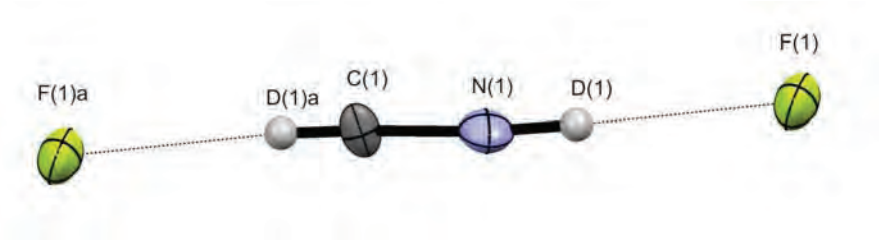


Abbildung 3.4 Kation von $[DCND]^+[AsF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindungen (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformation, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: -x, -y, -z + 1.

Das Kation weist eine C-N-Bindung auf, welche mit 122.7(11) pm zwischen der Länge einer Doppel- und einer Dreifachbindung liegt (133.4 pm bzw. 114.4 pm).[11] Die Kationen sind über zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen mit den Anionen verknüpft. Die ND···F-Wasserstoffbrückenbindung besitzt einen N···(D)···F-Abstand von 281(3) pm und ist mit 177(4)° annähernd linear. Die CD···F-Wasserstoffbrückenbindung weist einen C···(D)···F-Abstand von 270(4) pm auf und ist mit 172(4)° etwas stärker gewinkelt als die ND···F-Wasserstoffbrückenbindung.

Tabelle 3.3 Experimentell erhaltene Werte für $[DCNDH]^+[AsF_6]^-$ und quantenchemisch berechnete Werte für $[DCND(HF)_2]^+$

	$[DCND]^+[AsF_6]^-$	$[DCND(HF)_2]^+$
		PBE1PBE
	exp.	6-311++G(3df,3dp)
d(C-D)	70(5)	109
d(N-D)	81(5)	103
d(C=N)	112.7(11)	113
a(D-C=N)	174(3)	180
a(C=N-D)	176(3)	180

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Das Kation weist im Kristall eine Fehlordnung auf, welche aus den zwei möglichen Anordnungen resultiert. Die Kristallpackung ist aus zweidimensionalen Zickzack-Strängen in [011]-Richtung aufgebaut und kann als eine AB-Schichtfolge beschrieben werden (s. Abb. 3.5).

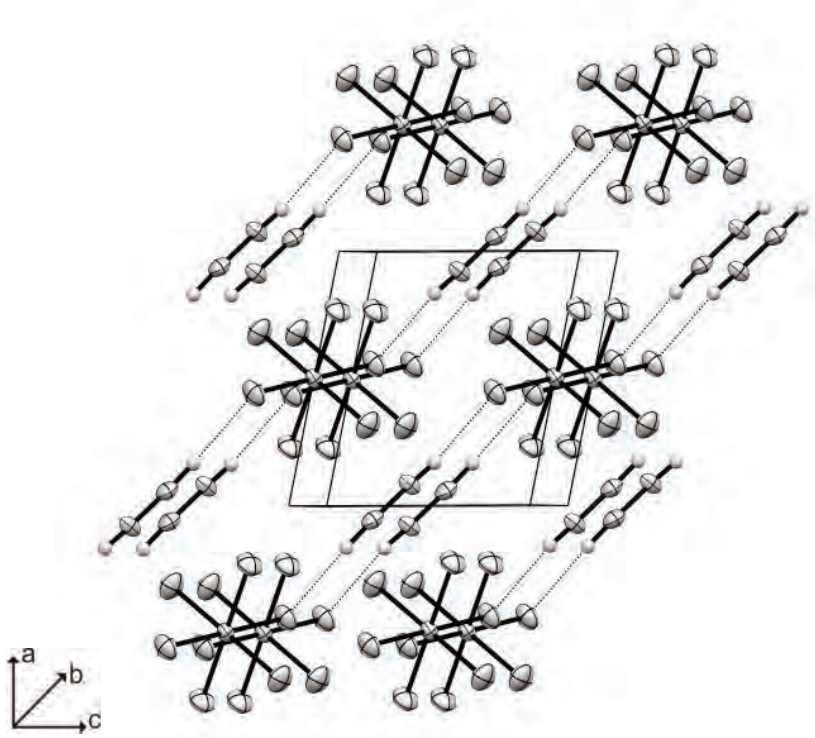


Abbildung 3.5 Kristallpackung von $[DCND]^+[AsF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindungen, Projektion entlang der ***b***-Achse.

Tabelle 3.4. Strukturdaten von $[DCND]^+ [AsF_6]^-$

Summenformel	D_2CNF_6As
M [g/mol]	216.945
Temperatur [K]	123(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	504.90(6)
b [pm]	508.19(6)
c [pm]	535.46(6)
α [°]	99.168(9)
β [°]	99.010(9)
γ [°]	95.012(9)
Volumen [nm^3]	0.13307(3)
Z	1
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	2.7072(6)
F(000)	102
θ-Bereich [°]	4.11 - 30.13
Index-Bereiche	$-7 \leq h \leq 7, -7 \leq k \leq 7, -7 \leq l \leq 7$
Reflexionen, gemessen	1797
Reflexionen, eindeutig	773 [R_{int} = 0.0292]
Daten/Beschränkungen/Parameter	773 / 0 / 56
GOOF von F^2	1.040
R1, wR2 (2σ)	0.0236 / 0.0513
R1, wR2 (all)	0.0240 / 0.0514
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	0.659 / -0.530

4 Fazit

Es gelang erstmals, die Struktur der protonierten Blausäure an Einkristallen der deuterierten Spezies aufzuklären. Die protonierten Salze weisen eine zu geringe Löslichkeit in HF auf, als dass Kristalle erhalten werden konnten. Zusätzlich zur röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Charakterisierung wurden Raman-Spektren der isotopomeren protonierten Blausäuren $H^{13}CN$ und $HC^{15}N$ durchgeführt. Diese zeigten die zu erwartenden Isotopenverschiebungen. Die Interpretation der IR-Spektren erwies sich als nicht trivial, da eine sehr starke Schwingungskopplung aufgrund der Linearität des Kations vorliegt. Die erhaltenen Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -10 °C beständig. Die Synthese der protonierten Blausäure aus Alkalimetallcyaniden zeigte, dass die hierbei als Nebenprodukte gebildeten Alkalimetallhexafluorometallate die Superacidität nur unwesentlich beeinflussen. Somit stellt diese Reaktion, bei der *in situ* die zu protonierende Spezies erzeugt wird, einen neuen Syntheseweg für interessante Kationen dar. In der Folgezeit konnte dies im Arbeitskreis belegt werden, beispielsweise durch die Darstellung der protonierten Schwefligen Säure aus Na_2SO_3.[12] Die $[HCNH]^+$-Bildung aus KCN wurde von *Olah* nicht beobachtet. Das mag daran liegen, dass er das supersaure System $FSO_3H/SbF_5/SO_2$ verwendet hat. In der Folgezeit wurde von *Kornath* gezeigt, dass Cyanide mit SO_2 das SO_2CN^--Anion bilden, was die Ursache für die Beobachtungen von *Olah* sein könnte.[13]

5 Experimenteller Teil

Synthese von $[HCNH]^+[SbF_6]^-$

Zuerst wird SbF_5 (1.00 mmol, 217 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert und anschließend das HF (ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und (TMS)CN (1.00 mmol, 99.21 mg) unter Stickstoff mittels einer Spritze zum gefrorenen Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mit Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges HF und das gebildete (TMS)F werden im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, die bis -10 °C beständig sind.

Synthese von $[ACNA]^+[AsF_6]^-$

Zuerst wird AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, anschließend das AF (A= H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert und das Gemisch auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und (TMS)CN (1.00 mmol, 99.21 mg) unter Stickstoff mittels einer Spritze zum gefrorenen Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mit Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges AF, AsF_5 und das gebildete (TMS)F werden im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, die bis -10 °C beständig sind und sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

Synthese von $[H^{13}CNH]^+[AsF_6]^-$

Zuerst wird AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, anschließend wird HF (ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert und das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und $K^{13}CN$ (0.50 mmol, 33.05 mg) unter Stickstoff zum gefrorenen Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mit Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges HF und AsF_5 werden im dynamischen Vakuum bei

-78 °C entfernt. Man erhält quantitativ einen farblosen, bis -10 °C beständigen Feststoff, welcher aus $[H^{13}CNH]^+[AsF_6]^-$ und $K^+[AsF_6]^-$ besteht.

Synthese von $[HC^{15}NH]^+[AsF_6]^-$

Zuerst wird AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, anschließend wird HF (ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert und das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und $KC^{15}N$ (0.50 mmol, 33.05 mg) unter Stickstoff zum gefrorenen Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mit Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges HF und AsF_5 werden im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ einen farblosen, bis -10 °C beständigen Feststoff, welcher aus $[HC^{15}NH]^+[AsF_6]^-$ und $K^+[AsF_6]^-$ besteht.

6 Literatur

[1] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4666–4672.

[2] G. J. Schrobilgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1988**, 863–865.

[3] I. C. Tornieporth-Oetting, P. Gowik, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1485–1486.

[4] D. J. DeFrees, A. D. McLean, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4350.

[5] H. Tachikawa, T. Iyama, T. Fukuzumi, *Astron. Astrophys.* **2003**, *397*, 1.

[6] T. Amano, K. Hashimoto, T. Hirao, *J. Mol. Struct.* **2006**, *795*, 190–193.

[7] R. Minkwitz, R. Seelbinder, R. Schobel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 111–114.

[8] Prof. Dr. Andreas Kornath, Private Kommunikation.

[9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A*, John Wiley & Sons, 5. Auflage 1997, New York.

[10] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage 1988, Stuttgart – New York.

[11] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.

[12] M. Hopfinger: „Hydroxysulfoniumsalze in supersauren Medien“, Master-Arbeit, LMU München, 2008.

[13] A. Kornath, O. Blecher, R. Ludwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4019–4022.

Pseudohalogenverbindungen

Protoniertes Acetonitril

Darstellung von $[CH_3CNH]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Isolierung und Charakterisierung des protonierten Acetonitrils. Als Anionen wurden Hexafluoroantimonat und Hexafluoroarsenat verwendet. Zusätzlich wurden die deuterierten Spezies hergestellt, um die Schwingungsspektren eingehender diskutieren zu können. Eine Strukturaufklärung konnte anhand des Salzes $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$ mittels Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Ergänzend wurden quantenchemische Berechnungen an $[CH_3CNA(HF)]^+$ durchgeführt.

1 Einleitung

Das $[CH_3CNH]^+$-Kation wurde erstmals 1959 von *Klages et. al.* und dann von *Peach* beobachtet.[1,2] Erste Versuche von NMR-Studien an Acetonitril/H_2SO_4-Lösungen ergaben lediglich ein „acides“ ^{1}H-NMR-Signal.[3] Erst *Olah* konnte die Protonierung NMR-spektroskopisch in Lösung beobachten. Versuche, die hygroskopischen Salze IR-spektroskopisch zu charakterisieren, beschränkten sich jedoch auf die Angabe der C-N-Streckschwingung, wobei die Autoren anmerkten, dass die Probenpräparation von Zersetzungsreaktionen begleitet war.[4] Im Jahre 1994 berichteten *Haas et. al.* über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Acetonitril-HF-Addukts.[5] Den röntgenographischen Daten zufolge handelt es sich offensichtlich eher um ein Addukt mit einem intakten HF-Molekül ($CH_3CN\cdots HF$) als um ein protoniertes Acetonitril ($[CH_3CNH]^+F^-$). Acetonitril wird häufig im Bereich der Biochemie und insbesondere der Fluorchemie als Lösungsmittel eingesetzt, zumal es auch von verhältnismäßig starken Oxidationsmitteln oft nicht angegriffen wird. Oftmals sind in solchen Fällen starke Lewis-Säuren und HF (zumindest in Folge von Hydrolyse) zugegen. Vor diesem Hintergrund bestand unsererseits ein Interesse, das $[CH_3CNH]^+$-Kation eingehend zu charakterisieren.

2 Darstellung

Das Salz $[CH_3CNH]^+[MF_6]^-$ bildet sich quantitativ bei der Reaktion von Acetonitril mit den supersauren Gemischen HF/AsF_5 bzw. HF/SbF_5 nach der folgenden Gleichung:

$$[H_2F]^+[MF_6]^- + H_3C-C\equiv N \xrightarrow{HF} \left[H_3C-C\equiv N-H\right]^+ [MF_6]^- + HF$$

Dabei wird Acetonitril zur bereits gebildeten Supersäure gegeben. Das Gemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt. Nach Entfernen des sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs bei -78 °C im dynamischen Vakuum werden farblose Feststoffe erhalten. Diese hydrolysieren spontan an Luft und sind bis -10 °C beständig.

Für die schwingungsspektroskopische Diskussion werden zusätzlich die isotopomeren Salze $[CH_3CND]^+[AsF_6]^-$ und $[CD_3CND]^+[AsF_6]^-$ hergestellt.

3 Charakterisierung

3.1 Schwingungsspektroskopie

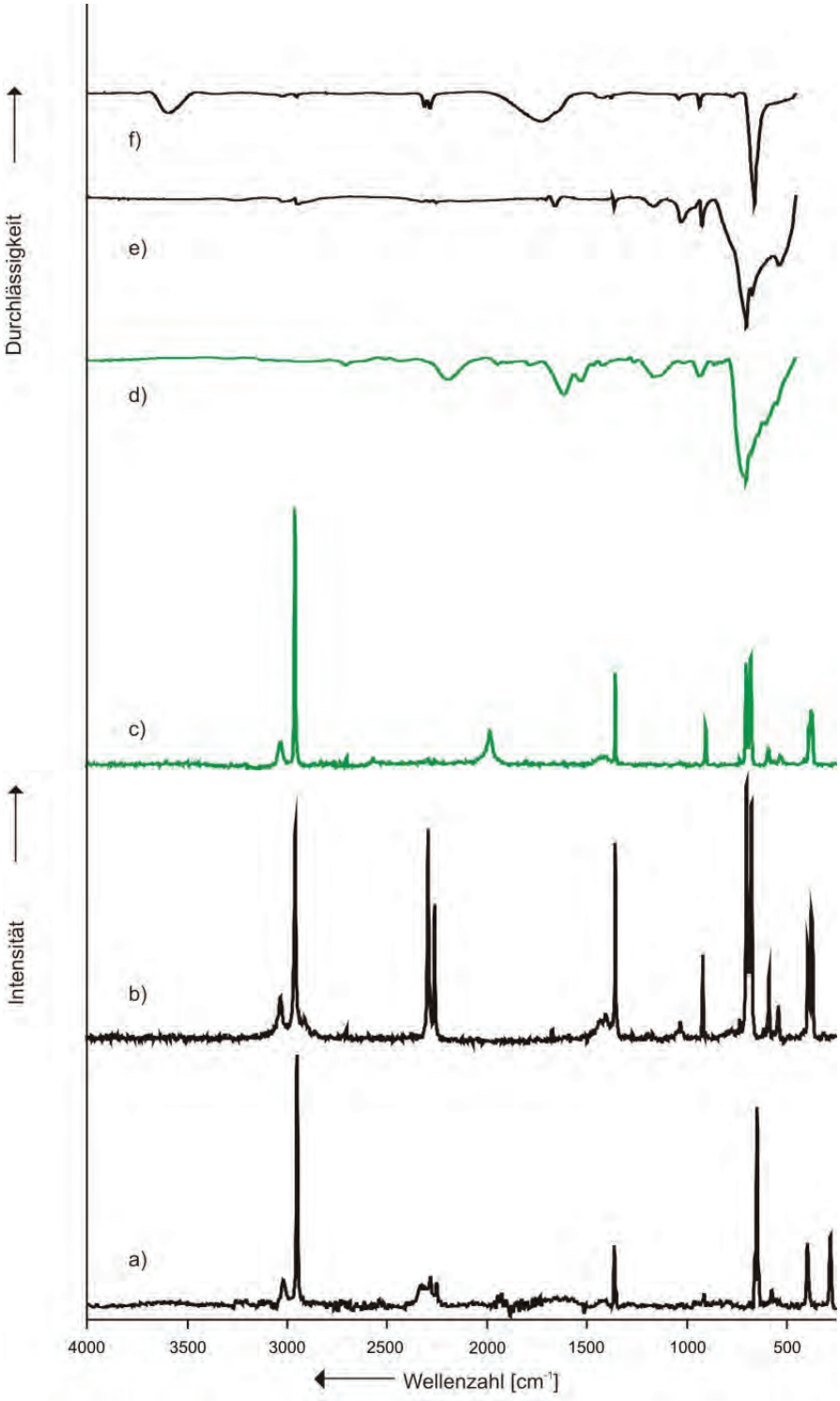


Abbildung 3.1 Spektren von $[CH_3CNH]^+[SbF_6]^-$: a) Raman, f) IR; von $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$: b) Raman, e) IR; und von $[CH_3CND]^+[AsF_6]^-$: c) Raman, d) IR.

Die IR- und Raman-Spektren von $[CH_3CNH]^+[SbF_6]^-$, $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$ und $[CH_3CND]^+[AsF_6]^-$ sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 3.1 mit den dazugehörigen quantenchemisch berechneten Werten für $[CH_3CNA(HF)]^+$ (A = H, D) aufgeführt. Zur besseren Beschreibung der Schwingungen des freien Kations wurden HF-Moleküle verwendet, um die Wasserstoffbrückenbindungen im Salz zu simulieren (s. Abb. 3.2).

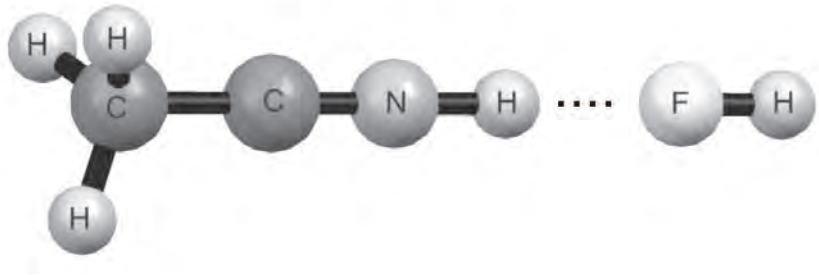


Abbildung 3.2: Die quantenchemisch berechnete Struktur (PBE1PBE/6-311++G(3df,3dp)) der $[CH_3CNH(HF)]^+$-Einheit.

Die Schwingungen der Kationen besitzen im Vergleich zu den Anionen eine schwache IR-Aktivität. In den Raman-Spektren wird eine zwei- bzw. dreifache Aufspaltung der ν(CN) detektiert. Derartige Aufspaltungen werden oftmals bei Molekülen oder Ionen mit einem linearen Gerüst beobachtet und treten als Folge von Kopplungen mit den Phononenschwingungen des Kristalls auf.[6] Die größte Aufspaltung ist beim Hexafluoroantimonat zu beobachten und erstreckt sich über 80 cm^{-1}. Die C-N-Streckschwingungen treten bei den protonierten Verbindungen bei 2253 cm^{-1} (AsF_6^-), 2259 cm^{-1} (SbF_6^-) und bei der deuterierten Verbindung bei 1982 cm^{-1} auf. Im Vergleich zur protonierten Blausäure ist eine Blauverschiebung um 147 cm^{-1}, 143 cm^{-1} und 203 cm^{-1} zu beobachten. Dies ist in Übereinstimmung mit der stärkeren C-N-Bindung im protonierten Acetonitril, welches durch die erhaltenen röntgenographischen Daten bestätigt wird. Die Schwingungen der Methylgruppe und die C-C-Streckschwingungen werden in ihren typischen Bereichen beobachtet.

Die Raman-Spektren der Anionen weisen mehr als die drei zu erwartenden Linien für ein Molekül mit oktaedrischer Symmetrie auf, was durch eine Symmetrieerniedrigung zu erklären ist. Diese wird im Falle des Hexafluoroarsenats durch die Kristallstruktur bestätigt.

Tabelle 3.1 Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[CH_3CNA]^+[AsF_6]^-$ (A = H, D) und $[CH_3CNH]^+[SbF_6]^-$

$[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$		$[CH_3CND]^+[AsF_6]^-$		$[CH_3CNH]^+[SbF_6]^-$		$[CH_3CNH(HF)]^+$	$[CH_3CND(HF)]^+$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc (IR/Raman)	calc (IR/Raman)	
				3591 vw		3202 (2113/47)		vNH
3018 vw	3031 (18)		3032 (10)	3018 vw	3019 (14)	2986 (27/52)	3049 (27/52)	$v_{as}CH$
2946 vw	2956 (83)		2958 (100)	2950 vw	2951 (100)	2899 (86/180)	2961 (31/186)	v_sCH
		2705 vw					2649 (1025/10)	vND
					2333 (12)			vCN
2287 vw	2291 (82)			2309 vw	2284 (15)			vCN
2255 vw	2259 (54)	2192 vw	1982 (15)	2282 vw	2253 (13)	2277 (2/127)	2080 (176/106)	vCN
1653 vw		1612 w, sh		1412 vw, br				?
						1353 (20/5)	1381 (19/5)	δCH_2
1361 vw	1354 (78)		1354 (38)	1374 vw	1364 (27)	1316 (25/10)	1343 (26/10)	δCH_2
1163 vw		1163 vw						?
1025 w	1028 (9)			1036 vw		981 (9/0.4)	1001 (12/0.4)	δCCA
921 w	916 (35)	933 vw	902 (16)	932 vw	915 (9)	900 (5/0.1)	907 (26/6)	v CC
			528 (5)	770 vw		711 (69/1)	549 (24/1)	δCNA
	391 (38)				397 (28)	390 (0.1/1)	388 (0.4/0.4)	δCCN
	732 (10)		732 (4)					
698 vs	697 (100)	699 vs	699 (41)		660 (24)			
670 s	672 (93)		676 (43)	657 vs	650 (80)			$[MF_6]^-$
535 m	585 (28)	600 m	590 (8)		576 (10)			
	538 (15)							
	375 (52)							

Berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3dp), Skalierungsfaktor 0.95 für $CH_3CNH(HF)]^+$ und 0.97 für $[CH_3CND(HF)]^+$ für die berechneten Frequenzen, IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in $Å^4\mu^{-1}$ bzw. relativ in %.

Die Aufspaltung der ν(CN)-Schwingung des Acetonitrils wird durch die Protonierung verstärkt. Kann im Edukt eine Aufspaltung nur aufgrund einer breiten Linie erahnt werden, so ist die Aufspaltung insbesondere im Fall des Hexafluoroantimonats deutlich zu erkennen. Dies ist nicht ungewöhnlich für protonierte, insbesondere für kleine protonierte, Moleküle mit einer linearen Einheit, wie auch die starke Schwingungskopplung im Falle der protonierten Blausäure zeigt.

3.2 Strukturelle Eigenschaften

$[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$ konnte einkristallin erhalten werden. Das Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (s. Tab. 3.3). Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 3.3 zeigt eine Formeleinheit mit den Wasserstoffbrückenbindungen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Kation sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

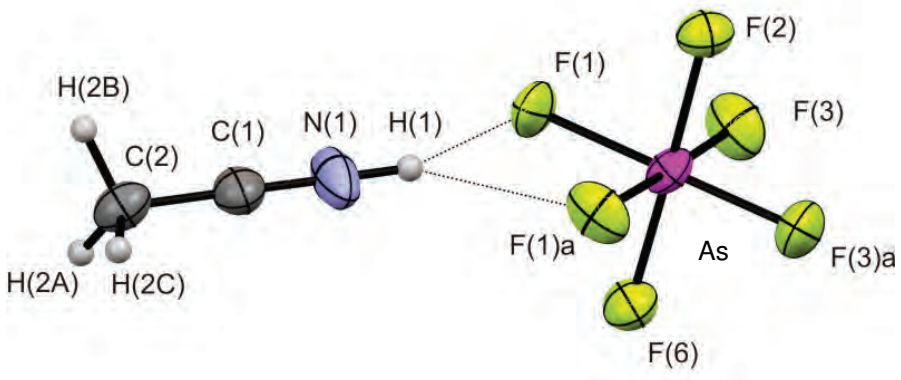


Abbildung 3.3 $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindungen (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformation, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: x, -y + 3/2, z.

Das Kation weist eine C-N-Bindung auf, welche mit 111.6(18) pm einer formalen Dreifachbindung entspricht. Vergleicht man diese mit der C-N-Bindung des HF-Addukts von CH_3CN (114.4(2) pm), so erweist sie sich als verkürzt, was bei einer „echten“ Protonierung zu erwarten ist.[5] Des Weiteren ist die C-N-Bindungslänge der protonierten Acetonitril-Spezies ähnlich zu der C-N-Bindung der protonierten Blausäure (112.7(11) pm), was nicht nicht ungewöhnlich ist, da bekanntlich ein H-Atom und eine CH_3-Gruppe ähnliche Eigenschaften aufweisen. Die Methylgruppe und die C-C-Bindung werden von der Protonierung kaum beeinflusst. Die Kationen sind über zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen mit den Anionen verknüpft. Die beiden NH···F-Wasserstoffbrückenbindungen besitzen einen N···(H)···F-Abstand von 294.0(14) pm und einen Winkel von 145.9°, wobei das Proton auf eine Kantenmitte des Oktaeders weist. Die N-(H)···F-Brücken liegen im Erwartungsbereich für solche Kontakte (270–290 pm). Lediglich in HF-Addukten des Acetonitrils oder Pyridins werden wesentlich kürzere Wasserstoffbrücken beobachtet.[5,6] In diesen beiden Fällen werden die Wasserstoffbrücken besser durch N···H-F wiedergegeben. Eine „echte“ Protonierung liegt also in diesen Fällen nicht vor und ist auch eher unwahrscheinlich, da es sich dann um Salze mit einem nackten Fluorid handeln würde.

Tabelle 3.3 Experimentell erhaltene Werte für $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$ und quantenchemisch berechnete Werte für $[CH_3CNH(HF)]^+$

	$[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$	$[CH_3CNH(HF)]^+$
		PBE1PBE
	exp.	6-311++G(3df,3dp)
d(N-H)	86	103
d(C≡N)	111.6(18)	114
d(C-C)	135(2)	143
a(C≡N-H)	179.6	180
a(C-C≡N)	179.12(6)	180

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Die Kationen sind im Kristallgitter über zwei starke N-(H)···F-Wasserstoffbrücken mit den $[AsF_6]^-$-Anionen verbunden, welche parallel zur *b*-Achse ausgerichtet sind (s. Abb. 3.4).

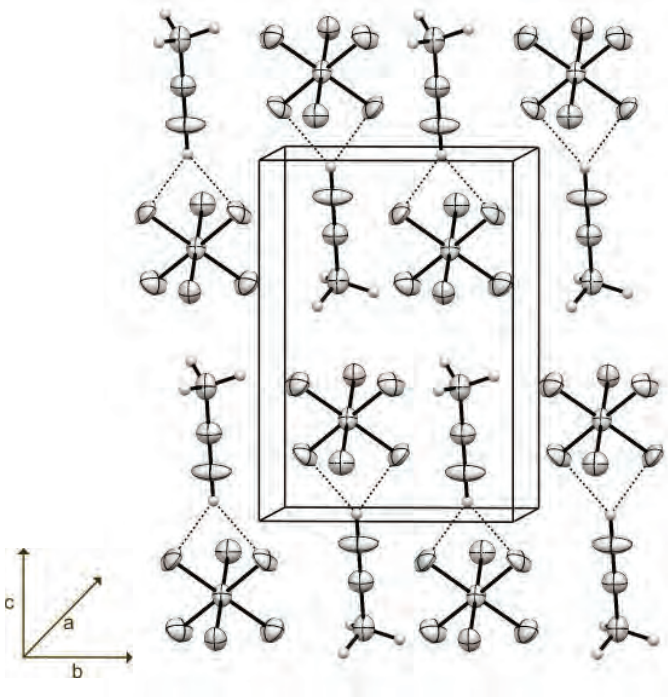


Abbildung 3.4 Kristallstruktur von $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$, Projektion entlang der ***a***-Achse.

Tabelle 3.4 Strukturdaten von $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$

Summenformel	$C_2H_4NF_6As$
M [g/mol]	230.972
Temperatur [K]	123(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\boldsymbol{P}2_1/\boldsymbol{m}$
a [pm]	521.49(7)
b [pm]	659.40(12)
c [pm]	929.98(18)
α [°]	90.0
β [°]	92.447(18)
γ [°]	90.0
Volumen [nm^3]	0.31950(10)
Z	2
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	2.4009(8)
F(000)	220
θ-Bereich [°]	4.39 - 25.00
Index-Bereiche	$-6 \le h \le 6, -7 \le k \le 4, -10 \le l \le 7$
Reflexionen, gemessen	923
Reflexionen, eindeutig	588 [R_{int} = 0.0416]
Daten/Beschränkungen/Parameter	588 / 0 / 55
GOOF von F^2	0.940
R1, wR2 (2σ)	0.0591 / 0.1079
R1, wR2 (all)	0.0868 / 0.1135
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	0.941 / -0.980

4 Fazit

Die Umsetzung von Acetonitril in HF-haltigen supersauren Systemen führt zu einer Protonierung am Stickstoff. Die erhaltene Verbindung $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$ konnte sowohl schwingungsspektroskopisch als auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Ebenfalls wurde das freie Kation mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen ($[CH_3CNA(HF)]^+$) quantenchemisch berechnet. Zum schwingungsspektroskopischen Vergleich wurden die beiden Salze $[CH_3CNH]^+[MF_6]^-$ und $[CH_3CND]^+[AsF_6]^-$ dargestellt. Die Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -10 °C beständig. Im Kristallgitter von $[CH_3CNH]^+[AsF_6]^-$ tritt eine gewinkelte Wasserstoffbrücke von 294.0(14) pm Länge auf, wie sie auch bei ähnlichen Verbindungen beobachtet wird. Im literaturbekannten Acetonitril-Addukt wird dagegen eine lineare und kürzere Wasserstoffbrückenbindung beobachtet. Es handelt sich dabei jedoch nicht um ein $[CH_3CNH]^+F^-$- Salz, sondern eher um ein $CH_3CN\cdots HF$-Addukt.

5 Experimenteller Teil

Synthese von $[CH_3CNH]^+[SbF_6]^-$

Zuerst wird SbF_5 (1.00 mmol, 217 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert und anschließend das HF (ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und CH_3CN (1.00 mmol, 41.05 mg) unter Stickstoff mittels einer Spritze zum gefrorenen Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges HF wird im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ farblose Kristalle, die bis -10 °C beständig sind.

Synthese von $[CH_3CNA]^+[AsF_6]^-$

Zuerst wird AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert und anschließend das AF (A= H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und CH_3CN (1.00 mmol, 41.05 mg) unter Stickstoff mittels einer Spritze zum gefrorenen Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges AF und AsF_5 werden im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ farblose Kristalle, die bis -10 °C beständig sind und sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

Synthese von $[CD_3CND]^+[AsF_6]^-$

Zuerst wird AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert und anschließend das DF (3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und CD_3CN (1.00 mmol, 44.05 mg) unter Stickstoff mittels einer Spritze zum gefrorenen Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges DF und AsF_5 werden im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ farblose Kristalle, die bis -10 °C beständig sind.

6 Literatur

[1] F. Klages et. al., *Ann.* **1959**, *60*, 626.

[2] M. E. Peach, J. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* **1962**, 600–605.

[3] N. C. Deno, R. W. Gaugler, M. J. Wisotsky, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1967–1968.

[4] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4666–4672.

[5] O. Dunkelberg, A. Haas, M. F. Klapdor, D. Mootz, W. Poll, E. H. Appelman, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1871–1875.

[6] D. Boenigk, D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2135–2139.

Nitroverbindungen

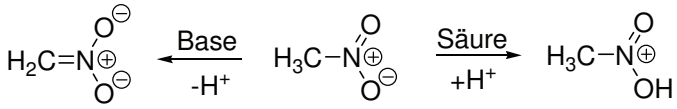
Protoniertes Nitromethan

Darstellung von $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung des protonierten Nitromethans. Für die Protonierung wurde HF/SbF_5 verwendet. Zusätzlich wurde das deuterierte Hexafluoroantimonat hergestellt, um die Schwingungsspektren eingehender diskutieren zu können. Weiterhin gelang eine Strukturaufklärung am Einkristall. Die Ergebnisse sind mit ergänzenden theoretischen Rechnungen diskutiert.

1 Einleitung

Nitrogruppen besitzen grundsätzlich eine nur schwach ausgeprägte Basizität.[1] Nitromethan, die einfachste organische Nitroverbindung, weist ein amphoteres Verhalten auf, das sich nach folgendem Schema beschreiben lässt:

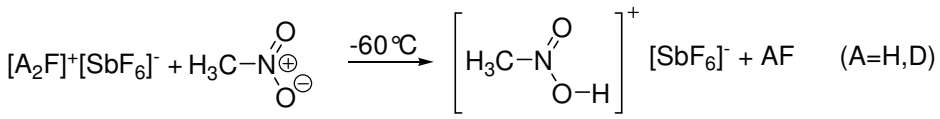


Die Acidität von Nitromethan konnte durch *Haw* auf einem MgO-Katalysator mit großer Oberfläche ^{13}C-MAS-NMR-spektroskopisch belegt werden.[2] Untersuchungen zur Basizität wurden von *Olah et al.* 1968 veröffentlicht. Anhand von NMR-spektroskopischen Studien konnte die Protonierung von Nitromethan im supersauren System HF/BF_3 bei -60 °C beobachtet werden, eine Isolierung und strukturelle Charakterisierung gelang jedoch nicht.[3] Die schwach basischen Eigenschaften der Nitroverbindungen wurden seit Beginn der Supersäurechemie zur Aciditätsbestimmung

anhand der Hammett-Skala genutzt. Die Nitroverbindungen wurden als Indikatoren verwendet, jedoch ohne eine strukturelle Aufklärung der protonierten Spezies.[4,5] Eine Arbeit von *Reed et al.* aus dem Jahre 2002 berichtete zum ersten Mal über die Kristallstruktur eines hemi-protonierten Nitrobenzols, $[(PhNO_2)_2H]$-$[CHB_{11}H_5Cl_6]$.[6] Dieses Ergebnis warf die Frage auf, ob Nitroverbindungen generell halb protoniert vorliegen, was anhand von NMR- oder UV-VIS-Studien nicht beantwortet werden kann.

2 Darstellung

$[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$ bildet sich quantitativ bei der Reaktion von Nitromethan mit den supersauren Gemischen HF/SbF_5 und DF/SbF_5 nach folgender Gleichung:



Dabei wird das Nitromethan zur gefrorenen Supersäure gegeben und für 10 min auf -60 °C erwärmt. Nach Entfernen des sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs bei -78 °C im dynamischen Vakuum werden farblose Feststoffe erhalten, die an Luft spontan hydrolysieren. Unter Luftausschluss sind sie bis -40 °C beständig.

3 Charakterisierung

3.1 Schwingungsspektroskopie

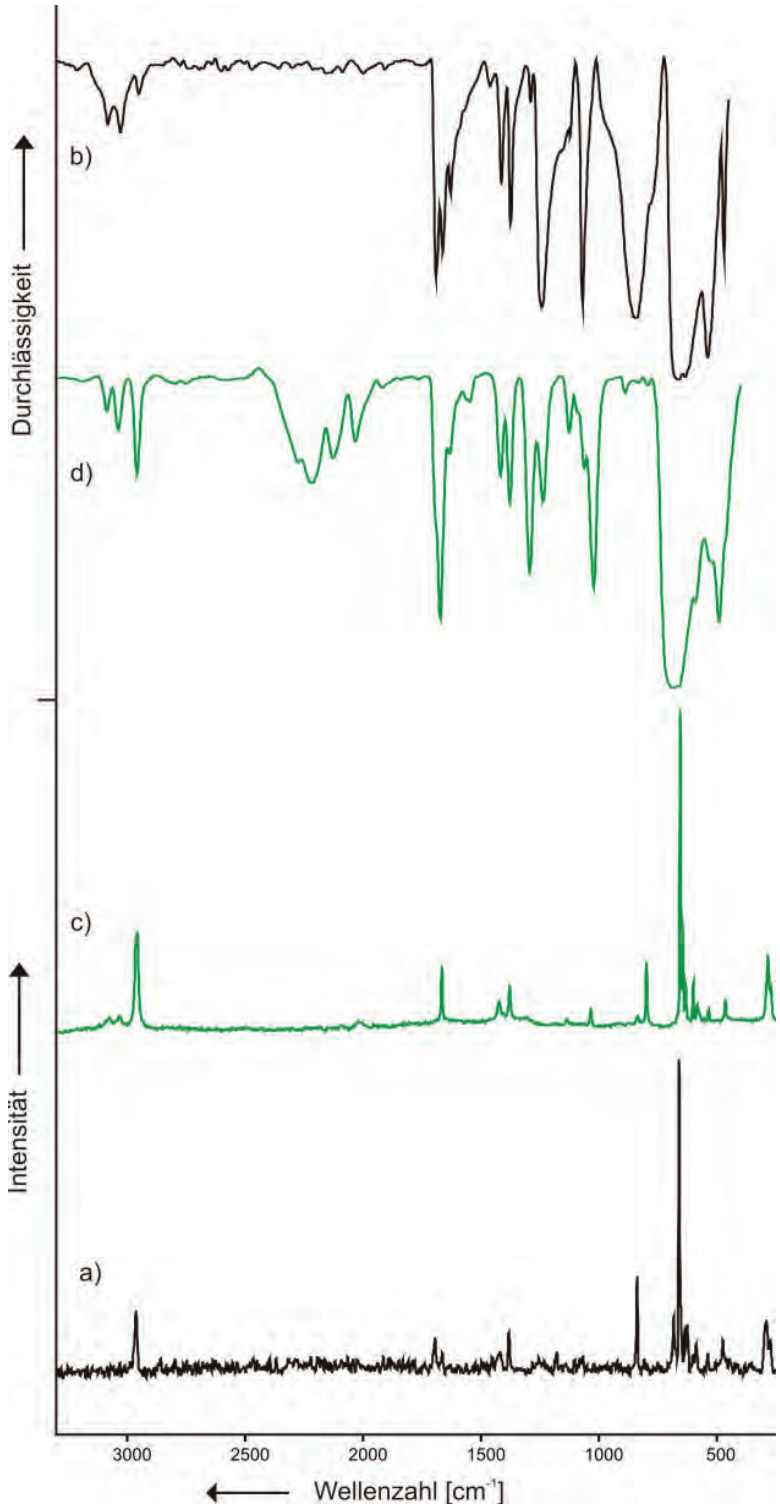


Abbildung 3.1 $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$: a) Raman-Spektrum, b) IR-Spektrum; $[CH_3NO_2D]^+[SbF_6]^-$: c) Raman-Spektrum, d) IR-Spektrum.

Die IR- und Raman-Spektren von $[CH_3NO_2A]^+[SbF_6]^-$ (A = H, D) sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 3.1 mit den zugehörigen quantenchemisch berechneten Schwingungen für $[CH_3NO_2A(HF)]^+$ aufgeführt. Zur besseren Berechnung der Schwingungen des freien Kations wurde ein HF-Molekül verwendet, um die Wasserstoffbrückenbindungen im Salz zu simulieren (s. Abb. 3.2).

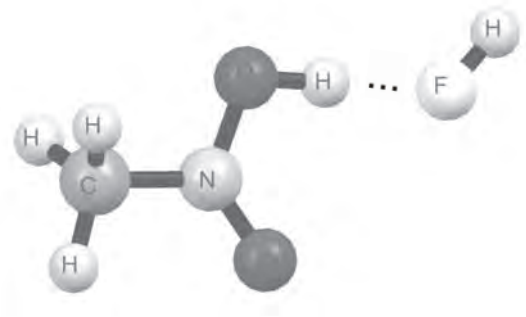


Abbildung 3.2 Die ***ab initio*** berechnete Struktur (PBE1PBE/6-311++G(3df,3dp)) der $[CH_3NO_2H(HF)]^+$-Einheit.

In den beiden Schwingungsspektren kann die ν(OH)-Schwingung nicht detektiert werden. Die quantenchemische Berechnung sagt für die ν(OH)-Schwingung einen theoretischen Wert von 2939 cm^{-1} voraus, welcher unter den Werten für die ν(CH)-Schwingungen liegt. Die Bandenform der ν(CH)-Schwingungen im IR-Spektrum der protonierten Verbindung lässt im Vergleich mit der Form bei der deuterierten Verbindung vermuten, dass die ν(CH)-Banden die ν(OH)-Bande überlagern. Die ν(OD)-Schwingung wird nur im IR-Spektrum als extrem breite Bande über 600 cm^{-1} bei einem Wert von 2224 cm^{-1} detektiert. Wendet man die Teller-Redlich-Regel auf diesen erhaltenen Wert an, so kommt man zu einem theoretischen Wert von 3145 cm^{-1} für die O-H-Streckschwingung, was die Annahme unterstützt, dass sie von den C-H-Streckschwingungen überlagert wird. Die Spektren weisen, wie für die protonierte Spezies erwartet, zwei stärker verschobene N-O-Streckschwingungen auf. Diese treten bei 1650 cm^{-1} und 1290 cm^{-1}, im Vergleich zum Edukt bei 1561 cm^{-1} und 1404 cm^{-1}, auf und besitzen im IR-Spektrum eine für Nitroverbindungen typische Bandenform.[7] Alle weiteren Schwingungen werden kaum von der Protonierung beeinflusst und treten in den

zu erwartenden Bereichen auf, was in guter Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Werten steht. Das Anion weist alle Schwingungen für ein $[SbF_6]^-$-Anion mit nahezu unverzerrter O_h-Symmetrie auf, jedoch treten bei 635 cm^{-1} und 625 cm^{-1} im Raman-Spektrum zwei weitere Linien auf, welche aus einer schwachen Symmetrieerniedrigung resultieren.

Tabelle 3.1 Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[CH_3NO_2A]^+[SbF_6]^-$ (A = H, D)

$[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$		$[CH_3NO_2H(HF)]^+$	$[CH_3NO_2D]^+[SbF_6]^-$		$[CH_3NO_2D(HF)]^+$	Zuordnung
Raman	IR	calc.	Raman	IR	calc.	
	3089 w	3103 (30/19)	3081 (5)	3090 w	3103 (31/18)	$\nu_{as}CH$
	3035 w	3038 (41/21)	3043 (5)	3043 w	3038 (41/21)	$\nu_{as}CH$
2963 (20)	2959 vw	2956 (216/206)	2963 (21)	2963 m	2952 (148/30)	ν_sCH
		2939 (40/1510)		2224 m, br, sh	2152 (48/863)	νOA
1696 (11)	1696 s	1744 (15/184)	1671 (21)	1678 s	1730 (16/168)	νN=O
	1468 vw	1471 (2/2)	1140 (5)	1128 vw	1121 (1/38)	δNOA
1420 (9)	1420 w	1395 (5/12)	1429 (10)	1422 w	1396 (5/12)	$\delta_{as}CH_2$
1383 (15)	1381 m	1388 (4/24)	1382 (15)	1382 m	1388 (4/23)	$\delta_{as}CH_2$
		1345 (12/36)			1345 (12/34)	$\delta_{as}CH_2$
	1248 s, br, sh	1264 (3/226)		1296 s	1314 (4/116)	νN-O
		1093 (0,02/3)			1093 (0,02/3)	$\gamma(CH_3)$
	1075 s	1050 (2/56)	1039 (8)	1026 s	1035 (3/85)	δHCN
838 (31)	846 s, br, sh	853 (8/5)	802 (22)		809 (7/9)	νCN
		879 (0,07/98)	649 (34)	690 vs, br, sh	662 (0,01/40)	δ_{oop}NOA
684 (18)		629 (2/10)	604 (16)		611 (2/14)	δNO_2+νSbF
539 (11)	544 vs	584 (0,1/0,3)	538 (7)	592 s	562 (0,1/8)	$\delta(CNO_2)$
474 (18)	476 s	470 (1/46)	467 (11)	493 s, sh	467 (1/51)	δCNO
		85 (0,03/5)	397 (33)		84 (0,02/5)	$\tau(CH_3)$
660 (100)			659 (100)			$\nu_1[SbF_6]^-$
	670 vs, br					$\nu_3[SbF_6]^-$
635 (15)			636 (15)			(Sb-F)
625 (16)						(Sb-F)
589 (12)			586 (9)			$\nu_2[SbF_6]^-$
289 (23)			287 (25)			$\nu_5[SbF_6]^-$

Berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(3df,3dp), Skalierungsfaktor 0.96 für die berechneten Frequenzen, IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in $Å^4\mu^{-1}$ bzw. in %.

3.2 Strukturelle Eigenschaften

$[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$ konnte kristallin erhalten werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle kristallisiert (s. Tab. 3.3). Alle Wasserstoffatome konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 3.3 zeigt das Salz mit den Wasserstoffbrückenbindungen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Salz sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

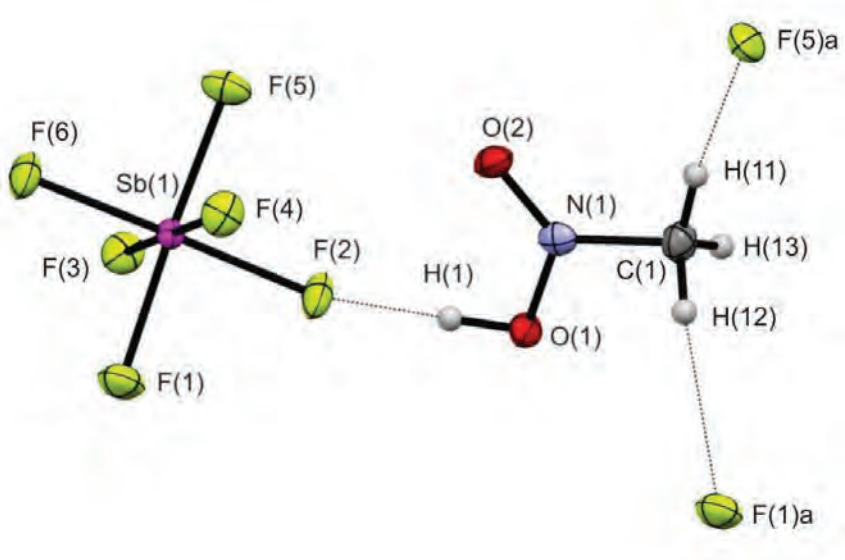


Abbildung 3.3 $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindungen (50%-Wahrscheinlichkeits Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: x, -y + 3/2, z + 1/2.

Das Kation weist eine reguläre Methylgruppe und eine C-N-Einfachbindung auf. Wie zu erwarten, erhält man durch die Protonierung zwei unterschiedlich lange N-O-Bindungen (s. Abb. 3.3). Es tritt eine N-O-Doppelbindung mit einer Länge von 118.4(3) pm und eine schwächere N-O-Bindung mit einer Bindungslänge von 130.4(3) pm auf, welche durch das Proton geschwächt wurde und in ihrer Länge zwischen einer formalen Doppel- und einer Einfachbindung liegt.[8]

Tabelle 3.2 Experimentell erhaltene Werte für $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$ und quantenchemisch berechnete Werte für $[CH_3NO_2H(HF)]^+$

	$[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$	$[CH_3NO_2H(HF)]^+$
		PBE1PBE
	exp.	6-311++G(3df,3dp)
d(O-H)	91(4)	100.9
d(N-O)	130.4(3)	129.4
d(N=O)	118.4(3)	116.7
d(N-C)	147.3(4)	147.0
a(N-O-H)	106(2)	109.4
a(O=N-O)	122.1(3)	122.7
a(O=N-C)	124.3(3)	124.2
a(O-N-C)	113.6(3)	113.1
a(O-H-F)	253.4(3)	256.1
a(O-H-F)	178(4)	197.9

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Alle Atome konnten durch Fourier-Synthese gefunden werden. Die starke Wasserstoffbrückenbindung OH···F besitzt eine Länge von 253.4(3) pm und ist mit einem Winkel von 178(4)° annähernd linear. Durch die Fourier-Synthese wurde eine O-H-Bindungslänge mit einem Abstand von 91 pm beobachtet. Die $[SbF_6]^-$-Anionen weisen eine fast unverzerrte oktaedrische Geometrie auf, was auch durch die Schwingungsspektren unterstützt wird. Im Kristall treten zusätzlich zu der starken Wasserstoffbrücke OH···F zwei schwache Wasserstoffbrücken zwischen dem Anion und der Methylgruppe auf, es bilden sich daraus Ketten, die zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (s. Abb. 3.4).

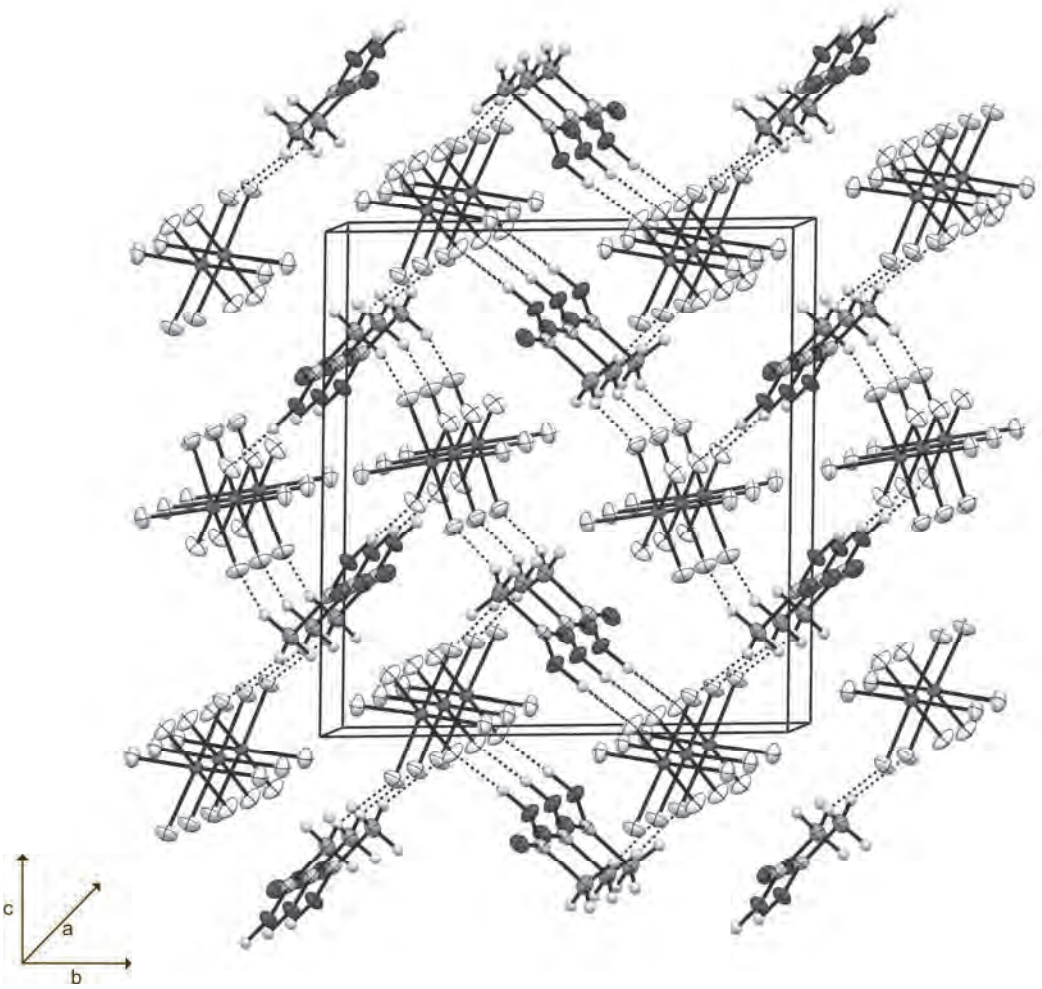


Abbildung 3.4 $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$-Salz mit Wasserstoffbrücken, Projektion entlang der ***a***-Achse.

Tabelle 3.3 Strukturdaten von $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$

Summenformel	$CH_4NO_2F_6Sb$
M [g/mol]	297.789
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\boldsymbol{P}2_1/\boldsymbol{c}$
a [pm]	501.88(6)
b [pm]	1151.58(13)
c [pm]	1258.6(2)
α [°]	90.0
β [°]	103.179(13)
γ [°]	90.0
Volumen [nm^3]	0.70826(16)
Z	4
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	2.7928(6)
F(000)	552
θ-Bereich [°]	4.17 - 25.00
Index-Bereiche	$-5 \le h \le 5, -12 \le k \le 13, -14 \le l \le 14$
Reflexionen, gemessen	4515
Reflexionen, eindeutig	1233 [R_{int} = 0.0294]
Daten/Beschränkungen/Parameter	1233 / 0 / 116
GOOF von F^2	1.016
R1, wR2 (2σ)	0.0196 / 0.0448
R1, wR2 (all)	0.0234 / 0.0457
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	0.390 / -0.915

4 Fazit

Die Protonierung von Nitromethan gelingt nur mit der bisher stärksten bekannten konjugierten Brønsted-Lewis-Säure HF/SbF_5. Bei Umsetzungen mit AsF_5 als Lewis-Säure konnte kein Salz isoliert werden. Die erhaltene Verbindung $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$ konnte sowohl durch eine Einkristall-Röntgenuntersuchung als auch schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Anders als von *Reed* vermutet, konnte gezeigt werden, dass bei Nitroverbindungen nicht immer eine Hemi-Protonierung vorliegt. Zusätzlich wurde die deuterierte Spezies $[CH_3NO_2D]^+[SbF_6]^-$ schwingungsspektroskopisch untersucht, um die O-D-Schwingung zu detektieren. Damit konnte belegt werden, dass die O-H-Schwingung im protonierten CH_3NO_2 bei ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen liegt und daher von den Methylschwingungen überlagert wird. Ebenfalls wurde das Kation mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen ($[CH_3NO_2A(AF)]^+$) quantenchemisch berechnet. Beide Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -40 °C stabil. Mögliche interessante Folgeexperimente könnten die Protonierung von CH_2FNO_2, CHF_2NO_2 und CF_3NO_2 zum Ziel haben, welche noch schwieriger sein sollte und somit zur Bestimmung der Acidität von sehr starken Supersäuren dienen könnte.

5 Experimenteller Teil

Synthese von $[CH_3NO_2A]^+[SbF_6]^-$

SbF_5 (1.00 mmol, 217 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert. Anschließend wird AF (A = H, D; ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert und das Gemisch auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und Nitromethan (1.00 mmol, 61 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mit Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges AF wird im dynamischen Vakuum bei -78 °C entfernt. Man erhält quantitativ einen farblosen kristallinen Feststoff, der bis -40 °C beständig ist und zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle enthält.

6 Literatur

[1] J. F. Coetzee, T. H. Chang, *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1541–1545.

[2] A. A. Kheir, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 817–818.

[3] a) G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6461–6464;
b) G. A. Olah, A. P. Fung, T. N. Rawdah, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4149–4153.

[4] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.

[5] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087.

[6] C. A. Reed, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13869–13876.

[7] J. Haidt, „Protonierung von Nitroaromaten in supersauren Systemen“, Bachelor-Arbeit, LMU München, 2008.

[8] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.

Nitroverbindungen

Protoniertes Nitrobenzol

Darstellung von $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

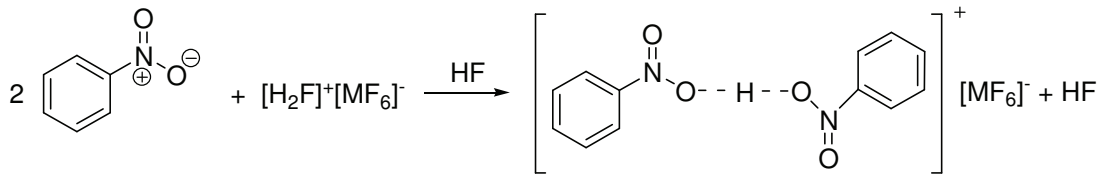
Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung des protonierten Nitrobenzols. Als Anionen wurden Hexafluoroarsenat und Hexafluoroantimonat verwendet. Zusätzlich wurde die deuterierte Hexafluoroantimonatverbindung hergestellt, um die Schwingungsspektroskopie eingehender diskutieren zu können. Ebenfalls konnte eine Strukturaufklärung an beiden Salzen durchgeführt werden.

1 Einleitung

Nitroverbindungen besitzen einen amphoteren Charakter, ihre Basizität ist jedoch sehr schwach.[1] Nitroverbindungen wurden in der Supersäurechemie zur Aciditätsbestimmung anhand der Hammett-Skala auf der Basis von UV/Vis-Indikatoren genutzt.[2] Protoniertes Nitrobenzol wurde bereits 1968 von *Olah* NMR-spektroskopisch nachgewiesen.[3] Eine Arbeit von *Reed* aus dem Jahre 2002, in der zum ersten Mal eine Röntgenstruktur des hemi-protonierten Nitrobenzols $[(PhNO_2)_2H]$-$[CHB_{11}H_5Cl_6]$ veröffentlicht wurde, gab Anlass zur Frage, ob Nitroaromaten generell hemi-protoniert vorliegen.[4] In diesem Kapitel stellen wir uns der Frage, ob das Gegenion einen Einfluss auf die Protonierung hat und setzen Nitrobenzol mit den sehr starken konjugierten Lewis-Brønsted-Säuren AsF_5/HF und SbF_5/HF um.

2 Darstellung

$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Nitrobenzol mit den supersauren Gemischen HF/AsF_5 und HF/SbF_5 nach der folgenden Gleichung :



Dabei wird das Nitrobenzol zur bereits gebildeten Supersäure gegeben. Das Gemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt. Nach Entfernen des sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs bei -78 °C im dynamischen Vakuum werden gelbe Feststoffe erhalten. Diese hydrolysieren spontan an Luft und sind temperaturlabil. Das erhaltene Salz ist bis -40 °C [SbF_6^-] bzw. -45 °C [AsF_6^-] beständig.

3 Charakterisierung

3.1 Schwingungsspektroskopie

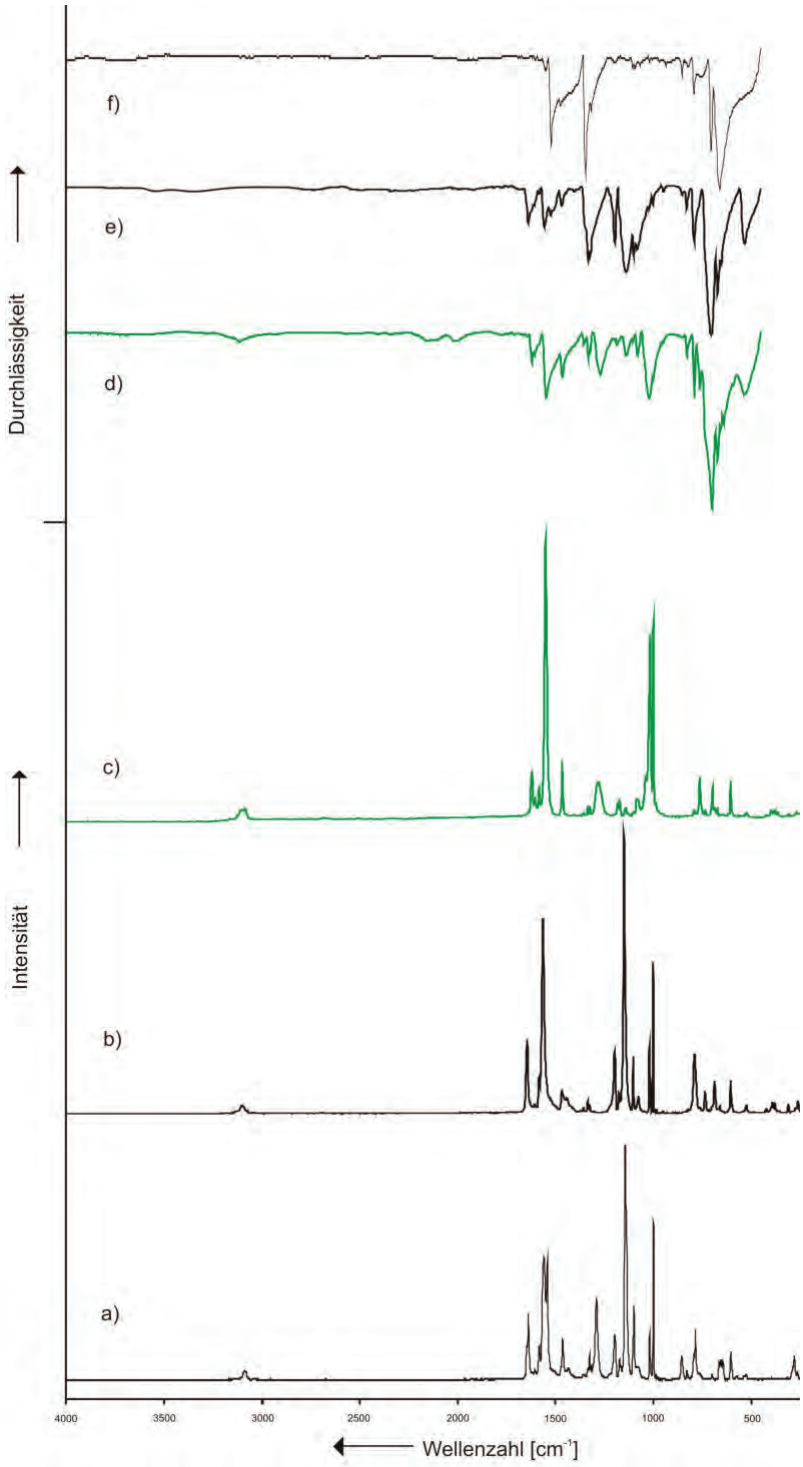


Abbildung 3.1. $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$: a) Raman-Spektrum, f) IR-Spektrum; $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$: b) Raman-Spektrum, e) IR-Spektrum; $[(C_6H_5NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$: c) Raman-Spektrum, d) IR-Spektrum.

Die IR- und Raman-Spektren von $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) und $[(C_6H_5NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$ sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 mit den dazugehörigen quantenchemisch berechneten Schwingungen für $[C_6H_5NO_2H]^+$ aufgeführt. Zur Berechnung der Schwingungen des freien Kations wurden die Parameter aus der Kristallstruktur übernommen; die Berechnung wurde auf PBE1PBE-Niveau mit dem 6-311G++(d,p)-Basissatz durchgeführt. Die berechneten Schwingungen zeigen, mit Ausnahme der O-H-Streckschwingung, eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten, deshalb wurde auf eine kostenintensive Rechnung unter Berücksichtigung des Dimers verzichtet.

In den beiden Schwingungsspektren kann die ν(OH)-Schwingung nicht detektiert werden. Die Salze weisen eine niedrige IR-Aktivität auf. Die quantenchemische Berechnung sagt für die ν(OH)-Schwingung einen theoretischen Wert von 3501 cm^{-1} voraus, welcher nach unseren Kenntnissen um 200 cm^{-1} überschätzt sein dürfte, wenn man von einer einfachen Protonierung ausgeht. Da bei der Berechnung nicht vom experimentell erhaltenen Dimer ausgegangen wurde, sollte die ν(OH)-Schwingung noch stärker, um ca. 500 cm^{-1}, rotverschoben sein, was bei der deuterierten Verbindung messbar ist. Durch die zweifache Koordination des Protons sollten die ν(OH)-Schwingung sehr geschwächt sein, was auch Grund für die geringe IR-Intensität sein könnte. Eine sehr schwache und relativ breite ν(OD)-Bande tritt im IR bei 2084 cm^{-1} auf, die Berechnung liefert jedoch einen um 500 cm^{-1} blauverschobenen Wert. Wendet man die Teller-Redlich-Regel auf den erhaltenen Wert an, so kommt man zu einem theoretischen Wert von 2947 cm^{-1} für die O-H-Streckschwingung, was die Annahme unterstützt, dass die ν(OH)-Schwingung stark rotverschoben auftreten sollte. Die Spektren weisen, wie für die protonierte Spezies erwartet, zwei stärker verschobene N-O-Streckschwingungen auf als das Edukt. Diese treten in den Bereichen um 1650 cm^{-1} und um 1000 cm^{-1}, im Vergleich zum Edukt bei 1525 cm^{-1} und 1346 cm^{-1}, auf und besitzen im IR-Spektrum eine für Nitroverbindungen typische Bandenform.[5] Die neu auftretenden Deformationsschwingungen konnten nur in einem Fall bei der deuterierten Verbindung im Raman-Spektrum detektiert werden. Alle weiteren Schwingungen werden kaum von der Protonierung beeinflusst und treten in den zu erwartenden Bereichen auf, was in guter Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Werten steht. Die Anionen weisen in beiden Fällen verzerrte Geometrien auf, welche stark von der O_h-

Symmetrie abweichen. Durch die Symmetrieerniedrigung treten bis zu neun Schwingungen auf, im Vergleich zu den erwarteten fünf Schwingungen bei idealer oktaedrischer Symmetrie.

Tabelle 3.1 Beobachtete und berechnete Schwingungen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) und $[(C_6H_5NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$

$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$		$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$		$[(C_6H_5NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$		$C_6H_5NO_2H^+$	$C_6H_5NO_2D^+$	Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc.	calc.	
						3501 (406/90)		ν(OH)
				3116 vw		3091 (11/87)	3108 (11/87)	ν(CH)
						3081 (10/125)	3098 (10/125)	ν(CH)
	3093 (5)		3106 (3)		3090 (5)	3074 (6/84)	3090 (6/84)	ν(CH)
						3071 (2/79)	3088 (2/79)	ν(CH)
						3058 (0.1/63)	3074 (0,1/63)	ν(CH)
				2084 vw			2564 (228/43)	ν(OD)
	1642 (29)	1639 w	1648 (27)	1620 vw	1622 (19)	1667 (284/57)	1657 (252/55)	ν(NO)
1553 vw	1562 (53)	1556 w	1586 (14)	1574 w	1586 (22)	1560 (191/83)	1567 (195/83)	ν(CC)
1521 s	1545 (53)	1524 vw	1565 (70)		1552 (100)	1541 (87/26)	1549 (136/43)	ν(CC)
1475 w	1466 (18)	1468 vw	1469 (9)	1463 vw	1467 (22)	1431 (37/7)	1439 (36/8)	ν(CC)
	1436 (5)					1428 (13/4)	1434 (19/1)	ν(CC)
						1382 (2/7)		δ(NOH)
1346 vs	1329 (12)	1332 m, sh	1337 (5)	1332 vw, sh	1336 (6)	1357 (31/3)	1365 (31/3)	ν(CC)
1317 w	1294 (35)			1270 w	1327 (6)	1285 (14/1)	1293 (45/2)	δ(CH)
				1185 vw	1281 (14)		1276 (334/5)	ν(CN)
1194 vw	1200 (19)	1195 w	1199 (23)	1138 vw	1173 (7)	1172 (203/14)	1161 (17/1)	δ(CH)
				1102 vw	1144 (5)	1140 (7/6)	1147 (2/7)	δ(CH)
	1147 (100)	1139 m	1151 (100)			1125 (549/22)		ν(CN)
1105 vw	1102 (69)	1099 m,sh	1105 (21)	1079 vw	1086 (9)	1080 (2/1)	1086 (0.2/2)	δ(CH)
	1022 (20)		1022 (24)	1021 w	1019 (67)	1048 (130/6)	1063 (31/3)	ν(NO)
						993 (1/0)	998 (91/5)	ν(CC)
	1002 (69)	1001 vw	1003 (54)			992 (1/35)	997 (0.5/0.2)	δ(CH)
					1002 (71)		995 (266/64)	δ(NOD)
						969 (0/0)	974 (0/0.1)	δ(CH)
933 w						962 (13/22)	967 (14/22)	δ(CC)
851 w	858 (11)					938 (2/0)	944 (2/0)	δ(CH)
	831 (4)			828 vw		800 (0/0)	805 (0.3/0.3)	δ(CH)
						767 (24/0)	772 (24/0)	δ(CH)
792 w	788 (22)	790 w	791 (21)	789 w	764 (16)	759 (0/30)	734 (1/20)	δ(ONO)
	704 (3)			761 w		692 (64/0)	696 (59/0.1)	δ(CC)
	657 (9)					636 (33/0)	624 (28/0.1)	δ(CNO)
	607 (13)					620 (21/0)	609 (46/1)	δ(CC)
						580 (1/9)	583 (1/10)	δ(CC)
	528 (2)		526 (3)			513 (134/3)		δ(NOH)
						505 (6/3)	503 (8/3)	δ(CNO)
						395 (13/1)	421 (14/0)	δ(CC)
			394 (4)			390 (2/12)	389 (1/12)	δ(CNO)
						369 (3/0)	378 (9/0.5)	δ(CC)
							352 (50/2)	δ(NOD)
			263 (5)			242 (1/0)	240 (1/0.1)	δ(CCN)
						148 (2/1)	147 (3/1)	δ(CCN)
						75 (0/0.5)	74 (0.1/1)	δ(ONO)

Berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(d,p), Skalierungsfaktor 0.95 (H) und 0.955 (D) für die berechneten Frequenzen, IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in $Å^4μ^{-1}$ bzw. in %.

Tabelle 3.2 Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten der Anionen von $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) und $[(C_6H_5NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$

$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$		$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$		$[(C_6H_5NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
704 s	667 (8)		738 (8)		700 (13)
658 vs		700 vs		699 vs	674 (5)
	650 (8)	671 s	689 (22)	672 s	606 (15)
	645 (8)	653 m	606 (22)	640 m	401 (4)
	282 (11)	531 w	380 (4)	534 w	
			312 (4)		

IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in $Å^4μ^{-1}$ bzw. in %.

Vergleicht man die erhaltenen Spektren mit den von *Reed* veröffentlichten, so fällt auf, dass in seiner Arbeit die $\nu_s(NO_2)$ bei 1325 cm^{-1} und die zweite $\nu_{as}(NO_2)$ bei 1567 cm^{-1} zugeordnet wurden. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Wie deutlich in Tabelle 3.1 zu erkennen ist, sind die von *Reed* zugeordneten $\nu(NO_2)$-Schwingungen der ν(CC) des Aromaten zuzuordnen, wenn man die theoretischen Rechnungen in Betracht zieht. Des Weiteren sei erwähnt, dass eine Aufspaltung von nur 240 cm^{-1}, wie von *Reed* angenommen, eher unwahrscheinlich ist, da die Aufspaltung für alle Nitroverbindungen mindestens 500 cm^{-1} beträgt, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte.

3.2 Strukturelle Eigenschaften

$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$ konnte kristallin erhalten werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Einheitszelle kristallisiert (s. Tab. 3.4). Alle Atome, auch die Wasserstoffatome, wurden mittels Fourier-Synthese gefunden. Abbildung 3.2 zeigt das Salz mit der Wasserstoffbrückenbindung und dem elektrostatischen Kontakt zwischen dem Fluoratom und dem formal positiv geladenen Stickstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Salz sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

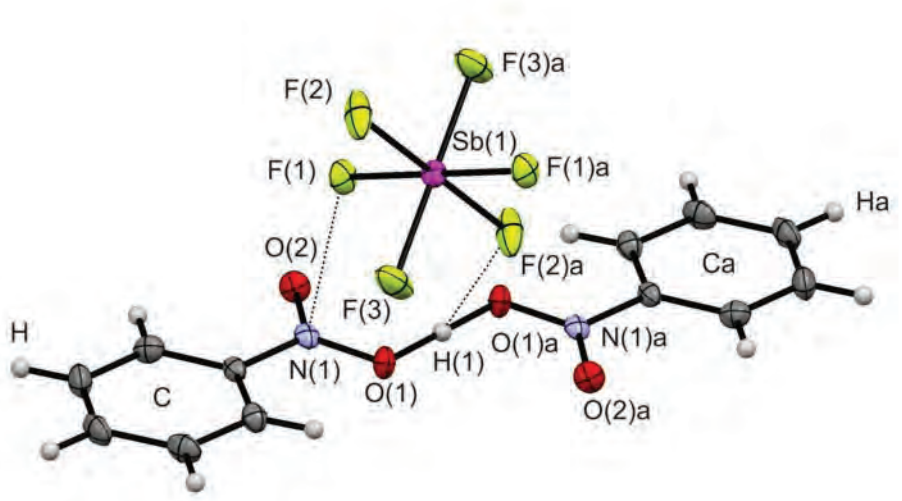


Abbildung 3.2 $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischem Kontakt zwischen dem Fluoratom und dem Stickstoffatom (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: 1 - x, -y + 2, -z + 1.

Das Kation weist reguläre Benzolringe, die jeweils mit einer einfachen C-N-Bindung substituiert sind, auf. Wie zu erwarten, erhält man durch die Protonierung zwei unterschiedlich lange N-O-Bindungen (s. Abb. 3.2). Bei der Protonierung von Nitrobenzol teilen sich zwei Nitrobenzolmoleküle das acide Proton. Es tritt eine N-O-Doppelbindung mit einer Länge von 120.6(3) pm auf, welche um 2.2 pm länger ist als im

protonierten Nitromethan. Die N-O-Einfachbindung mit einer Bindungslänge von 127.6(3) pm ist um 2.8 pm kürzer als im protonierten Nitromethan. Beides ist mit der schwächeren Bindung des Protons durch die Hemi-Protonierung zu erklären. Die lineare O···H···O-Wasserstoffbrücke besitzt eine Länge von 246.9(3) pm, was einer starken Wasserstoffbrücke entspricht.

Tabelle 3.3 Experimentell erhaltene Werte für $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$ und quantenchemisch berechnete Werte für $[C_6H_5NO_2H]^+$

	$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$	$[C_6H_5NO_2H]^+$
		PBE1PBE
	exp.	6-311++G(d,p)
d(O-H)	123.4(2)	97.6
d(N-O)	127.6(3)	133.1
d(N=O)	120.6(3)	118.5
d(N-C)	145.0(4)	139.9
a(N-O-H)	111.8(2)	105.7
a(O=N-O)	122.2(2)	119.6

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Der H···F-Kontakt hingegen kann mit einer Länge von 263.4(3) pm nicht mehr als Van-der-Waals-Bindung angesehen werden, da er um ca. 10 pm länger ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Fluor und Wasserstoff. Die Lage des Anions ist womöglich eher durch elektrostatische Wechselwirkung eines Fluoratoms des Anions mit dem positiv geladenen Stickstoff zu erklären. Die planare Einheit um den Stickstoff wird von zwei Anionen von oben und unten koordiniert. Der N···F-Abstand beträgt 283.4(3) pm, was die Summe der Van-der-Waals-Radien um 6 % unterschreitet und somit einer Wechselwirkung entspricht. Diese sandwichartige Einheit entsteht durch den Donoreffekt der negativen Ladung der Fluoratome, welche mit den leeren p_z-Orbitalen des Stickstoffs interagieren. Dies wurde bereits bei $[(CH_3)_2CF]^+[AsF_6]^-$ von *Christe* beschrieben, wobei dort das Zentrum des Carbeniumions stabilisiert wird.[6] Das Stickstoffatom wird von beiden Seiten durch jeweils ein Fluoratom eines Anions koordiniert. Dies führt zu einer sandwichartigen AB-Schichtstruktur parallel zur *b*-Achse (s. Abb. 3.3). Die $[SbF_6]^-$-Anionen weisen eine verzerrte oktaedrische Geometrie auf, welche auch durch die Schwingungsspektren unterstützt wird.

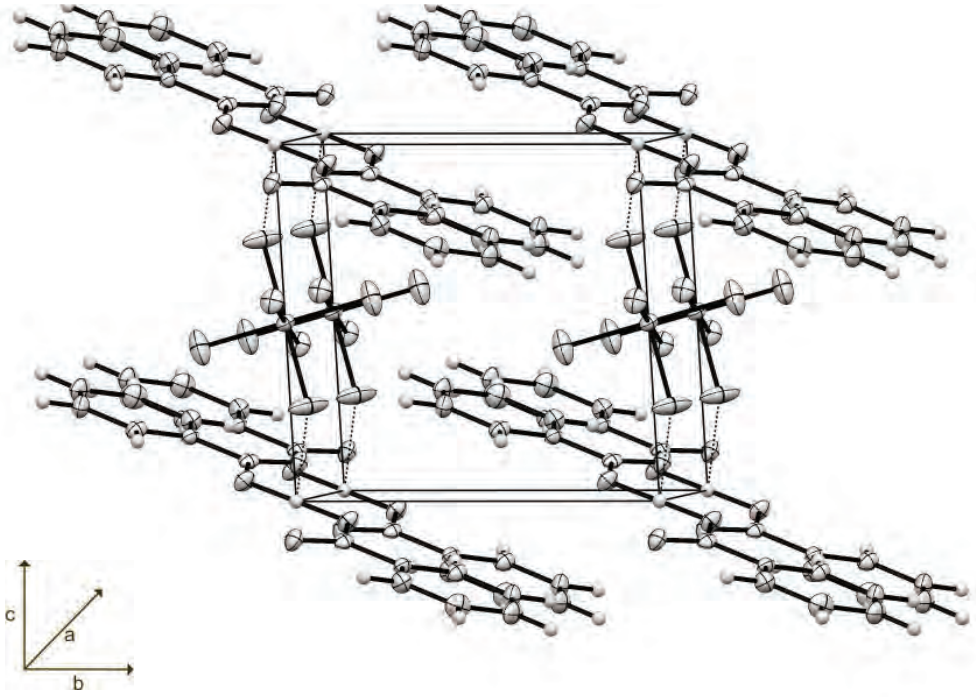


Abbildung 3.3 $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$-Salz mit Wasserstoffbrücken, Projektion entlang der ***a***-Achse.

Im Vergleich zu der von *Reed* erhaltenen Struktur ist der O···O-Abstand zwischen den Nitrobenzolemolekülen mit 246.9(3) pm geringfügig kürzer als die 248.4(3) pm in $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[CHB_{11}H_5Cl_6]^-$. Dies ist insofern interessant, da *Reed* in seiner Arbeit darauf hinweist, dass das Proton nicht lokalisiert werden konnte und er daher von einer Fehlordnung ausgeht. Dies ist auch in der von ihm gezeigten Elektronendichtekarte erkennbar. In der vorliegenden Arbeit ist dies nicht der Fall, sofern ein Hexafluoroantimonat verwendet wird. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturaufklärung weisen keine Fehlordnung auf, was auch im Einklang mit dem geringeren O···O-Abstand ist, der erhalten wurde. Das Hexafluoroarsenat, welches im Folgenden näher diskutiert wird, weist dieselben Tendenzen auf wie das Hexafluoroantimonat.

Tabelle 3.4 Strukturdaten von $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$

Summenformel	$C_{12}H_{11}N_2O_4F_6Sb$
M [g/mol]	482.977
Temperatur [K]	123(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	707.63(4)
b [pm]	759.82(4)
c [pm]	781.73(4)
α [°]	88.717(5)
β [°]	73.619(5)
γ [°]	88.240(4)
Volumen [nm^3]	0.40302(4)
Z	1
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	1.99001(20)
F(000)	234
θ-Bereich [°]	4.29 - 24.99
Index-Bereiche	$-5 \le h \le 8, -7 \le k \le 9, -8 \le l \le 9$
Reflexionen, gemessen	2511
Reflexionen, eindeutig	1405 [R_{int} = 0.0296]
Daten/Beschränkungen/Parameter	1405 / 0 / 115
GOOF von F^2	1.025
R1, wR2 (2σ)	0.0273 / 0.0564
R1, wR2 (all)	0.02381 / 0.0566
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	0.670 / -0.836

$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$ konnte kristallin erhalten werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Einheitszelle kristallisiert (s. Tab. 3.6). Alle Wasserstoffatome konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 3.4 zeigt das Salz mit der Wasserstoffbrückenbindung und dem elektrostatischen Kontakt zwischen dem Fluoratom und dem formal positiv geladenen Stickstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Salz sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

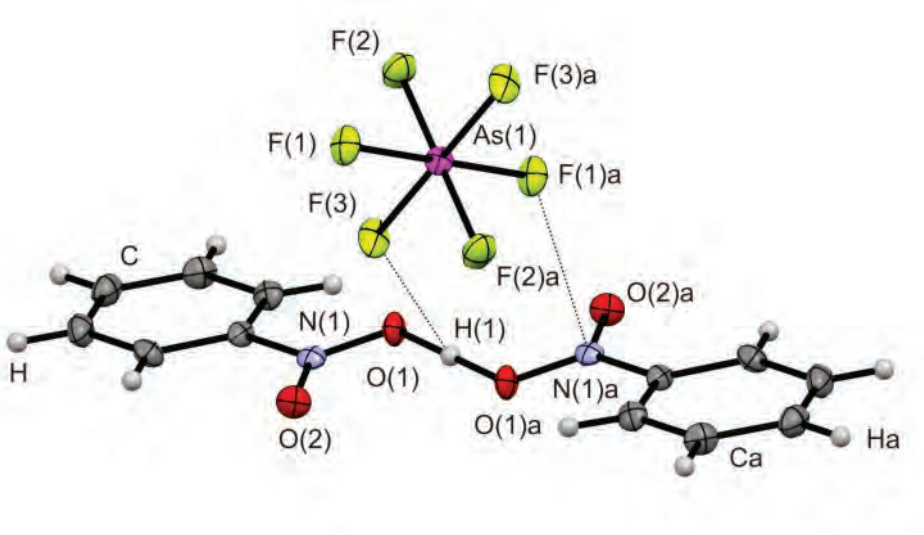


Abbildung 3.4 $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindung und elektrostatischer Wechselwirkung (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: 1 - x, -y + 2, -z + 1.

Das Kation weist wie im Falle der $[SbF_6]^-$-Verbindung reguläre Benzolringe, die jeweils mit einer einfachen C-N-Bindung substituiert sind, auf. Wie zu erwarten, erhält man durch die Protonierung zwei unterschiedlich lange N-O-Bindungen (s. Abb. 3.4). Die Bindungslängen im Kation unterscheiden sich kaum von denen des Hexafluoroantimonats. Die lineare O···H···O-Wasserstoffbrücke besitzt eine Länge von 246.4(3) pm, was einer starken Wasserstoffbrücke entspricht und ebenfalls keinen großen Einfluss des Anions zeigt.

Tabelle 3.5 Experimentell erhaltene Werte für $[CH_3NO_2H]^+[AsF_6]^-$ und $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$

	$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$	$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$
	exp.	exp.
d(O-H)	123.2(2)	123.4(2)
d(N-O)	128.1(3)	127.6(3)
d(N=O)	120.7(3)	120.6(3)
d(N-C)	144.6(4)	145.0(4)
a(N-O-H)	111.4(2)	111.8(2)
a(O=N-O)	121.9(3)	122.2(2)

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Der H···F-Kontakt kann auch in dieser Verbindung nicht als Bindung angesehen werden, da er ebenfalls um ca. 10 pm länger ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Fluor und Wasserstoff. Die Lage des Hexafluoroarsenat-Anions ist wie im Hexafluoroantimonat durch den Donoreffekt der negativen Ladung der Fluoratome zu erklären, welche mit den leeren p_z-Orbitalen des Stickstoffs interagieren. Der N···F-Abstand beträgt 283.2(2) pm, was die Summe der Van-der-Waals-Radien um 6 % unterschreitet und somit einer Wechselwirkung entspricht. Die $[AsF_6]^-$-Anionen weisen eine verzerrte oktaedrische Geometrie auf, welche auch durch die Schwingungsspektren unterstützt wird. Die oben beschriebene Wechselwirkung zwischen den Anionen und den Stickstoffzentren führt zu einer AB-Schichtstruktur parallel zur *b*-Achse (s. Abb. 3.5), welche identisch mit der oben beschriebenen Kristallstruktur des Hexafluoroantimonates ist.

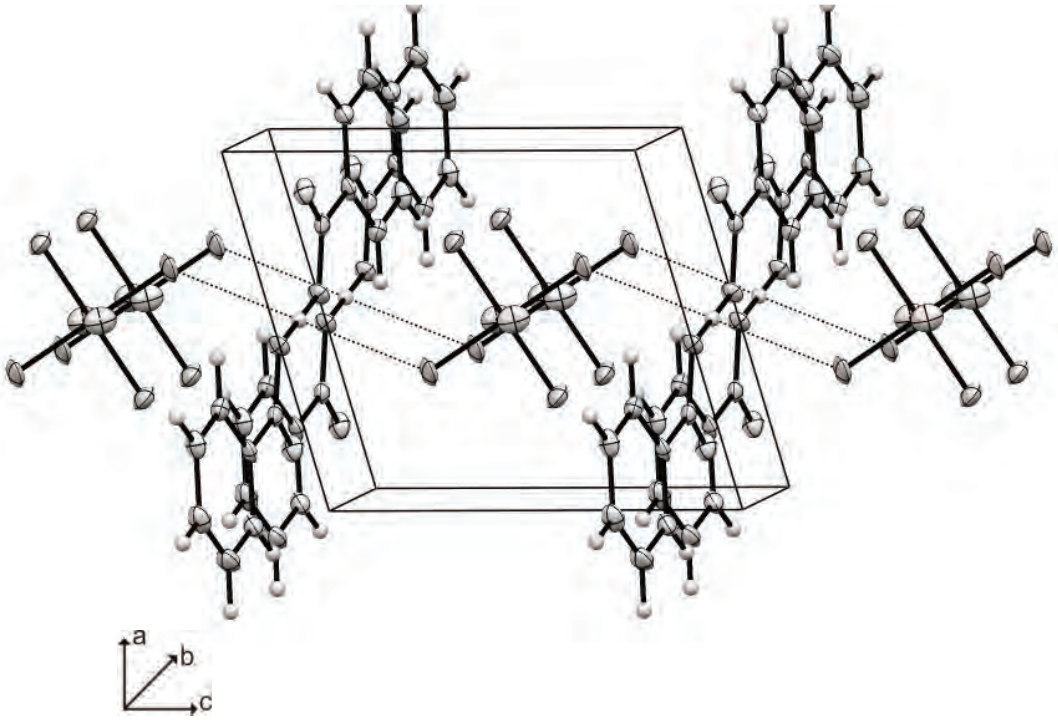


Abbildung 3.5 $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$-Salz mit elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Stickstoffatomen und Fluoratomen, Projektion entlang der ***b***-Achse.

Tabelle 3.6 Strukturdaten von $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$

Summenformel	$C_{12}H_{11}N_2O_4F_6As$
M [g/mol]	436.139
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	692.84(8)
b [pm]	759.44(8)
c [pm]	765.37(9)
α [°]	88.577(9)
β [°]	73.922(10)
γ [°]	88.041(9)
Volumen [nm^3]	0.38669(8)
Z	1
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	1.8729(4)
F(000)	216
θ-Bereich [°]	4.34 - 24.98
Index-Bereiche	$-8 \le h \le 7, -9 \le k \le 5, -9 \le l \le 9$
Reflexionen, gemessen	2464
Reflexionen, eindeutig	1334 [R_{int} = 0.0438]
Daten/Beschränkungen/Parameter	1334 / 0 / 115
GOOF von F^2	0.936
R1, wR2 (2σ)	0.0374 / 0.0677
R1, wR2 (all)	0.0503 / 0.0699
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	0.669 / -0.875

4 Fazit

Die Protonierung von Nitrobenzol gelingt mit den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF_5 und HF/AsF_5. Die erhaltene Verbindungen $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) weisen beide eine Hemi-Protonierung auf. Beide Salze konnten sowohl röntgenographisch als auch schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Wie bei der von *Reed* veröffentlichten Struktur teilen sich zwei Nitrobenzol-Moleküle das Proton. Beide Kationen weisen trotz unterschiedlicher Anionen eine ähnliche Struktur auf. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Hemi-Protonierung nicht direkt von der Säurestärke abhängig ist. Die erhaltenen AB-Schichtstrukturen lassen sich durch den Donoreffekt der negativen Ladung der Fluoratome erklären, welche mit den leeren p_z-Orbitalen des Stickstoffs interagieren. Ein Kation wird dabei von jeweils zwei Anionen koordiniert. Die erhaltenen Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -40 °C stabil.

5 Experimenteller Teil

Synthese von $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$

SbF_5 (1.00 mmol, 217 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, dazu wird HF (ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und Nitrobenzol (1.00 mmol, 123.06 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Mischung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges HF wird im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung (-78 °C) entfernt. Man erhält quantitativ gelbe Kristalle, die bis -40 °C stabil sind und sich zur Röntgenstrukturuntersuchung eignen.

Synthese von $[(C_6H_5NO_2)_2A]^+[AsF_6]^-$ (A = H, D)

AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, dazu wird AF (A = H, D; ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und Nitrobenzol (1.00 mmol, 123.06 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Mischung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges AF und AsF_5 wird im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung (-78 °C) entfernt. Man erhält quantitativ gelbe Kristalle, die bis -45 °C stabil sind und sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

6 Literatur

[1] R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2542–2551.

[2] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087.

[3] G. A. Olah, T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6461–6464;

[4] D. Stasko, S. P. Hoffmann, K.-C. Kim, N. L. P. Fackler, A. S. Larsen, T. Drovetskaya, F. S. Tham, C. A. Reed, C. E. F. Rickard, P. D. W. Boyd, E. S. Stoyanov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13869–13876.

[5] J. Haidt, „Protonierung von Nitroaromaten in supersauren Systemen“, Bachelor-Arbeit, LMU München, 2008.

[6] K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481–487.

Nitroverbindungen

Protoniertes *o*-Nitrotoluol

Darstellung von $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)

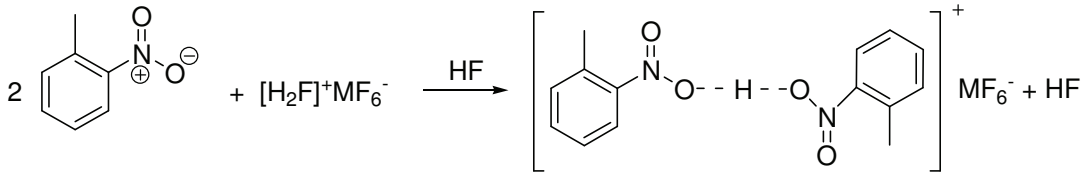
Der nachfolgende Abschnitt befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung des protonierten *o*-Nitrotoluols. Als Anionen wurden Hexafluoroarsenat und Hexafluoroantimonat verwendet. Zusätzlich wurde das deuterierte Hexafluoroantimonat hergestellt, um die Schwingungsspektroskopie eingehender diskutieren zu können. Ebenfalls konnte eine Strukturaufklärung an beiden Salzen durchgeführt werden.

1 Einleitung

Nitroverbindungen besitzen einen amphoteren Charakter, ihre Basizität ist jedoch sehr schwach.[1] Nitroverbindungen wurden in der Supersäurechemie zur Aciditätsbestimmung anhand der Hammett-Skala auf der Basis von UV/Vis-Indikatoren genutzt.[2,3] Protoniertes *o*-Nitrotoluol wurde bisher nicht untersucht. Eine Arbeit von *Reed* aus dem Jahre 2002, in der zum ersten Mal eine Röntgenstruktur des hemi-protonierten Nitrobenzols $[(PhNO_2)_2H]$-$[CHB_{11}H_5Cl_6]$ veröffentlicht wurde, gab Anlass zur Frage, ob Nitroaromaten generell hemi-protoniert vorliegen.[4] In diesem Kapitel stellen wir uns der Frage, ob die zusätzliche Methylgruppe in *ortho*-Position einen Einfluss auf die Protonierung hat und wenn ja, ob es ein sterischer Effekt ist oder ob der induktive Effekt einer Methylgruppe in *ortho*-Position am Aromaten die Protonierung maßgeblich beeinflusst.

2 Darstellung

$[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) bilden sich quantitativ bei der Reaktion von *o*-Nitrotoluol mit den supersauren Gemischen HF/AsF_5 und HF/SbF_5 nach der folgenden Gleichung:



Dabei wird *o*-Nitrotoluol zur bereits gebildeten Supersäure gegeben. Das Gemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt. Nach Entfernen des sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs bei -78 °C im dynamischen Vakuum werden gelbe Nadeln erhalten. Diese hydrolysieren spontan an Luft und sind temperaturlabil. Das erhaltene Salz ist bis -40 °C (SbF_6^-) bzw. -45 °C (AsF_6^-) beständig.

3 Charakterisierung

3.1 Schwingungsspektroskopie

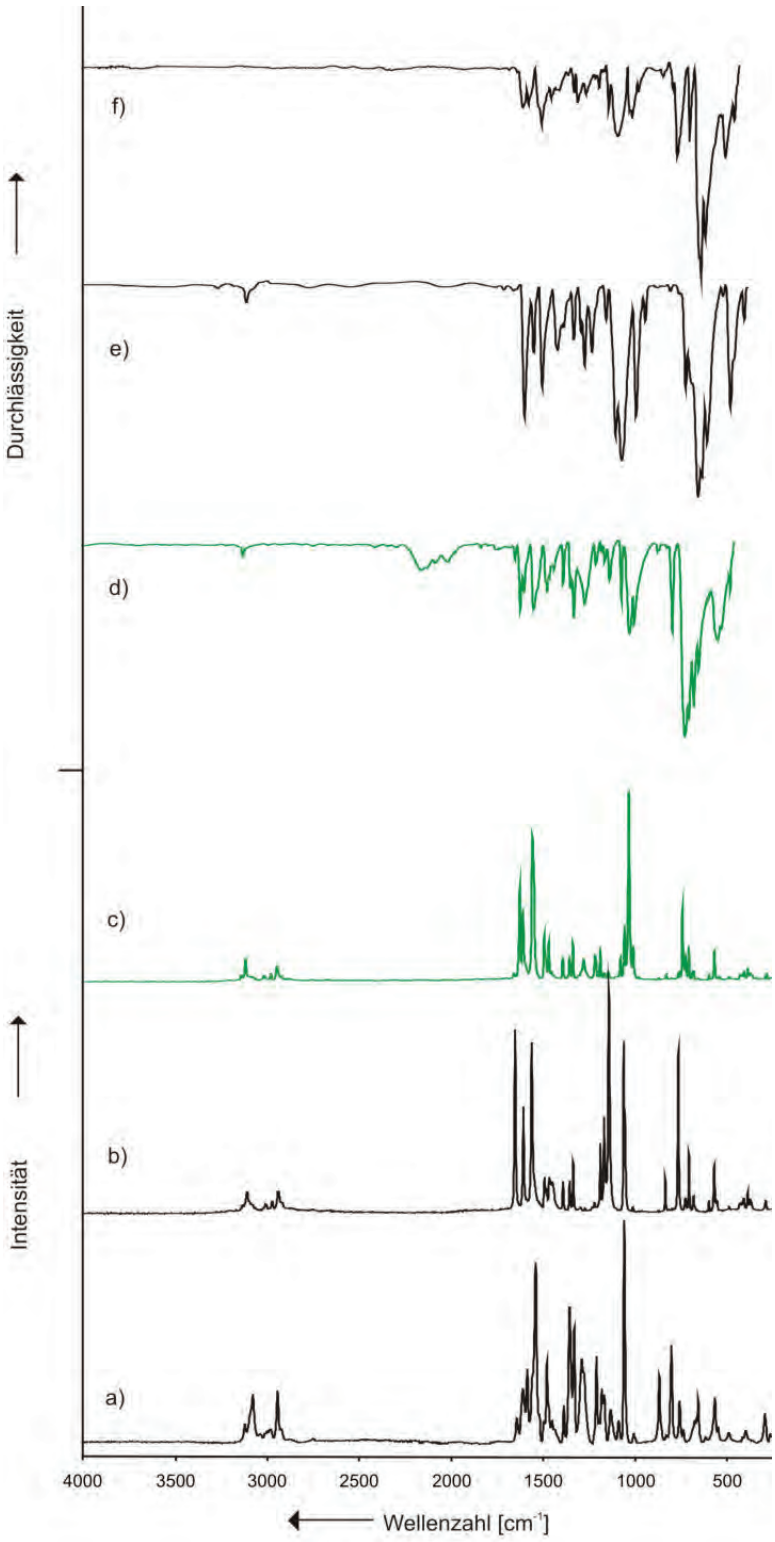


Abbildung 3.1 $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$: a) Raman-Spektrum, f) IR-Spektrum; $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$: b) Raman-Spektrum, e) IR-Spektrum; $[(C_7H_7NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$: c) Raman-Spektrum, d) IR-Spektrum.

Die IR- und Raman-Spektren von $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) und $[(C_7H_7NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$ sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die beobachteten Schwingungen sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 mit den dazugehörigen quantenchemisch berechneten Schwingungen für $[C_7H_7NO_2A]^+$ aufgeführt. Zur Berechnung der Schwingungen des freien Kations wurden die Parameter aus der Kristallstruktur übernommen; die Berechnung wurde auf PBE1PBE-Niveau mit dem 6-311G++(d,p)-Basissatz durchgeführt. Die berechneten Schwingungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten, deshalb wurde auf eine kostenintensive Rechnung unter Verwendung des Dimers verzichtet.

In den beiden Schwingungsspektren kann die ν(OH)-Schwingung nicht detektiert werden. Die quantenchemische Berechnung sagt für die ν(OH)-Schwingung einen theoretischen Wert von 3514 cm^{-1} voraus, welcher wie im protonierten Nitrobenzol um ca. 500 cm^{-1} überschätzt ist, da man bei der Berechnung nicht vom experimentell erhaltenen Dimer ausgegangen ist. Eine breite ν(OD)-Bande tritt im IR bei 2087 cm^{-1} auf, die Berechnung liefert jedoch einen um 500 cm^{-1} blauverschobenen Wert, weil in der Rechnung die Bindung des Protons an zwei Moleküle nicht berücksichtigt wurde. Wendet man die Teller-Redlich-Regel auf den gemessenen Wert an, so kommt man zu einem theoretischen Wert von 2951 cm^{-1} für die O-H-Streckschwingung, was die Annahme unterstützt, das die ν(OH)-Schwingung stark rotverschoben auftreten sollte und womöglich unter den ν(CH)-Schwingungen liegt. Die Werte sind, wie zu erwarten, denen des entsprechenden protonierten Nitrobenzols sehr ähnlich. Die Spektren weisen, wie für die protonierte Spezies erwartet, zwei im Vergleich zum Edukt stärker verschobene N-O-Streckschwingungen auf. Diese treten im Bereich um 1640 cm^{-1} und 1050 cm^{-1}, im Vergleich zum Edukt mit 1515 cm^{-1} und 1298 cm^{-1}, auf und besitzen im IR-Spektrum eine für Nitroverbindungen typische Bandenform.[5] Alle weiteren Schwingungen werden kaum von der Protonierung beeinflusst und treten in den zu erwartenden Bereichen auf, was in guter Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Werten steht. Die Hexafluoroarsenat-Anionen weisen in beiden Fällen verzerrte Geometrien auf, welche stark von der O_h-Symmetrie abweichen. Durch die Symmetrieerniedrigung treten bis zu neun Schwingungen auf. Das Hexafluoroantimonat-Anion besitzt eine unverzerrte O_h-Symmetrie.

Tabelle 3.1 Beobachtete und berechnete Schwingungen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) und $[(C_7H_7NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$.

$[(C_7H_7NO_2)_2H][SbF_6]^-$		$[(C_7H_7NO_2)_2H][AsF_6]^-$		$[(C_7H_7NO_2)_2D][AsF_6]^-$		$[C_7H_7NO_2H]^+$		$[C_7H_7NO_2D]^+$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc.		calc.		
						3514	(377/100)			v(OH)
	3116 (8)	3133 vw	3108 (10)	3132 vw	3110 (12)	3097	(11/81)	3102	(10/124)	v(CH)
	3072 (21)					3076	(3/139)	3090	(5/91)	v(CH)
						3066	(0.5/117)	3083	(0.2/118)	v(CH)
						3055	(0/60)	3071	(0/58)	v(CH)
					3009 (4)	3014	(7/41)	3032	(5/41)	v(CH)
	2973 (7)		2971 (6)		2972 (5)	2958	(0/67)	2991	(0.1/70)	v(CH)
	2938 (24)		2938 (10)		2939 (8)	2902	(6/197)	2928	(3/209)	v(CH)
				2087 vw, br				2559	(206/42)	v(OD)
1624 w	1634 (13)	1647 s	1646 (82)	1618 w	1619 (50)	1656	(263/45)	1637	(215/46)	v(NO)
1592 w	1601 (25)	1598 w	1601 (48)	1598 w	1601 (38)	1577	(152/51)	1567	(359/96)	v(CC)
	1577 (35), 1532 (81)									v(CC)
1521 w		1552 m	1555 (76)	1547 w	1549 (77)	1519	(110/28)	1536	(23/5)	v(CC)
1471 vw	1471 (37)	1470 w, sh	1486 (16)	1473 w	1486 (25)	1444	(79/2)	1456	(74/11)	v(CC)
	1442 (11)		1459 (16)		1461 (21)	1415	(4/3)	1427	(2/1)	δ(CH)
						1394	(9/13)	1405	(16/10)	δ(CH)
	1378 (18)	1384 w	1385 (15)	1384 w	1385 (13)	1392	(16/10)	1398	(55/4)	v(CC)
						1376	(0.3/8)	1000	(277/34)	δ(NOA)
1343 vw	1348 (60)		1348 (15)	1326 w	1348 (13)	1346	(11/24)	1352	(9/19)	v(CC)
1326 vw	1322 (51)	1325 w	1329 (23)		1330 (20)	1321	(70/15)	1332	(76/16)	δ(CH)
	1281 (38)			1267 w	1271 (12)			1284	(245/1)	δ(CH)
1209 vw	1200 (44)	1210 vw	1214 (5)	1206 vw	1209 (14)	1250	(14/5)	1246	(35/4)	δ(CH)
	1172 (32)		1181 (32)	1158 vw	1180 (18)	1184	(53/4)	1177	(38/12)	v(CC)
1158 w	1158 (30)	1161 s	1161 (43)	1131 w	1137 (5)	1157	(197/16)	1152	(8/7)	v(CN)
				1067 w	1071 (13)	1141	(179/4)	1121	(15/4)	δ(CH)
1108 w	1124 (23)	1128 vs	1134 (100)	1022 m	1025 (100)	1122	(254/7)	1029	(19/19)	δ(CH)

$[(C_7H_7NO_2)_2H][SbF_6]^-$		$[(C_7H_7NO_2)_2H][AsF_6]^-$		$[(C_7H_7NO_2)_2D][AsF_6]^-$		$[C_7H_7NO_2H]^+$		$[C_7H_7NO_2D]^+$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc.		calc.		
	1080 (15)	1051 s	1054 (78)	997 m	1002 (19)	1023	(29/33)	1003	(6/0.1)	δ(CH)
1030 w	1050 (100)		1048 (47)		1048 (30)	1019	(152/5)	1063	(11/11)	ν(NO)
	998 (6)	1001 s	1004 (3)			994	(8/0.1)	994	(0.3/0.2)	δ(CH)
						990	(0.1/0.2)			δ(CH)
						961	(6/3)	968	(38/2)	δ(CH)
						954	(0/0)	965	(0.1/0.1)	δ(CH)
861 vw	858 (31)		826 (16)			843	(0/0.2)	851	(0/0.2)	δ(CH)
785 m	793 (45)				821 (4)	793	(1/0.5)	796	(1/2)	δ(CC)
				788 m		764	(25/0.1)	772	(26/0.1)	δ(CCN)
	748 (20)	786 m	756 (73)	720 vs		721	(1/35)	704	(48/0)	δ(CH)
719 m	727 (7)	720 vs	716 (7)		716 (15)	701	(47/0)	697	(3/24)	δ(CC)
						648	(0.1/0.2)	649	(1/0.2)	δ(CC)
634 vs		547 m				635	(30/0.2)	605	(45/3)	δ(ONO)
				541 m		534	(4/14)	531	(8/13)	δ(CCC)
						502	(4/3)	525	(2/5)	δ(CNO)
525 m						501	(112/3)	276	(44/2)	δ(NOA)
476 w	480 (5)	473 vw		472 w		454	(17/0.2)	463	(18/0.1)	δ(CC)
	388 (6)					394	(0.1/10)	414	(9/0.1)	δ(CC)
						390	(21/1)	374	(1/10)	δ(CC)
						349	(1/4)	355	(0.7/2)	δ(CCC)
						262	(0.2/1)	261	(0.6/0.1)	δ(CNO)
						257	(0.5/0.3)	255	(0.2/1)	δ(CH)
						207	(6/0.6)	208	(8/0.6)	δ(CC)
						116	(0.1/0.6)	113	(0.4/1)	δ(CCN)
						59	(0/0)	52	(0.5/0.4)	δ(ONO)

Berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(d,p), Skalierungsfaktor 0.95 (H) und 0.955 (D) für die berechneten Frequenzen, IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in $Å^4μ^{-1}$ bzw. in %.

Tabelle 3.2 Beobachtete Schwingungen [cm^{-1}] und Intensitäten für die Anionen der Verbindungen $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) und $[(C_7H_7NO_2)_2D]^+[AsF_6]^-$

$[(C_6H_5NO_2)_2H][SbF_6]^-$		$[(C_6H_5NO_2)_2H][AsF_6]^-$		$[(C_6H_5NO_2)_2D][AsF_6]^-$	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
			698 (27)		
		672 vs	672 (8)		734 (39)
			588 (6)	696 vs	699 (19)
657 vs			560 (22)	672 vs	589 (4)
	646 (20)		399 (7)	644 s	560 (17)
	556 (20)		378 (10)		378 (7)
	284 (16)		363 (7)		399 (6)

IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in %.

3.2 Strukturelle Eigenschaften

$[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$ konnte kristallin erhalten werden. Die Röntgenstrukturaufklärung zeigt, dass es in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle kristallisiert (s. Tab. 3.4). Alle Wasserstoffatome konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 3.2 zeigt das Salz mit der Wasserstoffbrückenbindung und dem elektrostatischen Kontakt zwischen dem Fluoratom und dem formal positiv geladenen Stickstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Salz sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

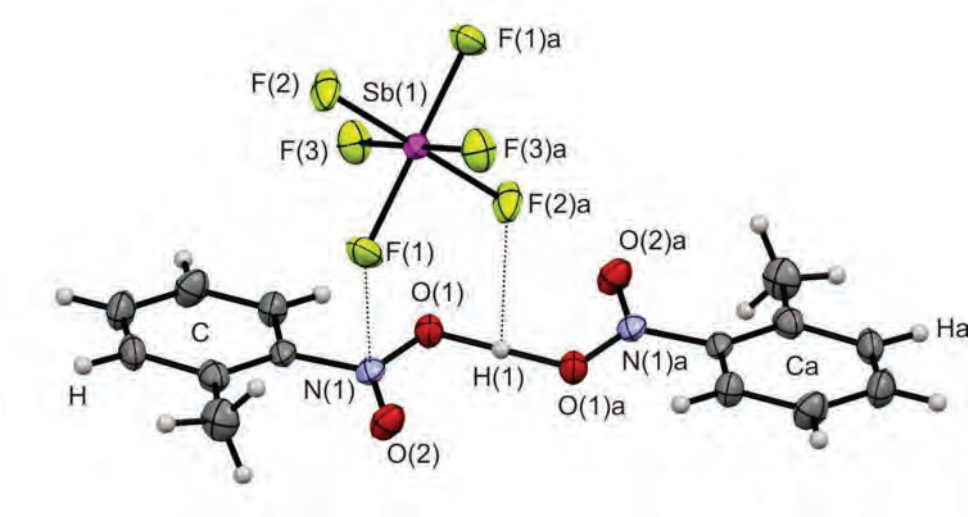


Abbildung 3.2 $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischem Kontakt zwischen dem Fluoratom und dem Stickstoffatom (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: 1 - x, -y + 1, -z.

Das Kation weist reguläre Toluolringe, die jeweils mit einer einfache C-N-Bindung substituiert sind, auf. Wie zu erwarten, erhält man durch die Protonierung zwei unterschiedlich lange N-O-Bindungen (s. Abb. 3.2). Bei der Protonierung von *o*-Nitrotoluol teilen sich zwei Nitrotoluolmoleküle das acide Proton. Es tritt eine N-O-Doppelbindung mit einer Länge von 122.1(3) pm auf, welche um 1.5 pm länger ist als beim protonierten Nitrobenzol. Die schwächere N-O-Bindung mit einer Bindungslänge von 126.5(3) pm ist um 1.1 pm kürzer als im protonierten Nitrobenzol. Beides ist womöglich durch den Einfluss der Methylgruppe zu erklären. Die lineare O···H···O-

Wasserstoffbrücke besitzt eine Länge von 248.7(4) pm, was einer starken Wasserstoffbrücke entspricht.

Tabelle 3.3 Experimentell erhaltene Werte für $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$ und quantenchemisch berechnete Werte für $[C_7H_7NO_2H]^+$

	$[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$	$[C_7H_7NO_2H]^+$
		PBE1PBE
	exp.	6-311++G(d,p)
d(O-H)	124.4(2)	97.5
d(N-O)	126.5(3)	133.9
d(N=O)	122.1(3)	118.9
d(N-C)	144.2(3)	139.0
a(N-O-H)	111.1(2)	105.1
a(O=N-O)	121.4(2)	118.5

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Der H···F-Kontakt hingegen, mit einer Länge von 257.2(3) pm, kann nicht mehr als Bindung angesehen werden, da er um ca. 4 pm länger ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Fluor und Wasserstoff. Die Lage des Anions ist wie beim protonierten Nitrobenzol durch elektrostatische Wechselwirkung eines Fluoratoms des Anions mit dem positiv geladenen Stickstoff zu erklären. Die planare Einheit um den Stickstoff wird von zwei Anionen von oben und unten koordiniert. Der N···F-Abstand beträgt 289.5(3) pm, was der Summe der Van-der-Waals-Radien entspricht. Diese sandwichartige Einheit entsteht durch den Donoreffekt der negativen Ladung der Fluoratome, welche mit den leeren p_z-Orbitalen des Stickstoffs interagieren. Die $[SbF_6]^-$-Anionen weisen eine fast unverzerrte oktaedrische Geometrie auf, welche auch durch die Schwingungsspektren unterstützt wird. Die oben beschrieben Wechselwirkung zwischen den Anionen und den Stickstoffzentren führt zu einer AB-Schichtstruktur parallel zur *b*-Achse (s. Abb. 3.3).

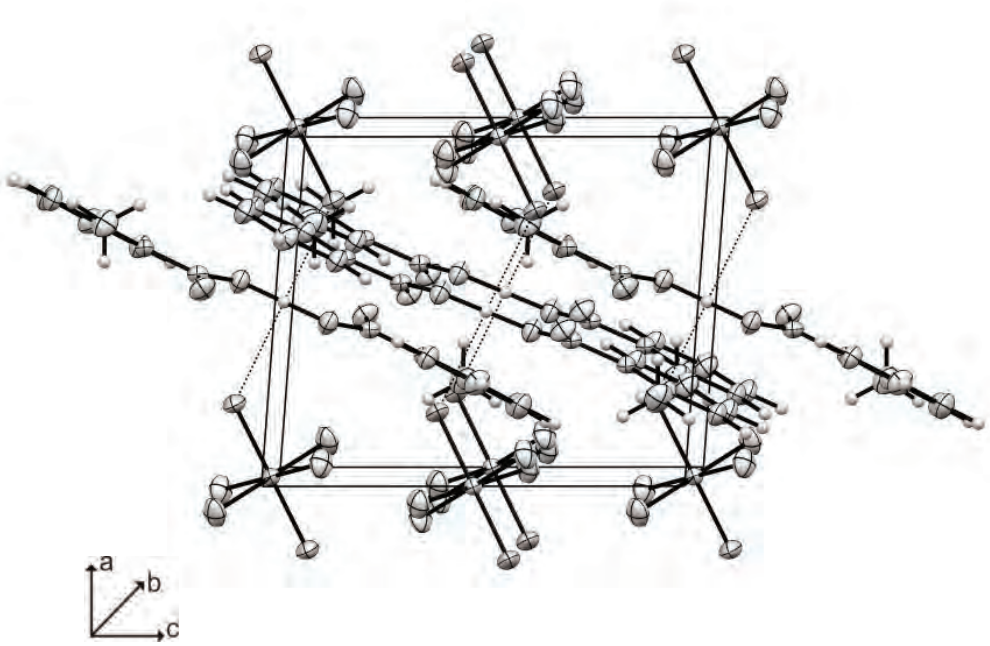


Abbildung 3.3 $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$-Salz mit Wasserstoffbrücken, Projektion entlang der ***b***-Achse.

Tabelle 3.4 Strukturdaten von $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$

Summenformel	$C_{14}H_{15}N_2O_4F_6Sb$
M [g/mol]	511.030
Temperatur [K]	123(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\boldsymbol{P}2_1/\boldsymbol{c}$
a [pm]	796.27(2)
b [pm]	1181.94(4)
c [pm]	961.01(3)
α [°]	90.0
β [°]	94.392(3)
γ [°]	90.0
Volumen [nm^3]	0.90179(5)
Z	2
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	1.88203(10)
F(000)	500
θ-Bereich [°]	4.25 - 30.18
Index-Bereiche	$-11 \leq h \leq 11, -16 \leq k \leq 16, -13 \leq l \leq 13$
Reflexionen, gemessen	11719
Reflexionen, eindeutig	2633 [R_{int} = 0.0333]
Daten/Beschränkungen/Parameter	2633 / 0 / 127
GOOF von F^2	0.986
R1, wR2 (2σ)	0.0285 / 0.0725
R1, wR2 (all)	0.0428 / 0.0753
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	1.459 / -0.382

$[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$ konnte kristallin erhalten werden. Die Röntgenstrukturaufklärung zeigt, dass es in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle kristallisiert (s. Tab. 3.6). Alle Wasserstoffatome konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 3.4 zeigt das Salz mit der Wasserstoffbrückenbindung und dem elektrostatischen Kontakt zwischen dem Fluoratom und dem formal positiv geladenen Stickstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Salz sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

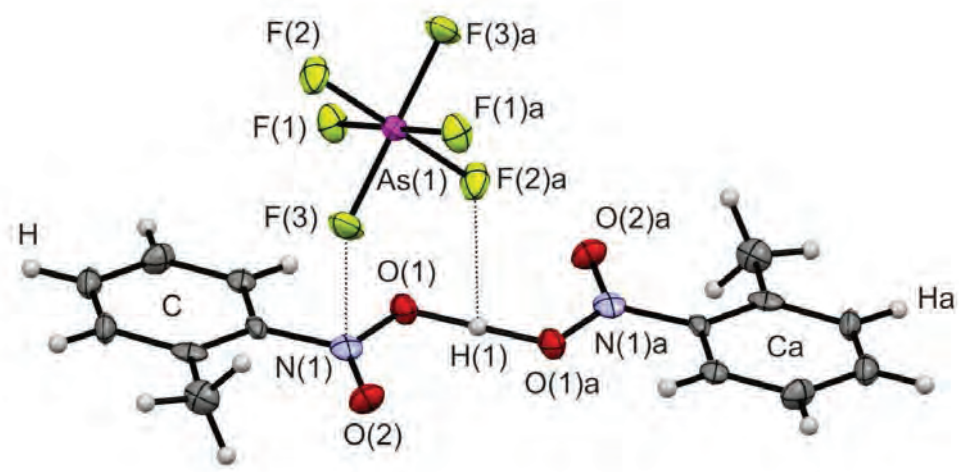


Abbildung 3.4 $[(C_6H_5NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindung und elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Fluor und Stickstoff (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: 1 -x + 1, -y, -z + 1.

Das Kation weist wie im Falle des $[SbF_6]^-$-Salzes reguläre Toluolringe, die jeweils mit einer einfache C-N-Bindung substituiert sind, auf. Wie zu erwarten, erhält man durch die Protonierung zwei unterschiedlich lange N-O-Bindungen (s. Abb. 3.4). Die Bindungslängen im Kation unterscheiden sich kaum von denen im Hexafluoroantimonat. Die lineare O···H···O-Wasserstoffbrücke besitzt eine Länge von 247.9(4) pm, was einer starken Wasserstoffbrücke entspricht und kaum länger ist als im Hexafluoroantimonat.

Tabelle 3.5 Experimentell erhaltene Werte für $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$ und $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$

	$[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$	$[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$
	exp.	exp.
d(O-H)	124.0(2)	124.4(2)
d(N-O)	127.2(3)	126.5(3)
d(N=O)	122.2(3)	122.1(3)
d(N-C)	144.2(3)	144.2(3)
a(N-O-H)	110.5(2)	111.1(2)
a(O=N-O)	121.1(3)	121.4(2)

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Der H···F-Kontakt kann auch in dieser Verbindung nicht als Bindung angesehen werden. Die Lage des Hexafluoroarsenat-Anions ist wie im korrespondierenden Hexafluoroantimonat durch den Donoreffekt der negativen Ladung der Fluoratome zu erklären, welche mit den leeren p_z-Orbitalen des Stickstoffs interagieren. Der N···F-Abstand beträgt 292.2(2) pm, was die Summe der Van-der-Waals-Radien geringfügig überschreitet und somit keine Bindung darstellt. Die $[AsF_6]^-$-Anionen weisen eine verzerrte oktaedrische Geometrie auf, welche auch durch die Schwingungsspektren unterstützt wird. Die oben beschrieben Wechselwirkung zwischen den Anionen und den Stickstoffzentren führt zu einer AB-Schichtstruktur parallel zur *b*-Achse (s. Abb. 3.5).

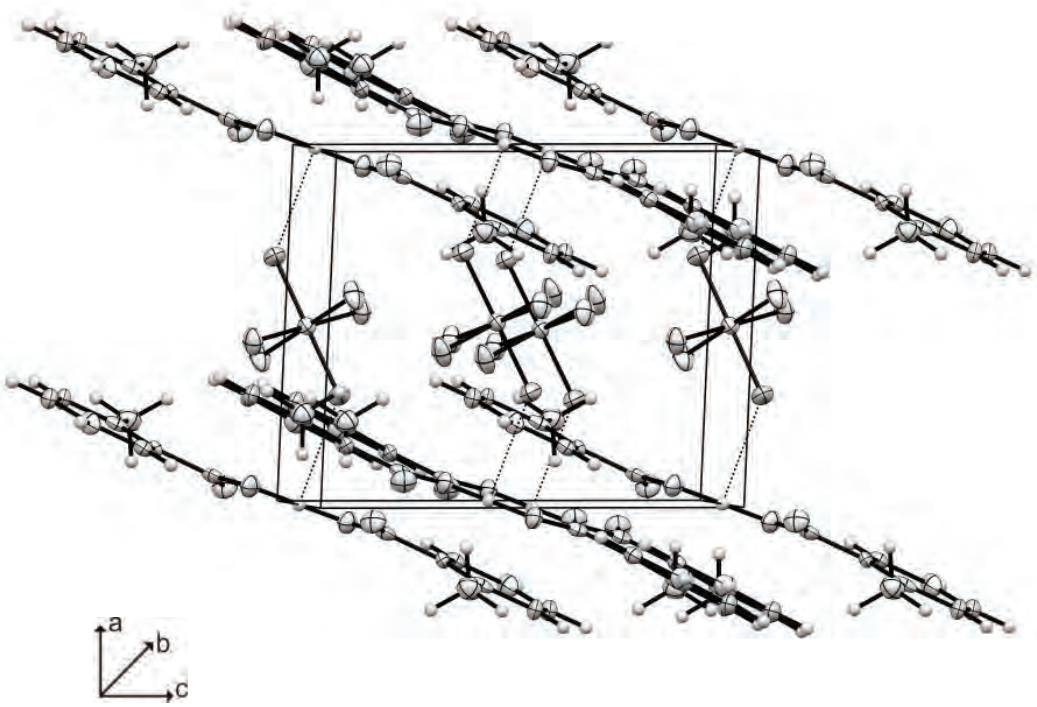


Abbildung 3.5 $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$-Salz mit Wasserstoffbrücken, Projektion entlang der ***b***-Achse.

Tabelle 3.6 Strukturdaten von $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[AsF_6]^-$

Summenformel	$C_{14}H_{15}N_2O_4F_6As$
M [g/mol]	464.192
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\boldsymbol{P}2_1/\boldsymbol{c}$
a [pm]	787.02(6)
b [pm]	1168.96(10)
c [pm]	937.68(8)
α [°]	90.0
β [°]	92.562(8)
γ [°]	90.0
Volumen [nm^3]	0.86180(12)
Z	2
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	1.7889(2)
F(000)	464
θ-Bereich [°]	4.34 - 24.29
Index-Bereiche	$-8 \le h \le 9, -13 \le k \le 9, -9 \le l \le 7$
Reflexionen, gemessen	24612
Reflexionen, eindeutig	1332 [R_{int} = 0.0306]
Daten/Beschränkungen/Parameter	1322 / 0 / 126
GOOF von F^2	0.936
R1, wR2 (2σ)	0.0290 / 0.0345
R1, wR2 (all)	0.0697 / 0.0377
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	0.401 / -0.373

4 Fazit

Die Protonierung von *o*-Nitrotoluol gelingt mit den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF_5 und HF/AsF_5. Die erhaltene Verbindungen $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb) weisen beide, wie schon das protonierte Nitrobenzol, eine Hemi-Protonierung auf. Beide Salze konnte sowohl röntgenographisch als auch schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Beide Strukturen weisen trotz unterschiedlicher Anionen eine ähliche Struktur auf. Der induktive Effekt der Methylgruppe in *ortho*-Position zur Nitrogruppe hat nicht genug Einfluss, um den positiv geladenen Stickstoff zu stabilisieren und eine Wechselwirkung mit dem Anion zu vermeiden. Die erhaltenen AB-Schichtstrukturen lassen sich durch den Donoreffekt der negativen Ladung der Fluoratome erklären, welche mit den leeren p_z-Orbitalen des Stickstoffs interagieren. Ein Kation wird dabei von jeweils zwei Anionen koordiniert. Die erhaltenen Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -40 °C beständig.

5 Experimenteller Teil

Synthese von $[(C_7H_7NO_2)_2H]^+[SbF_6]^-$

SbF_5 (1.00 mmol, 217 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, dazu wird HF (ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und *o*-Nitrotoluol (1.00 mmol, 137.14 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Mischung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges HF wird im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung (-78 °C) entfernt. Man erhält quantitativ gelbe Nadeln, die bis -40 °C stabil sind und sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

Synthese von $[(C_7H_7NO_2)_2A]^+[AsF_6]^-$ (A = H, D)

AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, dazu wird AF (A = H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und *o*-Nitrotoluol (1.00 mmol, 137.14 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Mischung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges AF und AsF_5 wird im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung (-78 °C) entfernt. Man erhält quantitativ gelbe Nadeln, die bis -45 °C stabil sind und sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen.

6 Literatur

[1] J. F. Coetzee, T. H. Chang, *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1541–1545.

[2] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.

[3] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087.

[4] C. A. Reed, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13869–13876.

[5] J. Haidt, „Protonierung von Nitroaromaten in supersauren Systemen“, Bachelor-Arbeit, LMU München, 2008.

Nitroverbindungen

Protoniertes *m*-Nitroxylol

Darstellung von $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ und $[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$

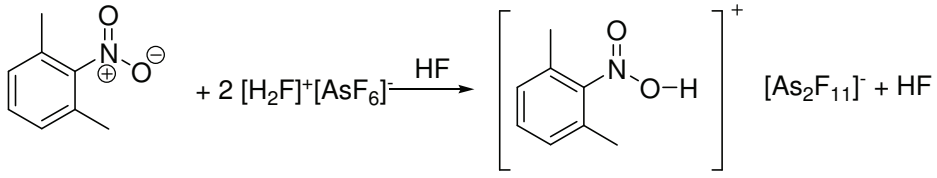
Der nachfolgende Abschnitt befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung des protonierten *m*-Nitroxylol. Als Anionen wurden Hexafluoroarsenat und Hexafluoroantimonat verwendet. Zusätzlich wurde die deuterierte Hexafluoroarsenatverbindung hergestellt, um die Schwingungsspektroskopie eingehender diskutieren zu können. Ebenfalls konnte eine Strukturaufklärung an beiden Salzen durchgeführt werden.

1 Einleitung

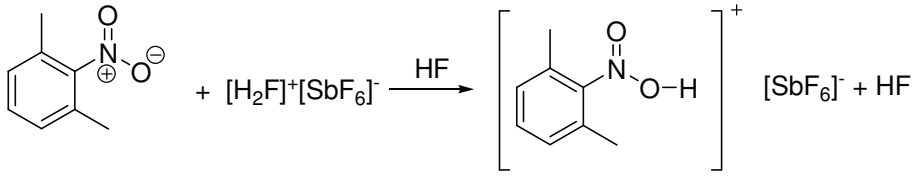
Nitroverbindungen besitzen einen amphoteren Charakter, ihre Basizität ist jedoch sehr schwach.[1] Nitroverbindungen wurden in der Supersäurechemie zur Aciditätsbestimmung anhand der Hammett-Skala auf der Basis von UV/Vis-Indikatoren genutzt.[2,3] Protoniertes *m*-Nitroxylol wurde bisher nicht untersucht. Eine Arbeit von *Reed* aus dem Jahre 2002, in der zum ersten Mal eine Röntgenstrukturanalyse des hemi-protonierten Nitrobenzols $[(PhNO_2)_2H]$-$[CHB_{11}H_5Cl_6]$ veröffentlicht wurde, gab Anlass zur Frage, ob Nitroverbindungen generell hemi-protoniert vorliegen.[4] In diesem Kapitel stellen wir uns der Frage, ob zwei zusätzliche Methylgruppe in *ortho*-Position einen Einfluss auf die Protonierung haben und wenn ja, ob es ein sterischer Effekt ist oder ob der induktive Effekt von zwei Methylgruppen in *ortho*-Position am Aromaten die Protonierung maßgeblich beeinflusst.

2 Darstellung

$[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$ und $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ bilden sich quantitativ bei der Reaktion von *m*-Nitroxylol mit den supersauren Gemischen HF/AsF_5 und HF/SbF_5 wie folgt:



und



Dabei wird *m*-Nitroxylol zur bereits gebildeten Supersäure gegeben. Das Gemisch wird für 10 min auf -60°C erwärmt. Nach Entfernen des sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel verwendeten Fluorwasserstoffs bei -78°C im dynamischen Vakuum werden rote Nadeln erhalten. Diese hydrolysieren spontan an Luft und sind temperaturlabil. Das erhaltene Salz ist bis -50 °C (SbF_6^-) bzw. -60 °C (AsF_6^-) beständig.

3 Charakterisierung

3.1 Schwingungsspektroskopie

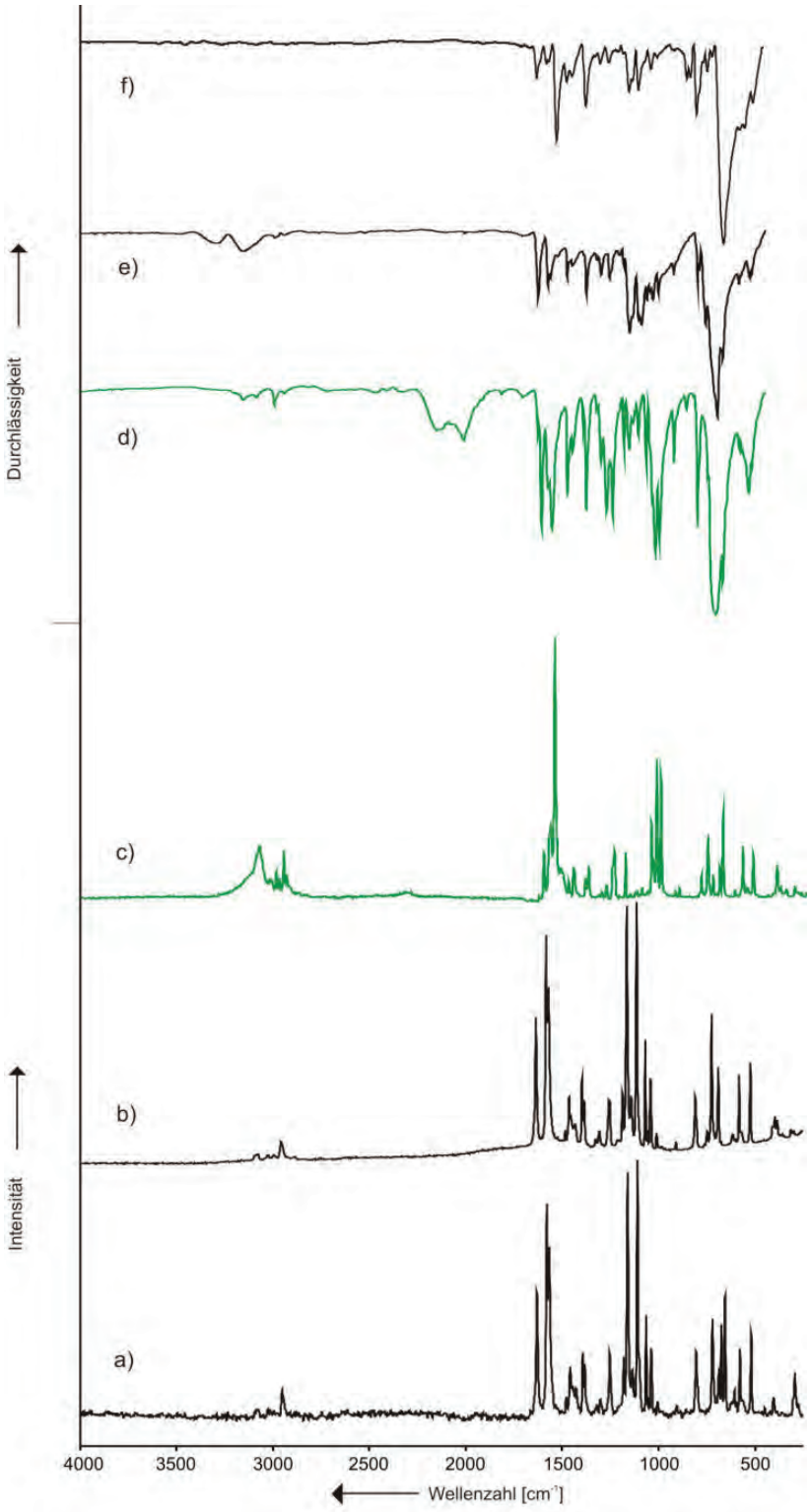


Abbildung 3.1 $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$: a) Raman-Spektrum, f) IR-Spektrum; $[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$: b) Raman-Spektrum, e) IR-Spektrum; $[C_8H_9NO_2D]^+[As_2F_{11}]^-$: c) Raman-Spektrum, d) IR-Spektrum.

Die IR- und Raman-Spektren von $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ und $[C_8H_9NO_2D]^+[As_2F_{11}]^-$ sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Die beobachteten Schwingungen sind in Tabelle 3.1 mit den dazugehörigen quantenchemisch berechneten Schwingungen für $[C_8H_9NO_2H]^+$ aufgeführt. Zur Berechnung der Schwingungen des freien Kations wurden die Parameter aus der Kristallstruktur übernommen, die Berechnung wurde auf PBE1PBE-Niveau mit dem 6-311G++(d,p)-Basissatz durchgeführt. Die berechneten Schwingungen zeigten eine gute Übereinstimmung, mit Ausnahme der O-H-Streckschwingung, mit den experimentell erhaltenen Werten, deshalb wurde auf eine kostenintensive Rechnung unter Verwendung des Dimers verzichtet.

Die quantenchemische Berechnung sagt für die ν(OH)-Schwingung einen theoretischen Wert von 3541 cm^{-1} voraus. Die ν(OH)-Schwingung kann nur im IR-Spektrum der Arsenatverbindung als eine sehr schwache und breite Bande bei 3301 cm^{-1} detektiert werden. Die sehr breite ν(OD)-Bande tritt im IR bei 2083 cm^{-1} auf. Wendet man die Teller-Redlich-Regel auf diesen gemessenen Wert an, so kommt man zu einem theoretischen Wert von 2945 cm^{-1} für die O-H-Streckschwingung. Da jedoch die ν(OD)-Bande sehr breit ist und sich über ca. 350 cm^{-1} erstreckt, ist ein Wert von 3301 cm^{-1} für die ν(OH)-Bande durchaus denkbar. Die Schwingungen treten wie zu erwarten in ähnlichen Bereichen wie bei den zuvor beschriebenen protonierten Nitroaromaten auf. Die Spektren weisen, wie für die protonierte Spezies erwartet, zwei stärker verschobene N-O-Streckschwingungen auf als das Edukt. Diese treten im Bereich um 1650 cm^{-1} und 1060 cm^{-1} auf und besitzen im IR-Spektrum eine für Nitroverbindungen typische Bandenform.[5] Alle weiteren Schwingungen werden kaum von der Protonierung beeinflusst und treten in den zu erwartenden Bereichen auf, was in guter Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Werten steht.

Das Hexafluoroantimonat-Anion weist eine verzerrte Geometrie auf, welche von der O_h-Symmetrie abweicht. Durch die Symmetrieerniedrigung treten Schwingungen auf, die einer C_{4v}-Symmetrie zugeordnet werden können.[6] Das $[As_2F_{11}]^-$-Anion weist die schon bei *Christe* beschriebenen Schwingungen auf.[7]

Tabelle 3.1 Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ und $[C_8H_9NO_2A]^+[As_2F_{11}]^-$ (A = H, D)

$[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$		$[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$		$[C_8H_9NO_2D]^+[As_2F_{11}]^-$		$C_8H_9NO_2H$		$C_8H_9NO_2D$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc.		calc.		
		3301 vw				3541	(343/92)			ν(OH)
		3155 vw		3157 vw		3104	(1/209)	3104	(1/209)	ν(CH)
			3078 (5)	3088 vw	3079 (22)	3098	(0.01/64)	3098	(0.01/70)	ν(CH)
						3085	(0.02/64)	3085	(0.01/64)	ν(CH)
						3048	(4/41)	3048	(4/41)	ν(CH)
						3045	(9/45)	3045	(9/45)	ν(CH)
			3025 (5)			3013	(0.5/71)	3013	(0.5/71)	ν(CH)
	2956 (13)			2995 vw	2992 (12)	2995	(0.2/71)	2995	(0.2/71)	ν(CH)
			2957 (10)		2954 (18)	2948	(1/236)	2948	(0.9/235)	ν(CH)
					2940 (10)	2937	(5/193)	2937	(5/194)	ν(CH)
				2083 vw, br				2579	(190/44)	ν(OD)
1630 w	1632 (49)	1628 w	1664 (52)	1611 s	1608 (20)	1659	(269/48)	1635	(217/49)	ν(NO)
1580 vw	1581 (82)	1578 w	1581 (86)	1556 s	1572 (30)	1583	(230/70)	1578	(315/77)	ν(CC)
1525 m	1569 (65)	1565 w	1568 (64)		1551 (100)	1541	(53/5)	1540	(61/8)	ν(CC)
	1481 (10)	1478 w	1481 (6)	1476 m	1480 (8)	1462	(99/2)	1462	(100/2)	ν(CC)
1475 w	1459 (21)	1450 vw	1461 (19)	1450 w	1455 (13)	1435	(9/1)	1435	(10/2)	δ(CH)
						1424	(5/0.5)	1420	(14/2)	δ(CH)
						1418	(15/9)	1418	(15/9)	δ(CH)
						1410	(14/10)	1409	(15/10)	δ(CH)
1373 w	1394 (27)		1394 (27)			1396	(4/16)			δ(NOH)
	1384 (23)	1377 w	1383 (19)	1378 m	1376 (14)	1360	(8/16)	1368	(31/13)	ν(CC)
		1322 vw	1324 (3)			1353	(6/16)	1353	(5/16)	δ(CH)
1300 vw	1303 (8)	1302 vw	1304 (6)	1303 w	1309 (4)	1342	(41/36)	1346	(53/45)	δ(CH)
						1320	(82/0.3)	1321	(79/0.3)	ν(CC)
1257 vw	1255 (26)	1258 w	1255 (19)	1242 m	1242 (19)	1243	(43/0.6)	1236	(12/0.6)	δ(CH)
	1181 (25)	1184 vw	1184 (22)			1229	(5/16)	1226	(56/26)	ν(CC)
1150 w	1162 (92)	1154 m	1162 (98)	1273 m	1284 (6)	1167	(420/19)	1282	(184/3)	ν(CN)
	1136 (19)		1139 (21)	1184 w	1185 (19)	1164	(53/8)	1164	(15/9)	δ(CH)

$[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$		$[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$		$[C_8H_9NO_2D]^+[As_2F_{11}]^-$		$C_8H_9NO_2H$		$C_8H_9NO_2D$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	calc.		calc.		
1102 w	1111 (100)	1092 w	1111 (100)	1109 w	1100 (5)	1090	(185/31)	1107	(3/8)	δ(CH)
	1066 (41)	1064 w	1066 (45)	1068 w	1051 (30)	1053	(14/3)	1053	(27/1)	ν(NO)
			1053 (8)	1021 s	1023 (55)	1020	(46/1)	1031	(52/18)	δ(CH)
1034 vw	1039 (27)	1033 w	1038 (29)			1011	(6/0.5)	1011	(11/0.3)	δ(CH)
	1006 (7)	1005 vw	1007 (8)	1000 s	1002 (47)	1004	(7/0.2)	1005	(15/0.7)	δ(CH)
								1001	(197/20)	δ(NOD)
						996	(0.1/0.2)	996	(0.1/0.2)	δ(CH)
				925 w	928 (4)	977	(6/5)	975	(42/2)	δ(CH)
	907 (6)	926 vw	907 (5)	860 vw	906 (5)	912	(10/0.1)	911	(16/0.4)	δ(CH)
850 vw						889	(0.4/0.3)	889	(0.5/0.4)	δ(CH)
828 vw	806 (25)	802 w	806 (23)	802 s	792 (10)	785	(27/0.1)	785	(28/0.1)	δ(CH)
798 m		760 m	745 (9)		759 (25)	781	(2/2)	771	(1/0.1)	δ(CC)
783 m	721 (36)					733	(14/0.2)	733	(13/0.1)	δ(CCN)
745 w	687 (18)					701	(19/23)			δ(NOH)
719 vw						672	(10/0.6)	671	(8/1)	δ(CNO)
	606 (10)		611 (7)			567	(10/17)	657	(24/23)	δ(ONO)
					618 (4)	540	(23/4)	534	(15/5)	δ(CNO)
574 m		587 w	579 (31)	586 w		528	(77/2)			δ(NOH)
550 m						512	(29/2)	516	(1/0.3)	δ(CCC)
	520 (33)		520 (35)		524 (18)	509	(5/10)	509	(1/10)	δ(CCC)
508 w						431	(2/2)	444	(16/0.1)	δ(CCC)
						394	(0.3/6)	394	(0.2/6)	δ(CCC)
					353 (5)			381	(27/3)	δ(NOD)
	404 (8)		404 (7)			371	(3/3)	365	(17/3)	δ(CCC)
						346	(0.1/3)	344	(0.3/4)	δ(CCC)
						286	(0.4/2)	286	(0.4/2)	δ(CCH)
						284	(0.4/0.4)	281	(0.1/0.5)	δ(CCH)
						277	(1/0.5)	274	(2/0.3)	δ(CCH)
						233	(14/0.4)	231	(16/0.3)	δ(CCC)
						182	(0.1/1)	182	(0.05/1)	δ(CCC)
						70	(0.1/0.6)	70	(0.1/1)	δ(CCN)
						39	(0.5/0.7)	39	(0.5/1)	δ(ONO)

Berechnet mit PBE1PBE/6-311G++(d,p), Skalierungsfaktor 0.96 (H) und 0.955 (D) für die berechneten Frequenzen, IR-Intensität in km/mol. Raman-Aktivität in $Å^4μ^{-1}$ bzw. in %.

Tabelle 3.2 Beobachtete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für die Anionen von $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ und $[C_8H_9NO_2A]^+[As_2F_{11}]^-$ (A = H, D)

$[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$		$[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$		$[C_8H_9NO_2D]^+[As_2F_{11}]^-$	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
		699 vs	721 (56)		732 (10)
659 vs	674 (35)	671 s	687 (34)	704 vs, br	698 (13)
	578 (26)			671 vs	680 (34)
	656 (46)				578 (21)
		532 w		536 m,sh	557 (5)
			393 (10)		400 (14)

IR-Intensität in km/mol, Raman-Aktivität in %.

3.2 Strukturelle Eigenschaften

$[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ konnte kristallin erhalten werden. Die Röntgenstrukturaufklärung zeigt, dass es in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle kristallisiert (s. Tab. 3.4). Abbildung 3.2 zeigt das Salz mit der Wasserstoffbrückenbindung sowie dem elektrostatischen Kontakt zwischen den Fluoratomen und dem formal positiv geladenen Stickstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für das Salz sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Alle Atome, auch die Wasserstoffatome, konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden.

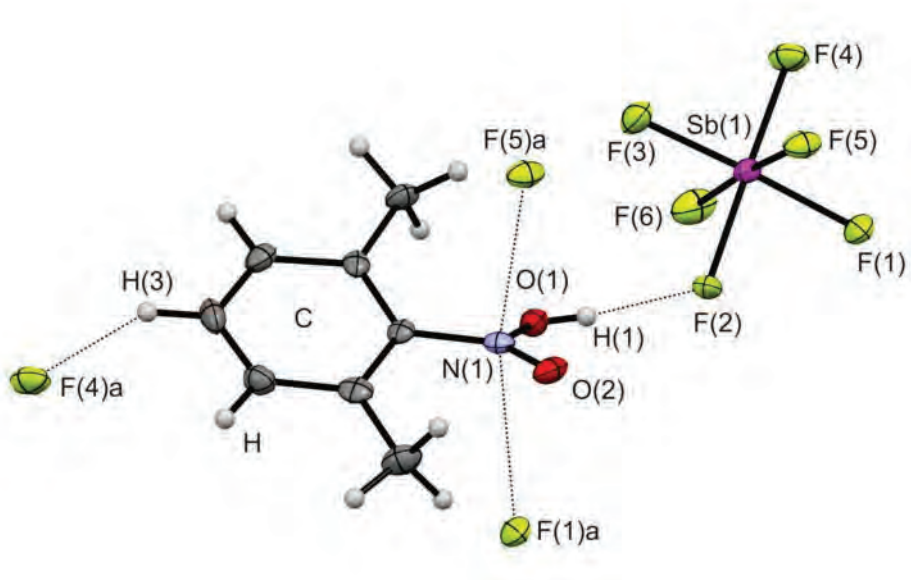


Abbildung 3.2 $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischen Kontakt zwischen den Fluoratomen und dem Stickstoffatom (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: 1 - x + 1, -y + 1, -z.

Das Kation weist einen regulären Xylolring, der mit einer einfachen C-N-Bindung substituiert ist, auf. Wie zu erwarten, erhält man durch die Protonierung zwei unterschiedlich lange N-O-Bindungen (s. Abb. 3.2). Bei der Protonierung von Nitroxylol kann zum ersten Mal die einfache Protonierung eines Nitroaromaten beobachtet werden. Es tritt eine N-O-Doppelbindung mit einer Länge von 120.2(5) pm auf, welche um

0.4 pm kürzer ist als beim protonierten Nitrobenzol. Die schwächere N-O-Bindung mit einer Bindungslänge von 132.8(4) pm ist um 5.2 pm länger als beim protonierten Nitrobenzol. Diese viel schwächere Bindung ist auf den Einfluss des Protons zurückzuführen, welches nur einfach koordiniert ist. Die lineare O···H···F-Wasserstoffbrücke besitzt eine Länge von 255.1(4) pm, was einer starken Wasserstoffbrücke entspricht.

Tabelle 3.3 Experimentell erhaltene Werte für $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ und quantenchemisch berechnete Werte für $[C_8H_9NO_2H]^+$

	$[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$	$[C_8H_9NO_2H]^+$
		PBE1PBE
	exp.	6-311++G(d,p)
d(O-H)	76(6)	97.6
d(N-O)	132.8(4)	133.8
d(N=O)	120.2(5)	119.1
d(N-C)	142.3(5)	139.1
a(N-O-H)	116(5)	104.5
a(O=N-O)	119.0(1)	117.5

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Eine weitere, schwache C···H···F-Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 319.1(5) pm wird vom Anion zum Wasserstoff in *para*-Stellung zur Nitrogruppe ausgebildet, welche stark gewinkelt ist. Wie bei allen Nitroaromaten wird der positiv geladene Stickstoff durch eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen diesem und den Fluoratomen des Anions von beiden Seiten sandwichartig koordiniert. Die N···F-Abstände betragen 272.0(3) pm und 285.1(4) pm. Das Anion weist eine verzerrte Struktur auf, was im Einklang mit den erhaltenen Schwingungsspektren steht. Die oben beschriebene Wechselwirkung zwischen den Anionen und den Stickstoffzentren führt zu einer AB-Schichtstruktur parallel zur *b*- und *c*-Achse (s. Abb. 3.3).

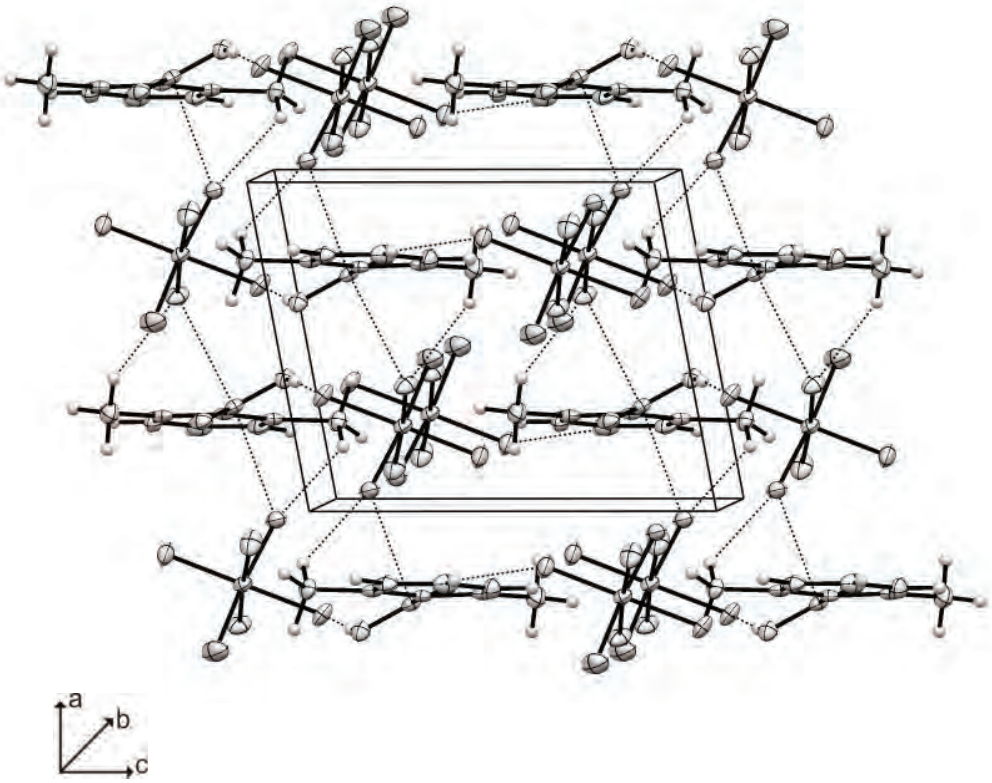


Abbildung 3.3 $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$-Salz mit Wasserstoffbrücken, Projektion entlang der ***b***-Achse.

Tabelle 3.4 Strukturdaten von $[C_8H_9NO_2H]^+ [SbF_6]^-$

Summenformel	$C_8H_{10}NO_2F_6Sb$
M [g/mol]	387.921
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	761.31(6)
b [pm]	890.60(10)
c [pm]	913.70(9)
α [°]	89.653(9)
β [°]	80.019(7)
γ [°]	83.007(8)
Volumen [nm^3]	0.60552(10)
Z	2
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	2.1276(4)
F(000)	372
θ-Bereich [°]	4.29 - 26.00
Index-Bereiche	$-9 \le h \le 8, -10 \le k \le 10, -11 \le l \le 11$
Reflexionen, gemessen	3976
Reflexionen, eindeutig	2360 [R_{int} = 0.348]
Daten/Beschränkungen/Parameter	2633 / 0 / 169
GOOF von F^2	0.929
R1, wR2 (2σ)	0.0333 / 0.0578
R1, wR2 (all)	0.0462 / 0.05985
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	1.259 / -0.794

$[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$ konnte kristallin erhalten werden. Die Röntgenstrukturaufklärung zeigt, dass es in der monoklinen Raumgruppe *P2/c* mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle kristallisiert (s. Tab. 3.6). Alle Wasserstoffatome konnten mittels Fourier-Synthese gefunden werden. Abbildung 3.4 zeigt das Salz mit der Wasserstoffbrückenbindung und den elektrostatischen Kontakten zwischen den Fluoratomen und dem formal positiv geladenen Stickstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Salzes sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

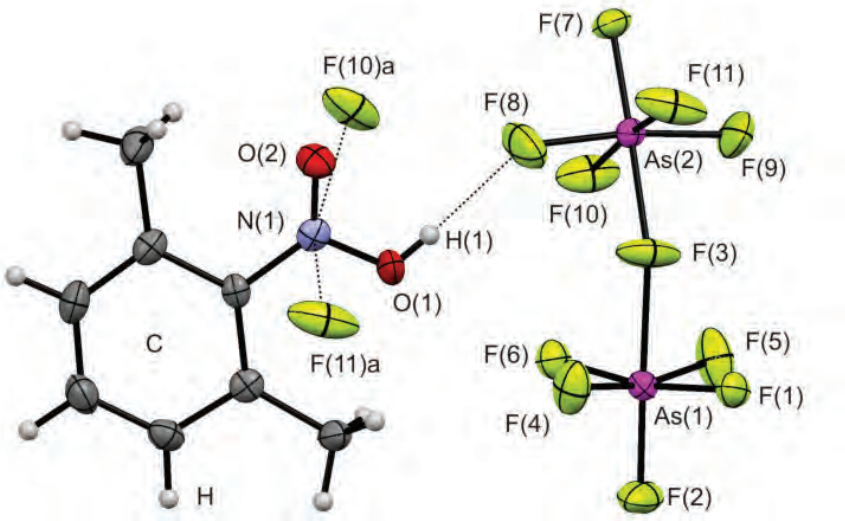


Abbildung 3.4 $[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$ mit Wasserstoffbrückenbindung und den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Fluor und Stickstoff (50%-Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide für Nicht-Wasserstoffatome). Verwendete Symmetrietransformationen, um äquivalente Atome zu erzeugen: a: 1 - x, y, 1.5 - z.

Das protonierte Nitroxylol weist fast identische Bindungslängen wie bei dem entsprechenden $[SbF_6]^-$-Salz auf, es besitzt jedoch keine C···H···F-Wasserstoffbrückenbindungen. Dies ist womöglich auf das Anion zurückzuführen. Es handelt sich dabei um das relativ selten vorkommende $[As_2F_{11}]^-$-Anion.[7-9] Dieses ähnelt strukturell dem häufiger auftretenden $[Sb_2F_{11}]^-$-Anion.[10-14] In beiden Anionen liegen eckenverknüpfte MF_6-Oktaeder vor. In Analogie zum Undecafluoridoantimonat treten beim Undecafluoridoarsenat ebenfalls große Variation im verbrückenden M-F-M Winkel und dem dihedralen Winkel zwischen den beiden MF_6-Oktaedern auf.[7-14] In der vorliegenden Struktur beträgt der As-F-As-Winkel 150.46(10)°. Die von *Minkwitz* und

Christe publizierten Werte liegen zwischen 146.1(2)° und 159.1(6)°.[7-9] In der vorliegenden Verbindung sind die verbrückenden As-F-Bindungen mit 185.96(17) pm bzw. 197.89(17) pm signifikant länger sind als die übrigen As-F-Bindungen die im Bereich von 166.41(17) pm bis 171.18(18) pm auftreten. Die Fluoratome der beiden AsF_4-Ebenen sind auf Lücke angeordnet. Die von der Wasserstoffbrückenbindung beeinflusste As-F-Bindung ist wie zu erwarten länger als die übrigen As-F-Bindungen derselben AsF_5-Einheit, weshalb dieser Oktaeder stärker verzerrt vorliegt als die zweite AsF_5-Einheit die keine Wasserstoffbrückenbindung zum Kation aufweist. Wie im Fall von protoniertem Nitrobenzol und protoniertem Nitrotoluol wird der positiv geladene Stickstoff durch elektrostatische Wechselwirkung mit Fluoratomen der Anionen von beiden Seiten koordiniert.

Tabelle 3.5 Experimentell erhaltene Werte für $[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$ und $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$

	$[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$	$[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$
	exp.	exp.
d(O-H)	75(3)	76(6)
d(N-O)	133.5(3)	132.8(4)
d(N=O)	120.2(3)	120.2(5)
d(N-C)	141.1(3)	142.3(5)
a(N-O-H)	111(2)	116(5)
a(O=N-O)	118.3(2)	119.0(1)

Abstände (d) in pm und Winkel (a) in °.

Die oben beschrieben Wechselwirkung zwischen den Anionen und den Stickstoffzentren führt zu einer AB-Schichtstruktur parallel zur *b*- und *c*-Achse (s. Abb. 3.5).

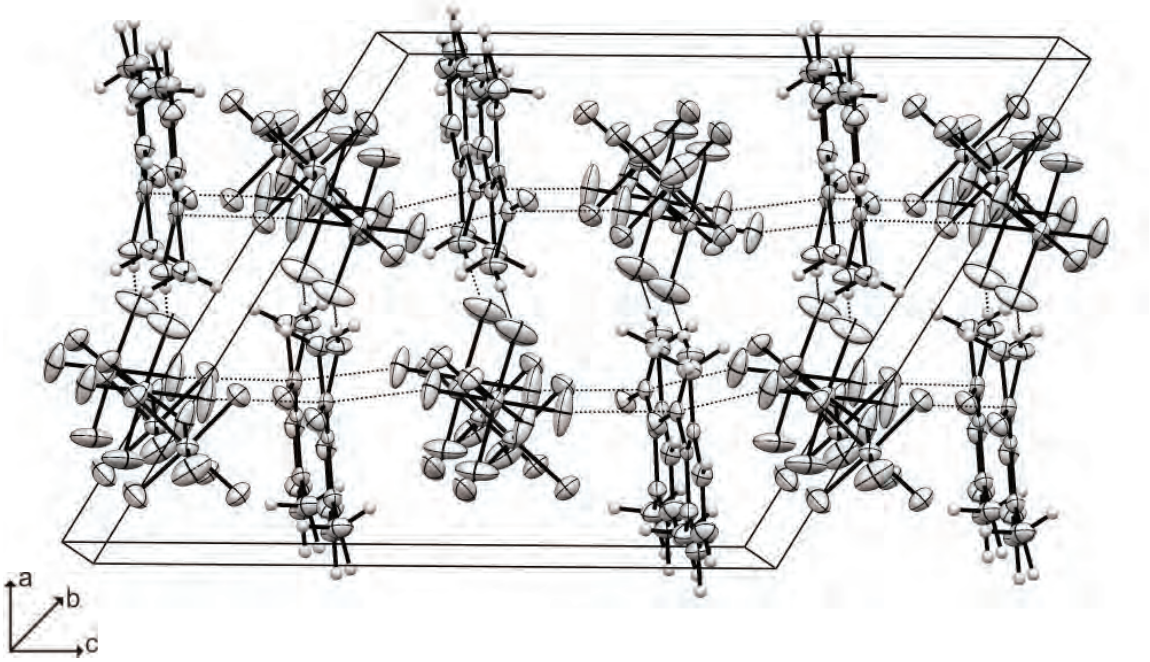


Abbildung 3.5 $[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$-Salz mit Wasserstoffbrücken und elektrostatischer Wechselwirkung zwischen den Fluoratomen und dem Stickstoffatom, Projektion entlang der ***b***-Achse.

Tabelle 3.6 Strukturdaten von $[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$

Summenformel	$C_8H_9NO_2F_{11}As_2$
M [g/mol]	510.996
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	***P***2/***c***
a [pm]	1372.40(6)
b [pm]	837.45(3)
c [pm]	1571.98(11)
α [°]	90.0
β [°]	121.169(4)
γ [°]	90.0
Volumen [nm^3]	1.54589(14)
Z	4
ρ_{calcd} [g cm^{-3}]	2.19561(20)
F(000)	984
θ-Bereich [°]	4.24 - 26.00
Index-Bereiche	$-16 \le h \le 16, -10 \le k \le 10, -17 \le l \le 19$
Reflexionen, gemessen	11973
Reflexionen, eindeutig	3027 [R_{int} = 0.0342]
Daten/Beschränkungen/Parameter	3027 / 0 / 223
GOOF von F^2	0.789
R1, wR2 (2σ)	0.0246 / 0.0471
R1, wR2 (all)	0.0393 / 0.0484
Restdichte [e/$Å^{-3}$]	0.724 / -0.415

4 Fazit

Die Protonierung von *m*-Nitroxylol gelingt mit den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF_5 und HF/AsF_5. Die erhaltenen Verbindungen $[C_8H_9NO_2H]^+[SbF_6]^-$ und $[C_8H_9NO_2H]^+[As_2F_{11}]^-$ weisen beide, im Gegensatz zu den bisher erhaltenen Verbindungen, keine Hemi-Protonierung auf. Dies sind die ersten Nitroaromaten, welche einer einfachen Protonierung unterliegen und somit der Vermutung von *Reed* widersprechen, dass bei allen Nitroaromaten eine Hemi-Protonierung vorliegt. Beide Salze konnten sowohl röntgenographisch als auch schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Im Falle des Hexafluoroarsenats tritt das ungewöhnliche, zweikernige Undecafluoridoanion auf. Der induktive Effekt der beiden Methylgruppen in *ortho*-Position zur Nitrogruppe ist groß genug, um auf die Koordination mit den Anionen Einfluss zu nehmen. Die erhaltenen AB-Schichtstrukturen lassen sich wieder durch den Donoreffekt der negativen Ladung der Fluoratome erklären, welche mit den leeren p_z-Orbitalen des Stickstoffs interagieren. Die erhaltenen Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -50 °C (SbF_6^-) bzw. -60 °C (AsF_6^-) stabil.

5 Experimenteller Teil

Synthese von $[C_7H_7NO_2H]^+[SbF_6]^-$

SbF_5 (1.00 mmol, 217 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, dazu wird HF (ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und *m*-Nitroxylol (1.00 mmol, 151.15 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Mischung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges HF wird im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung (-78 °C) entfernt. Man erhält quantitativ gelbe Nadeln, die bis -50 °C stabil sind und sich zur Röntgenstrukturuntersuchung eignen.

Synthese von $[C_7H_7NO_2A]^+[AsF_6]^-$ (A = H, D)

AsF_5 (1.50 mmol, 255 mg) wird in einen FEP-Reaktor bei -196 °C kondensiert, dazu wird AF (A = H, D; ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch wird auf 10 °C erwärmt, um die Supersäure zu bilden. Der Reaktor wird wieder auf -196 °C gekühlt und *m*-Nitroxylol (1.00 mmol, 151.15 mg) wird unter Stickstoff mittels einer Spritze zur gefrorenen Mischung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 min auf -60 °C erwärmt und dann mittels Trockeneis auf -78 °C gekühlt. Überschüssiges AF und AsF_5 wird im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung (-78 °C) entfernt. Man erhält quantitativ rote Nadeln, die bis -60 °C stabil sind und sich zur Röntgenstrukturuntersuchung eignen.

6 Literatur

[1] J. F. Coetzee, T. H. Chang, *Pure & Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1541–1545.

[2] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.

[3] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087.

[4] C. A. Reed, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13869–13876.

[5] J. Haidt, „Protonierung von Nitroaromaten in supersauren Systemen“, Bachelor-Arbeit, LMU München, 2008.

[6] Prof. A. Kornath, private Kommunikation.

[7] K. O. Christe, X. Zhang, R. Bau, J. Hegge, G.A. Olah, G. K. S. Prakash, J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481–487.

[8] R. Minkwitz, F. Neikes, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5960–5963.

[9] R. Minkwitz, C. Hirsch, T. Berends, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *12*, 2249–2254.

[10] D. Mootz, K. Bartmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 424–425.

[11] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 273–274.

[12] J. Burgess, C. J. W. Fraser, V. M. McRae, R. D. Peacock, D. R. Russell, *Inorg. Nucl. Chem.. Suppl.* **1976**, 183.

[13] D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, *1*, 26–28.

[14] D. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6113–6130.

II. Curriculum Vitae

Geboren am 09.12.1982 in Neumarkt i. d. OPf
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schul- und Hochschulbildung

1988 – 1992	Grundschule
1992 – 1994	Hauptschule
1994 – 1998	Realschule
1998 – 2000	Fachoberschule
2000 – 2002	externes Abitur
02/02 – 08/05	Bachelorstudium Chemie und Biochemie an der LMU München, Nebenfach: Materialwissenschaften Bachelorarbeit in Anorganischer Chemie: „Untersuchungen zu N-P-Verknüpfungsreaktionen“
10/05 – 02/07	Masterstudium Chemie an der LMU München, Hauptfächer: Anorganische Chemie und Organische Chemie Nebenfach: Umweltanalytik an der TU München
03/06 – 05/06	Forschungsaufenthalt bei Prof. Piet van Leeuwen am Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Spanien
02/07 - 08/07	Masterarbeit in Anorganischer Chemie: „Protonierte Pseudohalogenwasserstoffe in Supersäure“
10/07 – 05/10	Promotion an der LMU München in Anorganischer Chemie

Berufliche Erfahrung

12/05-02/06	Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. Knochel, LMU München. (Metallorganik)
02/07 – 05/10	Beratung und Auftragssynthesen für die Firma ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe.
02/09 – 09/09	Syntheseoptimierung für die Firma Evonik Degussa GmbH, Frankfurt/Hanau.
06/10 –	Eintritt in die Kanzlei Vossius und Partner als Patentanwaltskandidatin

III. Publikationen und Präsentationen

Publikationen

1. On the Staudinger Reaction of $SP(N_3)_3$ with PPh_3 and$(Me_3Si)_2N–(Me_3Si)N–PPh_2$
   N. Götz, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villiger, J. J. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *10*, 2051–2057.

2. Iron-catalyzed aryl–aryl cross-coupling reaction tolerating amides and unprotected quinolinones
   C. C. Kofink, B. Blank, S. Pagano, N. Götz, P. Knochel *Chem. Commun.* **2007**, 1954–1956.

3. The Protonation of HSO_3F: Preparation and Characterization of Fluorodihydroxyoxosulfonium Hexafluoroantimonate $[H_2SO_3F]^+[SbF_6]^-$
   R. Seelbinder, N. R. Goetz, J. Weber, R. Minkwitz, A. J. Kornath, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1026–1032.

4. The Protonation of CF_3SO_3H: Preparation and Characterization of Trifluoromethyldihydroxyoxosulfonium Hexafluoridoantimonate, $CF_3SO_3H_2{}^+SbF_6{}^-$
   T. Soltner, N. R. Goetz, A. J. Kornath, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *20*, 3076–3081.

5. Protonated Nitromethane: Preparation and Characterization of $[CH_3NO_2H]^+[SbF_6]^-$
   N. R. Goetz, T. Soltner, C. Haendel, A. J. Kornath, *eingereicht.*

6. Protonated Carbamoylfluoride: Preparation of $[NH_2CFOH]^+[MF_6]^-$ (M = As, Sb)
   N. R. Goetz, T. Soltner, G. M. Friederichs, A. J. Kornath, *in Vorbereitung*.

7. Isolation of the Protonated Hydrogen Cyanide: Characterisation of $[ACNA]^+[MF_6]^-$ (A = H, D; M = As, Sb)
   N. R. Goetz, J. A. H. Axhausen, T. Soltner, C. Rotter, A. J. Kornath, *in Vorbereitung*.

Posterpräsentationen

1. “Protonation of a Superacid: Isolation of the $H_2SO_3F^+$ Cation”,
   15th European Symposium on Fluorine Chemistry, Prag, **2007**.

2. “Isocyanic Acid in Superacidic Media: Protonation, HF-Addition or Both?”,
   19th Int. Symposium on Fluorine Chemistry, Jackson Lake (WY), **2009**.

IV. Abkürzungsverzeichnis

a	Winkel (angle)
Å	Angström
$Å^4μ^{-1}$	Raman Aktivität; μ: induziertes Dipolmoment
as	antisymmetrisch
br	breit (IR)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
calc	berechnet
δ	Deformationsschwingung (IR und Raman)
et al.	et alii
exp.	experimentell
GooF	Goodness of fit
h	Stunde
IR	Infrarot
m	mittel (IR)
ν	Valenzschwingung
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR), symmetrisch (Schwingungsspektroskopie)
s. Abb.	siehe Abbildung
sh	Schulter
u.a.	unter anderem
vs	Sehr stark (IR)
vw	Sehr schwach (IR)
w	schwach (IR)
Z	Anzahl der Formeleinheiten in der Zelle
z.B.	zum Beispiel
λ	Wellenlänge
ρ	*rocking*-Schwingung (IR und Raman), Dichte
τ	Torsionsschwingung
ω	Schaukelschwingung (*wagging*)
Ø	Durchmesser ([cm])