

SCHWINGUNGSSPEKTREN UND NORMALKOORDINATENANALYSE VON CF₃-VERBINDUNGEN

XXVI *. MOLEKÜLSTRUKTUREN UND SCHWINGUNGSSPEKTREN VON α -CF₃HgN₃ UND CF₃HgNCO

D.J. BRAUER, H. BÜRGER *, G. PAWELKE,

Anorganische Chemie, Fachbereich 9, Gesamthochschule, D-5600 Wuppertal (B.R.D.)

K.H. FLEGLER und A. HAAS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. Mai 1978)

Summary

The crystal structures of the isostructural compounds α -CF₃HgN₃ (I) and CF₃HgNCO (II) were determined by X-ray methods. Centrosymmetric dimers are formed with weak Hg—N' bonds of 2.74(2) Å in I and 2.88(2) Å in II. The Hg—N distance and Hg—N—N angle are 2.02(2) Å and 127(2)° in the monomeric fragment of I, the corresponding values in II are 2.03(2) Å and 137(2)°. Raman and, in part, IR spectra of both compounds in the solid state were recorded and assigned for C_s and C_{2h} symmetry of the monomers and dimers, respectively. A normal coordinate analysis proved that the stretching vibrations of the (HgN)₂ four-membered ring appeared at ~400 and ~75 cm⁻¹; the force constants amounted to ~2.0 for the short and to ~0.25 × 10² N/m for the long HgN bonds.

Zusammenfassung

Die Strukturen der isostrukturellen Verbindungen α -CF₃HgN₃ (I) und CF₃HgNCO (II) wurden röntgenographisch bestimmt. Über schwache Hg—N'-Bindungen von 2.74(2) bzw. 2.88(2) Å bilden sich zentrosymmetrische Dimere aus. Die Hg—N-Abstände der monomeren Einheiten betragen 2.02(2) bzw. 2.03(2) Å, die Hg—N—N- bzw. Hg—N—C-Winkel 127(2) bzw. 137(2)°. Von den beiden Verbindungen wurden Festkörper-Raman-Spektren sowie teilweise IR-Spektren aufgenommen und für C_s- bzw. C_{2h}-Symmetrie der Monomeren bzw. Dimeren

* Für XXV. Mitt. s. Ref. 1.

zugeordnet. Über eine Normalkoordinatenanalyse wurde gezeigt, dass die Valenzschwingungen des $(\text{HgN})_2$ -Vierrings bei ~ 400 und $\sim 75 \text{ cm}^{-1}$ liegen; die HgN-Kraftkonstanten betragen ~ 2.0 bzw. $\sim 0.25 \times 10^2 \text{ N/m}$ für die kurzen bzw. langen HgN-Bindungen.

Einführung

In voraufgegangenen Untersuchungen der Molekülstruktur und der Schwingungsspektren von CF_3 -Derivaten elektropositiver Elemente haben wir gefunden, dass Fernwechselwirkungen der F-Atome der CF_3 -Gruppe mit einem elektropositiven Metall-Atom für den Aufbau im Kristall von mehr oder weniger bestimmendem Einfluss sind. Während im $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_3]$ 4 der 10 nächsten $\text{K}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen mit Abständen von 2.85 bis 3.32 Å von der CF_3 -Gruppe ausgehen [2], treten in dem in Kristall, Lösung und Gas monomeren $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ [3] sechs gleiche, 3.181(7) Å lange $\text{Hg}\cdots\text{F}$ -Kontakte auf, die zum Kristallaufbau wesentlich beitragen.

Die physikalischen Eigenschaften wie die geringe Flüchtigkeit und Löslichkeit der kürzlich dargestellten Verbindungen CF_3HgNNN und CF_3HgNCO [4] liessen die Frage aufkommen, ob diese Moleküle im festen Zustand über stärkere $\text{Hg}\cdots\text{F}$ -Wechselwirkungen als im $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ assoziiert sind oder aber, wie im CH_3HgNNN [5], Hg—N-Brücken für die Assoziation verantwortlich sind. Wir haben aus diesem Grund die isosteren Moleküle CF_3HgNNN und CF_3HgNCO einer Einkristall-Strukturanalyse sowie schwingungsspektroskopischen Untersuchungen unterzogen.

Die Einkristall-Raman-Spektren von CF_3HgNNN schienen auf den ersten Blick nicht reproduzierbar zu sein, bis sich herausstellte, dass CF_3HgNNN in zwei polymorphen Formen (α und β) auftritt, deren erstere mit CF_3HgNCO fast identische Spektren liefert und mit diesem auch isostrukturell ist, während sich α - und β - CF_3HgNNN voneinander erheblich unterscheiden.

Wir berichten im folgenden über Struktur und Schwingungsspektren von α - CF_3HgNNN und CF_3HgNCO ; auf die Untersuchungen an β - CF_3HgNNN wird zu einem späteren Zeitpunkt eingegangen [6].

Röntgenstrukturanalyse

Experimentelles

Durch Umkristallisation erhält man, je nach Bedingungen, monoklines α - oder orthorhombisches β - CF_3HgN_3 ; Raumgruppe und Gitterkonstanten von β - CF_3HgN_3 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Monokline, mit α - CF_3HgN_3 isomorphe Kristalle von CF_3HgNCO wurden durch Sublimation (1 Torr, 80–90°C) erhalten.

Im Röntgenstrahl zerfällt CF_3HgNCO langsam, α - CF_3HgN_3 innerhalb von 3 Stunden, so dass trotz kürzestmöglicher Messzeit 6 α - CF_3HgN_3 -Kristalle für einen vollständigen Datensatz benötigt wurden.

Beide Datensätze wurden einschliesslich für Absorptionseffekte korrigiert. Benutzte Programme sind in [2] und [7] zitiert, experimentelle Einzelheiten in Tabelle 1 zusammengefasst.

TABELLE 1
KRISTALLDATEN

	α -CF ₃ HgN ₃	β -CF ₃ HgN ₃	CF ₃ HgNCO
<i>a</i> (Å)	9.720(3) ^a	13.68(5)	9.449(2)
<i>b</i> (Å)	5.721(1)	6.81(3)	6.115(1)
<i>c</i> (Å)	9.938(3)	10.50(4)	9.772(2)
β (°)	116.05(3)	—	116.43(1)
<i>z</i>	4	8	4
<i>d</i> _{ber} (g/cm ³)	4.17	4.23	4.09
μ -Mo-K α (cm ⁻¹)	309.5	—	304.0
<i>t</i> (°C)	23	23	20
Raumgruppe	C _{2h} ⁵ (P2 ₁ /c)	D _{2h} ¹⁵ (Pbca)	C _{2h} ⁵ (P2 ₁ /c)
Diffraktometer	Siemens AED	—	Nonius CAD-4
λ (Å)	0.70926 (Mo-K α_1) 0.71354 (Mo-K α_2)	1.5418 (CuK α)	0.71069 (MoK $\bar{\alpha}$)
Monochromator	Zr-Filter	—	Graphit
Messverfahren	5-Wert θ — 2θ	—	ω — 2θ
θ -Grenzen (°)	2.0—20.0	—	0.5—23.0
Messgeschwindigkeit (2 θ° /min)	20.00	—	1.67—10.00
Gemessene Reflexe (<i>hkl</i> , $\bar{h}kl$)	1276	—	819
Unabhängige Reflexe	460	—	694
davon mit $I > 2\sigma(I)$	414	—	600
Kristallzerfall (%)	<28	—	<13

^a Geschätzte Fehler der letzten Ziffern in Klammern.

Die Struktur von α -CF₃HgN₃ wurde mit konventionellen Methoden gelöst und bis zu $R = \Sigma \|F_0| - |F_c|\| / \Sigma |F_0| = 0.034$ und $R_w = [\Sigma w \|F_0| - |F_c|\|^2 / \Sigma w |F_0|^2]^{1/2} = 0.049$ verfeinert. Die Berechnungen des Isocyanats wurden mit den letzten Azid-Parametern (Tabelle 2) begonnen; die Verfeinerung konvergiert mit $R = 0.057$ und $R_w = 0.070$. Mit den Isocyanat-Parametern (Tabelle 3) wurden 0.001 niedrigere R -Werte als für eine Cyanat-Struktur erzielt. Statistisch gesehen begünstigen die beobachteten Intensitäten somit eine Hg—NCO-Anordnung [8]. In allen F_c -Rechnungen fanden dispersionskorrigierte [9] Streufaktoren neutraler Atome [10] Verwendung [11]. Abgesehen von der Substitution N(1) = N, N(2) = C(2) und N(3) = O stimmt die Notation von Azid und Isocyanat (Fig. 1) überein. Abstände und Winkel sind in Tabelle 4 bzw. 5 zusammengestellt. Librationskorrekturen [12] der CF₃Hg-Einheiten von Azid und Isocyanat überschritten nur bei C—F-Abständen (0.06 Å) 0.75 σ .

Beschreibung der Kristallstrukturen

Die isostrukturellen Kristalle von α -CF₃HgN₃ und CF₃HgNCO sind in der ersten Näherung aus monomeren Molekülen aufgebaut, die sich über Hg—N-Brücken dimerisieren und über längere Hg—N- bzw. Hg—O-Wechselwirkungen in Schichten anordnen.

Obwohl die berechneten Fehler der Atomlagen ausser für Hg mit denen anderer Strukturbestimmungen von Schwermetall-Komplexen vergleichbar sind und angesichts der Kristallzersetzung befriedigen, sind sie für eine eingehende Diskussion der Dimensionen der CF₃-, N₃- und NCO-Gruppen zu gross. Allerdings liegt keine dieser Dimensionen (Tabellen 4 und 5) ausserhalb der üblichen Bereiche für Verbindungen der CF₃-Gruppe mit einem elektropositiven Element

(Fortsetzung s. S. 394)

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN VON α -CF₃HEtN₃

x	y	z	U(11) ^a	U(22)	U(33)	U(12)	U(13)	U(23)
Hg	0.2173(1)	0.4423(2)	0.5818(1)	0.0346(8)	0.0403(8)	0.0031(4)	0.0135(5)	-0.0045(4)
F(1)	0.277(2)	0.026(3)	0.466(3)	0.06(1)	0.16(2)	0.01(1)	0.02(1)	-0.06(1)
F(2)	0.438(3)	0.072(3)	0.581(2)	0.14(2)	0.08(1)	0.08(1)	0.04(1)	0.08(1)
F(3)	0.452(2)	0.262(3)	0.515(2)	0.09(1)	0.17(2)	0.01(1)	0.09(1)	0.01(1)
N(1)	0.078(2)	0.695(4)	0.594(3)	0.06(1)	0.09(1)	0.02(1)	0.04(1)	0.01(1)
N(2)	0.113(2)	0.856(4)	0.680(2)	0.085(2)	0.05(1)	-0.01(1)	0.06(1)	-0.01(1)
N(3)	0.147(2)	1.010(5)	0.755(3)	0.05(1)	0.12(2)	0.09(1)	0.04(2)	-0.04(2)
C	0.349(3)	0.201(4)	0.560(3)	0.03(1)	0.06(2)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)

^a Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form $\exp[-2\pi^2(U(11)x^2 + U(22)y^2 + U(33)z^2 + 2U(12)xy + 2U(13)xz + 2U(23)yz)]$.

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN VON CF₃HEtNCO

x	y	z	U(11) ^a	U(22)	U(33)	U(12)	U(13)	U(23)
Hg	0.2223(1)	0.4472(1)	0.5776(1)	0.0335(7)	0.0411(7)	0.0030(4)	0.0101(5)	-0.0052(3)
F(1)	0.271(2)	0.051(3)	0.451(3)	0.10(2)	0.11(2)	0.01(1)	0.02(1)	-0.05(1)
F(2)	0.436(3)	0.083(4)	0.676(2)	0.14(2)	0.06(1)	0.08(1)	0.01(1)	0.03(1)
F(3)	0.462(3)	0.271(3)	0.509(3)	0.12(2)	0.20(2)	0.02(1)	0.11(2)	0.01(1)
O	0.138(3)	1.009(4)	0.753(3)	0.09(1)	0.07(1)	-0.01(1)	0.02(1)	-0.04(1)
N	0.097(2)	0.700(4)	0.604(2)	0.09(1)	0.04(1)	0.01(1)	-0.00(1)	-0.04(1)
C(1)	0.350(3)	0.203(4)	0.549(3)	0.06(2)	0.05(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(2)	0.121(3)	0.848(5)	0.580(3)	0.06(2)	0.05(1)	0.01(1)	0.02(1)	-0.01(2)

^a Siehe Tabelle 2.

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (Å) VON α -CF₃HgN₃ UND CF₃HgNCO

α -CF ₃ HgN ₃		CF ₃ HgNCO	
Hg—C	1.96(2)	Hg—C(1)	2.02(2)
Hg—N(1)	2.02(2)	Hg—N	2.03(2)
Hg—N(1) ^I ^a	2.74(2)	Hg—N ^I	2.88(2)
Hg—N(3) ^{II}	3.02(3)	Hg—O ^{II}	2.92(2)
Hg—N(3) ^{III}	3.25(3)	Hg—O ^{III}	3.46(2)
Hg—F(2) ^{IV}	3.22(2)	Hg—F(2) ^{IV}	3.16(2)
C—F(1)	1.34(3)	C(1)—F(1)	1.30(3)
C—F(2)	1.35(3)	C(1)—F(2)	1.35(3)
C—F(3)	1.31(2)	C(1)—F(3)	1.35(3)
N(1)—N(2)	1.20(3)	N—C(2)	1.13(3)
N(2)—N(3)	1.11(3)	C(2)—O	1.18(4)

^a Die Lagekoordinaten r der gestrichenen Atome leiten sich aus den Tabellen 2 und 3 wie folgt ab: $r^I = -x, 1-y, 1-z$; $r^{II} = x, 1.5-y, z-0.5$; $r^{III} = x, y-1, z$; $r^{IV} = 1-x, 0.5+y, 1.5-z$.

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE WINKEL (°) VON α -CF₃HgN₃ UND CF₃HgNCO

α -CF ₃ HgN ₃		CF ₃ HgNCO	
C—Hg—N(1)	177.3(9)	C(1)—Hg—N	178.3(10)
C—Hg—N(1) ^I ^a	106.3(9)	C(1)—Hg—N ^I	102.2(9)
N(1)—Hg—N(1) ^I	72.6(8)	N—Hg—N ^I	78.8(8)
Hg—C—F(1)	116(2)	Hg—C(1)—F(1)	116(2)
Hg—C—F(2)	119(2)	Hg—C(1)—F(2)	115(2)
Hg—C—F(3)	119(2)	Hg—C(1)—F(3)	114(2)
F(1)—C—F(2)	98(2)	F(1)—C(1)—F(2)	102(2)
F(1)—C—F(3)	102(2)	F(1)—C(1)—F(3)	106(2)
F(2)—C—F(3)	99(2)	F(2)—C(1)—F(3)	102(2)
Hg—N(1)—Hg ^I	107.4(9)	Hg—N—Hg ^I	101.2(9)
Hg—N(1)—N(2)	127(2)	Hg—N—C(2)	137(2)
Hg ^I —N(1)—N(2)	124(2)	Hg ^I —N—C(2)	120(2)
N(1)—N(2)—N(3)	176(2)	N—C(2)—O	176(3)

^a Siehe Tabelle 4.

TABELLE 6

VERGLEICH DER Hg—N UND Hg—O ABSTÄNDE (Å) IN AZIDO- UND ISOCYANATO-QUECKSILBER-VERBINDUNGEN

Verbindung	Atompaar	intramolekularer Abstand	intermolekularer Abstand unter 3.30 Å
β -Hg(N ₃) ₂ ^a	Hg—N _{α}	2.04(2) ^b	2.80
	Hg—N _{α}	2.14(2)	2.67
	Hg—N _{α}		2.78
	Hg—N _{α} ^c		2.97, 3.16
CH ₃ HgN ₃ ^d	Hg—N _{α} ^c	2.22(14)	2.95(14), 3.17(13)
	Hg—N _{α} ^c		2.87(11), 3.21(9)
α -CF ₃ HgN ₃ ^e	Hg—N _{α}	2.02(2)	2.74(2)
	Hg—N _{α}		3.02(3), 3.25(3)
KHg(NCO) ₃ ^f	Hg—N	2.10	
	Hg—N ^c		2.47, 2.27
	Hg—N ^c	2.07	3.04, 3.04
CF ₃ HgNCO ^e	Hg—N	2.03(2)	2.88(2)
	Hg—O		2.92(2)

^a Ref. 14, 2 unabhängige N₃-Gruppen. ^b Fehlerabweichungen, sofern bekannt, in Klammern. ^c Dieses N-Atom bildet zwei intermolekulare Hg—N-Kontakte aus. ^d Ref. 5. ^e Diese Arbeit. ^f Ref. 16.

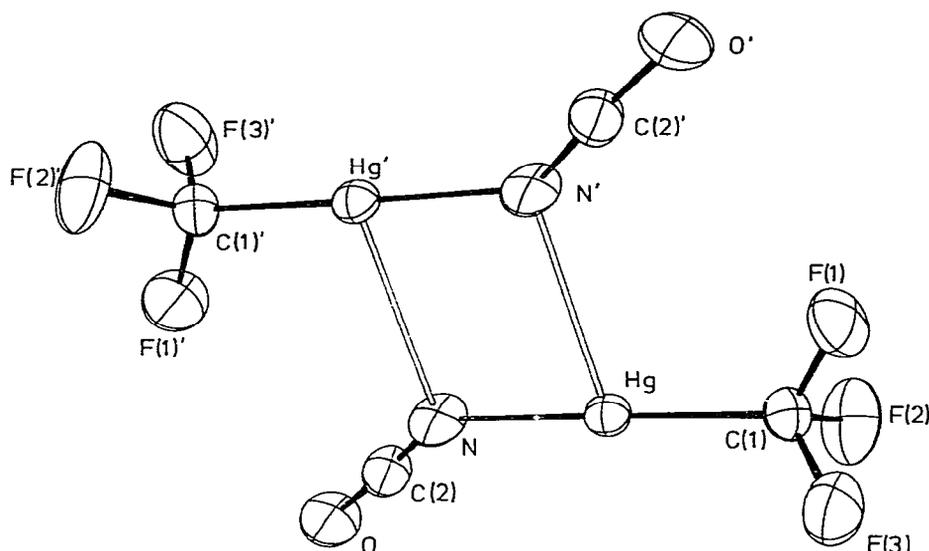


Fig. 1. Strukturmodell und Notation für CF_3HgNCO und entsprechend $\alpha\text{-CF}_3\text{HgN}_3$.

[3,13] bzw. für N_3^- [5,14,15] und NCO -Komplexe [16,17].

Die Winkel C-Hg-N im Azid ($177.3(9)^\circ$) und Isocyanat ($178.3(10)^\circ$) sind nahezu gestreckt, die gefundenen C-Hg -Abstände von $1.96(2)$ bzw. $2.02(2)$ Å sind deutlich kürzer als im $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$, $2.109(16)$ Å [3]. Die übereinstimmenden Hg-N -Abstände im Azid ($2.02(2)$ Å) und Isocyanat ($2.03(2)$ Å) sind im Schnitt kürzer als im $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ [14] und $\text{KHg}(\text{NCO})_3$ [16] (Tabelle 6), stimmen jedoch mit dem Wert von $2.017(5)$ Å [18] des Bis(pyrrolyl)-Derivates $\text{Hg}[\text{NC}_4(\text{SCF}_3)_4]_2$ [19] überein. Das Azid ist mit $127(2)^\circ$ an $\text{N}(1)$ stärker als das Isocyanat ($137(2)^\circ$) abgewinkelt [15], doch weniger als $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$, $120(2)$ und $111(2)^\circ$ [14]. Die aus den Koordinaten von $\text{KHg}(\text{NCO})_3$ in [16] berechneten intramolekularen Hg-N-C -Bindungswinkel (beide 125°) sind ebenfalls kleiner als im CF_3HgNCO .

C -, $\text{N}(2)$ - und $\text{N}(3)$ -Atome im Azid bzw. entsprechende Atome im Isocyanat weichen von der Ebene der planaren $(\text{Hg-N})_2$ -Vierringe übereinstimmend $\pm(-0.08, 0.20$ und 0.32 Å) bzw. $\pm(-0.05, 0.16$ und 0.30 Å) ab; diese Werte sind für verbrückte Azide typisch [15]. Deutliche Unterschiede treten bei $\text{Hg-N}'$ -Abständen (Notation s. Tabelle 5), $2.74(2)$ bzw. $2.88(2)$ Å, und den $\text{Hg-N-Hg}'$ -Winkeln, $107.4(9)$ bzw. $101.2(9)^\circ$, auf.

Über $3.02(3)$ Å lange $\text{Hg-N}(3)''$ - bzw. $2.92(2)$ Å lange $\text{Hg-O}''$ -Kontakte bilden die Dimeren in der bc -Ebene Schichten aus, während die noch längeren $\text{Hg-N}(3)'''$ - bzw. $\text{Hg-O}'''$ -Kontakte die Bindung in den Schichten nur geringfügig verstärken (Fig. 2). Dagegen sind CH_3HgN_3 -Kristalle aus fast planaren Streifen von HgNHgN_3 -Sechsringen aufgebaut (Fig. 3), die über längere Hg-N_α - und Hg-N_γ -Wechselwirkungen (Tabelle 6) zu Schichten zusammentreten [14]. Sechs- und siebenfach koordinierte Hg -Atome wurden in $\text{KHg}(\text{NCO})_3$ [16] bzw. $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ [14] (Tabelle 6) gefunden.

Zwischen den Schichten befinden sich auch die kürzesten intermolekularen Hg-F -Abstände, die mit $3.22(2)$ Å im Azid und $3.16(2)$ Å im Isocyanat so lang

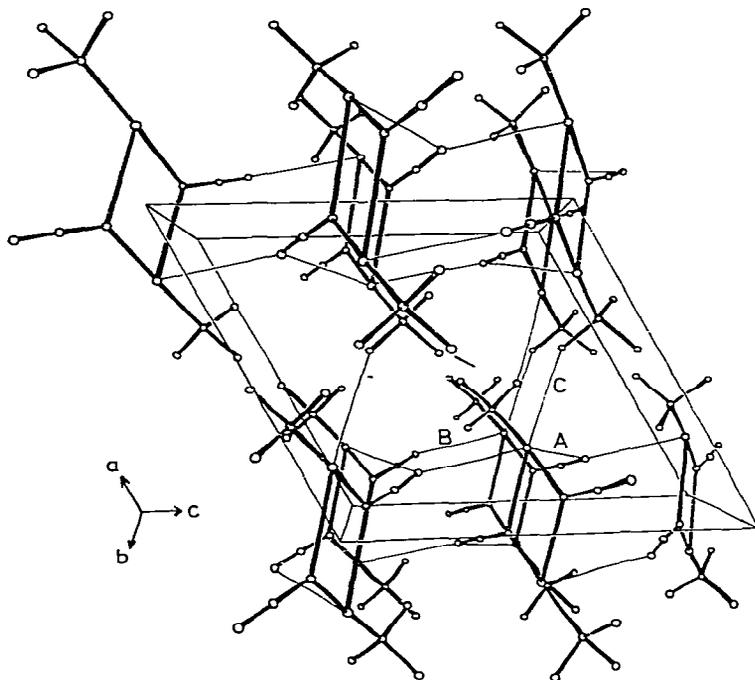


Fig. 2. Elementarzelle von α - CF_3HgN_3 . Intermolekulare Wechselwirkungen: A = $\text{Hg-N(3)}^{\text{III}}$, B = $\text{Hg-N(3)}^{\text{II}}$, und C = $\text{Hg-F(2)}^{\text{IV}}$.

wie im $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ [3] sind. Die CF_3 -Gruppen begrenzen die Schichten (Fig. 2), und die kürzesten intermolekularen $\text{F}\cdots\text{F}$ -Kontakte, 2.94(2) Å im Azid und 2.93(2) Å im Isocyanat, entsprechen dem Van der Waals-Durchmesser eines F-Atoms, 2.94 Å [20].

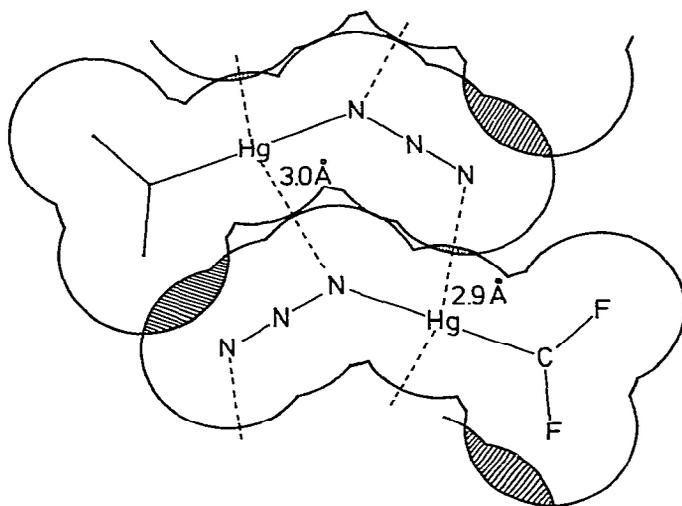


Fig. 3. Strukturmodell mit α - CF_3HgN_3 in der Struktur von CH_3HgN_3 [5].

Diskussion

Koordinative Wechselwirkungen können sich zwischen leeren p -Funktionen sp -hybridisierter Hg-Atome und nichtbindenden Elektronenpaaren von weniger als 3.15–3.30 Å entfernten N_3^- - und NCO-Gruppen [14,20] benachbarter Moleküle ausbilden. Der Vergleich von Strukturdaten bekannter kristalliner HgN_3^- - und $HgNCO$ -Verbindungen (Tabelle 6) zeigt, dass die Zahl solcher koordinativer Hg–N- und Hg–O-Kontakte und die Längen intramolekularer Hg–N-Bindungen in der Reihe $Hg(N_3)_2 > CH_3HgN_3 \sim KHg(NCO)_3 > CF_3HgN_3 \sim CF_3HgNCO$ abnehmen. Die Verstärkung durch intermolekulare auf Kosten der intramolekularen Hg–N-Bindungen reduziert durch eine hohe Zahl koordinativer Hg–N-Wechselwirkungen [15] die kinetische Schwelle für den Zerfall der Hg-Azide und kann den Stabilitätsabfall in der Reihe $CF_3HgN_3 > CH_3HgN_3 \gg Hg(N_3)_2$ im Festzustand erklären.

Aus Fig. 3, der CF_3HgN_3 -Verbindung in einem Teil der CH_3HgN_3 -Struktur [5], geht hervor, dass die gegenüber den CH_3 -Gruppen ca. 50% grösseren CF_3 -Gruppen nicht ohne weiteres in diese Struktur passen. Andererseits ist auch klar, dass im Sinne einer dichten Packung die α - CF_3HgN_3 -Struktur für CH_3HgN_3 nicht attraktiv ist.

Die vorliegenden Strukturanalysen zeigen, dass intermolekulare Hg–F-Fernwechselwirkungen, obwohl länger und sicherlich schwächer als entsprechende Hg–N- und Hg–O-Kontakte, auch in Anwesenheit von N- und O-Atomen Koordinationsstellen an Hg-Atomen blockieren können. Aus den Unterschieden in den Hg–N–X-Winkeln und Hg–N'-Abständen schliessen wir beim Isocyanat auf einen höheren Anteil der Grenzstruktur $Hg-N \equiv C - \overline{O}$ als beim Azid. Diese Schlussfolgerung entspricht unserer Erwartung.

Die Kürzung des Hg–C-Bindungsabstands um ca. 0.1 Å durch N_3^- - oder NCO-Substitution einer CF_3 -Gruppe des $(CF_3)_2Hg$ ist merkwürdig, zumal in der Reihe $(CH_3)_2Hg$ [21], CH_3HgJ , CH_3HgBr , CH_3HgCl nur eine Änderung von 0.03 Å gefunden wurde [22]. Dieses Phänomen findet in den im folgenden diskutierten Schwingungsspektren keine Bestätigung. Zur Klärung dieser Anomalie sind weitere und genaue Strukturuntersuchungen an CF_3HgX -Verbindungen wünschenswert.

Schwingungsspektren

Allgemeines

Aus der Gruppe der CF_3 -Hg-Verbindungen sind bisher $(CF_3)_2Hg$ [3] und CF_3HgCH_3 bzw. CF_3HgCD_3 [23] intensiv schwingungsspektroskopisch untersucht worden. CF_3HgN_3 und CF_3HgNCO wurden lediglich durch einige IR-Frequenzen charakterisiert [4]. Eine Diskussion der IR-Spektren von $Hg(N_3)_2$ findet sich bei [24]. Über die IR- und Ra-Spektren von $KHg(NCO)_3$ und $RbHg(NCO)_3$ wird in [16] berichtet.

Aus der vorstehenden Röntgenstrukturanalyse geht hervor, dass α - CF_3HgN_3 und CF_3HgNCO im festen Zustand als Dimere vorliegen und die Symmetrie C_{2h} besitzen. Tabelle 7 gibt die Verteilung der Grundschnwingungen ν_1 – ν_{42} dieses Dimeren wieder. Im Vergleich zu einem CF_3HgNXY -Monomeren, das bei Winkelung am N-Atom und spezieller Orientierung der CF_3 -Gruppe C_s -Symmetrie besitzt, treten die $<200\text{ cm}^{-1}$ erwarteten Schwingungen ν_{13} , ν_{14} , ν_{21} , ν_{27} ,

TABELLE 7

GRUNDSCHWINGUNGEN DER MOLEKÜLE $(CF_3HgNXY)_2$, SYMMETRIE C_{2h}

	a_g (Ra)	b_g (Ra)	a_u (IR)	b_u (IR)
$\nu_s(CF_3)$	ν_1			ν_{30}
$\delta_s(CF_3)$	ν_2			ν_{31}
$\nu_{as}(CF_3)$	ν_3	ν_{15}	ν_{22}	ν_{32}
$\delta_{as}(CF_3)$	ν_4	ν_{16}	ν_{23}	ν_{33}
$\rho(CF_3)$	ν_5	ν_{17}	ν_{24}	ν_{34}
$\nu(HgC)$	ν_6			ν_{35}
$\nu(HgN)$	ν_7			ν_{36}
$\nu(NX)$	ν_8			ν_{37}
$\nu(XY)$	ν_9			ν_{38}
$\delta(CHgN)$	ν_{10}	ν_{18}	ν_{25}	ν_{39}
$\delta(HgNX)$	ν_{11}			ν_{40}
$\delta(NXY)$	ν_{12}	ν_{19}	ν_{26}	ν_{41}
$\nu(HgN^*)$	ν_{13}			ν_{42}
$\delta(NHgN^*)$	ν_{14}		ν_{27}	
$\tau(CF_3)$		ν_{20}	ν_{28}	
δ (Ring o.p.)		ν_{21}	ν_{29}	

ν_{29} und ν_{42} zusätzlich auf; die a' -Schwingungen des Monomeren finden sich beim Dimeren in a_g und b_u , die a'' -Schwingungen in a_u und b_g . Sieht man von den genannten zusätzlichen 6 Schwingungen ab, so sollten die IR- und Raman-Spektren $>200\text{ cm}^{-1}$ angesichts der Länge der HgN' -Bindung (2.75 bzw. 2.88 Å) praktisch identisch sein und somit die aus jedem der beiden Spektren gewonnene Information das vollständige Schwingungsspektrum des Monomeren enthalten. Von weiterem Interesse ist die Frage, inwieweit in den Spektren die Bildung eines Dimeren erkennbar wird, d.h. welche Schwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten der HgN' -Bindung zuzuordnen sind.

Experimentelles

$\alpha\text{-CF}_3\text{HgN}_3$ wurde durch Umkristallisation aus Äther/Cyclohexan-Gemischen in Form dünner Nadeln von $\sim 0.4\text{ mm}$ Durchmesser erhalten; bei langsamem Einengen gesättigter Lösungen bei tiefer Temperatur entsteht $\beta\text{-CF}_3\text{HgN}_3$. $\alpha\text{-CF}_3\text{HgN}_3$ ist metastabil und wandelt sich durch Spuren von Verunreinigungen in $\beta\text{-CF}_3\text{HgN}_3$ um, was am Auftreten von zwei Ra-Linien bei 407 und 431 cm^{-1} bei gleichzeitigem Verschwinden der Linie bei 399 cm^{-1} feststellbar ist. Darüber hinaus ist das Ra-Spektrum von $\beta\text{-CF}_3\text{HgN}_3 <160\text{ cm}^{-1}$ wesentlich linienreicher als jenes des $\alpha\text{-CF}_3\text{HgN}_3$. Ra-Spektren abgekühlter Schmelzen von CF_3HgN_3 gleichen jenen des $\alpha\text{-CF}_3\text{HgN}_3$. Versuche zur Aufnahme von IR-Spektren von $\alpha\text{-CF}_3\text{HgN}_3$ schlugen fehl, da sich hierbei stets $\beta\text{-CF}_3\text{HgN}_3$ bildete. Das IR-Spektrum von CF_3HgNCO zeigte je nach Präparationsbedingungen eine unterschiedliche Bandenzahl bzw. Frequenzaufspaltungen. Die IR-Frequenzen liegen bei 261 m, 395 m, 257 vw, 612 m, 665 m/720 m, ~ 1060 vvs, ~ 1135 vvs, 1360 m, 2210 vvs, 2850 w, 3390 w, 3480 w, 3554 w cm^{-1} und stimmen weitgehend mit den in [4] angegebenen Werten überein; sie gehen vermutlich auf die gleiche Modifikation wie das Ra-Spektrum zurück. Die Ra-Spektren von CF_3HgN_3 und CF_3HgNCO wurden wie in [3] beschrieben registriert.

TABELLE 8

RAMAN-SPEKTREN VON α -CF₃HgN₃ UND CF₃HgNCO, BERECHNETE FREQUENZEN (cm⁻¹) UND IHRE POTENTIALENERGIEVERTEILUNG $V(k)$ ^a

CF ₃ HgN ₃		CF ₃ HgNCO		V (k)
beob.	ber.	beob.	ber.	
—	36	—	29	77(14), 20(10)/90(14), 12(10)
60vs		50vs		Gitterschwingung
73vs	74	62vs	62	38(11), 24(10), 19(13), 11(14)/44(11), 36(13), 12(10)
87vs	88	85vs	80	54(13), 33(10)/46(10), 41(13)
140w	140	140w	140	92(18), 12(17)
198s	195	171w	177	36(11), 22(13), 13(10), 11(14)/41(11), 23(13), 22(10), 14(7)
213(sh)		180(sh)		
254s	254	255s	254	86(5)
	256	256s	256	87(17), 10(16), 10(18)
263s	261	264s	260	73(6), 13(2)
399s	400	404s	400	~69(7), 22(12)
	526		526	77(4)
526w	526	527w	526	77(16)
588vw	587	612vw	613	100(19)
667m	669	662m	662	~79(12), 20(11), 15(7)
720s	721	722s	721	45(1), 33(2)
1052w				
1064w	1070	1062w	1070	100(3), 20(4)
1078w	1071	1080w	1071	100(15), 20(16)
1090w				
1147w				
1151w	1151	1151m	1151	59(1), 62(2), 21(6)
1296w		1300w		2 × 667/662 = 1334/1324
1351w	1326	1375m	1354	47(8), 42(9)/53(9), 32(8)
2035vw				2093 — 60 = 2033
2061m				
2093w	2077	2175	2175	58(9), 50(8)/67(8), 48(9)

^a $V(k) = F_{\text{dia}} \times L_{ik}^2 \times 100 / \sum_{ij} F_{ij} \times L_{ik} \times L_{jk}$ für $V(k) > 10$.

Ergebnisse

Da die an Einkristallen aufgenommenen Ra-Spektren qualitativ den IR-Spektren überlegen waren und beim CF₃HgN₃ sicherer die Anwesenheit der β -Modifikation auszuschliessen gestatteten, beschränken wir uns im folgenden auf die in Tabelle 8 zusammen mit den berechneten Schwingungsfrequenzen und der zugehörigen Potentialenergieverteilung (PEV) wiedergegebenen Ra-Spektren. Fig. 4 stellt das Ra-Spektrum von α -CF₃HgN₃ dar. Erwartungsgemäss zeigen die beiden isostrukturellen Verbindungen praktisch identische Schwingungsspektren, die eine gemeinsame Schwingungsanalyse sinnvoll erscheinen lassen.

CF₃-Schwingungen. Für die Zuordnung der CF₃-Schwingungen bietet sich der Vergleich mit (CF₃)₂Hg [3] an. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet und ermöglicht eine analoge Zuordnung gemäss ~1150 (ν_1), 721 (ν_2), 1070 (ν_3/ν_{15}), 526 (ν_4/ν_{16}), 254 (ν_5/ν_{17}) sowie 263 (ν_6).

N₃- bzw. NCO-Schwingungen. Von den N₃- bzw. NCO-Schwingungen liegt ν_8 , vom Charakter her als asymmetrische NXY-Schwingung zu bezeichnen, isoliert bei ~2060/2093 bzw. 2175 cm⁻¹. Die dazugehörige ν_9 tritt, wie für Azide und Cyanate typisch, als Fermi-Dublett $\nu_9/2 \nu_{12}$ bei 1296/1351 bzw. 1300/1375

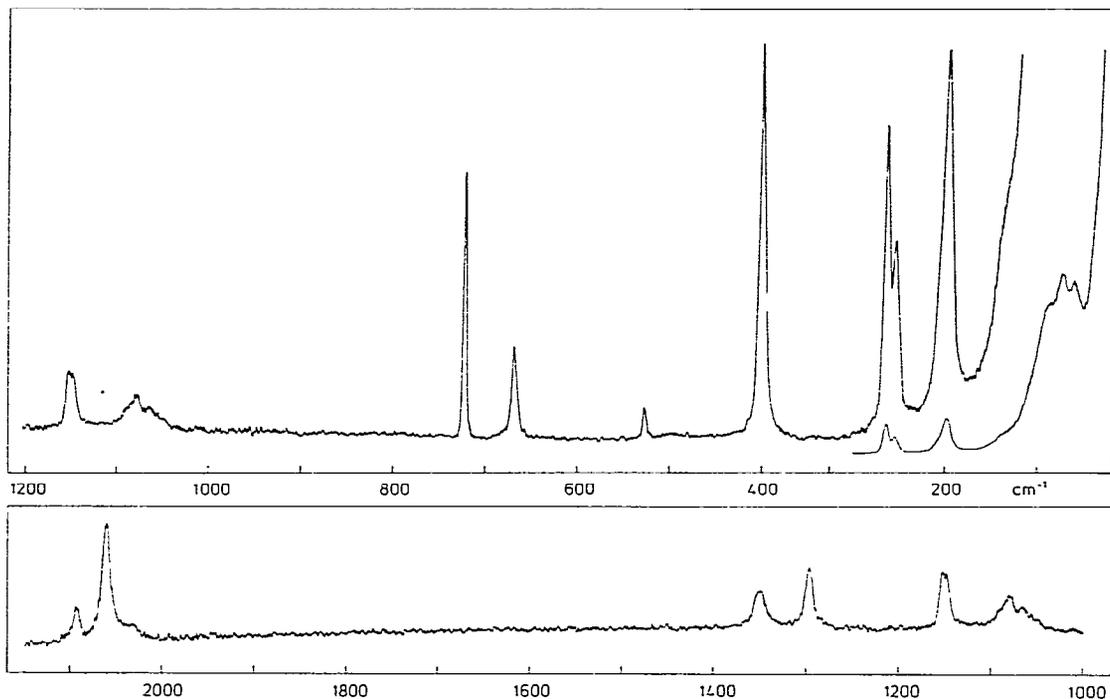


Fig. 4. Raman-Spektrum von α -CF₃HgN₃, Kristallpulver; Anregung Kr⁺ 6471 Å, 300 mW an der Probe, Spalt 2 cm⁻¹.

cm⁻¹ auf. ν_{12} wird damit den Ra-Linien bei 667 bzw. 662 cm⁻¹ zugeordnet. Die ν_{12} entsprechende b_g -Schwingung ν_{26} sinkt bemerkenswerterweise auf 588 bzw. 612 cm⁻¹ ab. Für ν_7 kommen nur die intensiven Ra-Linien bei 399 bzw. 404 cm⁻¹ in Frage, die jenen im Hg(N₃)₂ (425/410) cm⁻¹ [14] entsprechen. ν_{11} lässt sich mit einer starken Ra-Linie bei 198 bzw. 171 cm⁻¹ verknüpfen; die entsprechenden Deformationsschwingungen des Hg(N₃)₂ liegen ebenfalls bei ~190 bis 140 cm⁻¹ [24].

In den Ra-Spektren verbleiben noch Linien bei 140, 87, 75 und 60 bzw. 140, 85, 63 und 50 cm⁻¹, die sowohl Gitterschwingungen als auch den Schwingungen der HgN'-Brücke zugeordnet werden können. Die Normalkoordinatenanalyse (NCA) legt für diese Schwingungen eine Zuordnung gemäss 140 cm⁻¹ ν_{18} , 87 bzw. 85 cm⁻¹ ν_{13} und 73 bzw. 62 cm⁻¹ ν_{13} nahe, während die Linien bei 60 bzw. 50 cm⁻¹ als Gitterschwingungen anzusprechen sind.

Normalkoordinatenanalyse

Bei der im folgenden beschriebenen NCA wurde für die Berechnung der G-Matrix von den Parametern der Röntgenstrukturanalyse ausgegangen, C-Hg-N, N₃ und NCO linear sowie der durch Dimerisierung gebildete (HgN)₂-Vierring planar angenommen. Für die Geometrie der CF₃-Gruppe wurden für beide Moleküle einheitlich die Werte für CF₃HgNCO gewählt, letztlich auch deshalb, weil kleinere FCF-Winkel als 104° zu unvernünftigen CF-Kraftkonstanten führen. Zur Berechnung der F-Matrix wurde von Kraftfeldern mit Inkremen-

TABELLE 9

VON NULL VERSCHIEDENE, AUF 100 (pm) ABSTANDSNORMIERTE SYMMETRIEKRAFTKONSTANTEN ($10^2 N/m$) VON $\alpha\text{-CF}_3\text{HgN}_3$ UND CF_3HgNCO ^a

	$\alpha\text{-CF}_3\text{HgN}_3$	CF_3HgNCO
F_{ij}, ij	77	2.00
	88	12.41
	99	13.38
	1111	0.48
	1212	0.68
	1313	0.31
	1414	0.30
	711	-0.05
	712	0.05
	99	1.08
	1112	0.09

^a Konstant: 11 6.30; 22 1.76; 33 = 1515 4.44; 44 = 1616 1.66; 55 = 1717 0.68; 66 2.37; 1010 0.60; 1818 0.63; 1919 0.65; 12 0.85; 16 0.14; 26 -0.25; 34 = 1516 -0.65; 35 = 1517 0.35; 45 = 1617 -0.15; 67 0.25; 78 0.10; 1011 0.06; 1012 -0.06; 1314 -0.05; 1819 0.14.

ten von $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ [3], N_3^- [25] bzw. NCO^- [25] ausgegangen und, wie in [1] beschrieben, verfeinert. Tabelle 9 gibt die endgültigen Symmetriekraftkonstanten wieder. Man erkennt, dass zur Wiedergabe der CF_3 -Schwingungen Abweichungen zu dem von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ übernommenen Ausgangskraftfeld nötig sind, die jedoch von den kleinen FCF-Winkeln verursacht werden. Die Kraftkonstanten für die N_3^- - bzw. NCO^- -Gruppen sind als normal anzusehen. Bemerkenswert ist darüber hinaus, dass die grosse Masse des Hg-Atoms als Sperre wirkt, die Kopplungen zwischen CF_3^- - und NXY -Schwingungen unterbindet.

Der Einfluss der Dimerisierung auf das Schwingungsspektrum ist gering und nur $<200 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Von besonderem Interesse ist die "intermolekulare" Hg-N'-Kraftkonstante, für deren Grössenordnung die Badger-Regel bei Bindungslängen von 2.75 bzw. 2.88 Å mit 0.4 bzw. $0.35 \times 10^2 N/m$ Anhaltspunkte liefert. Die über die NCA erhaltenen Werte liegen mit 0.31 bzw. $0.21 \times 10^2 N/m$ etwas niedriger.

Tabelle 10 gibt die wichtigsten inneren Kraftkonstanten und Bindungslängen

TABELLE 10

INNERE KRAFTKONSTANTEN f ($10^2 N/m$) UND BINDUNGSLÄNGEN r (Å) AUSGEWÄHLTER VERBINDUNGEN

	CF_3HgN_3	CF_3HgNCO	$(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ [3]	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ [21]	N_3^- [25]	NCO^- [25]
$f(\text{CF})$	5.06	5.06	5.15			
$r(\text{CF})$	1.33	1.33	1.349			
$f(\text{HgC})$	2.37	2.37	2.18	2.38		
$r(\text{HgC})$	1.96	2.02	2.118	2.083		
$f(\text{HgN})$	2.00	2.10				
$r(\text{HgN})$	2.02	2.03				
$f(\text{NX})$	12.41	14.34			13.15	15.9
$r(\text{NX})$	1.20	1.13			1.15	~1.18
$f(\text{XY})$	13.38	13.10			13.15	11.0
$r(\text{XY})$	1.11	1.18			1.15	~1.24

ausgewählter Verbindungen wieder. Ein Vergleich mit $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ zeigt, dass die CF-Valenzkraftkonstanten in CF_3HgN_3 und CF_3HgNCO geringfügig niedriger sind, während die HgC-Kraftkonstanten signifikant grösser ausfallen und mit den Ergebnissen der Strukturuntersuchung qualitativ in Übereinstimmung stehen. Die beiden NN-Kraftkonstanten der N_3 -Gruppe stimmen erwartungsgemäss nicht mehr mit denen im Azid-Ion überein und bestätigen die Unterschiede in den Bindungslängen. Im CF_3HgNCO entspricht die CN-Kraftkonstante der im ionischen NCO^- , während die CO-Kraftkonstante grösser ist als im NCO^- . Zur Bestimmung der CN/CO-Wechselwirkungskonstanten stehen keine Zusatzdaten zur Verfügung. Der Anstieg der HgN-Kraftkonstanten um $0.1 \times 10^2 \text{ N/m}$ vom CF_3HgN_3 zum CF_3HgNCO widerspricht zwar der röntgenographisch beobachteten Bindungsverkürzung, doch deutet auch die um 5 cm^{-1} höhere Lage der HgN-Schwingung auf eine (wenn auch geringfügig) stärkere Bindung im CF_3HgNCO . Die relativ grossen Fehler der Strukturanalyse machen eine quantitative Korrelation von Bindungslängen mit Kraftkonstanten unmöglich.

Dank

Wir danken Herrn Dr. C. Krüger, Mülheim, für die Bereitstellung von Mess- und Rechenzeit. Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel des Ministeriums für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung der Spektrographen.

Literatur

- 1 H. Bürger und G. Pawelke, *Spectrochim. Acta*, im Druck.
- 2 D.J. Brauer, H. Bürger und G. Pawelke, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2305.
- 3 D.J. Brauer, H. Bürger und R. Eujen, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 281.
- 4 K.H. Flegler, A. Haas und H. Massmann, *Chem. -Ztg.*, 12 (1973) 661; K.H. Flegler und A. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 426 (1976) 288.
- 5 U. Müller, *Z. Naturforsch.*, B, 28 (1973) 426.
- 6 D.J. Brauer, H. Bürger und G. Pawelke, unveröffentlicht.
- 7 D.J. Brauer und C. Krüger, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2511.
- 8 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 502.
- 9 J.A. Ibers und W.C. Hamilton, (Eds.), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV. The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Table 2.3.1.
- 10 Ref. 6, Table 2.2B.
- 11 $|F_0|, |F_c|$ Tabellen können von D.J.B. angefordert werden.
- 12 V. Schomaker und K.N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B*, 24 (1968) 63.
- 13 B. Beagley und G.G. Young, *J. Mol. Struct.*, 40 (1977) 295.
- 14 U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 399 (1973) 183.
- 15 U. Müller, *Structure and Bonding*, 14 (1973) 141.
- 16 G. Thiele und P. Hilfrich, *Z. Naturforsch.*, 326 (1977) 1239.
- 17 D.M. Duggan und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2056.
- 18 D.J. Brauer, unveröffentlicht, 1978.
- 19 A. Haas et al., unveröffentlicht.
- 20 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- 21 K. Kashiwabara, S. Konaka, T. Jijima und M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46 (1973) 407.
- 22 C. Walls, D.G. Lister und J. Sheridan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 71 (1975) 1091.
- 23 R. Eujen, unveröffentlicht.
- 24 D. Seybold und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 280 (1968) 277.
- 25 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Berlin, 1966.