

- 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 $m_{12}/m_{23} = 1$ 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).

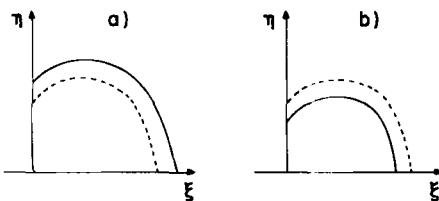


Abb. 2. Lage der Aktivierungsbarriere in Abhängigkeit von der Einzentrenenergie des radikalischen Zentrums: a) $\Delta h < 0$; b) $\Delta h > 0$. (Die gestrichelte Kurve entspricht $\Delta h = 0$).

In Tabelle 1 sind (unter Verwendung von Standard-STO-Exponenten für die Bestimmung der Überlappungsintegrale und von EHT-Valenzzustandsionisationspotentialen für die Einzentrenenergien $h_0^{[5]}$ 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	m_{12}	linear		senkrecht	
		m_{23}	$R_{CC} = 130$ pm	$R_{CC} = 150$ pm	$R_{CC} = 130$ 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 [$^\circ$]	R_{CX} [pm]	Lit.
H	C=C	136	106	[4a]
CH ₃	C=C	132	109	[4b]
NH ₂	C=C	148	>90	[4c]
F	C=C	—	>90	[4d]
H	C≡C	122	110	[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 $R_{CX} \approx 104, 148, 173, 152$ 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.

der Gasphase nachgewiesen werden, die deformierte Spezies oszilliert allerdings zwischen energetisch gleichwertigen Konfigurationen (dynamischer Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung)^[2,3]. Die analogen Anionen TeX_6^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit 14-Elektronen-Systemen zeigten nach ersten Röntgen-Strukturanalysen (293 K) überraschend eine reguläre oktaedrische Struktur^[4], so daß *Gillespie* diese Systeme als von der Regel ausgenommen klassifizierte^[5].

Die IR-aktiven Schwingungen T_{1u} (v_3 und v_4) des TeX_6^{2-} -Oktaeders sind jedoch verhältnismäßig breit; ein Hinweis auf vibronische Kopplungen zwischen dem Grundzustand (Konfiguration $a_{1g}\sigma^*$) und dem ersten angeregten Zustand (Konfiguration $a_{1g}\sigma^*, t_{1u}\sigma^*$)^[6]. Erwartungen, über Röntgen-Strukturanalysen bei Temperaturen bis zu 12 K eine verzerrte Spezies nachweisen zu können, wurden jedoch bei Untersuchungen an Rb_2TeBr_6 nicht erfüllt^[7]. Wie *Pearson*^[2] vermutete, wird die oktaedrisch gemittelte, dynamische Struktur durch ein hochsymmetrisches Kristallfeld stabilisiert, das z. B. bei den Phasen A_2TeX_6 ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[8] mit einer Anti-Fluorit-Anordnung der Kationen und Anionen realisiert ist.

Der Übergang von der dynamisch verzerrten Struktur des TeBr_6^{2-} -Ions zur statisch verzerrten Spezies wird nun erstmals beschrieben. Dieser wird zum einen durch die Erniedrigung der Symmetrie des Kristallfelds, zum anderen durch die Substitution von zwei einwertigen Kationen durch ein stärker polarisierendes zweiwertiges Kation erreicht. Abbildung 1 zeigt die für das TeBr_6^{2-} -Ion relevanten IR-Absorptionsbanden^[9]; in Abbildung 1a sind die T_{1u} -Deformationsschwingungen (v_3 und v_4) für die kubische ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) Phase Rb_2TeBr_6 wiedergegeben. Bei $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_2\text{TeBr}_6$, einer Verbindung mit monokliner ($\text{C}2/\text{m}$) Kristallstruktur, aber nach der Röntgen-Strukturanalyse mit regulär oktaedrischem Anion^[10], kann an der v_4 -Bande bereits eine Schulter als Folge des stark anisotropen Kristallfeldes registriert werden [Abb. 1b)]. In den Spektren der neuen Verbindungen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_7\text{TeBr}_6$ und $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7\text{TeBr}_6$ [Abb. 1c bzw. 1d)]^[11] tritt gegenüber den schon sehr breiten Banden in den Abbildungen 1a) und b) (dynamische Verzerrung) eine weitere Verbreiterung mit deutlich dreifacher Aufspaltung ein; wegen des stärkeren Kristallfeldes (geringeres Volumen der Elementarzelle^[12]) ist beim reinen Hydrat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7\text{TeBr}_6$ [Abb. 1d)] die v_3 -Bande gegenüber der von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_7\text{TeBr}_6$ [Abb. 1c)] nach blau verschoben. Das Aufspaltungsmuster steht mit der Punktsymmetrie $\text{mm}2$ (C_{2v}) in Einklang.

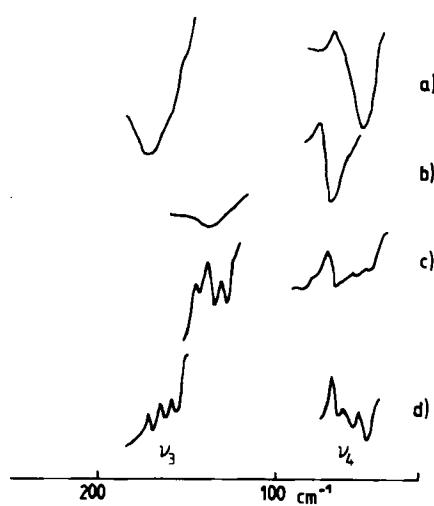


Abb. 1. FIR-Spektren von a) Rb_2TeBr_6 , b) $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3]_2\text{TeBr}_6$, c) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_7\text{TeBr}_6$ und d) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_7\text{TeBr}_6$; Erläuterung siehe Text.

Durch eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse an $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_7\text{TeBr}_6$ ^[12] konnte die statische Verzerrung des TeBr_6^{2-} -Ions nachgewiesen werden, wobei sich die aus den Schwingungsspektren ermittelte Symmetrie bestätigte (Abb. 2). Die Packung der Ca^{2+} - und TeBr_6^{2-} -Ionen (Abb. 3) ähnelt bei Betrachtung der Ionenschwerpunkte der im Scheelit (z. B. CaWO_4)^[13].

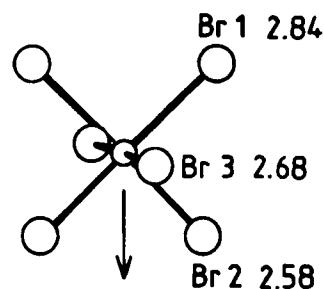


Abb. 2. Struktur des TeBr_6^{2-} -Ions im Kristall von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_7\text{TeBr}_6$; Abstände der Br-Atome von Te [\AA] ($\sigma < 0.01$); Winkel [$^\circ$] ($\sigma < 0.3$): Br1-Te-Br1 94.6, Br2-Te-Br2 91.0, Br3-Te-Br3 177.6, Br1-Te-Br2 87.2, Br1-Te-Br3 90.8, Br2-Te-Br3 89.1.

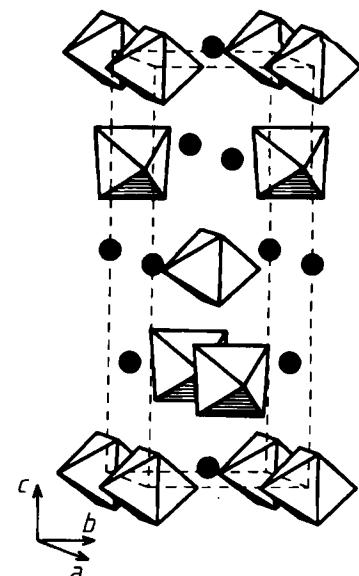


Abb. 3. Packung der Ca^{2+} -Ionen (Kugeln) und der verzerrten TeBr_6^{2-} -Oktaeder in der Elementarzelle von $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_7\text{TeBr}_6$.

Die dreifach entartete T_{1u} -Deformationsschwingung des Oktaeders, welche allein die vibronische Kopplung vollziehen kann, hat drei unabhängige Komponenten. Diese führen zu einer verzerrten Struktur, woraus die Symmetrien 4mm (C_{4v}), 3m (C_{3v}) oder $\text{mm}2$ (C_{2v}) resultieren^[2]. Die Struktur des statisch verzerrten TeBr_6^{2-} -Ions bestätigt diese Überlegungen. IR-spektroskopische Untersuchungen der Solvatmoleküle der Calcium- und der Natriumverbindung geben keinen Hinweis auf in Richtung des Anions orientierte Wasserstoffbrückenbindungen, so daß als Ursache für die stabile statische Verzerrung in erster Linie die stärker polarisierende Wirkung des zweiwertigen Kations bei anisotropem Kristallfeld anzusehen ist.

Diese beiden Bedingungen müssen offensichtlich für die Stabilisierung der statischen Verzerrung zugleich erfüllt sein. Bei $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{TeBr}_6$ z. B., einer Verbindung, deren Kristallstruktur mit einer dem NaCl-Typ entsprechenden Anordnung der Kationen und Anionen charakterisiert

werden kann (Raumgruppe Pa3), wird das reguläre (O_h) Oktaeder für die TeBr_6^{2-} -Gruppe gefunden^[14].

Eingegangen am 19. Juli,
in veränderter Fassung am 13. September 1984 [Z 931]

- [1] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10 (1957) 339.
- [2] R. G. Pearson: *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley & Sons, New York 1976, S. 199ff.
- [3] K. Seppelt, D. Lenz, *Progr. Inorg. Chem.* 29 (1982) 172.
- [4] I. D. Brown, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 2758.
- [5] R. J. Gillespie: *Molekülgometrie. Elektronenpaarabstoßung und molekulare Struktur*, Verlag Chemie, Weinheim 1975; *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London 1972.
- [6] D. J. Stukens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 89 (1970) 1185.
- [7] W. Abriel, J. Ihringer, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 274.
- [8] W. Abriel, Habilitationsschrift, Universität Marburg 1983.
- [9] Aufgezeichnet mit FIR 720M (Beckman Instruments), Nujol-Verreibung auf Polyethylenglykollplatten, Raumtemperatur.
- [10] W. Abriel, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1543.
- [11] $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_2\text{TeBr}_6$: Äquimolare Lösung von TeBr_4 und CaF_2 in konzentriertem HF, Abruhen des überschüssigen HF/ H_2O . Als Hauptprodukt kristallisiert die Titelverbindung in Form hellroter, hygroskopischer Leisten. Mit TeBr_4 in konzentriertem HF bildet sich das stabile Ion TeBr_6^{2-} . $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TeBr}_6$: Äquimolare Lösung von TeO_3 und CaCO_3 in konzentriertem HBr. Nach Einengen/Abziehen des überschüssigen HBr/ H_2O Wachstum von hellroten, hygroskopischen Kristallen. Die Kristalle der beiden Phasen sind isomorph. Mit thermogravimetrischen Methoden wurde der Gehalt an Solvathmolekülen bestimmt.
- [12] $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}, \text{HF})_2\text{TeBr}_6$: Nonius-CAD4-Diffraktometer, 293 K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 14,md, $a = 8.985(9)$, $c = 22.85(1) \text{ \AA}$, $V = 1844.69 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_w = 0.089$ (ohne Berücksichtigung der Atome der Solvathülle von Ca^{2+}). 500 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, anisotrope Temperaturfaktoren. Die hohe Dynamik der Ionen/Moleküle im Kristall verhinderte eine befriedigende Bestimmung der Lage der Solvathülle bei Raumtemperatur. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\text{TeBr}_6$: 293 K: tetragonal, $a = 8.905(3)$, $c = 22.85(2) \text{ \AA}$, $V = 1812.13 \text{ \AA}^3$ (aus Einkristall-Diffraktometermessung); 200 K: $a = 8.984(2)$, $c = 22.64(1) \text{ \AA}$, $V = 1826.99 \text{ \AA}^3$, unveränderte Kristallsymmetrie, Volumendilatation. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51045, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 501.
- [14] A. Angoso, H. Onken, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964) 223.

Tetra-*tert*-butyltetrahedran – Kristall- und Molekülstruktur**

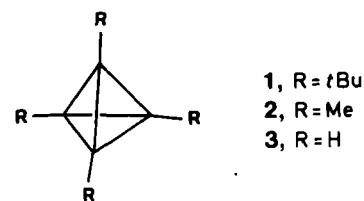
Von Hermann Irngartinger*, Annette Goldmann,
Reiner Jahn, Matthias Nixdorf, Hans Rodewald,
Günther Maier, Klaus-Dieter Malsch und Rolf Emrich

Tetra-*tert*-butyltetrahedran 1 ist das einzige isolierte und zweifelsfrei identifizierte Tetrahedranderivat^[1]; seine spektroskopischen Eigenschaften wurden intensiv untersucht^[2-9], eine Röntgen-Strukturanalyse, über die wir hier berichten, stand jedoch noch aus. Bei Raumtemperatur kristallisiert unter verschiedenen Bedingungen nur eine trigonal-rhomboedrische Modifikation^[3], die wegen Fehlordnungen im Hochwinkelbereich ungenügend reflektiert. Trotz Messungen zwischen -160°C und Raumtemperatur konnten keine wesentlichen Verbesserungen erzielt werden. Erst durch Kristallisation bei -60°C gelang es, eine hexagonale Modifikation^[3] mit einem Zustand höherer Ordnung zu züchten.

[*] Prof. Dr. H. Irngartinger, Dr. A. Goldmann, Dipl.-Chem. R. Jahn, Dr. M. Nixdorf, H. Rodewald
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. G. Maier, Dr. K.-D. Malsch, Dipl.-Chem. R. Emrich
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

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



Die Tetrahedranmoleküle 1 liegen in der hexagonalen Modifikation^[3] jeweils auf einer kristallographischen Spiegelebene (Abb. 1). Die Atomkoordinaten zeigen aber nur geringfügige Abweichungen von der höchstmöglichen molekularen T_d -Symmetrie. Die Konformation ist in allen Gruppen gestaffelt (Abb. 1). Für das freie Molekül ergaben sich jedoch aus Kraftfeld-^[4a,c] und MNDO-Rechnungen^[4b] Abweichungen von dieser Symmetrie. Danach sind aufgrund gegenseitiger Abstoßung die *tert*-Butylgruppen um $10.5-14^\circ$ ^[4] jeweils in der gleichen Richtung aus der spiegelsymmetrischen Anordnung verdreht, so daß sich für das freie Molekül die chirale Symmetrie T ergibt. Im Falle der Raumgruppe $P6_3/m$ ^[3] ist im Kristall wegen der Spiegelsymmetrie eine solche Anordnung nicht möglich. Aus Größe und Richtung der thermischen Schwingungsparameter der Atome von 1 können jedoch fehlgeordnete, chirale Konformationen abgeleitet werden.

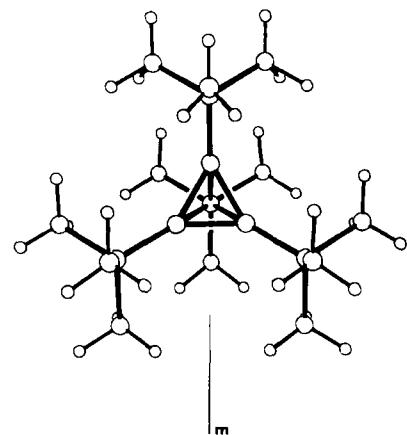


Abb. 1. Projektionen der Struktur von 1 auf eine Tetraederfläche (mit kristallographischer Spiegelebene).

Während die Schwingungen der Tetraederatome und der quartären C-Atome klein und fast isotrop sind, zeigen die Kohlenstoffatome der Methylgruppen relativ große und stark anisotrope Schwingungen (Abb. 2). Aus einer Analyse der Schwingungsparameter nach dem Verfahren der Schwingung starrer Körper^[5] ergeben sich intramolekulare Torsionsschwingungen ($9-15^\circ$) der einzelnen *tert*-Butylgruppen jeweils um die C–C-Bindungen, durch die sie mit dem Tetraeder verknüpft sind. Derartige Schwingungsparameter können durch wirkliche Torsionsschwingungen in einem Molekül der Symmetrie T oder T_d hervorgerufen oder durch Fehlordnungsscheinungen verursacht werden, bei denen jeweils die beiden Schwingungsendpunkte der *tert*-Butylgruppen zur Hälfte belegt sind. Demnach können durchaus zwei Enantiomere Moleküle der chiralen Symmetrie T um die Spiegelebenen fehlgeordnet sein (Enantiomere Fehlordnung). Die Meßwerte des zentralen Bereichs des Tetraeders werden dadurch wenig beeinflußt.