

## 4 Iod(V)-Verbindungen

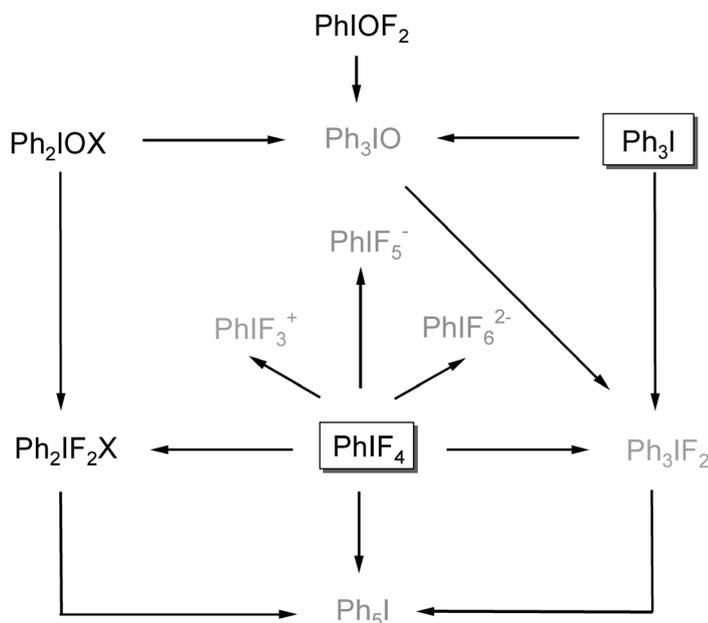
Als Stammverbindungen der Periodane können das quadratisch-pyramidale  $\text{IF}_5$  und das pseudo-trigonal-bipyramidale  $\text{IOF}_3$  betrachtet werden. Formal können durch den sukzessiven Ersatz der Fluoratome die meisten Iod(V)-Derivate erhalten werden.

In den folgenden Kapiteln wird über die Darstellung und die Eigenschaften von Iod(V)-Verbindungen berichtet. Hierbei wird in die Kategorien anorganische und organische Periodane unterschieden, da sie sich in ihren Eigenschaften erheblich unterscheiden.

Zu den wenigen bekannten anorganischen Verbindungen gehören  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$  und  $\text{I}(\text{OTeF}_5)_5$ , die erstmals 1978 von Lentz und Seppelt [56] mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.

Aus der Gruppe der Organoperiodane sind einige wenige Vertreter bekannt. Nur von  $\text{PhIF}_4$  [10],  $\text{Ph}_F\text{IF}_4$  [57] und  $\text{CF}_3\text{IF}_4$  [58] gibt es gesicherte Strukturdaten. Über die Verbindungen  $\text{PhIOF}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{IO}^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{F}$ ) und  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{F}$ ) mit einem bzw. zwei Phenylliganden, die in der Literatur [59] aufgeführt sind, liegen hingegen nur wenige gesicherte physikalische Daten vor.

Im folgenden Schema sind die strukturell gesicherten Aryliod(V)-Verbindungen eingerahmt, unbekannte Verbindungen werden grau dargestellt. Alle Verbindungen sind über mögliche Reaktionswege miteinander in Verbindung gesetzt. Die Iod(III)-Verbindung Triphenyliod ist im Diagramm nur als Precursor für Triaryliod(V)-Derivate aufgeführt.



**Schema 7** Stammbaum von Organoperiodanen.

Die Synthesemethoden, die sich zur Darstellung von Organoverbindungen von Hauptgruppenelementen wie Bismut ( $\text{Ph}_5\text{Bi}$ ) und Tellur ( $\text{Ph}_6\text{Te}$ ) bewährt haben [60], stellten den Aus-

gangspunkt für die eigenen Versuche dar. Es handelt sich dabei um nukleophile Fluor-Aryl-Substitutionen und oxidative Additionsreaktionen.

#### 4.1 Iodfluoro-tetrakis-pentafluoroorthotellurat $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$

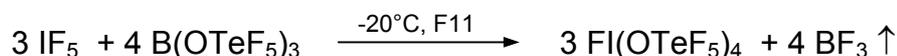
Es wurde behauptet, dass die  $\text{OTeF}_5$ -Gruppe eine stärkere Elektronegativität aufweist als Fluorliganden [56a]. Dies sollte sich z.B. bei der Substitution der verschiedenen Positionen im  $\text{IF}_5$  bemerkbar machen. Nach den Regeln der VSEPR-Theorie wird in der quadratischen Pyramide, dem Strukturprinzip des Iodpentafluorids, bei unterschiedlichen Liganden die axiale Position vom dem weniger elektronegativen Substituenten besetzt. Dieses Phänomen wird mit dem Hypervalenzmodell erklärt. Hiernach wird in der quadratischen Pyramide der axiale Ligand über eine 2c-2e-Bindung kovalent gebunden, während die vier Liganden in der quadratischen Grundfläche über zwei polare orthogonale 3c-4e-Bindungen fixiert sind.

Im  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$  ist das Fluoratom nach den  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Lentz & Seppelt [56] in der axialen Position gebunden und sollte somit gemäß den genannten Kriterien eine geringere Elektronegativität als die  $\text{OTeF}_5$ -Gruppe aufweisen.

In den folgenden Kapiteln werden diese Untersuchungen durch Ramandaten und eine Röntgenstrukturanalyse abgeschlossen.

##### 4.1.1 Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$

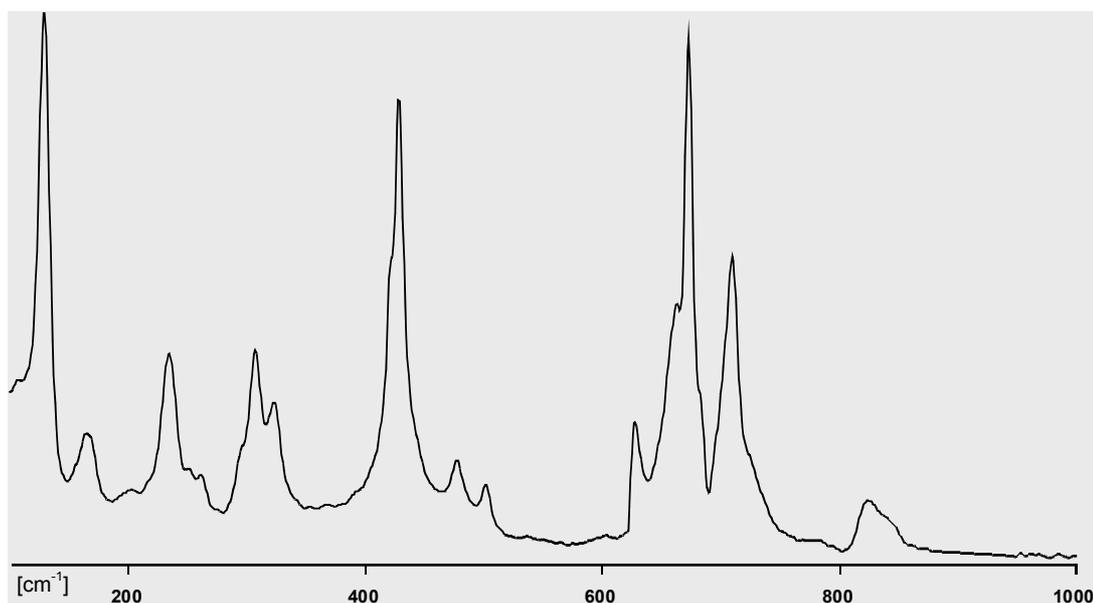
Durch die Umsetzung von  $\text{IF}_5$  mit dem Ligandenüberträger  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$  im Überschuss bei  $-20^\circ\text{C}$  wird als Hauptprodukt  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$  unter  $\text{BF}_3$ -Entwicklung erhalten [56].



Nach der hier beschriebenen Methode werden auch bei großem Überschuss an  $\text{B}(\text{OTeF}_5)_3$  nur vier der fünf Fluoratome substituiert. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um die äquatorialen Liganden handelt.

Durch fraktionierte Kristallisation in  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  konnte die Zielverbindung von Verunreinigungen anderer Iodverbindungen getrennt werden.  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$  ist ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der sich bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von  $\text{IO}(\text{OTeF}_5)_3$  und  $\text{TeF}_6$  zersetzt.

Anhand von  $^{19}\text{F}$ -Spektren konnten Lentz & Seppelt [56] die Grobstruktur der Verbindung bestimmen. Das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum zeigt ein  $\text{AB}_4$ -Muster ( $A = -46,5$  ppm,  $B = -35,5$  ppm) für die  $\text{OTeF}_5$ -Gruppe und ein Singulett bei 99,5 ppm für das Fluoratom. Mittels des jetzt erstmals aufgenommenen Ramanspektrums, das in Abbildung 27 dargestellt ist, kann die Struktur einer quadratischen Pyramide bestätigt werden. Die Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 14 aufgeführt und werden denen der Verbindungen  $\text{OI}(\text{OTeF}_5)_4^-$  [24] und  $\text{OXe}(\text{OTeF}_5)_4$  [61] gegenübergestellt. Erstmals wird ein Versuch einer Zuordnung für alle drei Verbindungen vorgenommen.



**Abb. 27** Ramanspektrum von  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$ .

Für die Zuordnung der einzelnen Schwingungen des  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$ -Moleküls wurde dieses unter anderem in Schwingungen der  $\text{OTeF}_5$ -Gruppe und das  $\text{FIO}_4$ -Gerüsts separiert. Letzterem wird ein idealisiertes  $\text{C}_{4v}$ -Modell zugrunde gelegt, wonach 9 Grundschiebungen ( $3 \text{ A}_1 + 2 \text{ B}_1 + 1 \text{ B}_2 + 3 \text{ E}$ ) beobachtet werden sollten, die alle ramanaktiv sind. Die intensive Bande bei  $428 \text{ cm}^{-1}$  wird der symmetrischen  $\text{IO}_4$ -Valenzschwingung zugeordnet, die Bande bei  $477 \text{ cm}^{-1}$  der asymmetrischen. Beide Schwingungen liegen im typischen Bereich für I-O-Einfachbindungen. Die Bande bei  $502 \text{ cm}^{-1}$  wird der I-F-Valenzschwingung zugeschrieben. Die vier Deformationsschwingungen werden im Bereich von  $130 \text{ cm}^{-1}$  bis  $323 \text{ cm}^{-1}$  erwartet. Eine eindeutige Zuordnung ist aber nicht möglich, da hier ebenfalls die Deformationsschwingungen der  $\text{OTeF}_5$ -Gruppe liegen und es zu Überlagerungen kommt. Die charakteristischen Valenzschwingungen der  $\text{OTeF}_5$ -Gruppe können leicht unter Annahme einer lokalen  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie zugeordnet werden.

**Tab. 14** Schwingungsfrequenzen von  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$  im Vergleich mit denen von  $\text{OI}(\text{OTeF}_5)_4^-$  und  $\text{OXe}(\text{OTeF}_5)_4$  und ihre Zuordnung.

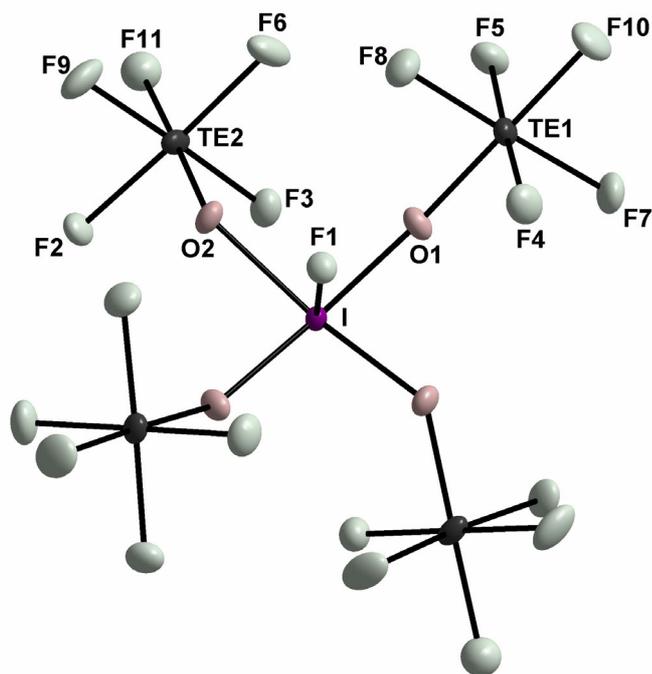
FI(OTeF <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Frequenz [cm <sup>-1</sup> ]		Zuordnung	
	OI(OTeF <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> [24]	OXe(OTeF <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> [61]	OTeF <sub>5</sub> (C <sub>4v</sub> )	YXO <sub>4</sub> <sup>a</sup> (C <sub>4v</sub> )
824	822	811	ν TeO	(A <sub>1</sub> )
723	722, 720	767, 746	ν <sub>as</sub> TeF <sub>4</sub>	(E)
710	699	732, 714	ν TeF	(A <sub>1</sub> )
673	680	667	ν <sub>s</sub> TeF <sub>4</sub>	(A <sub>1</sub> )
627	641	659	ν <sub>as</sub> TeF <sub>4</sub>	(B <sub>1</sub> )
502	912, 896	886	ν YX	(A <sub>1</sub> )
477	454	477, 469	ν <sub>as</sub> XO <sub>4</sub>	(E)
428	439	431	ν <sub>s</sub> XO <sub>4</sub>	(A <sub>1</sub> )
422	—	415, 357	ν <sub>s</sub> XO <sub>4</sub> out-of-phase	(B <sub>1</sub> )
323, 307, 261, 235, 203, 165, 130	327, 310, 261, 230, 207, 123,	322, 307, 268, 234, 200, 178, 128	δ XO <sub>4</sub> , δ YXO <sub>4</sub> , δ TeF <sub>5</sub> , δ OTeF <sub>5</sub> , δ XOTe	

<sup>a</sup> Y= F, O; X= I, Xe

Um sich ein genaues Bild der Struktur in allen Details machen zu können, wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt, die im anschließenden Kapitel beschrieben wird. Geeignete Kristalle konnten durch Abkühlen der C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>F-Lösung von 0 °C auf -50 °C erhalten werden.

#### 4.1.2 Die Kristallstruktur von FI(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

FI(OTeF<sub>5</sub>)<sub>4</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten a = 1912,6 pm, b = 992,5 pm, c = 985,6 pm und dem monoklinen Winkel β = 96,4° enthält vier Formeleinheiten. Das Molekül, das auf einer zweizähligen Achse liegt und somit eine C<sub>2</sub>-Eigensymmetrie besitzt, hat eine verzerrte quadratisch-pyramidale Geometrie mit den vier OTeF<sub>5</sub>-Gruppen in der Basisebene und dem Fluoratom in axialer Position (Abb. 28). Die I-F1-Bindungslänge beträgt 182,7 pm und ist mit 7,7 pm signifikant länger als die vergleichbare axiale I-F-Bindung im IF<sub>5</sub>. Ursache für diese Verlängerung dürfte die abstoßende Wirkung der sterisch anspruchsvollen OTeF<sub>5</sub>-Gruppen auf das Fluoratom sein.



**Abb. 28** Molekülstruktur von  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

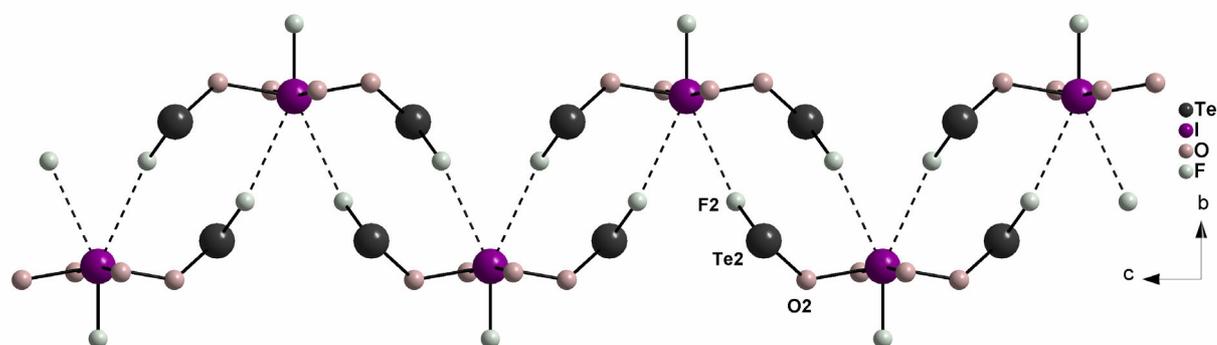
Die I-O1- bzw. I-O2-Bindungslängen betragen 193,9 pm und 200,6 pm. Die quadratische Ebene, die von vier Sauerstoffatomen der  $\text{OTeF}_5$ -Gruppen aufgespannt wird, ist mit zwei unterschiedlichen Winkeln O–I–F von  $80,2^\circ$  bzw.  $85,5^\circ$  stark verzerrt. Das Iodatom liegt dabei ca. 25 pm unterhalb der berechneten idealisierten  $\text{O}_4$ -Ebene. Dies entspricht der Struktur des Stammkörpers  $\text{IF}_5$  [62] sowie seiner Derivate  $\text{XIF}_4$  ( $\text{X} = \text{Ph}, \text{Ph}_F, \text{CF}_3$ ) [10, 63]. Im  $\text{OI}(\text{OTeF}_5)_4^-$  [24] sitzt das Iodatom im Gegensatz dazu oberhalb der Basisebene.

**Tab. 15** Ausgewählte Strukturparameter von  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$ .

	Abstand [pm]		Winkel [ $^\circ$ ]
I–F1	182,7	F1–I–O1	85,5
I–O1	193,9	F1–I–O2	80,23
I–O2	200,6	O1–I–O2	87,65
Te1–O	188,3	O1–I–O2a	90,83
Te1–F	182,0 - 182,4	I–O1–Te1	143,2
Te2–O2	186,0	I–O2–Te2	128,3
Te2–F	181,5 - 184,6	O–Te–F <sub>eq</sub>	90,98
I...F2 (intermolekularer Kontakt)	303,3	O–Te–F <sub>ax</sub>	177,94
I...F3 (intramolekularer Kontakt)	313,9	F <sub>eq</sub> –Te–F <sub>ax</sub>	89,01
		F <sub>eq</sub> –Te–F <sub>eq</sub>	89,99; 177,78

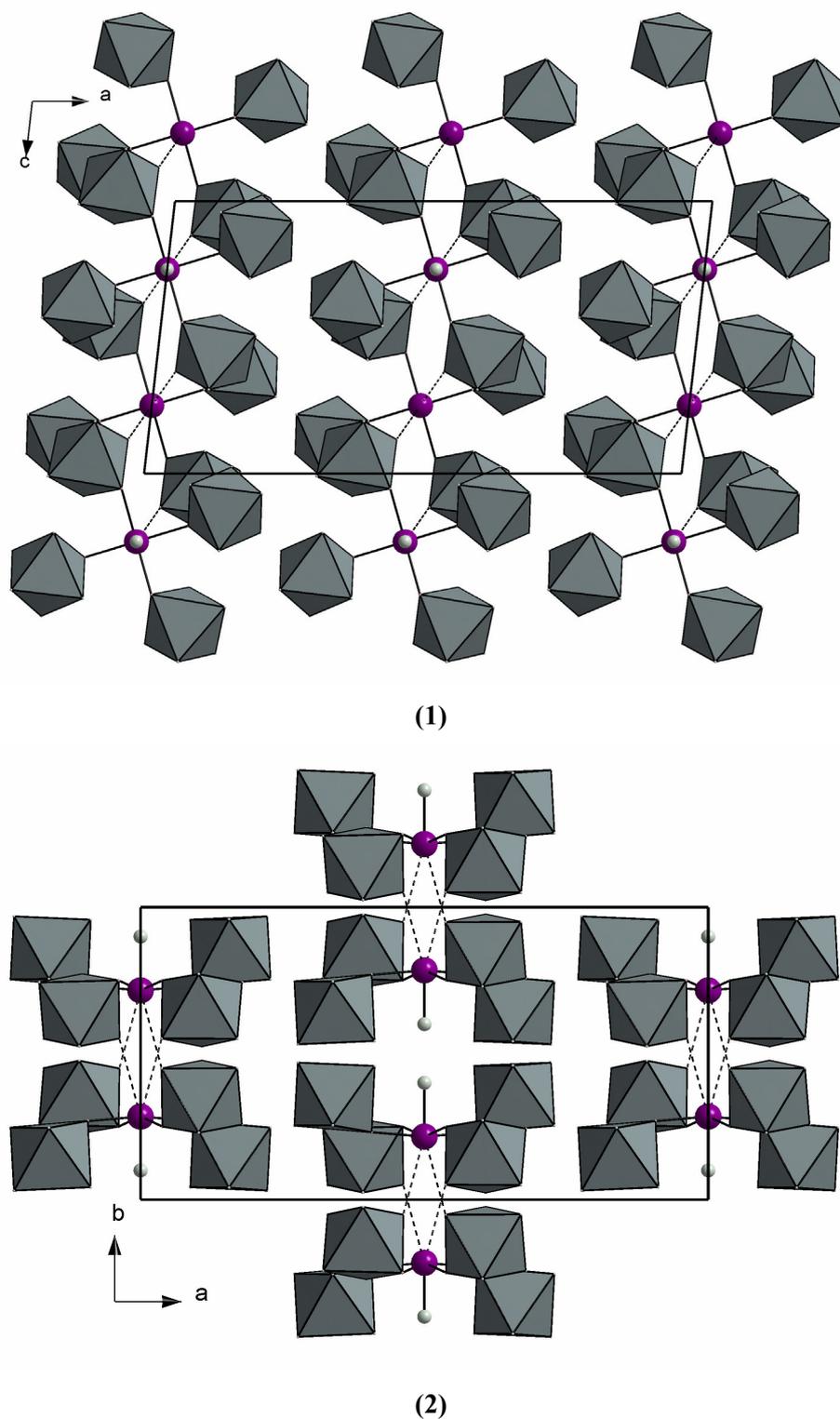
Die Telluratome der  $\text{OTeF}_5$ -Gruppen sind erwartungsgemäß oktaedrisch koordiniert, die Te-F-Bindungslängen variieren von 181,5 pm bis 184,6 pm und die Te-O-Bindungslängen von 186,0 pm bis 188,3 pm. Sie liegen im typischen Bereich für  $\text{OTeF}_5$ -Verbindungen. Die sperrigen  $\text{OTeF}_5$ -Oktaeder sind nicht wie in  $\text{OI}(\text{OTeF}_5)_4^-$  paarweise oberhalb und unterhalb der  $\text{O}_4$ -Ebene, sondern entsprechend der Eigensymmetrie alternierend angeordnet.

Zwischen benachbarten Molekülen, die über eine Gleitspiegelebene in Richtung der c-Achse symmetrieeerzeugt werden, bestehen Wechselwirkungen, so dass unendliche Zickzackketten entstehen. Ihr Aufbau erfolgt durch  $\text{I}\cdots\text{F}_2\text{-Te}$ -Kontakte, durch die, wie in Abbildung 29 dargestellt, achttatomige Ringe entstehen.



**Abb. 29**  $(\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4)_n^-$ -Zickzackkette. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der vollständigen  $\text{TeF}_5$ -Gruppe verzichtet.

Erwartungsgemäß haben die Fluoratome, die an den intermolekularen Kontakten beteiligt sind, um 3 pm längere Bindungen zum Tellur. Für das Iodatome ergeben sich zwei symmetrische Fluorkontakte von 303,3 pm. Darüber hinaus werden intramolekulare  $\text{I}\cdots\text{F}$ -Kontakte gefunden. Die zum Sauerstoff *cis*-ständigen Fluoratome der  $\text{OTeF}_5$ -Gruppen weisen intramolekulare  $\text{I}\cdots\text{F}$ -Kontakte von 313,9 pm auf und liegen damit noch deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien. Die Te-F-Bindungslängen der an den intramolekularen Brückenbindungen beteiligten Fluoratome sind geringfügig um 1,5 pm länger als jene, die nicht an Kontakten beteiligt sind.



**Abb. 30** Anordnung der Ketten von  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$  in der Elementarzelle: **(1)** mit Blickrichtung  $[010]$ , **(2)** mit Blickrichtung  $[001]$ . Die  $\text{OTeF}_5$ -Gruppen sind als Oktaeder dargestellt.

Die  $(\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4)_n$ -Ketten, die untereinander keine bemerkenswerten Wechselwirkungen aufweisen, sind entlang der  $b$ -Achse übereinander gestapelt. Es bilden sich auf diese Art Schichten, die parallel zur  $bc$ -Ebene in  $a = 0, \frac{1}{2}$  liegen (Abb. 30).

## 4.2 Untersuchung der Säure-Base-Eigenschaften des PhIF<sub>4</sub>

Obwohl PhIF<sub>4</sub> seit 1968 [50, 64] bekannt ist, konnte seine Struktur erst in jüngster Zeit als quadratisch-pyramidal – mit dem Phenylliganden in apikaler Position – bestimmt werden. Während zur Struktur und zum Substitutionsverhalten in der vorangegangenen Diplomarbeit [10] berichtet wurde, ist über die Säure-Base-Eigenschaften bisher nichts veröffentlicht worden.

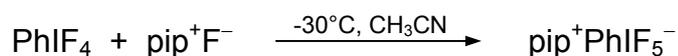
Aus diesem Grund wurde PhIF<sub>4</sub> mit 1,1,3,3,5,5-Hexamethyl-piperidiniumfluorid (pip<sup>+</sup>F<sup>-</sup>) als Fluoriddonor und SbF<sub>5</sub> als Fluoridakzeptor umgesetzt.

Pip<sup>+</sup>F<sup>-</sup> wurde aufgrund seiner guten Donoreigenschaft (hohe F<sup>-</sup>-Basizität) und seiner guten Löslichkeit in organischen Lösemitteln ausgewählt. Weiterhin von Bedeutung sind die geringe Neigung des Piperidiniumkations zur Fehlordnung bzw. Zwillingsbildung und der bekanntermaßen geringe Einfluss auf die Anionenstruktur im Festkörper. Die Untersuchung sollte zeigen, ob PhIF<sub>5</sub><sup>-</sup> zugänglich ist und ob dieses die überkappt-oktaedrische Struktur des IF<sub>6</sub><sup>-</sup> [65] oder die pentagonal-pyramidale Struktur des OIF<sub>5</sub><sup>2-</sup> [66] und OXeF<sub>5</sub><sup>-</sup> [67] annimmt.

Bei der Umsetzung von PhIF<sub>4</sub> mit Fluoridakzeptoren stand ebenfalls die Frage der Struktureigenschaften im Vordergrund. Nach VSEPR sollte wie bei IF<sub>4</sub><sup>+</sup> [68], OIF<sub>3</sub> [69] und OXeF<sub>3</sub><sup>+</sup> [70] ein pseudo-trigonal-bipyramidales PhIF<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation zu erwarten sein. Als Lewis-Säure wurde SbF<sub>5</sub> aufgrund seiner hohen Säurestärke ausgewählt.

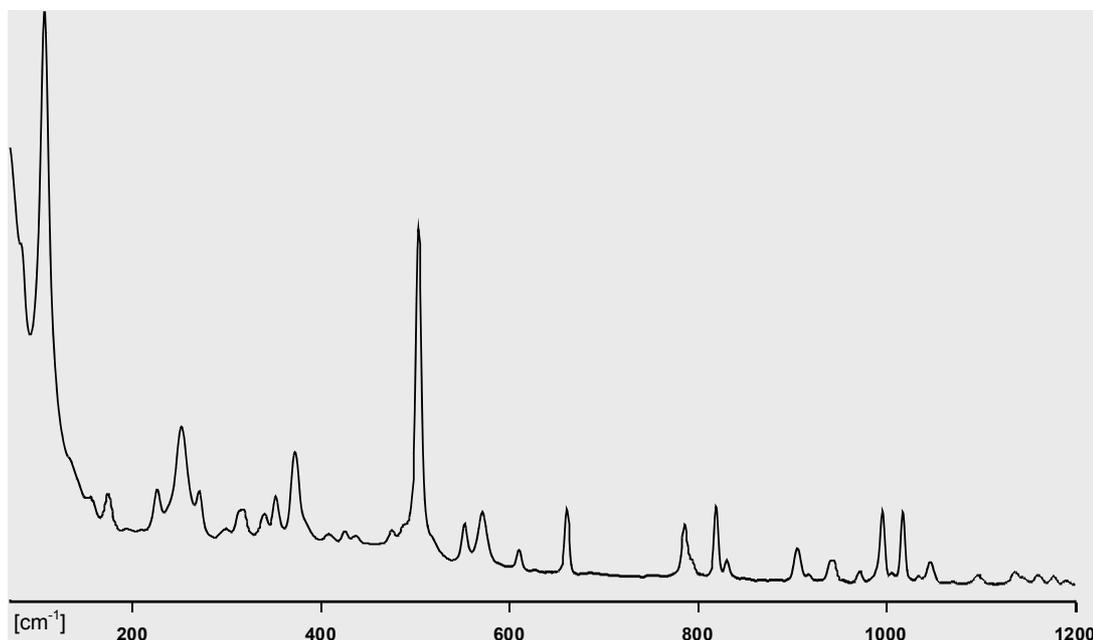
### 4.2.1 Die Umsetzung von PhIF<sub>4</sub> mit Hexamethylpiperidiniumfluorid (pip<sup>+</sup>F<sup>-</sup>)

Wird farbloses PhIF<sub>4</sub> mit einem geringen Überschuss an pip<sup>+</sup>F<sup>-</sup> in Acetonitril bei -30 °C umgesetzt, so fällt ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff der Zusammensetzung pip<sup>+</sup>PhIF<sub>5</sub><sup>-</sup> aus. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf eine Stunde bei gleichzeitigem Rühren erbringt eine fast quantitative Umwandlung zum gewünschten Produkt. Setzt man einen größeren Überschuss an pip<sup>+</sup>F<sup>-</sup> ein, so wird weiterhin nur die Bildung des Monoanions und nicht die eines Dianions beobachtet.



Das <sup>19</sup>F-Spektrum in Acetonitril (-30 °C) zeigt bei +10 ppm ein breites Signal, dass auf eine magnetische Äquivalenz der Fluoratome hindeutet. Das Spektrum liefert somit einen qualitativen Beweis für das Vorliegen eines pentagonal-pyramidalen Strukturtyps. Die hohe Sym-

metrie des Anions äußert sich auch in einer geringen Bandenzahl im Ramanspektrum der kristallinen Verbindung (Abb. 31).



**Abb. 31** Ramanspektrum von  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\text{CH}_3\text{CN}$ .

Die beobachteten Frequenzen und ihre Zuordnung in die Punktgruppe  $C_{5v}$  sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die stärkste Bande bei  $503\text{ cm}^{-1}$  wird durch die symmetrische  $\text{IF}_5$ -Valenzschwingung hervorgerufen. Die Bande bei  $1044\text{ cm}^{-1}$  kann der I-C-Valenzschwingung zugeordnet werden.

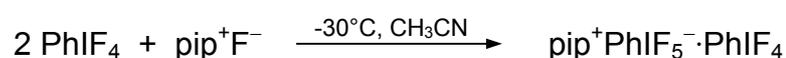
**Tab. 16** Schwingungsfrequenzen von  $\text{PhIF}_5^-$  im Vergleich mit  $\text{IOF}_5^{2-}$  und  $\text{XeOF}_5^-$  und mit einem Zuordnungsvorschlag (Frequenzen für die Phenylgruppe sind nicht aufgeführt).

	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Zuordnung
$\text{PhIF}_5^-$	$\text{OIF}_5^{2-}$ [66]	$\text{OXeF}_5^-$ [67]	$\text{YXF}_5$ („ $C_{5v}$ “)
1044	854	880	$\nu$ YX
503	485	515	$\nu_s$ $\text{XF}_5$
436, 425	409	470, 450	$\nu_{as}$ $\text{XF}_5$
408	334	370	$\nu_{as}$ $\text{XF}_5$ + $\delta_{\text{wag}}$ YX
372	367, 355	397	$\delta_{\text{sciss in-plane}}$ $\text{XF}_5$
298	289	296	$\delta_{\text{umbrella}}$ $\text{XF}_5$
270	254	273	$\delta_{as \text{ in-plane}}$ $\text{XF}_5$
174	115	115	$\delta_{\text{pucker}}$ $\text{XF}_5$
106	—	—	Gitterschwingung

Das Spektrenmuster stimmt mit denen von  $\text{IOF}_5^{2-}$  und  $\text{XeOF}_5^-$  überein, die auf der Grundlage einer  $C_{5v}$ -Symmetrie interpretiert werden. Die gute Übereinstimmung weist dem  $\text{PhIF}_5^-$ -Anion somit zweifelsfrei eine pentagonale Pyramide zu.

Um dieses zu bestätigen und nähere Details über die Struktur zu erhalten, wurde eine kristallographische Untersuchung vorgenommen. Durch Kühlung der Acetonitrillösung auf  $-35\text{ °C}$  wurden solvathaltige Einkristalle der Zusammensetzung  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten (Kap. 4.2.1.1).

Wird  $\text{PhIF}_4$  wie oben beschrieben umgesetzt, jedoch ein Unterschuss an  $\text{pip}^+\text{F}^-$  verwendet, so bildet sich hauptsächlich das Addukt  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{PhIF}_4$ .



Im  $^{19}\text{F}$ -NMR treten zwei Signale bei  $+10\text{ ppm}$  und  $-23\text{ ppm}$  auf, die klar für das getrennte Vorliegen von  $\text{PhIF}_5^-$  und  $\text{PhIF}_4$  in Lösung ohne gegenseitige Beeinflussung sprechen.

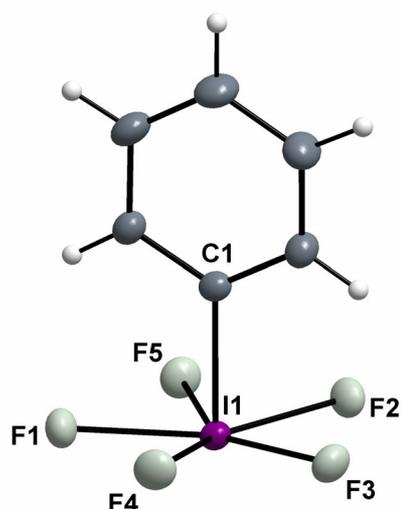
Einkristalle von  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{PhIF}_4$  wurden ebenfalls aus Acetonitril unter Kühlung auf  $-30\text{ °C}$  erhalten und röntgenographisch untersucht (Kap. 4.2.1.2).

#### 4.2.1.1 Kristallstruktur von $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1173,0\text{ pm}$ ,  $b = 1756,5\text{ pm}$ ,  $c = 1059,7\text{ pm}$ , dem Winkel  $\beta = 92,65^\circ$  und  $Z = 4$ .

Anders als das  $\text{IF}_6^-$  mit seiner verzerrten oktaedrischen Struktur ( $\sim C_{3v}$ ) hat das  $\text{PhIF}_5^-$ -Anion eine pentagonal-pyramidale Geometrie mit dem Phenylring in apicaler Position und den Fluoratomen in der Basisebene des Pentagons (Abb. 32). Das freie Elektronenpaar befindet sich gemäß VSEPR in Opposition zum Phenylring.

Betrachtet man nur die direkt am Iod gebundenen Atome C1 und F1 bis F5, so hat das Anion angenähert  $C_{5v}$ -Symmetrie: die I-F-Bindungen sind annähernd gleich lang und die F–I–F-Winkel nahe dem idealen Wert von  $72^\circ$ .



**Abb. 32** Molekülstruktur des  $\text{PhIF}_5^-$ -Anions in  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\text{CH}_3\text{CN}$ , Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

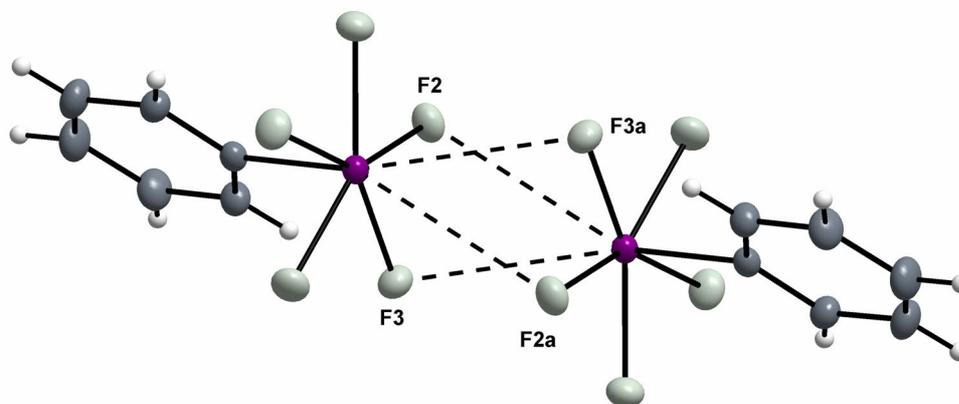
**Tab. 17** Ausgewählte Strukturparameter von  $\text{PhIF}_5^-$  in  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\text{CH}_3\text{CN}$ .

Abstand [pm]		Winkel [°]	
I1–C1	209,5	C1–I1–F	84,75 - 88,64
I1–F1	203,4	C1–I1–F2a	149,23
I1–F2	202,1	C1–I1–F3a	149,12
I1–F3	201,2	F–I1–F	71,22 - 72,58
I1–F4	200,7		
I1–F5	202,7		
I1...F2a	339,2		
I1...F3a	324,9		

Die Berechnung der besten Ebene für die fünf Fluoratome zeigt, dass das Iodatomb 11 pm unterhalb dieser Ebene liegt und die Winkel  $\text{C1–I–F}$  mit  $84,75^\circ - 88,64^\circ$  dadurch deutlich kleiner als  $90^\circ$  werden. Die Fluoratome selbst weichen wegen des ring-puckering-Effekts aus dieser besten Ebene aus und vermindern so abstoßende Wechselwirkungen untereinander. Letzteres wird auch durch die relativ langen I-F-Abstände, die von 200,7 pm bis 203,4 pm variieren, unterstützt.

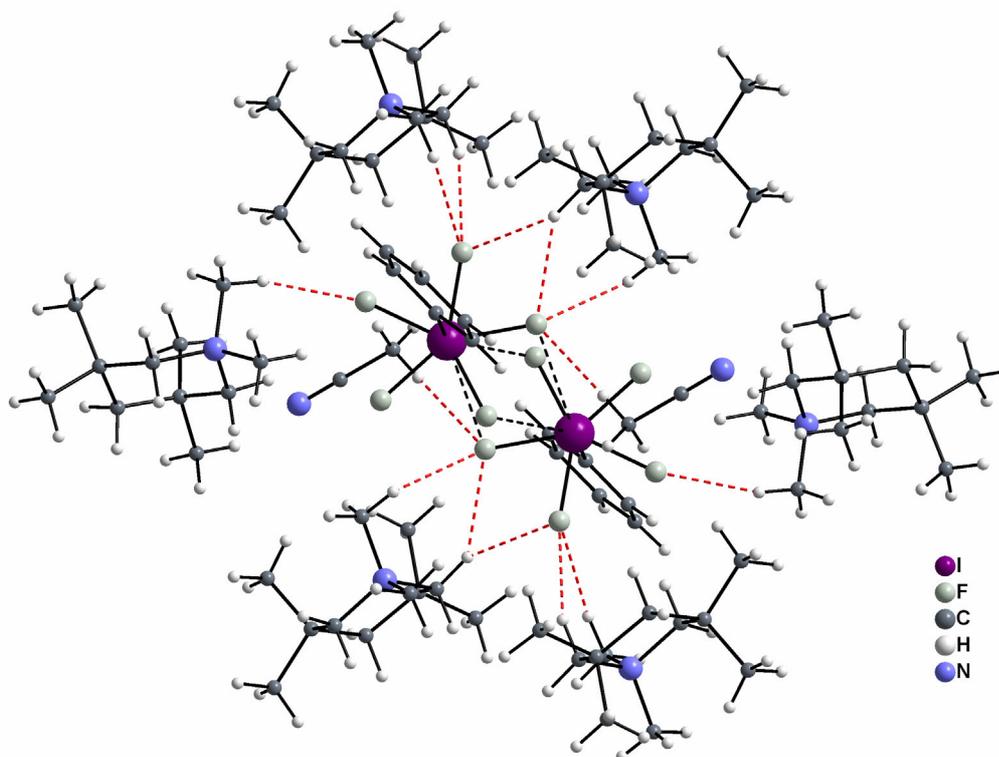
Der Phenylring ( $\text{I–C}_{\text{ipso}}$ -Bindung 209,5 pm) steht nahezu senkrecht zur pentagonalen Grundfläche des Anions. Zur Vermeidung von abstoßenden Wechselwirkungen durch die ortho-Protonen sind die  $\text{IF}_5$ -Gruppe und der Ring gestaffelt zueinander angeordnet. Die Atome F1 und F3 mit den kürzesten Abständen zu den Ringprotonen weichen um 5 pm bzw. 6 pm nach unten aus der besten Ebene aus.

Im Kristall sind jeweils zwei über ein Symmetriezentrum verwandte Anionen so zu Paaren angeordnet, dass zwischen ihnen relativ schwache I...F-Kontakte von 324,9 pm bzw. 339,2 pm auftreten (Abb. 33).



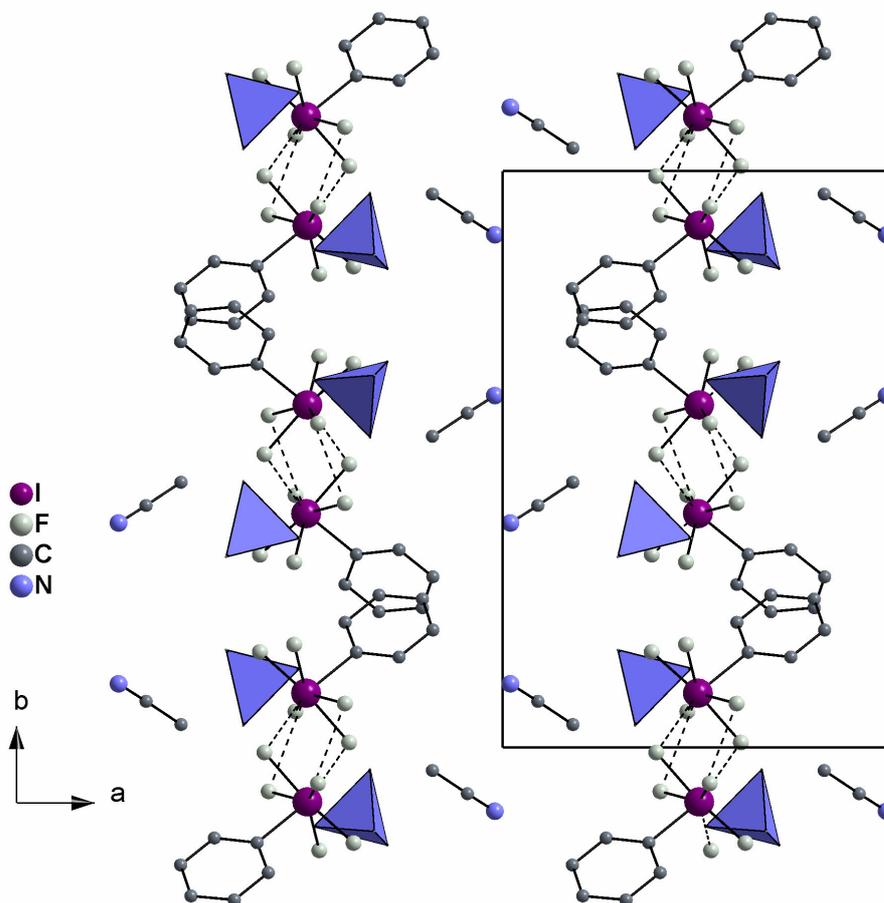
**Abb. 33** Dimer-Einheit des  $\text{PhIF}_5^-$ -Anions mit Angabe der intermolekularen Kontakte.

Je zwei Fluoratome (F2, F3) des einen Anions treten in Wechselwirkung mit dem Iodatome des anderen. Somit erhöht sich die Koordinationszahl der Iodatome von 6 auf 8. Wird das Symmetriezentrum als Zentrum eines Polyeders betrachtet, ergibt sich das Bild eines verzerrten Oktaeders. Die erste Koordinationssphäre eines Anionenpaares besteht aus sechs Kationen und zwei Lösemittelmolekülen. Sie sind über ein Netz schwacher F...H-Brücken miteinander verknüpft (Abb. 34).



**Abb. 34** Erste Koordinationssphäre eines Anionenpaares von  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\text{CH}_3\text{CN}$ . Gestrichelte Linien zeigen H...F-Abstände kleiner als 250 pm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung weiterer Kontakte verzichtet.

Die Anionen sind mit den Kationen parallel zur bc-Ebene in  $a = \frac{1}{2}$  zu Schichten angeordnet, die durch Acetonitril-Schichten voneinander getrennt werden (Abb. 35). Die Acetonitril-Moleküle ordnen sich so an, dass die Stickstoffatome in die Zwischenräume gerichtet sind.



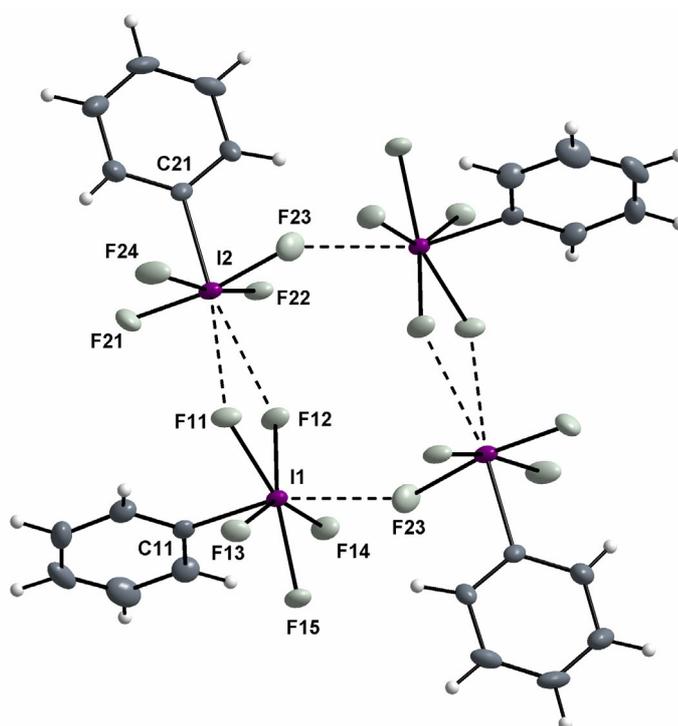
**Abb. 35** Ausschnitt aus der Packung von  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  parallel zur ab-Ebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Protonen der Phenylgruppen und der Acetonitrilmoleküle weggelassen. Die  $\text{pip}^+$ -Kationen wurden auf die quartären Stickstofffunktionen reduziert, die als Tetraeder dargestellt sind.

#### 4.2.1.2 Kristallstruktur von $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{PhIF}_4$

Das  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{PhIF}_4$ -Addukt kristallisiert wie  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1354,5$  pm,  $b = 1532,7$  pm,  $c = 1365,8$  pm und  $\beta = 110,01^\circ$ . In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten vorhanden.

Das  $\text{PhIF}_5^-$ -Anion bildet wie im  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  eine pentagonale Pyramide, deren Basisfläche jedoch stärker verzerrt ist. Die I1-F11- und I1-F12-Abstände sind mit 205,0 pm und 202,8 pm deutlich größer als die anderen drei I1-F-Bindungslängen (198,7 pm; 199,7 pm; 201,1 pm). Die F11- und F12-Atome bilden zum Iod des  $\text{PhIF}_4$ -Moleküls kurze, asymmetri-

sche Kontakte mit 282 pm und 299 pm, so dass dimere Einheiten aus  $\text{PhIF}_5^-$  und  $\text{PhIF}_4$  entstehen. Jeweils zwei Dimere sind weiterhin über F23 mit einem größeren Abstand von 316 pm unter Bildung von tetrameren Einheiten assoziiert (Abb. 36), so dass jedes Iodatome die Koordinationszahl 7 erreicht. Die  $\text{PhIF}_4$ -Untereinheiten haben wie in der „reinen“ Verbindung eine quadratisch-pyramidale Geometrie mit den vier Fluoratomen in der Basisfläche und der Phenylgruppe in axialer Position. Das Atom I2 weicht hier jedoch stärker nach unten von der besten  $\text{F}_4$ -Ebene ab. Ein Vergleich der Bindungsverhältnisse der drei Verbindungen ist in Tabelle 18 zusammengestellt.

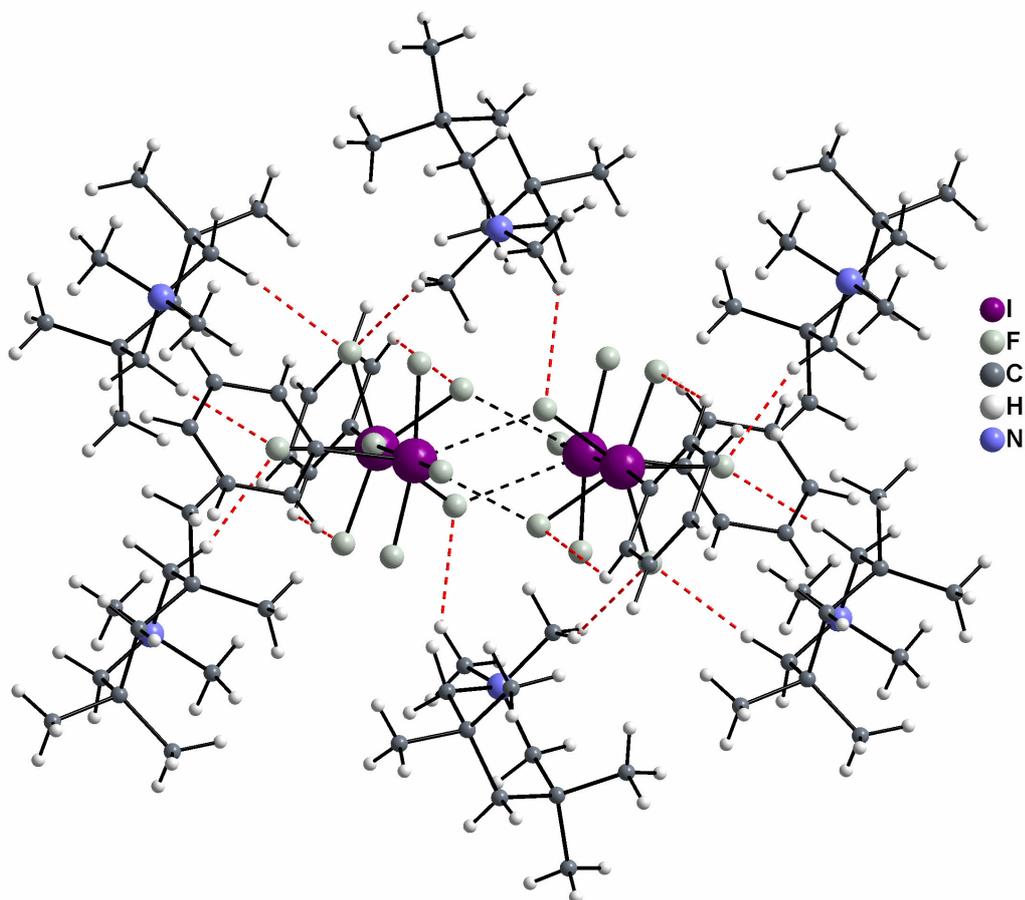


**Abb. 36**  $\text{PhIF}_5^- \cdot \text{PhIF}_4$ -Tetramer; Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tab. 18** Ausgewählte Strukturparameter von  $\text{pip}^+ \text{PhIF}_5^- \cdot \text{PhIF}_4$  im Vergleich zu  $\text{pip}^+ \text{PhIF}_5^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{PhIF}_4$ .

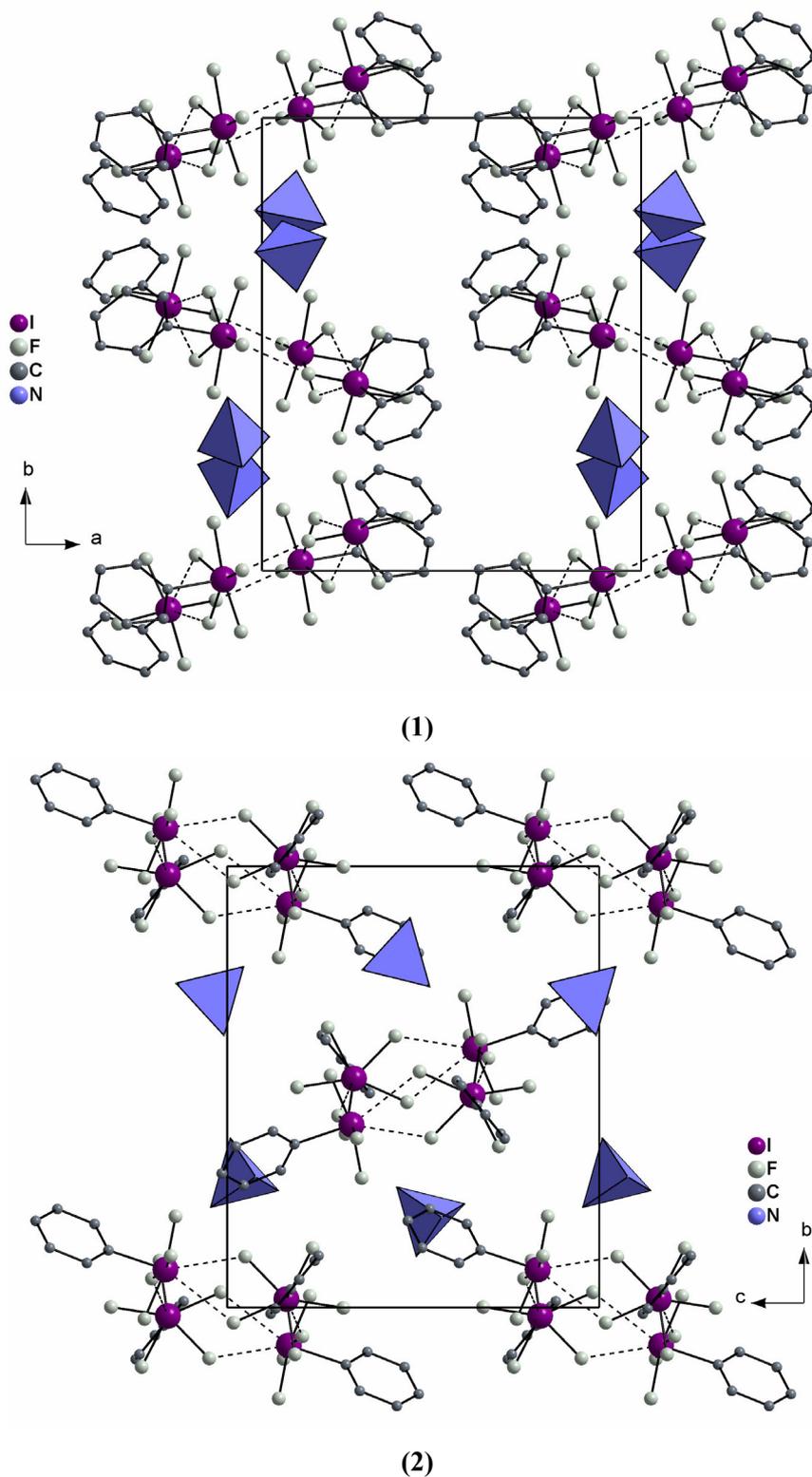
	$\text{pip}^+ \text{PhIF}_5^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{pip}^+ \text{PhIF}_5^- \cdot \text{PhIF}_4$		$\text{PhIF}_4$
		$\text{PhIF}_5^-$	$\text{PhIF}_4$	
I- $\text{C}_{\text{ipso}}$ [pm]	209,7	208,3	208,8	207,7
I-F [pm]	200,8	198,7	193,0	192,1
	201,0	199,7	193,4	193,6
	202,0	201,1	194,0	194,8
	202,7	202,8	194,4	195,7
	203,1	205,0		
$\text{C}_{\text{ipso}}-\text{I}-\text{F}$ (Mittelwert) [°]	86,7	86,9	84,7	85,4
Abweichung des Iodatoms aus der besten Ebene [°]	-11,7	-10,8	-18	-14

Die Koordinationssphäre einer tetrameren Einheit besteht aus sechs Hexamethylpiperidiniumkationen. Diese sind ringförmig um die flachen Anionen angeordnet. Ein Netz schwacher F...H-Brücken, vergleichbar mit dem im  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-$ , ist für den Zusammenhalt der Struktur verantwortlich (Abb. 37).



**Abb. 37** Erste Koordinationssphäre eines Tetramers in  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^- \cdot \text{PhIF}_4$ . Gestrichelte Linien zeigen H...F-Abstände kleiner als 250 pm. Aus Gründen der besseren Übersicht wurde auf die Darstellung weiterer Kontakte verzichtet.

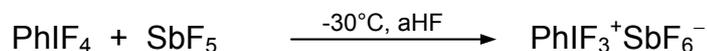
Der Aufbau der Gesamtstruktur (Abb. 38) kann als Abfolge von Schichten beschrieben werden, die parallel zur bc-Ebene in  $a = 0$  bzw. 1 liegen. Innerhalb der Schichten stapeln sich die gegeneinander gekippten Anionen, die durch die Kationen voneinander getrennt werden, so dass sich das Motiv eines a-flächenzentrierten Anionen-Teilgitters ergibt.



**Abb. 38** Ausschnitt aus der Packung von  $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-\cdot\text{PhIF}_4^-$ : **(1)** parallel zur  $ab$ -Ebene, **(2)** parallel zur  $bc$ -Ebene. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Protonen der Phenylgruppen weggelassen, die  $\text{pip}$ -Kationen wurden auf die quartären Stickstofffunktionen reduziert, die als Tetraeder dargestellt sind.

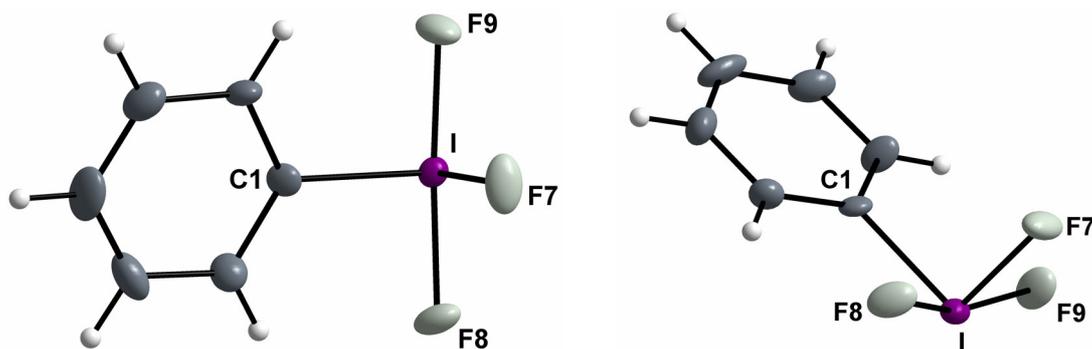
#### 4.2.2 Umsetzung von $\text{PhIF}_4$ mit $\text{SbF}_5$ und Kristallstrukturuntersuchung von $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$

Setzt man  $\text{PhIF}_4$  mit  $\text{SbF}_5$  in wasserfreier HF um, findet eine Säure-Base Reaktion zum  $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$  statt.



Das Produkt der Umsetzung kristallisiert beim Abkühlen der Reaktionslösung in Form farbloser Plättchen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 556,4$  pm,  $b = 2401,8$  pm,  $c = 867,3$  pm und  $\beta = 105,90^\circ$ .

Es hat einen ionischen Aufbau, bestehend aus diskreten  $\text{PhIF}_3^+$ -Kationen und  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen. Das  $\text{PhIF}_3^+$ -Kation hat die gleiche pseudo-trigonal-bipyramidale Geometrie (Abb. 39) wie die isoelektronischen Halogenfluoride  $\text{ClF}_4^+$ ,  $\text{BrF}_4^+$ ,  $\text{IF}_4^+$  [44, 68] und  $\text{IOF}_3$  [69] bzw.  $\text{XeOF}_3^+$  [70]. Der Phenylring, ein Fluoratom und das freie Elektronenpaar nehmen, wie nach der VSEPR-Theorie zu erwarten, die äquatorialen Positionen ein. Durch den hohen Platzanspruch des freien Elektronenpaares wird die Struktur stark verzerrt, so dass der äquatoriale Bindungswinkel  $\text{C1-I-F7}$  von  $120^\circ$  auf  $96,4^\circ$  verringert wird und die axialen Fluoratome (F8, F9) um ca.  $17^\circ$  aus der linearen Anordnung weggedrückt werden. Dabei werden sie stärker in Richtung des äquatorialen F7-Atoms als der Phenylgruppe gedrängt.



**Abb. 39** Molekülstruktur des  $\text{PhIF}_3^+$ -Kations in  $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$  von zwei Ansichten, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die I-C1-Bindungslänge beträgt 208,2 pm. Die äquatoriale I-F7-Bindung ist mit 183 pm deutlich kürzer als die axialen I-F-Bindungslängen mit 189,6 pm und 190,3 pm. Dieses ist mit dem Hypervalenzmodell von Musher vereinbar (3c-4e-Bindung).

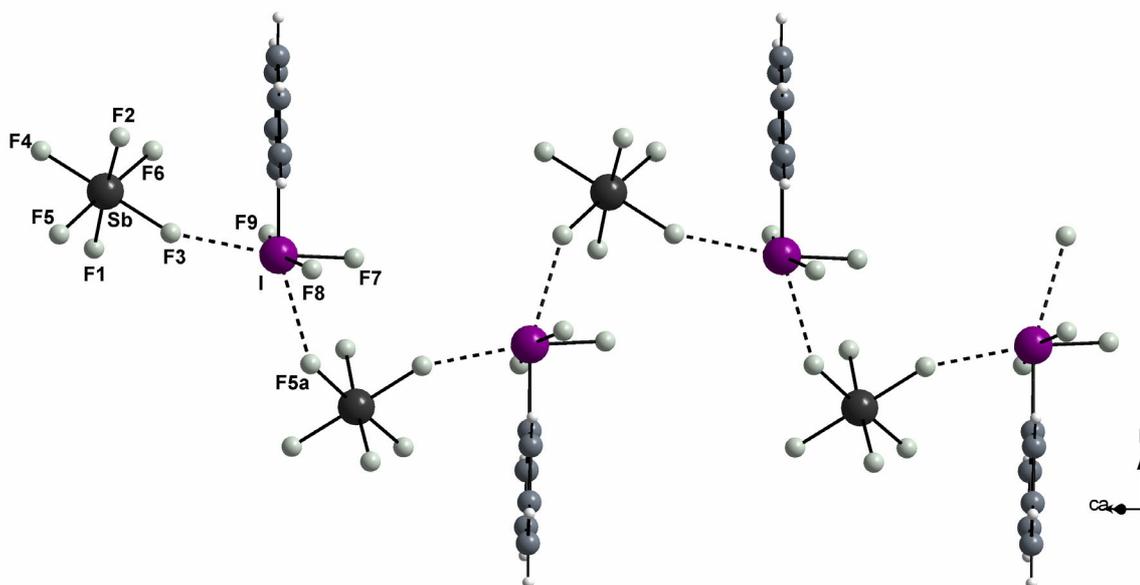
Die Koordination am Iod wird durch zwei nichtäquivalente Fluorbrücken zu zwei verschiedenen  $\text{SbF}_6^-$ -Anionen zu einem verzerrten (4+2)-Oktaeder erweitert (Abb. 40). Die I...F-Kontaktabstände betragen 256,5 pm und 279,6 pm und sind damit um 26% bzw. 19% kürzer als die Summe der van der Waals-Radien. Dies weist auf einen signifikant kovalenten Anteil der Wechselwirkung hin. Die Verbindung ist somit nach  $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$  das zweite Beispiel für solche sehr kurzen I...F-Kontaktabstände.

Das  $\text{SbF}_6^-$ -Anion bildet ein leicht verzerrtes Oktaeder. Die Bindungen zwischen den Antimonatomen und den an den Brückenbindungen beteiligten Fluoratomen F3 und F5 sind nur geringfügig länger als die übrigen Sb-F-Abstände.

**Tab. 19** Ausgewählte Strukturparameter von  $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$ .

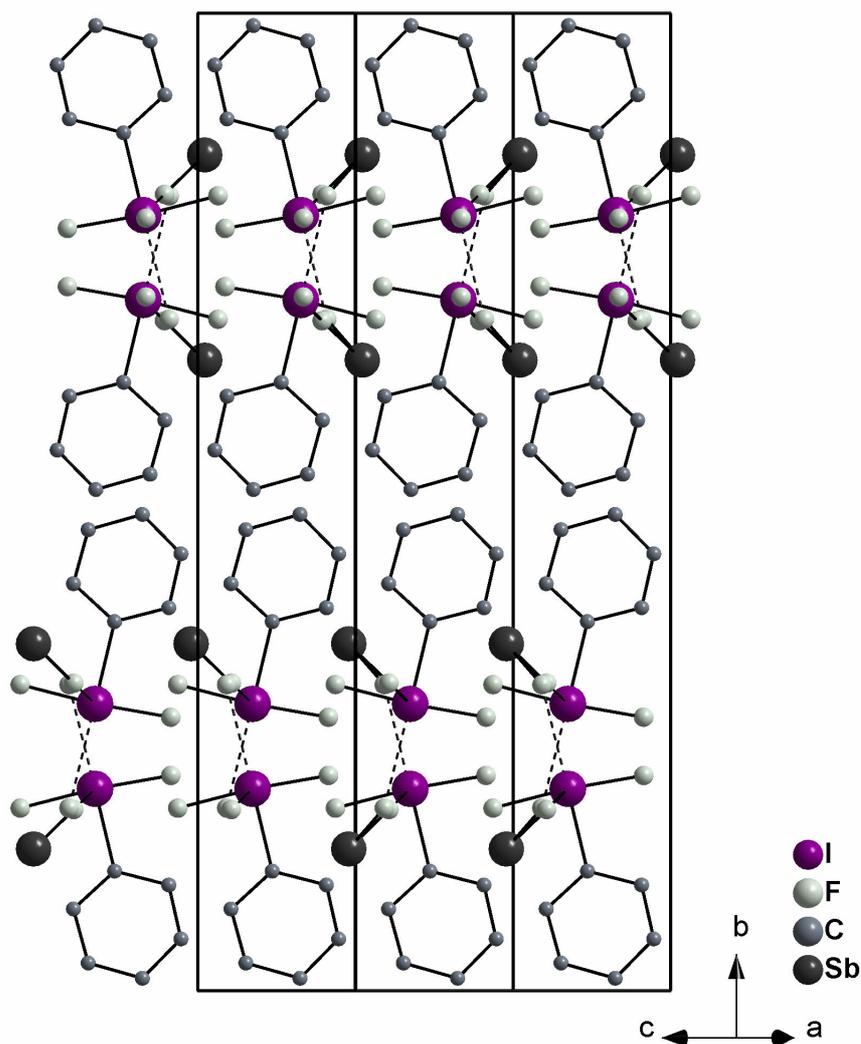
	Abstand [pm]		Winkel [°]
I-C1	208,2	C1-I-F7	96,34
I-F7	182,6	C1-I-F8	87,43
I-F8	190,3	C1-I-F9	89,16
I-F9	189,6	F7-I-F8	81,84
I...F3	256,5	F7-I-F9	81,81
I...F5a	279,6	F8-I-F9	162,82
Sb-F	186,6 - 190,7	F3-I-F5a	117,19
		F-Sb-F	88,14 - 91,67; 176,78 - 179,64

Durch die Verknüpfung von Anionen und Kationen resultieren unendliche mäanderförmige Ketten entlang [201] (Abb. 40). Ähnliche Verknüpfungen sind auch in der Struktur des  $\text{XeOF}_3^+\text{SbF}_6^-$  zu finden.



**Abb. 40** Ausschnitt einer  $[\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-]_n$ -Kette von  $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$  in der Seitenansicht.

Die folgende Abbildung zeigt die Anordnung der Ketten in der Elementarzelle. Diese stapeln sich zu Schichten, die parallel zur  $ac$ -Ebene in  $b = \frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  liegen. Zwischen den Ketten einer Schicht treten schwächere I...F-Kontakte von 296,9 pm bzw. 315,2 pm auf. Für die Iodatome ergibt sich somit das Bild einer (4+2+2)-Koordination. Die Schichten selbst sind durch die Anordnung der Phenylringe so gegeneinander abgeschirmt, dass zwischen diesen keine weiteren Kontakte vorhanden sind.



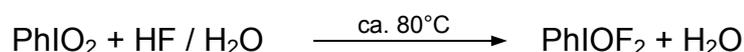
**Abb. 41** Ansicht der Elementarzelle  $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$  entlang [201]; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der unverbrückten Fluoratome vom  $\text{SbF}_6^-$  und der Protonen der Phenylringe verzichtet.

### 4.3 Phenylioddifluoridoxid PhIOF<sub>2</sub>

#### 4.3.1 Darstellung und spektroskopische Untersuchung von PhIOF<sub>2</sub>

Phenylioddifluoridoxid PhIOF<sub>2</sub>, das erstmals vor ca. 100 Jahren beschrieben wurde [59a], sollte wie eingangs erwähnt als Vorstufe zur Darstellung von bisher noch nicht zugänglichem Ph<sub>3</sub>IO dienen. Letzteres sollte im Weiteren über eine oxidative Fluorierung zu Ph<sub>3</sub>IF<sub>2</sub> und anschließender Phenylierung zur Zielverbindung IPh<sub>5</sub> umgesetzt werden.

Da die Verbindung bisher nicht ausreichend charakterisiert wurde, wurden zunächst röntgenographische und spektroskopische Daten ermittelt. Die Synthese ist gut reproduzierbar und verläuft nahezu quantitativ. Dabei wird PhIO<sub>2</sub> in der Hitze in 40% Flußsäure bis zur Sättigung gelöst.



Der so erhaltene farblose Feststoff von PhIOF<sub>2</sub> ist an trockener Luft für längere Zeit beständig, an feuchter Luft dagegen zerfällt er allmählich wieder zu PhIO<sub>2</sub> und HF. Erstaunlich ist seine hohe thermische Stabilität; erst ab 216° C tritt unter Verpuffung, die aber weniger heftig ist als beim PhIO<sub>2</sub>, Zersetzung ein. In gängigen organischen Lösemitteln wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, F11 etc. ist es schwer bis gar nicht löslich.

Im <sup>19</sup>F-Spektrum einer Acetonitril-Lösung erscheint für die Fluoratome ein Singulett, das für eine pseudo-trigonal-bipyramidal (wippenförmige) Geometrie spricht. Auch das Ramanspektrum (Abb. 42) spiegelt eine solche Geometrie wider. Es werden im relevanten Bereich neun Schwingungsbanden (6A' + 3A'') für das ClOF<sub>2</sub>-Grundgerüst beobachtet, die für eine C<sub>s</sub>-symmetrische Spezies auch erwartet werden.

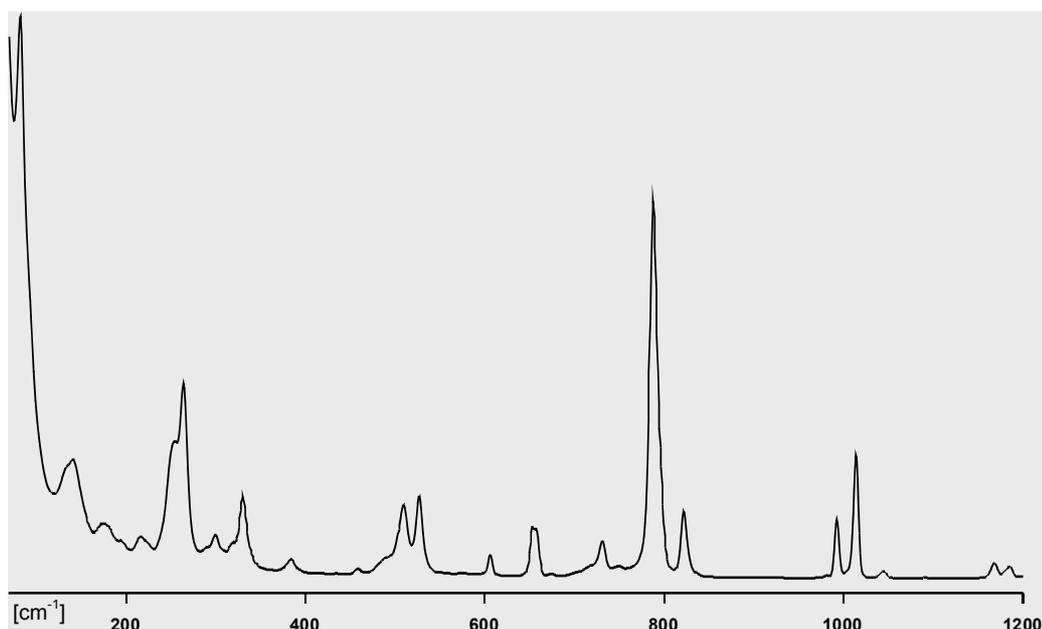


Abb. 42 Ramanspektrum von PhIOF<sub>2</sub>.

Ihre Zuordnung orientiert sich dabei an den Schwingungsfrequenzen der isostrukturellen Verbindungen  $\text{IOF}_3$  bzw.  $\text{XeOF}_3^+$  (Tab. 20).

**Tab. 20** Schwingungsfrequenzen von  $\text{PhIOF}_2$  mit Zuordnung des  $\text{ClOF}_2$ -Grundgerüsts in die Punktgruppe  $C_s$  durch Vergleich mit  $\text{IOF}_3$  und  $\text{XeOF}_3^+$  (Phenylschwingungen sind nicht aufgelistet).

PhIOF <sub>2</sub> , fest	Frequenz [cm <sup>-1</sup> ]		Zuordnung
	FIOF <sub>2</sub> [70a]	FXeOF <sub>2</sub> <sup>+</sup> [70a]	YXOF <sub>2</sub> <sup>a</sup> („C <sub>s</sub> “)
1044	650, 630	634, 629	ν XY (A')
788, 822	878, 851	944	ν XO (A')
527	543	589, 590	ν <sub>s</sub> XF <sub>2</sub> (A')
510	506, 515	618, 612	ν <sub>as</sub> XF <sub>2</sub> (A'')
330	343	348, 337	δ <sub>s</sub> XOY in plane bend (A')
384	374	366	δ <sub>as</sub> XOY (A'')
255	319	324, 319	τ YXOF <sub>2</sub> (A'')
216	213	206	δ <sub>as</sub> XOY in plane rock (A')
174	191	194	δ XF <sub>2</sub> (A')

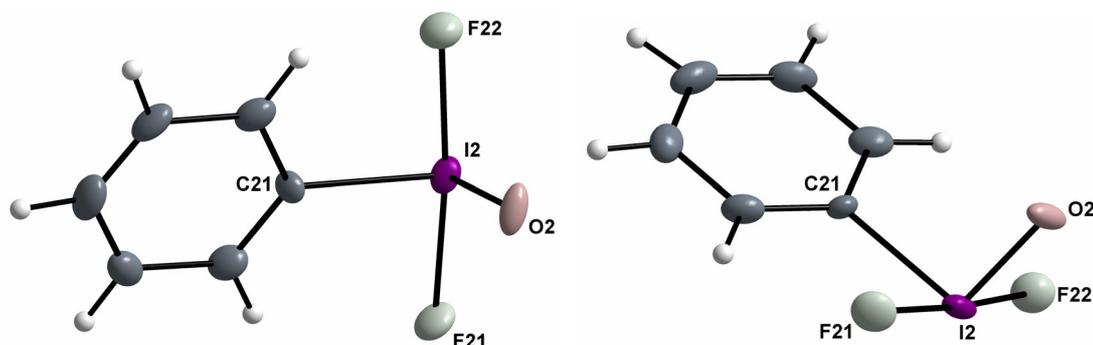
<sup>a</sup>Y= C, F; X= I, Xe

Die sehr intensive Bande bei 788 cm<sup>-1</sup> kann zweifelsfrei der I-O-Valenzschwingung zugeordnet werden. Sie liegt niedriger als im  $\text{IOF}_3$  mit 878 cm<sup>-1</sup>. Entsprechend größer ist der I-O-Doppelbindungsabstand ( $\text{IOF}_3$ : 171 pm,  $\text{PhIOF}_2$ : 178 pm). Die beiden Banden bei 527 cm<sup>-1</sup> und 510 cm<sup>-1</sup> gehören zur asymmetrischen bzw. symmetrischen  $\text{IF}_2$ -Valenzschwingung. Die I-C-Schwingung wird der Bande bei 1044 cm<sup>-1</sup> zugeordnet, die auch im Iodbenzol beobachtet wird. Für die Deformationsschwingungen des  $\text{ClOF}_2$ -Grundgerüsts, die unterhalb von 330 cm<sup>-1</sup> gefunden werden, kann keine eindeutige Zuordnung gemacht werden, da alle im gleichen Erwartungsbereich liegen. Die übrigen nicht erwähnten Bandenlagen ähneln denen des Iodbenzols.

#### 4.3.2 Kristallstruktur von $\text{PhIOF}_2$

Phenyljoddifluoridoxid kristallisiert in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 833,4$  pm,  $b = 1201,5$  pm,  $c = 1603,5$  pm und den Winkeln  $\alpha = 69,2^\circ$ ,  $\beta = 81,1^\circ$ ,  $\gamma = 70,6^\circ$ . In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten. Die vier kristallographisch unabhängigen  $\text{PhIOF}_2$ -Einheiten unterscheiden sich nur geringfügig voneinander.

Erwartungsgemäß besitzt das Molekül eine pseudo-trigonal-bipyramidale Geometrie (Abb. 43). Entsprechend der VSEPR-Theorie werden die axialen Positionen durch die Fluoratome besetzt, während das Sauerstoffatom, die Phenylgruppe und das freie Elektronenpaar die Basisebene bilden. Das Molekül hat annähernd  $C_s$ -Symmetrie.



**Abb. 43** Molekülstruktur von  $\text{PhIOF}_2$ . Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die I-F-Bindungslängen betragen im Mittel 194,8 pm und 196,6 pm, welche vergleichbar mit denen im  $\text{IOF}_3$  [69] und  $\text{MeOIOF}_2$  [71] sind. Die I-O-Bindungslänge von 178,4 pm entspricht einer I-O-Doppelbindung. Solche Doppelbindungen verhalten sich wie freie Elektronenpaare mit dem allerdings wesentlichen Unterschied, dass sie nicht zylindersymmetrisch sind und dadurch einen gerichteten abstoßenden Effekt ausüben [72]. Zum Beispiel wird bei trigonal-bipyramidal aufgebauten Verbindungen wie z.B. bei  $\text{ClOF}_3$  [73] beobachtet, dass die sterische Abstoßung der  $\pi$ -Elektronen in axialer Richtung größer als in äquatorialer Richtung ist, so dass dort die apicalen F-Atome um ca.  $5^\circ$  in Richtung des Raumes zwischen dem nicht bindenden Elektronenpaar und der Einfachbindung gedrückt werden.

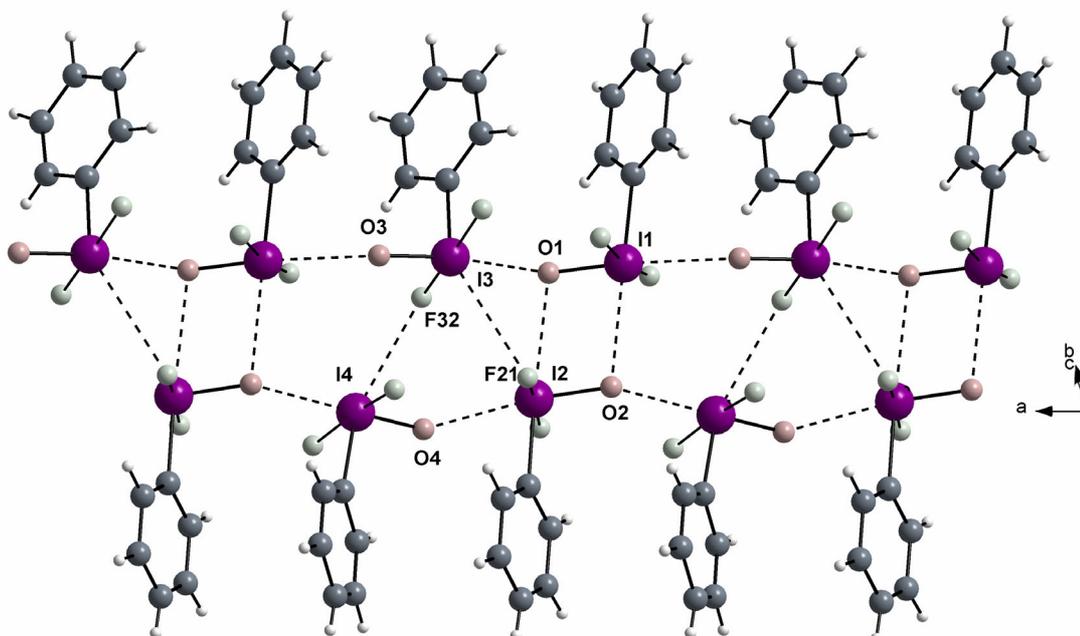
Dieser Effekt wird auch beim  $\text{PhIOF}_2$  beobachtet. Die Winkel zwischen den axialen Fluoratomen und der Doppelbindung sind im Mittel mit  $\text{F1-I-O } 90,7^\circ$  und  $\text{F2-I-O } 92,0^\circ$  größer als die Winkel zwischen Fluor und der I-C-Einfachbindung. Für diese werden Werte von  $85,9^\circ$  ( $\text{F1-I-C1}$ ) und  $86,5^\circ$  ( $\text{F2-I-C1}$ ) gefunden. Der äquatoriale Winkel  $\text{O-I-C}$  weicht mit  $99,8^\circ$  um etwa  $20^\circ$  vom idealen  $120^\circ$  Winkel ab. Im Vergleich dazu betragen die entsprechenden Winkel in den vergleichbaren Verbindungen  $\text{IOF}_3$   $99^\circ$  und  $\text{MeOIOF}_2$   $101,4^\circ$ . Man kann davon ausgehen, dass das freie Elektronenpaar den größten Raumanpruch geltend macht, gefolgt vom doppelgebundenen Sauerstoff und dem Phenylliganden.

**Tab. 21** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von PhIOF<sub>2</sub> im Vergleich zu anderen Derivaten.

	PhIOF <sub>2</sub>	IOF <sub>3</sub> [69]	MeOIOF <sub>2</sub> [71]
I-F <sub>ax</sub>	194,8; 196,6	191; 189	192,9; 196,4
I=O	178,4	171	177,1
I-X*	209,9	184	187,0
E-I-O	99,8	99,5	101,4
F <sub>ax</sub> -I-O	90,7; 92,0	91,2; 92,3	89,3; 87,3
F <sub>ax</sub> -I-E*	86,5; 85,9	80,0; 85,9	87,2; 86,5
F <sub>ax</sub> -I-F <sub>ax</sub>	172,3	165,9	172,2

\* (X = F, OMe, Ph)

Zwischen zwei symmetrieunabhängigen PhIOF<sub>2</sub>-Molekülen bestehen Wechselwirkungen, so dass entlang der a-Achse Zickzackeinfachketten entstehen. Ihr Aufbau erfolgt durch I···O-Kontakte von 272,6 pm (Mittelwert), die deutlich unter der Summe der van der Waals-Radien (345 pm) liegen. Diese Ketten sind wiederum über schwächere Sauerstoffbrücken mit einem gemittelten I···O-Abstand von 290,7 pm bzw. Fluorbrücken mit I···F-Abständen von 303,7 pm (I4-F32) und 329,2 pm (I3-F21) zu Doppelketten verknüpft (Abb. 44).

**Abb. 44** Ausschnitt aus einer Doppelkette von PhIOF<sub>2</sub>.

**Tab. 22** Intermolekulare Kontakte in PhIOF<sub>2</sub>.

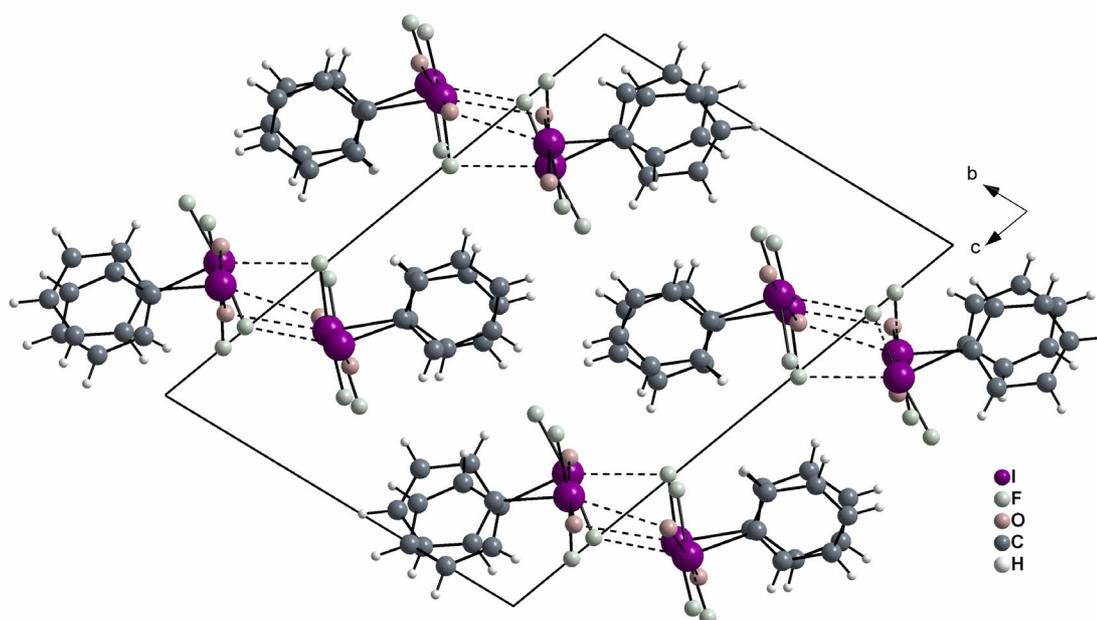
	Abstand [pm]
I ...O (innerhalb der Einfach-Ketten)	266,9; 271,1 272,6; 288,5
I ...O (zwischen den Einfach-Ketten)	290,02; 291,2
I ...F (zwischen den Einfach-Ketten)	303,7; 329,2

Für die Iodatome ergeben sich dadurch zwei verschiedene 4 + 2 Koordinationen:

- a) vier Bindungen + zwei Sauerstoffkontakte und
- b) vier Bindungen + ein Sauerstoff- und ein Fluorkontakt.

Es resultieren verzerrte oktaedrische Koordinationspolyeder.

Die Doppelketten sind in Schichten angeordnet (Abb. 45), die über schwache F...H-Kontakte von 245 pm miteinander verbunden sind.

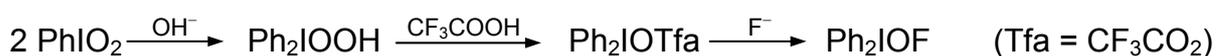


**Abb. 45** Anordnung der Doppelketten zu Schichten in der Elementarzelle von PhIOF<sub>2</sub> mit Blickrichtung [100].

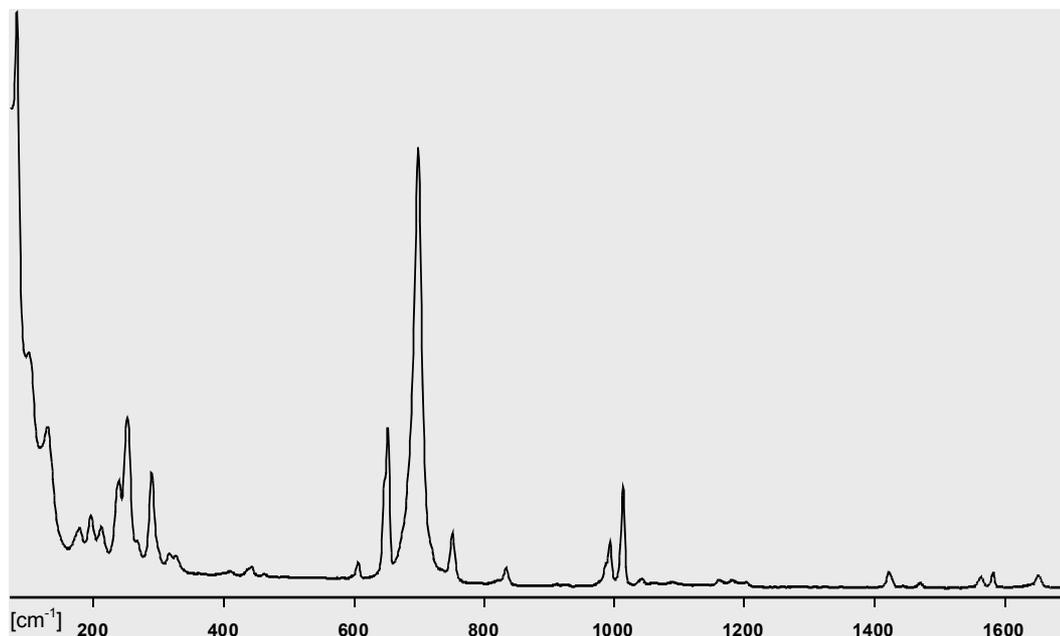
#### 4.4 Diphenyliodosyl(V)-Derivate Ph<sub>2</sub>I(O)X (X = CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, F)

##### 4.4.1 Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Ph<sub>2</sub>I(O)X (X = CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, F)

Die Darstellung von Diaryliodosyl(V)-Verbindungen erfolgt nach der von Beringer und Bodlaender [59b] modifizierten Synthese:



Aus Iodylbenzol  $\text{PhIO}_2$  entsteht in Gegenwart von  $\text{OH}^-$ -Ionen durch Selbstkondensation  $\text{Ph}_2\text{IOOH}$ . Durch Zugabe von Trifluoressigsäure zu der so generierten  $\text{Ph}_2\text{IOOH}$ -Lösung wird das Trifluoracetat  $\text{Ph}_2\text{IOTfa}$  als farbloser Feststoff gebildet.



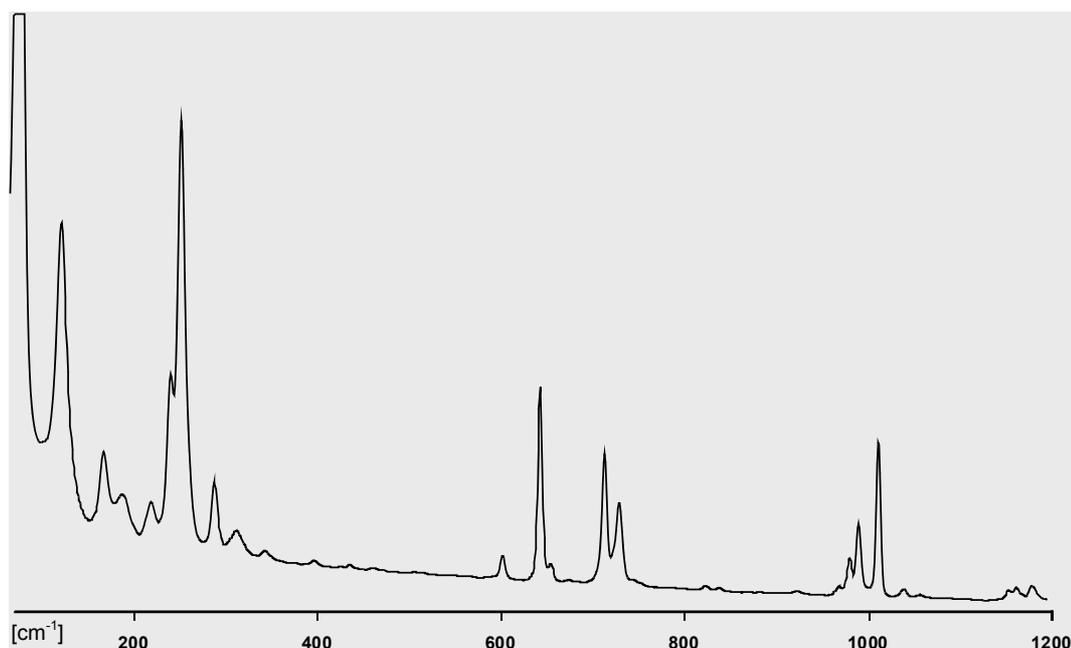
**Abb. 46** Ramanspektrum von  $\text{Ph}_2\text{IOTfa}$ .

Nach den ramanspektroskopischen Daten weist die Verbindung wie  $\text{Ph}_2\text{IOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [74] einen ionischen Aufbau auf (Abb. 46). Die beobachteten Frequenzen der Trifluoracetatgruppe sind vergleichbar mit denen eines Carboxylat-Ions und nicht mit denen einer kovalent gebundenen Spezies. So wird die symmetrische  $\text{CO}_2$ -Valenzschwingung bei  $1421\text{ cm}^{-1}$ , die asymmetrische bei  $1651\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die intensivste Bande bei  $699\text{ cm}^{-1}$  wird der I-O-Valenzschwingung zugeordnet. Diese ist gegenüber  $\text{PhIO}_2$  minimal zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was auf eine geringfügige Schwächung der I-O-Doppelbindung hindeuten könnte. Die übrigen beobachteten Bandenlagen sind vergleichbar mit denen in Diaryliodonium-Salzen.

Auch das chemische Verhalten spricht eher für eine salzartige Verbindung. Durch einfaches Umsalzen z.B. mit KF wird  $\text{Ph}_2\text{IOF}$  erhalten.

Um nun detaillierte Strukturinformationen zu erhalten, sollten geeignete Einkristalle gezüchtet werden. Allerdings konnte trotz vielfältiger Kristallisationsversuche in verschiedenen Lösemitteln wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  etc. leider nur für die Röntgenstrukturanalyse unbrauchbares mikrokristallines Material erhalten werden.

Das  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ , das wie oben beschrieben durch Umsalzen erhalten wird, zeigt im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum ein Signal bei  $-67,8\text{ ppm}$ .



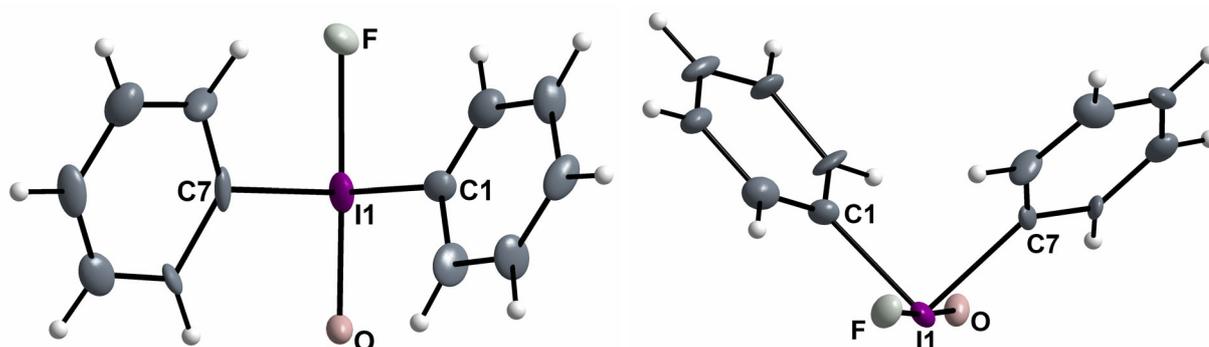
**Abb. 47** Ramanspektrum von  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ .

Im Ramanspektrum (Abb. 47) werden zwei Banden bei  $717\text{ cm}^{-1}$  und  $733\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die als I-O-Valenzschwingung zugeordnet werden können. Die Verdopplung wird wahrscheinlich durch Kristallfeldaufspaltung verursacht. Die Frequenzen sind ähnlich denen von  $\text{PhIO}_2$ , aber im Vergleich zu  $\text{PhIOF}_2$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies korreliert mit einem größeren I-O-Bindungsabstand im  $\text{Ph}_2\text{IOF}$  bzw.  $\text{PhIO}_2$  gegenüber dem I-O-Bindungsabstand im  $\text{PhIOF}_2$ , wie die Kristallstrukturanalyse zeigt (Kap. 4.4.1.2). Auch die I-F-Bindungslänge im  $\text{Ph}_2\text{IOF}$  ist beträchtlich länger als im  $\text{PhIOF}_2$ , so dass die entsprechende I-F-Valenzschwingung bei niedrigeren Wellenzahlen zu erwarten ist; schätzungsweise um  $300\text{ cm}^{-1}$ . Die in diesem Bereich beobachteten Ramanbanden lassen allerdings keine eindeutige Zuordnung zu. Die restlichen Frequenzen ähneln auch hier denen der Diaryliodoniumsalzen.

#### 4.4.2 Kristallstruktur von $\text{Ph}_2\text{IOF}$

$\text{Ph}_2\text{IOF}$  kristallisiert in Form von meroedrischen Zwillingen. Die Struktur wurde in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 735,0\text{ pm}$ ,  $b = 876,3\text{ pm}$ ,  $c = 877,3\text{ pm}$  und  $\alpha = 68,58^\circ$ ,  $\beta = 82,33^\circ$ ,  $\gamma = 82,4^\circ$  verfeinert. Die Verfeinerung in der höhersymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  ( $a = 1443,5\text{ pm}$ ,  $b = 983,0\text{ pm}$ ,  $c = 732,2\text{ pm}$ ,  $\beta = 99,1^\circ$ ) ist ebenfalls möglich. Allerdings muss dann eine Fehlordnung in Kauf genommen werden, die mit gemittelten Bindungsabständen und -winkeln einhergeht und zu deutlich schlechteren Ergebnissen führt.

Wie beim  $\text{PhIOF}_2$  wird auch hier in erster Näherung eine wippenförmige Bindungsumgebung am Iodatombesetzt (Abb. 48), wobei das Sauerstoffatom und das Fluoratom die axialen Positionen besetzen, während die beiden Phenylgruppen die äquatorialen Lagen in der pseudo-trigonalen Bipyramide einnehmen. Dies steht im Einklang mit der Vorhersage der VSEPR-Theorie.



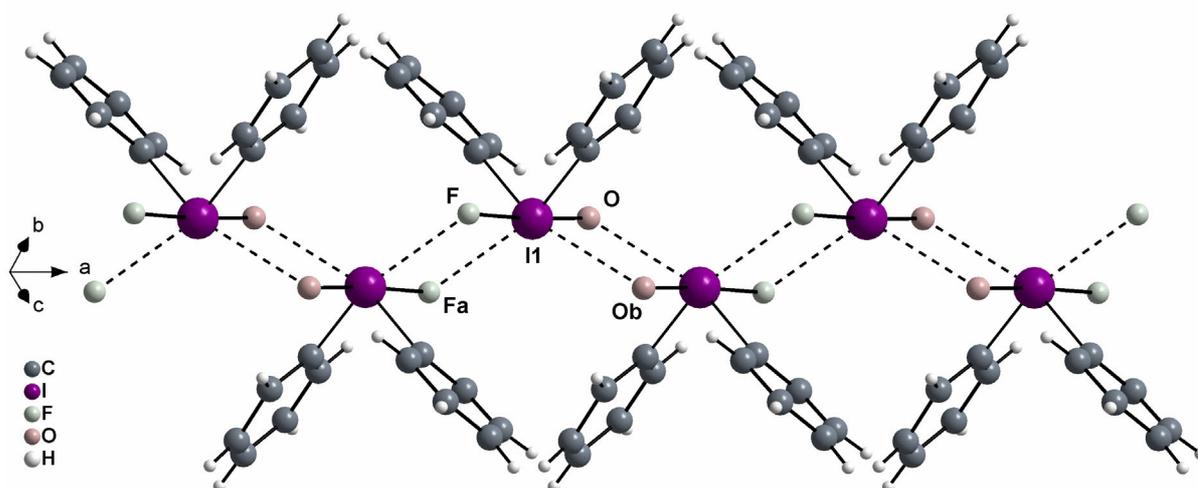
**Abb. 48** Molekülstruktur von  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ , Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die I-C-Bindungslängen betragen im Mittel 213 pm und liegen somit unter Berücksichtigung der Standardabweichungen im Rahmen der üblichen kovalenten I-Aryl-Abstände. Der C1–I–C7-Winkel weicht hingegen mit  $92^\circ$  erheblich von der idealen Geometrie der trigonalen Ebene ab. Während der Winkel F–I–O mit  $176,56^\circ$  nahezu ideal ist, erscheint die Bindungssituation ausgesprochen ungewöhnlich. Sowohl für I–O als auch für I–F werden signifikant längere Abstände gefunden. Mit 192,25 pm ist der Doppelbindungscharakter der I–O-Bindung deutlich geringer als im  $\text{PhIOF}_2$ . Dies lässt sich durch die Besetzung der polareren apikalen Position nur teilweise erklären. Üblicherweise sind apikale Bindungen gegenüber äquatorialen um ca. 5 % verlängert, im vorliegenden Fall sind es 7 %. Die I–F-Bindung ist noch deutlicher geschwächt, der Bindungsabstand von 214,8 pm ist gegenüber apikalen hypervalenten I–F-Bindungen um ca. 10 % aufgeweitet und hat damit bereits ionischen Charakter. Die Verbindungen  $\text{Ph}_2\text{IOAc}$  und  $\text{Ph}_2\text{IOTfa}$ , die durch den Austausch des Fluoratoms durch die größere Acetat- bzw. Trifluoracetatgruppe entstehen, haben im Vergleich dazu einen rein ionischen Aufbau.

**Tab. 23** Ausgewählte Strukturparameter von  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ .

	Abstand [pm]		Winkel [°]	
I1–F	214,8		F–I1–O	176,57
I1–O	192,1		F–I1–C1	87,93
I1–C1	211,9		F–I1–C7	88,91
I1–C7	213,9		O–I1–C1	90,2
I1...Fa	280,8		O–I1–C7	88,29
I1...Ob	288,8		C1–I1–C7	92,25

Der Versuch, die vorgefundenen Bindungsverhältnisse mit dem Hypervalenzmodell zu beschreiben, ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. So müsste für eine kovalente O–I–F-Triade eine sehr elektronenreiche 3c-6e-Bindung angenommen werden, die bisher noch nicht beschrieben wurde. Unter der Annahme einer rein ionischen Struktur  $\text{Ph}_2\text{IO}^+\text{F}^-$ , die allerdings so nicht beobachtet wird, ließe sich eine modellkonsistente Beschreibung aufstellen. Die Wahrheit scheint zwischen den beiden Extrema zu liegen, da die tatsächlichen Verhältnisse weder rein ionisch noch rein kovalent erscheinen.

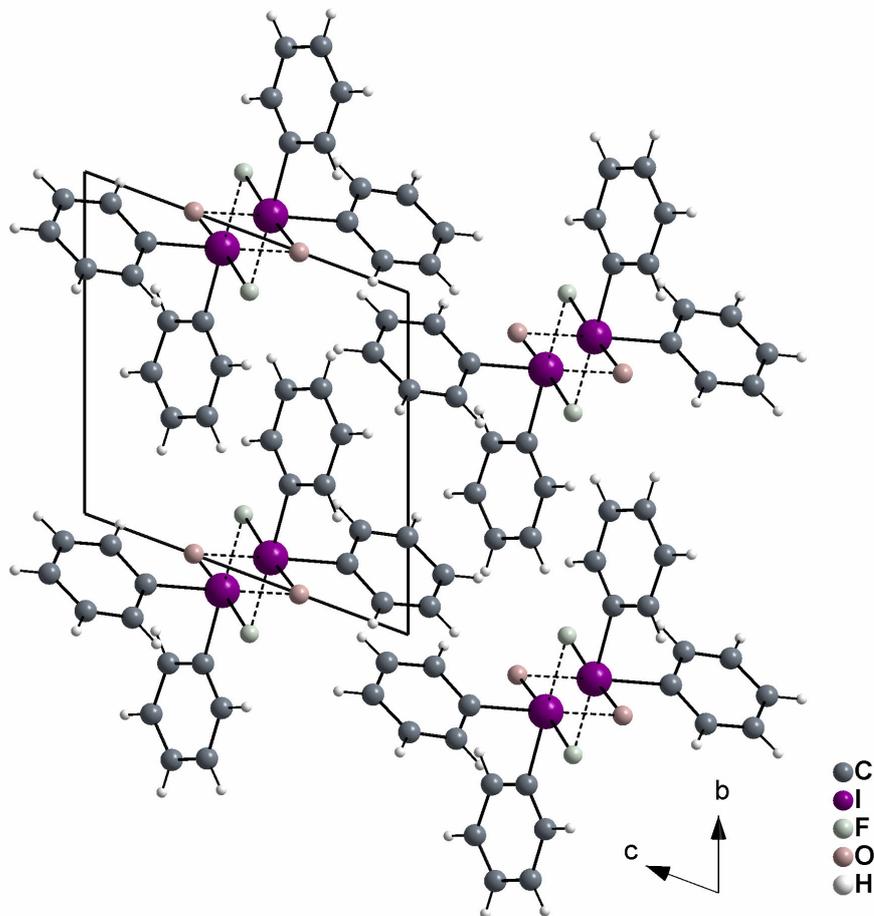
**Abb. 49** Ausschnitt einer unendlichen Zickzackkette von  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ ; die I...F- und I...O-Kontakte sind gestrichelt dar-gestellt.

Durch intermolekulare Wechselwirkungen assoziieren die  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ -Einheiten zu unendlichen Zickzackketten entlang der a-Achse (Abb. 49). I...F- und I...O-Kontakte, die zu alternierend angeordneten zentrosymmetrischen  $\{\text{I}_2\text{F}_2\}$ - bzw.  $\{\text{I}_2\text{O}_2\}$ -Vierringen führen, bilden das Rückgrat dieser Ketten. Jedes Iodatom hat zwei zusätzliche asymmetrische Kontakte, einen I...F-Kontakt von 280,8 pm und einen I...O-Kontakt von 288,8 pm, die beide deutlich unter den

Summen der van der Waals-Radien von 345 pm (I-F) bzw. 350 pm (I-O) liegen. Bei beiden erfolgt die Annäherung seitlich an die freien Koordinationsstelle des Iods. Die Iodkoordinationsphäre erweitert sich somit zu einem verzerrten Oktaeder.

Alternativ lässt sich die Struktur als Ketten kantenverknüpfter Oktaeder beschreiben.

Wie in Abbildung 50 dargestellt, werden keine Kontakte zwischen den Ketten, die sich in b und c stapeln, beobachtet. Das „anorganische Gerüst“ wird gut durch die Phenylliganden abgeschirmt.

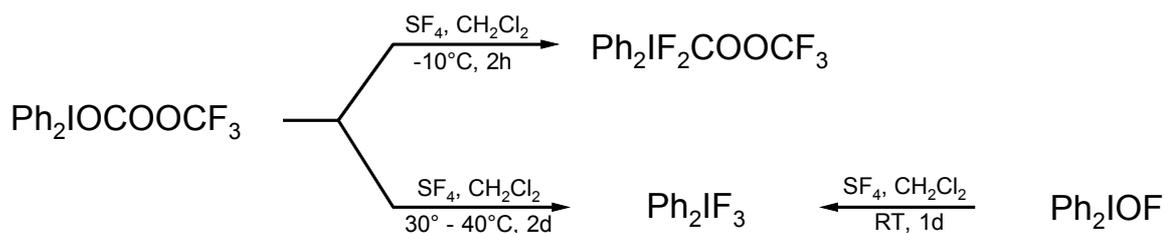


**Abb. 50** Anordnung der Ketten in der Elementarzelle von  $\text{Ph}_2\text{IOF}$  mit Blickrichtung  $[100]$ .

#### 4.5 Diphenyldifluoriod(V)-Derivate $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{X}^-$ ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{F}$ )

##### 4.5.1 Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{X}^-$ ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{F}$ )

Diaryldifluoriod(V)-Verbindungen lassen sich prinzipiell nach der von Yagupolskii [59c] beschriebenen Darstellungsmethode durch Fluorierung von  $\text{Ph}_2\text{IOTfa}$  mit  $\text{SF}_4$  darstellen.



Schwefeltetrafluorid nimmt hierbei als hochselektives, sehr reaktives aber selektives Fluorierungsmittel eine Schlüsselstellung ein. Es wird in neuerer Zeit in steigendem Maße zur Fluorierung anorganischer und organischer Oxoverbindungen eingesetzt. Von besonderer Bedeutung ist die Möglichkeit der Umwandlung von Keto- und Aldehydgruppen in  $-\text{CF}_2$  bzw. von Carboxylgruppen in  $-\text{CF}_3$ .

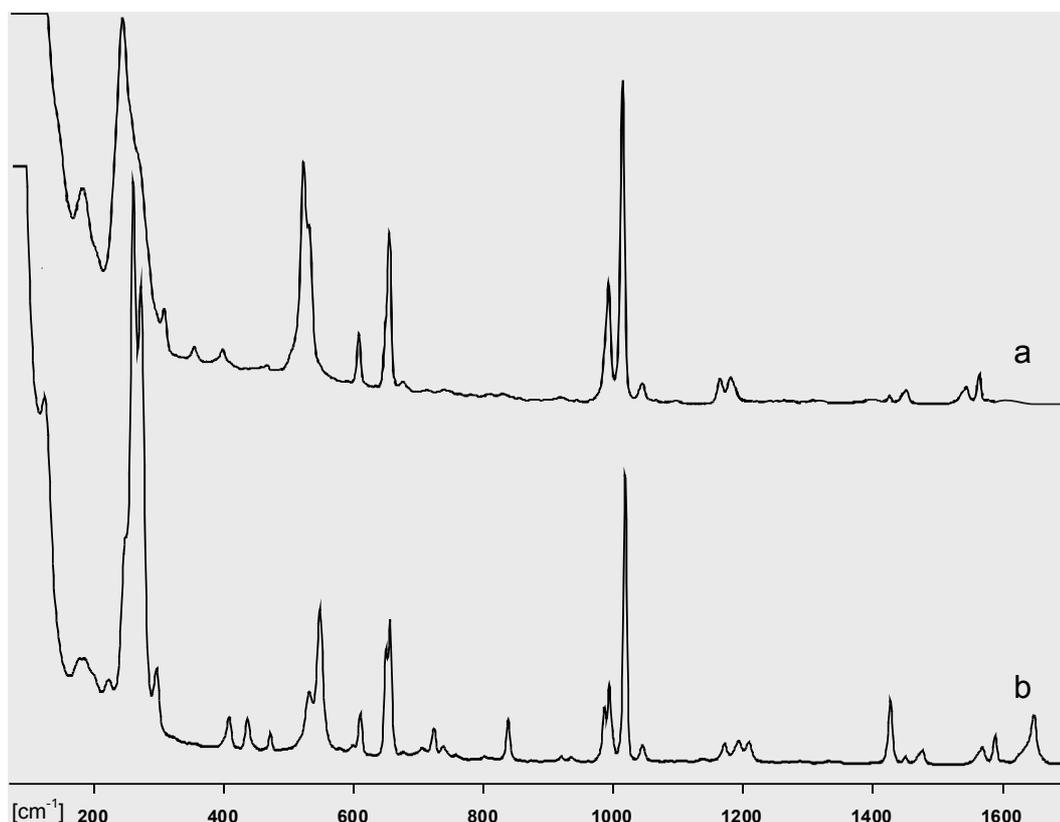
Während  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  nach der in der Literatur beschriebenen Arbeitsvorschrift zugänglich ist, mussten für die Synthese von  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  die von Yagupolskii aufgeführten Reaktionsbedingungen ( $65^\circ\text{C}$ , 2h) verändert werden (ca.  $35^\circ\text{C}$ , 2d), da unter den drastischeren Bedingungen nur die Zerfallsprodukte  $\text{PhIF}_2$  und  $\text{PhF}$  erhalten wurden. Letztere konnten NMR-spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden. Dieses deutet darauf hin, dass die Zersetzung von  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  über eine konzertierte Ligandenkopplungsreaktion abläuft.

Eine verbesserte Synthesevariante stellt die Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{IOF}$  mit  $\text{SF}_4$  dar. Sie liefert bei kürzeren Reaktionszeiten deutlich bessere Ausbeuten.

Beide Verbindungen  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  und  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  sind farblose, extrem hydrolyseempfindliche Feststoffe, die sich nur in polaren Lösemitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  lösen.

Die Charakterisierung erfolgte bislang nur anhand von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten [59c]. In der Literatur werden für beide Verbindungen jeweils zwei Singulets aufgeführt: für  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $-76$  ppm (s,  $\text{F}_3\text{CCO}_2^-$ ),  $-87$  ppm (s,  $\text{F}_2\text{IPh}_2^+$ ); für  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ :  $-153$  ppm (s,  $\text{F}^-$ );  $-88$  ppm (s,  $\text{F}_2\text{IPh}_2^+$ ). Aufgrund dieser Daten wurde ein ionischer Aufbau der Verbin-

dungen gemäß  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{F}$ ) postuliert. Die eigenen  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchungen bestätigen die Daten nur für  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$ , nicht hingegen für  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$ . Für letzteres wird nur ein breites Signal bei  $-83$  ppm beobachtet, was für einen schnellen Austausch aller Fluoratome spricht, jedoch keine Strukturaussage zulässt.



**Abb. 51** Ramanspektren von a)  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  und b)  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$ .

Erst die Ramanspektren, die in Abbildung 51 dargestellt sind, stützen den von Yagupolskii angenommenen ionischen Aufbau:

1. Die beobachteten Frequenzen für die Carboxylatgruppe mit Werten von  $1470\text{ cm}^{-1}$  und  $1642\text{ cm}^{-1}$  für die symmetrische und asymmetrische  $\text{CO}_2^-$ -Valenzschwingung im  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  liegen genau im Wertebereich dieser Ionen in den entsprechenden Salzen. Für eine kovalent gebundene Carboxylgruppe werden Frequenzen bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  (C=O-Schwingung) und  $1275\text{ cm}^{-1}$  (C-O-Schwingung) beobachtet.
2. Auf der Basis einer annähernden  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie für das Kationen-Grundgerüst  $\text{C}_2\text{IF}_2^+$  sind neun ramanaktive Schwingungsmodi ( $4\text{A}_1 + 1\text{A}_2 + 2\text{B}_1 + 2\text{B}_2$ ) zu erwarten, die im Erwartungsbereich gefunden werden. Von diesen können jedoch nur die Valenzschwingungen eindeutig zugeordnet werden. Die Banden bei  $523\text{ cm}^{-1}$  und  $530\text{ cm}^{-1}$

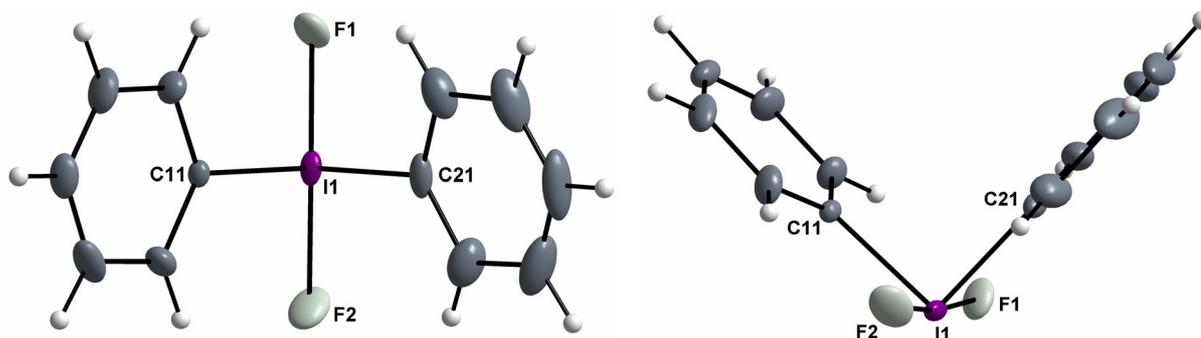
im  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  (Spektrum a) bzw.  $526\text{ cm}^{-1}$  und  $543\text{ cm}^{-1}$  im  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  (Spektrum b) gehören zur symmetrischen bzw. asymmetrischen  $\text{IF}_2$ -Valenzschwingung, da sie in den Spektren der vergleichbaren Diaryliodverbindungen fehlen. Die  $\text{C}_2\text{I}$ -Valenzschwingungen haben eine ähnliche Lage wie in Diaryliodderivatspektren. Im Bereich der Deformationsschwingungen von  $180\text{ cm}^{-1}$  bis  $300\text{ cm}^{-1}$  sind keine genauen Zuordnungen möglich, da es in diesem Bereich zu Überlagerung von Banden kommt.

Einen endgültigen Beweis liefern die Kristallstrukturanalysen beider Verbindungen, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

#### 4.5.2 Kristallstruktur von $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{CO}_2\text{CF}_3^-$

Diphenyldifluoriodoniumtrifluoracetat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 2253,6\text{ pm}$ ,  $b = 1010,3\text{ pm}$ ,  $c = 1290,33\text{ pm}$  und dem Winkel  $\beta = 91,56^\circ$ . In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten.

Bei der Verbindung handelt es sich um eine ionische Verbindung bestehend aus dem  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+$ -Kation und dem Trifluoracetatanion. Das Kation, das unter Berücksichtigung des  $\{\text{C}_2\text{IF}_2\}$ -Gerüsts  $\text{C}_{2v}$ -symmetrisch ist, hat eine pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur, die für  $\text{AX}_4\text{E}$ -Spezies (E = freies Elektronenpaar) typisch ist (Abb. 52).



**Abb. 52** Molekülstruktur des  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+$ -Kations in  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  von zwei Ansichten. Die Schwingungselipsoide repräsentieren 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Die Fluoratome sind axial angeordnet mit einem mittleren I-F-Abstand von  $192,9\text{ pm}$  und einem F-I-F-Winkel von  $173^\circ$ . Die Phenylliganden mit einem gemittelten I-C-Abstand von  $212,2\text{ pm}$  nehmen zusammen mit dem freien Elektronenpaar die äquatorialen Positionen ein.

Der C–I–C-Winkel ist mit  $92,6^\circ$  stark gestaucht. Diese starke Abweichung von der idealen Geometrie kann mit dem Raumanpruch des freien Elektronenpaares begründet werden. Beide Phenylreste sind anders als im  $\text{Ph}_2\text{IOF}$  relativ zur C–I–C-Ebene annähernd senkrecht ausgerichtet. Diese Anordnung lässt sich auf die Wechselwirkung der ortho-Protonen mit den axialen Fluoratomen unter Bildung von F...H-Brücken (216 bis 226 pm) zurückführen.

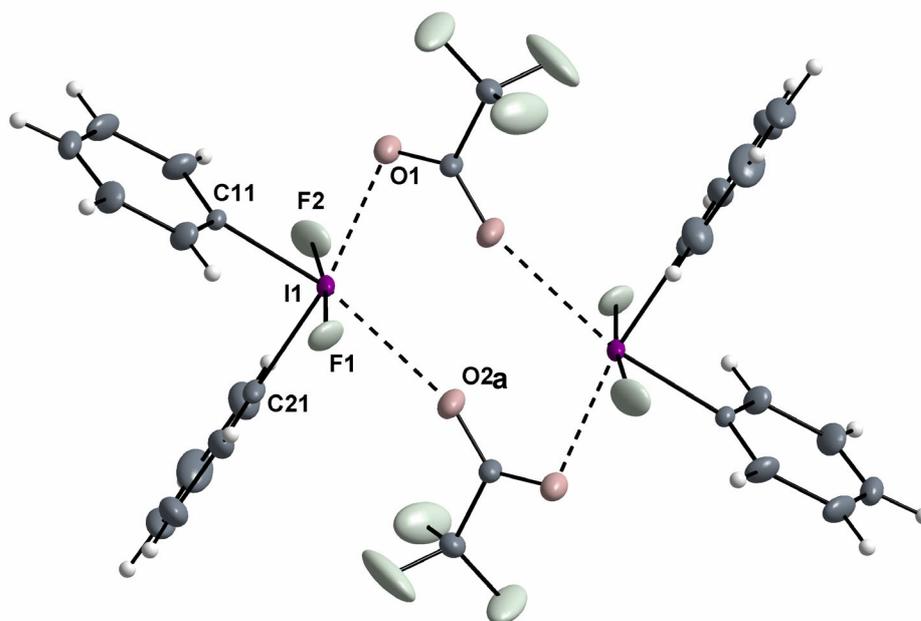
Die Struktur des Tfa-Anions zeigt keine Besonderheiten, die hierfür gefundenen Bindungslängen und -winkel sind mit denen in der Literatur beschriebenen vergleichbar.

**Tab. 24** Ausgewählte Strukturparameter von  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$ .

	Abstand [pm]		Winkel [°]
I1–F1	192,1	F1–I1–F2	173,04
I1–F2	193,7	F1–I1–C11	87,58
I1–C11	211,0	F1–I1–C21	87,60
I1–C21	213,3	F2–I1–C11	87,42
I1...O1	266,9	F2–I1–C21	87,80
I1...O2a	277,9	C11–I1–C21	92,64

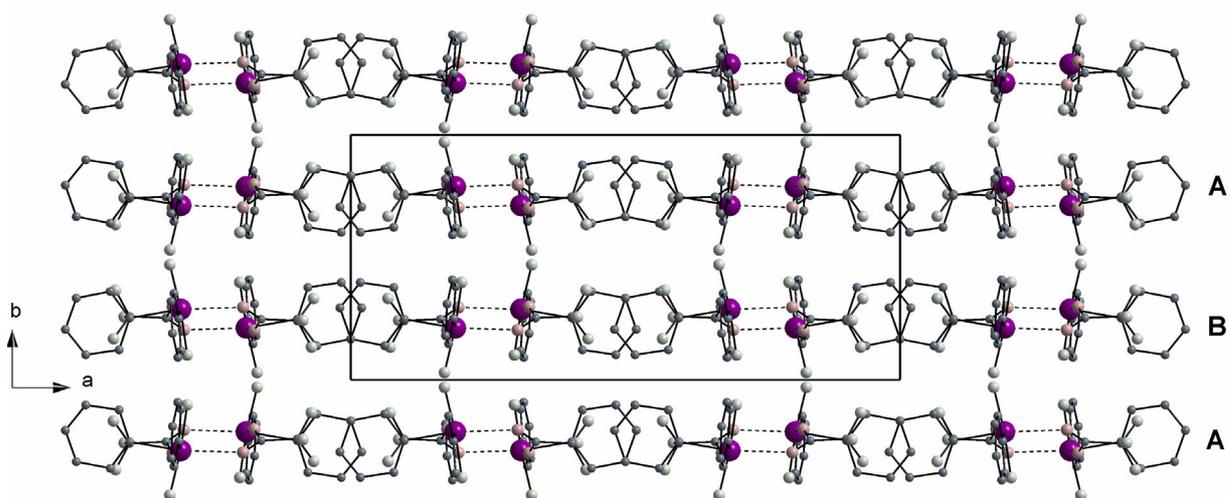
Im  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  treten ausgeprägte Kation-Anion-Kontakte auf. Dadurch ergibt sich eine Erweiterung der Koordinationssphäre des Iods von 4 auf 6 mit dem Ergebnis eines verzerrten Oktaeders. Der Aufenthaltsraum des sterisch wirksamen Elektronenpaares kann in Richtung der gedachten Verbindungslinie zwischen O1 und O2a angenommen werden.

Die Anionen fungieren jeweils verbrückend über die Carboxyl-Sauerstoffe zwischen zwei Kationen unter Bildung einer zentrosymmetrischen, cyclischen Dimer-Einheit (Abb. 53), die aus einem achtlgliedrigen Ring mit einer Sessel-Wannen-Konformation besteht. Für die interionischen I...O-Kontakte werden Werte von 266,9 pm und 277,9 pm gefunden, die um ca. 22 % kürzer sind als die Summe der van der Waals-Radien (450 pm). Der schwächere I...O-Kontakt korrespondiert mit dem kürzeren I-C-Abstand von 211 pm (möglicher *trans*-Einfluss).



**Abb. 53.** Dimer-Einheit von  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  mit Angabe der intermolekularen Kontakte. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Dimer-Einheiten ordnen sich in der *ac*-Ebene zu Schichten mit der Schichtenabfolge ABA (Abb. 54). Sie sind entlang der *b*-Achse in  $b = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  übereinander gestapelt. Sowohl innerhalb als auch zwischen den Schichten bestehen  $\text{F}\cdots\text{H}$ -Brücken, die für den Zusammenhalt der Struktur verantwortlich sein dürften.



**Abb. 54a** Ausschnitt aus der Packung von  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  in Blickrichtung [010].

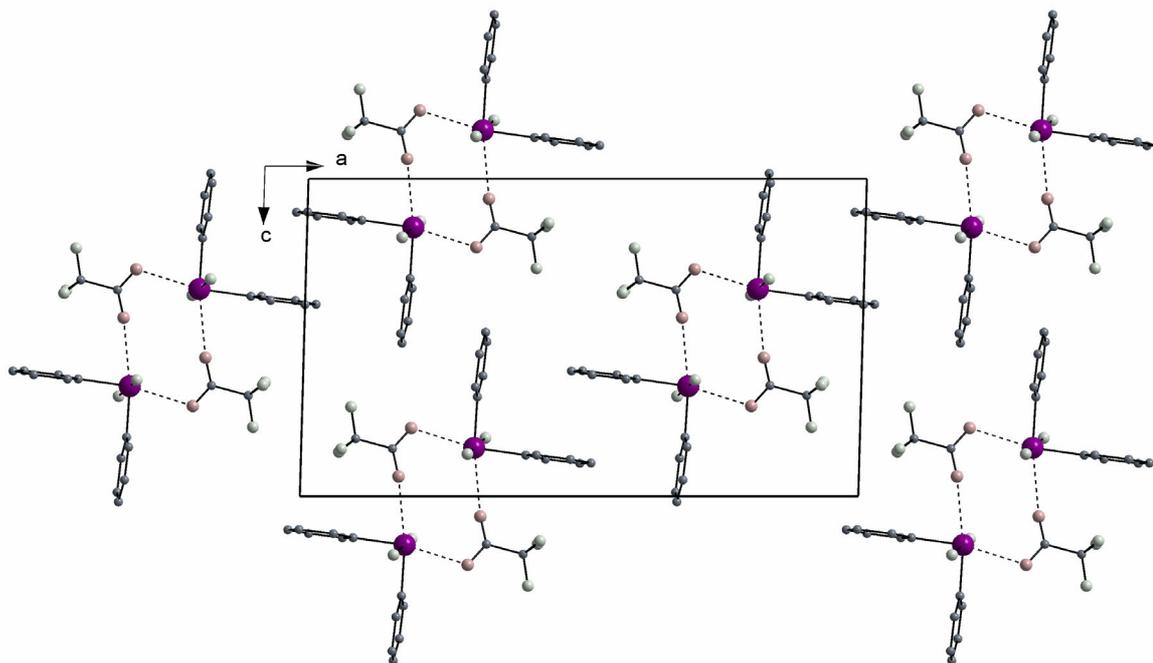


Abb. 54 Projektion einer Schicht von  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  auf die  $ac$ -Ebene.

#### 4.5.3 Die Kristallstruktur von $\text{Ph}_2\text{IF}_3$

$\text{Ph}_2\text{IF}_3$  kristallisiert in der tetragonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe  $I 4_1/a$  mit den Gitterkonstanten  $a = 1660,4 \text{ pm}$ ,  $c = 2778,6 \text{ pm}$  und 24 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Wie  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  liegt auch  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  in ionischer Form vor. Die beiden in der Elementarzelle auftretenden kristallographisch unabhängigen  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+$ -Kationen haben erwartungsgemäß einen nahezu identisch Aufbau (Abb. 55).

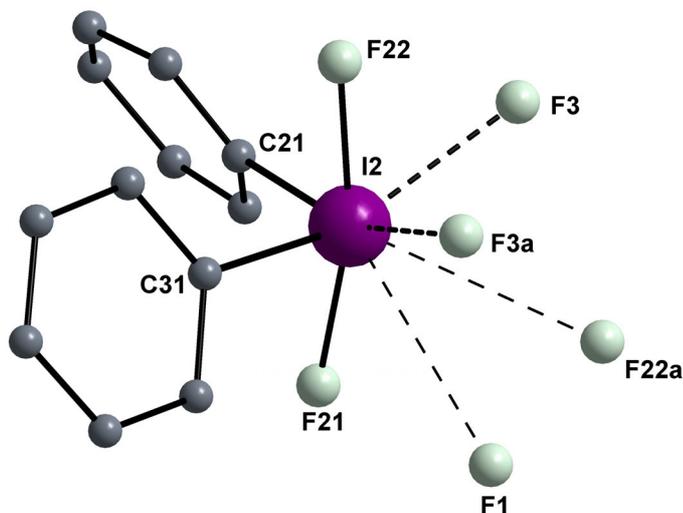


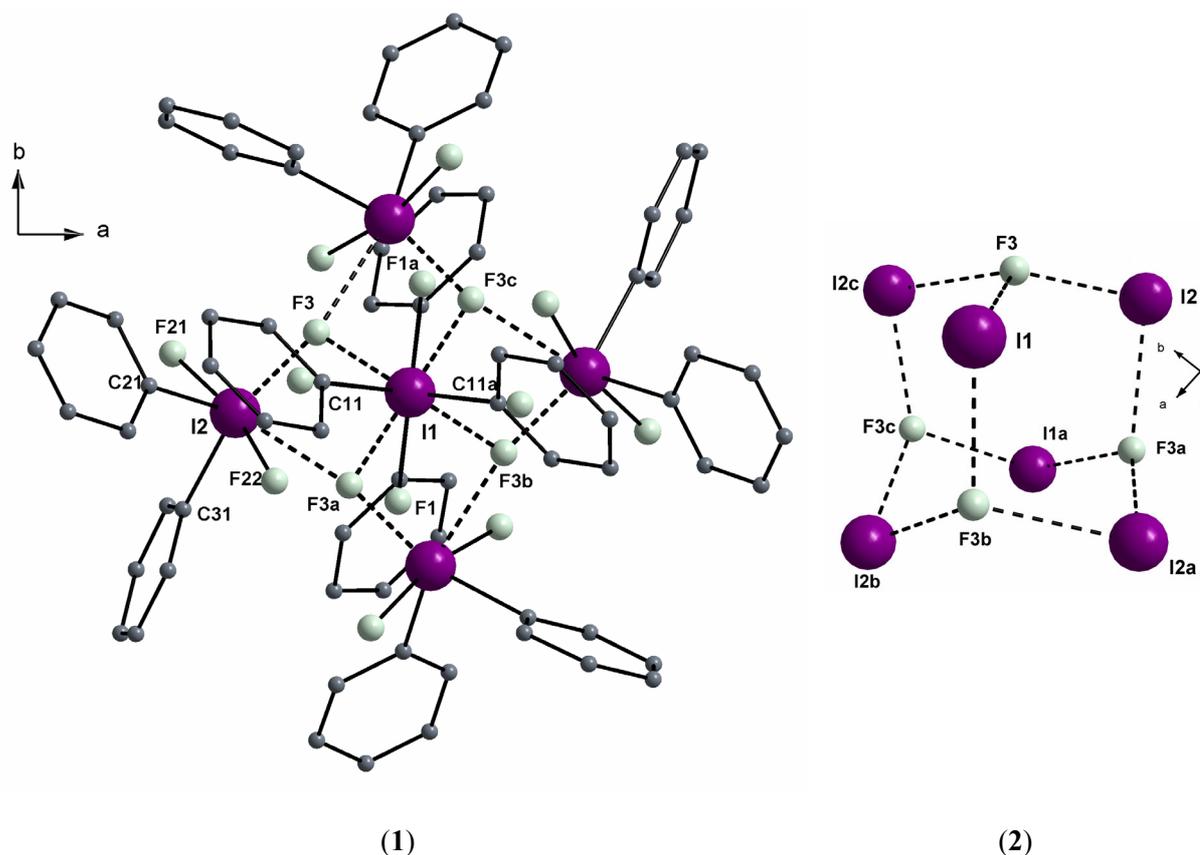
Abb. 55 Darstellung einer kristallographisch unabhängigen  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+$ -Einheit in mit Angabe der intermolekularen  $\text{I}\cdots\text{F}$ -Kontakten. Das Iodatome hat eine  $(4+2+2)$ -Koordination.

Sie haben eine pseudo-trigonal-bipyramidale Geometrie mit zwei Fluoratomen in apikaler und zwei Phenylgruppen in äquatorialer Position. Ein kleiner Unterschied zum  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+$ -Kation des Trifluoracetats besteht in der Ausrichtung der Phenylgruppen: sie stehen beim  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  relativ zur C-I-C-Ebene nicht senkrecht, sondern sind gegeneinander gedreht. Die Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 25 aufgeführt.

**Tab. 25** Ausgewählte Strukturparameter des Hexamer-Dikations bestehend aus  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+$ -Einheiten in  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$ .

	Abstand [pm]		Winkel [°]
I1–F1	194,8	F1–I1–F1a	168,72
I1–C11	210,6	C1–I1–C1a	95,17
I2–F21	196,5	F21–I2–F22	166,61
I2–F22	194,6	C21–I2–C31	97,78
I2–C21	210,8	F3...I1...F3b	98,66
I2–C31	211,5	F3...I2...F3a	95,14
I1...F3	258,3		
I2...F3	252,0		
I2...F3a	260,6		
I2...F1	320,6		
I2...F22a	325,3		

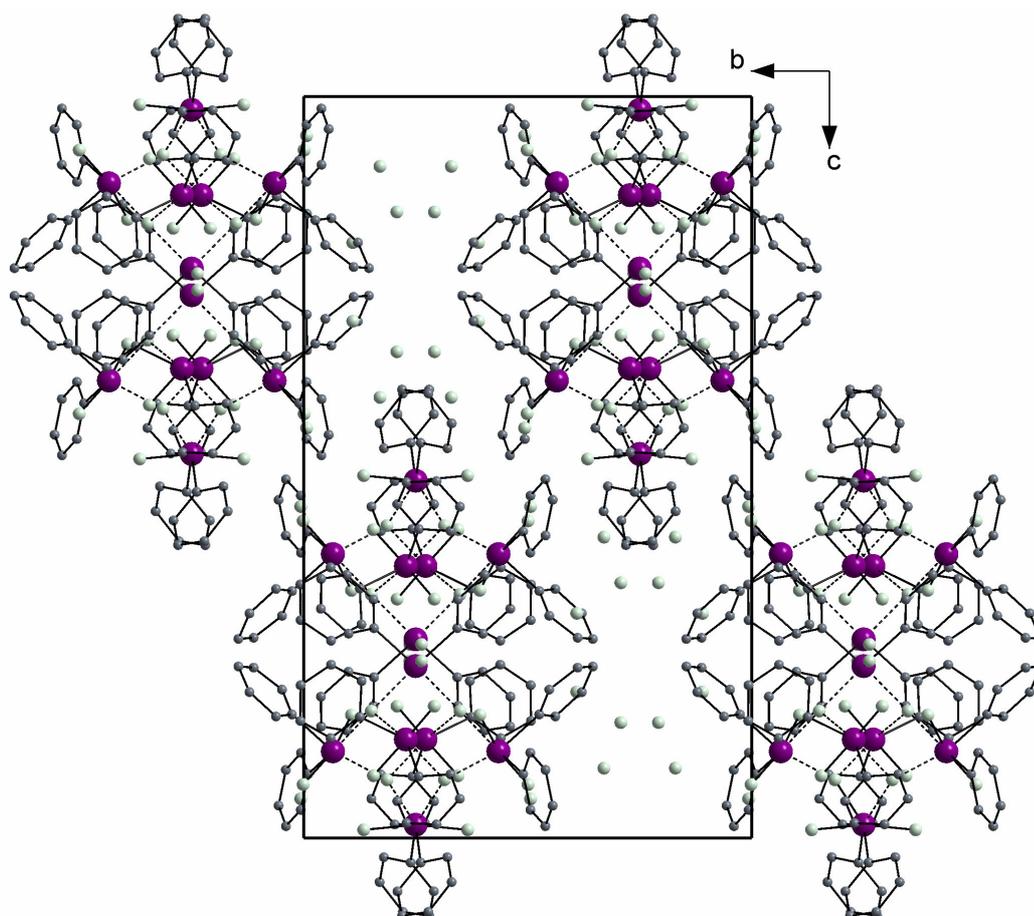
Die  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+$ -Kationen ordnen sich im Gegensatz zu  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tfa}^-$  zu hexameren Einheiten, die von vier dreifach verbrückenden Fluoridionen zusammengehalten werden. So eine Anordnung ist für Iod(V)-Verbindungen einzigartig, bisher wurden höchstens Tetramere beim  $\text{NO}^+\text{IF}_6^-$  beobachtet [65]. Die sterischen Wechselwirkungen in einer derartigen Anordnung sind wahrscheinlich dafür verantwortlich, dass die Phenylringe stark gegeneinander verdreht sind. Die resultierenden  $[(\text{Ph}_2\text{IF}_2)_6\text{F}_4]$ -Cluster sind zweifach positiv geladen und werden von den fehlgeordneten Fluoridionen F4 und F5 – sie besetzen zwei allgemeine Lagen zu je  $\frac{1}{4}$  – in weiterer Entfernung umgeben. Die sechs Iodatome des Clusters bilden ein beinahe regelmäßiges Oktaeder. Vier der acht Dreiecksflächen dieses Oktaeders werden von den vier Fluoridionen überkappt, so dass ein adamantanartiges Grundgerüst mit der Eigensymmetrie  $\bar{4}$  entsteht (Abb. 56). Eine solche Anordnung wird z.B. im  $\text{P}_4\text{O}_6$  und im  $\text{As}_4\text{S}_6$  gefunden.



**Abb. 56** Hexamere Struktureinheit in kristallinem  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$ : (1) mit Blickrichtung entlang der Drehachse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Protonen der Phenylgruppen weggelassen. (2) Ansicht des adamantanartigen Iod-Fluor-Grundgerüsts.

Jedes Iodatome erfährt durch den Kontakt mit zwei verbrückenden Fluoratomen im Abstand von 260,6 pm bzw. 252 pm für I2 und 258,3 pm für I1 eine Erweiterung seiner Koordinationssphäre von 4 auf 6. Derart kurze I...F-Kontakte sind vergleichbar mit denen im  $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$  bzw.  $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$ . Sie tragen durch ihren teilweise kovalenten Charakter zur Stabilität des Clusters bei. Innerhalb des Clusters treten, bedingt durch die Anordnung der  $\text{PhIF}_2^+$ -Einheiten, zusätzlich längere I...F-Kontakte von 320,6 pm bis 338 pm auf. Die Iodatome erreichen somit die Koordinationszahl 8 mit einer (4+2+2)-Ligandenanordnung.

Das Adamantangerüst wird durch die Phenylringe annähernd kugelförmig umgeben und so von anderen Hexameren abgeschirmt. Es ergibt sich eine lockere Packung von hexameren Cluster-Dikationen (Abb. 57). Die Elementarzelle ist von Hohlräumen durchzogen, in denen die fehlgeordneten Fluoridionen eingelagert sind. Sie bilden schwache F...H-Brücken zu den Phenylprotonen aus.



**Abb. 57** Anordnung der hexameren Cluster-Einheiten in der Zelle von  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  mit Blickrichtung  $[100]$ .

## 4.6 Triarylperiodane des Typs $\text{Ar}_3\text{IO}$ und $\text{Ar}_3\text{IX}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ )

### 4.6.1 Versuche zur Darstellung von $\text{Ph}_3\text{IO}$

Das noch unbekannte  $\text{Ph}_3\text{IO}$  ist als grundlegendes Perarylderivat des  $\text{IOF}_3$  von großem Interesse in Bezug auf Bindungsverhältnisse und Stabilität. Weiterhin könnte es als mögliches Precursormolekül nach einer Halogenierung einen Weg zu der bisher unbekanntenen Verbindungsklasse der Triaryliod(V)-Halogenide eröffnen.



Zu seiner Darstellung bieten sich, wie im Diagramm (Kap. 4) dargestellt, zwei Synthesemöglichkeiten an. Die erste Möglichkeit ist die Ozonolyse von Triphenyliod, während der zweite Weg über eine nukleophile Ligandenaustauschreaktion an  $\text{IOF}_3$  oder seinen Organoderivaten ( $\text{PhIOF}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ ) führt.

## 1. Ozonolyse von Triphenyliod



Versuche, Triphenyliod mit einem Ozon-Sauerstoffgemisch zu ozonisieren, das mit einem Siemensozonisator generiert wurde, scheiterten. Es fand auch bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  grundsätzlich die spontane Zersetzung der  $\text{Ph}_3\text{I}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Suspension unter Freisetzung von  $\text{I}_2$  statt. Aus diesem Grund wurde in weiteren Versuchen reines Ozon verwendet, das mittels eines Ozonbereiters nach Griggs und Kage [75] hergestellt wurde. Hierbei wird Ozon aus Sicherheitsgründen – es neigt beim Phasenübergang zu spontaner Explosion – stets im Milligrammmaßstab (120 mg) hergestellt und sofort auf die Triphenyliod-Suspension bei Stickstofftemperatur kondensiert. Beim anschließenden Erwärmen der Reaktionsmischung auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  findet eine spontane Reaktion statt. Diese Prozedur wird so oft durchgeführt, bis die blaue Farbe des Ozons nicht mehr verschwindet und somit das Ende der Reaktion angezeigt wird. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der in den gängigen Lösemitteln unlöslich ist und sich oberhalb  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  spontan zersetzt. Eine Charakterisierung war aus diesem Grund nicht möglich.

2. Ligandenaustauschreaktionen an  $\text{PhIOF}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ 

Auf die Austauschreaktion an  $\text{IOF}_3$  musste aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindung in organischen Lösemitteln verzichtet werden. Auch die beiden anderen Derivate zeigten in allen für die Phenylierung geeigneten Lösemitteln schlechte Löslichkeitseigenschaften. Es wurde trotzdem der Versuch unternommen, die Umsetzungen in Suspensionen durchzuführen.



Alle Versuche blieben jedoch ohne Erfolg. Auch nach mehreren Tagen konnte kein Stoffumsatz beobachtet werden.

**4.6.2 Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{IF}_2$  und Biphenylenphenylioddifluorid**

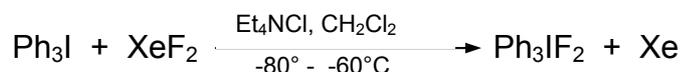
Zur oxidativen Halogenierung von Triaryliodanen kommen grundsätzlich Fluor und seine Verbindungen wie z.B.  $\text{ClF}$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{XeF}_2$  als auch Chlor und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Betracht. Versuche mit den beiden letztgenannten verliefen negativ, allerdings waren die Erwartungen auch gering, weil chlorierte I(V)-Verbindungen wie  $\text{ICl}_5$  bisher unbekannt sind. Es blieben demzufolge nur Versuche zur oxidativen Fluorierung, wobei die Fluorierungsmittel und -methoden so auszu-

wählen waren, dass weder der aromatische Ring angegriffen noch I-C-Bindungen gespalten werden.

Versuche mit hochverdünntem elementarem Fluor bei tiefen Temperaturen (-80 °C) verliefen unter Fluorierung der Phenylringe. Unterhalb -100 °C fanden hingegen keine merklichen Reaktionen statt, so dass auf diesem Weg keine Ergebnisse erzielt werden konnten.

In der Folge wurde XeF<sub>2</sub> eingesetzt, das sich allgemein in der organischen Chemie der V. und VI. Hauptgruppe als mildes Fluorierungsmittel bewährt hat. Selbst empfindliche Substanzen wie Tetramethyltellur lassen sich unzersetzt oxidieren [76].

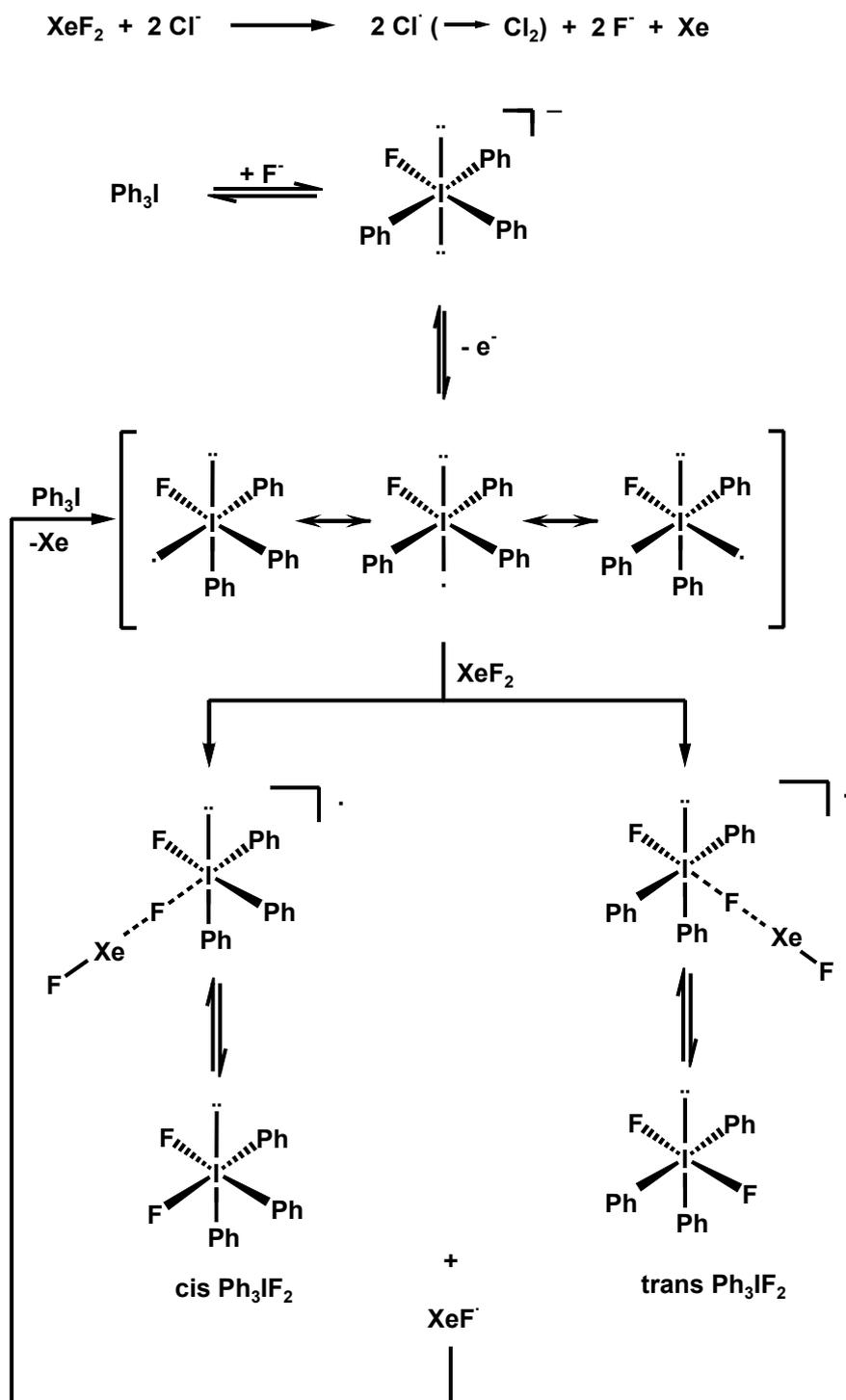
Bei Umsetzungen von Triphenyliod mit XeF<sub>2</sub> bei Temperaturen zwischen -80 °C und -20 °C in unterschiedlichen Lösemitteln und variierenden Reaktionszeiten konnten jeweils nur die Edukte nachgewiesen werden. Oberhalb von -20 °C setzt dann schon die bekannte Zersetzung von Triphenyliod zu Biphenyl und Iodbenzol ein. Letzteres wird dann von XeF<sub>2</sub> zu PhIF<sub>2</sub> oxidiert. D.h., dass aufgrund der kinetischen Hemmung des Xenondifluorids die Reaktion von Triphenyliod unterhalb seiner Zersetzungstemperatur von -20 °C verhindert wird. Erst in Gegenwart katalytischer Mengen an Tetramethylammoniumchlorids wird die Fluorierung mit XeF<sub>2</sub> bei tieferen Temperaturen ermöglicht.



<sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen zufolge entstehen die beiden möglichen Isomere des Ph<sub>3</sub>IF<sub>2</sub> in einem Verhältnis von 1:3. Die Zuordnung der beiden Singulets bei +45 ppm und +69 ppm zu den verschiedenen Isomeren war jedoch zunächst nicht möglich.

Die Reaktion könnte nach dem in Schema 8 dargestellten Mechanismus, der analog bei der Fluorierung von Chalkogen(IV)-Verbindungen postuliert wurde, ablaufen. Janzen et al. [77] vermuten, dass die Zugabe von Chloridionen (1) zu XeF<sub>2</sub> zu deren Oxidation und damit zur Freisetzung von Fluoridionen führt. Diese könnten dann im vorliegenden Fall mit Ph<sub>3</sub>I zu Ph<sub>3</sub>IF<sup>-</sup>-Anionen mit einer quadratisch planaren Anordnung der vier Liganden analog dem IF<sub>4</sub><sup>-</sup> [29] und dem isoelektronischen XeF<sub>4</sub> [78] weiterreagieren. Der anschließende Einelektronen-Oxidationsschritt würde in einen radikalischen Mechanismus überleiten, bei dem XeF<sub>2</sub> die isomeren Ph<sub>3</sub>IF<sup>-</sup>-Radikale angreift und die beiden Produkte *cis*- und *trans*-Ph<sub>3</sub>IF<sub>2</sub> entstehen. Das freigesetzte XeF<sup>-</sup>-Radikal kann dann im Kettenfortpflanzungsschritt weiteres Triphenyliod oxidativ fluorieren.

Ein rein ionischer Mechanismus kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden.

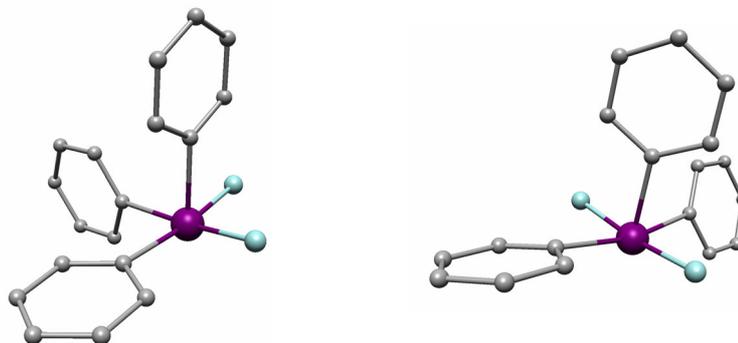


**Schema 8** Möglicher Reaktionsmechanismus der katalytischen oxidativen Fluorierung von  $\text{Ph}_3\text{I}$  mit  $\text{XeF}_2$ .

Versuche, die beiden Isomere durch fraktionierte Kristallisation zu trennen, blieben ohne Erfolg, so dass eine weitere Charakterisierung nicht möglich war.

Um eine Zuordnung der NMR-Daten vornehmen zu können, wurden Dichtefunktionalrechnungen (DFT-Geometrieoptimierung) [79] für die beiden isomeren Verbindungen *cis*- und *trans*- $\text{Ph}_3\text{IF}_2$  durchgeführt (Abb. 58), die für die *trans*-Verbindung eine um 18,7 kcal/mol ge-

ringere Stabilität voraussagen. Es kann vermutet werden, dass das NMR-Signal bei +69 ppm dem *cis*-Isomer zuzuordnen ist.

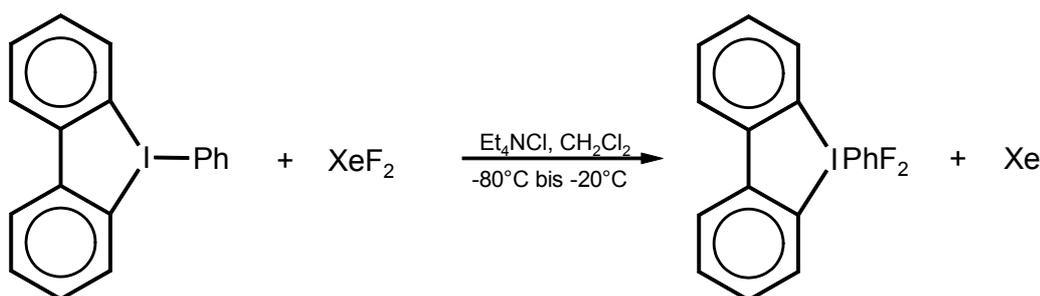


Isomer	<i>cis</i>	<i>trans</i>
relative Energie [kcal/mol]	0,0	18,7

**Abb. 58** Darstellung der geometrieoptimierten Isomeren des  $\text{Ph}_3\text{IF}_2$ . (B3LYP, all electron basis: H (5s, 1p)  $\rightarrow$  [3s, 1p] [80]; C (11s, 5p, 1d)  $\rightarrow$  [4s, 3p, 1d] [80]; I (19s, 15p, 12d 4f)  $\rightarrow$  [11s, 9p, 6d, 2f] [81]).

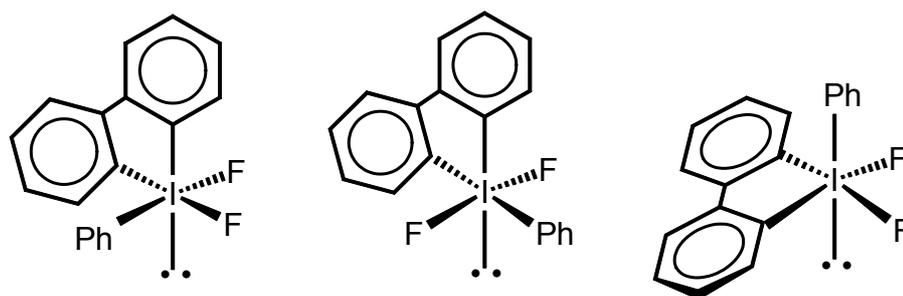
Die erhöhte Stabilität der *cis*-Verbindung könnte mit dem so genannten „push-pull-Effekt“ erklärt werden, da sich in der äquatorialen Ebene jeweils ein Phenylligand und ein Fluoratom gegenüberstehen. In der *trans*-Verbindung konkurrieren die beiden Fluoratome um die Elektronen der 3c-4e-Bindung.

Analog zu der oben beschriebenen katalytischen oxidativen Fluorierung wurde versucht, 2,2'-Biphenylenphenylioddifluorid darzustellen. Eine Umsetzung erfolgte hier erst bei  $-20^\circ\text{C}$ .



Eine Kristallisation der Reaktionsprodukte war wie beim  $\text{Ph}_3\text{IF}_2$  nicht möglich, da sie sich nicht trennen ließen.

NMR-spektroskopisch können drei Isomere (Abb. 59) im Verhältnis von ca. 1 : 0,2 : 3,75 nachgewiesen werden. Auch hier kann vermutet werden, dass das *cis*-Isomer mit dem Phenylring in axialer Stellung und *trans* zum freien Elektronenpaar die stabilere Verbindung ist.



Isomer	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Isomerenverhältnis	1	0,2	3,75
<sup>19</sup> F-NMR	2d (AB-Spektrum)	1s	1s
δ [ppm]	38,3; 80,5; 2J(F,F): 168 Hz	71	54

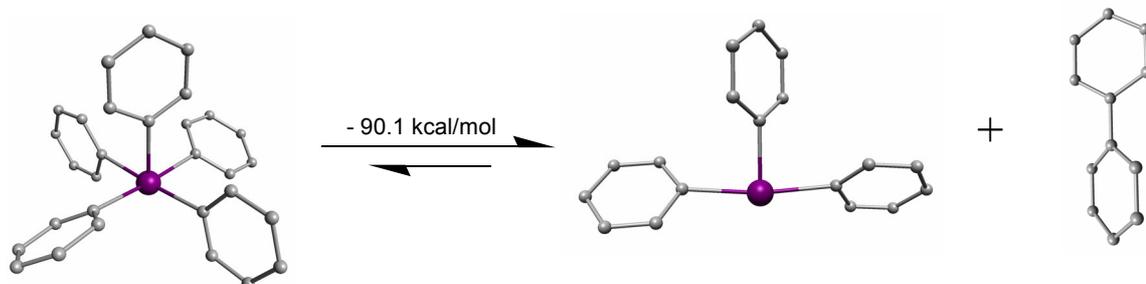
**Abb. 59** Schematische Darstellung der drei möglichen Isomere von 2,2'-Biphenylphenyliododifluorid mit der Zuordnung der NMR-Daten.

## 4.7 Pentaarylperiodane

### 4.7.1 Versuche zur Darstellung von Pentaphenyliod

Die Stabilisierung der Oxidationsstufe +V des Iods durch fünf vermutlich quadratisch pyramidal angeordnete Phenylliganden scheint angesichts der Eigenschaften des Triphenyliods nicht sehr wahrscheinlich. So sollte Pentaphenyliod eine sehr instabile Verbindung sein, die, wie bereits in der vorausgegangenen Diplomarbeit festgestellt - wenn überhaupt - sehr schwer zugänglich ist.

Die durchgeführten DFT-Rechnungen [79] auf dem B3LYP-Niveau mit all-electron-Basissätzen für alle Elemente bestätigen diese Vermutung nachhaltig. Danach sollten bei der Zersetzung des Pentaphenyliods zu Triphenyliod und Biphenyl ca. 90 kcal/mol frei werden (Abb. 60).

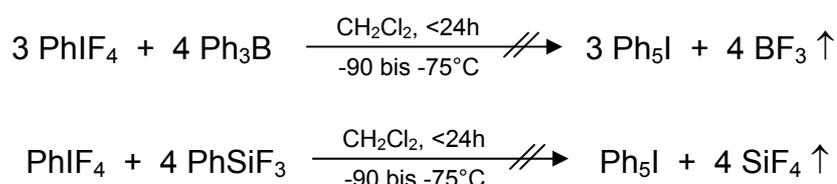


**Abb. 60** Berechneter Zerfall des Pentaphenyliods (B3LYP, all electron basis: H (5s, 1p) → [3s, 1p] [80]; C (11s, 5p, 1d) → [4s, 3p, 1d] [80]; I (19s, 15p, 12d 4f) → [11s, 9p, 6d, 2f] [81]).

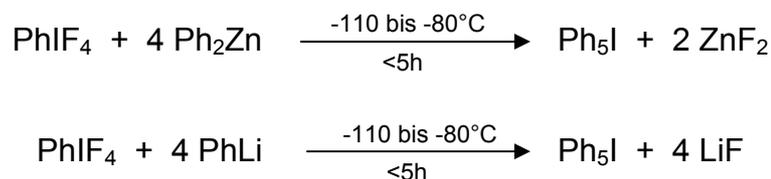
Trotz dieser wenig ermutigenden Vorbedingungen wurde versucht, diese hochinteressante Verbindung zu synthetisieren und damit die Reihe der homoleptischen Arylhauptgruppenverbindungen der 5. Periode zu vervollständigen. Im Schema 7 (Kap. 4) sind die Verbindungen  $\text{Ph}_3\text{IF}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{IF}_3$  und  $\text{PhIF}_4$  als mögliche Vorstufen des  $\text{Ph}_5\text{I}$  aufgeführt. Da die beiden Erstgenannten jedoch aus den bereits beschriebenen Gründen nicht in reiner Form darstellbar sind, wurde auf das gut zugängliche  $\text{PhIF}_4$  zurückgegriffen.

Dieses wurde in einer Vielzahl von Versuchen mit verschiedenen Phenylierungsmitteln in diversen Lösemitteln unter Variation der Reaktionstemperatur umgesetzt.

Die Einführung der Phenylgruppen mit Hilfe von  $\text{Ph}_3\text{B}$  war nicht möglich. Wahrscheinlich reicht die Nukleophilie der Phenylliganden für die Fluorsubstitution am  $\text{PhIF}_4$  unter den notwendigen Tieftemperaturbedingungen nicht aus. Die gleiche Problematik gilt auch für das Phenylierungsreagenz  $\text{PhSiF}_3$ . Bei beiden Umsetzungen ließen sich mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie keine Reaktionen beobachten. Die zu erwartende Gasentwicklung, die auf die Bildung von  $\text{BF}_3$  und  $\text{SiF}_4$  hätte schließen lassen, fand ebenfalls nicht statt.



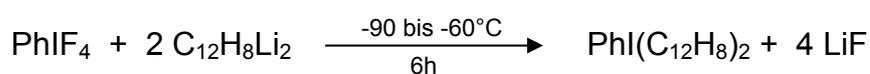
Erst bei der Verwendung der Phenylierungsreagenzien  $\text{Ph}_2\text{Zn}$  bzw.  $\text{PhLi}$  in Diethylether bzw. Methylenechlorid konnten Reaktionen festgestellt werden. Dabei fiel bei beiden Umsetzungen ein farbloser Niederschlag aus und die Reaktionslösungen zeigten im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum keine Fluor-Peaks mehr. Dies spricht für einen vollständigen Austausch der Fluoratome durch die Phenylliganden. Die Feststoffe zersetzten sich in der Trockene bei  $-80^\circ\text{C}$  explosionsartig.



Auch beim Versuch, andere Lösemittel auf die noch feuchten Feststoffe zu kondensieren, fanden spontane heftige Zersetzungen statt, so dass keine Kristallisationsversuche unternommen werden konnten. Ramanaufnahmen der Feststoffe waren aufgrund der Instabilität und der damit verbundenen schwierigen Handhabung ebenfalls nicht möglich.

Wird eine Reaktionslösung nach der Umsetzung vorsichtig auf  $-50\text{ °C}$  erwärmt, kommt es zu einer kontrollierten Zersetzung. Es werden gelbe Kristalle von Triphenyliod neben Biphenyl beobachtet.

Bei der Darstellung der Triaryliodane konnte gezeigt werden [10, 82], dass der Einsatz einer Biphenylgruppe eine stabilisierende Wirkung auf das System ausübt. So zersetzt sich Biphenylenphenyliod erst bei ca.  $103\text{ °C}$ , während Triphenyliod bereits bei Raumtemperatur in der Trockene explosionsartig zerfällt. Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen,  $\text{PhIF}_4$  mit 2,2'-Dilithiumbiphenyl umzusetzen.



Es entstanden farblose Niederschläge, die sich bei Löslichkeitsversuchen unlöslich zeigten. Die Ramanspektren konnten nicht interpretiert werden, wiesen aber darauf hin, dass es sich dabei um Substanzgemische unbekannter Zusammensetzung handelte. Die Bildung des gewünschten Produktes kann nicht ausgeschlossen werden.

Die durchgeführten Untersuchungen und insbesondere die Beobachtungen bei den Versuchen zur Darstellung von Pentaphenyliod, die die Ergebnisse der DFT-Rechnungen bestätigen, lassen erstmals den berechtigten Schluss zu, dass homoleptische Aryliod(V)-Verbindungen bei tiefen Temperaturen existent sind. Somit konnte ein wichtiger Beitrag zur Chemie der hypervalenten Organoiodverbindungen geleistet werden.

#### 4.8 Iod(V)-Verbindungen - zusammenfassende Betrachtungen

Anders als das  $\text{IF}_5$  mit seiner netzartigen Struktur bildet  $\text{FI}(\text{OTeF}_5)_4$  eine Kettenstruktur aus, wobei das apikale Fluoratom nicht als Brückenatom fungiert. Vielmehr kommen auch hier alle intermolekularen Wechselwirkungen über die  $\text{OTeF}_5$ -Gruppen zustande.

Die meisten der vorgestellten Periodane haben einen pseudo-trigonal-pyramidalen Aufbau vom Typ  $\text{IX}_4\text{E}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{O}, \text{Ph}$ ;  $\text{E} =$  freies Elektronenpaar). Es handelt sich dabei um die ionischen Verbindungen  $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{Tf}_6^-$ ,  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{F}^-$  und die neutralen Verbindungen  $\text{PhIOF}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{IOF}$ . In der Tabelle 26 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel gegenübergestellt.

**Tab. 26** Vergleich der Verbindungen vom IX<sub>4</sub>E-Typ (X = F, Ph, O; E = freies Elektronenpaar).

	IF <sub>4</sub> <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup> [84]	PhIF <sub>3</sub> <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Ph <sub>2</sub> IF <sub>2</sub> <sup>+</sup> Tfa <sup>-</sup>	Ph <sub>2</sub> IF <sub>2</sub> <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	IOF <sub>3</sub> [83]	PhIOF <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> IOF
Bindungsabstände [pm]	I-F <sub>ax</sub>	184,9	189,6	192,1	189	194,8	214,8
	I-F <sub>eq</sub>	179,8	182,6	193,7	191	196,6	
	I=O <sub>ax</sub>				171	178,4	192,1
	I=O <sub>eq</sub>		208,2	211,0	210,8	209,9	211,9
	I-C			213,3	211,5	213,5	213,5
Winkel [°]	Ax-I-Ax	149,2	162,8	173,0	165,9	172,6	176,6
	Eq-I-Eq	103,1	96,3	92,6	97,78	99,8	92,3
Intermolekulare bzw. inter- ionische Kontakte [pm]	I...F	270	256,5		252,0	303,7	280,8
	I...O	301	279,6		260,6	329,2	
CN am Iod		4+4+1	4+2	266,9	262	272,6	290,5
				279,9	4+2+1	290,7	4+2

Vergleicht man ihre I-F-Bindungslängen und die Bindungswinkel am Iod, stellt man fest, dass mit zunehmender Anzahl organischer Liganden eine Verlängerung der Bindungen bzw. eine Aufweitung der Winkel eintritt. Hier macht sich der elektronische und sterische Einfluss der Phenylliganden bemerkbar. Weiterhin ist die Tatsache interessant, dass die Bindungsverhältnisse der Paare  $\text{PhIF}_3^+ / \text{IOF}_3$  und  $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+ / \text{PhIOF}_2$  jeweils nahezu gleich sind. Hieraus lässt sich ableiten, dass der Phenylligand und der doppelt gebundene Sauerstoff einen ähnlichen Platzbedarf haben. Diese Vermutung wird auch durch das vergleichbare strukturelle Verhalten der pseudo-pentagonal-bipyramidalen Ionen  $\text{PhIF}_5^-$ ,  $\text{XeOF}_5^-$  und  $\text{IOF}_5^{2-}$  gestützt. Der Phenylligand besetzt wie der Sauerstoff die axiale Position der pentagonalen Pyramide, während sich die Fluoratome in der pentagonalen Grundfläche aufhalten. Die isoelektronischen Verbindungen  $\text{IF}_6^-$  und  $\text{XeF}_6$  bilden hingegen verzerrte Oktaeder mit annähernder  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie.

Werden mehr als zwei Fluoratome im  $\text{IF}_5$  gegen Arylliganden ausgetauscht, erfolgt eine Destabilisierung der Verbindungen. So zersetzt sich  $\text{Ph}_3\text{IF}_2$  auch bei tiefen Temperaturen langsam in Lösung, während  $\text{Ph}_5\text{I}$  nach entsprechenden Rechnungen noch unbeständiger sein sollte. Die Versuche zur Darstellung des Pentaphenyliods scheinen dies zu bestätigen. Der explosive Zerfall des erhaltenen weißen Feststoffes bei  $-80\text{ °C}$  ist ein starkes Indiz dafür.