

Liegen in Imidazolium-Tetrafluoroboraten Wasserstoffbrückenbindungen vor? Die Struktur von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-Tetrafluoroborat [1]

Is Hydrogen Bonding Present in Imidazolium Tetrafluoroborates? The Structure of 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium Tetrafluoroborate [1]

Norbert Kuhn, Michael Walker und Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: kuhn@uni-tuebingen.de

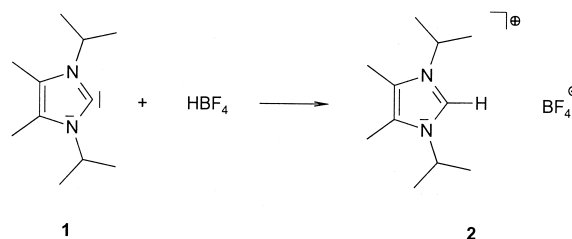
Herrn Prof. Dr. Peter Sartori zum 70. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 57b, 248–250 (2002); eingegangen am 3. Dezember 2001

Imidazoles, Hydrogen Bonding, Imidazolium Tetrafluoroborates

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium tetrafluoroborate (2) is obtained from 2,3-dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (1) and $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; the X-ray structure of 2 is reported.

2H-Imidazolium-Verbindungen haben als ionische Flüssigkeiten in letzter Zeit steigende Beachtung gefunden [2]. Die besonderen Eigenschaften dieser bei geeigneter Substitution tiefschmelzenden Salze stehen nach allgemeiner Auffassung mit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken des Typs C(2)-H-X in Zusammenhang; im festen Zustand sind solche Brücken für zahlreiche „Gegenionen“ durch Kristallstrukturanalysen nachgewiesen worden (für X vgl. z. B. Cl [3], I [4], S_2O_7 [5], SnCl_3 [6], PdCl_4 [7]). Hinsichtlich der oben genannten Anwendung sind Chloroaluminat- und Tetrafluoroborate am häufigsten anzutreffen. Einer kürzlich erfolgten Mitteilung zum NMR-spektroskopisch untersuchten Phasenwechsel eines Tetrafluoroborat-Salzes in flüssiger Phase [8] wollen wir unsere Ergebnisse zur Seite stellen.



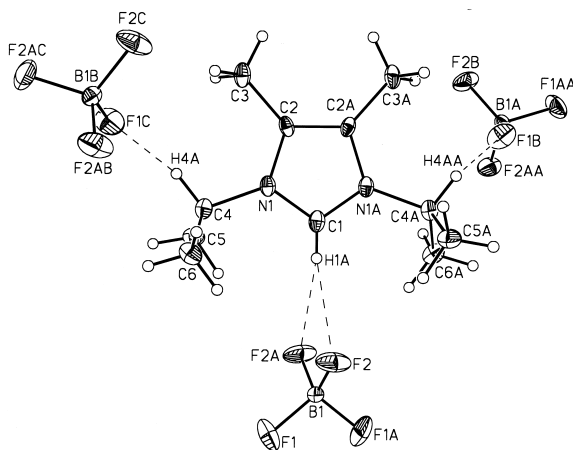
1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumtetrafluoroborat (2) läßt sich durch Umsetzung von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (1) mit HBF_4 -Diethyletherat bequem und in guten Ausbeuten darstellen. Der mit 137°C vergleichsweise hohe Schmelzpunkt des Salzes unterstreicht die Bedeutung einer „unsymmetrischen“ Substitution für die gewünschten Eigenschaften einer bei Raumtemperatur ionischen Flüssigkeit. Temperaturabhängige ^{19}F -NMR-Untersuchungen der Dichlormethan-Lösung von 2 ergaben bei -80°C keinen Hinweis auf eine im Sinne der NMR-Zeitskala eingeschränkte Beweglichkeit der BF_4 -Fragmente, wie sie etwa durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu erwarten wäre. Für das Vorliegen weitgehend isolierter Ionen in Lösung spricht auch das Ausbleiben der $\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ -Kopplung. Im Massenspektrum (FAB) wird neben der Masse des Kations (ImH) in geringer Intensität ein Fragment der Polymerstruktur $[(\text{ImH})_2 \times \text{BF}_4]$ beobachtet.

Im Kristall liegt 2 in der tetragonalen Raumgruppe $P4_32_12$ vor (Tab. 1, Abb. 1 und Exp. Teil). Die Orientierung des Tetrafluoroborat-Ions hinsichtlich C(2)-H entspricht einer η^2 -Verknüpfung; jedoch sind die HF-Abstände gegenüber dem Erwartungswert [9] einer Wasserstoffbrücke deutlich aufgeweitet [C(1)-H(1A) 0.817, H(1A)-F(2) 2.477 Å, C(1)-H(1A)-F(2) 152.9, H(1A)-F(2)-B(1) 98.1, F(2)-H(1A)-F(2A) 54.2°]. Tatsächlich sind die als η^1 -Verknüpfung vorliegenden H-Brücken des Anions zum Isopropyl-Substituenten vergleichsweise verkürzt [C(4)-H(4A) 0.979, H(4A)-F(1C) 2.366 Å, C(4)-H(4A)-F(1C) 138.6, H(4A)-F(1C)-B(1B) 153.8°]. Ebenso spricht die geringe Differenzierung der BF-Abstände nicht für einen dominierenden Einfluß einer Kation/Anion-Wechselwirkung unter Einbezug von C(2)-H. Die Struktur des Imidazolium-Fragments (Tab. 1) weist gegenüber anderen Imidazolium-Derivaten [3–7] keine Besonderheiten auf.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2**.

B(1)-F(1)	1.371(2)
B(1)-F(2)	1.382(2)
N(1)-C(1)	1.330(2)
N(1)-C(2)	1.395(2)
C(2)-C(2)#1	1.356(4)
H(1)-F(1)c	2.366(4)
H(1)-F(2)	2.477(6)
F(1)-B(1)-F(1)#1	104.6(3)
F(1)-B(1)-F(2)#1	111.2(2)
F(1)-B(1)-F(2)	110.1(1)
F(2)#1-B(1)-F(2)	109.6(2)
C(1)-N(1)-C(2)	108.5(2)
N(1)-C(1)-N(1)#1	109.2(2)
C(2)#1-C(2)-N(1)	106.9(1)
H(4)a-F(1)c-B(1)b	153.8(9)
C(4)-H(4)a-F(1)c	138.6(8)
F(2)-H(1a)-F(2)a	54.2(5)
B(1)-F(2)-H(1)	98.1(6)

Symmetrietransformation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 $y, x, -z$.

Abb. 1. Ausschnitt der Struktur von $C_{11}H_{21}BF_4N_2$ (**2**) im Kristall.

Insgesamt vermittelt die Festkörperstruktur von **2** den Eindruck einer von Packungseffekten eher als von räumlich gerichteten Wechselwirkungen dominierten Anordnung. Tatsächlich wird die für ionische Flüssigkeiten als charakteristisch beschriebene Stapelanordnung der Imidazolium-Fragmente [10] auch in **2** beobachtet. Der Nachweis des steuernden Einflusses eines Substituentenwechsels in Richtung auf die Ausbildung ionischer Flüssigkeiten bedarf, etwa durch strukturelle Charakterisierung von entsprechend verwendeten Imidazoliumtetrafluorboraten bei tiefer Temperatur, weiterer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**1**) wurde nach Literaturangaben [11] erhalten.

1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat (**2**)

Eine Lösung von 1.83 g (10.15 mmol) **1** in 40 ml Diethylether wird bei 0 °C mit 1.39 ml (10.15 mmol) einer 54-proz. Lösung von HBF₄ in Diethylether versetzt und 30 min gerührt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 2.53 g (93%), farblose Kristalle.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.55 (d, 12 H, 1,3-CHMe₂, ³J = 6.9 Hz), 2.26 (s, 6 H, 4,5-Me), 4.46 (sept, 2 H, CHMe₂), 8.63 (s, 1 H, 2-H). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 8.3 (4,5-Me), 22.0 (1,3-CHMe₂), 50.8 (1,3-CHMe₂), 126.6 (C-4,5), 129.7 (C-2). – ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂): δ = –151.85 (s, ¹⁰BF₄), –151.90 (s, ¹¹BF₄). – MS (FAB, ImHBF₄ = **2**): m/z (%) = 449 (2) [ImHBF₄ + ImH⁺], 181 (100) [ImH⁺], 138 (11) [ImH⁺ – C₃H₇] und weitere Bruchstücke.

Kristallstrukturanalyse von **2**

$C_{11}H_{21}BF_4N_2$, M = 268.11 g mol⁻¹, T = 293(2) K, Kristallgröße ca. 0.25 × 0.25 × 0.25 mm, Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-Kα-Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ = 0.110 mm⁻¹, Graphitmonochromator, tetragonal, Raumgruppe P4₃2₁2, a = 8.0289(11), c = 21.980(5) Å, V = 1416.9(4) Å³, Z = 4, D_{ber} = 1.257 g cm⁻³, F(000) = 568, Datensammlung: μ = 2.70–27.50°, 10607 gesammelte Reflexe, davon 1640 unabhängig (R_{int} = 0.0313), Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen verfeinert, GooF 1.940, R1 [I > 2σ(I)] 0.0476, wR2 (alle Daten) 0.1468, maximale Restelektronendichte 0.449 bzw. –0.396 eÅ⁻³. Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, www.ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 176602 angefordert werden.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H.-J. Frohn (Duisburg) für hilfreiche Diskussionsbeiträge sowie der

Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] Derivate des Imidazols, 47. 46. Teil dieser Serie: N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] Vgl. hierzu P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **112**, 3927 (2000).
- [3] R. Boese, D. Bläser, N. Kuhn, *Z. Kristallogr.* **209**, 837 (1994); N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **53b**, 720 (1998).
- [4] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, *Z. Naturforsch.*, Teil b, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [5] N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, *Z. Kristallogr.* **211**, 57 (1996).
- [6] N. Kuhn, R. Fawzi, H. Kotowski, M. Steimann, *Z. Kristallogr.* **213**, 435 (1998).
- [7] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, Ch. Nachtigal, *Z. Kristallogr. NCS* **214**, 565 (1999).
- [8] J.-F. Huang, P.-Y. Chen, I.-Wen Sun, S. P. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **320**, 7 (2001).
- [9] Vgl. z.B. A. P. Caron, J. L. Ragle, *Acta Crystallogr. B* **27**, 1102 (1971); D. Boenigk, D. Mootz, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2135 (1988); N. Kuhn, S. Fuchs, R. Minkwitz, T. Berends, *Z. Naturforsch.* **56b**, 626 (2001).
- [10] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- [11] N. Kuhn, Th. Kratz, *Synthesis* **1993**, 561.