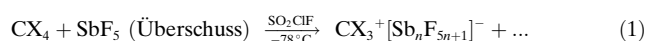


Trihalogencarbeniumionen

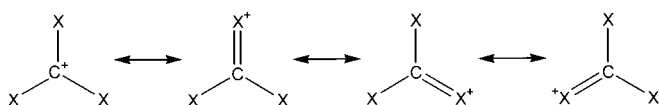
Struktur und Charakterisierung von $\text{Cl}_3^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$; Lewis-Aciditäten von CX_3^+ und BX_3^{**}

Ingo Krossing,* Angela Bihlmeier, Ines Raabe und Nils Trapp

Die Eigenschaften kleiner reaktiver kohlenstoffhaltiger Kationen^[1] wie CX_3^+ ^[2–4] oder OCX^+ ^[5–8] ($\text{X} = \text{F}–\text{I}$), die häufig in Fragmentierungsreaktionen gasförmiger Ionen im Massenspektrometer^[9] beobachtet werden und vermutlich als reaktive Intermediate in organischen Reaktionen auftreten, sind von fortwährendem Interesse. Die Festkörperstrukturen einiger Salze von verwandten Kationen wie Me_2CF^+ ,^[10] $\text{C}(\text{OH})_3^+$ und $(\text{H}_3\text{CO})\text{C}(\text{H})\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) konnten bereits aufgeklärt werden.^[11] Von den CX_3^+ -Ionen ($\text{X} = \text{F}–\text{I}$) hingegen wurden nur die schwereren Homologen mit $\text{X} = \text{Cl}–\text{I}$ als langlebige Intermediate bei -78°C in SO_2ClF -Lösung^[12] ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert (Reaktion (1)).^[2a,e,12]



Neuere quantenchemische Untersuchungen^[3,4,12] ergaben, dass im Unterschied zu früheren Schlussfolgerungen^[2a] Kationen mit schwereren Halogenen thermodynamisch stabiler und weniger elektrophil sein sollten als die F- und Cl-Homologen. Allerdings verbleibt trotz der starken σ -Akzeptorwirkung der elektronegativen Fluoratome in CF_3^+ ein π -Donor-Effekt, der hinreichend groß ist, um das CF_3^+ -Ion gegenüber dem Methylkation CH_3^+ geringfügig zu stabilisieren.^[3] Im Unterschied dazu wirken die schwereren Halogene Cl, Br und I in den CX_3^+ -Ionen als σ - und π -Donoren.^[3] Im Falle des gasförmigen CX_3^+ wurde vorgeschlagen,^[3] dass der partielle $\text{C}=\text{X}^+$ -Doppelbindungscharakter auch für $\text{X} = \text{I}$ erhalten bleibt. Um den Einfluss von π -Bindungen auf die Struktur von CX_3^+ -Ionen im Festkörper zu untersuchen, erschien es daher wünschenswert, ein stabiles Salz dieser Spezies herzustellen. Von besonderem Interesse war dabei das Cl_3^+ -Ion, das eine partielle $2p$ - $5p$ -Doppelbindung^[13] enthalten sollte.



[*] Priv.-Doz. Dr. I. Krossing, A. Bihlmeier, Dipl.-Chem. I. Raabe, N. Trapp
Universität Karlsruhe
Institut für Anorganische Chemie
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: krossing@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. H. Schnöckel und Dr. H.-J. Himmel für hilfreiche Diskussionen. $\text{X} = \text{H}, \text{F}–\text{I}$.

Kürzlich berichteten wir über nichtoxidierende schwach koordinierende Anionen vom Typ $\text{Al}(\text{OR})_4^-$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$)^[14,15] und deren Fähigkeit zur Stabilisierung von Gasphasenkationen wie $\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2^{+16}$ und $\text{Ag}(\eta^4\text{-S}_8)_2^{+17}$ sowie der stark elektrophilen binären P-X-Kationen PX_4^+ , P_2X_5^+ , P_3I_6^+ und P_5X_2^+ , die durch Halogenidabstraktion aus $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ und PX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) entstehen.^[18] Ein ähnlicher Halogenidabstraktionsansatz wurde zur Herstellung von $\text{Cl}_3^+[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ aus Cl_4 und $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ angewendet (Reaktion (2)).^[19]



Aus Rechnungen und experimentellen Arbeiten war bekannt, dass das Lösungsmittel CH_2Cl_2 gegen H^- und Cl^- -Abstraktion durch Cl_3^+ stabil sein sollte, da die dabei gebildeten Kationen CH_2Cl^+ oder CHCl_2^+ weitaus instabiler sind als Cl_3^+ .^[2–4] Die Synthese nach Reaktion (2)^[19] musste in Dunkelheit und mit sorgfältig gereinigtem iodfreiem Cl_4 ausgeführt werden, da einerseits Cl_4 in Lösung bei Lichteinwirkung binnen Minuten unter Bildung von I_2 und anderen Kohlenstoffdioden zersetzt wird und außerdem $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ sofort mit I_2 zu bisher nicht identifizierten Zersetzungsprodukten reagiert.^[20] Mit diesen Vorkehrungen wurde $\text{Cl}_3^+[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ (**1**) in quantitativer Ausbeute erhalten.^[19] Gemäß Rechnungen auf MP2/TZVPP-Niveau und Abschätzung von Sublimations- und Gitterenergien unter Annahme eines geeigneten Kreisprozesses ist Reaktion (2) in der Gasphase mit -33 kJ mol^{-1} und im Festkörper mit -127 kJ mol^{-1} exotherm.^[21–24] In CH_2Cl_2 ist **1** blutrot, und bei In-situ-Reaktionen im NMR-Röhrchen wurden ausschließlich Resonanzen des Cl_3^+ -Ions ($\delta(^{13}\text{C}) = 97 \text{ ppm}$; in SO_2ClF : 95 ppm ;^[2a,e] berechnet: 106 ppm ^[12]) und des Anions ($\delta(^{13}\text{C}) = 121.5 \text{ ppm}$ (q); $\delta(^{27}\text{Al}) = 38.0 \text{ ppm}$) beobachtet. Lösungen von **1** in CH_2Cl_2 sind bei Raumtemperatur acht bis zwölf Stunden, bei -30° oder -78°C weitaus länger stabil. Aus gekühlten konzentrierten Lösungen von **1** in CH_2Cl_2 wurden bei -78°C Kristalle in Form dünner gelber Plättchen erhalten, die mit zunehmender Dicke schwarz erschienen. Die Kristallstrukturanalyse^[25] eines dunklen orthorhombischen Blocks von **1** ergab, dass dieser isolierte, trigonalplanare Cl_3^+ -Ionen mit einer Summe der I-C-I-Bindungswinkel von 360.0° (Bereich: $118.8–122.1^\circ$) und $\text{Al}(\text{OR})_4^-$ -Anionen enthielt (Abbildung 1).

Die durchschnittliche C-I-Bindungslänge von $201.3(9) \text{ pm}$ in **1** (Bereich: $199.3–203.9 \text{ pm}$) ist um 15 pm kürzer als die in festem oder gasförmigem Cl_4 (215.9 pm)^[26] und um 11 pm kürzer als die B-I-Bindungslänge des isoelektronischen BI_3 -Moleküls (211.8 pm).^[22] Alle drei Iodatome in **1** bilden drei bis fünf I-F-Kontakte zu den CF_3 -Gruppen des Anions mit Abständen $d(\text{I-F})$ von 328.9 bis 358.2 pm und einem durchschnittlichen Abstand der 13 I-F-Kontakte von 344.5 pm (Summe der Van-der-Waals-Radien $\text{I} + \text{F}$: 360 pm). Hingegen ist der kleinste C-F-Abstand mit 326.4 pm größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von C und F (320 pm). Dies deutet darauf hin, dass eine hohe positive Partialladung auf die drei Iodatome übertragen wird, aber keinerlei positive Partialladung am formalen Carbeniumzentrum auftritt. Im verwandten Me_2CF^+ -Ion bildet das Kohlenstoffatom hinge-

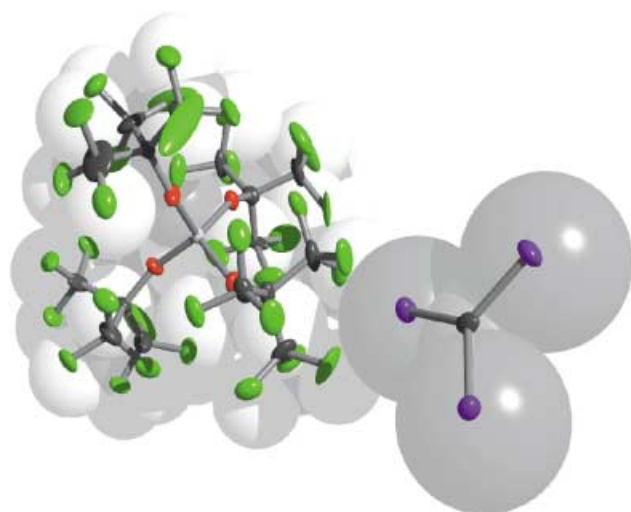


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall in Ellipsoiddarstellung (25% Wahrscheinlichkeit) mit unterlegtem Kalottenmodell.

gen zwei starke C-F-Kontakte zum AsF_6^- -Gegenion ($d(\text{C-F}) = 266$ und 278 pm),^[10] was dafür spricht, dass zumindest ein Teil der positiven Ladung am C^+ -Carbeniumzentrum verbleibt. Die Schwingungsspektren von **1**^[27] belegen zudem das Vorhandensein starker C-I-Bindungen: Die Frequenz der C-I-Streckschwingung (e' -Symmetrie) beträgt 739 cm^{-1} , die Vergleichsmode in $^{11}\text{BI}_3$ liegt mit 693 cm^{-1} bei niedrigerer Energie. Experimentelle und berechnete Daten von Cl_3^+ und BI_3 werden in Tabelle 1 gegenübergestellt, Abbildung 2 zeigt die Cl_3^+ -Molekülorbitale mit π -Symmetrie.

Aus den verfügbaren experimentellen und berechneten Daten geht hervor, dass eine Resonanzstruktur von Cl_3^+ , in der das C-Atom die positive Ladung trägt, keine Rolle spielt, und nur die drei Resonanzstrukturen mit partiellem $\text{C}=\text{I}^+$ -Doppelbindungscharakter ins Gewicht fallen. Dies führt zu einer erwarteten C-I-Bindungsordnung von 1.33, die mit der hohen AIM-Bindungsordnung^[29] B.O.(C-I) von 1.616 und den in Abbildung 2 gezeigten Molekülorbitalen in Einklang ist. Die vier p_z -Atomorbitale der C- und I-Atome kombinieren zu einem bindenden π -MO, zwei nichtbindenden MOs und einem leeren π^* -MO (dem LUMO). Bemerkenswert

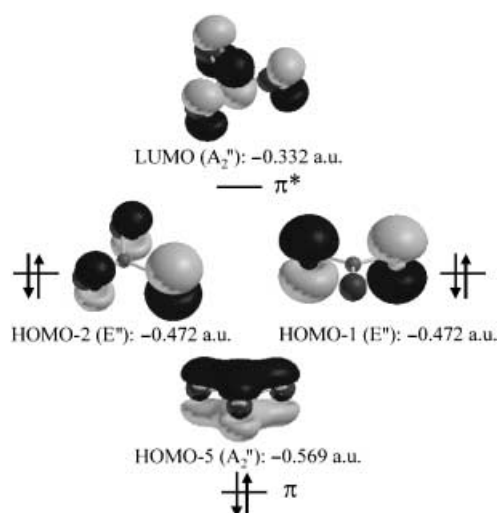


Abbildung 2. Cl_3^+ -Molekülorbitale mit π -Symmetrie.

erscheint, dass die Größen der 2p- und 5p-Orbitale im bindenden π -Orbital in Abbildung 2 trotz der Separierung der beiden Sätze von Atomorbitalen um drei Hauptquantenzahlen gut zusammenpassen! Ein Vergleich der E-I-Bindungsordnungen ($E = \text{B, C}$), Bindungslängen, Streckschwingungsfrequenzen, Elektronendichten ρ am bindungskritischen Punkt (b.c.p.) und Bindungselliptizitäten ε im b.c.p. deutet darauf hin, dass die partielle π -Bindung in BI_3 deutlich schwächer ist als in Cl_3^+ (siehe Lit. [4] für eine vollständige Analyse der Laplace-Funktion von CX_3^+ ($X = \text{F-I}$)). Da der π -Bindungsanteil in Cl_3^+ größer ist als in CF_3^+ ^[3] sollten die Lewis-Aciditäten innerhalb der CX_3^+ -Reihe umgekehrt abgestuft sein als innerhalb der BX_3 -Reihe ($X = \text{F-I}$) (siehe Ammoniakaffinitäten in Lit. [3, 4]). Die Lewis-Säurestärke von BX_3 steigt in der Reihe $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 \approx \text{BI}_3$ an. Um zu prüfen, ob unsere Voraussage zutrifft, d.h. ob CF_3^+ eine stärkere Lewis-Säure als Cl_3^+ ist, berechneten wir die Fluoridionenaffinitäten (FIAs) aller BX_3^- und CX_3^+ -Spezies ($X = \text{H, F-I}$) nach einer isodesmischen Reaktion.^[31] Die FIA, ein häufig verwendetes Maß für die Stärke einer Lewis-Säure, entspricht der negativen Reaktionsenthalpie einer Reaktion der gasförmigen Lewis-Säure A mit dem gasförmigen F^- -Ion zu gasförmigem AF^- .^[31–33] Wir

ermittelten die FIA-Werte aller EX_3^{0+} -Spezies mit Ab-initio-MP2/TZVPP-Rechnungen^[34–37] in der Gasphase und in CH_2Cl_2 (COSMO-Modell^[38]). Die in Tabelle 2 angegebenen FIA-Werte in CH_2Cl_2 ermöglichen eine vereinfachende Betrachtung, da die Berücksichtigung der angenäherten Solvationsenthalpien die großen Unterschiede in der Gasphase, die durch den Verlust von Ladung und die Bildung eines Neutralteilchens ($\text{CX}_3^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{FCX}_3$) entstehen, auf chemisch sinnvolle Werte reduziert. Mit dieser Vorgehensweise kann

Tabelle 1: Experimentelle und berechnete Daten von Cl_3^+ (in **1**) und BI_3 .

Parameter	Cl_3^+		BI_3	
	exp.	ber. ^[a]	exp.	ber. ^[a]
$d(\text{E-I})$ [pm]	201.3 (9)	202.0	211.8 ^[b] 210.4 ^[c]	211.4
$\nu_3(e')$ [km mol^{-1}]	739 (vs)	792 (296)	693 (^{11}B) ^[d]	745 (266)
$\nu_2(a_2'')$ [km mol^{-1}]	339 (w)	378 (10)	305 (^{11}B) ^[d]	337 (1)
$\nu_1(a_1')$ [km mol^{-1}]	–	236 (0)	189 (^{11}B) ^[d]	202 (0)
$\nu_4(e')$ [km mol^{-1}]	–	127 (0)	101 (^{11}B) ^[d]	107 (0)
B.O. (E-I) ^[e]	–	1.616	–	1.198
$q(\text{I})$ ^[e]	–	+0.555	–	–0.185
$q(\text{E})$ ^[e]	–	–0.666	–	+0.551
$\rho(\text{b.c.p.})$ ^[e] [e Å^{-3}]	–	0.123	–	0.112
$\varepsilon(\text{b.c.p.})$ ^[e]	–	0.0853	–	0.0808

[a] MP2/TZVPP, [b] Elektronenbeugung, [c] Röntgenbeugung, [d] Aus Lit. [28], [e] AIM-Rechnungen auf MPW1PW91/3-21G*-Niveau.^[29, 30]

Tabelle 2: Berechnete Fluoridionenaffinitäten aller $\text{EX}_3^{0/+}$ -Spezies in der Gasphase und in CH_2Cl_2 .^[31,34]

X	FIA (CX_3^+) [kJ mol^{-1}]		FIA (BX_3) [kJ mol^{-1}]	
	gasf.	in CH_2Cl_2	gasf.	in CH_2Cl_2
H	1112	501	290	164
F	1099	497	351	225
Cl	904	359	405	279
Br	871	343	433	307
I	813	302	448	322

die Lewis-Säurestärke von CX_3^+ und BX_3 gegen F^- in Lösung direkt verglichen werden.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen die Rechnungen, dass die Lewis-Säurestärke der Borhalogenide gegen Fluoridionen in der Gasphase und in CH_2Cl_2 -Lösung von BF_3 zu BI_3 ansteigt. Die Abfolge der Lewis-Säurestärken von CX_3^+ gegen Fluoridionen ist umgekehrt: CF_3^+ (und CH_3^+) sind die stärksten Lewis-Säuren in dieser Reihe. Die FIA von Cl_3^+ in CH_2Cl_2 ähnelt der von BI_3 und BBr_3 , während alle anderen CX_3^+ -Ionen gegen F^- stärkere Lewis-Säuren als die BX_3 -Analoge sind. Dies lässt sich auf die besseren π - und σ -Donoreigenschaften der schwereren Halogene in Verbindung mit der einfach positiven Ladung in CX_3^+ zurückführen, die effektiv die Delokalisierung der positiven Ladung auf die Halogenatome erzwingt (siehe die mesomeren Grenzstrukturen). Die Delokalisierung von positiver Ladung als Triebkraft der effektiven Bildung von π -Bindungen fehlt in den Borhalogeniden, und daher scheinen π -Bindungen in BX_3 weniger begünstigt zu sein. Daraus folgt, dass BI_3 mit der vermutlich schwächsten π -Bindung unter den Borhalogeniden die stärkste Lewis-Säure und Cl_3^+ mit einer durch die positive Ladung erzwungenen starken π -Bindung in der homologen CX_3^+ -Reihe die schwächste Lewis-Säure ist.^[39]

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in fettfreien Apparaturen mit Schlenk- oder Trockenbox-Techniken unter Stickstoff oder Argon ausgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Verwendung über P_2O_5 getrocknet, entgast und unter N_2 über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Lösungsmittel wurden durch Kondensationstechniken zugegeben. Käufliches Cl_4 (Aldrich) wurde ausschließlich in Dunkelheit verwendet; kleinere Mengen I_2 wurden durch längeres (mehrere Tage) Evakuieren bei Raumtemperatur in Dunkelheit entfernt. $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ wurde hergestellt wie beschrieben.^[14] Alle Arbeiten mit Cl_4 wurden in einem dunklen Raum und in zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelten Reaktionsgefäßen ausgeführt.

Eingegangen am 16. September 2002,
veränderte Fassung am 5. Dezember 2002 [Z50172]

Stichwörter: Acidität · Bor · Halogene · Kationen · Lewis-Säuren

- a) G. A. Olah, G. Rasul, L. Heiliger, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3580; b) G. A. Olah, L. Heiliger, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8020; c) H. Vancik, K. Percac, D. E. Sunko, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7418; d) J. W. Hudgens, R. D. Johnson III, B. P. Tsai, S. A. Kafafi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5763; e) G. A. Olah, Y. K. Mo, E. G. Melby, H. C. Lin, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 367; f) G. A. Olah, G. Rasul, A. K. Yudin, A. Burrichter, G. K. S. Prakash, A. L. Chistyakov, A. V. Stankevich, I. S. Akhrem, N. P. Gambaryan, M. E. Vol'pin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1446.
- a) G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648; b) C. H. Reynolds, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 975; c) H. Basch, T. Hoz, S. Hoz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6458.
- H. Grützmacher, C. M. Marchand, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 287.
- G. K. S. Prakash, J. W. Bausch, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3203.
- K. O. Christe, B. Hoge, J. A. Hoatz, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, J. A. Sheehy, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3132.
- E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 823.
- a) G. A. Olah, A. Burrichter, T. Mathew, Y. D. Yankar, G. Rasul, G. K. S. Prakash, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1875; b) T. S. Sorensen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 603.
- a) R. H. Martin, F. W. Lampe, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2490; b) R. H. Martin, F. W. Lampe, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1353.
- 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.
- a) R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 714; b) R. Minkwitz, S. Reinemann, O. Becher, H. Hartl, I. Brüdgam, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 844.
- M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *265*, 55.
- Zu $2p_\pi$ - $5p_\pi$ -gebundenem $[\text{C}(\text{TeR})_3]^+$ siehe: D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützmacher, G. S. Chen, D. Farmer, R. Glaser, A. Currao, R. Nesper, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 300.
- I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503.
- a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.
- T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386.
- a) I. Krossing, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 500; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4406; c) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475.
- Synthese von **1**: $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ ($\text{R} = \text{C}(\text{CF}_3)_3$) (1.05 g, 0.977 mmol) und Cl_4 (0.52 g, 1.001 mmol) wurden in einen Zweihals-Schlenkkolben mit Frittenplatte und zwei Hähnen der Fa. J. Young eingewogen. CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei -78°C auf das feste Gemisch aufkondensiert und die erhaltene dunkelrote Lösung über gelbem Niederschlag (AgI) über Nacht bei 0°C gerührt. Die Suspension wurde filtriert und sämtliche flüchtigen Komponenten wurden im Vakuum entfernt. Es verblieben 1.575 g an nichtflüchtigen Substanzen im Reaktionsgefäß (theoretisch erwartet **1** + AgI : 1.570 g). Dunkelrotes lösliches **1** wurde isoliert (1.247 g, 94%) und durch IR und NMR charakterisiert. Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation eines Teils der dunkelroten Substanz aus ca. 1 mL CH_2Cl_2 bei -80°C erhalten.

- a) G. A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*, Wiley, New York, **1973**; b) G. A. Olah, *Carbocations and Electrophilic Reactions*, Wiley, New York, **1973**; c) *Stable Carbocation Chemistry* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, **1997**.

- [20] I. Krossing, I. Raabe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Die unbekannte Sublimationsenthalpie von Cl_4 ($M_r = 519$ a.u.) wurde durch lineare Extrapolation der Sublimationsenthalpien^[22] von CBr_4 (54.5 kJ mol^{-1} , $M_r = 332$ a.u.), SnBr_4 (62.8 kJ mol^{-1} , $M_r = 438$ a.u.) und TiI_4 (97.7 kJ mol^{-1} , $M_r = 556$ a.u.) zu 88.3 kJ mol^{-1} abgeschätzt. Die Gitterenthalpien von $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ wurden aus den bekannten thermochemischen Volumina^[24] von $\text{Al}(\text{OR})_4^-$ (0.758 nm^3)^[23] und Ag^+ (0.004 nm^3)^[24] und dem thermochemischen Volumen von **1**, erhalten aus dem Volumen der Einheitszelle dividiert durch Z (0.867 nm^3), zu 364 ($\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR})_4]$) und 350 kJ mol^{-1} (**1**) abgeschätzt. Die Sublimationsenthalpie von AgI von $197.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist bekannt.^[22]
- [22] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Aufl., CRC, Boca Raton, 1998.
- [23] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83.
- [24] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609.
- [25] Kristallstrukturanalyse von **1**: IPDS (Stoe), Graphit-monochromatisierte MoK_α -Strahlung, $T = 150(2) \text{ K}$, Elementarzellenbestimmung: 5000 Reflexe, Korrekturen: Lorentz, Polarisation und numerische Absorptionskorrektur, $\mu = 2.95 \text{ cm}^{-1}$, Lösung: Direkte Methoden mit SHELXS-97, Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL-97. Orthorhombische Raumgruppe: $Pna2_1$, $Z = 4$, $a = 19.698(4)$, $b = 9.554(2)$, $c = 18.435(4) \text{ \AA}$, $V = 3469.4(12) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.603 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$, Reflexe: 18432 gemessen, 6006 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1321$), 4839 beobachtet (4σ), 607 Parameter, 103 SADI-Restraints (Fixierung der $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ -Gruppen des Anions), $R_1 = 0.0671$, $wR_2 = 0.1550$ (alle Werte), $\text{GoF} = 0.987$. CCDC-193387 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [26] M. Hargittai, G. Schultz, P. Schwerdtfeger, M. Seth, *Struct. Chem.* **2001**, *12*, 377.
- [27] Schwingungsspektren von **1** wurden in Nujol-Verreibung zwischen AgBr -Platten auf einem Bruker-IFS-66v-Spektrometer gemessen (CsI -Platten reagierten mit dem Cl_3^+ -Kation zu Cl_4 und dem Cs^+ -Aluminat). Details der Schwingungsspektren einschließlich Raman-, Resonanz-Raman- sowie Elektronenspektren sind Teil der andauernden Forschung und werden später publiziert.
- [28] a) A. Finch, I. J. Hyams, D. Steele, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 398; b) T. Wentink, V. H. Tiensuu, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 826.
- [29] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [30] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [31] Die FIAs mehrerer Lewis-Säuren **A** wurden mit experimentellen^[32] und quantenchemischen^[33] Methoden ermittelt; für die späteren Überlegungen wurde gezeigt,^[33] dass die thermochemisch verlässlichsten Ergebnisse mit der isodesmischen Reaktion (3) erhalten werden: $\text{A} + \text{OCF}_3^- \rightarrow \text{AF}^- + \text{OCF}_2$ (3). Die gesuchte FIA kann dann anhand der experimentellen FIA von OCF_2 (209 kJ mol^{-1})^[33a] ermittelt werden. Wir benutzten daher die isodesmische Reaktion (3) um die FIA-Werte aller $\text{EX}_3^{0/+}$ -Spezies zu ermitteln.
- [32] a) T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Muller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167; b) S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397.
- [33] a) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. Sheehy, J. A. Bootz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151; b) I.-C. Wang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3803; c) T. S. Cameron, R. J. Deeth, I. Dionne, H. D. B. Jenkins, I. Krossing, J. Passmore, H. Roobottom, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5614.
- [34] Durchgeführt mit dem Programm Turbomole.^[35]
- [35] Turbomole, Version 5: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; b) M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183.
- [36] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 331.
- [37] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [38] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, *2*, 799.
- [39] Dies ist in Einklang mit der früheren Beobachtung, dass kationische nichtmetallische Hauptgruppeniodide π -Bindungsanteile in ihrer Struktur maximieren; man vergleiche die Strukturen der isoelektronischen P_2I_4^- - und $\text{S}_2\text{I}_4^{2+}$ -Spezies: Wie man bei klassischer Betrachtung erwartet, ist P_2I_4 ein all- σ -gebundenes C_{2h} -symmetrisches Molekül, während das isoelektronische C_{2v} -symmetrische $\text{S}_2\text{I}_4^{2+}$ -Kation die π -Bindungsanteile maximiert und am besten als aus einer $\text{S}_2^{0.67+}$ -Einheit der Bindungsordnung 2.33 (!), die zwei $\text{I}_2^{0.67+}$ -Einheiten der Bindungsordnung 1.33 durch zwei Vierzentren- $\pi^*-\pi^*$ -Wechselwirkungen koordiniert, aufgefasst werden kann, siehe: M. P. Murchie, J. P. Johnson, J. Passmore, G. W. Sutherland, M. Tajik, T. K. Whidden, F. Grein, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 273.