

Gold(I)- und Quecksilber(II)-Xenon-Komplexe**

In-Chul Hwang, Stefan Seidel und Konrad Seppelt*

Bei der genauen Untersuchung der Reaktion, welche die erste Gold-Xenon-Verbindung $[\text{AuXe}_4]^{2+}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-_2$ hervorbrachte,^[1] wurden einige weitere Gold(I)-Xenon-Verbindungen entdeckt.^[2] Nur in einem Fall konnte eine Gold(II)-Xenon-Verbindung nachgewiesen werden.^[2] Am häufigsten liegt Gold in seinen Komplexen jedoch als Gold(I) vor. Auf den ersten Blick mag eine Gold(I)-Xenon-Bindung nicht besonders begünstigt erscheinen; schließlich hat Gold(I) eine vollständig besetzte 5d-Schale. Diese Überlegung lässt jedoch den relativistischen Effekt gänzlich außer Acht, der im Periodensystem für Gold ein erstes Maximum erreicht.^[3] Tatsächlich ist der massenspektrometrische Nachweis von $[\text{AuXe}]^+$ bereits gelungen.^[4] Dieses Kation hat nach Experimenten und Berechnungen eine Bindungsenergie von $30 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$;^[4] eine Gold-Xenon-Bindungslänge von 276.1 pm wurde vorhergesagt. Auch ein lineares $[\text{AuXe}_2]^+$ -Ion könnte existieren.^[5]

Die grundsätzliche Schwierigkeit bei der Herstellung einer Gold(I)-Xenon-Verbindung besteht darin, dass Gold(I) immer in Form von Komplexen vorliegt, deren Liganden erwartungsgemäß besser binden als Xenon. Eine Verdrängungsreaktion erscheint also aussichtslos. Eine vielversprechende Ausgangsstufe wäre hingegen eine Verbindung aus einem (fast) nackten Au^+ -Ion und einem schwach koordinierenden Anion, $[(\text{F}_3\text{As})\text{Au}]^+[\text{SbF}_6]^-$, das gemäß der Strukturanalyse ein nur auf einer Seite komplexiertes Gold(I)-Zentrum enthält,^[6] erschien als geeignetes Modell für die gewünschte Ausgangsverbindung. Nach Austausch des nur schwach basischen $[\text{SbF}_6]^-$ -Ions gegen ein noch schwächer basisches Anion könnte die Komplexierung mit Xenon gelingen. So führt die Reaktion von $[(\text{F}_3\text{As})\text{Au}]^+[\text{SbF}_6]^-$ mit Xenon in SbF_5 -reicher HF/SbF₅-Lösung zum Xenon-Komplex $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (**1**).

1 kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei Raumtemperatur stabil sind. Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+$ - und $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ionen in **1** nur schwach miteinander wechselwirken (Abbildung 1 und Tabelle 1): Der kleinste Au...F-Abstand beträgt 284.8 pm. Die As-Au-Xe-Einheit ist nahezu linear ($173.26(2)^\circ$); die Gold(I)-Xenon-Bindung in **1** ist mit 260.72(6) pm so kurz wie sonst nur die Gold(II)-Xenon-Bindung in $[\text{AuXe}_2\text{F}]^{2+}[\text{SbF}_6]^-[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ und deutlich kürzer als Gold(II)-Xenon-Bindungen. Mithilfe eines

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. I.-C. Hwang, Dr. S. Seidel
Institut für Chemie
Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-53310
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

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

Tabelle 1: Ausgewählte Strukturdaten von $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (1) und $[\text{HgXe}]^{2+}[\text{SbF}_6]^-[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ (2). Abstände r in pm und Winkel α in $^\circ$.

	Kristallstrukturanalyse 1	MP2-Berechnung $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+$ ^[a]
$r_{\text{Au}-\text{Xe}}$	260.72(6)	260.5
$r_{\text{Au}-\text{As}}$	231.52(8)	230.6
$r_{\text{As}-\text{F}}$	165.9(5), 166.4(4), 166.7(5)	169.7
$r_{\text{Au}\cdots\text{F}(\text{Sb})}$	284.8–325.8	–
$\alpha_{\text{As}-\text{Au}-\text{Xe}}$	173.26(2)	180
$\alpha_{\text{F}-\text{As}-\text{F}}$	97.1(3), 98.5(3), 99.3(3)	101.3
2	$[\text{HgXe}]^{2+}$ ^[b]	$[\text{HgXe}]^{2+} \cdot 6 \text{HF}$ ^[c]
$r_{\text{Hg}-\text{Xe}}$	276.9(4)	261.3
$r_{\text{Hg}\cdots\text{F}}$	259.4(2), 249.9(2), 246.1(2) 245.4(2), 237.3(2), 227.9(2)	256.8 236.2
$\alpha_{\text{Xe}-\text{Hg}\cdots\text{F}}$	75.24(6), 80.49(6), 83.73(7) 131.06(6), 137.57(6), 140.18(6)	86.7 134.4

[a] Gesamtenergie, korrigiert um Nullpunktenergie: -455.812215 a.u.

[b] Gesamtenergie, korrigiert um Nullpunktenergie: -167.697137 a.u.

[c] Gesamtenergie, unkorrigiert: -769.5592037 a.u.

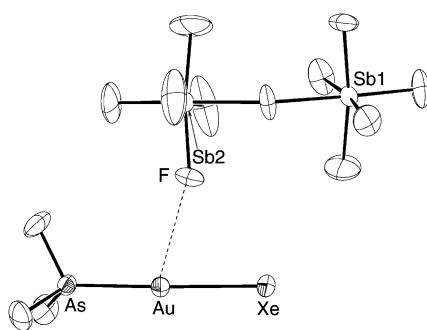


Abbildung 1: Struktur von 1 im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zahlenwerte siehe Tabelle 1.

speziell für die MP2-Näherung optimierten Basissatzes für Gold gelingt die Berechnung der Struktur des $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+$ -Ions mit erstaunlicher Genauigkeit (Tabelle 1). Die berechnete Bindungsenergie von $32.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ zwischen $[(\text{F}_3\text{As})\text{Au}]^+$ und Xe stimmt gut überein mit der Bindungsenergie in $[\text{AuXe}]^+$.^[4] Die Ab-initio-Berechnung erlaubt auch die Vorhersage der Frequenz der Gold-Xenon-Valenzschwingung $\nu(\text{AuXe})$ (147.5 cm^{-1}). Das Raman-Spektrum zeigt eine Bande bei $\tilde{\nu} = 138.3 \text{ cm}^{-1}$, die zweifellos mit der $\delta(\text{SbFSb})$ -Bande des Anions überlagert (Abbildung 2 und Tabelle 2).^[7] Markiert man 1 mit ^{136}Xe (vgl. natürliches Xenon-Isotopengemisch: $M_r = 131.3$), so erscheint diese Bande verschoben bei $\tilde{\nu} = 136.7 \text{ cm}^{-1}$. Die Bande bei $\tilde{\nu} = 190.7 \text{ cm}^{-1}$ zeigt als einzige weitere einen Isotopeneffekt (Verschiebung nach 189.5 cm^{-1} , an der Grenze der Messgenauigkeit). Diese Bande wird der Gold-Arsen-Valenzschwingung zugeordnet, die wegen der Linearität des As-Au-Xe-Gerüstes stark mit der Gold-Xenon-Valenzschwingung koppelt. Auffallend ist, dass die Intensität von $\nu(\text{AuXe})$ deutlich geringer ist als die von $\nu(\text{AuXe}_4, \text{A}_{1g})$ im $[\text{AuXe}_4]^{2-}$ -Ion: Letztere Bande ist außerordentlich stark und dominiert das Raman-Spektrum von $[\text{AuXe}_4]^{2+}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. Auch hier

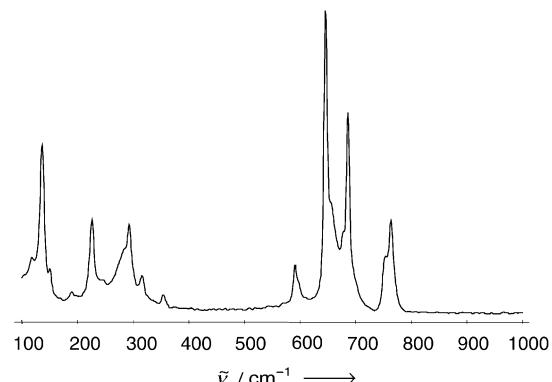


Abbildung 2: Raman-Spektrum von 1. Zahlenwerte siehe *Experimentelles*, Zuordnung siehe Tabelle 2.

Tabelle 2: Experimentelle und berechnete (MP2) Schwingungsfrequenzen von $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+$ in 1 [cm^{-1}].

Raman ^[a]	MP2 ^[a]	Zuordnung ^[b]
764.4(25)	747.6(25)	$\nu_{\text{s}} \text{ AsF}_3$
752.6(10)	764.2(8)	$\nu_{\text{s}} \text{ AsF}_3$
354.9(4)	349.3 (1.5)	$\delta_{\text{s}} \text{ AsF}_3$
260.0(sch) ^[c]	261.9(0.9)	$\delta_{\text{e}} \text{ AsF}_3$
190.7(2)	207.9 (0.6)	$\nu \text{ AuAs}$
138.3(50 ^[d])	147.5 (2.3)	$\nu \text{ AuXe}$
117.2(3 ^[d])	138.0 (0.4)	$\delta_{\text{e}} \text{ AuAsF}_3$
	40.2 (0.1)	$\delta_{\text{e}} \text{ XeAuAs}$

[a] Werte in Klammern sind relative Intensitäten. [b] Stärkste Komponente. [c] sch = Schulter. [d] Überlagert mit $\delta(\text{SbFSb})$ des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions.

gibt die Rechnung eine Antwort: Die berechnete Raman-Intensität von $\nu(\text{AuXe}_4, \text{A}_{1g})$ ist um den Faktor 25 größer als diejenige von $\nu(\text{AuXe})$ im $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+$ -Ion.

Im ^{129}Xe -NMR-Spektrum (^{129}Xe : $I = 1/2$, natürliche Häufigkeit 26.4 %) erwartet man wegen des erforderlichen Xenonüberschusses in der Lösung ein Signal für $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+$ und eines für atomares Xe. Bei Raumtemperatur wird jedoch nur ein Signal bei $\delta = -5180.7 \text{ ppm}$ beobachtet; offenbar findet schneller Austausch statt. Beim Abkühlen auf -30°C verschiebt sich dieses Signal und spaltet auf (Abbildung 3). Das komplexe Erscheinungsbild des Signals kann mit ^{197}Au - ^{129}Xe - (^{197}Au : $I = 3/2$, 100 %) und ^{75}As - ^{129}Xe -Kopplungen (^{75}As : $I = 3/2$, 100 %) erklärt werden: Das große Quadrupolmoment eines oder beider $I = 3/2$ -Kerne führt zu starker Verbreiterung der Signale; das ^{129}Xe -NMR-Signal von $[\text{XeCl}]^+$ (^{35}Cl - ^{37}Cl , $I = 3/2$) hat eine ähnliche Form.^[8] Daneben wird das schärfere Signal für freies Xenon beobachtet.

AsF_3 ist offenbar ein so schlechter Ligand, dass es sogar im Überschuss Xenon nicht zu verdrängen vermag. Im Unterschied dazu entsteht mit dem Homologen PF_3 unter gleichen Bedingungen sofort und irreversibel $[(\text{F}_3\text{P})_2\text{Au}]^+$.^[6] Außer $[(\text{F}_3\text{As})\text{Au}]^+$ und $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+$ sind uns keine arsengebundenen AsF_3 -Komplexe bekannt, wohingegen eine Vielzahl von PF_3 -Komplexen existiert.^[9] In HF/AsF_5 bindet AsF_3 als Ligand an dreiwertige Lanthanoidkationen, die Koordination erfolgt in diesen Spezies jedoch über ein Fluoratom.^[10] Im Unterschied zu PF_3 wird AsF_3 auch nicht

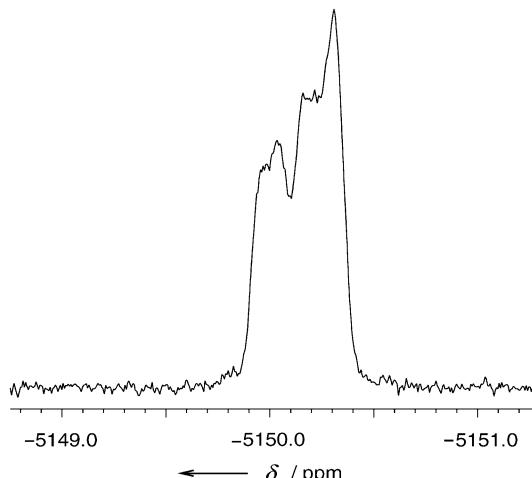


Abbildung 3. ^{129}Xe -NMR-Signal einer Lösung von **1** in HF/SbF_5 bei -30°C in Gegenwart von Xenon. Neben dem scharfen Signal von elementarem Xenon (rechts) erkennt man das infolge Quadrupolwechselwirkungen stark verbreiterte Signal für $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^{2+}$.

durch HF/SbF_5 protoniert.^[11] Damit in Einklang ist, dass die erste Ionisierungsenergie von AsF_3 (13.0 eV) um 0.72 eV höher ist als diejenige von PF_3 (12.28 eV).^[12] Diese Besonderheiten des AsF_3 erklären man gewöhnlich mit mangelnder Abschirmung durch die vollständig besetzte 3d-Schale (Übergangsmetallkontraktion).

Hg^{2+} ist isoelektronisch zu Au^+ . Im Unterschied zu Au^+ sind jedoch Verbindungen wie HgF_2 bekannt, die unkomplexierte Hg^{2+} -Ionen enthalten. HgF_2 reagiert mit einem Überschuss an SbF_5 in Gegenwart von Xenon oberhalb Raumtemperatur. Hierbei entstehen stark lichtbrechende Kristalle, die sich bei Raumtemperatur an feuchter Luft unter Freisetzung von Gas zersetzen. An trockener Luft ist die Verbindung bei Raumtemperatur stabil, unter Xenondruck bis über 60°C . Durch eine Kristallstrukturanalyse wurde die Verbindung als $[\text{HgXe}]^{2+}[\text{SbF}_6]^-[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ identifiziert (**2**, siehe Abbildung 4). Die Quecksilber-Xenon-Bindung ist mit 276.93(4) pm etwa so lang wie die Gold(II)-Xenon-Bindung in $[\text{AuXe}_4]^{2+}$. Die Koordinationssphäre des Quecksilbers wird durch sechs Fluoratome in Abständen zwischen 227.9(2) und 259.4(2) pm vervollständigt. **2** hat eine stark verzerrte überdacht-oktaedrische Struktur, in der das Xenonatom die überdachende Position einnimmt. Für die Berechnung von **2** mit Ab-initio-Methoden haben wir die Fluorantimonate durch HF-Moleküle ersetzt und eine regelmäßige überdacht-oktaedrische Struktur angenommen. So berechnen sich der Quecksilber-Xenon-Abstand zu 267.2 pm und die Quecksilber-Fluor-Abstände zu 236.2 und 256.8 pm (Tabelle 1). In Anbetracht der Vereinfachungen erscheint uns die Übereinstimmung mit dem Experiment zufriedenstellend. Die berechnete Quecksilber-Xenon-Bindungsenergie für $[\text{HgXe}]^{2+} \cdot 6\text{HF}$ beträgt 24.5 kcal mol⁻¹.

Von **2** konnten weder ^{129}Xe - noch ^{199}Hg -NMR-Spektren erhalten werden, da sich die Verbindung in HF-Lösung zersetzt. Das Raman-Spektrum zeigt eine relativ starke Bande bei 139.8 cm^{-1} (138.7 cm^{-1} für $[\text{Hg}^{136}\text{Xe}]^{2+}$), die der Quecksilber-Xenon-Valenzschwingung zugeschrieben wer-

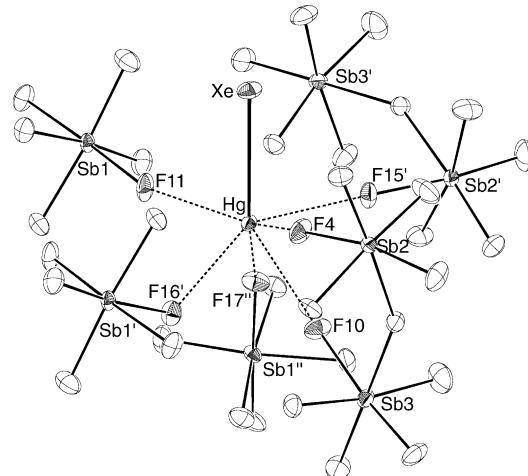


Abbildung 4. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Gezeigt ist die nähre Anionenumgebung eines $[\text{HgXe}]^{2+}$ -Ion. Das Hg^{2+} -Ion ist stark verzerrt überdacht-oktaedrisch koordiniert.

den kann und wiederum mit der $\delta(\text{SbFSb})$ -Bande des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions überlagert. Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen wird im Produkt immer nur die Anionenkombination $[\text{SbF}_6]^-/[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ gefunden. Das Raman-Spektrum einer Probe von Kristallen, von denen mehrere kristallographisch vermessen wurden, ist identisch mit dem Spektrum des Gesamtprodukts. Die Reaktion liefert folglich quantitativ ein einheitliches Produkt.

Abschließend sei noch auf eine Besonderheit dieser Quecksilber-Xenon-Verbindung hingewiesen: Alle bisher bekannten Edelgasverbindungen, auch die neuartigen Gold-Xenon-Verbindungen, benötigen in mindestens einem Schritt ihrer Synthese elementares Fluor (z.B. für die Synthese von AuF_3). **2** ist wohl die erste Edelgasverbindung, deren Synthese ohne Einsatz von elementarem Fluor auskommt: SbF_5 und HgF_2 sind durch Metathesereaktionen erhältlich. Unsere Ergebnisse zeigen, dass eine Vielzahl von Xenon-Metallkomplexen herstellbar sein sollte, wenn es nur gelingt, Ausgangsverbindungen mit ausreichend schwach koordinierenden Metallionen zu erhalten.

Experimentelles

1: Unter Ausschluss von Feuchtigkeit werden 210 mg (0.8 mmol) AuF_3 und 2.29 g (10.6 mmol) SbF_5 in ein Reaktionsrohr aus Polyperfluorvinylether-Tetrafluorethen-Copolymerisat (PFA) eingefüllt. 800 mg (40 mmol) wasserfreies HF und 350 mg (2.6 mmol) AsF_3 werden an einer Edelstahlvakuumapparatur bei -196°C einkondensiert. Erwärmen auf Raumtemperatur führt zu Gasentwicklung (AsF_5) und zur Bildung von wenig schwarzem Niederschlag, wahrscheinlich Gold. Nach Beendigung der Gasentwicklung werden 800 mg (6 mmol) Xenon bei -196°C zukondensiert. Nachdem das Reaktionsrohr verschlossen wurde, kühlte man die Reaktionsmischung von Raumtemperatur auf -50°C ab. Dabei kristallisiert **1** in Form farbloser Nadeln, die sich an Luft sofort schwarz färben; Ausbeute: 750 mg; Schmp. 62°C (Zers.). Das Entfernen von anhaftendem HF/ SbF_5 im Vakuum führt zur Zersetzung der Verbindung.

^{129}Xe -NMR (HF/ SbF_5 , 110.45 MHz, XeOF_4 , 25°C): $\delta = -5180.7$ ppm (s), ^{129}Xe -NMR (HF/ SbF_5 , 110.45 MHz, XeOF_4 , -30°C): 5149.9–

5150.3 ppm (m); Raman (1064 nm, 25°C): $\tilde{\nu}(I_{\text{rel}}) = 764.4(25)$, 752.6(10), 676.5(sch), 666.3(60), 657.7(sch), 646.0(100), 591.0(10), 354.9(4), 316.9(6), 293.3(15), 282.9(sch), 260.0(sch), 226.5(15), 190.7(2), 151.8(3), 138.3(50), 117.2(2) cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall wurde mit einer Spezialapparatur^[13] unter Kühlung und Inertgas auf ein Bruker-SMART-CCD-1000-TM-Diffraktometer montiert und vermessen.^[14] Nach semiempirischer Absorptionskorrektur durch Angleichen symmetriegleicher Reflexe (SADABS) wurden Strukturlösung und Verfeinerung mit den SHELX-Programmen durchgeführt.^[15,16]

Ab-initio-Rechnungen: Programm Gaussian 98.^[17] Møller-Plesset-Näherung 2. Ordnung (MP2) für die Elektronenkorrelation, wie in Gaussian implementiert. Basissätze: 6-31G(d,p) für F und H, wie in Gaussian implementiert. Au und Hg: Relativistisch korrigierte Basissätze für MP2, optimiert von P. Schwerdtfeger und R. Wesendrup, jeweils 9s 9p 6d 4f, mit Pseudopotentialen für 60 Rumpfelektronen. Xe: 6s, 6p, 3d, 1f mit relativistisch korrigiertem Pseudopotential für 46 Rumpfelektronen. As: 3s, 3p, 1d mit Pseudopotential für 28 Rumpfelektronen.^[18]

2: In einem PFA-Reaktionsrohr werden unter Feuchtigkeitsauschluss 130 mg (0.54 mmol) HgF_2 und 4.06 g (18.73 mmol) SbF_5 vorgelegt. Auf diese Mischung werden an einer Edelstahlapparatur 280 mg (14.0 mmol) HF bei -196°C kondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich ein farbloser Feststoff, der teilweise in Lösung bleibt. Dann wird bei Raumtemperatur im Vakuum zur Trockene eingeengt. 10 mg des farblosen Rückstandes werden in eine dickwandige Glasampulle mit 3 mm Innendurchmesser gefüllt und mit 660 mg (3.0 mmol) SbF_5 versetzt. Flüssiges Xenon (220 μL) wird zukondensiert und das Röhrchen abgeschmolzen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur mischen sich SbF_5 und Xenon. Die Reaktionsmischung wird im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend 6 h bei 80°C gehalten. Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur ($0.05^\circ\text{C min}^{-1}$) ergibt farblose, plättchenförmige Kristalle von **2**. Durch Dekantieren des Xenon/ SbF_5 -Überschusses unter Kühlung (-100°C) erhält man das reine, farblose Produkt; Schmp. ca. 30°C (Zers.). Die Reaktion verläuft quantitativ. Raman (1064 nm, 25°C): $\tilde{\nu}(I_{\text{rel}}) = 714(75), 703(20), 687(10), 673(18), 652(100), 640(35), 594(3), 572(5), 553(15), 525(10), 385(3), 341(5), 329(9), 306(8), 289(35), 264(20), 227(30), 209(7), 194(3), 181(2), 140(40), 136(30), 119(10)$ cm^{-1} . Kristallstrukturanalyse erfolgte wie oben beschrieben.^[19]

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-412994 (**1**) und -412993 (**2**) angefordert werden.

Eingegangen am 18. Februar 2003 [Z51208]

Stichwörter: Edelgase · Gold · Quecksilber ·

Supersaure Systeme

- [1] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117–118.
- [2] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470–473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454–456.
- [3] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [4] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrusak, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624–632.
- [5] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2067–2070.
- [6] R. Küster, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 236–240.
- [7] H. Willner, M. Bodenbinder, R. Bröchler, G. Hwang, S. J. Rettig, J. Trotter, B. von Ahsen, U. Westphal, V. Jonas, W. Thiel, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 588–602.
- [8] S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4318–4320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4225–4227.