

Bis(trifluormethyl)trioxid: erste Strukturanalyse eines offenkettigen Trioxids**

Karina I. Gobbato, Martin Frank Klapdor, Dietrich Mootz, Wolfgang Poll, Sonia E. Ulic, Helge Willner und Heinz Oberhammer*

Professor Herbert W. Roesky zum 60. Geburtstag gewidmet

Offenkettige Polysauerstoffverbindungen des Typs R_2O_n , $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, werden mit zunehmender Kettenlänge instabiler, und von allgemeinem und theoretischem Interesse sind vor allem die Stammverbindungen H_2O_n ^[1]. Unzählige Verbindungen des Typs R_2O_2 sind bekannt, von den höheren Polysauerstoffverbindungen ab $n = 3$ hauptsächlich solche mit $R = F$, SF_5 , Alkyl und Perfluoralkyl. Bei Raumtemperatur stabil sind nur noch die Trioxide mit Perfluoralkylgruppen. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse, Bis(trifluormethyl)trioxid, CF_3OOOCF_3 , erstmals 1963 erwähnt^[2] und wenig später in reiner Form isoliert^[3], ist die am besten untersuchte Verbindung. Das farblose Gas mit einem Siedepunkt von $-16^\circ C$ und einem Schmelzpunkt von $-138^\circ C$ zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb von Monaten in CF_3OOCF_3 und Sauerstoff^[3]. Schwingungs-^[3, 4], NMR-^[3], Massen-^[3] und Röntgenphotoelektronen(XPS)-Spektren^[5] dieser interessanten Verbindung sind bekannt, doch ihre Molekülstruktur – oder die eines anderen kovalenten offenkettigen Trioxids^[6] – wurde noch nicht eindeutig aufgeklärt. Die Ergebnisse einer Elektronenbeugungsuntersuchung eines Gemisches von CF_3OOOCF_3 und CF_3OOCF_3 erscheinen zweifelhaft^[7], wie die erneute Untersuchung an CF_3OOOCF_3 zeigte^[8]. Wir haben uns daher entschlossen, das Trioxid erneut herzustellen sowie seine Struktur in der Gasphase durch Elektronenbeugung und im Kristall durch Röntgenbeugung aufzuklären. Diese experimentellen Untersuchungen werden durch ab-initio-Rechnungen ergänzt. Die erhaltenen Strukturparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Experimentell und theoretisch bestimmte Strukturparameter von CF_3OOOCF_3 .

	Gas [a]	Kristall [b]	HF/3-21G
C-F	1.326(3)	1.315(2)	1.327
O-C	1.378(12)	1.389(2)	1.393
O-O	1.452(5)	1.437(2)	1.453
O-O-O	106.7(20)	106.4(1)	104.4
O-O-C	105.8(6)	106.5(1)	107.4
F-C-F	108.3(4)	109.3(7)	109.6
$\alpha(CF_3)$ [c]	5.4(7)	5.0(2)	4.0
O-O-O-C	96.0(38)	95.9(8)	97.6

[a] Elektronenbeugung, r_s [Å] und α [°], in Klammern 3σ -Werte. [b] Röntgenbeugung, gemittelte Parameter, in Klammern σ -Werte. [c] Winkel zwischen der C_3 -Achse der CF_3 -Gruppe und der O-C-Bindung.

[*] Prof. Dr. H. Oberhammer, K. I. Gobbato
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
D-72076 Tübingen
Telefax: Int. + 7071/296910
E-mail: heinz.oberhammer@uni-tuebingen.de
M. F. Klapdor, Prof. Dr. D. Mootz, Dr. W. Poll
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Düsseldorf
Dr. S. E. Ulic
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (Argentinien)
Prof. Dr. H. Willner
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

[**] K. I. G. und S. E. U. bedanken sich beim DAAD und bei der CONICET für ein Stipendium. H. W. und H. O. bedanken sich für finanzielle Unterstützung durch die DFG.

Die Analyse der Radialverteilungsfunktion (Abb. 1), die durch Fourier-Transformation der molekularen Elektronenbeugungsintensitäten berechnet wurde, ergibt für CF_3OOOCF_3 eine verdrehte Struktur mit *trans*-Stellung der beiden CF_3 -Gruppen (C_2 -Symmetrie). Dieses Ergebnis stimmt mit der Interpretation der Raman-Spektren überein^[4b], steht aber im Wider-

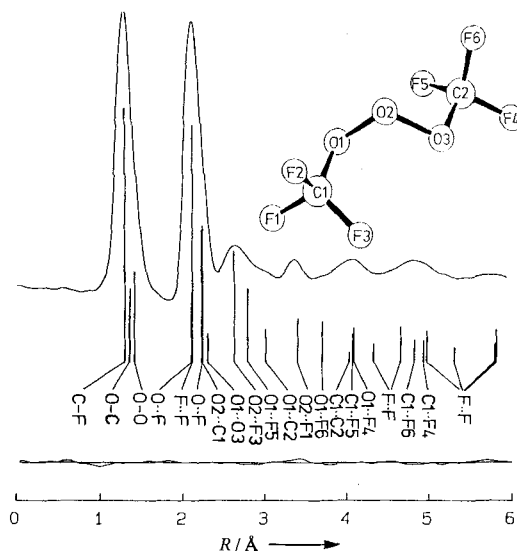


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve zwischen experimenteller und berechneter Kurve. Die Lagen der interatomaren Abstände sind durch senkrechte Striche angegeben.

spruch zu einer Interpretation des IR-Spektrums, bei der auf eine C_1 -symmetrische Konformation geschlossen wurde^[4c]. In der Kleinsten-Fehlerquadrate-Verfeinerung wurde lokale C_{3v} -Symmetrie für die CF_3 -Gruppen mit einem möglichen Abknickwinkel $\alpha(CF_3)$ zwischen der C_3 -Achse und der O-C-Bindung angenommen. Die Anpassung der molekularen Streuintensitäten verbesserte sich geringfügig, wenn die bei der Synthese festgestellte Verunreinigung (CF_3OOCF_3 , ca. 5%) bei der Analyse der Elektronenbeugungsdaten berücksichtigt wurde.

Im Kristall (Elementarzelle in Abb. 2) entspricht erst ein ganzes Molekül der asymmetrischen Einheit. Bei ebenfalls verdrehter Struktur und *trans*-Stellung der CF_3 -Gruppen sind Abweichungen von der C_2 -Symmetrie aber nur geringfügig. So sind

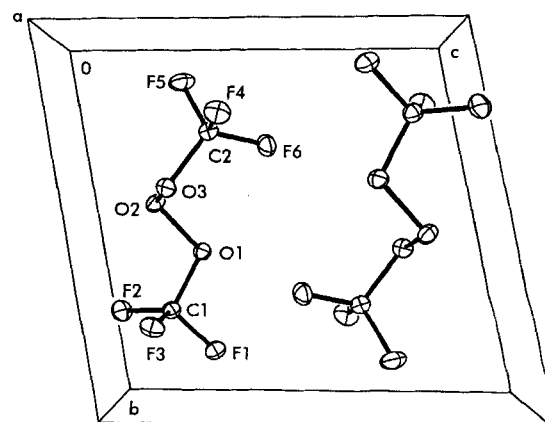


Abb. 2. Struktur von CF_3OOOCF_3 im Kristall. Gezeigt ist die Elementarzelle mit zwei Molekülen (Ellipsoide für 25% Wahrscheinlichkeit), Blickrichtung gegen die x-Achse.

z.B. die Diederwinkel C1-O1-O2-O3 und O1-O2-O3-C2 voneinander unabhängig bestimmt, die dabei erhaltenen Werte von 96.8(1) und 95.1(1)° aber recht ähnlich. Analoges gilt für die Einzelwerte der in Tabelle 1 nur gemittelt angegebenen weiteren geometrischen Parameter sowie für die Diederwinkel F1-C1-O1-O2 und O2-O3-C2-F4 von 178.1(1) bzw. 176.7(1)°. Mit letzteren ist auch die *trans*-Anordnung (antiperiplanare Orientierung) der betreffenden F-Atome zum zentralen Atom O2 fast ideal. Die deutliche Aufweitung aller Bindungswinkel F-C-O bei *gauche*-ständigem im Vergleich zu *trans*-ständigem F-Atom (Mittelwerte 112.1(1) und 104.7(1)°, Abknickwinkel $\alpha(\text{CF}_3) = 5.0(2)^\circ$) korreliert mit der Kleinheit der nichtbindenden intramolekularen Abstände $\text{F}(\text{gauche}) \cdots \text{O2}$ (Mittelwert nur 2.65(3) Å, für $\text{F}(\text{trans}) \cdots \text{O2}$: 3.399(2) Å).

Obwohl systematische Unterschiede zwischen den Strukturparametern für die gasförmige und die feste Phase bestehen, ist die Übereinstimmung der Ergebnisse, die mit Elektronen- und mit Röntgenbeugung bestimmt wurden, sehr gut. Besonders die Bindungswinkel und der OOC-Diederwinkel, die durch Packungseffekte im Kristall am ehesten beeinflusst werden können, haben innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen für beide Phasen identische Werte^[9]. Die gute Übereinstimmung der nach der HF/3-21G-Methode optimierten geometrischen Parameter mit den experimentellen Werten ergibt sich wahrscheinlich durch Kompensation mehrerer Unzulänglichkeiten dieser Methode. Ab-initio-Rechnungen für HOOOH mit unterschiedlichen Verfahren sagen O-O-Bindungslängen von 1.373 bis 1.539 Å voraus^[1]. Die HF/3-21G-Rechnungen für $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ ergeben eine zweite stabile Struktur mit *cis*-ständigen CF_3 -Gruppen und C_s -Symmetrie, die energetisch um 3.3 kcal mol⁻¹ höher liegt.

Die O-O-Bindung in $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ ist geringfügig kürzer als die in Wasserstoffperoxid (1.464 Å^[10]), aber länger als die in CF_3OOCF_3 (1.419(20) Å^[8]). Ferner ist dieser Abstand im Trioxid erwartungsgemäß größer als der in Ozon (1.2716(2) Å^[11]) oder im O_3^- -Ion (1.29–1.35 Å^[12]). Der OOO-Bindungswinkel im Trioxid ist kleiner als der Tetraederwinkel und erheblich kleiner als in O_3 (117.79(3)°) und O_3^- (113–119°). Der OOC-Diederwinkel in $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ ist größer als der berechnete analoge Winkel für HOOOH von ca. 80°^[1], aber auffallend kleiner als der COOC-Winkel in CF_3OOCF_3 (123.3(40)°^[8]). Ein ähnlicher Wert wie im Trioxid wurde für den SSSC-Winkel in $\text{CF}_3\text{SSSCF}_3$ bestimmt (89(3)° im Gas^[13] und 88.5(1)° im Kristall^[14]).

Experimentelles

Achtung: $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$ ist potentiell explosiv, besonders in Gegenwart von oxidierbaren Materialien. Es sollte daher nur im mmol-Maßstab unter Beachtung entsprechender Schutzmaßnahmen gehandhabt werden. Die Darstellung erfolgte in Abwandlung einer Literaturvorschrift [15]. Ein Rundkolben ($V \approx 4\text{L}$), in dessen Mitte sich eine wassergekühlte Hg-Hochdrucktauchlampe (TQ 150, Heraeus) befindet, wird mit einer Mischung aus 100 mbar $\text{CF}_3\text{C(O)CF}_3$ (≈ 16 mmol), 200 mbar F_2 und 300 mbar O_2 gefüllt. Nach 24 h Photolyse werden bei -196°C nicht kondensierbare Gase abgepumpt, und der Rückstand wird durch eine Reihe von Kühlfällen mit den Temperaturen -80 , -120 , -196°C im dynamischen Vakuum aufgetrennt. In der Kühlfalle bei -120°C befindet sich $\text{CF}_3\text{OOOCF}_3$, das schließlich nach wiederholter Fraktionierung laut IR- und ^{19}F -NMR-Spektren als einzige Verunreinigung ca. 5% CF_3OOCF_3 enthält. Ausbeute 1.2 g (6.5 mmol).

Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit einem Gasdiffraktograph KD-G2 bei Kameraabständen (Abstand Gasdüse-Photoplatte) von 25 und 50 cm und einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Elektronenwellenlänge wurde mittels Beugung an ZnO-Pulver bestimmt. Die Temperatur des Probengefäßes betrug -90°C , die der Gaseinlaßdüse 15°C . Die Photoplaten wurden nach Standardverfahren [16] ausgewertet. Die Streuintensitäten in den s -Bereichen 2–18 und 8–35 Å⁻¹ ($s = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$, λ = Elektronenwellenlänge, θ = Streuwinkel) wurden zur Strukturanalyse verwendet.

Kristalle wurden gezüchtet aus der Schmelze in einer dünnwandigen Quarzglas-kapillare durch Abkühlung mit 1°C min^{-1} im Kaltgasstrom eines für tiefe Temperatur-

ren ausgerüsteten Diffraktometers (Siemens/Stoe AED2); MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphit-Monochromator, Ω - θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 65^\circ$, $T = -170^\circ\text{C}$; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$; $a = 4.810(2)$, $b = 7.477(4)$, $c = 7.993(4)$ Å, $\alpha = 78.91(3)$, $\beta = 86.12(3)$, $\gamma = 83.49(3)^\circ$, $V = 280.0(2)$ Å³. Strukturlösung nach Direkten Methoden mit SHELXS-86 [17], Verfeinerung mit SHELXL-93 [18] gegen 2026 unabhängige $|F_o|^2$ -Werte (davon 1763 mit $|F_o| > 4\sigma_F$ als beobachtet eingestuft); $R(F^2) = 0.146$ mit allen und $R(F) = 0.048$ nur mit den beobachteten Reflexen. Die Restelektronendichte betrug zwischen -0.33 und 0.48 e Å⁻³. Die Zeichnung der Struktur im Kristall (Abb. 2) wurde mit dem Programm SHELXTL PLUS [19] erstellt. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401780 angefordert werden.

Eingegangen am 29. Mai 1995 [Z 8033]

Stichworte: Elektronenbeugung · Sauerstoffverbindungen · Strukturaufklärung · Trioxide

- [1] D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4456.
- [2] V. A. Ginsburg, E. S. Vlasva, N. M. Vasil'eva, N. S. Mirzabekova, S. P. Makarov, A. I. Schchekotikhin, A. Ya. Yakubovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1963**, *149*, 97; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1963**, *149*, 188.
- [3] a) P. G. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4316; b) L. R. Anderson, W. B. Fox, *ibid.* **1967**, *89*, 4313.
- [4] a) R. A. De Marco, R. R. Smardzewski, *J. Fluorine Chem.* **1976**, *7*, 347; b) J. D. Witt, J. R. Durig, D. D. DesMarteau, R. M. Hammaker, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 807; c) R. P. Hirschmann, W. B. Fox, L. R. Anderson, *Spectrochim. Acta A* **1969**, *25*, 811.
- [5] P. Brant, J. A. Hashmall, F. L. Carter, R. A. De Marco, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 329.
- [6] An Strukturen im Kristall ist lediglich die einer nicht offenkettigen Verbindung beschrieben, des transanularen primären Ozonids von 9-tert-Butyl-10-methylanthracen: Y. Ito, A. Matsuura, R. Otani, T. Matsuura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5699. Das mittelständige O-Atom erscheint hier zudem fehlgeordnet.
- [7] A. Yokozeki, S. H. Bauer, *Top. Curr. Chem.* **1974**, *53*, 71; R. L. Hilderbrandt, S. H. Bauer, *Third Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure*, Austin, Texas, **1970**.
- [8] C. J. Marsden, L. S. Bartell, F. P. Diodati, *J. Mol. Struct.* **1977**, *39*, 253.
- [9] Kein intermolekularer Abstand im Kristall unterschreitet die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien. Der kleinste besteht zwischen einem F2- und einem O2-Atom und beträgt 2.956(2) Å.
- [10] J. Koput, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *115*, 438.
- [11] J. C. Depannemaeker, J. Bellet, *J. Mol. Spectrosc.* **1977**, *66*, 106.
- [12] W. Hesse, M. Jansen, W. Schnick, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, *19*, 47.
- [13] M. Gaensslen, R. Minkwitz, W. Molzbeck, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4147.
- [14] C. Meyer, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1994**.
- [15] E. L. Varetto, P. J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* **1970**, *23*, 58.
- [16] H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, *70*, 273.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [18] G. M. Sheldrick, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1993**.
- [19] SHELXTL PLUS, Structure Determination Systems, Revision 4.21, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, **1990**.