

## Axiale und äquatoriale Wasserstoffbrückenbindungen im Tetrahydropyran ... HCl-Dimer<sup>\*\*</sup>

Sonia Antolínez, Juan C. López und José L. Alonso\*

Entspannt man eine unter Hochdruck stehende Gas-mischung adiabatisch durch eine Düse ins Vakuum, so können sich aus den Komponenten durch Stoßassoziation in der Gasphase Wasserstoffbrückenkomplexe bilden. Wenn die eingefrorenen Dimere kollisionsfrei expandieren, lässt sich ihr Rotationsspektrum mit Puls-Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie am Molekularstrahl in einem Fabry-Perot-Cavity-Spektrometer beobachten. Wir berichten hier über den ersten Nachweis von axialen und äquatorialen Wasserstoffbrückenkomplexen, die sich in der Gasphase zwischen Tetrahydropyran (THP) und Chlorwasserstoff bildeten. Die Eigenschaften dieser Dimere, vor allem ihre Geometrie, können einfach aus dem Rotationsspektrum bestimmt werden.

Molekülstrukturen binärer Wasserstoffbrückenkomplexe in der Gasphase wurden üblicherweise mit Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie am Molekularstrahl bestimmt.<sup>[1, 2]</sup> Nahezu alle Dimere der Form B ... HX (wobei das Acceptoratom in B entweder O oder S ist und X = F, Cl, Br, I), die bisher charakterisiert worden sind, enthalten Monomere B mit zwei äquivalenten nichtbindenden Elektronenpaaren. Untersuchungen an einer großen Zahl von Komplexen und die Zugrundlegung des Modells mit zwei nichtbindenden Elektronenpaaren für das Acceptor-molekül B führten zu einigen einfachen Regeln<sup>[3]</sup> zur Vorhersage der Geometrien der Komplexe. Das Wasserstoffatom in HX ist elektrophil und wird daher die nucleophilste Stelle von B suchen, die in Richtung der nichtbindenden Elektronenpaare zu finden sein sollte. Kürzlich haben wir Wasserstoffbrückenkomplexe von Fünfringen mit Heteroatomen, wie Tetrahydrothiophen ... HCl,<sup>[4]</sup> Tetrahydrothiophen ... HF<sup>[5]</sup> und Tetrahydrofuran ... HCl,<sup>[6]</sup> untersucht. Im Einklang mit den genannten elektrostatischen Regeln fanden wir zwei äquivalente Gleichgewichtskonformationen, beide mit pyramidaler Konformation am O- oder S-Atom.

Der Sechsring von THP hat zwei nichtäquivalente einsame Elektronenpaare am O-Atom, in axialer bzw. äquatorialer Position. Daher sind zwei unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen für den THP ... HCl-Komplex (Abbildung 1) zu erwarten. Um diese Erwartungen zu bestätigen, wurde eine eingehende experimentelle Untersuchung von THP ... HCl mit Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie am Molekularstrahl durchgeführt.<sup>[7]</sup> Das Rotationsspektrum ist bezüglich der molekularen Konformation äußerst empfindlich,

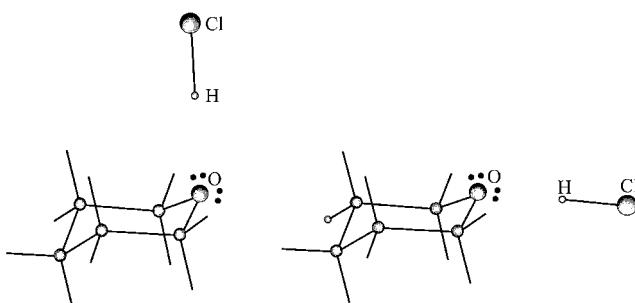


Abbildung 1. Darstellung der beiden verschiedenen Wasserstoffbrückenbindungen, die im THP ... HCl-Komplex zu erwarten sind: axial (links) und äquatorial (rechts).

daher kann man die axiale und äquatoriale Form unabhängig untersuchen, ähnlich wie bei einer Mischung aus stabilen, nichtreaktiven Spezies.

Die Rotationskonstanten der Komplexe wurden gemäß den obigen Modellen auf der Grundlage der Strukturen der Monomere THP<sup>[8, 9]</sup> und HCl<sup>[10]</sup> geschätzt. Sodann verwendeten wir die geometrischen Parameter der Wasserstoffbrückenbindung im verwandten Tetrahydrofuran ... HCl-Dimer,<sup>[6]</sup> um die Entfernung und relative Orientierung der Bausteine zu beschreiben. Aus der Vektoraddition der elektrischen Dipolmomente der Bausteinmoleküle kann man auf ein starkes  $\mu_a$ -Typ-Spektrum und ein schwaches  $\mu_c$ -Typ-Spektrum schließen, was einem nahezu gestreckten asymmetrischen Rotator entspricht. Anfänglich wurde Argon als Trägergas verwendet, und das beobachtete Spektrum bestand aus  $\mu_a$ -artigen R-Zweiglinien, deren Abstand von etwa 1200 MHz den (B + C)-Wert der axialen Form erklärt. Wir durchfuhren große Frequenzbereiche, fanden jedoch keine Linie, die zu dem äquatorialen Konformer gehören könnte. In der Hoffnung, das Spektrum der äquatorialen Form doch noch zu finden, führten wir unser Experiment mit Helium als Trägergas durch. Daraufhin erschienen neben den der axialen Form zugeordneten Banden auch solche schwächerer Intensität, die offensichtlich zum äquatorialen Dimer gehörten. Zusätzlich zu den Grundzustandsrotationsspektren der häufigsten natürlich vorkommenden Isotopomere THP ... H<sup>35</sup>Cl und THP ... H<sup>37</sup>Cl konnten wir auch Spektren für die axialen und die äquatorialen Konformere der Spezies THP ... D<sup>35</sup>Cl messen. Alle Übergänge weisen eine charakteristische Quadrupol-Hyperfeinstruktur auf. Sie ist zurückzuführen auf die Wechselwirkung des elektrischen Quadrupolmoments von <sup>35</sup>Cl oder <sup>37</sup>Cl mit dem Gradienten des elektrischen Feldes am Cl-Kern, die das Chlor-Kernspindrehmoment  $\mathbf{I}$  mit dem Drehmoment der Gesamtrotationsquantenzahl  $\mathbf{J}$  zum Gesamtdrehmoment  $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$  koppelt.

Die Übergangsfrequenzen aller Isotopomere wurden iterativ nach der Methode der kleinsten Quadrate<sup>[11]</sup> angepasst, unter Zugrundlegung des Hamilton-Operators in Gleichung (a), wobei  $\mathbf{H}_R$  der Operator des halbstarren Rotators ist, und zwar in der I<sup>1</sup>-Darstellung des A-reduzierten Watson-Hamilton-Operators gemäß Gleichung (b).<sup>[12]</sup> Die Koeffizienten A, B und C sind die Rotationskonstanten, und  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$  sowie  $\delta_K$  sind die zentrifugalen Verzerrungskonstanten vierter Ordnung. Der Hamilton-Operator  $\mathbf{H}_Q$  beschreibt die

[\*] Prof. J. L. Alonso, S. Antolínez, Prof. J. C. López  
Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias  
Universidad de Valladolid  
E-47005 Valladolid (Spanien)  
Fax: (+34) 983-423264  
E-mail: jlalonso@qf.uva.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch die Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT, PB96-0366) und die Junta de Castilla y León (VA51/96). S.A. dankt für ein FPI-Stipendium vom Ministerio de Educación y Cultura.

Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment von Cl und dem Gradienten des elektrischen Feldes am Cl-Kern mit den Tensoren  $\mathbf{Q}(\text{Cl})$  und  $\mathbf{V}(\text{Cl})$  gemäß Gleichung (c).<sup>[13]</sup> Das Ausmaß der Hyperfeinaufspaltung wird durch die Elemente des Quadrupolkopplungstensors beschrieben, die durch Gleichung (d) auf den Gradienten des elektrischen Feldes am Cl-Kern zurückgeführt werden, wobei  $\alpha$  und  $\beta$  über die Hauptträgheitsachsen  $a$ ,  $b$  und  $c$  zu permutieren sind.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_R + \mathbf{H}_Q \quad (\text{a})$$

$$\mathbf{H}_R = A\mathbf{P}_z^2 + B\mathbf{P}_x^2 + C\mathbf{P}_y^2 - \Delta_J\mathbf{P}^4 - \Delta_{JK}\mathbf{P}^2\mathbf{P}_z^2 - \Delta_K\mathbf{P}_z^4 - 2\delta_J\mathbf{P}^2(\mathbf{P}_x^2 - \mathbf{P}_y^2) - 2\delta_K[\mathbf{P}_z^2(\mathbf{P}_x^2 - \mathbf{P}_y^2)] + (\mathbf{P}_x^2 - \mathbf{P}_y^2)\mathbf{P}_z^2 \quad (\text{b})$$

$$\mathbf{H}_Q = -\frac{1}{\epsilon}\mathbf{Q}(\text{Cl}) \cdot \mathbf{V}(\text{Cl}) \quad (\text{c})$$

$$\chi_{ab} = -\left(\frac{eQ}{h}\right) \frac{\partial^2 V}{\partial a \partial b} \quad (\text{d})$$

Die spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Werte der planaren Momente  $P_b = \frac{1}{2}(I_a - I_b + I_c)$ , die nur von den  $b$ -Koordinaten abhängen, sind ebenfalls angegeben. Von den drei möglichen Nichtdiagonalelementen des Kernquadrupoltensors  $\chi_{ac}$  war nur eines nötig, um die äußerst geringe Standardabweichung zu erreichen, was nahelegt, jedoch nicht beweist, daß  $\chi_{ab} = \chi_{bc} = 0$  ist.

Mehrere Argumente weisen darauf hin, daß die axialen und äquatorialen Wasserstoffbrückenkomplexe  $C_s$ -symmetrisch sind. Da  $P_b$  für beide Komplexe und ihre Isotopomere kaum variiert, müssen die H- und Cl-Atome in der  $ac$ -Ebene des Dimers liegen. Da diese Größen und das planare Moment  $P_b = 94.944 \text{ amu } \text{\AA}^2$ <sup>[9]</sup> des THP-Monomers nahezu identisch sind, ist zu vermuten, daß die  $ac$ -Hauptträgheitsebenen der Komplexe auch Symmetrieebenen sind. Die kleinen Abweichungen lassen sich auf Änderungen in der Nullpunktsbewegung bei der Bildung der Komplexe zurückführen. Daraus folgt, daß die axialen und äquatorialen THP...HCl-Komplexe  $C_s$ -Symmetrie haben. Daß man für die Anpassung nur das Nichtdiagonalelement  $\chi_{ac}$  benötigte, steht damit ebenso in Einklang wie die Tatsache, daß das Verhältnis

$^{35}\chi_{bb}/^{37}\chi_{bb} = 1.2688(10)$  für den axialen Komplex und  $^{35}\chi_{bb}/^{37}\chi_{bb} = 1.270(6)$  für den äquatorialen Komplex gut mit dem theoretischen Wert  $^{35}Q/^{37}Q = 1.26878$ <sup>[14]</sup> übereinstimmt. Aus Gleichung (d) und der Tatsache, daß eine  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Substitution nicht den Gradienten des elektrischen Feldes entlang der  $b$ -Achse (senkrecht zur Symmetrieebene) beeinflußt, folgt in der Tat, daß das Verhältnis  $^{35}\chi_{bb}/^{37}\chi_{bb}$  nur vom Verhältnis der Quadrupolmomente  $^{35}Q/^{37}Q$  abhängt.

Auf der Basis der obigen Ergebnisse wurde mit den in Tabelle 1 angegebenen Rotationsparametern die Struktur der Dimere bestimmt. Dabei nahmen wir an, daß die Strukturen von THP<sup>[8]</sup> und HCl<sup>[10]</sup> bei der Komplexbildung nicht gestört werden. Wir fanden eine kleine Abhängigkeit der Rotationskonstanten von der Position des Wasserstoffatoms, daher untersuchten wir zuerst eine kollineare Anordnung des O...H-Cl-Systems. In einer ersten Anpassung wurden dann der O...Cl-Abstand und der Winkel  $\phi$  zwischen der O...Cl-Geraden und der Winkelhalbierenden des C-O-C-Winkels (Abbildung 2) bestimmt. Die Position des Wasserstoffatoms ist durch den Winkel  $\alpha_{az}$  zwischen der Trägheitsachse  $a$  und der HCl-Bindung ( $z$ ) definiert. Dieser Winkel kann aus dem Wert der Quadrupolkopplungskonstante bestimmt werden, der sehr empfindlich von der Lage der HCl-Achse im Dimer abhängt. Daher kann der Quadrupolkopplungstensor auf Hauptachsen transformiert werden, indem man um  $31.11^\circ$  oder  $11.25^\circ$  um die  $b$ -Achse für die axiale bzw. äquatoriale Form dreht. Diese Werte sind gute Näherungen für die  $\alpha_{az}$ -Winkel. In einer folgenden Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden für jedes Konformer die Geometrien so angepaßt, daß die obigen Winkel  $\alpha_{az}$  erhalten blieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese Tabelle enthält auch die abgeleiteten Werte für die Länge der Wasserstoffbrückenbindung  $r(O \cdots H)$ , für den Winkel  $\varphi$  zwischen der Winkelhalbierenden des C-O-C-Winkels und der O...H-Bindung und für den Nichtlinearitätswinkel  $\theta$ .

Die Strukturen der beiden Isomere lassen sich mit einem einfachen elektrostatischen Modell verstehen, das die Wechselwirkung der axialen und äquatorialen nichtbindenden Elektronenpaare am O-Atom mit dem elektrostatischen

Tabelle 1. Spektroskopische Konstanten für axiale und äquatoriale Tetrahydropyran...HCl-Komplexe.

Parameter	Axial			Äquatorial		
	THP...H <sup>35</sup> Cl	THP...H <sup>37</sup> Cl	THP...D <sup>35</sup> Cl	THP...H <sup>35</sup> Cl	THP...H <sup>37</sup> Cl	THP...D <sup>35</sup> Cl
A [MHz]	2942.868(49) <sup>[a]</sup>	2939.423(58)	2937.361(52)	4605.689(23)	4605.378(33)	4599.112(24)
B [MHz]	1106.43074(28)	1074.72568(32)	1102.37779(30)	863.49935(27)	836.95830(38)	860.20399(30)
C [MHz]	1061.59199(27)	1032.79626(30)	1058.55392(29)	757.56335(25)	737.05928(30)	755.20535(26)
$\Delta_J$ [kHz]	1.57477(91)	1.5041(10)	1.5458(10)	0.51530(64)	0.49212(75)	0.51302(72)
$\Delta_{JK}$ [kHz]	0.10304(53)	0.109(12)	0.082(14)	4.6203(77)	4.369(30)	4.180(12)
$\Delta_K$ [kHz]	-36.2(23)	[-36.2] <sup>[b]</sup>	[-36.2] <sup>[b]</sup>	[0.0] <sup>[b]</sup>	[0.0] <sup>[b]</sup>	[0.0] <sup>[b]</sup>
$\Delta_J$ [kHz]	-0.1052(14)	-0.0964(16)	-0.1047(16)	0.04582(53)	0.04234(51)	0.04389(53)
$\Delta_K$ [kHz]	[0.0] <sup>[b]</sup>	[0.0] <sup>[b]</sup>	[0.0] <sup>[b]</sup>	3.936(82)	3.65(12)	3.609(89)
$P_b$ [amu $\text{\AA}^2$ ] <sup>[c]</sup>	95.5113(15)	95.5111(18)	95.5158(16)	95.78601(47)	95.78899(67)	95.78487(50)
$\chi_{aa}$ [MHz]	-29.7191(37)	-23.6826(51)	-30.1721(42)	-46.5757(67)	-36.741(62)	-47.1913(77)
$\chi_{bb}$ [MHz]	24.5061(63)	19.315(10)	24.9027(74)	24.619(12)	19.377(85)	25.004(12)
$\chi_{cc}$ [MHz]	5.2130(63)	4.367(10)	5.2694(74)	21.956(12)	17.364(85)	22.187(12)
$ \chi_{ac} $ [MHz]	33.15(50)	25.83(63)	33.66(64)	14.20(14)	11.154(94)	14.63(45)
$\sigma$ [kHz] <sup>[d]</sup>	1.7	1.6	1.6	1.5	1.3	1.5
N <sup>[e]</sup>	211	168	171	232	145	182

[a] Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben. [b] Dieser Parameter wurde während der Anpassung konstant gehalten. [c] Umwandlungsfaktor 505379.1 MHz amu  $\text{\AA}^2$ . [d] Standardabweichung der Anpassung. [e] Zahl der angepaßten Frequenzen.

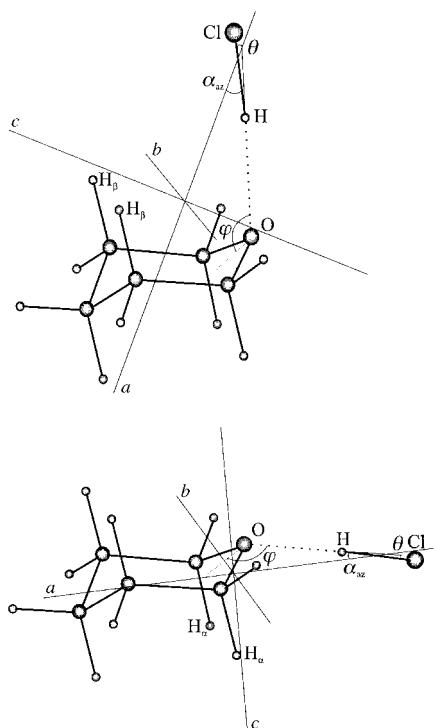


Abbildung 2. Struktur des axialen (oben) und äquatorialen Konformers (unten) von Tetrahydropyran...HCl mit Definition der relevanten Ebenen und Winkel.

Bereich  ${}^{\delta}\text{H}$  der Lewis-Säure HCl berücksichtigt. So können wir die experimentell ermittelten Winkel  $\varphi$  mit dem einfachen Modell für das Acceptor-Molekül THP, in dem nur die nichtbindenden Elektronenpaare vorkommen, in Beziehung setzen. Andererseits ist das System mit der O...H-Cl-Wasserstoffbrückenbindung nur wenig nichtlinear, sowohl in der axialen wie auch in der äquatorialen Form (siehe die  $\theta$ -Werte in Tabelle 2). Das HCl-Molekül in den THP...HCl-Komplexen wirkt mit seiner Orientierung sozusagen als Sonde bezüglich der Richtung der nichtbindenden Elektronenpaare an THP. Für den Winkel  $\varphi$  erhielten wir bei der äquatorialen Form einen um  $12.5^\circ$  höheren Wert.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Vorzugskonformation der Wasserstoffbrückenkomplexe. Eine grobe Berechnung des Dipolmoments ergab für beide Konformere ähnliche Werte für die  $a$ -Komponente des Dipolmoments. Daher ist die Tatsache, daß mit Argon als Trägergas nur das Rotations-

Tabelle 2. Strukturparameter der axialen und äquatorialen Tetrahydropyran...HCl-Komplexe (siehe Abbildung 2).

Parameter	Axial	Äquatorial
$r(\text{O} \cdots \text{Cl}) [\text{\AA}]$	3.133(10) <sup>[a]</sup>	3.021(10)
$r(\text{O} \cdots \text{H}) [\text{\AA}]$	1.851(16)	1.740(15)
$r(\text{Cl} \cdots \text{H}_\beta) [\text{\AA}]$	3.41(3)	—
$r(\text{Cl} \cdots \text{H}_a) [\text{\AA}]$	—	3.83(3)
$\phi [^\circ]$	124.1(10)	136.(2)
$\varphi [^\circ]$	125.9(13)	138.4(13)
$\theta [^\circ]$	4.(4)	5.(3)
$\alpha_{az} [^\circ]$	31.11(18) <sup>[b]</sup>	11.25(11) <sup>[b]</sup>

[a] Standardabweichungen in Klammern sind in Einheiten der letzten Stelle angegeben. [b] Werte entsprechen den isotopen-substituierten Mutterspezies.

spektrum des axialen Konformers beobachtet wurde, ein deutlicher Hinweis darauf, daß es von beiden das stabilere ist. Dagegen ist die äquatoriale Form bevorzugt, sofern man akzeptiert, daß eine Verkürzung des O...H-Abstandes (um etwa 0.1 Å) im äquatorialen Konformer zu einer erhöhten Bindungsstärke der primären Wasserstoffbrückenbindung führt.

Üblicherweise kann die Stabilität eines Konformers mit dem Gleichgewicht zwischen abstoßenden und anziehenden Atom-Atom-Wechselwirkungen erklärt werden. Bei monosubstituiertem Cyclohexan (d.h. mit F<sup>[15]</sup> und Cl<sup>[16]</sup>) stellte man stets fest, daß das äquatoriale Konformer am stabilsten war, und die geringere Stabilität des axialen Konformers wird der sterischen Abstoßung zwischen dem Substituenten und den  $\beta$ -axialen H-Atomen des Rings zugeschrieben. Jedoch sind in den THP...HCl-Komplexen die Abstände zwischen dem HCl-Baustein und den Ringwasserstoffatomen viel größer. Daher sind abstoßende Wechselwirkungen weniger wichtig, und welche Konformation bevorzugt wird, kann von anderen Wechselwirkungen zweiter Ordnung gesteuert werden, z.B. von einer sekundären Wasserstoffbrückenbindung zwischen  ${}^{\delta}\text{Cl}$  von HCl und den nächsten H-Atomen des Rings. Durch den großen Winkel  $\varphi$  in der äquatorialen Form ist  ${}^{\delta}\text{Cl}$  von den Ringwasserstoffatomen genügend weit entfernt, so daß die Anziehungskraft gering ist. Daher legt der verschwindend kleine Wert von  $\theta$  im äquatorialen Konformer nahe, daß sekundäre Wechselwirkungen unerheblich sind. Andererseits beträgt der berechnete Abstand zwischen Cl und den H-Atomen der  $\beta$ -Methylengruppe 3.41(3) Å für die axiale Form (siehe Abbildung 1), was der Bindungslänge für sekundäre Wasserstoffbrücken in den verwandten 2,5-Dihydrofuran...HCl- (3.28 Å)<sup>[17]</sup> und Tetrahydrofuran...HCl-Komplexen (3.22 Å)<sup>[6]</sup> sehr nahe kommt. Daher schließt die kleine Nichtlinearität, die wir für das axiale Konformer fanden, sekundäre stabilisierende Wechselwirkungen nicht aus.

### Experimentelles

Das in dieser Untersuchung verwendete Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrometer für den Molekularstrahl im Bereich 6–18 GHz wurde schon an anderer Stelle beschrieben.<sup>[18]</sup> Alle Substrate sind im Handel erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Gasmischungen von 1–2% Tetrahydropyran und ca. 4% HCl oder DCl in Argon oder Helium bei einem Gesamtdruck von etwa 1.5 bar wurden in den evakuierten Fabry-Perot-Hohlraum gepulst. Entsprechend verzögerte Mikrowellenpulse von 0.2 μs Dauer und 40 mW Peakstärke induzierten dann in den Komplexen eine makroskopische Polarisierung. Das daraufhin ausgesandte molekulare Signal wurde im Zeitbereich digitalisiert, und die Frequenzen wurden nach Fourier-Transformation der 8k-Datenpunkte bei einem Probenintervall von 40 ns bestimmt. Die geschätzte Genauigkeit der Frequenzmessungen ist höher als 5 kHz.

Eingegangen am 20. Januar 1999 [Z12938]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1772–1774

**Stichwörter:** Konformationsanalyse • Mikrowellenspektroskopie • Rotationsspektroskopie • Wasserstoffbrücken

- [1] K. R. Leopold, G. T. Fraser, S. E. Novick, W. Klemperer, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1807–1827.
- [2] S. E. Novick, *Bibliography of Rotational Spectra of Weakly Bound Complexes*. Aktualisierte elektronische Versionen sind im Internet zu finden unter <http://www.wesleyan.edu/chem/faculty/novick/vdw.html>.
- [3] A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 467–498.

- [4] M. E. Sanz, J. C. López, J. L. Alonso, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3681–3689.
- [5] M. E. Sanz, J. C. López, J. L. Alonso, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 760–766.
- [6] J. C. López, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 33–45.
- [8] R. W. Kitchin, T. B. Malloy, Jr., R. L. Cook, *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *57*, 179–188.
- [9] J. C. López, J. L. Alonso, R. M. Villamañán, *J. Mol. Struct.* **1986**, *147*, 67–76.
- [10] Der Wert von  $r_0$  wurde aus  $r_0 = [h/(8\pi^2 \mu B_0)]^{1/2}$  berechnet unter Verwendung des Wertes von  $B_0$  gemäß F. C. DeLucia, P. Helminger, W. Gordy, *Phys. Rev. A* **1971**, *3*, 1971.
- [11] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371–377.
- [12] J. K. G. Watson in: *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 4 (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 1–89.
- [13] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley-Interscience, New York, **1984**, Kap. IX.
- [14] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley-Interscience, New York, **1984**, S. 861.
- [15] L. Pierce, J. Beecher, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5406–5410.
- [16] D. Damiani, L. Ferretti, *J. Phys. Lett.* **1973**, *21*, 592–594.
- [17] A. C. Legon, J. C. Thorn, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 472–479.
- [18] J. L. Alonso, F. J. Lorenzo, J. C. López, A. Lesarri, S. Mata, H. Dreizler, *Chem. Phys.* **1997**, *218*, 267–275.

## K<sub>6</sub>Pb<sub>8</sub>Cd: eine Zintl-Phase mit Oligomeren aus über Cd-Atome verknüpften Pb<sub>4</sub>-Tetraedern\*\*

Evgeny Todorov und Slavi C. Sevov\*

Bis vor kurzem waren Feststoffe mit großen deltaedrischen Clustern nur von der Borgruppe bekannt.<sup>[1]</sup> Solche Cluster aus Elementen der Gruppe 14 mit mehr als vier Atomen konnten nur in Lösung oder in Kristallen nachgewiesen werden, die aus derartigen Lösungen mit kationischen Alkaliion-Cryptat-Gegenionen gezüchtet wurden.<sup>[2]</sup> Die vor kurzem beschriebenen Phasen A<sub>4</sub>E<sub>9</sub> und A<sub>12</sub>E<sub>17</sub> (A = K, Rb, Cs; E = Si, Ge, Sn, Pb) enthalten isolierte E<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Deltaeder und erweitern so den Existenzbereich großer Cluster dieser Gruppe auf Feststoffe.<sup>[3]</sup> Den Wade-Regeln<sup>[4]</sup> zufolge ist die Ladung eines deltaedrischen Clusters aus Elementen der Gruppe 14 unabhängig von der Zahl der enthaltenen Clusterkerne, so daß große Cluster recht kleine negative Ladungen aufweisen. So werden zum Ausgleich dieser Ladungen nur wenige Kationen benötigt, die größere Cluster nicht ausreichend voneinander abschirmen und trennen können. In Lösungen und in den aus diesen erhaltenen Kristallen werden die Cluster von großen organischen Kationen, Alkaliion-Cryptat-Komplexkationen und/oder Solvensmolekülen getrennt. In „reinen“ Feststof-

fen<sup>[5]</sup> reichen die Größen der verfügbaren Kationen nicht aus, so daß alternative Problemlösungen gefunden werden müssen. Eine ist das Erhöhen der Clusterladung und damit der Zahl der benötigten Gegenionen durch Substitution von Clusteratomen durch Atome elektronenärmerer Elemente. Diese Methode wurde bei einem Versuch zur Synthese von Cs<sub>6</sub>Ge<sub>8</sub>Zn verwendet, bei der ein Germaniumatom des Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Clusters durch Zink ersetzt wurde.<sup>[6]</sup> In dieser Verbindung sind zwei in verdeckter Konformation angeordnete Tetraeder über das Zinkatom verknüpft, das eine Fläche jedes Tetraeders überdacht und demzufolge von sechs Germaniumatomen trigonal-prismatisch umgeben ist. Beim analogen Versuch, ein Bleiatom von Pb<sub>9</sub><sup>4-</sup> durch ein Cadmiumatom zu ersetzen, wurde die Titelverbindung K<sub>6</sub>Pb<sub>8</sub>Cd erhalten, die Oligomere aus Cadmium-verknüpften Pb<sub>4</sub>-Tetraedern enthält.

Isolierte Pb<sub>9</sub><sup>4-</sup>-Cluster, die strukturell charakterisiert wurden, sind in K<sub>4</sub>Pb<sub>9</sub> und Cs<sub>4</sub>Pb<sub>9</sub> enthalten.<sup>[3b, c]</sup> Da die Substitution eines Bleiatoms durch ein Cadmiumatom eine Clusterladung von –6 ergeben würde, führten wir eine Reaktion zur Herstellung von K<sub>6</sub>[Pb<sub>8</sub>Cd] durch.<sup>[7]</sup> Die Formel der erhaltenen Verbindung entspricht der Stöchiometrie der verwendeten Reaktanten, die Struktur ist hingegen vollkommen anders als beabsichtigt.<sup>[8]</sup> Die Verbindung enthält keine aus neun Atomen bestehenden deltaedrischen Cluster. Statt dessen liegen isolierte Bleitetraeder sowie isolierte Oligomere aus vier über Cadmiumatome verknüpften Bleitetraedern vor. Isolierte tetraedrische Anionen liegen in vielen festen Verbindungen vor.<sup>[9]</sup> Alle binären Verbindungen A<sub>4</sub>E<sub>4</sub> der Alkalimetalle mit Elementen der Gruppe 14 (außer den Kohlenstoff-haltigen), BaSi<sub>2</sub>,<sup>[9]</sup> Na<sub>2</sub>In und Na<sub>2</sub>Tl<sup>[10]</sup> sowie die ternären Phasen mit mehreren Kationensorten K<sub>3</sub>LiSi<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>, K<sub>7</sub>LiSi<sub>8</sub>, Rb<sub>7</sub>NaGe<sub>8</sub> und K<sub>7</sub>NaGe<sub>8</sub><sup>[11]</sup> enthalten derartige Tetraeder. Vor kurzem wurden eindimensionale Polymere aus über Goldatome verknüpften Tetraedern in A<sub>3</sub>[M<sub>4</sub>Au] (M = Sn, Pb; A = K, Rb, Cs) und K<sub>4</sub>[(TlSn<sub>3</sub>)Au] charakterisiert.<sup>[12]</sup> Jedes Tetraeder in diesen unendlichen Ketten ist über zwei trans zueinander befindliche Kanten an zwei Goldatome gebunden und jedes Goldatom an zwei Tetraeder (an zwei senkrecht zueinander stehende Kanten).

In K<sub>6</sub>Pb<sub>8</sub>Cd sind sowohl isolierte Tetraeder wie in K<sub>4</sub>Pb<sub>9</sub> enthalten als auch Bestandteile von Ketten (Abbildung 1). Diese Ketten bestehen aus vier Bleitetraedern, die über drei verbrückende Cadmiumatome miteinander verbunden sind (Abbildung 2). Das resultierende Oligomer Pb<sub>4</sub>Cd-Pb<sub>4</sub>CdPb<sub>4</sub>CdPb<sub>4</sub> unterscheidet sich von den Gold-enthaltenden Ketten dadurch, daß die Pb<sub>4</sub>-Tetraeder über ihre Flächen als  $\eta^3$ -koordinierende Liganden an die Cadmiumatome gebunden sind. Die Konnektivität ähnelt der der Zink-verknüpften Ge<sub>4</sub>-Tetraederdimere in Cs<sub>6</sub>Ge<sub>8</sub>Zn, die Germanium-tetraeder sind in dieser Verbindung aber in verdeckter Konformation angeordnet, während die Bleitetraeder die gestaffelte Konformation einnehmen.<sup>[6]</sup> Dies führt zu einer trigonal-antiprismatischen (oktaedrischen) Geometrie am Cadmiumzentrum, die sich deutlich von der trigonal-prismatischen Koordinationsgeometrie des Zinkatoms unterscheidet. Am zentralen Cadmiumatom Cd1 befindet sich im Oligomer ein Inversionszentrum, und Pseudo-inversionszentren liegen an den anderen beiden Cadmiumatomen Cd2 vor.

[\*] Prof. S. C. Sevov, E. Todorov

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Notre Dame  
Notre Dame, IN 46556 (USA)  
Fax: (+1) 219-631-6652  
E-mail: ssevov@nd.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund gefördert, der von der American Chemical Society verwaltet wird.