



# Nutzung des Perfluornaphthalin-Radikalkations als selektiver Deelektronierer zur Erzeugung einer Vielzahl stark oxidierender reaktiver Kationen

Malte Sellin, Julie Willrett, David Röhner, Tim Heizmann, Julia Fischer, Matthis Seiler, Celia Holzmann, Tobias A. Engesser, Valentin Radtke, und Ingo Krossing\*

**Abstract:** Ein selektives Deelektronierungsreagenz mit einem sehr hohen Potential von +2.00 V (Lösung)/+2.41 V (Festkörper) vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  wurde entwickelt und angewendet, welches auf einem raumtemperaturstabilen Perfluornaphthalin(Naphthalin<sup>F</sup>)-Radikalkationsalz basiert. Durch die Deelektronierung von kommerziellem Naphthalin<sup>F</sup> durch  $[\text{NO}]^+[\text{F}(\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3)_2]^-$  im Festkörper kann  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+[\text{F}(\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3)_2]^-$  ( $\text{OR}^{\text{F}}=\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ ) in Gramm-Maßstäben erhalten werden. Durch eine Thermodynamikanalyse wurde das Festkörperpotential des  $[\text{NO}]^+$ -Edukts zu +2.34 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  mit  $[\text{F}(\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3)_2]^-$  als Gegenion ermittelt, welches sich von +1.14 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  für das kleinere  $[\text{SbF}_6]^-$ -Anion stark unterscheidet. In selektiven Reaktionen wurde die Selektivität von  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+$  in der Deelektronierung einer Vielzahl von organometallischen Molekülen und Elementen in Lösung demonstriert: So wurden die Molekülstrukturen der Acen-Dikationen  $[\text{Tetracen}]^{2+}$  und  $[\text{Pentacen}]^{2+}$  erhalten und der Carbonylkomplex des Ferrocen-Dikations  $[\text{Fc}(\text{CO})]^{2+}$  spektroskopisch nachgewiesen, sowie das  $[\text{P}_9]^+$ -Kation aus weißem Phosphor, lösungsmittelfreies Kupfer(I)-Salz aus Kupfermetall und der dikationische  $\text{Fe(IV)}$ -Scorpionatkomplex  $[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{2+}$  hergestellt.

## Einleitung

Die Deelektronierung,<sup>[1]</sup> auch bekannt als Ein-Elektronen-Oxidation, ist eine der fundamentalsten chemischen Reaktionen. Wenngleich das Entfernen eines Elektrons einfach erscheint, sind die experimentellen Bedingungen zur selektiven Deelektronierung eines herausfordernden Substrates in der kondensierten Phase oftmals komplex,<sup>[2]</sup> da die Deelektronierung eines jeden neutralen oder kationischen Substrats die Einführung eines Anions erfordert, welches kompatibel mit dem System sein muss. Dieses Anion sollte nicht an das entstehende Kation koordinieren oder, noch gravierender, mit diesem reagieren. Um dies zu verhindern, wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Klassen schwach koordinierender Anionen (engl. *weakly coordinating anions*, WCAs) entwickelt, z. B. zur Anwendung in der homogenen Katalyse, als Elektrolyte für Batterien, für die Fotolithografie oder zur Stabilisierung reaktiver Kationen.<sup>[3,4]</sup> In diesem Zusammenhang wurde in unserer Arbeitsgruppe das bis heute am schwächsten koordinierende WCA  $[\text{F}(\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3)_2]^-$  ( $\text{R}^{\text{F}}=\text{C}(\text{CF}_3)_3$ ) entwickelt.<sup>[5]</sup>

Die Grenzen des Deelektronierungsprozesses als Elementarreaktion wurden bisher weniger gut untersucht als beispielsweise die negativen Potentialgrenzen in der komplementären Reaktion, der Elektronierung, durch Alkalimetalle und Kryptanden oder durch solvatisierte Elektronen – die ultimativen Elektronierer – in Ammoniak und verwandten Lösungsmitteln.<sup>[6]</sup> Daher wird in dieser Arbeit das am schwächsten koordinierende WCA genutzt, um zusammen mit dem Radikalkation des kommerziell erhältlichen Perfluornaphthalins (Naphthalin<sup>F</sup>) ein Deelektronierungssystem<sup>[7–9]</sup> mit einem Potential von +2.00 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  für selektive Deelektronierungsreaktionen zu bilden.

**Potentialgrenzen:** Gemäß dem vielfach zitierten Review von Connelly und Geiger werden Reagenzien mit einem Potential (referenziert auf das Ferrocenium/Ferrocen Paar,  $\text{Fc}^{+/0}$ ) bis zu –0.5 V als schwache, bis zu +0.2 V als milde, bis zu +0.8 V als starke und mit mehr als +0.8 V als sehr starke chemische Deelektronierer bezeichnet.<sup>[10]</sup> Obwohl diese Einteilung nützlich für den Großteil der Organometallchemie ist, sind extreme Redoxreaktionen bei Potentialen weitab dieser Skala bekannt. Bereits in den 1980iger Jahren zeigten Cyclovoltammetrie(CV)-Studien von Allen J. Bard *et al.* in flüssigem Schwefeldioxid, dass eine Vielzahl an Redoxchemie bei Potentialen von bis zu +3.3 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  stattfinden kann.<sup>[11–13]</sup> Jedoch konnten die stärksten bekann-

[\*] MSc. M. Sellin, MSc. J. Willrett, MSc. D. Röhner, MSc. T. Heizmann, BSc. J. Fischer, BSc. M. Seiler, BSc. C. Holzmann, Dr. V. Radtke, Prof. Dr. I. Krossing  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie und Freiburger Materialforschungszentrum (FMF); Albert-Ludwigs-Universität Freiburg; Albertstr. 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
E-mail: krossing@uni-freiburg.de

Dr. T. A. Engesser  
Institut für Anorganische Chemie; Christian-Albrechts-Universität zu Kiel; Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel (Deutschland)

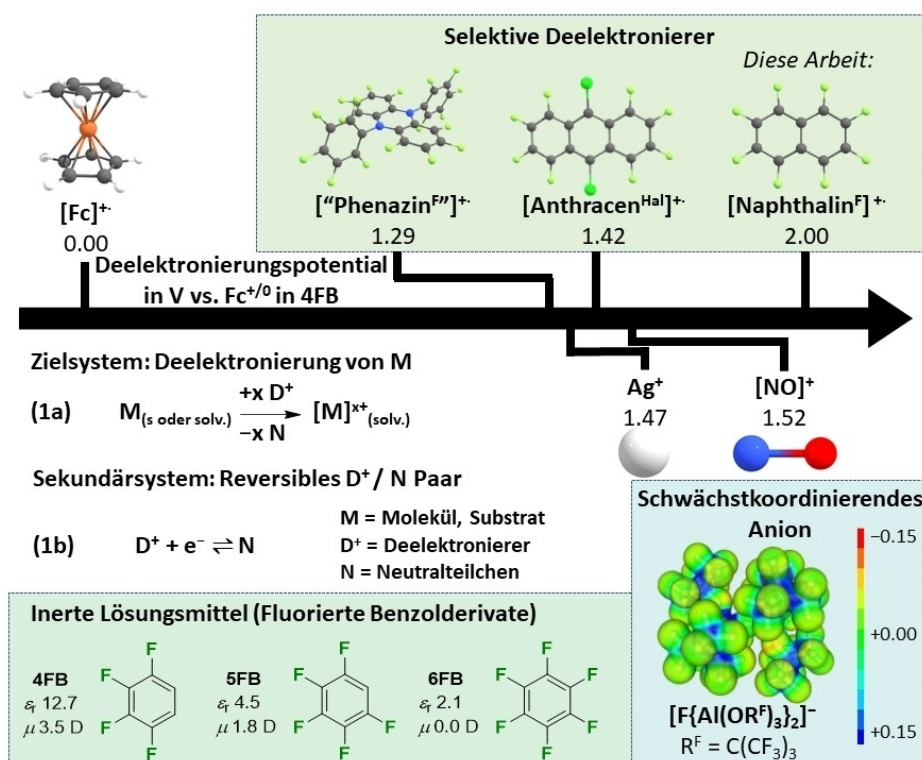
© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

ten chemischen Deelektronierer bisher nicht durch CV charakterisiert werden, da sie nicht kompatibel mit den verwendeten Elektrodenmaterialien und Lösungsmitteln (nicht einmal  $\text{SO}_2$ ) sind. In Rechnungen ermittelten wir ein Potential von etwa +4.3 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  für  $\text{PtF}_6$  (ESI, Abschnitt 4.1) und wir schätzen die Potentiale von  $[\text{O}_2]^{+\bullet}$   $[\text{MF}_6]^-$  ( $\text{M}=\text{Pt}, \text{Sb}, \text{As}$ ) oder  $\text{AsF}_5/\text{SbF}_5 + \text{F}_2$  in der gleichen Größenordnung ein. Ein Nachteil dieser Reagenzien ist ihre Tendenz, in anderer Weise als der Deelektronierung zu reagieren (meist durch Fluorierungen, daher ihre Inkompatibilität mit den meisten Lösungsmitteln/Materialien). Nichtsdestotrotz ermöglichten diese Deelektronierer bei geschicktem Gebrauch die chemische Erzeugung von deelektronierten zwei- und dreidimensionalen Aromaten wie dem Hexafluorbenzol-Kation  $[\text{C}_6\text{F}_6]^{+\bullet}$  (Ionisationsenergie- $(\text{IE})=9.90 \text{ eV}$ )<sup>[14]</sup> oder dem *hypercloso*-Cluster  $\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  (+2.67 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  in  $\text{SO}_2$ ).<sup>[15]</sup> Jedoch sind die Salze  $[\text{C}_6\text{F}_6]^{+\bullet}[\text{M}_2\text{F}_{11}]^-$  ( $\text{M}=\text{Os}, \text{Sb}$ ) durch die hohe Fluoridionenaffinität (FIA) ihrer Kationen temperaturempfindlich.<sup>[16,17]</sup> Daher sind stark deelektronierende Kationen mit FIAs größer als die der den  $[\text{M}_2\text{F}_{11}]^-$ -Gegenionen zugrundeliegenden Lewisäure nicht zugänglich. Obwohl die Lewisäuren, die den *closo*-Borat- und *closo*-Carbaborat-basierten WCAs zugrunde liegen, eine höhere FIA aufweisen und ihre Anionen stabil bis  $\approx +2.7 \text{ V}$  vs.  $\text{Fc}^{+/0}$ <sup>[18]</sup> sind, werden sie nur selten

zur Isolierung von stark deelektronierenden Kationen eingesetzt, möglicherweise wegen ihrer mühsamen Synthese.<sup>[19]</sup>

**Reagenzien:** Die am besten untersuchten Deelektronierungssysteme sind Nitrosonium-  $[\text{NO}]^+$ , Silber- $\text{Ag}^+$ , Thianthrenium-  $[(\text{H}_4\text{C}_6)\text{S}_2(\text{C}_6\text{H}_4)]^{+\bullet}$ , "magic blue"-  $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Br})_3]^{+\bullet}$  und Ferrocenium-  $[\text{Fc}]^+$  Kationen, gepaart mit verschiedenen Klassen von WCAs.

Jedoch zeigen besonders Nitrosonium- und Silberkationen, aber auch magic blue, oftmals ungewünschte Reaktivitäten neben dem Elektronentransfer in Reaktionen mit Lewis-basischen Substraten.<sup>[2,20–22]</sup> Um diese zu verhindern, entwickelte unsere Arbeitsgruppe ein perfluoriertes Dihydrophenazinderivat ("Phenazin<sup>F</sup>") mit einem Potential von +1.29 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  in *ortho*-Difluorbenzol (Abbildung 1). Neutrales "Phenazin<sup>F</sup>" kann durch Reaktion mit  $[\text{NO}]^+$   $[\text{WCA}]^-$  ( $[\text{WCA}]^- = [\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  oder  $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$ ) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder 1,2,3,4- $\text{F}_4\text{C}_6\text{H}_2$  (4FB), sowie durch die synergetische Kombination  $\text{Ag}^+[\text{WCA}]^-/0.5 \text{ Br}_2$  in  $\text{SO}_2$  zum Radikalkation umgewandelt werden.<sup>[17,23]</sup> Jedoch ist die Synthese des zugrundeliegenden Neutralteilchens mühsam und der letzte Schritt nur in variierenden (aber immer geringen) Ausbeuten möglich. Eine kommerzielle Alternative für das zugrundeliegende Neutralteilchen ist 9,10-Dichloroctafluoranthracen (Anthracen<sup>Hal</sup>) mit einem geringfügig höheren Potential (+1.42 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$ ), welches durch  $\text{NO}^+[\text{WCA}]^-$  in 4FB zum Radikalkation überführt werden kann (Abbil-



**Abbildung 1.** Oben: Gemessene Potentiale von anorganischen und selektiven auf Perfluorarenen basierenden Deelektronierern gegen Ferrocen in 4FB (Farbcode: Eisen – orange, Chlor – grün, Fluor – hellgrün, Stickstoff – blau, Kohlenstoff – dunkelgrau, Wasserstoff – weiß). Mitte: Gewünschte Deelektronierungsreaktion des Substrats und zugrundeliegendes reversibles  $\text{D}^+ / \text{N}$ -Paar. Unten links: Strukturformeln der als Lösungsmittel genutzten fluorierten Benzolderivate zusammen mit deren Permittivitäten und Dipolmomenten.<sup>[26]</sup> Unten rechts: Elektrostatisches Potential gezeichnet auf der Isolektronendichteoberfläche ( $0.025 \text{ e}^- \text{B}^{-3}$ ) des  $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$ -Anions (B3LYP/def2-TZVPP). Die Legende auf der rechten Seite bezeichnet Flächen negativer (rot), neutraler (grün) und positiver (blau) Oberflächenpotentiale.

dung 1).<sup>[8]</sup> Sowohl die Selektivität als auch die Reaktivität dieser beiden Deelektronierer wurden durch die Synthese von neuartigen Arenium- und Übergangsmetall-Carbonyl-Kation bewiesen.<sup>[7,8,23,24]</sup>

**Anforderungen:** Da ein Großteil der synthetischen Molekülchemie in Lösung stattfindet, sind Lösungsmittel, die Deelektronierungen bei hohen Potentialen standhalten, unabdingbar. Wie auch die Anionen müssen die Lösungsmittel inert und schwach koordinierend sein. Zudem müssen sie ein gewisses Dipolmoment  $\mu$  und eine Permittivität  $\epsilon_r$  besitzen, um Salze lösen zu können. Hierbei können die mehrfach fluorierten Benzolderivate 4FB und 5FB (Pentafluorbenzol) als schwach koordinierende Lösungsmittel (engl. *weakly coordinating solvents*, WCS) eingesetzt werden, welche zwar brennbar und somit potentiell zersetzbar sind, jedoch hohe positive Lösungsmittelpotentialgrenzen ( $E_{\text{pos}}$ ) von +2.43 V für 4FB und sogar +2.67 V für 5FB, beide vs.  $\text{Fc}^{+/0}$ , besitzen, wenn diese mit  $[\text{NBu}_4]^+[\text{WCA}]^-$ -Leitsalzen<sup>[25]</sup> ( $[\text{WCA}]^- = [\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  oder  $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$ ) gemessen werden.

Daher kann durch die Kombination von WCAs und WCSs voraussichtlich eine Vielzahl von sehr reaktiven Kationen stabilisiert werden. Jedoch wird die Substratbandbreite momentan noch durch den Mangel an sowohl leistungsstarken als auch selektiven Deelektronierern begrenzt. Um diesen Mangel zu beheben, stellen wir hiermit das Deelektronierungsreagenz  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{+\bullet}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  mit dem Perfluornaphthalin-Radikalkation vor, welches den Unterschied zwischen  $E_{\text{pos}}$  und dem  $\text{D}^+$ -Potential um ca. 0.6 V verglichen mit  $[\text{Anthracen}^{\text{Hal}}]^{+\bullet}$  verkleinert (Abbildung 1). Zusätzlich skizzieren wir die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten des starken, aber selektiven Reagenzes  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{+\bullet}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  indem wir mit ihm ausgewählte, anspruchsvolle Deelektronierungsreaktionen von organometallischen Molekülen und Elementen in 4FB- und 5FB-Lösungen durchführen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Chemische und elektrochemische Deelektronierung von Naphthalin<sup>F</sup>

Das  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{+\bullet}$ -Radikalkation wurde erstmals 1968 als ein Intermediat in Oleum oder  $\text{SbCl}_5/\text{SO}_2$  erzeugt und durch ESR charakterisiert.<sup>[27]</sup> Seine Festkörperstruktur als  $[\text{As}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salz wurde von Seppelt et al. ermittelt und beinhaltet signifikante Veränderungen der C–C-Bindungslängen im Vergleich zum zugrundeliegenden Neutralteilchen, welche im Einklang mit der Topologie des HOMOs stehen.<sup>[28]</sup> Bartlett zeigte, dass  $\text{ReF}_6$  in der Lage ist, Naphthalin<sup>F</sup> in Trichlorfluormethan zu deelektronieren,  $\text{WF}_6$  dies hingegen nicht ist. Dies ermöglichte den Vergleich der Deelektronierungspotentiale der Metallhexafluoride und der  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{+\bullet}[\text{MF}_6]^-$ -Salze.<sup>[16]</sup> Um die Deelektronierungsstärke des  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{+\bullet}$ -Radikalkations präzise zu bestimmen, haben wir sein Potential ermittelt. Cyclovoltammetrische Untersuchungen von Naphthalin<sup>F</sup> in 4FB zeigen eine quasi-reversible Deelektronierung bei +2.00 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  (Abbil-

dung 2A). Dies stimmt mit dem berechneten Wert von +1.98 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  überein, welcher über die experimentell Ionisierungsenergie und berechnete Solvatationsenergien mit COSMO-RS bestimmt wurde.<sup>[14,29]</sup> Als Vergleich wurde ein Potential von ca. +2.0 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  für  $[\text{ReF}_6]^{0/-}$  in Acetonitril bestimmt.<sup>[30]</sup>

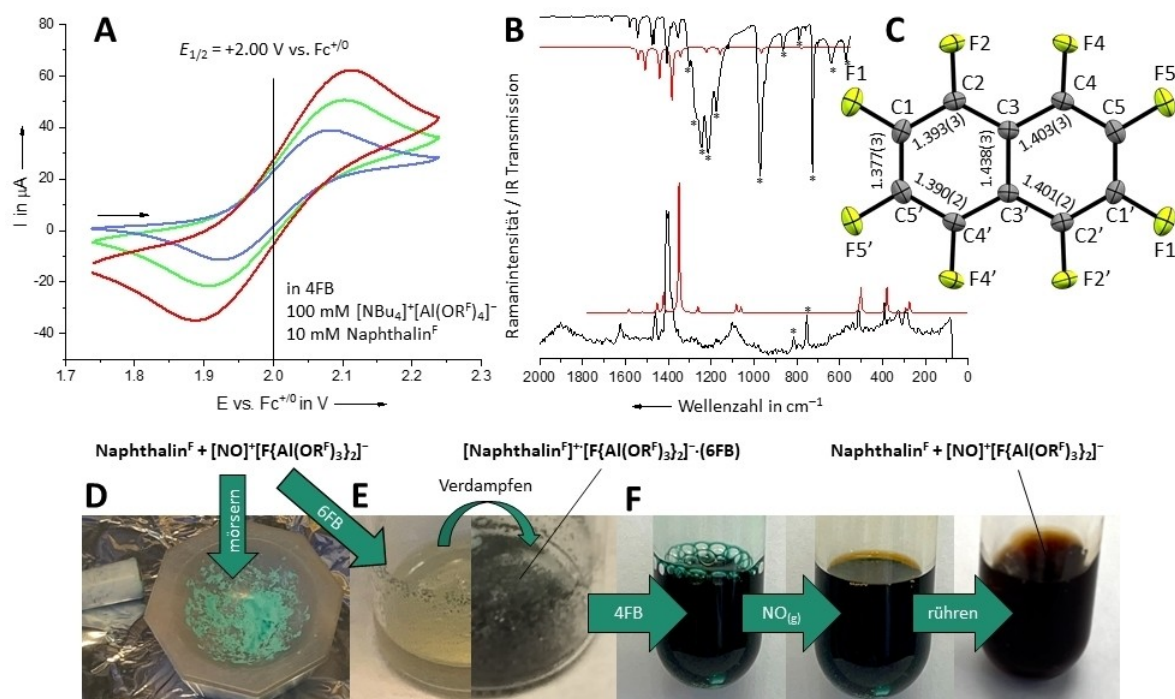
### Festkörper-Deelektronierung mit $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$

$[\text{NO}]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  besitzt in 4FB ein Potential von +1.52 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  und ist somit viel höher als zuvor berichtete Werte mit stärker koordinierenden Lösungsmitteln und Anionen.<sup>[10]</sup> Dennoch ist auch dieser Wert 1.00 V niedriger als die 2.52 V-Differenz der Gasphasen-Ionisierungsenergien (IEs) von Ferrocen (6.75 eV) und Stickstoffmonoxid (9.27 eV). In idealen *Pseudo-Gasphasenbedingungen*, bei denen sehr geringe Gitterenergien dazu führen, dass Gasphasen- und Festkörperbedingungen sehr ähnlich werden,<sup>[4,31]</sup> könnte der 2.52 V-Potentialwert auch in einer Festkörper-Deelektronierung (engl. *solid-state deelectronation*, SSD) nahezu erreicht werden. Jedoch führt schon das sehr schwach koordinierende Lösungsmittel 4FB zu einer Minderung des  $[\text{NO}]^+$ -Potentials um 1.00 V. Im Gegensatz dazu, ist das  $[\text{NO}]^+$ -Kation in der Festkörperstruktur von  $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  mit dem am schwächsten koordinierenden WCA kaum koordiniert.<sup>[5]</sup> Inspiriert durch diese Gegebenheit, mörsern wir  $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  und Naphthalin<sup>F</sup>. Bemerkenswerterweise verfärbten sich die beiden farblosen Substanzen nach wenigen Minuten zu einem grünen Pulver (Abbildung 2D), was die Bildung von  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{+\bullet}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  in dieser SSD-Reaktion andeutet. Da es mühsam wäre, durch Mörsern einen vollständigen Umsatz zu erreichen,<sup>1</sup> entwickelten wir einen alternativen Syntheseweg, welcher sowohl von der Homogenität einer Reaktion in Lösung als auch von dem hohen Potential von fein dispergiertem  $[\text{NO}]^+$ -Salz im Festkörper profitiert: Sowohl  $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  als auch Naphthalin<sup>F</sup> sind begrenzt löslich in Hexafluorbenzol (6FB). Während die Lösung selbst farblos bleibt und somit zeigt, dass das Potential von  $[\text{NO}]^+$  in 6FB geringer ist als das von Naphthalin<sup>F</sup>, entstehen bei langsamem Verdampfen des Lösungsmittels über mehrere Tage hinweg dunkelgrüne Kristalle (Abbildung 2E).

Durch zwei- bis dreimalige Wiederholung des Verdampfens und anschließendem Waschen des dunklen (unlöslichen) Rückstands mit 6FB können Kristalle von  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{+\bullet}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^- \cdot (6\text{FB})$  (Abbildung 2C) und  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{+\bullet}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^- \cdot (\text{Naphthalin}^{\text{F}})$  zur Analyse mittels scXRD in 68 % Ausbeute erhalten werden. Pulver-Röntgendiffraktometrie (pXRD) und NMR-Untersuchungen (ESI, Abschnitt 2.1.3.) zeigen, dass das 6FB-Solvat die Hauptphase ist (ca. 85:15). Jedoch wird vermutet, dass weder cokrystallisiertes Naphthalin<sup>F</sup> noch 6FB folgende

<sup>1</sup>Wir testeten die Reaktion ebenfalls mit einer kleinen Kugelmühle in einer Glovebox. Jedoch waren alle Probenbehältnisse für diesen Aufbau aus Plastik gefertigt und reagierten mit  $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  während des Mahlens. Eine Kugelmühle mit Keramik-Probenbehältnissen könnte hingegen geeignet für diese Reaktion sein.





**Abbildung 2.** A: Cyclovoltammogramm von NaphthalinF in 4FB bei verschiedenen Scanraten (50  $\text{mV s}^{-1}$  – blau, 100  $\text{mV s}^{-1}$  – grün, 200  $\text{mV s}^{-1}$  – rot). B: Experimentelle IR- (oben) und Raman- (unten) Spektren von  $[\text{NaphthalinF}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  (schwarz) im Vergleich mit berechneten Spektren von  $[\text{NaphthalinF}]^+ \cdot$  (rot, B3LYP(D3B))/def2-TZVPP, skaliert um 0.9657 nach Ref. [32]). Anionbanden markiert mit '\*'. C: Festkörperstruktur von zentrosymmetrischem  $[\text{NaphthalinF}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  (6FB), Anion und Lösungsmittel nicht gezeigt aus Klarheitsgründen, Abstände in Å, Farbcode: Kohlenstoff – grau, Fluor – grün; thermische Ellipsoide gezeichnet bei 50% Wahrscheinlichkeit. D: Foto von festem  $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  und NaphthalinF in einem Mörser nach mehrminütigem Mahlen. E: Fotos von  $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  und NaphthalinF in einem offenen Gefäß in der Glovebox nach einer Stunde (links) und nach einem Tag (rechts): Erst nach Verdampfen des Lösungsmittels fand die Deelektronierung rasch mit einer Grünfärbung statt. F: Fotos einer Lösung von  $[\text{NaphthalinF}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  in 4FB vor (links) und nach der Zugabe einer NO-Atmosphäre (Mitte) und anschließendem Rühren (rechts).

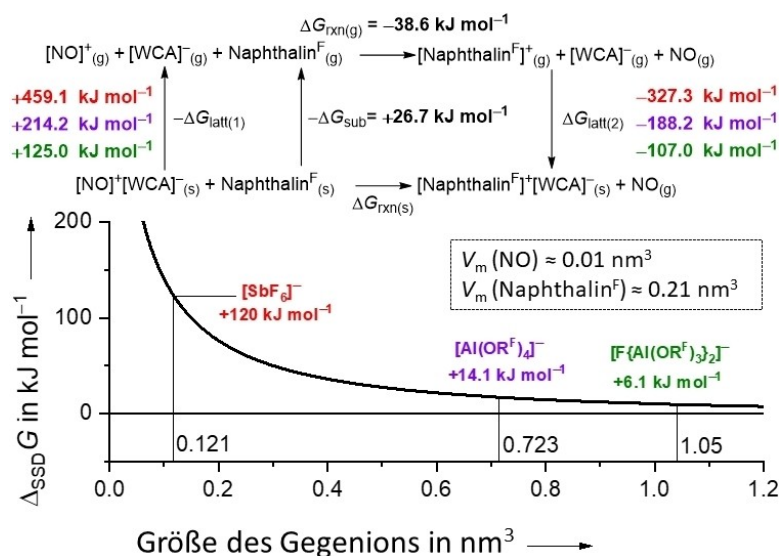
Reaktionen stören. Zwei weitere mögliche Synthesewege zu  $[\text{NaphthalinF}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  nutzen das starke Deelektronierungssystem  $\text{Ag}^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-/0.5 \text{ X}_2$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) in 4FB oder  $\text{SO}_2$  und erzeugen das Produkt in jeweils 82 oder 94 % Ausbeute. Dennoch empfehlen wir den  $[\text{NO}]^+$ -Syntheseweg, da ultrafeine AgX-Niederschläge in den alternativen Synthesen gebildet werden, welche nicht zuverlässig durch Filtration entfernt werden können und in Folgereaktionen zu Problemen führen können. Wie durch das  $E_{1/2}(\text{NO}^{+/0})$  Potential von +1.52 V in 4FB vermutet werden kann, deelektroniert  $[\text{NaphthalinF}]^+ \cdot \text{NO}$ -Gas zu  $[\text{NO}]^+$  in Lösung (Abbildung 2F). Dies unterstreicht die Potentialsteigerung um 0.5 V von  $[\text{NaphthalinF}]^+ \cdot$  im Vergleich zu  $[\text{NO}]^+$  im synthetisch relevanten Lösungsmittel 4FB.

#### Anionenabhängigkeit der SSD mit $[\text{NO}]^+[\text{WCA}]^-$ -Salzen

Nachdem der Einfluss des Lösungsmittels auf das Potential von  $[\text{NO}]^+$  bereits deutlich wurde, untersuchten wir ebenfalls die Festkörper-Deelektronierung mit anderen  $[\text{NO}]^+[\text{WCA}]^-$ -Salzen, um weitere  $[\text{NaphthalinF}]^+[\text{WCA}]^-$ -Salze herzustellen. Interessanterweise zeigte die Kombination von NaphthalinF mit  $[\text{NO}]^+[\text{SbF}_6]^-$  keinerlei Reaktion, was die Bedeutung der Größe des Gegenions für das Reaktionser-

gebnis unterstreicht. Daher berechneten wir die freie Reaktionsenthalpie im Festkörper ( $\Delta_{\text{SSD}}G$ ) mithilfe von volumenbasierter Thermodynamik, [33] Gasphasen-IES [14] und der freien Sublimationsenthalpie von NaphthalinF durch Born-Fajans-Haber-Kreisprozesse (Abbildung 3; ESI, Abschnitt 4.2). Tatsächlich ist  $\Delta_{\text{SSD}}G$  in großen Teilen abhängig von der Größe des Gegenions: Während die Gitterenergie von  $[\text{NO}]^+[\text{SbF}_6]^-$  zu  $[\text{NaphthalinF}]^+[\text{SbF}_6]^-$  um mehr als 130  $\text{kJ mol}^{-1}$  abnimmt, beträgt die Abnahme der Gitterenergie nur 18  $\text{kJ mol}^{-1}$  für das mehr als achtmal größere WCA  $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  und führt zu einer beinahe energieneutralen Reaktion mit  $\Delta_{\text{SSD}}G = +6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Laut  $\Delta_{\text{SSD}}G^0 = -RT \ln K$  entspricht dies einer Gleichgewichtskonstante von  $K=0.3$ . In der offenen Atmosphäre der Glovebox wird entstehendes NO-Gas irreversibel von den Feststoffen entfernt und sorgt somit für eine vollständige Reaktion.

Die Wiederholung derselben Rechnung für Fc anstatt NaphthalinF ergibt die Potentiale gegen  $\text{Fc}^{+/0}$  im Festkörper. Interessanterweise erhöht die NO-Gasentwicklung das Festkörperpotential vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  noch weiter von +2.34 V für  $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  zu +2.41 V für  $[\text{NaphthalinF}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  (ESI Abschnitt 4.2). Dieses Potential ist wiederum dem Unterschied der Gasphasen-IES zwischen Ferrocen und NO von 2.52 V bereits sehr ähnlich. Im Gegensatz dazu wird mit dem gleichen Ansatz für  $[\text{NO}]^+[\text{SbF}_6]^-$  ein Festkör-



**Abbildung 3.** Oben: Born-Fajans-Haber-Kreisprozess der SSD-Reaktion zwischen einem  $[\text{NO}]^+[\text{WCA}]^-$ -Salz und Naphthalin<sup>F</sup>. Unten: Freie Reaktionsenthalpie der SSD-Reaktion zwischen einem  $[\text{NO}]^+[\text{WCA}]^-$ -Salz und Naphthalin<sup>F</sup> im Festkörper, aufgetragen gegen die Größe des Gegenions mit berechneten  $\Delta_{\text{SSD}} G$ -Werten.

perpotential von nur 1.14 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  erhalten. Dies erklärt, warum Naphthalin<sup>F</sup> im Festkörper nicht durch dieses Reagenz deelektroniert werden kann. Leider führte die Reaktion mit  $[\text{NO}]^+[\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_4]^-$  zur Zersetzung des Anions unter Bildung des fluorverbrückten Anionensalzes  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$ . Daher ist es sehr fraglich, ob irgendein anderes WCA als  $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  geeignet ist für die SSD und die Anforderungen an sowohl die Ionengröße als auch die Stabilität erfüllen kann.

#### Anwendungsmöglichkeiten von $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot$ in Deelektronierungs-Reaktionen

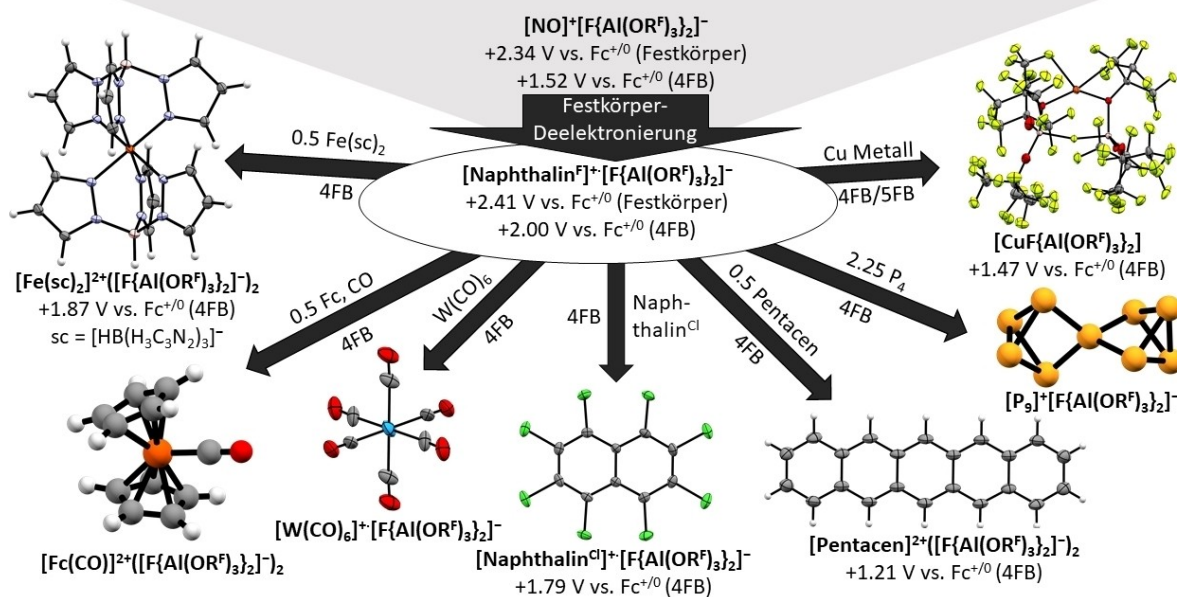
Um den synthetischen Nutzen von  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot$  in Bezug auf sein hohes Potential und die erwartete Selektivität zu testen, untersuchten wir die Deelektronierungs-Reaktionen von verschiedenen Modell-Substraten, u.a. Arenen (Tetrazen, Pentacen und Perchlornaphthalin) als Prototypen für organische Moleküle, Kupferpulver als Beispiel für ein elementares Metall, weißen Phosphor als Beispiel für ein Nichtmetall und Eisen(II)bis(hydridotris(pyrazolyl)borat) ( $\text{Fe}(\text{sc})_2$ ), Ferrocen und Wolframhexacarbonyl als Beispiele für organometallische und/oder Koordinationsverbindungen (Abbildung 4).

Die Deelektronierung von Wolframhexacarbonyl stellt eine Herausforderung dar, da es typischerweise in einer Vielzahl von Konkurrenzreaktionen reagiert anstatt von anorganischen Oxidationsmitteln wie  $\text{SbF}_5$ ,  $[\text{NO}]^+$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Ag}^+/\text{O}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) deelektroniert zu werden.<sup>[21,22,34]</sup> Ausschließlich die Kombination aus  $\text{Ag}^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  und  $0.5 \text{ I}_2$  in 4FB bei  $0^\circ\text{C}$  führt zu einer Mischung aus  $[\text{W}(\text{CO})_6]^+ \cdot$  und  $[\text{W}(\text{CO})_6(\text{OR}^{\text{F}})]^+ \cdot$ .<sup>[22]</sup> Aus diesem Grund ist  $\text{W}(\text{CO})_6$  ein exzellentes Modell-Substrat, um die Selektivität des Deelektronierers  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  zu un-

tersuchen: Das IR-Spektrum der Reaktionsmischung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  und  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  in 4FB weist nur eine Bande in der Carbonyl-Region bei  $2076 \text{ cm}^{-1}$  auf, was eine erfolgreiche Elektronenübertragung und die Bildung von  $[\text{W}(\text{CO})_6]^+ \cdot$  bestätigt. Zusätzlich wird gezeigt, dass  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  frei von  $[\text{NO}]^+$ -Verunreinigungen aus der SSD mit  $[\text{NO}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  erhalten wurde, da  $[\text{NO}]^+$ -Rückstände in einer Liganden-Substitutionsreaktion zum  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NO})]^+$ -Salz mit signifikant anderen Schwingungsbanden im IR-Spektrum reagieren würden (ESI, 2.1.3).

Anschließend setzten wir  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  mit Elementen um: Wird Kupferpulver in 4FB oder 5FB deelektroniert, bildet sich das reine und lösungsmittelfreie  $[\text{CuF}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]$  Ionenpaar, welches zuvor nur als kontaminierte  $\text{Ag}^+/\text{Cu}^+$ -Mischung durch eine Metathese-Reaktion zugänglich war.<sup>[35]</sup> Zusätzlich bestimmten wir das Formalpotential  $E^{\text{ox}}$  von  $\text{Cu}^{+/0}$  von +1.47 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  in 4FB (ESI, 2.8.1). Dies erklärt, warum frühere Deelektronierungsversuche mit  $[\text{Anthracen}^{\text{Hal}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  (+1.42 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$ ) gescheitert sind. Wenn  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  mit einem Überschuss von weißem Phosphor  $\text{P}_4$  umgesetzt wird, entsteht das  $[\text{P}_9]^+$ -Salz.<sup>[36,37]</sup> Alle Versuche, kleinere homoatomare Kationen wie  $[\text{P}_5]^+$  herzustellen, schlugen hingegen fehl (ESI, 2.9).<sup>[37]</sup>

Um die Anwendbarkeit von  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  in einer unkomplizierten, aber dennoch anspruchsvollen Reaktion zu beweisen, setzten wir es mit Naphthalin<sup>Cl</sup> um, welches ein Potential von +1.79 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  in 4FB für die erste Deelektronierung besitzt. Tatsächlich ergab die Reaktion mit  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  in 4FB einen homogenen Satz an Kristallen von  $[\text{Naphthalin}^{\text{Cl}}]^+ \cdot [\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^- \cdot (4\text{FB})$ . Durch die sterische Überladung, ausgelöst durch die  $\alpha$ -Chlorsubstituenten, weicht bereits neutrales Naphthalin<sup>Cl</sup> von der Planarität ab.<sup>[38]</sup>



**Abbildung 4.** Anwendungsmöglichkeiten des  $[\text{Naphthalin}]^{\cdot+}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  als Deelektronierungsreagenz. Mit B3LYP(D3BJ)/def2-TZVPP optimierte Strukturen sind durch Kugel-Stab-Modelle dargestellt. Thermische Ellipsoide von scXRD-Molekülstrukturen sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit gezeigt, Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind aus Klarheitsgründen nicht gezeigt. Die Molekülstruktur von  $[\text{W}(\text{CO})_6]^+$  wurde Ref. [22] entnommen.

Interessanterweise coexistieren sowohl die *Twist*- als auch die *Boot*-Konformation von  $[\text{Naphthalin}^{\text{Cl}}]^{\cdot+}$  in der Molekülstruktur von  $[\text{Naphthalin}^{\text{Cl}}]^{\cdot+}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^- \cdot (4\text{FB})$ . Eine ähnliche Bindungstreckungsisomerie zwischen der chinoiden und *bis*-allylischen Form von  $[\text{C}_6\text{F}_6]^{\cdot+}$  wurde bereits von Seppelt et al. beobachtet.<sup>[17]</sup> Die entsprechenden Deformationswinkel von  $[\text{Naphthalin}^{\text{Cl}}]^{\cdot+}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^- \cdot (4\text{FB})$  werden in der ESI, Abschnitt 2.7.2, besprochen.

Kürzlich stellten wir die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von Acenium-Radikalkationen (Acen = Anthracen, Tetracen, Pentacen) vor, welche unter ähnlichen Bedingungen stattfanden, wie sie hier beschrieben sind: 4FB als Lösungsmittel und  $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  als WCA, aber mit dem schwächeren Deelektronierer  $\text{N}=\text{Anthracen}^{\text{Hal}}$ .<sup>[9]</sup> Cyclovoltammetrische Untersuchungen deuteten eine zugängliche zweite Deelektronierungswelle bei +2.18, +1.52 und +1.21 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  für Anthracen, Tetracen und Pentacen an. Somit konnten wir Pentacen quantitativ zweimal mit  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{\cdot+}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  deelektronieren, was das diamagnetische Pentacen-Dikation ergab mit dem erwarteten 2:2:2:1-Intensitätsmuster im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum. Auch die  $^{13}\text{C}$  NMR-Verschiebungen und die  $^1J_{\text{C-H}}$  Kopplungskonstanten sind konsistent mit zuvor publizierten Daten von Olah ( $\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ ) und Bettinger ( $\text{D}_2\text{SO}_4$ ).<sup>[39]</sup> Durch langsames Verdampfen einer Lösung in 5FB wurden Einkristalle von  $[\text{Pentacen}]^{2+}([\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-)_2$  erhalten und kristallografisch untersucht, um die erste Festkörperstruktur eines unsubstituierten Acen-Dikations zu erhalten. Die beobachteten Veränderungen der C–C-Bindungslängen stimmen mit DFT-Berechnungen und der Topologie des HOMOs überein (ESI, Abschnitt 2.6.2). Im Gegensatz zu dem hinreichend stabilen Pentacen-Dikation, hat das Anthracen-Dika-

tion eine Lebensdauer von nur 0.5 s bei  $-70^\circ\text{C}$  in trockenem  $\text{SO}_2$ .<sup>[40]</sup> Der wahrscheinlichste Zersetzungsweg für  $[\text{Anthracen}]^{2+}$  ist die intrinsische dehydrierende Arenkupplung, auch bekannt als Scholl-Reaktion.<sup>[41]</sup> Tatsächlich ist im NMR-Spektrum der Reaktionsmischung von Anthracen mit zwei Äquivalenten  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{\cdot+}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  protoniertes Anthracen als Hauptspezies sichtbar, was auf Arenkupplungsreaktionen des Acens mit sich selbst oder mit dem Lösungsmittel hindeutet. Das neutrale Naphthalin<sup>F</sup> hingegen liegt weiterhin vor und auch das  $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$ -Anion bleibt größtenteils intakt. Während die zweite Deelektronierung von Anthracen durch  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^{\cdot+}$  basierend auf deren Potentialen nicht möglich sein sollte, stellen die folgenden Zersetzungsreaktionen die nötige Triebkraft zur Verfügung. Ähnliche Ergebnisse wurden in Deelektronierungsversuchen von Tetracen in 3FB- oder 4FB-Lösung erhalten. Jedoch konnte das  $[\text{Tetracen}]^{2+}$ -Dikation aus 5FB-Lösung durch langsames Verdampfen kristallisiert werden und die Molekülstruktur von  $[\text{Tetracen}]^{2+}([\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-)_2 \cdot (5\text{FB})_3$  durch scXRD erhalten werden (ESI, Abschnitt 2.5.2). Die NMR-Spektren hingegen zeigen protoniertes Tetracen als Hauptspezies. Dies kann durch die Erzeugung des  $[\text{Tetracen}]^{2+}$ -Dikations erklärt werden, welches anschließend mit sich selbst in Scholl-artigen Reaktionen reagiert.

In einem nächsten Schritt, widmeten wir uns der doppelte Deelektronierung von organometallischen oder Koordinationsverbindungen. Da Bard et al. die zweite Deelektronierung von Ferrocen  $\text{Fc}^{2+/+}$  bereits bei +1.71 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  in  $\text{SO}_2$  beobachtet hatten, waren wir zuversichtlich das Ferrocen-Dikation herstellen zu können. Jedoch fand unerwarteterweise keine Reaktion zwischen  $[\text{Fc}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  und



**Tabelle 1:** Halbwellenpotentiale der ersten und zweiten Deelektrolierung in 4FB und ihre  $\Delta E_{1/2}$ -Werte im Vergleich mit den  $\Delta E_{1/2}$ -Werten in  $\text{SO}_2$ , sowie die experimentellen und berechneten Differenzen  $\Delta\Delta E_{1/2}$  des Abstands der Deelektrolierungen.

	$E_{1/2}(1)$ 4FB in V vs. $\text{Fc}^{+/0}$	$E_{1/2}(2)$ 4FB in V vs. $\text{Fc}^{+/0}$	$\Delta E_{1/2}$ 4FB in V	$\Delta E_{1/2}$ $\text{SO}_2$ in V	Experimentelles $\Delta\Delta E_{1/2}$ in V	Berechnetes $\Delta\Delta E_{1/2}$ in V <sup>a</sup>
Anthracen	+0.86	+2.18	1.32	0.77 <sup>[40]</sup>	0.55	0.56
Thianthren	+0.83	+1.94	1.14	0.58 <sup>[12]</sup>	0.56	0.55
Ni(Cp) <sub>2</sub>	−0.43 <sup>[42]</sup>	+1.17 <sup>[42]</sup>	1.60 <sup>[42]</sup>	0.91 <sup>[43]</sup>	0.69	0.63
Fe(sc) <sub>2</sub>	−0.33	+1.87	2.20	1.80 <sup>[11]</sup>	0.40	0.41

Wird der gleiche  $\Delta\Delta E_{1/2}$ -Wert für Ferrocen und Nickelocen angenommen, kann eine Steigerung des Halbwellenpotentials für  $\text{Fc}^{2+/+}$  von +1.71 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  in  $\text{SO}_2$  hin zu +2.40 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  in 4FB erwartet werden, welches sowohl die missglückte Deelektrolierung von  $[\text{Fc}]^+$  durch  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+$  als auch die fehlende zweite Deelektrolierungswelle erklärt.

**Tabelle 2:** Experimentelle (80 K) und berechnete (in Klammern)  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Isomerieverschiebungen ( $\delta_{\text{is}}$ ) und Quadrupol-Aufspaltungen ( $\Delta E_{\text{Q}}$ ).

Eisenkomplex	exp. $\delta_{\text{is}}$ (berechnet) [ $\text{mm s}^{-1}$ ]	exp. $\Delta E_{\text{Q}}$ (berechnet) [ $\text{mm s}^{-1}$ ]
$[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{2+}([\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-)_2$	−0.24 (−0.05)	2.42 (−2.19)
$[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{+}[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^{-[\text{a}]}$	0.17 (0.18)	0.97 <sup>[b]</sup>
$[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{[\text{c}]}$	0.30 (0.46)	0.31 (−0.09)

[a]  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{sc})_2]^{+}\text{X}^{-}$  <sup>[48]</sup>  $0.06 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{Q}} = 0.87 \text{ mm s}^{-1}$   $\text{X}=[\text{BF}_4]^-$  und mit  $\text{X}=[\text{BPh}_4]^-$ ,  $0.91 \text{ mm s}^{-1}$ . [b]  $\Delta E_{\text{Q}}$  (ber.) = −2.09  $\text{mm s}^{-1}$ . [c]  $\delta_{\text{is}} = 0.48 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_{\text{Q}} = 0.22 \text{ mm s}^{-1}$ .<sup>[48]</sup> [d] Da das Vorzeichen von  $\Delta E_{\text{Q}}$  nicht durch Mössbauer-Messungen bestimmt wird, sind nur die experimentellen Werte angegeben.

$[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$  in 4FB statt. Daher führten wir cyclovoltammetrische Messungen von Ferrocen in 4FB durch. Zu unserer Überraschung wurde keine zweite Deelektrolierungswelle innerhalb des Lösungsmittelfensters (+2.43 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$ ; ESI, Abschnitt 2.3.1) beobachtet. Um die beobachtete Diskrepanz zwischen dem Potential der zweiten Deelektrolierungswelle in flüssigem  $\text{SO}_2$  und 4FB zu erklären, vermaßen wir weitere Moleküle durch Cyclovoltammetrie in 4FB, die dafür bekannt waren, in  $\text{SO}_2$  Dikationen zu bilden. Da eine Referenzierung in  $\text{SO}_2$  schwierig und unzuverlässig ist, vergleichen wir den Abstand  $\Delta E_{1/2}$  zwischen der ersten und zweiten Deelektrolierungswelle in  $\text{SO}_2$  vs. 4FB anstatt die auf  $\text{Fc}^{+/0}$  referenzierten Werte. Tatsächlich ist  $\Delta E_{1/2}$  für alle vier untersuchten Moleküle um 0.40–0.69 V kleiner in  $\text{SO}_2$  als in 4FB (Tabelle 1). Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit berechneten Werten (COSMO-RS, ESI, Abschnitt 4.3) überein.

Um das zweite Deelektrolierungspotential von Ferrocen zu senken, wiederholten wir die Reaktion unter Kohlenmonoxid-Druck, um den 18-Valenz-Elektronen-Komplex  $[\text{Fc}(\text{CO})]^{2+}$  in Analogie zum bekannten  $[\text{Fe}(\text{Cp}^*)(\text{CO})]^{2+}$  zu erhalten.<sup>[7,44]</sup> Nach Verdampfen des Lösungsmittels zeigte der Reaktionsrückstand eine IR-Bande bei  $2131 \text{ cm}^{-1}$ , welche im gleichen Bereich zu finden ist wie die mit B3LYP-(D3BJ)/def2-TZVPP berechnete CO-Streckschwingung bei  $2138 \text{ cm}^{-1}$  (skaliert nach Duncan *et al.*)<sup>[45]</sup> Interessanterweise kann dieser Komplex trotz der hohen formalen Oxidationsstufe des Eisensatoms zu den klassischen Carbonylkomplexen gezählt werden, da die Streckschwingung rotverschoben zu freiem Kohlenmonoxid bei  $2143 \text{ cm}^{-1}$  ist.<sup>[46]</sup> Das  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$ -HMBC NMR-Spektrum zeigt eine Korrelation der Protonen des Cp-Rings (7.57 ppm) mit dem Carbonylliganden (198.8 ppm). Die  $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungskonstante von 194 Hz ist

typisch für positiv geladene Kohlenstoffatome, was den Elektronenmangel dieses Komplexes unterstreicht.

Im Gegensatz zu Ferrocen kann der Eisen(II)bis(hydridotris(pyrazolyl)borat)-Komplex  $\text{Fe}(\text{sc})_2$  in 4FB zu seiner dikationischen Form bei +1.87 V vs.  $\text{Fc}^{0/+}$  deelektroliert werden. Wie durch ihre Potentiale zu erwarten ist, deelektroliert  $[\text{Naphthalin}^{\text{F}}]^+[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{+}$  zum dikationischen Komplex  $[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{2+}$ . Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels wurden Einkristalle von  $[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{2+}([\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-)_2 \cdot (4\text{FB})_3$  erhalten und durch scXRD untersucht. Obwohl keine signifikanten Veränderungen in der Koordinationsgeometrie um das Eisenatom auftraten – es bleibt nahezu perfekt oktaedrisch koordiniert in allen Elektronierungsstufen –, verkürzt sich der durchschnittliche Fe–N-Abstand von  $1.977 \text{ \AA}$  in  $\text{Fe}(\text{sc})_2$ ,<sup>[47]</sup> über  $1.948 \text{ \AA}$  in  $[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{+}$  zu  $1.922 \text{ \AA}$  in  $[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{2+}$ . DFT-Rechnungen (B3LYP(D3BJ)/def2-TZVPP) zeigen, dass im Dikation der Triplett-Zustand deutlich bevorzugt ist und der Singulett- und Quintett-Zustand jeweils um 96 und 120  $\text{kJ mol}^{-1}$  energiereicher sind. Um dies zu bestätigen, führten wir Mössbauer-Messungen durch. Das Mössbauer-Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{sc})_2]^{2+}([\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-)_2$  zeigt ein einziges Quadrupol-Dublett, welches am besten zu einer Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{is}} = -0.25 \text{ mm s}^{-1}$  und einer Quadrupol-Aufspaltung von  $\Delta E_{\text{Q}} = 2.41 \text{ mm s}^{-1}$  passt (Tabelle 2).

## Zusammenfassung

Das raumtemperaturstabile  $[\text{F}\{\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3\}_2]^-$ -Salz des Naphthalin<sup>F</sup>-Radikalkations ist ein leistungsstarkes und selektives Deelektrolierungsreagenz mit einem Potential von +2.00 V vs.  $\text{Fc}^{+/0}$  in 4FB, welches vergleichbar mit dem des sehr starken, aber schwer handhabbaren Oxidationsmittels  $\text{ReF}_6$

ist.<sup>[30]</sup> Dieses D<sup>+</sup>-Salz ist durch eine Festkörper-Deelektro-nierung (SSD) aus kommerziell erhältlichem Naphthalin<sup>F</sup> und [NO]<sup>+</sup>[F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup> zugänglich. Mithilfe von Born-Fajans-Haber-Kreisprozessen konnten wir zeigen, dass die *Pseudo-Gasphasenbedingungen*, hervorgerufen durch die Größe des Gegenions von 1.05 nm<sup>3</sup>, für das sehr hohe [NO]<sup>+</sup>-Potential von +2.34 V vs. Fc<sup>+0</sup> in festem [NO]<sup>+</sup>[F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup> verantwortlich sind. Dieses SSD-Potential von +2.34 V ist der Differenz der Gasphasen-Ionisations-energien von Ferrocen und NO von 2.52 V bereits sehr ähnlich und um 1.2 V (!) höher als das Potential von [NO]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (+1.14 V), welches durch das kleinere Anion und die resultierende höhere Gitterenergie verursacht wird. Die Gleichgewichtslage der SSD zwischen Naphthalin<sup>F</sup> und [NO]<sup>+</sup>[F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup> wird durch Entfernung des entstehenden NO-Gases zur Produktseite verschoben (*K*=0.3). Dieser Prozess steigert das Festkörperpotential von [Naphthalin<sup>F</sup>]<sup>+</sup>[F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup> weiterhin zu +2.41 V vs. Fc<sup>+0</sup>.

Sowohl das hohe Potential als auch die Selektivität von [Naphthalin<sup>F</sup>]<sup>+</sup>[F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup> gewährleisten, dass eine Vielzahl diverser Moleküle und Elemente deelektro-niert werden kann. Dies wurde gezeigt durch die Charakterisie-rung des stark deelektro-nierenden [Naphthalin<sup>F</sup>]<sup>+</sup>•-Radikal-kations (+1.79 V vs. Fc<sup>+0</sup>) und des Fe(IV)-Dikations [Fe-(sc)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (+1.87 V vs. Fc<sup>+0</sup>), den spektroskopischen Nachweis des ersten [Fc-L]<sup>2+</sup>-Komplexes (L=willkürlicher Ligand), die ersten strukturell untersuchten unsubstituierten Acen-Dikationen [Pentacen]<sup>2+</sup> und [Tetracen]<sup>2+</sup>, die Synthesen von reinem [W(CO)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>• und silberfreiem [Cu(F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>)] und durch den direkten Zugang zu [P<sub>9</sub>]<sup>+</sup> durch einen initialen Deelektro-nierungsschritt. Die Anwendung dieses chemischen Deelektro-nierungssystems wird be-schränkt durch Zielmoleküle wie das [Anthracen]<sup>2+</sup>-Dikati-on, welche mit sich selbst reagieren (und nicht mit der inerten chemischen Umgebung, die durch WCA und WCS gewährleistet wird). In diesem Spezialfall verursacht die intrinsische Scholl-typ-Reaktivität die Zersetzung zu proto-niertem Anthracen. In diesem Sinn sagen wir unserem System eine leuchtende Zukunft voraus, um Zugang zu intrinsisch stabilen Zielkationen bei hohen Potentialen zu schaffen.

## Beiträge der Autoren

MSellin führte die meisten Synthesen und Charakterisierun-gen gemeinsam mit MSeiler, J.W., J.F. und T.H. durch; D.R. führte die Reaktionen zum [P<sub>9</sub>]<sup>+</sup>-Kation durch. J.W. deelektro-nierte das Kupferpulver. MSellin führte die DFT-Rech-nungen durch und schrieb das Manuskript zusammen mit I.K. V.R. leitete die elektrochemischen Messungen an. T.E. führte die Mössbauer-Messungen durch. I.K. betreute das Projekt und entwickelte es konzeptuell. J.W. übersetzte das Manuskript ins Deutsche.

## Danksagungen

Die Autoren danken Dr. M. Daub und Dr. T. Ludwig für pXRD-Messungen und Dr. Harald Scherer und Fadime Bitgül für NMR-Messungen. Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – Pro-jektnummern 431116391 und 350173756. I.K. bedankt sich für die Unterstützung durch den Advanced Grant *Inno-Chem* – ID: 101052935. Die Autoren danken dem Land Baden-Württemberg für die Unterstützung durch bwHPC und der DFG durch Förderung Nummer INST 40/575-1 FUGG (JUSTUS 2 cluster). Die Autoren danken Felix Tuczek für die Messzeit an seinem Mössbauer-Spektrome-ter. M.S. ist dankbar für ein Doktoranden-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie FCI. Open Access Ver-öffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenskonflikte

Die Autoren geben keine Interessenskonflikte an.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Röntgenkristallografische Daten sind frei verfügbar beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) mit den Referenznummern 2241459 ([Tetracen]<sup>2+</sup> ([F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·(4FB)<sub>3</sub>), 2323246 ([Naphthalin<sup>F</sup>]<sup>+</sup>[F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·(6FB)), 2323247 ([Cu(F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>)]), 2323248 ([Naphthalin<sup>F</sup>]<sup>+</sup>• [F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·(4FB)), 2323249 ([Penta-cen]<sup>2+</sup> ([F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·(5FB)), 2323250 ([Naphthalin<sup>F</sup>]<sup>+</sup>• [F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·(5FB)), 2323251 ([Fe(sc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>•[F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 2323252 ([Naphthalin<sup>F</sup>]<sup>+</sup>• [F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·(Naphthalin<sup>F</sup>)), 2323253 ([Fc]<sup>+</sup>•[F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 2323254 ([Fe(sc)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ([F{Al(OR<sup>F</sup>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·(4FB)<sub>3</sub>) via <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>. Alle anderen experimentellen Daten sind im Haupttext oder der Hintergrundinformationen enthalten.

**Stichwörter:** Oxidationsmittel • Kationen • Radikale • WCAs – Schwach koordinierende Anionen

- [1] a) H. P. Cady, R. Taft, *Science* **1925**, 62, 403; b) V. Radtke, D. Himmel, K. Pütz, S. K. Goll, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4194; c) D. Himmel, V. Radtke, B. Butschke, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 4386.
- [2] M. Sellin, I. Krossing, *Acc. Chem. Res.* **2023**, 56, 2776.
- [3] a) A. Barthélemy, P. Dabringhaus, E. Jacob, H. Koger, D. Röhrner, M. Schmitt, M. Sellin, I. Krossing, in *Comprehensive Inorganic Chemistry III, Third Edition* (Eds.: J. Reedijk, K. R. Poeppelmeier), Elsevier, San Diego **2023**, pp. 378–438; b) A. Bihlmeier, M. Gonsior, I. Raabe, N. Trapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5041; c) I. Krossing, I. Raabe, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5017.
- [4] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 13982.



- [5] A. Martens, P. Weis, M. C. Krummer, M. Kreuzer, A. Meierhöfer, S. C. Meier, J. Bohnenberger, H. Scherer, I. Riddlestone, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7058.
- [6] a) S. B. Dawes, D. L. Ward, R. H. Huang, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3534; b) J. L. Dye, *Science* **2003**, *301*, 607.
- [7] M. Schorpp, T. Heizmann, M. Schmucker, S. Rein, S. Weber, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9453.
- [8] M. Sellin, C. Friedmann, M. Mayländer, S. Richert, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9147.
- [9] M. Sellin, M. Seiler, M. Mayländer, K. Kloiber, V. Radke, S. Weber, S. Richert, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300909.
- [10] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [11] P. R. Sharp, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2689.
- [12] L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2316.
- [13] a) J. B. Chlistunoff, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4582; b) J. G. Gaudiello, P. G. Bradley, K. A. Norton, W. H. Woodruff, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3; c) J. G. Gaudiello, P. R. Sharp, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6373.
- [14] J. Bastide, D. Hall, E. Heilbronner, J. P. Maier, R. G. Plevey, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1979**, *16*, 205.
- [15] R. T. Boéré, J. Derendorf, C. Jenne, S. Kacprzak, M. Kessler, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4447.
- [16] T. J. Richardson, F. L. Tanzella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4937.
- [17] H. Shorafa, D. Mollenhauer, B. Paulus, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5845.
- [18] a) A. Wahab, C. Douvris, J. Klíma, F. Šembera, J. Ugolotti, J. Kaleta, J. Ludvík, J. Michl, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 269; b) R. T. Boéré, C. Bolli, M. Finze, A. Himmelspach, C. Knapp, T. L. Roemmele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1784.
- [19] P. Bertocco, C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, A. Klein, K. Stirnat, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16032.
- [20] a) M. Sellin, M. Seiler, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202300908; b) J. Bohnenberger, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5581; c) P. J. Malinowski, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13460.
- [21] J. Bohnenberger, D. Krazert, S. Pan, G. Frenking, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 17203.
- [22] J. Bohnenberger, M. Schmitt, W. Feuerstein, I. Krummenacher, B. Butschke, J. Czajka, P. J. Malinowski, F. Breher, I. Krossing, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3592.
- [23] J. M. Rall, M. Schorpp, M. Keilwerth, M. Mayländer, C. Friedmann, M. Daub, S. Richert, K. Meyer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202204080.
- [24] M. Hermann, T. Böttcher, M. Schorpp, S. Richert, D. Wassy, I. Krossing, B. Esser, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4964.
- [25] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quinones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1966.
- [26] C. Samojłowicz, M. Bieniek, A. Pazio, A. Makal, K. Woźniak, A. Poater, L. Cavallo, J. Wójcik, K. Zdanowski, K. Grela, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12981.
- [27] a) C. Thomson, W. J. MacCulloch, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 5899; b) N. M. Bazhin, N. E. Akhmetova, L. V. Orlova, v.d. Shteingarts, L. N. Shchegoleva, G. G. Yakobson, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 4449.
- [28] M. A. Khanfar, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *179*, 193.
- [29] C. C. Pye, T. Ziegler, E. van Lenthe, J. N. Louwen, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 790.
- [30] A. K. Sengupta, D. Sharp, G. A. Heath, S. Brownstein, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *21*, 38.
- [31] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386.
- [32] M. K. Kesharwani, B. Brauer, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1701.
- [33] H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3609.
- [34] R. Bröchler, I. H. Sham, M. Bodenbinder, V. Schmitz, S. J. Rettig, J. Trotter, H. Willner, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2172.
- [35] P. J. Malinowski, T. Jaroń, M. Domańska, J. M. Slattery, M. Schmitt, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7766.
- [36] T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6529.
- [37] J. Frötschel-Rittmeyer, M. Holthausen, C. Friedmann, D. Röhner, I. Krossing, J. J. Weigand, *Sci. Adv.* **2022**, *8*, eabq8613.
- [38] G. Gafner, F. H. Herstein, *Nature* **1963**, *200*, 130.
- [39] a) R. Einholz, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9818; b) D. A. Forsyth, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4086.
- [40] M. Dietrich, J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 508.
- [41] a) J. Leppin, M. Schubert, S. R. Waldvogel, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4229; b) Y. Zhang, S. H. Pun, Q. Miao, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14554.
- [42] J. M. Rall, M. Lapersonne, M. Schorpp, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202312374.
- [43] A. J. Bard, E. Garcia, S. Kukharensko, V. V. Strelets, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3528.
- [44] a) M. Malischewski, K. Seppelt, J. Sutter, D. Munz, K. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14597; b) M. Malischewski, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer, K. Seppelt, *Science* **2016**, *353*, 678.
- [45] M. K. Assefa, J. L. Devera, A. D. Brathwaite, J. D. Mosley, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *640*, 175.
- [46] A. J. Lupinetti, G. Frenking, S. H. Strauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2113.
- [47] Z.-H. Ni, G.-L. Li, R. Ma, J. Nie, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2011**, *67*, m1033.
- [48] S. Calogero, G. Lobbia, P. Cecchi, G. Valle, J. Friedl, *Polyhedron* **1994**, *13*, 87.

Manuskript erhalten: 9. April 2024

Akzeptierte Fassung online: 6. Juni 2024

Endgültige Fassung online: 24. Juli 2024