

niedriger liegt als ein cyclischer Übergangszustand für die direkte Umwandlung von **1** und **2**, sei es auf der Singulett- oder Triplet-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 Å) 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. Alaham, 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. Flurhick, *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  $7s^26d^{10}7p^6$ -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 Molekülgometrien, 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.

groß ist, daß eine mit dem VSEPR-Modell nicht vereinbare tetraedrische Struktur bevorzugt wird.

An  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{RnF}_4$  und  $(118)\text{F}_4$  wurden Rechnungen zur Elektronenstruktur mit Korrelation durchgeführt, und zwar mit der relativistischen Konfigurationswechselwirkungs-(RCI)-Methode unter expliziter Berücksichtigung (oder Vernachlässigung) des Spin-Bahn-Operators.<sup>[12]</sup> Die Ng-F-Bindungslänge wurde in quadratisch-planarer ( $D_{4h}$ ) oder tetraedrischer Geometrie ( $T_d$ ) durch Ein-Punkt-Rechnungen optimiert (Tabelle 1). Ähnlich wie bei anderen neueren relativistischen Untersuchungen an  $\text{XeF}_4$ ,<sup>[15, 16]</sup> ergibt sich auch aus unseren RCI-Rechnungen die experimentell beobachtete quadratisch-planare Struktur für dieses Molekül. Die berech-

Tabelle 1. Relative Minimumenergien und optimierte Ng-F-Bindungslängen aus RCI-Rechnungen an  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{RnF}_4$  und  $(118)\text{F}_4$ , ohne und mit Berücksichtigung von Spin-Bahn(SB)-Effekten.

Molekül	Geometrie	ohne SB-Effekte		mit SB-Effekten	
		$E^{[a]}$ [eV]	Ng-F [Å]	$E^{[a]}$ [eV]	Ng-F [Å]
$\text{XeF}_4$	$D_{4h}$	0.0	1.95	0.0	1.95
	$T_d$	5.66		4.96	
$\text{RnF}_4$	$D_{4h}$	0.0	2.04	0.0	2.05
	$T_d$	4.92		2.56	
$(118)\text{F}_4$	$D_{4h}$	0.0	2.13	0.24	2.15
	$T_d$	4.25		0.0	2.14

[a] Die relative Energie der höherenergetischen Geometrie wurde bei dem optimierten Ng-F-Abstand der niedrigerenergetischen Geometrie berechnet.

nete Xe-F-Gleichgewichtsbindungslänge (1.95 Å) stimmt ausgezeichnet mit dem Wert aus Neutronenbeugungsexperimenten (1.951 Å)<sup>[17]</sup> und dem kürzlich mit hochauflösender Infrarotspektroskopie bestimmten Wert (1.935 Å)<sup>[16]</sup> überein. Bei einer Bindungslänge von 1.95 Å hat die tetraedrische Struktur von  $\text{XeF}_4$  eine um etwa 5 eV höhere Energie als die quadratisch-planare. Ein ähnliches Resultat finden wir für  $\text{RnF}_4$ : Hier wird eine quadratisch-planare Struktur mit einer Rn-F-Bindungslänge von 2.05 Å vorhergesagt, und die tetraedrische Struktur liegt bei dieser Bindungslänge energetisch etwa 2.5 eV höher. Unsere Voraussage für die Bindungslänge von  $\text{RnF}_4$  liegt nahe bei dem von Dolg et al.<sup>[18]</sup> vorhergesagten Wert von 2.025 Å. Für die beiden Substanzen  $\text{XeF}_4$  und  $\text{RnF}_4$  liegt im gesamten Bereich der untersuchten Bindungslängen die tetraedrische Struktur stets bei beträchtlich höherer Energie als die quadratisch-planare, sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung.

Ohne Spin-Bahn-Kopplung folgt aus den RCI-Rechnungen für  $(118)\text{F}_4$  eine quadratisch-planare Struktur, ähnlich der von  $\text{XeF}_4$  und  $\text{RnF}_4$ , mit einer (118)-F-Bindungslänge von 2.14 Å (Tabelle 1). Die Energie der tetraedrischen Struktur liegt damit bei dieser Bindungslänge mehr als 4 eV höher und bei allen untersuchten Bindungslängen immer deutlich höher als die der quadratisch-planaren Struktur (Abbildung 1). Für eine separate SCF-RECP-Optimierung der Geometrie wurde  $C_{2v}$ -Symmetrie zugrunde gelegt; so konnten wir das Kontinuum der Strukturen von quadratisch-planar ( $D_{4h}$ ) über bisphenoidal (Sägebockstruktur,  $C_{2v}$ ) bis tetraedrisch ( $T_d$ ) unter einer gemeinsamen Symmetrie untersuchen. Trotz der

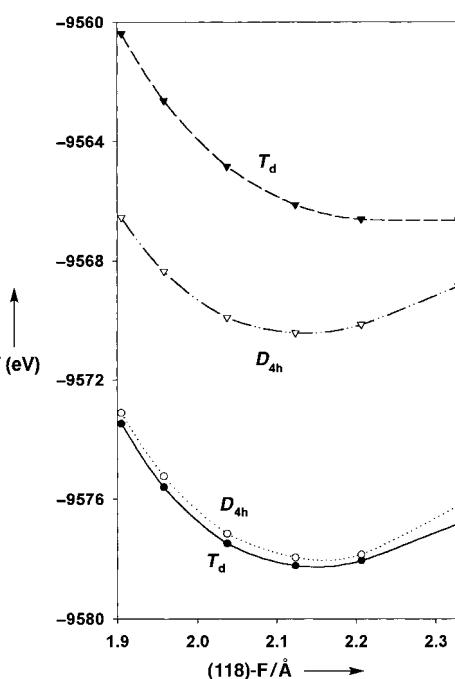


Abbildung 1. RCI-Energien des  $(118)\text{F}_4$ -Moleküls als Funktion der (118)-F-Bindungslänge bei quadratisch-planarer ( $D_{4h}$ ) und tetraedrischer Symmetrie ( $T_d$ ), ohne ( $\nabla$  bzw.  $\blacktriangledown$ ) und mit Spin-Bahn-Kopplung ( $\circ$  bzw.  $\bullet$ ).

verringerten Symmetrie konvergierten die Rechnungen ebenfalls zu einer quadratisch-planaren Struktur mit einer Bindungslänge von 2.124 Å. Offensichtlich nimmt  $(118)\text{F}_4$  bei Nichtberücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungs-Effekten die von der VSEPR-Methode vorhergesagte Geometrie ein.

Berücksichtigt man bei den Rechnungen an  $(118)\text{F}_4$  die Spin-Bahn-Kopplung, so ändert sich die Situation erheblich, wie in Abbildung 1 gezeigt ist. Die Potentialflächen für die tetraedrische und die quadratisch-planare Struktur fallen nahezu zusammen, wobei die tetraedrische Struktur bei allen untersuchten Bindungslängen bei einer geringfügig niedrigeren ( $< 0.5$  eV) Energie liegt. Für die (118)-F-Bindungslängen erhält man in beiden Geometrien nahezu den gleichen Wert: 2.14 und 2.15 Å für die tetraedrische bzw. die quadratisch-planare Anordnung. Die energetische Nähe der beiden Potentialflächen zueinander sollte bei unserer Konfigurationswahl für die RCI-Rechnungen auch dann bestehen bleiben, wenn man eine stärkere Elektronenkorrelation berücksichtigt. Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß für  $(118)\text{F}_4$  die tetraedrische Struktur leicht bevorzugt ist, oder zumindest, daß das Molekül im wesentlichen eine nichtstarre Struktur aufweist. Interessanterweise ergab eine Ein-Punkt-RCI-Rechnung, daß die Energie einer intermedialen  $C_{2v}$ -Struktur zwischen den optimierten tetraedrischen und quadratisch-planaren Anordnungen etwas höher liegt als die einer der beiden höhersymmetrischen Strukturen.

Im VSEPR-Modell folgt die quadratisch-planare Struktur der NgF<sub>4</sub>-Moleküle aus der Anwesenheit von sechs Elektronenpaar-Aufenthaltsbereichen, von denen vier für die Ng-F-Bindungen genutzt werden. Aus den Ergebnissen in Abbildung 1 geht klar hervor, daß für die Voraussage einer nicht mit dem VSEPR-Modell in Einklang stehenden tetraedri-

schen Struktur von  $(118)\text{F}_4$  Spin-Bahn-Effekte verantwortlich sind. Da die Spin-Bahn-Kopplung die Trennung zwischen räumlichen und Spinkoordinaten aufhebt, fällt es schwer, eine einfache auf Orbitalen beruhende Erklärung für diese offensichtlich außergewöhnliche Geometrie zu geben. Die einfachste sich anbietende Erklärung hängt mit dem Einfluß des Spinoperators auf die Valenzatomorbitale von  $(118)$  zusammen, den wir mit atomaren relativistischen Dirac-Hartree-Fock-Rechnungen<sup>[19]</sup> untersucht haben (Tabelle 2). Wie er-

Tabelle 2. Nichtrelativistische Hartree-Fock- und relativistische Dirac-Hartree-Fock-Orbitaleigenwerte ( $\epsilon$ ) sowie radiale Erwartungswerte ( $\langle r \rangle$ ) für die ns- und np-Orbitale von Rn und  $(118)$ .

Orbital	Element Rn		Element 118		
	$\epsilon$ [eV]	$\langle r \rangle$ [Å]	Orbital	$\epsilon$ [eV]	$\langle r \rangle$ [Å]
nichtrelativistisch				nichtrelativistisch	
6s	−23.78	1.14	7s	−21.06	1.28
6p	−11.65	1.35	7p	−10.73	1.49
relativistisch				relativistisch	
$6s_{1/2}$	−29.19	1.02	$7s_{1/2}$	−36.25	0.96
$6p_{1/2}$	−14.71	1.19	$7p_{1/2}$	−20.29	1.09
$6p_{3/2}$	−10.45	1.37	$7p_{3/2}$	−8.25	1.58

wartet, wird bei Berücksichtigung relativistischer Effekte das  $7s$ -Orbital von  $(118)$  energetisch erheblich stabilisiert und in radialer Richtung kontrahiert. Des weiteren spaltet die Spin-Bahn-Kopplung die  $7p$ -Orbitale von  $(118)$  sehr stark in niedrigerenergetische  $7p_{1/2}$ - und höherenergetische  $7p_{3/2}$ -Spinoren auf. Gegenüber den  $7p_{3/2}$ -Spinoren sind die  $7p_{1/2}$ -Spinoren um 12 eV stabilisiert und um 0.5 Å in radialer Richtung kontrahiert. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, sind diese Effekte bei den Orbitalen von  $(118)$  viel größer als bei den entsprechenden Orbitalen von Rn. Durch die große relative energetische Stabilisierung und die radiale Kontraktion stehen die  $7p_{1/2}$ - und  $7p_{3/2}$ -Spinoren von  $(118)$  für bindende Wechselwirkungen mit den F-Atomen nicht zur Verfügung. So werden aus den vier Elektronen, die durch diese Spinoren beschrieben werden, stereochemisch inaktive „inerte Paare“.<sup>[9e]</sup> Aus der Sicht des VSEPR-Modells wurde die Zahl der Elektronenpaar-Aufenthaltsbereiche von sechs auf vier vermindert, was nach diesem Modell zu einer tetraedrischen Anordnung führt. Das Auftreten von inerten Paaren und des erwarteten großen Radius von  $(118)$  stimmt mit unserer Vorhersage überein, daß die tetraedrische und die quadratisch-planare Form von  $(118)\text{F}_4$  nahezu isoenergetisch sind, was eine bemerkenswerte Konsequenz großer Spin-Bahn-Kopplungseffekte ist.

Eingegangen am 20. Juli 1998 [Z12183]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 151–153

**Stichwörter:** Edelgase • Elektronenstruktur • Spin-Bahn-Kopplung • Transuranelemente • VSEPR-Modell

[1] a) S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Hessberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Muenzenberg, H. J. Schoett, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, *Z. Phys. A* **1996**, *354*, 229; b) P. Armbruster, *Bull. Soc. Fr. Phys.* **1996**, *107*, 6.

[2] Beispiele: a) V. Pershina, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1977; b) M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*(12), 48–54.

- [3] Nomenklatur: Für unbenannte Elemente wird das Atomsymbol in Form der in Klammern geschriebenen Ordnungszahl dargestellt, z. B.  $(118)$ .
- [4] *Noble-Gas Compounds* (Hrsg.: H. H. Hyman), University of Chicago Press, Chicago, **1963**.
- [5] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 339.
- [6] R. J. Gillespie, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 495.
- [7] P. Laszlo, G. J. Schrobilgen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 479.
- [8] a) V. V. Avrorin, R. N. Kraskova, V. D. Nefedov, M. A. Toropova, *Radiokhimiya* **1981**, *23*, 879; b) L. Stein, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3670.
- [9] Übersichtsartikel über relativistische Effekte: a) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271; b) P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276; c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563; d) W. C. Ermler, R. B. Ross, P. A. Christiansen, *Adv. Quantum Chem.* **1988**, *19*, 139; e) M. Pepper, B. E. Bursten, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 719; f) K. Balasubramanian, *Relativistic Effects in Chemistry, Part A: Theory and Techniques*, Wiley, New York, **1997**.
- [10] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, P. Pyykkö, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 5350.
- [11] C. S. Nash, B. E. Bursten, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Einzelheiten zu den Rechnungen: Die RCI-Rechnungen wurden mit Pitzers Modifikation des COLUMBUS-Quantenchemie-Programms durchgeführt, mit der auch Spin-Bahn-Potentiale berücksichtigt werden können.<sup>[13]</sup> Die Rumpfelektronen wurden durch formkonsistente relativistische Effective-core-Potentiale (RECPs) ersetzt, die auch Spin-Bahn-Operatoren enthalten.<sup>[14]</sup> Der Valenzbasissatz bestand aus  $(6p6sd1f)$ -Gauß-Funktionen, kontrahiert auf  $[5p5sd1f]$ . Der aktive Raum in den Spin-Bahn-Cl-Rechnungen bestand aus einfachen Anregungen von 24 Elektronen in 12 doppelt besetzten Molekülorbitalen in 14 virtuelle Orbitale. Ausgewählte doppelte Anregungen wurden ebenfalls in den aktiven Satz aufgenommen. Für eine typische Rechnung benötigten wir 3876 Konfigurationen und 24657 Determinanten bei  $T_d$ -Symmetrie sowie 1548 Konfigurationen und 9633 Determinanten bei  $D_{4h}$ -Symmetrie. Vollständige und detaillierte Angaben zu den Rechnungen finden sich an anderer Stelle.<sup>[11]</sup>
- [13] a) R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, F. B. Brown, J. G. Zhao, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1989**, *22*, 149; b) A. Chang, R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2500.
- [14] a) R. B. Ross, J. M. Powers, T. Atashroo, W. C. Ermler, L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6654, **1994**, *101*, 10198; b) C. S. Nash, B. E. Bursten, W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5133.
- [15] a) J. Styszynski, G. L. Malli, *Int. J. Quantum Chem.* **1995**, *55*, 227; b) J. Styszynski, X. Cao, G. L. Malli, L. Visscher, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 601.
- [16] H. Bürger, S. Ma, J. Breidung, W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4945.
- [17] J. H. Burns, P. A. Agron, H. A. Levy, *Science* **1963**, *139*, 1208.
- [18] M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, P. Schwerdtfeger, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1265.
- [19] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311.