

- $a = 1376.0(1)$, $b = 2387.9(3)$, $c = 1707.9(2)$ pm, $\beta = 102.37(2)^\circ$, $V = 5481.5 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.885$ g cm⁻³, Mo $\text{K}\alpha$ -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. Hachgen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 706.
- [18] F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 640; A. Agresti, M. Bacci, F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 689.
- [19] V. Rajamani, 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 $Q \leq \text{II}$ 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 kurzlebige, 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. Zumindest 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-

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

	I	II	III	IV
Zn exp. [a]	9.391	17.96	39.7	59.4
ber. [b]	9.2	17.7	39.3	59.2
Cd exp. [a]	8.991	16.904	37.47	
ber. [b]	8.8	16.6	37.2	53.4
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].

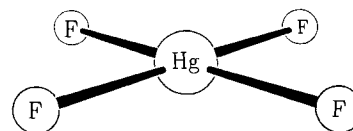


Abb. 1. Struktur von HgF₄. Berechnete Hg-F-Abstände [Å] (D_{4h} -Symmetrie): 1.886 (HF, vgl. Lit. [8a,b]); 1.962 (MP2, vgl. Lit. [8a,b]); 1.923 (MP2, mit einer zusätzlichen f-Funktion am Metall); 1.904 (ANO-MP2, vgl. Lit. [8a,b,9,10]); 1.884 (ANO-QCISD, vgl. Lit. [9,10]).

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 Nullpunktschwingungsenergie-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] +99.5 [d]
(e) KrF ₂ → Kr + 2 F	-10.9	+21.3	+67.4	
(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-Nullpunktschwingungskorrekturen. [c] QCI-Ergebnisse [9,10] ohne Schwingungsbeiträge. [d] Vgl. Lit. [7c]. [e] Vgl. Lit. [17]. [f] $D_e(D_0)$ -Werte.

[*] 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.

Gl. (b)] deutlich exotherm (mit $\Delta H = -75.5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Daher ist auch die Gasphasenoxidation von monomerem HgF_2 durch KrF_2 [Gl. (c)] bemerkenswert exotherm (mit $\Delta H_0 = -94.2 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Auf ANO-QCISD(T)-Niveau stimmen die Atomisierungsenergien für F_2 und KrF_2 , deren genaue Bestimmung rechenstechnisch sehr anspruchsvoll ist^[7d, 12], bereits innerhalb von ca. 17 bzw. 40 kJ mol^{-1} mit den experimentellen Werten überein [Tabelle 2, Gl. (d), (e)], d. h. die durchschnittlichen Bindungsenergien werden nur um ca. 17 bzw. 20 kJ mol^{-1} unterschätzt. Die Genauigkeit der berechneten Atomisierungsenergien für HgF_4 und HgF_2 [Gl. (f), (g)] ist etwas schwieriger abzuschätzen, da z. B. die Spin-Bahn-Kopplung in den QCI-Rechnungen nicht berücksichtigt wurde. Leider gibt es keine genauen experimentellen Daten für gasförmiges HgF_2 . Jedoch sind die verbleibenden Korrelationsenergie-Fehler für HgF_4 sicher größer als für HgF_2 , wie bereits am größeren Beitrag der Dreifachanregungen zur durchschnittlichen Bindungsenergie (Tabelle 2) zu sehen ist. Daher unterschätzen wir vermutlich die Stabilität von HgF_4 bezüglich HgF_2 ! Als Folge von Fehlerkompensation sind die Energien für die F_2 -Eliminierungsreaktionen sicherlich mit kleineren Fehlern behaftet als die Atomisierungsenergien. So beträgt z. B. die Abweichung der QCISD(T)-Energie für die F_2 -Abspaltung aus KrF_2 [Gl. (b)] vom Experiment nur ca. 19 kJ mol^{-1} . Vermutlich ist der Fehler in der berechneten Energie für die Oxidation von HgF_2 durch KrF_2 [Gl. (c)] ebenfalls kleiner als ca. 20–30 kJ mol^{-1} . Die Leistungsfähigkeit verschiedener theoretischer Ansätze sowie den Einfluß relativistischer Effekte auf die Reaktionsenergien werden wir an anderer Stelle genauer diskutieren^[13].

Die in Tabelle 2 [Gl. (e)–(g)] angegebenen Atomisierungsenergien zeigen, daß die durchschnittliche Hg-F-Bindungsenergie in HgF_4 (ca. 160 kJ mol^{-1}) zwar deutlich kleiner ist als die in HgF_2 (ca. 240 kJ mol^{-1}), aber erheblich größer als die durchschnittliche Kr-F-Bindungsenergie in KrF_2 (50 kJ mol^{-1} [7c]). Die beiden zusätzlichen Hg-F-Bindungen in HgF_4 führen zusammen zu einem Energiegewinn von ca. 160 kJ mol^{-1} , verglichen mit $\text{HgF}_2 + 2 \text{ F}$ [Gl. (h)]. Die Bildung von HgF_4 aus HgF_2 und atomarem Fluor in der Gasphase wäre also ebenfalls deutlich exotherm. Im Festkörper wird HgF_2 durch seine Gitterenergie begünstigt: Erste Ergebnisse von Rechnungen zeigen, daß HgF_4 durch Aggregation oder anionische Komplexbildung nicht signifikant stabilisiert wird^[13]. HgF_4 sollte daher recht flüchtig sein.

Die Ergebnisse der Analyse der harmonischen Schwingungen (auf HF-Niveau^[8a]) für HgF_4 sind in Tabelle 3 aufgeführt. Aufgrund der hohen Symmetrie werden in den IR-

und experimentellen Schwingungsfrequenzen für HgF_2 ^[14] und AuF_4^- ^[6c], erwarten wir eine ähnliche Genauigkeit (ca. 10–20 cm^{-1}) für HgF_4 .

Aufgrund der Ergebnisse unserer Rechnungen sollte also Quecksilber(IV)-fluorid herzustellen und zu charakterisieren (z. B. durch Matrixisolationsspektroskopie) sein. Selbst wenn der Zerfall in $\text{HgF}_2 + \text{F}_2$ [Gl. (a)] etwas exotherm wäre, würden wir aufgrund der erheblichen Reorganisation des Kerngerüsts (zwei Hg-F-Bindungen werden gebrochen und eine F-F-Bindung gebildet) und der kleinen Reaktionsenergie eine signifikante Aktivierungsbarriere für diese Reaktion erwarten. Unsere bisherigen Bemühungen, eine genaue Schätzung der Aktivierungsenergie zu erhalten, waren jedoch erfolglos: Die Wellenfunktion in der Nähe des Übergangszustandes hat erheblichen Multireferenz-Charakter (d. h. es sind große nichtdynamische Elektronenkorrelationseffekte zu berücksichtigen), und die internen Kernkoordinaten sind stark voneinander abhängig. Spin-Bahn-Kopplung könnte die Situation ebenfalls komplizieren.

Die Gasphasenreaktion $\text{HgF}_2 + \text{KrF}_2 \rightarrow \text{HgF}_4 + \text{Kr}$ [Gl. (c)] ist deutlich exotherm. Möglicherweise könnten Varianten dieser Reaktion in Lösung und bei tiefen Temperaturen den Weg in die Hg^{IV} -Chemie öffnen. Die berechneten Schwingungsfrequenzen sollten die Charakterisierung von HgF_4 erleichtern.

Eingegangen am 29. Januar 1993 [Z 5480]

Tabelle 3. Berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen für HgF_4 [a].

Symmetrie	ω [cm^{-1}]	Charakter	IR [b]	Raman [b]
B_{2u}	179	out of plane	ja	nein
A_{2u}	233	out of plane	ja	nein
B_{2g}	252	in plane	nein	ja
E_u	261	in plane	ja	nein
B_{1g}	650	stretch	nein	ja
A_{1g}	652	stretch	nein	ja
E_g	721	stretch	ja	nein

[a] Vgl. Lit. [8a]. [b] Infrarot- und Raman-Aktivität.

und Ramanspektren nur vier bzw. drei Banden erwartet. Es sollte also möglich sein, HgF_4 schwingungsspektroskopisch zu charakterisieren (die für HgF_2 berechneten^[14] Wellenzahlen sind deutlich verschieden). In Anbetracht der guten Übereinstimmung zwischen auf HF-Niveau berechneten

- a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, 1988; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1984; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988.
- Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1987.
- a) W. Harnischmacher, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 1973, 85, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 582; b) K. Leary, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 903.
- R. L. Deming, A. L. Allred, A. R. Dahl, A. W. Herlinger, M. O. Kestner, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 4132.
- Siehe beispielsweise: P. Pykkö, *Chem. Rev.* 1988, 88, 563.
- a) P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7261; b) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd *J. Chem. Phys.* 1989, 91, 1762. c) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3481. Siehe auch Lit. [5].
- Siehe beispielsweise: a) F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 25; b) W. Harshberger, R. K. Bohn, S. H. Bauer, *ibid.* 1967, 89, 6466. c) S. R. Gunn, *J. Phys. Chem.* 1967, 71, 2934. d) P. S. Bagus, B. Liu, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 6635, zit. Lit.
- a) Strukturoptimierungen auf dem Hartree-Fock-Niveau (HF) und mit der Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2, vgl. Lit. [8b]) sowie harmonische Schwingungsanalysen auf HF-Niveau wurden mit den Gaussian-90- und Gaussian-92-Programmen durchgeführt (vgl. Lit. [8c, d]). Quecksilber wurde als 20-Valenzelektronen-System behandelt; die 60 Rumpfelektronen wurden durch ein quasirelativistisches Multi-elektron-fit-Pseudopotential ersetzt (Lit. [8e]). Es ist bekannt, daß skalar-relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen, um verlässliche Daten für Quecksilberverbindungen zu erhalten. (siehe beispielsweise Lit. [5]). Ähnliche Pseudopotentiale wurden für Kr (8 Valenzelektronen, Lit. [8f]) und F (7 Valenzelektronen, Lit. [8g]) verwendet. Beiträge durch Spin-Bahn-Kopplung wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die HF- und MP2-Rechnungen verwendeten einen (8s7p5d)/[6s5p3d]-GTO-Valenzbasisatz für Hg (Lit. [8e]), eine (6s6p1d)/[4s4p1d]-Valenzbasis auf Kr (Lit. [8f]) sowie (5s5p1d)/[3s3p1d] inklusive diffuser Funktionen auf F (Lit. [8h]). b) Erklärungen der verwendeten ab-initio-Standardniveaus, beispielsweise HF und MP2, sind zu finden in: W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986. c) M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. I. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian 90, Revision F, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1990. d) M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. I. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Revision A, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992. e) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 1990, 77, 123. f) A. Nicklaß, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1990. g) M. Dolg,

- Dissertation, Universität Stuttgart, 1989. h) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012.
- [9] Zur Erklärung der Quadratic-configuration-interaction-singles + doubles (QCISD)-Methode und ihrer Erweiterung durch störungstheoretische Berücksichtigung von Dreifachanregungen (QCISD(T)) siehe beispielsweise J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [10] a) QCISD- und QCISD(T)-Rechnungen benutzten 8s7p5d2f-, 6s6p5d3f- und 7s7p3d1f-Valenzbasen auf Hg, Kr bzw. F, die in einem General-contraction-Verfahren auf 4s3p3d2f, 2s2p3d2f bzw. 3s3p2d1f kontrahiert wurden. Die Kontraktionskoeffizienten wurden aus den entsprechenden natürlichen Atomorbitalen (atomic natural orbitals, ANO, vgl. Lit. [10b]) erhalten. Alle Elektronen außerhalb der Pseudopotentialrümpfe wurden korreliert. Die QCI-Rechnungen wurden mit den MOLPRO92- (vgl. Lit. [10c]) und Gaussian-Programmen (vgl. Lit. [8c, d]) durchgeführt. b) J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4070. c) Ab-initio-Programmpaket MOLPRO von H.-J. Werner und P. J. Knowles. Siehe beispielsweise H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 1 (vgl. C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1, zit. Lit. (QCI-Programm)).
- [11] Der ANO-QCISD (vgl. Lit. [9,10])-optimierte Kr-F Abstand in KrF_2 beträgt 1.873 Å, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Lit. [7b]).
- [12] Siehe beispielsweise a) G. E. Scuseria, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 568; b) R. J. Gdanitz, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *143*, 413.
- [13] M. Kaupp, H. Stoll, H. G. von Schnering, unveröffentlicht.
- [14] HF-harmonische Schwingungsfrequenzen für HgF_2 : $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 159 (\Pi_u)$, 577 (Σ_g), und 648 (Σ_g); experimentelle IR- und Raman-Schwingungsfrequenzen (Matrixisolation): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 170$, 568 bzw. 642 (vgl. A. Given, A. Loewenschuss, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3809).
- [15] C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analysis of Optical Spectra (Nat. Stand. Ref. Data Ser. US Natl. Bur. Stand. 1970, 34)*.
- [16] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- [17] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frunip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1985**, *14*, 695.

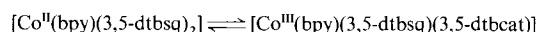
Kontrollierte Valenztautomerie bei Cobalt-Komplexen mit Semichinon-Anion-Liganden**

Von David M. Adams, Andrea Dei, Arnold L. Rheingold und David N. Hendrickson*

Mehrere Typen von Übergangsmetallkomplexen sind elektronisch labil, weil entartete oder nahezu entartete Elektronenzustände zu vibronischen Wechselwirkungen und einer erheblichen Empfindlichkeit gegenüber Einflüssen aus der molekularen Umgebung führen. Elektronische Labilität ist charakteristisch für gemischtvalente^[1], Spin-crossover-^[2] und valenztautomere Metallkomplexe^[3]. Elektronisch labile Komplexe werden als potentielle Bausteine für molekulare elektronische Funktionseinheiten diskutiert^[4]. Kleine Verbindungen dieser Moleküle könnten bistabil sein und die Moleküle durch eine externe Störung dazu veranlaßt werden, zwischen zwei Zuständen hin und her zu wechseln (Flip-Flop-Prozeß). Gütlich et al.^[5] haben gefunden, daß bei Fe^{II} -Spin-crossover-Komplexen durch Bestrahlung Bistabilität induziert werden kann (LIESST-Effekt, LIESST = light-induced excited spin state trapping). Wenn ein polykristalliner Spin-crossover-Komplex bei tiefen Temperaturen (< 50 K) gehalten

wird, kann die gesamte kristalline Probe mit Photonen verschiedener Wellenlänge vom stabilen Low-spin- in den metastabilen High-spin-Zustand und zurück überführt werden. Der metastabile High-spin-Zustand kann unbegrenzte Zeit aufrechterhalten werden, solange die Temperatur 50 K nicht übersteigt. Im folgenden werden wir zeigen, daß für valenztautomere Cobalt-Komplexe thermisch induzierte Bistabilität möglich ist.

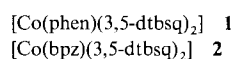
Komplexe von Übergangsmetall-Ionen und Semichinon-Anion- und Brenzcatechinato (Catecholato)-Liganden werden mit lokalisierten Bindungen beschrieben^[3]. Eine der bestechendsten Eigenschaften dieser Komplexe ist die thermisch induzierte Valenztautomerie, die für einige Komplexe in Lösung beobachtet worden ist^[6]. Ein Cobalt-Komplex liegt in Lösung in zwei valenztautomeren Formen vor (Schema 1). Ein Komplex enthält Co^{II} mit zwei Semichinon-



Schema 1.

Anion-Liganden ($3,5\text{-dtbsq}^- = 3,5\text{-Di-tert-butylbenzosemichinon-Anion}$) und einem 2,2'-Bipyridin(bpy)-Liganden, der andere enthält Co^{III} mit einem $3,5\text{-dtbsq}^-$ - und einem Catecholato-Liganden ($3,5\text{-dtbcat}^{2-} = 3,5\text{-Di-tert-butylcatecholato}$). Die bei Raumtemperatur durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^[6] von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{bpy})(3,5\text{-dtbsq})(3,5\text{-dtbcat})]$ zeigt, daß die Liganden in zwei Oxidationszuständen vorliegen, und daß das Metall dreiwertig ist. Wir sind der Frage nachgegangen, ob valenztautomere Komplexe dieses Typs bistabil sein können und haben dazu den Bipyridin-Liganden systematisch gegen andere Liganden mit Diimin-Teilstruktur ausgetauscht. Ziel war eine Verbindung, die die Umwandlung $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$ im festen Zustand zeigt.

Es wurden eine Reihe von Komplexen der Formel $[\text{Co}(\text{N}\text{N})(3,5\text{-dtbsq})(3,5\text{-dtbq})]$ synthetisiert, wobei „3,5-dtbq“ entweder die Semichinon-Anion- oder die Catecholato-Form des Liganden repräsentiert, und NN für 2,2'-Bipyridin (dppbpy), 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (dmbpy), 1,10-Phenanthrolin (phen, Komplex 1), 2,2'-Bipyrimidin (bpym) und 2,2'-Bipyrazin (bpz, Komplex 2) steht. Messungen der



magnetischen Suszeptibilität an polykristallinen Proben der dppbpy-, dmbpy- und bpy-Komplexe belegen, daß es sich um Co^{III} -Verbindungen mit einem am Semichinon-Anion-Liganden lokalisierten ungepaarten Elektron handelt (μ_{eff} liegt bei 100–300 K im Bereich zwischen 1.83 und $2.12 \mu_{\text{B}}$). Die phen-, bpym- und bpz-Komplexe dagegen haben bei 300 K μ_{eff} -Werte von 5.17, 5.03, bzw. $4.38 \mu_{\text{B}}$. Bei diesen drei Komplexen handelt es sich bei 300 K im festen Zustand eindeutig um $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}\text{N})(3,5\text{-dtbsq})_2]$.

Von $\mathbf{1} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ^[7] und $\mathbf{2}^{\text{[8]}}$ wurden bei 238 bzw. 296 K Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Nach den Ergebnissen der Strukturbestimmung von $\mathbf{2}$ bei 296 K weist der Komplex C_2 -Symmetrie auf, mit zwei äquivalenten Semichinon-Anion-Liganden. Die Co-O-Bindungen sind 2.046(4) und 2.057(4) Å lang, der Co-N-Abstand beträgt 2.130(4) Å. Diese Verbindung ist damit eindeutig ein High-spin- Co^{II} -Komplex mit zwei Semichinon-Anion-Liganden. Zum Vergleich: Die Co-O-Bindungslängen für den Co^{III} -Komplex $[\text{Co}(\text{bpy})(3,5\text{-dtbsq})(3,5\text{-dtbcat})]$ liegen im Bereich von 1.851(6) bis 1.906(6) Å, mit Co-N-Bindungslängen von 1.940(7) und 1.957(7) Å^[6]. Daß hier ein Bipyridin- Co^{III} -Komplex vorliegt,

[*] Prof. Dr. D. N. Hendrickson, D. M. Adams, Prof. A. Dei^[+]

Department of Chemistry-0506
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0506 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-4864

Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry, University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[+] Ständige Adresse: Università di Firenze, Firenze (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE 9115286, D.N.H.) und den US National Institutes of Health (HL 13652, D.N.H.) gefördert.