

Die zwei Strukturen des Hexafluorbenzol-Radikalkations $C_6F_6^{\cdot+} \text{**}$

Hashem Shorafa, Doreen Mollenhauer, Beate Paulus und Konrad Seppelt*

Benzol ist der Archetypus aromatischer Verbindungen mit D_{6h} -Symmetrie, Aromatizität, Ringstrom, besonderen chemischen Eigenschaften und besonderer Stabilität. Es ist zu erwarten, dass eine Änderung der Elektronenzahl einen deutlichen Einfluss auf diese Sechsringverbindungen hat. So ist die Struktur des globalen Minimums beim $C_6H_6^{2+}$ -Kation offenbar ein Fulvendikation.^[1] Für das Sechsring-Singulett-dikation wurde eine nichtplanare „Bisallyl“-Struktur vorausgesagt; $C_6(CH_3)_6^{2+}$ hat sogar einen experimentell bestätigten pentagonal-pyramidalen Aufbau.^[2]

Der Verlust nur eines Elektrons im Benzolring sollte einen weniger drastischen Einfluss haben. Wenn die Sechsringform erhalten bleibt, ist als mindestes eine Jahn-Teller-Verzerrung der regulären D_{6h} -Struktur zu erwarten, möglicherweise in dynamischer Weise. Berechnungen haben ergeben, dass im Grundzustand von $C_6H_6^{\cdot+}$, $C_6F_6^{\cdot+}$ und $C_6H_3F_3^{\cdot+}$ eine Kompression des regulären Sechsecks vorliegen müsste. Eine elongierte Struktur wäre ein niedrig liegender Übergangszustand.^[3-5]

Die Isolierung des Kations $C_6H_6^{\cdot+}$ bleibt eine Herausforderung. Obwohl die erste Ionisierungsenergie und damit das Oxidationspotential von C_6F_6 höher ist als das von C_6H_6 ,^[6] sodass ein stärkeres Oxidationsmittel erforderlich ist, bieten doch die Fluoratome einen besseren Schutz des Rings während und nach der Oxidation. In der Tat wurde schon 1974 beobachtet, dass C_6F_6 mit $O_2^{\cdot+}AsF_6^-$ oxidiert werden kann, und das instabile gelbe, feste Produkt war offensichtlich $C_6F_6^{\cdot+}AsF_6^-$.^[7,8] Auch $CrF_5\cdot 2SbF_5$ kann C_6F_6 oxidieren.^[9]

Um ein $C_6F_6^{\cdot+}$ -Salz isolieren und strukturell charakterisieren zu können, müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt sein: a) Die Oxidationskraft des Oxidationsmittels darf nicht zu stark sein, damit Folgereaktionen vermieden werden. b) Das Gegenion sollte eine niedrige Symmetrie haben, um keine Fehlordnung des $C_6F_6^{\cdot+}$ -Kations zu bewirken. c) Das Gegenion muss möglichst schwach koordinierend sein, damit sein Einfluss auf die Struktur des Kations minimiert ist. Mit OsF_6 haben wir zufällig das geeignete Oxidationsmittel gefunden.

C_6F_6 , gelöst in HF, reagierte nicht mit OsF_6 . Aber die Zugabe von SbF_5 erhöhte die Oxidationskraft von OsF_6 gerade so viel, dass ein Elektronenübergang stattfand, und nach Kühlung wurden braune Kristalle in guter Ausbeute erhalten. Nach der Kristallstrukturanalyse handelt es sich um

$C_6F_6^{\cdot+}Os_2F_{11}^-$. Überraschenderweise gibt es zwei kristallographisch verschiedene $C_6F_6^{\cdot+}$ -Kationen mit deutlich verschiedener Struktur im Gitter. Das $Os_2F_{11}^-$ -Anion weist eine Fluorbrücke auf, sehr ähnlich dem bekannten $Sb_2F_{11}^-$ -Anion. Unseres Wissens ist dies das erste Salz mit $Os_2F_{11}^-$ als Anion. Da Osmium in vielen verschiedenen Oxidationsstufen kommt, und um jeglichen Zweifel auszuräumen, dass wir es hier mit Os^V (und damit mit $C_6F_6^{\cdot+}$) zu tun haben, wurde die Synthese auch mit dem $Sb_2F_{11}^-$ -Anion versucht.

Die Reaktion von C_6F_6 mit $O_2^{\cdot+}Sb_2F_{11}^-$ ist wegen der hohen Oxidationskraft des letzteren schwierig zu kontrollieren, aber letztlich erhielten wir $C_6F_6^{\cdot+}Sb_2F_{11}^-$ als gelben, kristallinen Feststoff. Diese Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie das Fluoroosmat $C_6F_6^{\cdot+}Os_2F_{11}^-$, und die Verbindungen sind kristallographisch nahezu gleich. Nur die Genauigkeit der Strukturbestimmung ist bei $C_6F_6^{\cdot+}Sb_2F_{11}^-$ besser, vielleicht wegen der geringeren Absorption.^[10] Die Strukturen beider Kationen sind in Abbildung 1 zu sehen.

In beiden Fällen ist das reguläre Sechseck des C_6F_6 -Moleküls stark verzerrt. Das ist am offensichtlichsten in den C-C-Bindungslängen, deren Variationen weit größer als die dreifachen Standardabweichungen sind. Beide Kationen sind näherungsweise D_{2h} -symmetrisch. Kation I ist ein gestauchtes Sechseck, und seine Struktur könnte als chinoid bezeichnet werden, Kation II ist ein elongiertes Sechseck, und seine Struktur könnte als bisallylartig bezeichnet werden. Die Strukturen können durch Lewis-Formeln dargestellt werden, wie in Schema 1 gezeigt ist.

Die Formulierungen „gestaucht“ und „elongiert“ könnten irreführend sein. Im Vergleich mit den C-C-Bindungslängen von neutralem C_6F_6 (Mittelwert bei -140°C : 137.8(2) pm)^[11] hat das chinoide Kation vier elongierte C-C-Bindungen, das

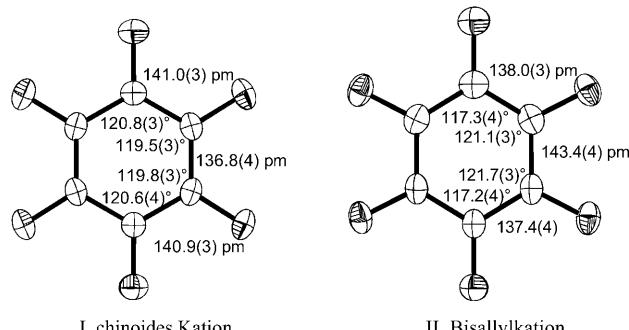
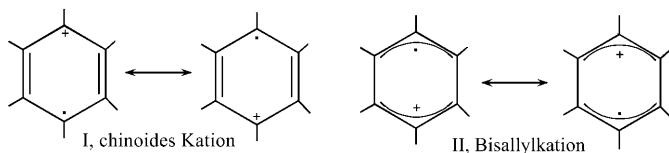


Abbildung 1. Die beiden experimentell ermittelten Strukturen des $C_6F_6^{\cdot+}$ -Kations in $C_6F_6^{\cdot+}Sb_2F_{11}^-$. Beide Kationen liegen auf einer zweizähligen kristallographischen Achse, sodass Bindungslängen und -winkel auf der linken und rechten Hälfte jeweils gleich sind. Darüber hinaus sind beide Kationen innerhalb der Fehlergrenzen D_{2h} -symmetrisch. Die Struktur von $C_6F_6^{\cdot+}Os_2F_{11}^-$ ist in allen Einzelheiten nahezu identisch.

[*] H. Shorafa, D. Mollenhauer, Prof. B. Paulus, Prof. K. Seppelt
Freie Universität Berlin, Fachbereich Biologie/Chemie/Pharmazie
Institut für Chemie und Biochemie
Fabeckstraße 34-36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 308-385-3310
E-Mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.



Schema 1. Die mit Lewis-Formeln beschriebenen Strukturen der Kationen I und II.

Bisallylkation dagegen nur zwei. Alle C-F-Bindungslängen in beiden Formen sind kürzer als in C_6F_6 (Mittelwert: 133.3(2) pm; siehe Tabelle 1). Dies ist eine Folge der positiven Ladung der Ringe. Die C-F-Bindungslängen innerhalb eines Kations unterscheiden sich kaum, aber die erwarteten Trends scheinen befolgt zu werden.

Nur eine qualitative Antwort kann zur Zeit auf die Frage nach dem Einfluss der Anionen auf die Kationenstrukturen gegeben werden. Zahl und Längen der $F_{\text{Anion}} \cdots C_{\text{Kation}}$ -Kontakte scheinen bei beiden Kationen recht ähnlich zu sein.

Das Lösungs-EPR-Spektrum zeigt ein symmetrisches Binominalseptett, was auf einen schnellen Austausch beider Strukturen in Lösung hinweist ($g = 2.0022$, $a_F = 13.65$ G, -20°C in SO_2FCl).

Die Beobachtung zweier deutlich unterschiedlicher Isomere wird durch unsere DFT-Rechnungen bestätigt.^[12] Mehrere Methoden und Basissätze reproduzieren die Bindungslängen auf ± 1 pm. Die Ergebnisse zusammen mit den experimentellen Werten sind in Tabelle 1 zu finden. Bedeutsam ist, dass beide Isomere sich in der Energie um weniger als 0.1 kcal mol⁻¹ unterscheiden, sodass die Frage offen bleibt, welches der Isomere das globale Minimum ist, obwohl selbst die beste Methode die chinoide Struktur als die etwas stabileste ausweist.

Tabelle 1: Berechnete und experimentelle (in Klammern) Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] der $C_6F_6^{+ \cdot \cdot}$ -Radikalkationen; B3LYP-Rechnungen mit einem TZPP-Basisatz unter Annahme einer D_{2h} -Symmetrie.

	chinoides $C_6F_6^{+ \cdot \cdot}$	Bisallyl- $C_6F_6^{+ \cdot \cdot}$
C-C 2x	137.1 (136.8 (4))	144.9 (143.4(4))
C-C 4x	142.7 (141.0, 140.9(3))	138.9 (138.0, 137.4(4))
C-F 2x	128.8 (129.6, 130.1(4))	130.9 (131.3, 130.5(5))
C-F 4x	130.3 (130.6, 131.2(3))	129.3 (130.2, 130.6(4))
C-C-C 2x	122.4 (120.8, 120.6(4))	117.7 (117.3, 117.2(4))
C-C-C 4x	118.8 (119.5, 119.8(3))	121.2 (121.1, 121.7(3))
$E_{\text{rel.}}$ [kcal mol ⁻¹]	0.0	0.09

Um die Übergänge zwischen den beiden Strukturen zu analysieren, haben wir eine zweidimensionale Energiehyperfläche berechnet; sie hat die Form eines Sombrero (Abbildung 2). Es gibt einen Pfad von der Bisallylstruktur zur chinoiden Struktur ohne Barriere (Abbildung 3). Dieser Pfad befindet sich in der Krempe des „Sombrero“ (Abbildung 2). Wenn die D_{2h} -Symmetrie während einer Umlagerung erhalten bleibt, berechnet sich eine Barriere von 3.1 kcal mol⁻¹, die gut mit dem spektroskopisch in der Gasphase bestimmten Wert von 2.3 kcal mol⁻¹ übereinstimmt.^[13] Dieser Übergangszustand entspricht der Spitze des Sombrero in Abbildung 2.

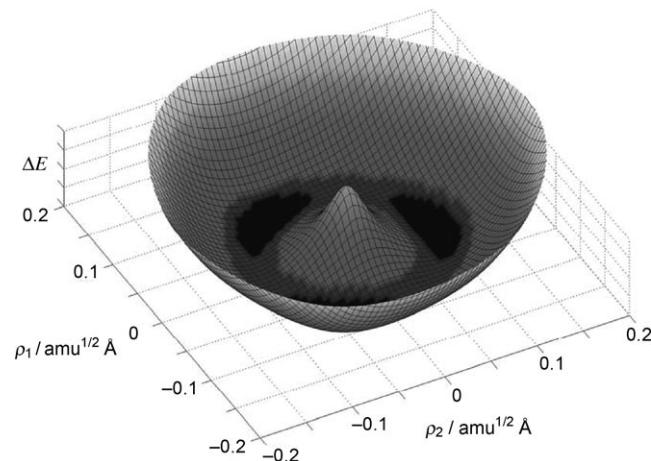


Abbildung 2. Sombrero-förmige Energiehyperfläche von $C_6F_6^{+ \cdot \cdot}$ nach B3LYP-Rechnungen, erzeugt entlang den Normalkoordinaten der Schwingungsfrequenz 437 cm^{-1} des Bisallylkations, beginnend mit dem D_{6h} -symmetrischen Punkt im Zentrum. ρ_1 und ρ_2 beschreiben die geometrischen Änderungen der Struktur. Die drei schwarzen Flächen repräsentieren die chinoide Struktur, die durch drei Bisallylstrukturen mit marginal höherer Energie getrennt ist.

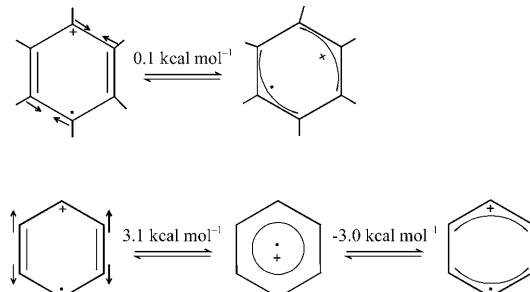


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Übergänge niedrigster (oben) und höchster (unten) Energie zwischen chinoidem und Bisallyl- $C_6F_6^{+ \cdot \cdot}$ -Kation. Oben: barrierefreier Übergang, unten: Reaktionskoordinate mit D_{6h} -Übergangszustand und einer Barriere von 3 kcal mol⁻¹. Die Pfeile geben vereinfacht die Atombewegungen an.

Ein ähnliches System findet man im Jahn-Teller-verzerrten AuX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}$), außer dass hier alle Energieunterschiede etwa eine Größenordnung größer sind, sodass das globale Minimum eindeutig lokalisiert werden kann.^[14]

In Abbildung 4 sind die zwei höchsten besetzten Orbitale dargestellt (jeweils eines einfach, eines doppelt besetzt). Die beiden Isomere unterscheiden sich nur in der Reihenfolge dieser beiden π -Orbitale. Die Verteilung der Doppelbindungen und der Aufenthaltsraum des ungepaarten Elektrons bestätigen die Lewis-Strukturen.

In den frühen 1970er Jahren ist die Existenz zweier Isomere, die sich im Wesentlichen nur durch die Bindungslängen unterscheiden, vorhergesagt und als Bindungslängenisomerie bezeichnet worden.^[15] Experimentell nachgewiesene Fälle gibt es nur wenige.^[16,17]

Andere Kandidaten für Bindungslängenisomeren könnten Jahn-Teller-elongierte und -gestauchte oktaedrische Metallkomplexe sein. Der Nachweis ungewöhnlicher gestauchter MnF_6^{3-} -Oktaeder erwies sich aber als kristallographisches

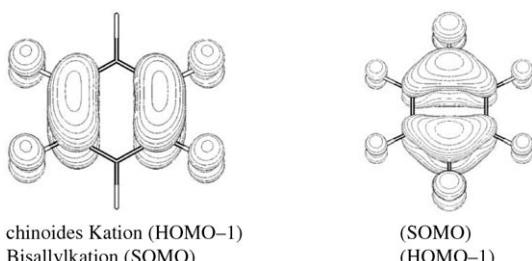


Abbildung 4. Darstellung der beiden energiereichsten besetzten π -Orbitale der Kationen I und II.

Artefakt, hervorgerufen durch Zwillingsbildung.^[18] Die Bindungslängenisomerie, wie sie für *mer*-[(R₃P)₃MoCl₂O] postuliert wurde, das in zwei Isomeren mit verschiedenen Mo=O-Bindungslängen und Farben zu existieren schien,^[19,20] ist offensichtlich ebenso ein Artefakt, hervorgerufen durch Mischkristallbildung unterschiedlicher Verbindungen.^[21]

Zusammengefasst haben wir experimentell und theoretisch gezeigt, dass das Hexafluorbenzol-Radikalkation in zwei Formen existiert.

Experimentelles

Die Reaktionen wurden in PFA-Röhrchen durchgeführt (PFA = Copolymer aus Perfluorvinylether und Tetrafluorethen). Flüchtige Verbindungen (HF, C₆F₆, OsF₆) wurden in einer Edelstahlvakuumapparatur gehandhabt. O₂⁺SbF₁₁⁻ wurde aus O₂, F₂ und SbF₅ hergestellt.^[22] C₆F₆ (99.5 %, Aldrich) muss hochrein sein, da Verunreinigungen vorzugsweise oxidiert werden.

C₆F₆⁺OsF₁₁⁻: 100 mg OsF₆, 2 mL HF und 300 mg C₆F₆ wurden in ein PFA-Röhrchen kondensiert, das 50 mg SbF₅ enthielt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt; dabei entstand eine braune Lösung. Um den Überschuss an C₆F₆ zu beseitigen, wurden alle flüchtigen Materialien abgepumpt. Anschließend wurden 2 mL HF einkondensiert. Langsames Abkühlen auf -78°C ergab eine große Menge brauner Kristalle.

C₆F₆⁺Sb₂F₁₁⁻: 100 mg O₂⁺SbF₁₁⁻ wurden in ein PFA-Röhrchen gefüllt, und 300 mg C₆F₆ wurden aufkondensiert. Langsames Erwärmen auf -20°C ergab eine klare, gelbe Lösung. Bei -20°C wurde der Überschuss an C₆F₆ abgepumpt und 2 mL HF einkondensiert. Umkristallisieren von -30 bis -78°C ergab gelbe Kristalle. Die Temperatur darf während der gesamten Prozedur niemals über -20°C steigen.

Eingegangen am 4. Februar 2009,
veränderte Fassung am 18. Mai 2009
Online veröffentlicht am 6. Juli 2009

Stichwörter: Bindungslängenisomerie · Hexafluorbenzol · Potentialenergihyperflächen · Strukturaufklärung

- [1] K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1313–1335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1321–1341; P. von R. Schleyer, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1049–1051.

- [2] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 1665–1670; H. Hogeveen, P. W. Kwant, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2208–2214; H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 413–420; C. Giordano, R. E. Heldeweg, H. Hogeveen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5181–5184; H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1350–1353.
- [3] B. E. Applegate, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10654–10674.
- [4] V. P. Vysotsky, G. E. Solnikov, L. N. Shchegoleva, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *100*, 469–476.
- [5] K. F. Jall, A. M. Tokmachev, M. J. Bearpark, M. Boggio-Pasqua, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 134111.
- [6] I. D. Clark, D. C. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 244–247.
- [7] T. J. Richardson, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 427–428.
- [8] T. J. Richardson, F. L. Tanzanella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4937; T. J. Richardson, F. L. Tanzanella, N. Bartlett, *Adv. Chem. Ser.* **1988**, *217*, 169–176.
- [9] S. D. Brown, T. M. Loehr, G. L. Gard, *J. Fluorine Chem.* **1976**, *7*, 19–32.
- [10] Kristallstrukturdaten: C₆F₆⁺Os₂F₁₁⁻: *a* = 898.58(4), *c* = 28.7388(18) pm, γ = 120°, *V* = 2009.6 × 10⁶ pm³, trigonal, Raumgruppe *P*3₁21, *Z* = 6, θ_{\max} = 46.5°, 11 890 unabhängige Reflexe, 230 Parameter, *R*₁ = 0.0251, *wR*₂ = 0.0543. C₆F₆⁺Sb₂F₁₁⁻: *a* = 905.80(7), *c* = 290.79(42) pm, γ = 120°, *V* = 2066.2 × 10⁶ pm³, trigonal, Raumgruppe *P*3₂11, *Z* = 6, θ_{\max} = 30.5°, 4208 unabhängige Reflexe, 230 Parameter, *R*₁ = 0.0152, *wR*₂ = 0.0336. CCDC-703432 und -703433 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu diesen Verbindungen. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] Kristallstrukturdaten von C₆F₆: -140°C, *a* = 590.4(1), *b* = 911.7(2), *c* = 1677.5(3) pm, β = 94.016(4)°, *V* = 900.8 × 10⁶ pm³, Raumgruppe *P*2₁/n, *Z* = 6, θ_{\max} = 30.6°, 2757 unabhängige Reflexe, 163 Parameter, *R*₁ = 0.0402, *wR*₂ = 0.1147, CCDC-703623 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Verbindung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] Turbomole 5.10, Ahlrichs et al., Universität Karlsruhe, (B3LYP und BP-Funktionale mit implementiertem TZVPP-Basisatz).
- [13] T. J. Sears, T. A. Miller, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 3240–3248.
- [14] A. Schulz, M. Hargittai, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3657–3669.
- [15] W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 779–786.
- [16] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028–3031.
- [17] A. Rodriguez, R. A. Alsen, N. Ghaderi, D. Scheschkeiwitz, F. S. Tham, L. J. Mueller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4988–4991; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4880–4883.
- [18] U. Müller, R. Hoppe, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *583*, 205; K.-H. Wundner, R. Hoppe, *Rev. Chim. Min.* **1986**, *23*, 520–531; M. Molinier, W. Massa, Z. *Naturforsch. B* **1992**, *47*, 783–788; W. Massa, *Rev. Inorg. Chem.* **1999**, *19*, 118–183.
- [19] J. Chatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *Chem. Commun.* **1971**, 665–656.
- [20] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 686–690.
- [21] G. Parkin, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 455–460.
- [22] A. J. Edwards, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, W. A. Sunder, M. J. Vasile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1129–1134.