

- Chem.* **1982**, 47, 1869–1875; c) M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 378–385.
- [7] R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 26, 805.
- [8] Gaussian 94, Revision B.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [9] Das Isotopomer [D<sub>2</sub>]**1** wurde in Anlehnung an Lit. [4] aus Quadricyclanon und Nonadeuterotrimethylsulfoxoniumchlorid hergestellt.
- [10] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2192–2201; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2202–2213.
- [11] Zusammenfassung über das Oxiren-Problem: a) E. Lewars, *Chem. Ber.* **1983**, 83, 519–534; siehe auch: b) E. Lewars, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, 360, 67–80, zit. Lit.; c) G. Maier, C. Schmidt, H. P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2337–2352; Lit. [6].
- [12] W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1583–1621.
- [13] Wenn CH<sub>2</sub> durch SiH<sub>2</sub> ersetzt ist, ist der CO-Komplex H<sub>2</sub>Si·CO das globale Minimum auf der CH<sub>2</sub>O-Si-Energiehyperfläche und kann in einer Matrix isoliert werden: G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf in *Organosilicon Chemistry IV—From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, im Druck.
- [14] G. Vacek, J. M. Galbraith, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, R. H. Nobes, A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8660–8665.

## Isonitrosowasserstoff (Hydroxynitren, HON)\*\*

Günther Maier,\* Hans Peter Reisenauer und Michael De Marco

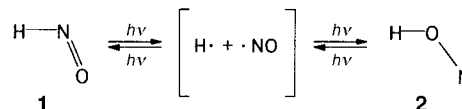
Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

In zahlreichen Arbeiten zeigt sich die Bedeutung von Nitrosowasserstoff HNO **1** für Verbrennungsprozesse, Atmosphärenchemie, Astrophysik und besonders die theoretische Chemie.<sup>[1]</sup> In einigen theoretischen Studien wird auch auf die mögliche Existenz von Isonitrosowasserstoff HON **2** hingewiesen, doch ein experimenteller Beweis für diese Vorhersage fehlte bislang. Hier beschreiben wir, daß Isonitrosowasserstoff in einer Matrix bei 10 K isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert werden kann.

Für die Bildung von HON **2** kann man sich der Methode bedienen, nach der Jacox und Milligan schon 1973 Nitrosowasserstoff HNO **1** hergestellt und in einer Argonmatrix IR-spektroskopisch nachgewiesen haben.<sup>[2]</sup> Dabei werden aus molekularem Wasserstoff in einer Mikrowellenentladung Wasserstoffatome gebildet und diese parallel mit NO zusam-

men mit Argon auf einem 10 K kalten Matrixfenster kondensiert. Das Radikal NO kann dann mit einem Wasserstoffatom Nitrosowasserstoff HNO **1** bilden. Wie wir inzwischen wissen, entsteht dabei auch eine geringe Menge an Isonitrosowasserstoff HON **2**. Bei einer Variante des Verfahrens schleust man NO und H<sub>2</sub> in Argon (Verhältnis 1:2:250) durch die Entladungszone. Dieselben Produkte erhält man auch, wenn die Entladung mit einem Gemisch aus H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und Argon (4:1:1:500) vorgenommen wird.

Unabhängig von der Methode enthält das Matrixspektrum außer den IR-Banden für HNO **1** auch die Banden, die wir HON **2** zuordnen. Dabei fußt die Identifizierung von **2** hauptsächlich auf der Untersuchung des photochemischen Verhaltens des schon bekannten HNO **1**. Daneben werden in wechselnden Mengen weitere Produkte (NH, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OH, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) nachgewiesen. In Analogie zur Photoisomerisierung von Nitrosylcyanid (ONCN) zu Isonitrosylcyanid (NOCN)<sup>[3]</sup> gelingt es, das thermodynamisch stabilere **1** in das energiereichere **2** zu überführen. Bestrahlt man eine Matrix, die HNO **1** enthält, monochromatisch mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm, beobachtet man einen langsamen Rückgang der HNO-Banden bei 2715.1, 1562.5 und 1504.3 cm<sup>-1</sup> bei gleichzeitiger Zunahme von zwei neuen Absorptionsbanden bei 3467.2 und 1095.6 cm<sup>-1</sup>, die wir HON **2** zuordnen. Dabei nimmt auch die Intensität der NO-Bande zu. Belichtet man anschließend mit  $\lambda = 254$  nm, so stellt man ein Verschwinden der HON-Banden und einen erneuten Anstieg der Absorptionen von HNO **1** fest. Auch bei dieser Zweitbestrahlung nimmt die NO-Bande weiter zu. Alle diese Beobachtungen sprechen für ein Photogleichgewicht zwischen HNO **1** und HON **2**, das sich



vermutlich über eine Dissoziation dieser beiden Isomere in H-Atome und NO-Radikale einstellt. Die Lage des Gleichgewichts hängt von der eingestrahlten Wellenlänge ab. Der Anstieg der NO-Konzentration bei der Photoisomerisierung beruht auf einer Käfigflucht der in einer Argonmatrix selbst bei 10 K ziemlich mobilen H-Atome.<sup>[4]</sup>

Belichtungen mit sehr kurzwelligem (248, 193, 185 nm) und langwelligem Licht (> 330 nm) führen zu keiner beobachtbaren Isomerisierung. Die Identifizierung von Isonitrosowasserstoff **2** beruht vor allem auf dem Vergleich des experimentellen mit dem berechneten IR-Spektrum. Abbildung 1 zeigt ein Differenzspektrum, das die Photoisomerisierung von **1** zu **2** dokumentiert. Des weiteren sind zum Vergleich die entsprechenden theoretischen IR-Spektren (Programmpaket Gaussian 94<sup>[5]</sup>) angegeben. Ergänzend haben wir die D- (Abbildung 2) und <sup>15</sup>N-Isotopomere von HON **2** untersucht. Alle Ergebnisse (BLYP<sup>[6]</sup> und QCISD/6-311++G\*\*) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für das dreiatomige, gewinkelte Molekül HON **2** erwartet man, wie auch für HNO **1**, drei IR-aktive Grundschwingungen. Bedingt durch die extrem geringe Intensität der Bande für die NO-Streckschwingung ( $\nu_2$ ), die mit der HON-Beuge-

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. M. De Marco  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
Fax: (+49) 641-99-34309

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

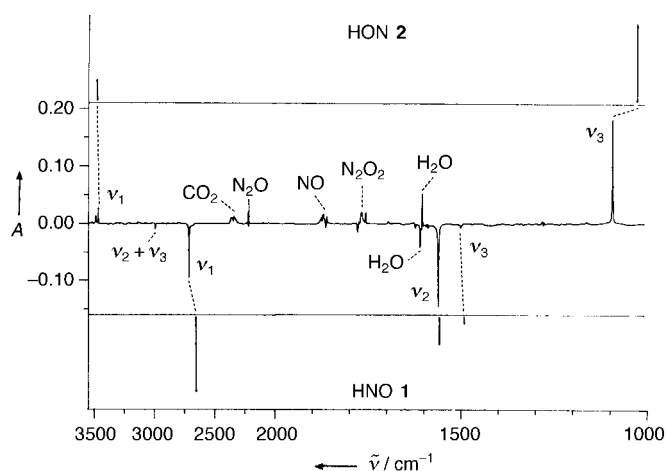


Abbildung 1. Berechnete (BLYP/6-311++G\*\*) und experimentelle IR-Spektren von HNO **1** und HON **2**. Theoretisches Spektrum für **2** oben und für **1** unten, Differenzspektrum (Argonmatrix, 10 K) der photochemischen Isomerisierung von **1** zu **2** in der Mitte. Die untersuchte Matrix wurde über eine Kokondensation einer NO/Ar-Mischung (4:1000) mit durch Mikrowellenentladung erzeugten H-Atomen (H<sub>2</sub>/Ar-Mischung, 8:1000) hergestellt.

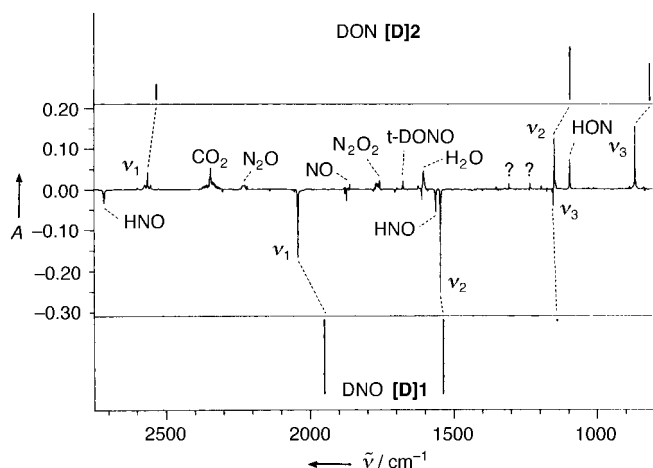


Abbildung 2. Berechnete (BLYP/6-311++G\*\*) und experimentelle IR-Spektren von DNO [D]**1** und DON [D]**2**. Theoretisches Spektrum für [D]**2** oben und für [D]**1** unten, Differenzspektrum (Argonmatrix, 10 K) der photochemischen Isomerisierung von [D]**1** zu [D]**2** in der Mitte. Die untersuchte Matrix wurde über eine Kokondensation einer NO/Ar-Mischung (4:1000) mit durch Mikrowellenentladung erzeugten D-Atomen (D<sub>2</sub>/Ar-Mischung, 8:1000) hergestellt.

schwingung ( $\nu_3$ ) stark gekoppelt ist, lassen sich bei **2** aber nur zwei Absorptionen experimentell registrieren. Sie sind der mit der NO-Streckschwingung gemischten Beugeschwingung ( $\nu_3$ ; 1095.6 cm<sup>-1</sup>) und der OH-Streckschwingung ( $\nu_1$ ; 3467.2 cm<sup>-1</sup>) zuzuordnen. Das berechnete IR-Spektrum von DON läßt einen deutlichen Anstieg der Intensität der Bande für die nun ungekoppelte NO-Streckschwingung erwarten. Entsprechend detektiert man bei der Photoisomerisierung von DNO drei neue Signale, die wir der Beugeschwingung ( $\nu_3$ ; 868.8 cm<sup>-1</sup>), NO-Streckschwingung ( $\nu_2$ ; 1149.0 cm<sup>-1</sup>) und OD-Streckschwingung ( $\nu_1$ ; 2563.6 cm<sup>-1</sup>) von DON [D]**2** zuordnen (Abbildung 2). Vergleicht man die für die Isotopomere HON, HO<sup>15</sup>N, DON und DO<sup>15</sup>N berechneten Isotopenshifts der entsprechenden Banden (Tabelle 1) mit den experimentell ermittelten, so ist wiederum eine gute Übereinstimmung festzustellen. Dabei sind die Spektren von DON und DO<sup>15</sup>N besonders aufschlußreich, weil für diese beiden Spezies alle drei Fundamentalschwingungen beobachtbar sind.

Wie sieht das UV/Vis-Spektrum von **2** aus? Bei der Bestrahlung von **1** mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm beobachtet man das Verschwinden der für **1** charakteristischen, scharfen UV-Banden bei 688, 709 und 761 nm;<sup>[7]</sup> neue Absorptionen im Bereich von 230–1100 nm werden nicht registriert. Dennoch muß **2** unterhalb von 300 nm absorbieren, denn die Verbindung ist gegenüber Bestrahlung mit Wellenlängen >300 nm photostabil, bei Bestrahlung mit 254 nm findet hingegen eine Rückisomerisierung zu **1** statt.

Welche Multiplizität hat der Grundzustand von Isonitrosowasserstoff **2**? Berechnet man die Energiehyperfläche für das System HNO/HON, findet man für HNO **1** einen Singulett-Grundzustand, der gleichzeitig dem globalen Minimum entspricht.<sup>[1, 8]</sup> Für HON **2** wird hingegen ein Triplett-Grundzustand vorhergesagt. Der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand von rund 20 kcal mol<sup>-1</sup> [1, 8] rechtfertigt die Annahme, daß unter unseren Bedingungen der Triplett-Grundzustand vorliegt. In der Tat paßt das gemessene IR-Spektrum besser zu dem für das Triplett-Molekül berechneten (siehe Lit. [8] und eigene Rechnungen).<sup>[9]</sup> Die Isomerisierung HNO zu HON ist also mit einem Multiplizitätswechsel verbunden. Die von Guadagnini et al.<sup>[8]</sup> durchgeführten Rechnungen entsprechen auch insoweit dem Experiment, als die Dissoziation in H und NO energetisch

Tabelle 1. Experimentelle ([cm<sup>-1</sup>], Argonmatrix, 10 K) und berechnete Schwingungsspektren (BLYP und QCISD/6-311++G\*\*) von vier HON-Isotopomeren (relative Intensitäten in Klammern).

	Typ <sup>[a]</sup>			HON	HO <sup>15</sup> N	DON	DO <sup>15</sup> N
$\nu_1$	A'	OH str	exp.	3467.2 (19)	3466.4 (19)	2563.6 (28)	2564.6 (20)
			theor. <sup>[b]</sup>	3479.8 (27)	3479.8 (27)	2532.8 (30)	2532.8 (31)
			theor. <sup>[c]</sup>	3780.3 (42)	3780.3 (44)	2751.9 (42)	2751.9 (43)
$\nu_2$	A'	NO str	exp.	— <sup>[d]</sup>	— <sup>[d]</sup>	1149.0 (100)	1127.9 (100)
			theor. <sup>[b]</sup>	1157.7 (0)	1145.7 (0)	1092.2 (100) <sup>[i]</sup>	1071.6 (100) <sup>[k]</sup>
			theor. <sup>[c]</sup>	1232.1 (1)	1222.4 (5)	1171.1 (100) <sup>[j]</sup>	1149.2 (100) <sup>[l]</sup>
$\nu_3$	A'	bend	exp.	1095.6 (100)	1085.6 (100)	68.8 (79)	867.2 (74)
			theor. <sup>[b]</sup>	1030.2 (100) <sup>[e]</sup>	1020.7 (100) <sup>[g]</sup>	815.2 (70)	813.6 (72)
			theor. <sup>[c]</sup>	1142.5 (100) <sup>[f]</sup>	1129.1 (100) <sup>[h]</sup>	895.8 (81)	893.9 (52)

[a] str = Streckschwingung, bend = Beugeschwingung. [b] BLYP/6-311++G\*\*. [c] QCISD/6-311++G\*\*. [d] Wegen zu geringer Intensität nicht meßbar.

[e] Absolute Intensität: 163 km mol<sup>-1</sup>. [f] Absolute Intensität: 177 km mol<sup>-1</sup>. [g] Absolute Intensität: 160 km mol<sup>-1</sup>. [h] Absolute Intensität: 168 km mol<sup>-1</sup>.

[i] Absolute Intensität: 76 km mol<sup>-1</sup>. [j] Absolute Intensität: 95 km mol<sup>-1</sup>. [k] Absolute Intensität: 73 km mol<sup>-1</sup>. [l] Absolute Intensität: 93 km mol<sup>-1</sup>.

niedriger liegt als ein cyclischer Übergangszustand für die direkte Umwandlung von **1** und **2**, sei es auf der Singulett- oder Triplett-Energiehyperfläche.

Was ist zur Geometrie von **2** zu sagen? Nach den Rechnungen von Guadagnini et al.<sup>[8]</sup> weist Isonitrosowasserstoff **2** eine typische OH-Bindungslänge auf ( $d = 0.984 \text{ \AA}$ ; *trans*-HONO:  $d(\text{OH}) = 0.98 \text{ \AA}$ ), der NO-Abstand ( $1.323 \text{ \AA}$ ) ist sehr groß und liegt zwischen dem einer Doppelbindung (*trans*-HONO:  $d(\text{N}=\text{O}) = 1.20 \text{ \AA}$ ) und einer Einfachbindung (*trans*-HONO:  $d(\text{N}-\text{O}) = 1.46 \text{ \AA}$ ). Diese Strukturdaten sprechen für den Nitrencharakter von Isonitrosowasserstoff **2**. Es ist danach gerechtfertigt, dieses Molekül als „Hydroxynitren“ aufzufassen.

Eingegangen am 27. Juli 1998 [Z12206]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 108–110

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Isomerisierungen • Matrixisolation • Nitrene • Photochemie

- [1] D. H. Mordaunt, H. Flöthmann, M. Stumpf, H.-M. Keller, C. Beck, R. Schinke, K. Yamashita, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 6603–6615, zit. Lit.
- [2] M. E. Jacox, D. E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, 48, 536–559.
- [3] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, M. Naumann, M. De Marco, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1785–1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1707–1709.
- [4] K. H. Gödderz, N. Schwentner, M. Chergui, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 451–458.
- [5] Gaussian 94, Revision B.1: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Alalam, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Derees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [6] Übersicht: L. J. Bartolotti, U. Flurchick, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, 7, 187–216.
- [7] G. W. Robinson, M. McCarty, Jr., *Can. J. Phys.* **1958**, 63, 1590–1591.
- [8] R. Guadagnini, G. C. Schatz, S. P. Walch, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 774–783.
- [9] Die Triplett-Multiplizität des HON-Grundzustands sollte sich prinzipiell ESR-spektroskopisch belegen lassen. Von eigenen Messungen haben wir abgesehen, da das zu erwartende relevante Signal außerhalb des Meßbereichs unseres Geräts liegen sollte.

## Spin-Bahn-Kopplung versus VSEPR-Methode: Hat das Tetrafluorid des überschweren Edelgases 118 eine nichtplanare Struktur?\*

Clinton S. Nash und Bruce E. Bursten\*

Als in den neunziger Jahren die überschweren Elemente 110, 111 und 112 von Armbruster und Mitarbeitern entdeckt wurden,<sup>[1]</sup> wurden Eigenschaften und Chemie neu entdeckter Elemente wieder interessant.<sup>[2, 3]</sup> Die Elemente 110–112 füllen den 6d-Block des Periodensystems auf. Als nächste Elemente wird man wahrscheinlich diejenigen vom 7p-Block mit den Ordnungszahlen 113–118 entdecken. Davon sollte das letzte ein Edelgas sein, mit einer  $7s^2 6d^{10} 7p^6$ -Elektronenkonfiguration, also einer abgeschlossenen Schale. Seine Eigenschaften sollten denen der schweren Edelgase Xe und Rn ähneln, die bekanntlich Verbindungen mit elektronegativen Elementen wie F bilden.<sup>[4]</sup>

Die Voraussage der Strukturen von Edelgasverbindungen war einer der großen Erfolge des Valence-Shell-Electron-Repulsion(VSEPR)-Modells von Gillespie und Nyholm, sowohl in der ursprünglichen<sup>[5]</sup> als auch in der verfeinerten jetzigen Version.<sup>[6]</sup> Dieses einfache und pädagogisch nützliche Modell lieferte völlig korrekt für  $\text{NgF}_2$  und  $\text{NgF}_4$  ( $\text{Ng} = \text{Edelgas}$ ) lineare bzw. quadratisch-planare Molekülgeometrien, basierend auf einer trigonal-bipyramidalen und einer oktaedrischen Anordnung der Elektronenpaare. Im folgenden betrachten wir die Edelgastetrafluoride  $\text{XeF}_4$ , dessen Struktur bekannt ist,<sup>[7]</sup>  $\text{RnF}_4$ , dessen Struktur noch nicht endgültig charakterisiert wurde,<sup>[8]</sup> und  $(118)\text{F}_4$ . Wir interessieren uns für die chemische Bindung in Verbindungen der überschweren Elemente unter anderem wegen der enorm großen Spin-Bahn-Effekte, die bei Elementen hoher Ordnungszahl auftreten.<sup>[9]</sup> Solche relativistischen Effekte können die Eigenschaften dieser Atome und ihrer Verbindungen sehr stark beeinflussen. So haben Kaldor et al. mit relativistischen Coupled-cluster-Rechnungen gezeigt, daß durch die relativistische Stabilisierung des 8s-Orbitals das Element 118 eine nur geringe Elektronenaffinität hat, was in der Gruppe der Edelgase einzigartig ist.<sup>[10]</sup> Wir haben kürzlich vorhergesagt, daß das überschwere Wasserstoffhalogenid  $\text{H}(117)$  aufgrund von Spin-Bahn-Effekten eine ungewöhnlich lange und starke Bindung aufweist.<sup>[11]</sup> Hier berichten wir darüber, daß der Einfluß der Spin-Bahn-Effekte auf die Bindung in  $(118)\text{F}_4$  so

[\*] Prof. B. E. Bursten

Department of Chemistry, The Ohio State University  
Columbus, OH 43210 (USA)  
Fax: (+1) 614-688-3306  
E-mail: bursten.1@osu.edu

Dr. C. S. Nash  
The Glenn T. Seaborg Institute for Transactinium Science  
Lawrence Livermore National Laboratory  
Livermore, CA 94550 (USA)  
Fax: (+1) 925-422-3610  
E-mail: nash6@llnl.gov

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences, vom US Department of Energy (Grant DE-FG02-86ER13529), vom Ohio Supercomputer Center und vom National Energy Research Supercomputer Center gefördert. Wir danken W. C. Ermler, D. C. Hoffman, R. M. Pitzer und P. Schwerdtfeger für hilfreiche Hinweise.