

METALLOMETHANE

IX *. UV-SPEKTREN VON MERCURIMETHANEN $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ UND SCN)

DIETRICH K. BREITINGER ** und WOLFRAM KRESS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Juni 1983)

Summary

UV spectra of mercurimethanes $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($1 \leq n \leq 4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ and SCN) in solutions and as solids are discussed. In methanol, the absorption bands of the compounds ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ and SCN) shift to lower energies with increasing n . These bands are assigned to intramolecular charge-transfer (CT) transitions from non-bonding X-centred HOMOs to polycentric LUMOs between the mercury atoms. In dimethyl sulfoxide, absorptions, which are independent of the kind of the mercurimethane, at about 250 nm are ascribed to intermolecular CT transitions from the solvent to mercurimethane. For $\text{X} = \text{CN}$ (in methanol) bands are found near 200 nm, almost constant in position, but with strongly n -dependent molar absorption coefficients; for these, transitions from $\sigma(\text{Hg}-\text{CH}_{4-n})$ or $\sigma(\text{Hg}-\text{CN})$ HOMOs to the polycentric LUMOs are suggested. Bathochromic shifts and broadening of the bands of the solids are explained by the influences exerted on the intramolecular CT transitions by intermolecular donor-acceptor interactions.

Zusammenfassung

UV-Spektren von Mercurimethanen $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($1 \leq n \leq 4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ und SCN) in Lösung und als Festkörper werden diskutiert. In Methanol wandern die Absorptionsbanden der Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und SCN) mit wachsendem n zu niedrigeren Energien. Die Banden werden intramolekularen Charge-Transfer-(CT)-Übergängen aus nichtbindenden, X-zentrierten HOMOs in polyzentrische LUMOs zwischen den Quecksilber-Atomen zugeordnet. In Dimethylsulfoxid treten unabhängig von der Art des Mercurimethans Absorptionen um 250 nm auf, die

(Fortsetzung s.S. 220)

* Für VIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Korrespondenzautor.

TABELLE 1

UV-SPEKTREN VON QUECKSILBER(II)-HALOGENIDEN HgX_2 (X = Cl, Br und I) UND MERCURIMETHANEN, $\text{CH}_4\text{-n}(\text{HgX})_n$ (X = Cl, Br, I, SCN UND CN) IN LÖSUNG UND ALS FESTKÖRPER BEI RAUMTEMPERATUR. CHARAKTERISIERUNG DER BANDEN DURCH LAGE IN λ (nm), BZW. $\bar{\nu}$ (10^3 cm^{-1}) UND MOLAREN ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN ϵ ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Substanz	Solvens Methanol			Solvens DMSO			Festkörper		
	λ	$\bar{\nu}$	ϵ	λ	$\bar{\nu}$	ϵ	λ	$\bar{\nu}$	ϵ
HgCl_2	206	48.5	3.6						
HgBr_2	198	50.5	ca. 14						
	230	43.5	5.3						
HgI_2	211	47.4	21.0						
	270	37.0	4.8						
CH_3HgCl	ca. 198	50.5	ca. 3.3						
$\text{CH}_2(\text{HgCl})_2$	216	46.3	16.0						
$\text{CH}(\text{HgCl})_3$				249	40.2	14.0	286	35.0	
$\text{C}(\text{HgCl})_4$				252	39.7	21.0	294	34.0	
CH_3HgBr	200	50.0	ca. 7.0						
$\text{CH}_2(\text{HgBr})_2$	211	47.4(sb) ^a	13.5						
	223	44.8	17.0						
$\text{CH}(\text{HgBr})_3$				251	39.8	19.0	299	33.4	
$\text{C}(\text{HgBr})_4$				257	38.9	18.0	323	31.0(br) ^a	

CH_3HgI	ca. 199	50.3	ca. 10			
	227	44.1	2.5			
$\text{CH}_2(\text{HgI})_2$	ca. 199	50.3				
	227	44.1(sh)	18.0			
	241	41.5	20.0			
$\text{CH}(\text{HgI})_3$				252	39.7	26.0
$\text{C}(\text{HgI})_4$				256	39.1	44.0
				255	39.2(br)	52.0
				280	35.7(sh)	25.0
CH_3HgSCN	204	49.0	21.0			
$\text{CH}_2(\text{HgSCN})_2$	ca. 202	49.5	ca. 13			
	230	43.5	30.0			
$\text{CH}(\text{HgSCN})_3$	202	49.5	10.0			
	234	42.7(br)	8.0	253	39.5	27.0
$\text{C}(\text{HgSCN})_4$				255	39.2	30.0
				260	38.5(sh)	28.0
CH_3HgCN	200	50.0	2.1			
$\text{CH}_2(\text{HgCN})_2$	201	49.8	12.0			
$\text{CH}(\text{HgCN})_3$	202	49.5	25.0			
$\text{C}(\text{HgCN})_4$	202	49.5	32.0			

^a (sh) = Schulter, (br) = breit.

intermolekularen CT-Übergängen Solvens → Mercurimethan zugeschrieben werden. Für $X = \text{CN}$ (in Methanol) finden sich Banden fast lagekonstant, aber mit stark n -abhängigen molaren Absorptionskoeffizienten, nahe 200 nm; hierfür werden Übergänge aus $\sigma(\text{Hg}-\text{CH}_{4-n})$ - oder $\sigma(\text{Hg}-\text{CN})$ -HOMOs in die polyzentrischen LUMOs vorgeschlagen. Bathochrome Verschiebungen und Verbreiterungen der Banden der Festkörper werden mit Beeinflussungen der intramolekularen CT-Übergänge durch intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen begründet.

Einführung

Während UV-Absorptionsspektren von Quecksilber(II)-halogeniden sowohl im Gaszustand [2], als auch in Lösung [3,4,14] mehrfach gemessen und diskutiert wurden, finden sich für die Methylquecksilber-Verbindungen CH_3HgX nur spärliche Daten [5,6], die zudem mit eigenen Messungen nicht übereinstimmen. Die UV-Absorptionen der Quecksilber(II)- und offenbar auch der Methylquecksilberhalogenide (CNDO-MO-Berechnungen in [7]) beruhen auf intramolekularen Charge-Transfer-Übergängen Ligand → Metall ($L \rightarrow M$ -CT-Übergänge). Solche Anregungen sind auch für die bisher nicht UV-spektrometrisch untersuchten Halogenomercurimethane zu erwarten. Bei Strukturuntersuchungen an diesen Verbindungen [8,9; vgl. 10–12] hat sich weiterhin gezeigt, dass die intramolekularen $\text{Hg} \cdots \text{Hg}$ -Abstände noch im Bereich des doppelten Van-der-Waals-Radius des Quecksilber-Atoms liegen. Metall-Metall-Wechselwirkungen in angeregten Zuständen sind daher denkbar und sollten sich in den Elektronenanregungsspektren niederschlagen.

UV-Spektren

Bei den Messungen stellte sich ein Problem insofern, als ein einheitliches Lösungsmittel mit ausreichendem Lösungsvermögen für alle Verbindungen und mit Transparenz in den interessierenden Spektralbereichen nicht zu finden war. Soweit möglich wurden die Substanzen in Methanol gelöst gemessen, vor allem die niedrig substituierten Glieder, deren Absorptionen im kurzwelligen Bereich liegen. Für die höheren Homologen mit $n = 3$ und 4 blieb als einziges Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO), das nur Messungen für Wellenlängen $\lambda \geq 245$ nm bei geringen Schichtdicken zulässt.

Für die Verbindungen $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ mit $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und SCN beobachtet man eine bathochrome Verschiebung und ein Ansteigen der molaren Absorptionskoeffizienten der Banden mit wachsendem n . Der Lösungsmittelwechsel innerhalb einer Reihe bedingt in den meisten Fällen einen Bruch und eingeschränkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Immerhin zeigen Messungen für $\text{CH}_2(\text{HgI})_2$ und $\text{CH}(\text{HgSCN})_3$ in MeOH und DMSO, dass der Lösungsmittelwechsel von MeOH nach DMSO bathochrome Verschiebungen mit sich bringt. Soweit möglich wurden die Halogen-Verbindungen auch als Festkörper (F) in diffuser Reflexion vermessen (Bereichsbeschränkung auf $\lambda \geq 250$ nm). Die Banden zeigen grundsätzlich den gleichen Gang, sind aber um ca. 50 nm, im Extremfall $\text{C}(\text{HgI})_4$ um 90 nm langwellig verschoben.

Alle gemessenen Daten, einschliesslich derjenigen für HgX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I) [2] zu Vergleichszwecken, finden sich in Tabelle 1.

Diskussion der Ergebnisse

Die UV-Spektren der Quecksilber(II)-halogenide wurden auf Basis des MO-Schemas der Moleküle HgX_2 ($D_{\infty h}$ -Symmetrie) diskutiert (3; vgl. 14); danach erfolgt der Elektronenübergang geringster Energie aus einem besetzten $p(\text{X})\pi_g$ -Orbital (HOMO, nichtbindende p -Orbitale an X [13]) in ein $6p(\text{Hg})\pi_u$ -Orbital (LUMO, leere p -Orbitale an Hg). Es handelt sich also um einen intramolekularen CT-Übergang. Weiterhin wird gefolgert, dass die beobachteten Banden zwei Übergängen zuzuordnen sind, nämlich ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_u^+$ (erlaubt) und ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$ bzw. 1B_2 (erlaubt bei Abwinkelung der Moleküle durch Solvation).

Für Methylquecksilberhalogenide weisen CNDO-MO-Berechnungen [7] den Übergängen ebenfalls CT-Charakter zu. Aufgrund von Photoelektronenspektren [13] lässt sich ein qualitatives MO-Diagramm für CH_3HgX -Moleküle (C_{3v}) konstruieren (Fig. 1). Die $p(\text{X})\pi/4e$ -MOs entsprechen im wesentlichen nichtbindenden p -Orbitalen der Liganden X und die $6p(\text{Hg})\pi/5e$ -MOs freien $6p$ -Orbitalen am Quecksilber, denn Photoelektronenspektren [13] legen eine nur schwache $p(\text{X}) \rightarrow 6p(\text{Hg})\pi$ -Bindung nahe. Der CT-Übergang niedrigster Energie führt nach diesem MO-Schema zur Konfiguration $4e^35e^1$ und den Singlett-Zuständen 1A_1 , 1A_2 und 1E ; dabei sind die Übergänge ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ und ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ erlaubt. Wegen der vermutlich starken Spin-Bahn-Kopplung muss auch mit Singlett-Triplett-Übergängen gerechnet werden. In den UV-Spektren der Verbindungen CH_3HgX ($X = \text{Cl, Br}$ und SCN) findet man jeweils eine Bande um 200 nm, während CH_3HgI zwei Banden mit verschiedenen grossen molaren Absorptionskoeffizienten zeigt. Die intensiven Banden höherer Energien werden den erlaubten Übergängen zugeordnet, die schwächere Bande niedriger Energie bei CH_3HgI den entsprechenden Singlett-Triplett-Übergängen.

Bei den höher substituierten Verbindungen der Reihe $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ können die leeren $6p$ -Orbitale der Quecksilber-Atome (LUMOs) untereinander wechselwirken und so energetisch auffächern (Fig. 1). Während für $n = 2$ und 3 Reihenfolge und Form der polyzentrischen MOs leicht ableitbar ist, wird für $n = 4$ die Situation unübersichtlich; Evans und Mingos haben jedoch für Gold-Cluster $\text{Au}_n(\text{PH}_3)_n^{(n-2)+}$, u.a. der Symmetrie T_d ($n = 4$), auch für das vorliegende Problem geeignete polyzentrische MOs konstruiert [15]. Die Überlegungen ergeben, dass wachsender Substitutionsgrad n Absenkung der LUMOs (und geringe Anhebung der HOMOs) bewirken sollte, was eine bathochrome Verschiebung der intramolekularen CT-Übergänge zur Folge hätte.

Bei elektronischen Anregungen $p(\text{X})\pi \rightarrow 6p(\text{Hg})\pi$ kann eine Vielzahl von Konfigurationen und Zuständen erzeugt werden, für die Moleküle $\text{CH}_2(\text{HgX})_2$ (C_{2v} -Symmetrie) z.B. 16 Konfigurationen und eine entsprechende Zahl von Singlett- und Triplett-Zuständen. Die Übergänge aus dem Grundzustand in die verschiedenen angeregten Zustände (die teilweise nicht dipolaktiv sind) sollten in einen relativ engen Energiebereich fallen, die zugehörigen Absorptionsbanden also erheblich überlappen. Speziell bei den Iod-Verbindungen müssen zusätzlich Singlett-Triplett-Übergänge erheblicher Intensität erwartet werden. Vor diesem Hintergrund erscheinen detaillierte Zuordnungsversuche illusorisch, selbst im vergleichsweise einfachen Fall der Bis(halogenomercuri)methane $\text{CH}_2(\text{HgX})_2$.

Unabhängig von der Art der Mercurimethane treten in den Spektren ihrer DMSO-Lösungen im Bereich um 250 nm stets Banden mit hohen molaren Absorptionskoeffizienten auf; diese sind elektronischen Anregungen anderen Typs

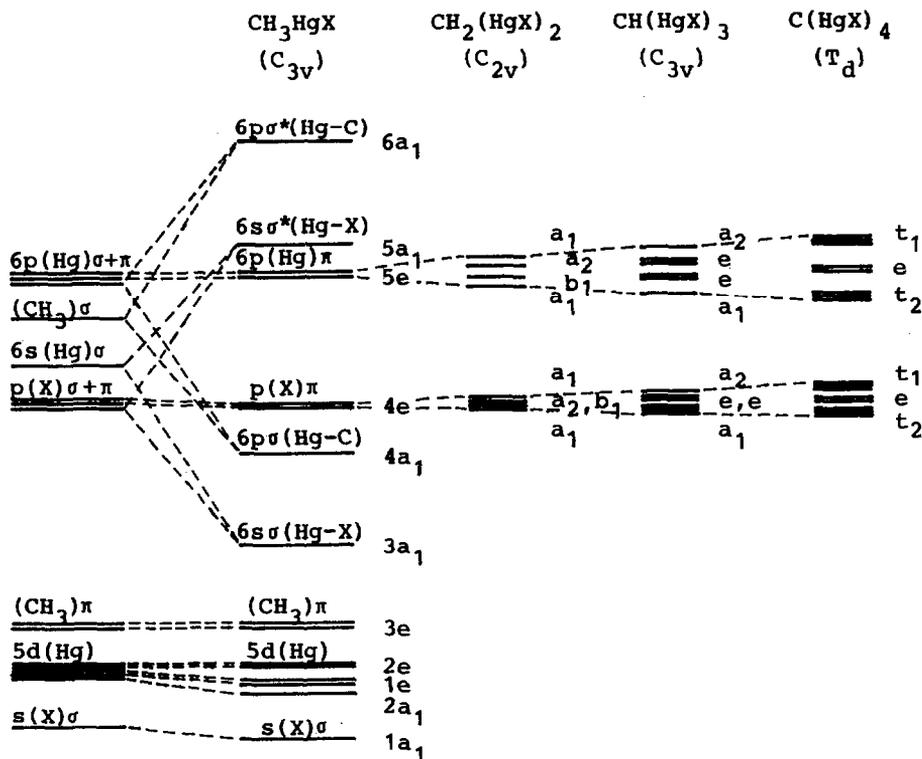


Fig. 1. Qualitatives MO-Schema für die Mercurimethane $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($X = \text{Halogen und SCN}$). Für $n=1$ vollständiges Schema der Valenz- und $5d(\text{Hg})$ -Orbitale, für $2 \leq n \leq 4$ nur aus $p(\text{X})\pi$ - und $6p(\text{Hg})\pi$ -Orbitalen erzeugte MOs.

zuzuordnen. Wie im kristallinen $\text{C}(\text{HgCl})_4 \cdot \text{DMSO}$ nachgewiesen [9], erwartet man in diesen Lösungen O-Koordination der Solvensmoleküle an die Mercurimethane über die oben diskutierten polyzentrischen LUMOs. Damit müssten die bis jetzt angenommenen CT-Übergänge $p(\text{X})\pi \rightarrow 6p(\text{Hg})\pi$ unterbunden werden. An ihre Stelle sollten intermolekulare CT-Übergänge Solvens \rightarrow Mercurimethan treten (denkbare Anregungen: $n(\text{O,S}) \rightarrow 6s\sigma^*(\text{Hg}-\text{X})$ oder $\pi(\text{OS}) \rightarrow 6s\sigma^*(\text{Hg}-\text{X})$); sie werden durch die gegenüber den Halogenen erniedrigte Ionisierungsenergie des DMSO-Moleküls (IE_1 9.01 eV; IE_2 10.17 eV [16]) erleichtert. Ähnliche CT-Übergänge werden für DMSO-Lösungen von HgI_2 diskutiert [4].

Wie punktuell schon gezeigt [8,9], ist in den festen Halogenomercurimethanen generell mit einer Vielzahl von intermolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen $\text{X} \rightarrow \dots \text{Hg}$ zu rechnen. Dadurch müssten sowohl die intramolekularen CT-Übergänge stark beeinflusst, als auch intermolekulare CT-Übergänge erst ermöglicht werden. Damit würden die gegenüber den Lösungsspektren erheblich bathochrom verschobenen und stark verbreiterten Banden der Festkörper-Reflexionsspektren qualitativ verständlich.

Die Cyanomercurimethane $\text{CH}_{4-n}(\text{HgCN})_n$ zeigen eigenständiges Verhalten (Tab. 1). Die Lage der Absorptionsbanden im kurzwelligen UV-Bereich bleibt für $1 \leq n \leq 4$ fast konstant; ϵ steigt mit n kräftig an. Der CN-Ligand besitzt keine nichtbindenden

HOMOs; ein Charge-Transfer Ligand \rightarrow Metall kommt daher nicht in Frage. Aus Photoelektronenspektren wurde auf $5d(\text{Hg}) \rightarrow \pi^*(\text{CN})$ -Rückbindung in CH_3HgCN geschlossen [17], die aufgrund von NMR-Daten in der Reihe $\text{CH}_{4-n}(\text{HgCN})_n$ mit wachsendem n noch zunimmt [1,18]. Die mit der Rückbindung verknüpfte Ladungsverschiebung stabilisiert die $5d(\text{Hg})$ -Orbitale [17] und sollte auch alle aus $6s(\text{Hg})$ und $6p(\text{Hg})$ hervorgehenden MOs bei ungefährrer Konstanz ihrer Energiedifferenzen absenken. Die Elektronenübergänge zwischen HOMOs (hier $\sigma(\text{Hg}-\text{CH}_{4-n})$ oder $\sigma(\text{Hg}-\text{CN})$) und LUMOs ($6p(\text{Hg})\pi$) sind daher fast unabhängig von n im gleichen Bereich um 200 nm wie bei $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ [19] zu erwarten.

Mit Ausnahme der zuletzt besprochenen Cyanomercurimethane sind nach unseren Zuordnungsvorschlägen die C-Hg-Bindungen von den beobachteten elektronischen Anregungen nicht betroffen. Die Verankerung mehrerer Chromophorgruppen HgX an einem C-Atom führt jedoch zu deren Wechselwirkung und zu systematischen Änderungen der Anregungsenergien und -wahrscheinlichkeiten.

Experimentelles

Die Darstellung der Verbindungen, bis auf die Thiocyanate, ist bereits beschrieben [18].

Die Thiocyanate einschliesslich CH_3HgSCN (andere Methode [20]) lassen sich einfach aus den entsprechenden Acetaten $\text{CH}_{4-n}(\text{HgOAc})_n$ [18] durch Metathese mit KSCN in wässriger Lösung herstellen. Die Glieder mit $n = 3$ und 4 wurden aus DMSO nach Zusatz von Methanol kristallin erhalten.

Beispiel $\text{CH}_2(\text{HgSCN})_2$: 400 mg (0.750 mmol) $\text{CH}_2(\text{HgOAc})_2$ wurden in 30 ml H_2O gelöst und 200 mg (2.06 mmol) KSCN in 10 ml H_2O unter Rühren zugetropft. Der entstandene farblose Niederschlag wurde isoliert, getrocknet und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 275 mg (0.517 mmol), 69.0%.

UV-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Spektrophotometer Perkin-Elmer 320 gemessen. Bandenlagen und Schultern wurden durch Ableitungsbildung festgelegt. Für Methanol- bzw. DMSO-Lösungen (ca. 10^{-4} M) fanden 1 cm- bzw. 0.2 cm-Quarzküvetten Verwendung; die Lösungsmittel waren von spektroskopischer Reinheit.

TABELLE 2

ANALYSENDATEN DER THIOCYANATOMERCURIMETHANE $\text{CH}_{4-n}(\text{HgSCN})_n$

	Analysen (Gef.(ber.)(%)				Smp.(C°)
	C	H	N	Hg	
CH_3HgSCN	8.74 (8.78)	1.04 (1.10)	5.10 (5.12)	74.0 (73.30)	123–125
$\text{CH}_2(\text{HgSCN})_2$	6.88 (6.78)	0.37 (0.38)	5.32 (5.27)	75.2 (75.50)	119–120
$\text{CH}(\text{HgSCN})_3$	6.07 (6.09)	0.20 (0.13)	5.29 (5.32)	75.7 (76.27)	193 (Zers.)
$\text{C}(\text{HgSCN})_4$	5.92 (5.74)	– (–)	4.92 (5.35)	75.4 (76.66)	160–170 (Zers.)

* Bestimmungsmethoden: C, H und N mit Universalverbrennungsautomat Heraeus CHN-Mikro nach Monar; Hg nach Carius-Aufschluss durch Atomabsorptionsspektrometrie (Perkin-Elmer 400); Schmelzpunkte unkorrigiert.

Die Festkörperspektren wurden mit einer Integrationskugel (Zubehör zum PE 320) aufgenommen. Träger der festen Substanzen und Weissstandard waren Plättchen aus gesintertem hochreinem Aluminiumoxid.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Brodersen, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, für Bereitstellung von Institutsmitteln, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sowie dem Universitätsbund Erlangen-Nürnberg für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 W. Kress, D.K. Breitinger und R. Sendelbeck, *J. Organometal. Chem.*, 246(1983)1.
- 2 P. Templet, J.R. McDonald, S.P. McGlynn, C.H. Kendrow, J.L. Roebber und K. Weiss, *J. Chem. Phys.*, 56(1972)5746.
- 3 T.R. Griffiths und R.A. Anderson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 75(1979)957.
- 4 J.P. Joly und I.F. Nicolau, *Spectrochim. Acta A*, 35(1979)281.
- 5 B.G. Gowenlock und J. Trotman, *J. Chem. Soc.*, (1955)1454.
- 6 P.L. Goggin und N.W. Hurst, *J. Chem. Res. (S)*, (1978)388; *J. Chem. Res. (M)*, (1978)4713.
- 7 S. Sakaki, N. Hagiwara, N. Iwasaki und A. Ohyoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50(1977)14.
- 8 K.P. Jensen, D.K. Breitinger und W. Kress, *Z. Naturforsch. B*, 36(1981)188.
- 9 D.K. Breitinger, G. Petrikowski, G. Liehr und R. Sendelbeck, *Z. Naturforsch. B*, 38(1983)357.
- 10 D. Grdenić, M. Sikirica und B. Korpar-Čolig, *J. Organometal. Chem.*, 153(1978)1.
- 11 D. Grdenić und M. Sikirica, *Z. Kristallogr.*, 150(1979)107.
- 12 D. Grdenić, B. Kamenar, B. Korpar-Čolig, M. Sikirica und G. Jovanovski, *Cryst. Struct. Comm.*, 11(1982)565.
- 13 J.H.D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 4(1970)37.
- 14 M.E. Koutek und W.R. Mason, *Inorg. Chem.*, 19(1980)648.
- 15 D.G. Evans und D.M.P. Mingos, *J. Organometal. Chem.*, 232(1982)171.
- 16 H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.*, 84(1972)436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11(1972)436.
- 17 P. Burroughs, S. Evans, A. Hamnett, A.F. Orchard und N.V. Richardson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974)921.
- 18 D.K. Breitinger, W. Kress, R. Sendelbeck und K. Ishiwada, *J. Organometal. Chem.*, 243(1983)245.
- 19 A. Gedanken, M.B. Robin und N.A. Kuebler, *Inorg. Chem.*, 20(1981)3340.
- 20 R.P.J. Cooney und J.R. Hall, *Aust. J. Chem.*, 22(1969)2117.