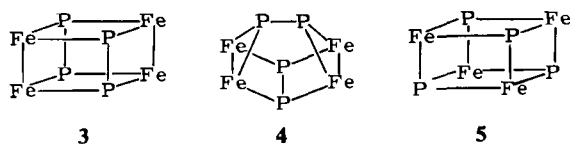


Die Bildung des Tetraederan-Gerüsts mit $R = tC_4H_9$ und des Octabisvalen-Gerüsts mit $R = CH_3$ hat vermutlich sterische Gründe. Während der Kohlenwasserstoff **2** hochgespannt sein muß, ist die Anordnung in **1** nach den intramolekularen Kontaktabständen weitgehend spannungsfrei. Für andere Reste R ist das Auftreten sowohl des Tetraederan- als auch des Octabisvalen-analogon $[(CO)_3FePR]_n$ -Komplexes und möglicherweise ihre gegenseitige Umwandlung zu erwarten.



Weitere $[(CO)_3FePR]_4$ -Isomere mit den Molekülgerüsten **3**, **4** und **5** sind denkbar; sie existieren bereits in Form der Cuban- und Cunean-Kohlenwasserstoffe und in Form des As-Analogons von **5**^[3]. Die Gerüste **3** und **4** könnten ohne Bruch der P–P-Bindungen aus **1** hervorgehen, während die Bildung des aufgrund der P-As-Analogie am ehesten zu erwartenden Gerüsts von **5** vermutlich eine höhere Aktivierungsenergie hat. Vielleicht entstehen bei solchen Reaktionen auch Verbindungen des bisher unbekannten $[(CO)_3FePR]_3$ -Typs.

Eingegangen am 29. Juni,
in veränderter Fassung am 1. Oktober 1984 [Z 908]

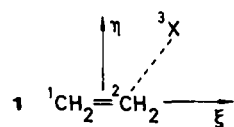
- [1] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
[2] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154.
[3] E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 1.
[4] Vgl. L. R. Smith, *J. Chem. Educ.* 55 (1978) 569.
[5] C2/c, $a = 1085.6(1)$, $b = 1624.5(2)$, $c = 1500.0(7)$ pm, $\beta = 102.25(3)^\circ$, $Z = 4$, 2289 Reflexe, $R = 0.037$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50940, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] W. Clegg, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1609.

Einfaches Modell für radikalische Additionen

Von Udo Höweler und Martin Klessinger*

Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir ausgehend von einem VB-Ansatz ein Modell unpolarer Radikalreaktionen entwickelt^[1], das insofern über die Möglichkeiten bekannter MO-Betrachtungen^[2] hinausgeht, als es Energien und Geometrien der Übergangszustände sowie Substituenteneffekte abzuschätzen gestattet. Dies demonstrieren wir hier anhand erster Anwendungen des Modells, und zwar auf die intermolekulare Addition eines Radikals X an Alkene **1** und auf die konzertierte [1,2]-Wanderung in Radikalen.



[*] Prof. Dr. M. Klessinger, Dr. U. Höweler
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Die meisten Reaktionen freier Radikale lassen sich mit einem Dreizentren-Dreielektronensystem beschreiben^[1,3]; Abbildung 1 zeigt die Charakteristika der Potentialfläche für die Grundzustandsreaktionen eines solchen Systems für einen festen Abstand R_{12} der Zentren 1 und 2 in Abhängigkeit von der Position des Zentrums 3 in der ξ, η -Ebene; bei einem linearen Übergangszustand liegt das Zentrum 3 auf der ξ -Achse, bei einem cyclischen auf der η -Achse. Die ausgezogene Kurve beschreibt die Geometrien, bei denen die 2,3-Bindung geknüpft wird und bei denen damit eine Aktivierungsbarriere für intermolekulare Reaktionen auftritt. Die gepunktete Kurve kennzeichnet die Geometrien, bei denen die 1,2-Bindung gelöst wird, so daß die Reaktionen, die über diese Kurve führen, nur unter Spaltung dieser Bindung ablaufen können. Da sich die Lage dieser beiden Kurven nach

$$S_{12}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m_{13}}{m_{12}} S_{13}^2 + \frac{m_{23}}{m_{12}} S_{23}^2 \right) \quad (1a)$$

$$S_{23}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m_{12}}{m_{23}} S_{12}^2 + \frac{m_{13}}{m_{23}} S_{13}^2 \right) \quad (1b)$$

und die Höhe $E_a - |e_\infty|$ der Aktivierungsbarriere relativ zur Energie $|e_\infty|$ der getrennten Zentren nach

$$E_a = |e_\infty| - m_{12} \left(S_{12}^2 - \frac{m_{13}}{m_{12}} S_{13}^2 \right) \quad (2)$$

leicht qualitativ und bei Kenntnis der Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$ und der für die Parameter

$$m_{\mu\nu} = 1.75(h_\mu + h_\nu) + h_\kappa$$

benötigten Einzentrenenergien h_p auch quantitativ abschätzen lassen, bilden sie die Grundlage für eine einfache und anschauliche Diskussion der Reaktionen freier Radikale.

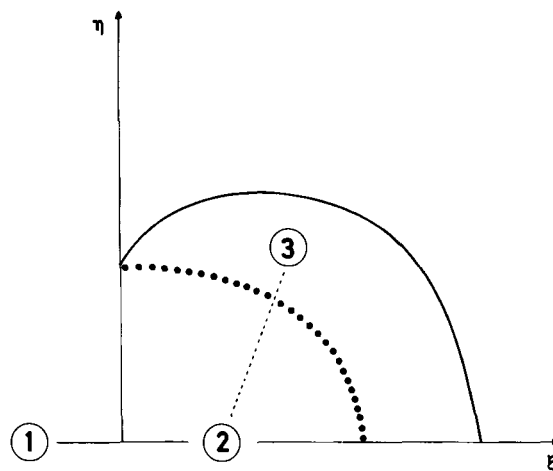


Abb. 1. Charakteristika der Potentialfläche des Dreizentren-Dreielektronensystems (vgl. Text); Geometrien nach Gleichung (1a) (····) und Gleichung (1b) (—); sie entsprechen der Spaltung der 1,2-Bindung bzw. der Knüpfung der 2,3-Bindung.

So lassen sich für den Ablauf der Addition eines Radikals X an ein Alken die folgenden Gesetzmäßigkeiten aus Abbildung 1 und aus der Abhängigkeit der Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$ vom Kernabstand $R_{\mu\nu}$ und von der Ordnungszahl des Radikalzentrums ablesen:

- Additionsreaktionen verlaufen thermisch bevorzugt über lineare Übergangszustände.

- Die Länge der Eduktbindung ist im linearen Übergangszustand nahezu unverändert. Eine kürzere Bindung hat einen „engeren“ Übergangszustand zur Folge.
- Cyclische Übergangszustände sind bei Reaktionen aus dem Grundzustand ungünstig und nur unter Aufweitung der Bindungen möglich.
- Innerhalb einer Periode wird der Übergangszustand mit steigender Ordnungszahl des Radikalzentrums enger.
- Stabilisierende Substituenten am Radikalzentrum, z. B. Alkyl- und Arylreste, begünstigen die Reaktion.

Der Einfluß der Substituenten am Radikalzentrum X wurde wie folgt abgeschätzt: Die Einzentrenenergien der C-Atome und des radikalischen Zentrums X seien mit h bzw. $h_X = h + \Delta h$ bezeichnet; dann ist $m_{13}/m_{23} = 1$ und $m_{12}/m_{23} < 1$ bzw. $m_{12}/m_{23} > 1$, je nachdem ob $\Delta h < 0$ oder $\Delta h > 0$ gilt. Die Stabilisierung des Radikalzentrums ($\Delta h < 0$, $m_{12}/m_{23} < 1$) führt zu einer Verschiebung der Energiebarriere zu größeren Abständen (vgl. Abb. 2a) und zu einer kleineren Aktivierungsenergie, während für die Destabilisierung ($\Delta h > 0$, $m_{12}/m_{23} > 1$) das umgekehrte Verhalten zu erwarten ist (vgl. Abb. 2b).

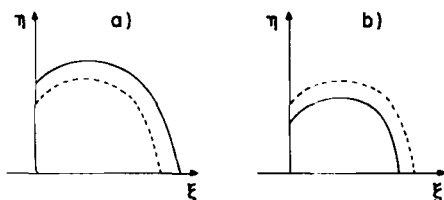


Abb. 2. Lage der Aktivierungsbarriere in Abhängigkeit von der Einzentrenenergie des radikalischen Zentrums: a) $\Delta h < 0$; b) $\Delta h > 0$. (Die gestrichelte Kurve entspricht $\Delta h = 0$).

In Tabelle 1 sind (unter Verwendung von Standard-STO-Exponenten für die Bestimmung der Überlappungsintegrale und von EHT-Valenzzustandsionisationspotentialen für die Einzentrenenergien h_p ^[5]) zur Festlegung der Parameter $m_{\mu\nu}$ nach Gl. (1b)) einige berechnete Geometrien der Übergangszustände für die Annäherung des Radikals X in Richtung der neu zu knüpfenden Bindung (linear) und auf die Mitte der ursprünglichen Bindung (senkrecht) zusammengestellt. Die Aufweitung der Übergangszustände durch Stabilisierung des radikalischen Zentrums (für alle X gilt $\Delta h \leq 0$) verdeutlichen die Werte in Klammern, die ohne Berücksichtigung der Unterschiede in den Einzentrenenergien ($\Delta h = 0$, $m_{12}/m_{23} = 1$) erhalten wurden.

Tabelle 1. Abstand R_{CX} [pm] im Übergangszustand für die radikalische Addition von X an Ethylen bei unterschiedlichen 1,2-Bindungslängen R_{CC} (Werte in Klammern beziehen sich auf $m_{12}/m_{23} = 1$).

X	$\frac{m_{12}}{m_{23}}$	linear		senkrecht	
		$R_{CC} = 130$ pm	$R_{CC} = 150$ pm	$R_{CC} = 130$ pm	$R_{CC} = 150$ pm
H	0.97	190	210 (210)	145	175 (170)
C	1.00	210	230 (230)	[a]	190 (190)
N	0.96	200	220 (220)	[a]	175 (165)
O	0.92	190	210 (205)	[a]	160 (— [a])
F	0.89	175	195 (190)	[a]	140 (— [a])
Cl	0.95	230	250 (250)	165	210 (200)

[a] Bedingung (1a, b) wird nicht erfüllt.

Der allgemeine Gang und die Struktur der in Tabelle 2 zusammengestellten quantenchemisch berechneten Übergangszustände stimmen mit unseren Ergebnissen ausgezeichnet überein. Die Angriffswinkel sind in jedem Fall

größer als 90° und die ursprüngliche Bindung ist nahezu unverändert. Die größte Abweichung tritt beim Fluoratom auf, was darauf schließen läßt, daß der Effekt der Einzentrenenergie (Δh) in diesem für unpolare Reaktionen abgeleiteten Modell nicht genug berücksichtigt wird.

Tabelle 2. Übergangszustände radikalischer Additionsreaktionen an Ethylen und Acetylen.

X		R_{CC} [pm]	α [°]	R_{CX} [pm]	Lit.
H	C=C	136	106	203	[4a]
CH ₃	C=C	132	109	230	[4b]
NH ₂	C=C	148	> 90	198	[4c]
F	C=C	—	> 90	210	[4d]
H	C≡C	122	110	193	[4e]

Intramolekulare Reaktionen wie die konzertierte [1,2]-Wanderung in Radikalen verlaufen entlang des Energietals zwischen den beiden Kurven in Abbildung 1, erfordern also die Dehnung der 1,2-Bindung vor Erreichen des cyclischen Übergangszustandes. Tatsächlich zeigen die Daten der Tabelle 1, daß mit dem einfachen Modell bei $R_{12} = 130$ pm nur für X = H und Cl, bei $R_{12} = 150$ pm aber für alle X eine Aktivierungsbarriere und damit ein cyclischer Übergangszustand gefunden wird. Dieses Resultat stimmt mit den von Fossey et al.^[6] berechneten Übergangszustandsgeometrien überein. Das von uns entwickelte Modell erfaßt also die entscheidenden Größen zur Abschätzung sowohl der Übergangszustandsgeometrien als auch der Aktivierungsenergien radikalischer Reaktionen korrekt und ist überschaubar genug, um allgemein angewendet zu werden.

Eingegangen am 9. Juli,
ergänzt am 15. August 1984 [Z 916]

- [1] U. Höweler, M. Klessinger, *Theor. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] B. Giese, *Angew. Chem.* 95 (1983) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 753.
- [3] V. Bonacic-Koutecký, J. Koutecký, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 842.
- [4] a) S. Kato, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 206; b) M. J. S. Dewar, S. Olivella, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5290; c) S. Shih, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, C. J. Michejda, *ibid.* 94 (1972) 7620; d) D. T. Clark, F. W. Scanlan, J. C. Walton, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 102; e) S. Nagase, W. C. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2544.
- [5] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397; $\zeta_C = 1.72$, $\zeta_N = 1.95$, $\zeta_O = 2.25$, $\zeta_F = 2.55$ und $\zeta_{Cl} = 2.033$ sowie $I_C = 1102$, $I_N = 1398$, $I_O = 1714$, $I_F = 2024$ und $I_{Cl} = 1456$ kJ/mol.
- [6] J. Fossey, J.-Y. Nedelec, *Tetrahedron* 37 (1981) 2967; für die konzertierte [1,2]-Wanderung in H_2CCH_2X -Systemen wurde für X = H, CH₃, NH₂, OH bzw. F $R_{CC} = 150$ pm und $R_{CX} = 104, 148, 173, 152$ bzw. 163 pm erhalten.

Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung bei Hexahalogenotelluraten(IV): Statisch verzerrtes Anion in $Ca(H_2O, HF)_7TeBr_6^{**}$

Von Walter Abriel* und Hartmut Ehrhardt

Für Systeme der Form AX_6E (sechs bindende, ein nicht-bindendes Elektronenpaar in der Valenzschale des Zentralatoms) wird nach der VEPA-Theorie^[1] eine verzerrt-oktaedrische Koordination erwartet. Diese kann bei XeF_6 in

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Abriel, Dr. H. Ehrhardt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[**] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 127 (Kristallstruktur und chemische Bindung) am FB Chemie der Universität Marburg begonnen (von W. A.). Prof. D. Reinen, Marburg, danken wir für Diskussionen.