

## Die Struktur von Bis(pentafluorphenyl)xenon $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ \*\*

Harald Bock, Dirk Hinz-Hübner, Uwe Ruschewitz\* und Dieter Naumann\*

Professor Peter Sartori zum 70. Geburtstag gewidmet

Das erste Beispiel einer homoleptischen Organoxenon(II)-Verbindung mit zwei Xe-C-Bindungen,  $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  **1**, wurde von uns vor kurzem durch Fluorid-initiierte Reaktion von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  mit  $\text{XeF}_2$  synthetisiert.<sup>[1]</sup> Ein weiterer Syntheseweg für **1** ist die Reaktion von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$  mit  $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ .<sup>[2]</sup> **1** bildet sich in Form eines weißen Feststoffs, der sich oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  explosionsartig zersetzt. Da bisher keine Einkristalle von **1** gezüchtet werden konnten, erfolgte die Charakterisierung ausschließlich in Lösung durch  $^{129}\text{Xe}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.

Die Entwicklung der Messapparaturen und -methodik ist mittlerweile so weit fortgeschritten, dass es möglich ist, auch die Strukturen kompliziert aufgebauter organischer und metallorganischer Verbindungen aus Röntgenpulverdaten zu lösen und zu verfeinern.<sup>[3]</sup> Da **1** nahezu phasenrein in Form eines mikrokristallinen Pulvers erhalten wird, haben wir versucht, die Kristallstruktur aus Röntgenpulverdaten zu bestimmen. Bei den Experimenten kam erschwerend hinzu, dass **1** thermisch äußerst instabil ist.

**1** wurde wie zuvor beschrieben aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$  und  $\text{XeF}_2$  hergestellt<sup>[1]</sup> und bei  $-223^\circ\text{C}$  vermessen (siehe Experimentelles).<sup>[4]</sup> Das Pulverdiffraktogramm ließ sich monoklin indizieren,<sup>[5]</sup> und das Volumen der Elementarzelle stimmte mit dem abgeschätzten Volumen für vier Formeleinheiten gut überein. Aufgrund des Musters der systematischen Auslöschungen kam nur  $P2_1/n$  als Raumgruppe in Frage. Die Le-Bail-Zerlegung<sup>[6-8]</sup> in dieser Raumgruppe und anschließende Strukturlösung mit Direkten Methoden<sup>[9]</sup> ergab eine Lage, die dem Xe-Atom zugeordnet werden konnte. Da in Differenz-Fourier-Synthesen die Positionen der beiden  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe nicht bestimmt werden konnten, wurde das Simulated-Annealing-Verfahren angewendet.<sup>[10]</sup> Dazu wurden die beiden perfluorierten Phenylringe als starre Körper definiert, die auf zwei beliebigen Positionen zusammen mit der für Xe gefundenen Lage als Startparameter dienten. Nach wenigen Zyklen wurde eine Lösung gefunden, die nach der Rietveld-Methode verfeinert wurde.<sup>[11]</sup> Wegen der mäßigen Datenqualität und der hohen Parameterzahl mussten die  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe weiterhin als starre

Körper (C-C 1.38, C-F 1.35 Å) verfeinert werden; auch die isotropen Temperaturfaktoren gleicher Elemente wurden zusammengefasst. Damit erhielten wir eine stabile Verfeinerung, die schnell konvergierte.<sup>[12]</sup>

In Abbildung 1 ist die daraus erhaltene Molekülstruktur von **1** gezeigt. Die beiden Xe-C-Abstände (Xe-C11 2.394(9), Xe-C21 2.35(1) Å) sind innerhalb der zweifachen Standardabweichung gleich. Die hier beobachteten Xe-C-Bindungen sind um ca. 0.3 Å länger als die entsprechende Bindung im  $\text{XeC}_6\text{F}_5^+$ -Ion in  $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)][\text{AsF}_6]$ .<sup>[13]</sup> Die C11-Xe-C21-Einheit ist bei einem Winkel von  $178(3)^\circ$  wie erwartet nahezu linear. Die beiden  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Ringe sind gegeneinander um  $72.5^\circ$  verdreht. Der Torsionswinkel liegt damit in dem Bereich, der auch für das isoelektronische  $[\text{I}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ -Ion gefunden wurde ( $69.54^\circ$ ).<sup>[14]</sup>

Abbildung 2 zeigt die Packung der Moleküle in **1**. Man erkennt eine schichtförmige Anordnung der Moleküle paral-

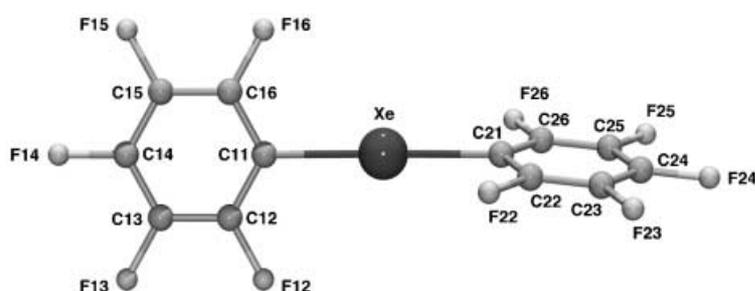


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Xe-C11 2.394(9), Xe-C21 2.35(1); C11-Xe-C21 178(3).

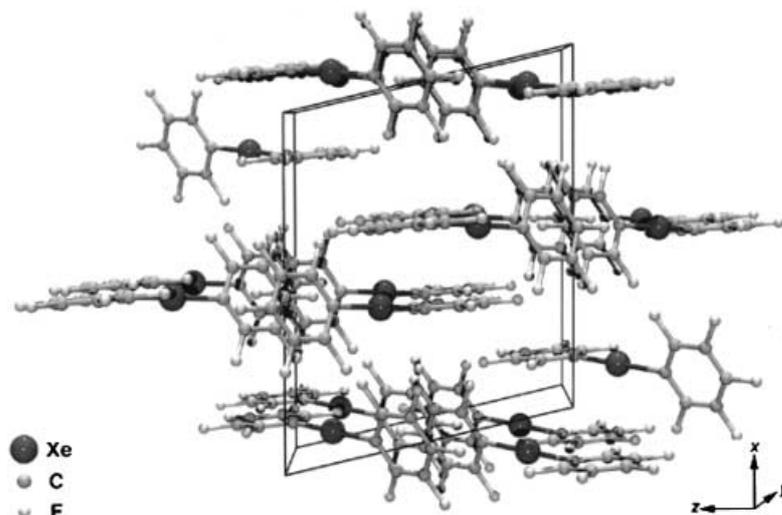


Abbildung 2. Packung der Moleküle in der Kristallstruktur von **1**.

lel zur (100)-Ebene, wobei die symmetrisch äquivalenten Phenylringe innerhalb einer Schicht parallel zueinander stehen. Dabei liegen paarweise kleine Abstände zwischen den Ringen von 3.57 und 3.73 Å vor (Graphit: 3.40 Å<sup>[15]</sup>), was auf schwache Wechselwirkungen hindeuten könnte. Die nächstgrößeren Abstände zwischen den Ringen liegen über 5.36 Å. Für Abstände, die kleiner sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Xe und F (3.63 Å<sup>[16]</sup>), findet man in der Koordinationssphäre des Xenons vier intra- (3.30(1)-

[\*] Prof. Dr. U. Ruschewitz, Prof. Dr. D. Naumann, H. Bock, Dr. D. Hinz-Hübner

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln

Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)

Fax: (+49) 221-470-5196, (+49) 221-470-4899

E-mail: Uwe.Ruschewitz@uni-koeln.de

d.naumann@uni-koeln.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

3.394(8) Å) und fünf intermolekulare Fluor-Nachbarn (3.36(1)–3.536(9) Å).

Die experimentellen Ergebnisse werden durch elektronenkorrelierte Ab-initio- (MP2<sup>[17]</sup>) und Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP<sup>[18]</sup>) gestützt, die mit quasirelativistischen Pseudopotential-Basissätzen (LANL2DZ,<sup>[19]</sup> CEP-121G,<sup>[20]</sup> SDD<sup>[21]</sup>) sowie mit dem korrelationskonsistenten cc-pVQZ-Basissatz<sup>[22]</sup> für Fluor und Kohlenstoff und dem optimierten<sup>[23]</sup> relativistischen Stuttgart-Dresden-Bonn-effective-Core-Potential (ECP46MWB<sup>[21]</sup>) für Xenon durchgeführt wurden (Tabelle 1). Energieminimierungen und Normalschwingungsanalysen wurden mit Gaussian98 erhalten.<sup>[24]</sup> Alle berechneten Strukturen repräsentieren echte Minima der Potentialhyperfläche und weisen keine Imaginärfrequenzen auf.

Die DFT-berechneten Bindungslängen und -winkel von **1** stimmen besser mit dem Experiment überein als die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse aus Hartree-Fock-Rechnungen.<sup>[2]</sup> Rechnungen auf B3LYP-Niveau mit den Basissätzen CEP-121G, LANL2DZ und SDD lieferten die besten Resultate für die Xe-C-Bindungslänge; auch die Bindungswinkel stimmen hier ausgezeichnet überein.<sup>[25]</sup> Die Rechnungen auf MP2-Niveau ergeben zu hohe, die auf HF-Niveau zu niedrige Werte. Die bekanntermaßen schlechte Übereinstimmung zwischen Experiment und HF-Rechnungen bei Nichtmetall-Fluor-Verbindungen zeigt, dass die Elektronenkorrelation berücksichtigt werden muss.<sup>[26, 27]</sup> Die mit HF/cc-pVQZ erhaltenen Ergebnisse entsprechen weitgehend denen der DFT-Rechnung (B3LYP/SDD). Die Hinzunahme polarisierter d-, f- und g-Orbitale beeinflusst die Ergebnisse kaum.

Die große Abweichung des Diederwinkels C16-C11-C21-C26 von einem 90°-Winkel lässt sich durch Packungseffekte im Kristall erklären. Um herauszufinden, ob intramolekulare Wechselwirkungen zwischen F und Xe auftreten, wurde die Potentialhyperfläche in Abhängigkeit vom Torsionswinkel in einem Relaxed-Potential-Energy-Surface-Scan<sup>[28]</sup> mit B3LYP/SDD-Rechnungen untersucht. Die Rotationsbarriere der Pentafluorphenylringe beträgt 1.2 kJ mol<sup>-1</sup>. Die Potentialkurve weist zwei Sattelpunkte bei 40° und 60° auf. Die Befunde liefern damit deutliche Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der *ortho*-Fluoratome und des Xenons.

### Experimentelles

**1**: Mikrokristallines **1**<sup>[1]</sup> wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam ausgefällt, gereinigt und bei –40 °C im dynamischen Vakuum (10<sup>-3</sup> bar) getrocknet. Der Rückstand wurde unter Argon bei –100 °C auf die Polymerfolie eines Probenträgers

mit einem auf –196 °C gekühlten Metallspatel gleichmäßig aufgetragen. Um Substanzverluste zu verhindern, wurde der Probenträger mit perfluoriertem Siliconfett (Votaleff) beschichtet. Die so präparierte Substanz wurde nochmals im Vakuum bei –40 °C getrocknet und unter Stickstoff in die auf –100 °C gekühlte Probenkammer des Röntgen-Pulverdiffraktometers (Huber G645) überführt, die dann zur Messung auf –223 °C abgekühlt wurde.

**Vorsicht!** Reines Xe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ist thermisch instabil und kann bei Berührung heftig explodieren. Während der Probenpräparation wurden Gesichtsschutz und Kevlar-Handschuhe getragen.

Eingegangen am 31. August 2001 [Z17827]

- [1] N. Maggiora, D. Naumann, W. Tyrra, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4588.
- [2] H.-J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4591; siehe auch: H.-J. Frohn, V. V. Bardin, *Organometallics*, **2001**, *20*, 4750.
- [3] K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1626.
- [4] Röntgen-Pulverdiffraktometer Huber G 645, Ge(111)-Monochromator, Cu<sub>Kα1</sub>-Strahlung (λ = 1.54059 Å), Flachpräparat auf Polymerfolie, Szintillationszählrohr, He-Kryostat mit geschlossenem Kreislauf; gemessener Bereich: 6° < 2θ < 80°, Schrittweite: 0.01°. Breite Reflexe zwischen 16.5 und 16.8°, 20.6 und 22.3° sowie 23.7 und 24.9° werden dem perfluorierten Siliconfett zugeschrieben. Die beiden letzteren Bereiche wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Messzeit pro Punkt betrug 10 s. Eine längere Messzeit zur Verbesserung der Statistik war nicht möglich, da nach einigen Tagen auch auf dem gekühlten Diffraktometer eine leichte Zersetzung des Produkts zu beobachten war.
- [5] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- [6] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- [7] A. Altomare, M. C. Burla, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 842.
- [8] EXTRA<sup>[7]</sup> und SIRPOW<sup>[9]</sup> sind gemeinsam im Programm EXPO implementiert: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 339.
- [9] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [10] TOPAS, Version 2.0, Bruker, Karlsruhe, **2000**; A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 899.
- [11] GSAS: A. C. Larson, R. B. von Dreele, Los Alamos National Laboratory, Technical Report LA-UR-86-748, **1987**; überarbeitete PC-Version März **2000**.
- [12] Strukturverfeinerung von **1**: Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14), a = 13.635(3), b = 8.248(2), c = 11.511(3) Å, β = 102.625(3)°, ρ<sub>ber.</sub> = 2.447 g cm<sup>-3</sup>, Z = 4, 762 Reflexe, insgesamt 34 Struktur- und Profilparameter verfeinert, wR<sub>P</sub> = 0.1843, R<sub>P</sub> = 0.1393, R<sub>F</sub> = 0.0691. Die Verfeinerung wurde mit dem GSAS-Programmpaket durchgeführt.<sup>[11]</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Strukturparameter [Å, °] und Energien [kJ mol<sup>-1</sup>] für **1**.

	Exp.	HF/LANL2DZ	B3LYP/CEP-121G <sup>[a]</sup>	B3LYP/LANL2DZ	B3LYP/SDD	MP2/LANL2DZ	MP2/SDD
Xe-C11	2.394	2.344 <sup>[2]</sup>	2.394	2.401	2.336	2.443	2.338
Xe-C21	2.35						
Xe-F <sub>intramol.</sub>	3.364 <sup>[b]</sup>	3.369	3.427	3.422	3.377	3.485	3.397
C12-C11-C16	120	117.4 <sup>[2]</sup>	118.1	118.5	118.1	117.8	118.2
C11-Xe-C21	178	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C11-C12-F12	120	119.4	119.7	119.9	119.6	119.8	119.4
E	–	326.7	301.6	306.0	305.7	298.9	297.5
ZPE <sup>[c]</sup>	–	274.4	244.5	249.7	249.5	241.7	240.9

[a] Mit 3df-Polarisationsfunktionen (CEP-121G(3df)) ergaben sich folgende Werte: Xe-C11, Xe-C21 2.36, Xe-F<sub>intramol.</sub> 3.385 Å, C12-C11-C16 118.8, C11-C12-F12 120.3°, E = 325.2 kJ mol<sup>-1</sup>. [b] Mittelwert aus den vier kürzesten Xe-F-Abständen. [c] Nullpunktsenergie.

als „supplementary publication no. CCDC-169453“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

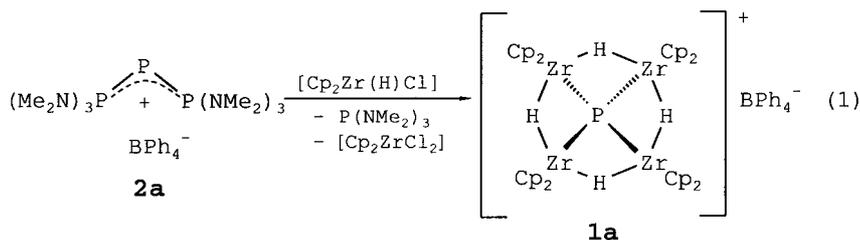
- [13] H.-J. Frohn, A. Klose, T. Schroer, G. Henkel, V. Buss, D. Opitz, R. Vahrenhorst, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4884.
- [14] W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2449.
- [15] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1962**, S. 223.
- [16] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [17] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [18] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys. A* **1988**, *38*, 3098; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [19] a) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry, Bd. III* (Hrsg.: H. F. Schäfer), Plenum, New York, **1976**, S. 1; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; c) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284; d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [20] a) W. Stevens, H. Basch, J. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026; b) W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612; c) T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.
- [21] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [22] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [23] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408.
- [24] 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**.
- [25] An einem Vergleich von gemessenen und berechneten Raman-Spektren von **1** wird von uns derzeit gearbeitet.
- [26] B. A. Fir, M. Gerken, B. E. Pointner, H. P. A. Mercier, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 159.
- [27] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Aufl., Gaussian, Pittsburgh, **1993**.
- [28] Relaxed-Potential-Energy-Surface-Scans wurde ausgehend von der energieminierten Struktur in 90 Schritten von je 1° durchgeführt. Die daraus erhaltenen Strukturen wurden jeweils energieminiert. Mit B3LYP/LANL2DZ trat ab 40° keine Konvergenz mehr auf.

## As[P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> als simultane As<sup>I</sup>- und P<sup>I</sup>-Quelle: Synthese und Dichtefunktionalrechnungen planar-tetrakoordinierter Arsonium- und Phosphoniumionen\*\*

Matthias Driess,\* Holger Ackermann, Joachim Aust, Klaus Merz und Christoph von Wüllen

Professor Rolf Gleiter zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über das ungewöhnliche metallorganisch substituierte Phosphoniumion P[Zr(H)Cp<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>+</sup> (Cp = η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) im BPh<sub>4</sub>-Salz **1a**, das überraschend ein planar-tetrakoordiniertes P-Atom und vier Zr-verbrückende H-Atome aufweist.<sup>[1]</sup> Das Kation ist präzedenzlos unter den bisher bekannten metallorganisch substituierten PR<sub>4</sub><sup>+</sup>-Derivaten und bildet das erste Phosphoranalogon planar-tetrakoordinierter Methanderivate.<sup>[2]</sup> Bisher konnten lediglich tetragonal-pyramidale Tetraauryl-<sup>[3]</sup> sowie tetraedrische Tetraastannyl-<sup>[4]</sup> und Tetrasilylphosphoniumionen<sup>[5]</sup> hergestellt werden. **1a** entsteht bei der Umsetzung des Triphosphoniumsalzes P[P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup>BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> **2a** mit dem Schwartz-Reagens [Cp<sub>2</sub>Zr(H)Cl] in Gegenwart einer Hilfsbase, wobei als P<sup>I</sup>-Quelle das Diphosphan-donorstabilisierte Phosphoniumion fungiert, das über Abspaltung der P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Liganden und Redoxreaktionen zum PR<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion (R = Zr(H)Cp<sub>2</sub>) reagiert [Gl. (1)].



Die für ein PR<sub>4</sub><sup>+</sup>-Teilchen mit acht Valenzelektronen ungewöhnliche Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Konfiguration **A** ist laut Ab-initio-Rechnungen für das Modellkation P[Zr(H)Cl]<sub>2</sub><sub>4</sub><sup>+</sup> 290 kJ mol<sup>-1</sup> günstiger als die tetraedrische Konfiguration **B**. Die Favorisierung der planaren Konfiguration beruht überwiegend auf Zr-P-π-Rückbindungen und Delokalisierung des freien Elektronenpaares am P-Atom im

[\*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. H. Ackermann, Dr. J. Aust, Dr. K. Merz  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Molekül- und Koordinationschemie  
Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie  
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-709-4378  
E-mail: matthias.driess@ac1.ruhr-uni-bochum.de  
Prof. Dr. C. von Wüllen  
Institut für Organische Chemie, TU Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Ministerium für Schule, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.