

SCHWACH KOORDINIERENDE ANIONEN

Designer-Anionen zeigen Kationen die «kalte Schulter»

«Weakly coordinating anions» sind Designer-Anionen, die nicht nur der Stabilisierung und Handhabbarmachung «verrückter» Kationen dienen, sondern über die Grundlagenforschung hinaus ein vielseitiges Anwendungspotenzial besitzen. Der Freiburger Chemiker Ingo Crossing realisiert mit solchen Anionen exotische Kationen, unterstützt aber auch die Industrie bei der Entwicklung neuer Elektrolytsysteme und Ionischer Flüssigkeiten, z. B. für Lithium-Ionen-Batterien.

BEATE PEISELER-SUTTER

Gegensätzlich geladene Ionen ziehen sich an und können untereinander koordinative Bindungen ausbilden, indem das negativ geladene Anion seine überschüssigen Elektronen mit dem positiv geladenen Kation teilt. In der festen Phase, im Salzkristall, liegen allerdings keine Ionenpaare vor, sondern die Ionen sind rundherum periodisch von Gegenionen umgeben. Ihr Zusammenhalt lässt sich auf verschiedene Kräfte zurückführen, allen voran die Coulomb-Kraft, die u.a. von Ladung und Grösse der Ionen abhängt.

Es gibt aber auch Kationen, die sich nicht mit gewöhnlichen Anionen vertragen. Besonders elektronenhungrige – elektrophile – Kationen und kationische Komplexe können negativ geladene Gegenionen zersetzen. Solche «Superelektrophile» lassen sich in der festen Phase nicht herstellen und untersuchen, obwohl ihre Existenz zum Beispiel durch massenspektrometrische Untersuchungen (die in der Gasphase stattfinden) erwiesen ist.

Einen Ausweg bieten Designer-Anionen, sogenannte schwach koordinierende Anionen (weakly coordinating anions, kurz WCAs), die den Kationen quasi die kalte Schulter zeigen.

Auch reaktive Zwischenverbindungen, die im Verlauf chemischer Reaktionen auftreten, sich unter normalen Umständen aber sofort zersetzen, können mit WCAs stabilisiert werden, sodass sich dann oftmals sogar Kristalle für Röntgenstrukturuntersuchungen züchten lassen.

«Nackte» Kationen studieren

Auch wer interessante Kationen vom Einfluss des Anions befreit, «nackt» unter Pseudo-Gasphasenbedingungen, studieren

möchte, greift zu WCAs. Solche nackten Bedingungen können auch die Reaktivität und Spezifität kationischer Katalysatorsysteme verbessern, die WCAs als Gegenion verwenden. Bei der Polymerisation von Olefinen



Professor Ingo Crossing (rechts) und Doktorand Matthias Hill.

(Bild: B. Peiseler-Sutter)

wie Isobuten werden WCAs als Initiator eingesetzt. Ingo Crossing, Professor für Anorganische Chemie an der Universität Freiburg im Breisgau, ist einer von jenen, die sich mit selbst entworfenen WCAs Zugang zu schwierigen Kationen verschaffen. Gerade gelang seinem Team die Synthese des bisher ersten Polyphosphor-Kations, bestehend aus acht dreifach- und einem vierfach-koordinierten Phosphoratom – ein lang ersehntes Ziel; die Ergebnisse sind noch nicht publiziert.

«Ich möchte Terra incognita zugänglich machen und offensichtliche Wissenslücken schliessen, dazu gehört z.B. die Realisierung polyatomarer Phosphor-Kationen. WCAs sind dabei Mittel zum Zweck. Ihre Aufgabe ist es, einfach nur dazusitzen und nichts zu tun», konstatiert der Grundlagenforscher und verrät, wie er zu solchen Anionen kommt. «Zur Herstellung schwach koordinierender Anionen muss die Coulomb-Anziehung verringert werden, die u.a. umgekehrt proportional zum Abstand der entgegengesetzten Ladungen ist, weshalb grosse, einfach geladene Anionen günstiger sind. Zudem muss die negative Ladung auf eine möglichst grosse Oberfläche verteilt werden, was durch die Einführung robuster, nicht-nukleophiler Gruppen gelingt, Gruppen, die möglichst nicht vom Kation angezogen und polarisiert werden können. Die häufig extrasperigen Gruppen tragen dazu meist noch kleine elektro-negative und darum kaum polarisierbare Fluoratome», resümiert Crossing.

Schwache Anionen mit starker Performance

Moderne WCAs können über 20-mal so gross wie das Chlorid-Ion in Kochsalz sein. Ihre spezielle Ausstattung führt zu aussergewöhnlichen Eigen-

schaften, zum Beispiel lösen sich WCA-Salze auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln, während gewöhnliche Kationen und Anionen dort mangels ausreichender Solvation stark koordinieren und präzipitieren.

Zirka 20 selbst entworfene, gut durchgetestete, vielseitig einsetzbare WCAs hat Crossings knapp 20-köpfige Gruppe am Institut für Anorganische und Analytische Chemie im Portfolio. Eine Sonderstellung nehmen fluorierte Alkoxyaluminat-Anionen ein.



Das fluorierte Alkoxyaluminat-Anion $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ überlebt sogar den Aufenthalt in konzentrierten Mineralsäuren.

Ausgehend von Arbeiten der Forschungsgruppe von Steven Strauss, Professor für Chemie an der Colorado-State-Universität, entwickelten die Freiburger einen schnellen Syntheseweg für chemisch robuste, besonders schwach koordinierende Alkoxyaluminate, darunter $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$, welches zusammen mit dem Trifluoromethylierten Carborat $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$ als das schwächste aller derzeit bekannten WCAs eingestuft wird. Auf seiner Oberfläche präsentiert das grosse Anion 36 Fluoratome. Weil die fluorierten tert-Butyl-Reste das Sauerstoffatom räumlich stark abschirmen und elektronisch stabilisieren, hält dieses Anion sogar konzentrierte Mineralsäuren aus, ohne dass es zur Hydrolyse unter Freisetzung des entsprechenden Alkohols kommt. Die Alkoxyaluminate werden u. a. in Form ihrer Silber-salze verwendet, das Silber-Kation kann in einer sogenannten Metathese-Reaktion gegen die gewünschten Kationen ausgetauscht werden.

WCAs für Batterie der Zukunft

WCAs sind seit Ende der 70er-, Anfang der 80er-Jahre ein Forschungsthema, damals lag das Hauptaugenmerk auf Anionen wie



Komplexe Kationen, die von Professor Krossing und seinem Team mithilfe von WCAs synthetisiert wurden. Es handelt sich um Silber-Kationen mit drei ($\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)_3^+$, im Bild links) bzw. vier ($\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)_4^+$) komplexierten Ethin-Molekülen.

Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Perchlorat, die in Sachen «schwache Koordination» von modernen WCAs mittlerweile um ein Vielfaches übertroffen werden. Für eine Verwendung ihrer Lithiumsalze als Elektrolyte in Lithium(Li)-Ionen-Akkumulatoren sind sie aber ausreichend schwach koordinierend. In solchen Energiespeichersystemen enthält die negative Elektrode (Anode) meist lithiierten Graphit (LiC_6). Beim Entladen gibt der lithiierte Graphit ein Elektron ab, das über den äusseren Stromkreis zur positiven Elektrode (Kathode) wandert. Gleichzeitig bewegen sich Li-Kationen des Elektrolyten durch das aprotische Lösungsmittel zur Kathode. Sie sind umso agiler, je weniger sie mit den Anionen wechselwirken, weshalb WCAs eingesetzt werden. In Zukunft sollen Li-Ionen-Batterien nicht mehr nur Mobiltelefone, Digitalkameras und Notebooks mit Energie versorgen, sondern wegen ihrer sehr hohen Energiedichte auch in Elektroautos und Hybridfahrzeugen zum Einsatz kommen. Zuvor muss die Technologie aber weiterentwickelt werden, um Ziele wie höhere Energie- und Leistungsdichte, längere Lebensdauern und grössere Sicherheit zu erreichen. Als Elektrolyt-Produzent entwickelt die Merck KGaA in diesem Zusammenhang neue Leitsalz- und Elektrolytkonzepte, und am Freiburger Materialforschungszentrum FMF wurde im Sommer 2010 ein 6-köpfiges, von WCA-Experte Ingo Krossing betreutes «Merck Battery Materials Lab» eingerichtet.

«Das Anion der Lithium-Ionen-Batterieelektrolyte muss auf jeden Fall besser sein als Hexafluorophosphat. Es soll Spannungen von 5 Volt und Extremtemperaturen trotzen, ohne an Beweglichkeit einzubüssen oder sich zu zersetzen. Es muss sich mit vernünftigem Aufwand in guter Ausbeute aus bezahlbaren Ausgangsverbindungen synthetisieren lassen. Ausserdem ist wünschenswert, dass die Salze weniger hygroskopisch, d. h. wasseranziehend sind als die jetzt verwendeten Elektrolyte, derentwegen Lithium-Ionen-Akkus unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss in Trockenräumen oder Glovebox-Systemen hergestellt werden müssen», summiert Krossing die Herausforderungen. Seine Alkoxyaluminate sind keine Option. Diese fülligen WCAs (Molekulargewicht 967) würden die Li-Kationen bei der Wanderung durch die konzentrierte Elektrolytlösung stören. «Auch bei der Grösse gibt es in diesem Fall ein Optimum», mehr verrät WCA-Designer Krossing über die Forschung im Merck-Lab nicht.

FAUST
Laborbedarf AG

FAUST Laborbedarf AG
Ebnatstrasse 65
8201 Schaffhausen
Telefon 052 630 01 01
Telefax 052 624 02 29
info@faust.ch
www.f Faust.ch



BINDER
Best conditions for your success



- ✓ CO₂-Inkubatoren
- ✓ Ultra-Tiefkühlschränke
- ✓ Inkubatoren und Kühlinkubatoren
- ✓ Klimaschränke mit Licht
- ✓ Konstantklima-Schränke
- ✓ Materialprüfschränke
- ✓ Sicherheitstrockenschränke
- ✓ Trocken- und Wärmeschränke
- ✓ Umweltsimulations-Schränke
- ✓ Vakuum-Trockenschränke

Tauchen Sie ein
in die Welt von BINDER:
www.f Faust.ch/binder.htm

