

durch NaOH-Zugabe bei 4.75 gehalten. Nach 4–5 h wurde die Lösung an Sephadex G-25 gefiltert und das monoacylierte Produkt durch Ionenaustauschchromatographie an CM Sepharose FF bei pH 8.6 (NaCl-Gradient) abgetrennt. Die entsprechenden Fraktionen wurden an Sephadex G-25 entsalzt und zur Abspaltung der Schutzgruppen in Trifluoressigsäure aufgenommen (15 min für Boc; 10 h für Z). Die Säure wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand zusammen mit der äquivalenten Menge Rindertrypsin in Tris-Puffer pH 8 aufgenommen. Nach 10 min wurde der pH mit verdünnter HCl auf 1.7 erniedrigt und die Lösung an Sephadex G-50 bei pH 1.7 gefiltert. Die Inhibitor enthaltenden Fraktionen wurden abschließend durch Ionenaustauschchromatographie an CM Sepharose FF nachgereinigt, an Sephadex G-25 entsalzt und lyophilisiert. Ausbeute: 0.5–2.5 mg, 2–10%. Ionenspray-Massenspektren der synthetisierten Inhibitorvarianten ergaben die erwarteten Molekulargewichte. Die Identität des Aeg-Derivates konnte zudem durch vollständige Sequenzierung nach Edman bestätigt werden.

[Gly¹⁶-Gly¹⁷]BPTI wurde analog [3] synthetisiert.

Eingegangen am 18. Januar 1993 [Z 5838]

- [1] H. Tschesche, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 21–40; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 10–28.
- [2] C. Groeger, H. R. Wenzel, H. Tschesche, *J. Protein Chem.* **1991**, *10*, 245–251.
- [3] C. Groeger, H. R. Wenzel, H. Tschesche, *J. Protein Chem.* **1991**, *10*, 527–532.
- [4] H. Jering, H. Tschesche, *Eur. J. Biochem.* **1976**, *61*, 453–463.
- [5] U. Quast, J. Engel, E. Steffen, H. Tschesche, *Biochemistry* **1978**, *17*, 1675–1682.
- [6] R. Huber, D. Kukla, W. Bode, P. Schwager, K. Bartels, J. Deisenhofer, W. Steigemann, *J. Mol. Biol.* **1974**, *89*, 73–101.
- [7] R. J. Read, M. N. G. James in *Proteinase Inhibitors* (Hrsg.: A. J. Barrett, G. Salvesen), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 323.
- [8] W. R. Finkenstadt, M. A. Hamid, J. A. Mattis, J. Schröde, R. W. Sealock, D. Wang, M. Laskowski in *Bayer Symposium V. Proteinase Inhibitors* (Hrsg.: H. Fritz, H. Tschesche, L. J. Greene, E. Truscheit), Springer, Berlin, **1974**, S. 389–411.
- [9] E. P. Heimer, H. E. Gallo-Torres, A. M. Felix, M. A. Ahmad, T. J. Lambros, F. Scheidl, J. Meienhofer, *Int. J. Peptide Protein Res.* **1984**, *23*, 203–211.
- [10] M. Bodansky, A. Bodansky, *The Practice of Peptide Synthesis*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1984**, S. 12, 20, 125.

Reduzierte $[\text{Fe}_8\text{S}_6]$ -Cluster: Bindeglieder zwischen FeS und aktiven Zentren von Eisen-Schwefel-Proteinen **

Von Siegfried Pohl* und Ulrich Opitz

Eisen-Schwefel-Cluster bilden die aktiven Zentren einer Reihe von Proteinen. Ihre Funktion beschränkt sich nicht nur auf die Übertragung von Elektronen, sondern sie sind teilweise auch in der Lage, unterschiedliche Substrate zu binden^[1, 2]. Die strukturelle Vielfalt dieser Cluster besonders in den verschiedenen Nitrogenasen und Hydrogenasen ist vermutlich größer als die der bisher bekannten Verbindungen. Darauf deutet auch das erste auf einer Röntgenstrukturanalyse basierende Modell des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase von *Azotobacter vinelandii* von Kim und Rees hin^[3].

Die weite Verbreitung der Eisen-Schwefel-Cluster, ihre Bildung, dem Anschein nach in einem sehr frühen Stadium der Evolution, sowie ihre verschiedenen Funktionsweisen gewinnen zusätzliche Bedeutung im Lichte einer neuen Theorie von Wächtershäuser über den Ursprung des Lebens^[4, 5]. Eine zentrale Rolle spielt danach die Reaktion von FeS mit H_2S zu FeS_2 und H_2 , die vor kurzem unter

* Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. U. Opitz
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg
Telefax: Int. + 441/798-3329

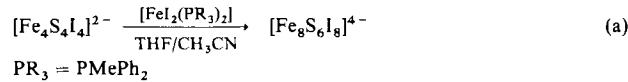
** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

„geochemischen“ Bedingungen im Labor nachvollzogen werden konnte^[6].

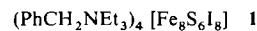
Mit $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$ isolierten wir den ersten Fe-S-Cluster, der ausschließlich Eisen(II)-Zentren enthält (siehe Abb. 1). Die $[\text{Fe}_8\text{S}_6]^{4+}$ -Kerne derartiger Cluster könnten nicht nur als molekulare Modelle für die erwähnte Reduktion von H^+ zu H_2 dienen, sondern auch geeignete Vorstufen für die Modellierung von aktiven Zentren sein.

Der Verwendung von $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$ für den letztgenannten Zweck scheinen die Iodoliganden entgegenzustehen, die nicht als biomimetisch bezeichnet werden können. Allerdings sind die häufig gebrauchten Thiolatliganden bei Redoxreaktionen unter bestimmten Bedingungen ungeeignet, und das wahrscheinlich nicht nur in synthetischen Modellen. So fällt im FeMo-Cofaktor von *Azotobacter vinelandii*^[3] der ausgesprochene Mangel an Cysteinylliganden auf. Möglicherweise ist auch in der Natur ein Grund für diesen Mangel die Vermeidung der Bildung von Disulfid bei Mehrelektronenprozessen wie der N_2 -Reduktion. Vor diesem Hintergrund kann Iodid in synthetischen Modellverbindungen als – bei den auftretenden Potentialen – nichtredoxaktiver Ligand in einigen Fällen sogar geeigneter sein als Thiolat.

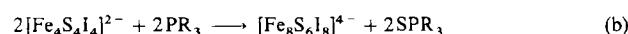
Außerdem wirft die Existenz dieser Fe-S-Cluster die Frage auf, ob ähnliche Clusterfragmente nicht auf FeS-Oberflächen (z.B. Mackinawit) vorhanden (gewesen) sein könnten. Dadurch würden, in Ergänzung der Annahmen von Wächtershäuser^[5], Elektronentransfer und Substratbindung an derartigen „aktiven Zentren“ ermöglicht. Die in Gleichung (a) (nichtstöchiometrisch) zusammengefaßte relativ



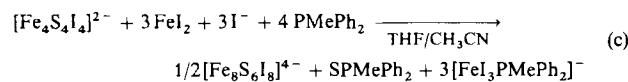
einfache Reaktion liefert den achtkernigen Fe-S-Cluster, der als Ammoniumsalz **1** in Form schwarzer prismatischer Kristalle an Luft begrenzt haltbar ist.



Formal läßt sich (a) auf Reaktion (b) reduzieren. Allerdings haben wir nach (b) lediglich amorphes Eisensulfid er-

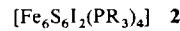


halten. Ein Fe^{II}-Überschuß scheint demnach für die Bildung des $[\text{Fe}_8\text{S}_6]$ -Clusters günstig oder gar erforderlich zu sein. So wird bei der optimierten Synthese [Gl. (c)], auf die sich auch



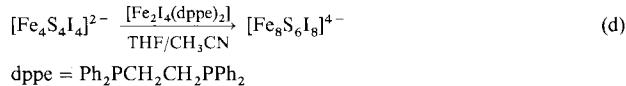
die Arbeitsvorschrift bezieht, ein noch größerer Fe^{II}-Anteil eingesetzt.

Bemerkenswerterweise isoliert man bei nur geringer Variation der Reaktionsbedingungen und gleichen stöchiometrischen Verhältnissen wie bei der Darstellung von **1** nach Gleichung (a) ausschließlich den sechskernigen Cluster **2**^[7]. Ein



derartiger Cluster ist bereits von Holm et al. vor einigen Jahren mit einem etwas anderen Phosphan charakterisiert und als „basket cluster“ beschrieben worden^[8, 9]. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigte den identischen Aufbau^[10]. Offensichtlich verläuft die Bildung des $[\text{Fe}_6\text{S}_6]$ -Clusters über **2** als Zwischenstufe. Diese Hypothese wird gestützt durch die Reaktion von **2** mit $[\text{FeI}_3\text{PR}_3]^-$ in

CH_2Cl_2 , die ebenfalls den achtkernigen Fe-S-Cluster liefert^[10]. Daß **2** jedoch nicht notwendig als Zwischenstufe auftritt, zeigt die Umsetzung (d).



Der Einsatz eines zweizähnigen Phosphanliganden, der aufgrund des Abstands seiner koordinierenden Zentren nicht in der Lage sein sollte, eine zu **2** analoge Verbindung zu stabilisieren, führt nach (d) trotzdem zu dem achtkernigen Fe-S-Cluster, der in Form des Salzes **3**, wenn auch in erheb-



lich geringerer Ausbeute, isoliert werden kann (siehe auch Abb. 2). Essentiell für die angeführten Reaktionen ist offensichtlich PR_3 als Schwefel-Acceptor^[11]. Das gebildete Phosphansulfid ist leicht abtrennbar. Damit ist dieser Weg zu $[\text{Fe}_8\text{S}_6]$ -Clustern sehr viel günstiger und eindeutiger als der vor einigen Jahren beschriebene, der bei Verwendung von elementarem Eisen zum Anion $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{3-}$ führte^[12, 13].

1 und **3** wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert^[14]. Beide Verbindungen enthalten bei unterschiedlichen Kationen $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$ -Anionen. Während das Clusteranion in **1** kristallographische C_{4h} -Symmetrie hat, liegt das Anion von **3** auf einem Inversionszentrum. Möglicherweise ist die Besetzung verschiedener kristallographischer Punktlagen die Ursachen dafür, daß das Ausmaß der beobachteten tetragonalen Verzerrung der Fe_8 -Würfel in **1** und **3** sehr unterschiedlich ist (Abb. 1 und 2). In **3** führt diese Verzerrung zu Differenzen der Fe-Fe-Abstände von im Mittel nahezu 11 pm.

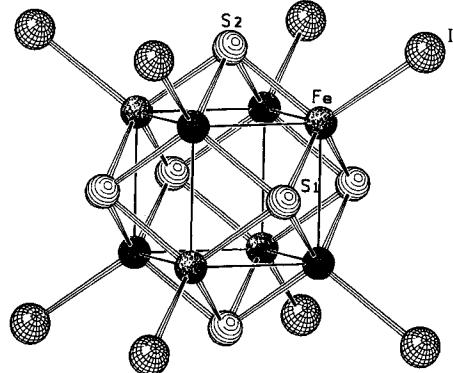


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall (C_{4h} -Symmetrie). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Fe-I 259.1(2), Fe-Fe 269.2(2) (acht Abstände) und 272.5(3) (vier Abstände), Fe-S 231.3(3) und 232.6(3); Fe-S-Fe 107.8(1)–111.8(1) und 70.7(1)–72.2(1).

Rhombendodekaeder bildende $[\text{M}_8\text{S}_6]$ -Cluster wie in **1** und **3** wurden nicht nur in anderen synthetischen Verbindungen wie $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{3-}$ ^[12], $[\text{Co}_8\text{S}_6(\text{SR})_8]^{4-}$ ^[15], $[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$ ^[16] oder $[\text{Ni}_8\text{S}_6\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_6]^{11-}$ ^[17] nachgewiesen (eine inverse Variante ist $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PR}_3)_6]^{2+}$ ^[18]), sondern auch in Mineralien wie den Pentlanditen^[19], Bartonit^[20] oder Djerfisherit^[21] beobachtet (zur Berechnung der elektronischen Strukturen von $[\text{M}_8\text{S}_6]$ -Clustern siehe Lit.^[22, 23]).

1 reagiert nach ersten Untersuchungen mit elementarem Schwefel wieder zum eingesetzten $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ -Cluster. Im Hinblick auf die erwähnte Reaktion von FeS mit H_2S scheint jedoch besonders eine dazu analoge Umsetzung von Interesse zu sein, d. h. die Frage, ob der Cluster nach Gleichung (e)

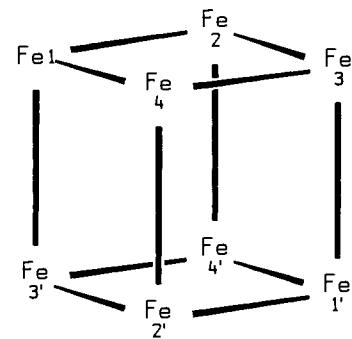
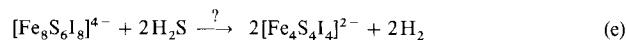


Abb. 2. Schematische Darstellung des Fe_8 -Würfels in **3**. Das Clusteranion $[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$ ist wie in **1** gebaut und hat in 3 C_1 -Symmetrie. Wichtige Abstände [pm]: Fe1-Fe2 266.1(2), Fe2-Fe3 269.5, Fe3-Fe4 264.0, Fe4-Fe1 265.5, Fe1-Fe3' 276.1, Fe2-Fe4' 277.8.



unter Bildung von Wasserstoff reagiert. Ähnliches gilt für Reaktionen mit Thiolen RSH . Solche Umsetzungen werden zur Zeit durchgeführt.

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter N_2 in wasserfreien, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

1: 0.928 g (3 mmol) FeI_2 , 0.957 g (3 mmol) $(\text{PhCH}_2\text{NET}_3)_2\text{I}$, 0.801 g (4 mmol) PMPh_3 und 1.234 g (1 mmol) $(\text{PhCH}_2\text{NET}_3)_2$ $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]$ werden in 40 mL eines Gemisches aus THF und CH_3CN (1:1) gelöst. Die Lösung wird 6 d bei Raumtemperatur belassen. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 40 mL CH_3CN aufgenommen. Es wird vom unlöslichen abfiltriert und die Lösung schrittweise eingeeignet. Nach jedem Schritt kristallisiert innerhalb von 2 d eine Fraktion von **1**. Die Lösung wird jeweils abdekantiert, und die Kristalle werden mit CH_2Cl_2 gewaschen. Nach fünf Schritten erhält man auf diese Weise insgesamt ca. 0.5 g (etwa 40%) **1**. Korrekte Elementaranalyse.

3: 1.416 g (1 mmol) $[\text{Fe}_2\text{I}_4(\text{dppe})_2]$ und 1.234 g $(\text{PhCH}_2\text{NET}_3)_2$ $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]$ werden in einem Gemisch aus 40 mL THF und 20 mL CH_3CN kurz unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und verworfen. Die Lösung wird auf 20 mL eingeeignet. Nach 6 d haben sich schwarze, stäbchenförmige Kristalle von **3** gebildet, das als $3 \cdot 2\text{THF} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert. Ausbeute: 0.1 g (ca. 6%). Der hohe Lösungsmittelgehalt verhinderte exakte quantitative Analysen. Wir haben aber stets ein korrektes Verhältnis von Fe:S:I erhalten.

Eingegangen am 6. Februar 1993 [Z 5854]

- [1] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1991, S. 135–149, zit. Lit.
- [2] R. Cammack in *Advances in Inorganic Chemistry*, Vol. 38 (Hrsg.: R. Cammack, A. G. Sykes), Academic Press, London, 1992, S. 281–322, zit. Lit.
- [3] J. Kim, D. C. Rees, *Science* 1992, 257, 1677; *Nature* 1992, 360, 553.
- [4] G. Wächtershäuser, *Syst. Appl. Microbiol.* 1988, 10, 207.
- [5] G. Wächtershäuser, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 1992, 58, 85.
- [6] E. Drobner, H. Huber, G. Wächtershäuser, D. Rose, K. O. Stetter, *Nature* 1990, 346, 742.
- [7] Das Verhältnis von $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{I}_4]^{2-}$ zu $[\text{FeI}_2(\text{PR}_3)_2]$ beträgt bei der Reaktion nach Gleichung (a) 1:2. Engt man die Lösung innerhalb eines Tages ein, so kristallisiert **2** in ca. 70% Ausbeute; vgl. Arbeitsvorschrift für **1**.
- [8] B. S. Snyder, M. S. Reynolds, I. Noda, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 595; B. S. Snyder, R. H. Holm, *ibid.* 1988, 27, 2339; M. S. Reynolds, R. H. Holm, *ibid.* 1988, 27, 4494; B. S. Snyder, R. H. Holm, *ibid.* 1990, 29, 274.
- [9] C. Chen, J. Cai, Q. Liu, D. Wu, X. Lei, K. Zhao, B. Kang, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4878.
- [10] S. Pohl, U. Opitz, unveröffentlicht.
- [11] Phosphansulfid konnte spektroskopisch nachgewiesen werden.
- [12] S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* 1984, 96, 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 907.
- [13] Nach Lit. [12] entstehen in der Regel amorphe Gemische von FeS und $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Fe}_8\text{S}_6\text{I}_8]$. Die Bildung von Kristallen scheint Zufällen ausgesetzt zu sein, die kaum beeinflussbar sind.
- [14] **1** kristallisiert tetragonal, $I4/m$, $a = 1635.5(2)$, $c = 1466.8(3)$ pm, $V = 3923.5 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.051$ g cm $^{-3}$, MoK_{α} -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 1813 unabhängige Reflexe, beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 1275, Zahl der Variablen 95, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan), $R = 0.052$, $R_w = 0.056$ (**1** ist isotop mit der in Lit. [16] beschriebenen Verbindung mit dem Cluster $[\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{S}_6\text{I}_8]^{4-}$). **3** kristallisiert monoklin, $P2_1/n$,

- $a = 1376.0(1)$, $b = 2387.9(3)$ pm, $\beta = 102.37(2)^\circ$, $V = 5481.5 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.885$ g cm⁻³, Mo_{K_α}-Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$, 8634 unabhängige Reflexe, beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 5040, Zahl der Variablen 501, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan), $R = 0.049$, $R_w = 0.044$. Programme: G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge, England, 1976; SHELXTL-PLUS, Siemens; Zeichnung: E. Keller, SCHAKAL 88b, Freiburg, 1988. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57055, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1744; G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1010.
- [16] W. Saak, S. Pöhl, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 881.
- [17] D. Fenske, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 706.
- [18] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 640; A. Agresti, M. Bacci, F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 689.
- [19] V. Rajanani, C. T. Prewitt, *Can. Mineral.* **1973**, *12*, 178.
- [20] H. T. Evans, Jr., J. R. Clark, *Am. Mineral.* **1981**, *66*, 376.
- [21] B. S. Tani, *Am. Mineral.* **1977**, *62*, 817, zit. Lit.
- [22] J. K. Burdett, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4081.
- [23] G. G. Hoffman, J. K. Bashkin, M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8705.

Molekulares Quecksilber(IV)-fluorid, HgF₄: eine ab-initio-Untersuchung **

Von Martin Kaupp* und Hans Georg von Schnering

Die Elemente der Gruppe 12 werden üblicherweise als Hauptgruppen- und nicht als Übergangsmetalle betrachtet, da sich die Elektronen der vollständig gefüllten ($n - 1$)-d-Schale nicht an der chemischen Bindung beteiligen^[1, 2]. Die bekannte Chemie dieser Elemente ist daher auf Oxidationsstufen $Q \leq II$ beschränkt^[2]. Generell steigt der maximal erreichbare Oxidationszustand innerhalb einer Übergangsmetallreihe von links nach rechts zunächst an (bis Mn^{VII}, Ru^{VIII} und Os^{VIII}), fällt jedoch in der zweiten Hälfte der Reihe wieder ab. Zwar förderte die Entdeckung von Cu^{IV} in Cs₂CuF₆^[3a] und von Au^V in CsAuF₆^[3b] das Interesse an höheren Oxidationsstufen als II für die Elemente der Gruppe 12, doch wurde bislang nur über eine kurzelebige, elektrochemisch generierte Hg^{III}-Verbindung in Lösung^[4] berichtet.

Die ersten vier Ionisierungsenergien von Zn, Cd und Hg (Tabelle 1) zeigen deutlich, daß Quecksilber der aussichtsreichste Kandidat zur Erreichung höherer Oxidationsstufen als II ist, was mit der Beteiligung von d-Orbitalen an der Bindung einhergeht. Zum Teil teilweise ist dies auf relativistische Effekte zurückzuführen, welche das 6s-Orbital stabilisieren und kontrahieren, aber die 5d-Orbitale destabilisieren und expandieren (Spin-Bahn-Kopplung spaltet zusätzlich die d-Niveaus auf)^[5]. Daher wird für Hg die Ionisierung aus d-Orbitalen leichter und außerdem die sd-Hybridisierung energetisch günstiger als für Zn. Aus ähnlichen Gründen treten die Oxidationsstufen III oder V in der Chemie des Goldes wesentlich häufiger auf als bei Kupfer oder Silber^[6].

Wir haben Struktur, Stabilität und Schwingungsfrequenzen von molekularem, gasförmigem HgF₄ auf hohem ab-initio-Niveau berechnet. Die Ergebnisse unserer Untersuchun-

[*] Dr. M. Kaupp, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80
Telefax: Int. + 711/689-1562

[**] Wir danken Prof. Dr. H. Stoll und Dr. H. Borrmann für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1. Ionisierungsenergien [eV] der Elemente der Gruppe 12.

I	II	III	IV
Zn exp. [a]	9.391	17.96	39.7
ber. [b]	9.2	17.7	39.3
Cd exp. [a]	8.991	16.904	37.47
ber. [b]	8.8	16.6	37.2
Hg exp. [a]	10.43	18.751	34.2
ber. [b]	10.2	18.3	34.7
			48.0

[a] Vgl. Lit. [15]. [b] Diese Arbeit: Averaged-coupled-pair-functional-Ergebnisse (ACPF, vgl. Lit. [12b]) mit quasirelativistischen 20-Valenzelektronen-Pseudopotentialen [8e, 16] und 6s5p3d2f-Valenzbasissätzen. Spin-Bahn-Kopplung wurde nicht berücksichtigt.

gen legen nahe, daß dieses ungewöhnliche Molekül auch existenzfähig sein könnte. Zum Vergleich wurde KrF₂, eine der wenigen bekannten und wohluntersuchten^[7] endothermen Fluorverbindungen, ebenfalls berechnet.

Abbildung 1 zeigt die auf HF^[8a], MP2^[8a, b] und QCISD-Niveau^[9, 10] optimierte Struktur von HgF₄ (in D_{4h} -Symmetrie). Eine Analyse der harmonischen Schwingungen auf HF-Niveau^[8a] (siehe unten) bestätigt, daß die quadratisch-planare Struktur einem Minimum auf der Potentialhyperfläche entspricht, wie für einen Low-spin-5d⁸-Komplex mit vierfach koordiniertem Zentralatom erwartet^[11] und bereits früher für das isoelektronische AuF₄⁻ gefunden^[6c].

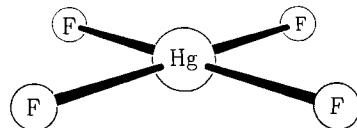


Abb. 1. Struktur von HgF₄. Berechnete Hg-F-Abstände [\AA] (D_{4h} -Symmetrie): 1.886 (HF, vgl. Lit. [8a,b]); 1.962 (MP2, vgl. Lit. [8a,b]); 1.923 (MP2, mit einer zusätzlichen f-Funktion am Metall); 1.904 (ANO-MP2, vgl. Lit. [8a,b,9,10]); 1.884 (ANO-QCISD, vgl. Lit. [9,10]).

Die Ergebnisse aufwendiger ANO-QCISD- und ANO-QCISD(T)-Berechnungen^[9, 10] der Energien mehrerer wichtiger Reaktionen von HgF₄ oder KrF₂^[11] sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Experimentelle Daten für KrF₂ wurden ebenfalls mit aufgenommen. Der wahrscheinlichste Zerfallsweg für HgF₄ in der Gasphase, zumindest bei niedrigen Konzentrationen, ist die reduktive Eliminierung von F₂ [Tabelle 2, Gl. (a)]. Diese Reaktion wird zwar auf QCISD-Niveau noch als exotherm (mit $\Delta E = -12.5$ kJ mol⁻¹), jedoch bei Berücksichtigung der Beiträge von verbundenen Dreifachanregungen zur Wellenfunktion (QCISD(T)) und von Nullpunktsschwingungsenergie-Korrekturen (ZPE) sogar als etwas endotherm (mit $\Delta H_0 = +11.6$ kJ mol⁻¹) berechnet. Im Gegensatz dazu ist die F₂-Abspaltung von KrF₂ [Tabelle 2,

Tabelle 2. Reaktionsenergien [kJ mol⁻¹] für HgF₄ oder KrF₂ [a].

Reaktion	ZPE [b]	QCISD [c]	QCISD(T) [c]	exp.
(a) HgF ₄ → HgF ₂ + F ₂	-7.1	-12.5	+18.7	
(b) KrF ₂ → Kr + F ₂	-3.8	-93.3	-75.5	-60.2 [d]
(c) HgF ₂ + KrF ₂ → HgF ₄ + Kr	+3.3	-80.8	-94.2	
(d) F ₂ → 2 F	-7.1	+114.5	+142.9	+159.7 (+154.2) [e,f]
(e) KrF ₂ → Kr + 2 F	-10.9	+21.3	+67.4	+99.5 [d]
(f) HgF ₄ → Hg + 4 F	-23.4	+562.2	+642.7	
(g) HgF ₂ → Hg + 2 F	-9.2	+460.2	+481.2	
(h) HgF ₄ → HgF ₂ + 2 F	-14.2	+102.9	+161.6	

[a] Berechnungen an den QCISD-optimierten Strukturen. [b] Unskalierte HF-Nullpunktsschwingungskorrekturen. [c] QCI-Ergebnisse [9,10] ohne Schwingungsbeiträge. [d] Vgl. Lit. [7c]. [e] Vgl. Lit. [17]. [f] $D_e(D_0)$ -Werte.