

# Fluorreiche Fluoride – neue Erkenntnisse über die Chemie von Polyfluoridanionen\*\*

Thomas Vent-Schmidt, Felix Brosi, Jens Metzger, Tobias Schlöder, Xuefeng Wang, Lester Andrews, Carsten Müller, Helmut Beckers und Sebastian Riedel\*

**Abstract:** Polyfluoride wurden mittels Matrixisolationsspektroskopie und quantenchemischen Berechnungen auf Coupled-Cluster-Niveau untersucht. Erstmals konnte ein höheres Polyfluoridanion spektroskopisch in Neonmatrices bei 4 K nachgewiesen werden. Das  $C_{2v}$ -symmetrische  $[F_5]^-$  weist eine sehr starke Bande bei  $850\text{ cm}^{-1}$  auf. Darüber hinaus wird eine neue Bande für den  $Cs^+[F_3]^-$ -Komplex in Neon beschrieben.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche neue Polyhalogenidanionen vorhergesagt und charakterisiert,<sup>[1]</sup> wobei diese Verbindungsklasse von den schweren Halogenen Iod und Brom dominiert wird.<sup>[2]</sup> Ein Überblick über bisherige Arbeiten ist in Lit. [1a,3] gegeben. Bis heute wurde nur ein Polyfluoridanion experimentell beobachtet: zuerst unter kryogenen Bedingungen in einer Argonmatrix als  $[M]^+[F_3]^-$ -Ionenpaar ( $M = K, Rb, Cs$ ),<sup>[4]</sup> später in der Gasphase mittels Massenspektrometrie.<sup>[5]</sup> Kürzlich konnte zudem gezeigt werden, dass freie  $[F_3]^-$ -Anionen durch Laserablation von Metallen mit IR-Laser-Strahlung in Gegenwart von Fluor im Überschuss erzeugt werden können (Abbildung 1 und Lit. [6]).

Freie  $[F_3]^-$ -Ionen sind sowohl von präparativem als auch von theoretischem Interesse. Zahlreiche quantenchemische Untersuchungen zu chemischer Bindung, Stabilität und Eigenschaften dieses Ions sind in den letzten Jahren erschienen.<sup>[5,7]</sup> Die spezielle Bindungssituation von Fluor und damit

auch die der Polyfluoride, mit vielen Elektronen auf engem Raum, führt wegen der Coulomb-Abstoßung zu verlängerten Bindungen.<sup>[8]</sup> Deren quantenchemische Beschreibung erfordert hochgenaue Rechnungen unter Einbeziehung der nichtdynamischen Elektronenkorrelation, z. B. auf Coupled-Cluster-Niveau.<sup>[9]</sup>

In einer 2013 erschienenen Untersuchung von Miao wurden Polyfluoride von Caesium in höheren Oxidationsstufen vorgestellt.<sup>[10]</sup> Den DFT-Rechnungen zufolge bildet sich unter Standarddruck das Ionenpaar  $Cs^+[F_3]^-$ , während bei über 30 GPa eine Umlagerung zu  $CsF_3$  mit Caesium in der formalen Oxidationsstufe III eintritt. Über eine weitere, überraschende, sternförmige Caesiumkoordination, mit fünf planar angeordneten Fluoratomen, berichten Hoffmann et al. in diesem Heft.<sup>[11]</sup>

Unser Wissen über die experimentell bekannten und vorhergesagten Polyfluoride hat in den letzten Jahren zugenommen. Dennoch sind einige Fragen zur molekularen Struktur einfacher Ionenpaare oder Salze mit dem  $[F_3]^-$ -Anion, z. B.  $Cs^+[F_3]^-$ , oder zur möglichen Existenz höherer Polyfluoride wie des  $[F_5]^-$ -Anions noch unbeantwortet. Im Folgenden berichten wir über experimentelle und quantenchemische Versuche, ein tiefergehendes Verständnis dieser speziellen Gruppe der Polyhalogenidanionen, sprich der Polyfluoride, zu erlangen.

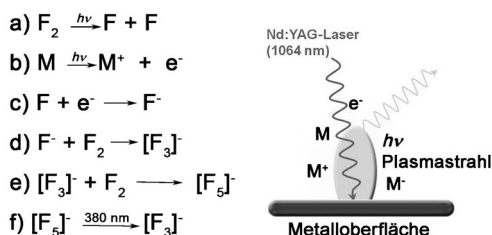
Zur Synthese und Untersuchung von Polyfluoriden wurden Matrixisolationsexperimente durchgeführt, z. B. die Laserablation von Metallen, die Verdampfung von Caesiumfluorid, die Reaktion von verdampftem Kalium mit Fluor sowie elektrische und Mikrowellenentladungsexperimente. Das verwendete Fluor wurde sorgfältig gereinigt, und die Reaktionsprodukte wurden bei 4 K in Neon oder Argon eingefangen. Details zu den Experimenten sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Kürzlich konnte gezeigt werden, dass freie  $[F_3]^-$ -Anionen durch Laserablation von Metallen mit wenigen Prozent Fluor in Edelgasen erzeugt werden können. Als Mechanismus der Bildung dieser Anionen unter den gegebenen Bedingungen wird folgender vorgeschlagen (Abbildung 1 oben). Die Laserablation von Metallen mithilfe eines Nd:YAG-Lasers erzeugt neben einem Metallplasma auch freie Elektronen und UV-Strahlung, wobei letztere zur Spaltung der  $F_2$ -Bindung ( $\lambda \approx 365\text{ nm}$ ) führt. Die F-Atome sind dann in einem weiteren Schritt in der Lage, freie Elektronen aufzunehmen, um so Fluoridanionen zu bilden, die wiederum in Inertgasmatrices eingefangen werden können. Durch Reaktion mit molekularem Fluor kann sich dann  $[F_3]^-$  bilden (Reaktionen a, b, c und d in Abbildung 1 oben). Die auf dem Coupled-Cluster Niveau

[\*] M. Sc. T. Vent-Schmidt, B. Sc. J. Metzger  
Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie (Deutschland)  
Dipl.-Chem. F. Brosi, Dr. T. Schlöder, Dr. H. Beckers, Prof. S. Riedel  
Freie Universität Berlin  
Institut für Chemie und Biochemie – Anorganische Chemie  
Fabeckstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: sriedel@psichem.de  
Homepage: <http://www.fluorinechemistry.de>  
Dr. C. Müller  
Freie Universität Berlin, Institut für Chemie und Biochemie – Physikalische und Theoretische Chemie (Deutschland)  
Prof. X. Wang, Prof. L. Andrews  
University of Virginia, Department of Chemistry  
Charlottesville (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch DOE Grant DE-SC0001034, retirement funds des TIAA/CREF für L.A., den Fonds der Chemischen Industrie für T.V.-S. und S.R. sowie das DFG-Programm GRK 1582/2 „Fluor als Schlüsselement“. Die Autoren danken Prof. R. Hoffmann für fruchtbare Diskussionen sowie der ZEDAT für die Bereitstellung von Rechenzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502624> zu finden.



H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	4f	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	5f	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

Lanthanoid	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinoid	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

**Abbildung 1.** Laserablation von Metallen in einen Argon- oder Neonstrom, der geringe Beimischungen an Fluor enthält, führt zur Bildung von  $[F_3]^-$ , das bei 4 K abgefangen werden kann. Oben: vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von Polyfluoridationen in der Gasphase. Unten: Bis jetzt wurden Fluorexperimente mit den dunkel hinterlegten Metallen durchgeführt; siehe Lit. [6] für die früheren Arbeiten.

(CCSD(T)/aug-cc-pV5Z) berechnete Reaktionsenergie von Reaktion d beträgt  $-96.9\text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[6]</sup>

Auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Niveau wird die anharmonische antisymmetrische Streckschwingung von linearem  $[F_3]^-$  bei  $523.4\text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt. Dies stimmt sehr gut mit der Lage der metallunabhängigen Bande überein, die in festem Neon bei  $524.7\text{ cm}^{-1}$  auftritt.<sup>[6]</sup> Die signifikante Verschiebung nach  $510.6\text{ cm}^{-1}$  in Argonmatrices ist mit stärkeren Wirt-Gast-Wechselwirkungen erklärbar. Dagegen weichen die früher berichteten Banden für die Ionenpaare  $M^+[F_3]^-$  ( $M = \text{Cs, Rb, K}$ ) in Argon<sup>[4]</sup> wesentlich stärker von der berechneten Frequenz für lineares  $[F_3]^-$  ab ( $\Delta\tilde{\nu} = 27\text{ cm}^{-1}$ ). Matrixisolationsexperimente mit Alkalimetallfluoriden in Neonmatrices, die mögliche Matrixeffekte aufdecken würden, wurden bisher nicht durchgeführt.

Deshalb wurde trockenes CsF bei 900–940 K verdampft und zusammen mit einer  $F_2$ /Neon-Mischung bei 4 K ausgefroren. Die IR-Spektren zeigen eine intensive Bande bei  $561.3\text{ cm}^{-1}$ , die beim Tempern auf 10 K leicht zunimmt und bei Bestrahlung ( $\lambda > 220\text{ nm}$ ) fast vollständig verschwindet (Abbildung 2). In Analogie zur entsprechenden Bande in Argon bei  $550.5\text{ cm}^{-1}$  wird diese Bande dem  $\text{Cs}^+[F_3]^-$ -Komplex zugeordnet. Auch eine Bande von reinem CsF wurde in Neon gefunden (bei  $336.6\text{ cm}^{-1}$ ). Letztere stimmt gut mit dem Literaturwert von  $313\text{ cm}^{-1}$  in Argon<sup>[4]</sup> und dem Gasphasenwert von  $352.6\text{ cm}^{-1}$  überein, wenn man den starken Matrixeffekt eines zweiatomigen ionischen Moleküls berücksichtigt.<sup>[12]</sup> Unsere Fern-IR-Spektren sind in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen abgebildet.

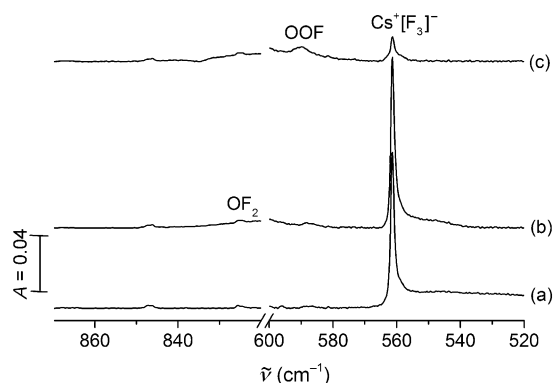
In einem Versuch, freies  $[F_3]^-$  mit einer „dunklen Methode“ herzustellen, wurde reines Kalium im Vakuum bei 410–440 K verdampft und mit Fluor im Überschuss in Neon

ausgefroren. Das schwach gebundene Valenzelektron von Kalium sollte ohne Bildung eines Ionenpaarkomplexes auf Fluor übertragen werden. Doch es zeigte sich, dass auf diese Weise kein freies  $[F_3]^-$ -Anion zugänglich ist, sondern ein weiterer Zugang zu  $\text{K}^+[F_3]^-$  gefunden wurde (Abbildung 3). Für  $\text{K}^+[F_3]^-$  in festem Argon wurde eine Bande bei  $549.6\text{ cm}^{-1}$  gefunden. In Neon wird das Ionenpaar bei  $557\text{ cm}^{-1}$  mit einer Matrixlage bei  $561\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Dies entspricht einer Blauverschiebung von etwa  $8\text{ cm}^{-1}$  beim Wechsel von Argon zu Neon und stimmt gut mit der Verschiebung überein, die für das Ionenpaar  $\text{Cs}^+[F_3]^-$  bestimmt wird.

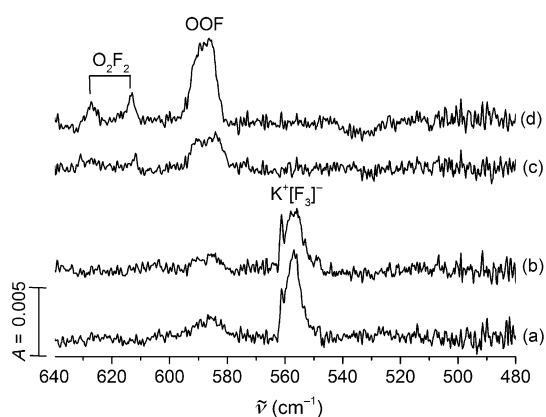
Die Ionenpaare  $\text{Cs}^+[F_3]^-$  und  $\text{K}^+[F_3]^-$  wurden auch quantenchemisch untersucht (Tabellen S1–S3 in den Hintergrundinformationen). Mit DFT-Rechnungen konnten die experimentell ermittelten Frequenzen nicht reproduziert werden, was die Notwendigkeit anspruchsvoller Coupled-Cluster-Rechnungen belegt. Auf dem CCSD(T)/def2-TZVPP-Niveau wurde eine leicht gewinkelte  $C_{2v}$ -Struktur von  $[F_3]^-$  erhalten. Das Metallkation befindet sich über dem mittleren Fluoratom. Die F-F-Bindungen sind etwas länger als in

freiem  $[F_3]^-$  ( $174.9$  oder  $175.4$  statt  $173.7\text{ pm}$ ; Abbildung 4 und Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen). Die Optimierung wurde in  $C_s$ -Symmetrie durchgeführt, um Komplikationen als Folge einer flachen Energiehyperfläche zu vermeiden. Die optimierte Struktur ist in Einklang mit einer qualitativen Vorhersage, die bereits 1977 von uns gemacht worden ist.<sup>[4]</sup>

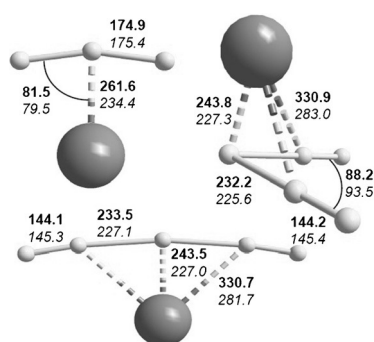
Die auf dem CCSD(T)/def2-TZVPP-Niveau berechnete antisymmetrische Streckschwingung des  $\text{Cs}^+[F_3]^-$ -Komplexes liegt bei  $590.2\text{ cm}^{-1}$  (mit  $213\text{ km mol}^{-1}$  Intensität) oder bei  $552.0\text{ cm}^{-1}$  (mit  $98\text{ km mol}^{-1}$  Intensität), wenn anharmonische Korrekturen berücksichtigt werden. Eine bessere Übereinstimmung mit dem Wert von  $561.3\text{ cm}^{-1}$  in festem Neon wurde mit dem größeren def2-QZVPP-Basissatz erhalten ( $568.2\text{ cm}^{-1}$  mit  $262\text{ km mol}^{-1}$ ; Tabelle S3 in den Hinter-



**Abbildung 2.** Matrixisolation-IR-Spektren der Reaktionsprodukte a) von thermisch verdampftem CsF mit 1.5%  $F_2$  in Neon bei 4 K; b) nach kurzzeitigem Aufwärmen auf 10 K; c) nach 20 min Bestrahlung ( $\lambda > 220\text{ nm}$ ).



**Abbildung 3.** Matrixisoliations-IR-Spektren der Reaktionsprodukte a) von thermisch verdampften K mit 2% F<sub>2</sub> in Neon bei 4 K; b) nach kurzzeitigem Aufwärmen auf 10 K; c) nach 20 min Bestrahlung ( $\lambda > 220$  nm) und d) nach anschließendem Aufwärmen auf 12 K.



**Abbildung 4.** Optimierte Strukturen der Ionenpaare M<sup>+</sup>[F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und M<sup>+</sup>[F<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (M=K, Cs), berechnet auf dem CCSD(T)/def2-TZVPP-Niveau; Bindungslängen in pm und Winkel in Grad. Fettgedruckte Werte beschreiben die Caesium- und kursive Werte die Kalium-Ionenpaare.

grundinformationen). Diese Ergebnisse zeigen, dass für eine adäquate Beschreibung dieser Spektren anharmonische Korrekturen und eine Basis von mindestens Triple- $\zeta$ -Qualität verwendet werden sollten. Ein Vergleich mit isoliertem [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ergibt, dass die Kation-Anion-Wechselwirkung in M<sup>+</sup>[F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> in festem Neon zu einer Blauverschiebung der antisymmetrischen Streckschwingung von 36.6 cm<sup>-1</sup> für M = Caesium und etwa 32 cm<sup>-1</sup> für M = Kalium sowie zu einer Verlängerung der F-F-Bindungen führt. Dagegen liegt die berechnete symmetrische Streckschwingung von Cs<sup>+</sup>[F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bei niedrigerer Wellenzahl (388.2 cm<sup>-1</sup>, CCSD(T)/def2-QZVPP, anharmonisch korrigiert) als die in Argon gemessene Raman-Bande (461 cm<sup>-1</sup>).<sup>[4]</sup>

Die Ergebnisse der berechneten Thermochemie der freien und komplexierten Anionen sind in Tabelle 1 und den Tabellen S1–S3 in den Hintergrundinformationen zusammengefasst. Sie bestätigen, dass die Bildung von [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ausgehend von CsF oder KF und F<sub>2</sub> deutlich weniger begünstigt ist (–13.2 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. –23.1 kJ mol<sup>-1</sup>) als die ausgehend von freiem F<sup>-</sup> (–104.1 kJ mol<sup>-1</sup>). Der Grund hierfür ist sicherlich die starke Coulomb-Wechselwirkung in M<sup>+</sup>F<sup>-</sup>. Testrechnungen, in denen sowohl für Kalium als auch für Caesium ein Pseudopotential der Stuttgart/Köln-Gruppe<sup>[13]</sup> (abgekürzt als SDD) verwendet wurde, ergaben, dass die höhere berechnete

**Tabelle 1:** Berechnete Reaktionsenergien für die Bildung von Polyfluoriden und Alkalimetall-Ionenpaaren.<sup>[a]</sup>

Reaktion	CCSD(T)		
	def2-ZVPP	def2-QZVPP	SDD/def2-TZVPP
F <sup>-</sup> + F <sub>2</sub> → [F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	-116.6	-104.1	
CsF + F <sub>2</sub> → Cs <sup>+</sup> [F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	-14.6	-13.2	-52.7
KF + F <sub>2</sub> → K <sup>+</sup> [F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	-24.2	-23.1	-46.3
F <sup>-</sup> + 2 F <sub>2</sub> → [F <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	-131.9		
[F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + F <sub>2</sub> → [F <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	-15.3		
CsF + 2 F <sub>2</sub> → Cs <sup>+</sup> [F <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	-27.2		
Cs <sup>+</sup> [F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + F <sub>2</sub> → Cs <sup>+</sup> [F <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	-12.5		
KF + 2 F <sub>2</sub> → K <sup>+</sup> [F <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	-29.9		
K <sup>+</sup> [F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + F <sub>2</sub> → K <sup>+</sup> [F <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	-5.7		

[a] Werte in kJ mol<sup>-1</sup>. Alle Werte außer denen auf dem SDD/def2-TZVPP-Niveau sind ZPE-korrigiert.

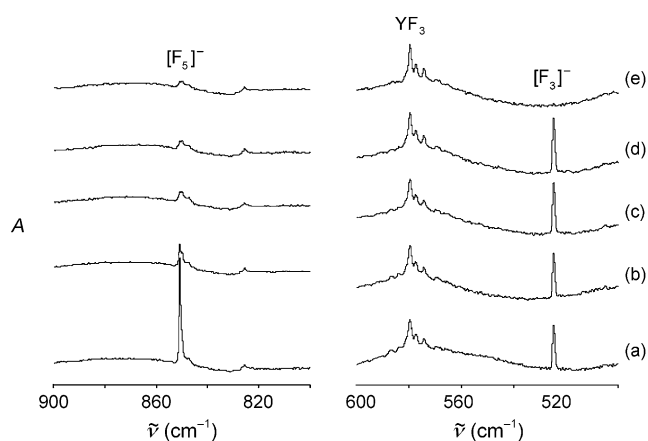
Exothermie der Reaktion von KF mit F<sub>2</sub> auf die Verwendung eines Allelektronenbasissatzes für Kalium zurückzuführen ist, während Caesium mit einem 46-Elektronen-Pseudopotential beschrieben wurde (Tabelle 1, rechte Spalte).

Neben der Bande von freiem [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bei 524.7 cm<sup>-1</sup> wurde in zahlreichen Laserablationsexperimenten in Neon mit unterschiedlichen Metallen und F<sub>2</sub> wiederholt eine zweite Bande bei 850.7 cm<sup>-1</sup> beobachtet (siehe Abbildung 5). Die Zuordnung dieser Bande gibt Rätsel auf. Wir möchten deshalb an dieser Stelle unsere Versuche zur Synthese und Identifizierung des Moleküls, auf das diese Bande zurückzuführen ist, diskutieren.

Wir ordnen die Absorption bei 850.7 cm<sup>-1</sup> versuchsweise einem freien, in Neon isolierten [F<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anion zu. Hierfür sprechen folgende Beobachtungen: 1) Genau wie die Bande von freiem [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bei 524.7 cm<sup>-1</sup> ist die Bande bei 850.7 cm<sup>-1</sup> metallunabhängig; 2) die extreme Photosensitivität der Absorption bei 850.7 cm<sup>-1</sup> deutet auf eine geladene Spezies hin, die durch Elektronenaufnahme oder -abgabe entstanden ist (Man beachte, dass die Laserablation von Metallen Elektronen und Photonen generiert, die andere Bestandteile der Reaktionsmischung ionisieren können (Abbildung 1 oben, Reaktionen b und c).);<sup>[14]</sup> 3) die Absorption bei 850.7 cm<sup>-1</sup> in der Neonmatrix nimmt bei höheren Fluorkonzentrationen gegenüber der von isoliertem [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bei 524.7 cm<sup>-1</sup> zu, was die Zuordnung zu einem höheren Polyfluoridanion unterstreicht.

Abbildung 5a zeigt ein repräsentatives Spektrum des M+F<sub>2</sub>-Systems für M = Yttrium in festem Neon, bei dem die Absorption bei 850.7 cm<sup>-1</sup> dreimal intensiver als die bei 524.7 cm<sup>-1</sup> ist. Die Bande bei 580 cm<sup>-1</sup> kann YF<sub>3</sub> zugeordnet werden, das durch die Reaktion der Metallatome mit Fluor entsteht. Bestrahlung mit  $\lambda > 530$  nm verringert die Bande bei 850.7 cm<sup>-1</sup> um 90%, während die Banden bei 580 und 524.7 cm<sup>-1</sup> keine Veränderungen zeigen (Abbildung 5b). Weitergehende Bestrahlung bei  $\lambda > 380$  nm verringert die Intensität der scharfen Bande bei 850.7 cm<sup>-1</sup> um weitere 80% und erhöht die Intensität der Bande bei 524.7 cm<sup>-1</sup> um 10% (Abbildung 5c). Bestrahlung bei  $\lambda > 290$  nm reduziert die Intensität der inzwischen sehr schwachen Bande bei 850.7 cm<sup>-1</sup> weiter auf die Hälfte, während die der Bande bei 524.7 cm<sup>-1</sup> um weitere 5% zunimmt (Abbildung 5d).

Bei Bestrahlung mit  $\lambda > 220$  nm verschwinden die Absorptionen von [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> in Argon bei 510.6 cm<sup>-1</sup> bzw. in Neon bei 524.7 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 5e), was in Einklang mit einer mög-



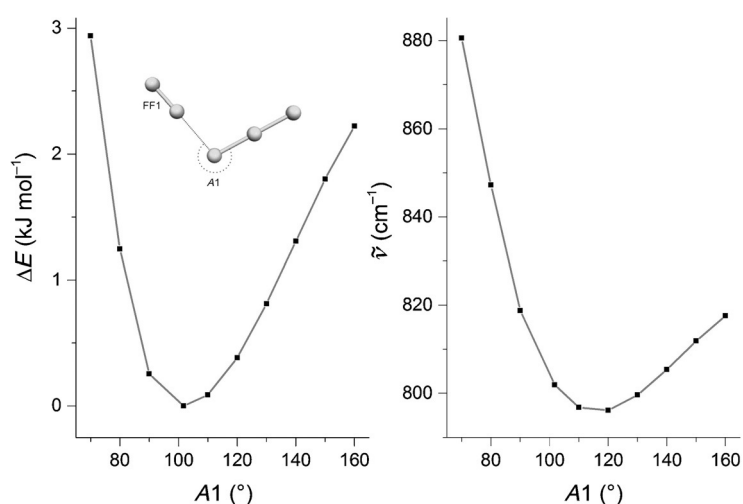
**Abbildung 5.** IR-Spektren der Reaktionsprodukte von laserablatiertem Y und F<sub>2</sub> in Neon bei 6 K. a) Nach 60 min Abscheiden von Y + F<sub>2</sub> (0.5% in Neon); b) nach 15 min Bestrahlung mit  $\lambda > 530$  nm; c) nach 15 min Bestrahlung mit  $\lambda > 380$  nm; d) nach 15 min Bestrahlung mit  $\lambda > 290$  nm; e) nach 15 min Bestrahlung mit  $\lambda > 220$  nm.

lichen Photodissoziation von [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> in die IR-inaktiven Produkte F<sup>-</sup> und F<sub>2</sub> ist.<sup>[15]</sup> Diese Beobachtung ist auch in Einklang mit dem Ergebnis von CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Rechnungen, die für das [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion nur ein Minimum auf der Potentialhyperfläche liefern (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).

Man beachte, dass keine der Bande bei 850.7 cm<sup>-1</sup> entsprechende Absorption in Argon auftritt. Dies gilt für alle der mit 24 Metallen durchgeführten Laserablationsexperimente, bei denen die Bildung von freiem [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> nachgewiesen wurde (Abbildung 1 unten). Da eine Neonmatrixkationen besser stabilisiert als eine Argonmatrix<sup>[16]</sup> und da das durch die Laserablation entstehende UV-Licht die Bildung von Kationen mit hoher Elektronenaffinität auslösen kann,<sup>[17]</sup> zogen wir auch fluorierte Kationen sowie fluorhaltige Sauerstoff- und Stickstoffkationen als Quelle der Absorption bei 850.7 cm<sup>-1</sup> in Betracht. Jedoch können diese Verbindungen mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, denn bei Experimenten, bei denen <sup>18</sup>O<sub>2</sub> oder <sup>15</sup>N<sub>2</sub> zur Edelgas-Fluor-Probe gegeben wurden, trat in den Spektren keine Isotopenverschiebung auf, und die berechneten Frequenzen möglicher Kationen stimmten nicht mit der beobachteten Bandenlage überein (Abbildung S3 und Tabelle S4 in den Hintergrundinformationen).

Quantenchemische Berechnungen haben ergeben, dass die Bildung von [X<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anionen mit X = F genau wie bei den schwereren Homologen Chlor, Brom und Iod möglich sein sollte.<sup>[6]</sup> Die Struktur kann als [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> mit end-on koordiniertem F<sub>2</sub>, eine L-förmige Struktur, beschrieben werden (Abbildung 6 oder S4 in den Hintergrundinformationen). Dieses Strukturmotiv ähnelt einer bekannten Struktur des [Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anions im Kristall.<sup>[18]</sup> Die auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Niveau berechnete thermodynamische Stabilität von [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> gegenüber F<sub>2</sub>-Eliminierung beträgt 17.4 kJ mol<sup>-1</sup> und ähnelt somit jener von Cs<sup>+</sup>[F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen).

Es gibt jedoch zwei experimentelle Beobachtungen, die uns veranlassen, für das in Neon isolierte [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anion eine L-förmige Struktur zu verwerfen. So weicht der auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Niveau berechnete Wert (807.7 cm<sup>-1</sup>) ungewöhnlich stark von der experimentellen Wellenzahl (850 cm<sup>-1</sup>) ab, obwohl mit dieser Methode bei ähnlichen Verbindungen im Allgemeinen gute Übereinstimmungen erhalten wurden.<sup>[6]</sup> Auch die Beobachtung von nur einer starken IR-Bande weist auf eine C<sub>2v</sub>-symmetrische (V-förmige) Struktur des in der Neonmatrix isolierten [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Anions hin. Für die berechnete L-förmige Struktur würden zwei intensive F-F-Streckschwingungen bei 807.7 (F<sub>2</sub>-Streckschwingung) und 527.5 cm<sup>-1</sup> (asymmetrische [F<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Streckschwingung) erwartet. Den Rechnungen zufolge ist das V-förmige [F<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anion 6.2 kJ mol<sup>-1</sup> energiereicher als die L-förmige Struktur.<sup>[6]</sup> Letztere Struktur zeigt eine sehr flache Energiehyperfläche für die Änderung des Biegewinkels A1 (relaxed Scan; Abbildung S4). Eine Verringerung dieses Winkels um 20° erfordert energetisch nur etwa 1.5 kJ mol<sup>-1</sup>,



**Abbildung 6.** Auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau berechnete Energiehyperfläche entlang des Biegewinkels (links) sowie dessen Einfluss auf die F<sub>2</sub>-Streckschwingung FF1 in [F<sub>2</sub>...F<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (rechts).

führt aber zu einer signifikanten Zunahme der Streckschwingungsfrequenz des koordinierten F<sub>2</sub>, die damit dem experimentellen Wert von 850 cm<sup>-1</sup> sehr nahe kommt (Abbildung 6 rechts). Das symmetrische V-förmige [F<sub>5</sub>]<sup>-</sup> wird in der Neonmatrix möglicherweise durch benachbarte kationische Spezies stabilisiert. Eine adäquate quantenchemische Beschreibung von [F<sub>5</sub>]<sup>-</sup> in einer Neonmatrix auf dem Coupled-Cluster-Niveau ist unseres Wissens nach leider bisher nicht möglich.

Eine ähnliche Konkurrenz zwischen V-förmiger und L-förmiger Struktur wurde auch für andere [X<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Polyhalogenid-Anionen beobachtet. Für das [Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Anion sagen quantenchemische Rechnungen auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau ein C<sub>2v</sub>-Minimum voraus, bei dem ein zentrales [Cl]<sup>-</sup>-Anion symmetrisch von zwei Cl<sub>2</sub>-Einheiten koordiniert vorliegt.<sup>[2c,19]</sup> Im Gegensatz dazu deuten Raman-Spektren von [Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>-Salzen in Lösung auf eine L-förmige Struktur [Cl<sub>3</sub>-Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> hin, die inzwischen durch die Röntgenstrukturanalyse



der gelben Kristalle von  $[\text{PPh}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}_5^-]$  belegt werden konnte.<sup>[18]</sup>

Die Tatsache, dass die Bande bei  $850.7\text{ cm}^{-1}$  in Argon nicht auftritt, ist mit früheren CCSD(T)-Ergebnissen in Einklang, nach denen Argonatome anders als Neonatome relativ stark mit den Anionen in der Matrix wechselwirken und so möglicherweise eine Koordination von  $\text{F}_2$  an das  $[\text{F}_3]^-$ -Ion verhindern.<sup>[6]</sup> In analoger Weise könnte auch die stärkere Kation-Anion-Wechselwirkung im Ionenpaar  $\text{Cs}^+[\text{F}_3]^-$  die Bildung von  $\text{Cs}^+[\text{F}_5]^-$  in Argon verhindern. Unsere Experimente (siehe Abbildung 2) und unsere CCSD(T)-Rechnungen (siehe Abbildung 4) bestätigen diesen Schluss. Die  $\text{M}^+[\text{F}_5]^-$ -Ionenpaare lassen sich am besten als  $\text{M}^+\text{F}^-$  mit zwei schwach koordinierenden  $\text{F}_2$ -Einheiten beschreiben. Zwei Isomere dieser Komplexe sind in Abbildung 4 gezeigt, weitere Strukturen sind in Lit. [11] zu finden. Der  $\text{C}_s$ -symmetrische Komplex entspricht einem Minimum, während der energiegleiche  $\text{C}_{2v}$ -symmetrische Komplex auf dem CCSD(T)-Niveau eine imaginäre Frequenz für eine Out-of-plane-Schwingung zeigt. Beide oben beschriebenen Komplexe sind energetisch ungünstiger als das freie  $[\text{F}_5]^-$ -Anion (siehe Tabelle 1 und Tabellen S1–S3 in den Hintergrundinformationen). Für weitere Informationen zu  $\text{CsF}_5$ -Komplexen sei auf die Arbeit von Hoffmann et al. verwiesen.<sup>[11]</sup>

Sowohl diese als auch frühere Experimente belegen, dass die Bildung von Polyfluoridanionen in der Gasphase durch IR-Laserablation möglich ist. Alternative experimentelle Versuche, wie Mikrowellen- oder elektrische Entladung sowie das Verdampfen von Kalium in Gegenwart von Fluor, haben nicht zur Bildung des  $[\text{F}_5]^-$ -Anions geführt. Zuvor wurde lediglich über einen massenspektrometrischen Nachweis des freien  $[\text{F}_5]^-$ -Anions berichtet.<sup>[5b]</sup> Das bei  $m/z$  95 beobachtete Signal war aber für einen eindeutigen Nachweis zu schwach.

Zusammenfassend haben wir über den Nachweis des  $\text{Cs}^+[\text{F}_3]^-$ -Ionenpaars in Neon sowie über die Isolierung des bislang unbekannt höheren Polyfluoridanions  $[\text{F}_5]^-$  in einer Neonmatrix berichtet. Mithilfe von CCSD(T)-Rechnungen konnten wir eine neue Bande bei  $561.3\text{ cm}^{-1}$  in Neon einem fast T-förmigen  $\text{Cs}^+[\text{F}_3]^-$ -Komplex (Abbildung 3) zuordnen. Die in zahlreichen IR-Laserablationsexperimenten mit verschiedenen Metallen in Gegenwart von Fluor sowohl in Virginia als auch in Freiburg und Berlin häufig beobachtete Bande bei  $850.7\text{ cm}^{-1}$  in Neon wird dem neuen V-förmigen  $[\text{F}_5]^-$ -Anion zugeschrieben, das die Familie der Polyfluoride um einen Vertreter ergänzt.

**Stichwörter:** Caesiumfluoride · Coupled-Cluster-Rechnungen · Fluoride · Matrixisolationspektroskopie · Polyfluoridanionen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8279–8283  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8397–8401

- [1] a) H. Haller, S. Riedel, *Nachr. Chem.* **2012**, *60*, 865–868; b) H. Haller, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1281–1291.
- [2] a) M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4970–4973; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5073–5077; b) H. Haller, J. Schröder, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4937–4940; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5037–5040; c) R. Brückner, H. Haller, M. Ellwanger, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5741–5747.
- [3] a) P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684; b) L. Kloo in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol. 1, Elsevier, Oxford, **2013**.
- [4] a) B. S. Ault, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1591–1593; b) B. S. Ault, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2024–2028.
- [5] a) A. A. Tuinman, A. A. Gakh, R. J. Hinde, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8397–8398; b) A. Artau, K. E. Nizzi, B. T. Hill, L. S. Sunderlin, P. G. Wenthold, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10667–10670.
- [6] S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7156–7164.
- [7] a) P. A. Cahill, C. E. Dykstra, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6359–6362; b) C. S. Ewig, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 109–114; c) G. L. Heard, C. J. Marsden, G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4359–4366; d) T. Kar, E. Sanchez Marcos, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 14–20; e) T. G. Wright, E. P. F. Lee, *Mol. Phys.* **1993**, *79*, 995–1009; f) N. O. J. Malcolm, J. J. W. McDouall, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10131–10134; g) F. Mota, J. J. Novoa, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8777–8784; h) D. J. Tozer, C. P. Sosa, *Mol. Phys.* **1997**, *90*, 513–524; i) J. Czernek, O. Zivny, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 194305; j) B. Braïda, P. C. Hiberty, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13045–13052.
- [8] L. E. Forslund, N. Kaltsoyannis, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1108–1114.
- [9] T. Schlöder, S. Riedel in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: S. Alvarez), Elsevier, **2013**, S. 227–243.
- [10] M.-s. Miao, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 846–852.
- [11] A. Y. Rogachev, M.-s. Miao, G. Merino, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8275–8278; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8393–8396.
- [12] V. I. Baikov, K. P. Vasilevskii, *Opt. Spectrosc.* **1967**, *22*, 198.
- [13] T. Leininger, A. Nicklass, W. Kuechle, H. Stoll, M. Dolg, A. Bergner, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 274–280.
- [14] a) M. Zhou, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9171–9175; b) L. Andrews, A. Citra, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 885–911.
- [15] a) T. R. Burkholder, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8697–8709; b) D. E. Milligan, M. E. Jacox, W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3864–3868.
- [16] M. E. Jacox, *Chem. Phys.* **1994**, *189*, 149–170.
- [17] M. Zhou, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1931–1961.
- [18] J. Taraba, Z. Zak, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3591–3594.
- [19] G. L. Gutsev, *Chem. Phys.* **1991**, *156*, 427.

Eingegangen am 21. März 2015  
Online veröffentlicht am 3. Juni 2015