

Kristallstruktur von Acetat-acidium-hexafluoroantimonat $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{SbF}_6$

Crystal Structure of Acetate Acidium Hexafluoroantimonate $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{SbF}_6$

Rolf Minkwitz*, Thomas Hertel

Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Postfach 50 05 00, D-44221 Dortmund

Z. Naturforsch. **52b**, 1283–1286 (1997); eingegangen am 1. July 1997

Acetate Acidium Hexafluoroantimonate, Methylidihydroxycarbeniumion; Crystal Structure, Super Acid, Acetic Acid

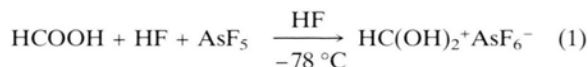
The crystal structure of acetate acidium hexafluoroantimonate $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$ has been determined on single crystals with MoK α radiation at -83°C . The structure is triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, and the cell dimensions are $a = 604.7(1)$, $b = 692.3(3)$, $c = 951.7(2)$ pm, $\alpha = 102.13(2)^\circ$, $\beta = 106.53(2)^\circ$, $\gamma = 99.27(2)^\circ$. In the $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ cation the C-C distance is 147.8(6) pm, the C-O distances are 125.1(6) and 129.1(5) pm. The SbF_6^- anion is slightly distorted octahedral.

Einleitung

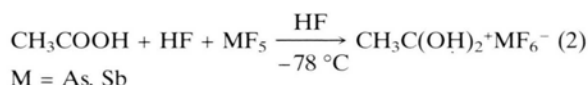
Carbokationen sind als reaktive Zwischenstufen in der organischen Chemie von großem Interesse. Obwohl sie bereits im 19. Jahrhundert zur Erklärung von Reaktionsmechanismen formuliert wurden, fanden eine genauere Untersuchung und der physikalische Nachweis auch als langlebige Spezies erst viel später statt. Auf diesem Gebiet sind besonders die Arbeiten von *George A. Olah* zu nennen, dem 1994 für seine Arbeiten der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde [1].

Durch Protonierung von Carbonsäuren gelangt man zu Dihydroxycarbeniumionen, die bereits durch NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht wurden. Kristallstrukturuntersuchungen einfacher protonierter Carbonsäuren existieren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{HSO}_4^-$ [2], $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{FSO}_3^-$ [3] und $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ [4]. 1996 berichteten wir über die Kristallstruktur von Dihydroxycarbenium-hexafluoroarsenat [5], das wir durch Reaktion von Ameisensäure HCOOH im System $\text{HF} /$

AsF_5 erhielten (1).



Durch Reaktion von Essigsäure im System HF / MF_5 ($M = \text{As}, \text{Sb}$) gelangten wir nun zu den Acetat-acidium-hexafluorometallaten (2). Hierbei fielen sowohl das Hexafluoroantimonat als auch das Hexafluoroarsenat kristallin an, für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eignete sich jedoch nur das Hexafluoroantimonat.



Experimentelles und Berechnungen

Wasserfreie Essigsäure wird durch Destillation und anschließendes Umkristallisieren gereinigt und unter Schutzgasatmosphäre (N_2) gelagert. Fluorwasserstoff (Bayer) wird mit Fluor getrocknet und an einer Edelstahlvakuumpappatur gehandhabt. Antimonpentafluorid (Merck) wird durch mehrfache Destillation gereinigt und zur Entnahme an Standardvakuumpappaturen kondensiert.

Darstellung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{SbF}_6$

In einem Kel-F-Reaktor werden 2 mmol MF_5 ($M = \text{As}, \text{Sb}$) vorgelegt und mit *ca.* 3 ml wasserfreiem Fluorwasserstoff bei R. T. homogenisiert. Nach anschließendem Einfrieren des Reaktionsgemisches gibt man im Schutzgasstrom eine äquimolare Menge CH_3COOH hinzu. Nach einer Reaktionszeit von *ca.* 2h bei -78°C wird das Lösungsmittel im dynamischen Hochvakuum bei -78°C entfernt. Man erhält ein farbloses, kristallines, hydrolyseempfindliches Produkt, das bei -70°C über mehrere Monate unzersetzt lagerbar ist.

Röntgenstrukturanalyse

Die Aufnahme der Einkristallröntgenstruktur wird im Kaltgasstrom ($T = -83^\circ\text{C}$) an einem Vierkreisdiffraktometer (Nonius Mach 3) durchgeführt.

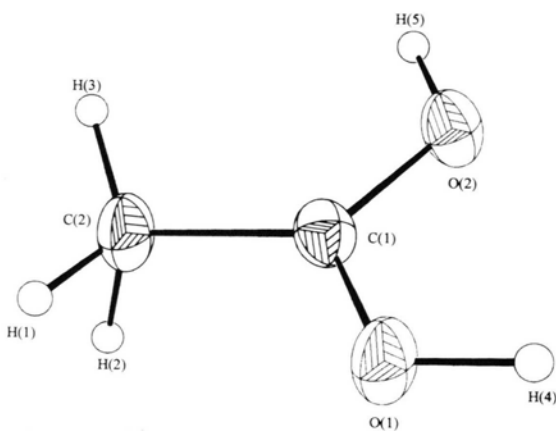
Die Bestimmung der kristallographischen Daten erfolgte nach den üblichen Methoden, die Re-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Rolf Minkwitz.



Tab. I. Kristallographische Daten sowie Angaben zur Intensitätsmessung und Strukturverfeinerung.

Molmasse [g mol ⁻¹]	296.81
Meßtemperatur [°C]	-83
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe: Z	P1̄, 2
Gitterkonstanten	<i>a</i> [Å] 6.0470(10)
	<i>b</i> 6.923(3)
	<i>c</i> 9.517(2)
	α [°] 102.13(2)
	β 106.53(2)
	γ 99.27(2)
Zellvolumen [Å ³]	362.9(2)
Dichte (ber.) [mg · mm ⁻³]	2.716
μ [mm ⁻¹]	3.869
λ (MoK α)	0.71069
F(000)	276
Kristallgröße	0.2 x 0.25 x 0.4 mm
gemessener θ -Bereich [°]	3.10 \leq θ \leq 27.04
Indexbereich	-7 \leq <i>h</i> \leq 7, -8 \leq <i>k</i> \leq 8, -12 \leq <i>l</i> \leq 12
unabhängige Reflexe:	1385; 1594
beob.; alle	
varierte Parameter	113
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Goodness-of-fit an F ²	1.112
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0747
[I > 2s(I)]	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0774
Größtes Maximum und Minimum e.Å ⁻³	0.947 und -1.709 e.Å ⁻³
Programme	SHELXS-86 [9], SHELXL-93 [10], NRCVAX [11], SHELXTL PLUS [12], PARST [13], PLATON [14] aus [15]
Atomstrefaktoren	

Abb. 1. Isolierte Einheit eines CH₃C(OH)₂⁺-Kations.

flexintensitäten wurden mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) gemessen. Die Struktur wurde mit Direktmethoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anisotrop für C, O, F, Sb und isotrop für H verfeinert. Die Absorptionskorrektur erfolgte durch ψ -Scans.

Tab. II. Bindungsabstände [pm], kurze interionische Kontakte [pm] und Bindungswinkel [°] für CH₃C(OH)₂⁺SbF₆⁻.

Bindungsabstände und interionische Kontakte			
C(1)-C(2)	147.8(6)	Sb(1)-F(1)	190.1(3)
C(1)-O(1)	125.1(6)	Sb(1)-F(2)	186.7(3)
C(1)-O(2)	129.1(5)	Sb(1)-F(3)	186.6(3)
C(2)-H(1)	86.0(6)	Sb(1)-F(4)	189.8(3)
C(2)-H(2)	105.0(6)	Sb(1)-F(5)	185.5(3)
C(2)-H(3)	102.0(6)	Sb(1)-F(6)	186.6(3)
O(1)-H(4)	91.8(3)		
O(2)-H(5)	96.4(3)		
F(1)····H(4a)	168.9(4)	F(1c)····H(4b)	168.9(4)
F(4)····H(5b)	168.5(4)	F(4c)····H(5a)	168.5(4)
Bindungswinkel			
O(1)-C(1)-O(2)	117.5(4)	F(1)-Sb(1)-F(2)	88.87(13)
O(1)-C(1)-C(2)	119.5(4)	F(1)-Sb(1)-F(3)	90.30(14)
O(2)-C(1)-C(2)	122.9(4)	F(1)-Sb(1)-F(4)	87.48(14)
C(1)-C(2)-H(1)	118(4)	F(1)-Sb(1)-F(5)	178.44(13)
C(1)-C(2)-H(2)	112(3)	F(1)-Sb(1)-F(6)	87.05(14)
H(1)-C(2)-H(2)	78(5)	F(2)-Sb(1)-F(3)	91.28(14)
C(1)-C(2)-H(3)	113(3)	F(2)-Sb(1)-F(4)	88.58(13)
H(1)-C(2)-H(3)	118(5)	F(2)-Sb(1)-F(5)	91.80(14)
H(2)-C(2)-H(3)	114(5)	F(2)-Sb(1)-F(6)	175.74(13)
C(1)-O(1)-H(4)	112.5(3)	F(3)-Sb(1)-F(4)	177.77(14)
C(1)-O(2)-H(5)	120.8(4)	F(3)-Sb(1)-F(5)	91.1(2)
F(3)-Sb(1)-F(6)	90.0(2)		
F(4)-Sb(1)-F(5)	91.13(14)		
F(4)-Sb(1)-F(6)	90.00(14)		
F(5)-Sb(1)-F(6)	92.3(2)		
Symmetrieoperationen: (a) = <i>x</i> , <i>y</i> -1, <i>z</i>			
(b) = - <i>x</i> +1, - <i>y</i> +1, - <i>z</i>			
(c) = - <i>x</i> +1, - <i>y</i> , - <i>z</i>			

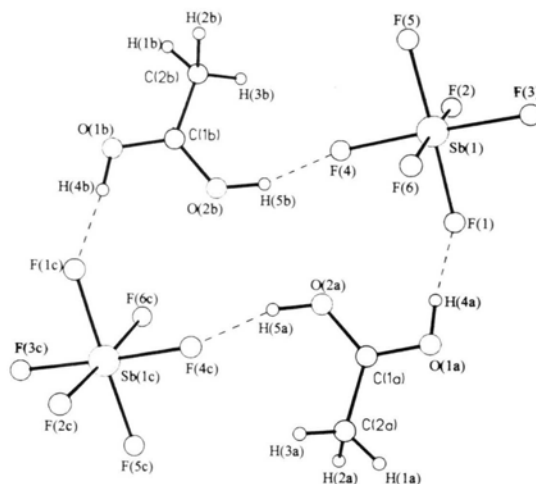


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit interionischen H····F-Kontakten.

Weitere Einzelheiten zu der Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407557 angefordert werden.

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Acetat-acidium-hexafluoroantimonat $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{SbF}_6$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können Tab. I. entnommen werden. Abb. 1 zeigt ein isoliertes $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ -Kation. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur, Abb. 3 eine stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. II aufgeführt.

Die C-C-Bindungslänge im $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ -Kation von 147.8(6) pm unterscheidet sich nicht signifikant von den C-C-Abständen in $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{HSO}_4$ [2], $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{F}$ [3] und $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ [4].

Mit 125.1(6) und 129.1(5) pm liegen zwei unterschiedlich lange C-O-Bindungen vor. Bei den anderen untersuchten Acetat-acidiumsalsen [2–4] und auch bei der protonierten Ameisensäure [5] liegen die Differenzen der C-O-Längen dagegen unterhalb der Signifikanzgrenze. Die Winkel sind

mit 117.5 bis 122.9° mit denen der bekannten Verbindungen vergleichbar. Es besteht eine verzerrt planare Umgebung um das zentrale Kohlenstoffatom. Tab. III zeigt einen Vergleich der Bindungslängen und -winkel.

Das SbF_6^- -Anion bildet einen verzerrten Oktaeder mit Winkeln von 175.74–178.44° bzw. 87.05–92.3°. Die Sb-F-Abstände liegen mit 185.5 und 190.1 pm im Bereich anderer Hexafluoroantimonate [6–8].

Durch die Ausbildung interionischer $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakte ($\text{H}(4)\cdots\text{F}(1)$: 168.9(4) pm; $\text{H}(5)\cdots\text{F}(4)$: 168.5(4) pm) erfolgt eine ringförmige Verknüpfung von je zwei Anionen und Kationen aus vier unterschiedlichen Einheiten. Die $\text{F}\cdots\text{O}$ -Abstände sind mit 260.2(5) ($\text{F}(1)\cdots\text{O}(1)$) bzw. 261.7(5) pm ($\text{F}(4)\cdots\text{O}(2)$) deutlich kürzer als z.B. im $\text{HC}(\text{O}-\text{H})\text{AsF}_6$ [5]. Die Sb-F-Bindungen, die an einer $\text{H}\cdots\text{F}$ -Brücke beteiligt sind, sind mit 189.8(3) bzw. 190.1(3) pm gegenüber den übrigen Sb-F-Abständen signifikant aufgeweitet.

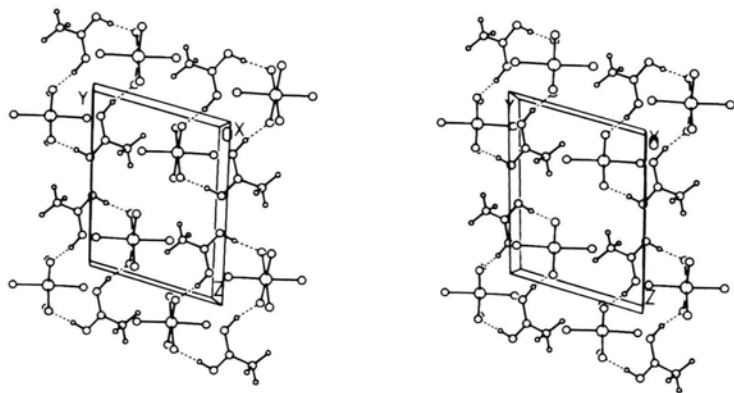


Abb. 3. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbF}_6^-$.

Tab. III. Vergleich der Bindungslängen und -winkel.

	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ SbF_6^-	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ HSO_4^- [2]	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ SO_3F^- [3]	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$ CF_3SO_3^- [4]	$\text{HC}(\text{OH})_2^+$ AsF_6^- [5]
C-C [pm]	147.8(6)	148.0(8)	146.9(8)	148.6(3)	---
C-O [pm]	125.1(6)	126.5(6)	126.1(7)	127.3(3)	125.5(5)
	129.1(5)	127.2(6)	127.3(7)		123.9(6)
O-C-O [°]	117.5(4)	118.4(5)	118.8(5)	114.2(2)	122.1(4)
C-C-O [°]	122.9(4)	123.5(5)	123.6(5)	122.9	---
	119.5(4)	118.2(5)	117.6(5)		

- [1] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **107**, 1519 (1995).
- [2] P.-G. Jönsson, I. Olovsson, *Acta Crystallogr.* **B24**, 559 (1968).
- [3] Å. Kvik, P.-G. Jönsson, I. Olovsson, *Inorg. Chem.* **8**, 2775 (1969).
- [4] K. Bartmann, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **601**, 31 (1991).
- [5] R. Minkwitz, S. Schneider, M. Seifert, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 1404 (1996).
- [6] H. Preut, D. Lennhoff, R. Minkwitz, *Acta Crystallogr.* **C48**, 1648 (1992).
- [7] H. Hartl, J. Nowicki, R. Minkwitz, *Angew. Chem.* **103**, 311 (1991).
- [8] R. Minkwitz, G. Nowicki, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **573**, 185 (1989).
- [9] G. Sheldrick (1986), SHELXS86, Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- [10] G. Sheldrick (1993), SHELXL93. A Program for Refining Crystal Structures from Diffraction Data. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- [11] E. J. Gabe, Y. Le Page, J. P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **22**, 384 (1989).
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Release 4.21/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, USA (1990).
- [13] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **7**, 95 (1983).
- [14] A. L. Spek, The EUCLID Package, in D. Sayre (ed.): *Computational Crystallography*, p. 528, Clarendon Press, Oxford (1982).
- [15] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Birmingham, Kynoch Press (1974).