

Die zwei Strukturen des Hexafluorbenzol-Radikalkations  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$  \*\*

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  $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ -Kation offenbar ein Fulvendikation.<sup>[1]</sup> Für das Sechsring-Singulett-dikation wurde eine nichtplanare „Bisallyl“-Struktur vorausgesagt;  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6^{2+}$  hat sogar einen experimentell bestätigten pentagonal-pyramidalen Aufbau.<sup>[2]</sup>

Der Verlust nur eines Elektrons im Benzolring sollte einen weniger drastischen Einfluss haben. Wenn die Sechsringform erhalten bleibt, ist als mindestens eine Jahn-Teller-Verzerrung der regulären  $D_{6h}$ -Struktur zu erwarten, möglicherweise in dynamischer Weise. Berechnungen haben ergeben, dass im Grundzustand von  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\bullet}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$  und  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3^{+\bullet}$  eine Kompression des regulären Sechsecks vorliegen müsste. Eine elongierte Struktur wäre ein niedrig liegender Übergangszustand.<sup>[3–5]</sup>

Die Isolierung des Kations  $\text{C}_6\text{H}_6^{+\bullet}$  bleibt eine Herausforderung. Obwohl die erste Ionisierungsenergie und damit das Oxidationspotential von  $\text{C}_6\text{F}_6$  höher ist als das von  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,<sup>[6]</sup> 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  $\text{C}_6\text{F}_6$  mit  $\text{O}_2^+\text{AsF}_6^-$  oxidiert werden kann, und das instabile gelbe, feste Produkt war offensichtlich  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}\text{AsF}_6^-$ .<sup>[7,8]</sup> Auch  $\text{CrF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$  kann  $\text{C}_6\text{F}_6$  oxidieren.<sup>[9]</sup>

Um ein  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$ -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  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$ -Kations zu bewirken. c) Das Gegenion muss möglichst schwach koordinierend sein, damit sein Einfluss auf die Struktur des Kations minimiert ist. Mit  $\text{OsF}_6$  haben wir zufällig das geeignete Oxidationsmittel gefunden.

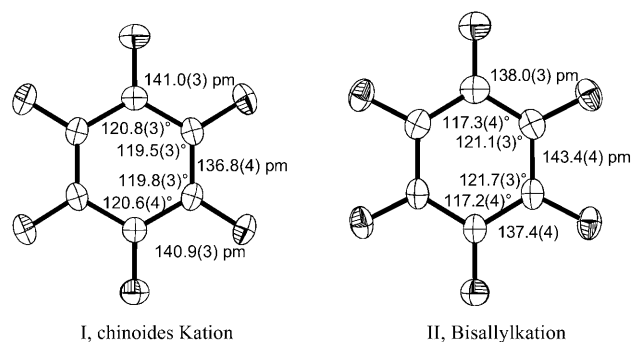
$\text{C}_6\text{F}_6$ , gelöst in HF, reagierte nicht mit  $\text{OsF}_6$ . Aber die Zugabe von  $\text{SbF}_5$  erhöhte die Oxidationskraft von  $\text{OsF}_6$  gerade so viel, dass ein Elektronenübergang stattfand, und nach Kühlung wurden braune Kristalle in guter Ausbeute erhalten. Nach der Kristallstrukturanalyse handelt es sich um

$\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}\text{OsF}_{11}^-$ . Überraschenderweise gibt es zwei kristallographisch verschiedene  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$ -Kationen mit deutlich verschiedener Struktur im Gitter. Das  $\text{OsF}_{11}^-$ -Anion weist eine Fluorbrücke auf, sehr ähnlich dem bekannten  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion. Unseres Wissens ist dies das erste Salz mit  $\text{OsF}_{11}^-$  als Anion. Da Osmium in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vorkommt, und um jeglichen Zweifel auszuräumen, dass wir es hier mit  $\text{Os}^{\text{V}}$  (und damit mit  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$ ) zu tun haben, wurde die Synthese auch mit dem  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion versucht.

Die Reaktion von  $\text{C}_6\text{F}_6$  mit  $\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  ist wegen der hohen Oxidationskraft des letzteren schwierig zu kontrollieren, aber letztlich erhielten wir  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  als gelben, kristallinen Feststoff. Diese Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie das Fluoroosmat  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}\text{OsF}_{11}^-$ , und die Verbindungen sind kristallographisch nahezu gleich. Nur die Genauigkeit der Strukturbestimmung ist bei  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  besser, vielleicht wegen der geringeren Absorption.<sup>[10]</sup> Die Strukturen beider Kationen sind in Abbildung 1 zu sehen.

In beiden Fällen ist das reguläre Sechseck des  $\text{C}_6\text{F}_6$ -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.

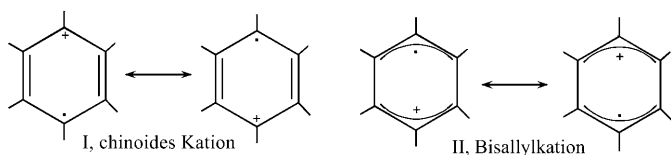
Die Formulierungen „gestaucht“ und „elongiert“ könnten irreführend sein. Im Vergleich mit den C-C-Bindungslängen von neutralem  $\text{C}_6\text{F}_6$  (Mittelwert bei  $-140^\circ\text{C}$ :  $137.8(2) \text{ pm}$ )<sup>[11]</sup> hat das chinoid Kation vier elongierte C-C-Bindungen, das



**Abbildung 1.** Die beiden experimentell ermittelten Strukturen des  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}$ -Kations in  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ . 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  $\text{C}_6\text{F}_6^{+\bullet}\text{OsF}_{11}^-$  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  $F_{Anion} \cdots C_{Kation}$ -Kontakte scheinen bei beiden Kationen recht ähnlich zu sein.

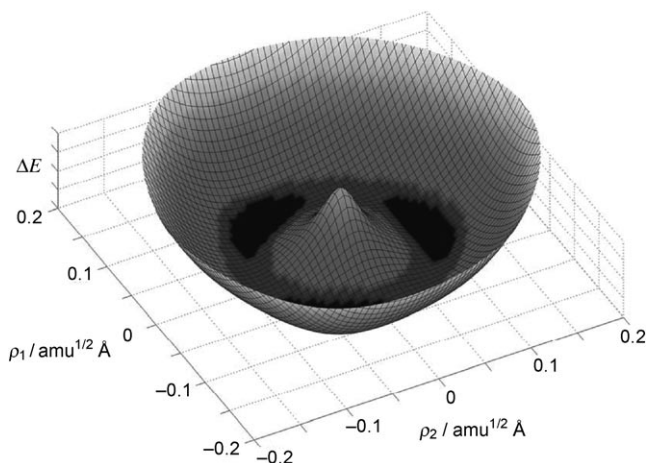
Das Lösungs-EPR-Spektrum zeigt ein symmetrisches Binominalseptett, was auf einen schnellen Austausch beider Strukturen in Lösung hinweist ( $g = 2.0022$ ,  $a_F = 13.65$  G,  $-20^\circ\text{C}$  in  $SO_2FCl$ ).

Die Beobachtung zweier deutlich unterschiedlicher Isomere wird durch unsere DFT-Rechnungen bestätigt.<sup>[12]</sup> Mehrere Methoden und Basissätze reproduzieren die Bindungslängen auf  $\pm 1$  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  $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  unterscheiden, sodass die Frage offen bleibt, welches der Isomere das globale Minimum ist, obwohl selbst die beste Methode die chinoiden Struktur als die etwas stabilere ausweist.

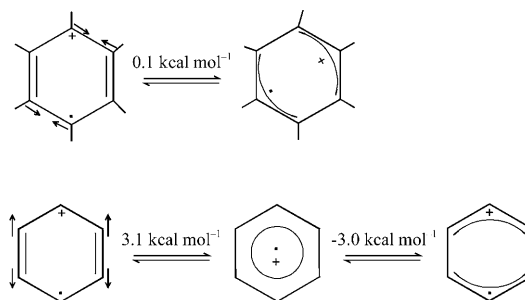
**Tabelle 1:** Berechnete und experimentelle (in Klammern) Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  der  $C_6F_6^{+}$ -Radikalkationen; B3LYP-Rechnungen mit einem TZPP-Basissatz unter Annahme einer  $D_{2h}$ -Symmetrie.

	chinoides $C_6F_6^{+}$	Bisallyl- $C_6F_6^{+}$
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))
$E_{rel.}$ [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  $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , die gut mit dem spektroskopisch in der Gasphase bestimmten Wert von  $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  übereinstimmt.<sup>[13]</sup> Dieser Übergangszustand entspricht der Spitze des Sombrero in Abbildung 2.



**Abbildung 2.** Sombrero-förmige Energiehyperfläche von  $C_6F_6^{+}$  nach B3LYP-Rechnungen, erzeugt entlang den Normalkoordinaten der Schwingungsfrequenz  $437 \text{ cm}^{-1}$  des Bisallylkations, beginnend mit dem  $D_{6h}$ -symmetrischen Punkt im Zentrum.  $\rho_1$  und  $\rho_2$  beschreiben die geometrischen Änderungen der Struktur. Die drei schwarzen Flächen repräsentieren die chinoiden Struktur, die durch drei Bisallylstrukturen mit marginal höherer Energie getrennt ist.



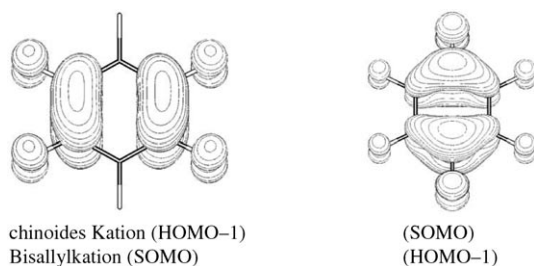
**Abbildung 3.** Schematische Darstellung der Übergänge niedrigster (oben) und höchster (unten) Energie zwischen chinoidem und Bisallyl- $C_6F_6^{+}$ -Kation. Oben: barrierefreier Übergang, unten: Reaktionskoordinate mit  $D_{6h}$ -Übergangszustand und einer Barriere von  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$ .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

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

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  $\pi$ -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 Bindungslängen-isomerie bezeichnet worden.<sup>[15]</sup> Experimentell nachgewiesene Fälle gibt es nur wenige.<sup>[16,17]</sup>

Andere Kandidaten für Bindungslängen-isomeren 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  $\pi$ -Orbitale der Kationen I und II.

Artefakt, hervorgerufen durch Zwillingsbildung.<sup>[18]</sup> Die Bindungslängenisomerie, wie sie für *mer*-[(R<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>MoCl<sub>2</sub>O] postuliert wurde, das in zwei Isomeren mit verschiedenen Mo=O-Bindungslängen und Farben zu existieren schien,<sup>[19,20]</sup> ist offensichtlich ebenso ein Artefakt, hervorgerufen durch Mischkristallbildung unterschiedlicher Verbindungen.<sup>[21]</sup>

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, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, OsF<sub>6</sub>) wurden in einer Edelmetallvakuumapparatur gehandhabt. O<sub>2</sub><sup>+</sup>SbF<sub>11</sub><sup>-</sup> wurde aus O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> und SbF<sub>5</sub> hergestellt.<sup>[22]</sup> C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (99.5 %, Aldrich) muss hochrein sein, da Verunreinigungen vorzugsweise oxidiert werden.

C<sub>6</sub>F<sub>6</sub><sup>+</sup>OsF<sub>11</sub><sup>-</sup>: 100 mg OsF<sub>6</sub>, 2 mL HF und 300 mg C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> wurden in ein PFA-Röhrchen kondensiert, das 50 mg SbF<sub>5</sub> enthielt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt; dabei entstand eine braune Lösung. Um den Überschuss an C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> zu beseitigen, wurden alle flüchtigen Materialien abgepumpt. Anschließend wurden 2 mL HF einkondensiert. Langsames Abkühlen auf -78 °C ergab eine große Menge brauner Kristalle.

C<sub>6</sub>F<sub>6</sub><sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>: 100 mg O<sub>2</sub><sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup> wurden in ein PFA-Röhrchen gefüllt, und 300 mg C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> wurden aufkondensiert. Langsames Erwärmen auf -20 °C ergab eine klare, gelbe Lösung. Bei -20 °C wurde der Überschuss an C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> 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 · Potentialenergiehyperflächen · 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: C<sub>6</sub>F<sub>6</sub><sup>+</sup>OsF<sub>11</sub><sup>-</sup>: *a* = 898.58(4), *c* = 28.7388(18) pm,  $\gamma$  = 120°, *V* = 2009.6 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, trigonal, Raumgruppe *P*<sub>3</sub>21, *Z* = 6,  $\theta_{\max}$  = 46.5°, 11890 unabhängige Reflexe, 230 Parameter, *R*<sub>1</sub> = 0.0251, *wR*<sub>2</sub> = 0.0543. C<sub>6</sub>F<sub>6</sub><sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>: *a* = 905.80(7), *c* = 290.79(42) pm,  $\gamma$  = 120°, *V* = 2066.2 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, trigonal, Raumgruppe *P*<sub>3</sub>21, *Z* = 6,  $\theta_{\max}$  = 30.5°, 4208 unabhängige Reflexe, 230 Parameter, *R*<sub>1</sub> = 0.0152, *wR*<sub>2</sub> = 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [11] Kristallstrukturdaten von C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>: -140 °C, *a* = 590.4(1), *b* = 911.7(2), *c* = 1677.5(3) pm,  $\beta$  = 94.016(4)°, *V* = 900.8 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n*, *Z* = 6,  $\theta_{\max}$  = 30.6°, 2757 unabhängige Reflexe, 163 Parameter, *R*<sub>1</sub> = 0.0402, *wR*<sub>2</sub> = 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](http://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. Scheschekewitz, 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.