

II Theoretischer Teil

1 Allgemeines zur Nomenklatur, Struktur und Bindung von polykoordinierten Iodverbindungen

Die IUPAC-Vorschläge zur Nomenklatur von Iodverbindungen sind so unhandlich, dass in der Praxis meist auf Vereinfachungen zurückgegriffen wird. So würde $C_6H_5ICl_2$ (Trivialname: Phenylioddichlorid) korrekt als Dichloro- λ^3 -iodanylbenzen oder Dichlorophenyl- λ^3 -iodan bezeichnet werden müssen. Als allgemein akzeptierter Ersatz haben sich die Vorschläge von Varvoglis [6] etabliert, die nahe an der IUPAC-Nomenklatur bleiben, ohne Mehrdeutigkeiten zuzulassen:

Iod(III)-Verbindungen werden danach allgemein als Iodane, Iod(V)-Verbindungen als Periodane bezeichnet. Die λ -Notation kann ohne großen Informationsverlust weggelassen werden. Allerdings wird zur Vereinfachung nicht ganz auf Trivialnamen verzichtet.

Ein weiteres Hilfsmittel ist die Kurznotation N-X-L nach Martin-Arduengo [7], wobei N die Anzahl der Valenzelektronen am Zentralatom X, und L die Anzahl der Liganden widerspiegelt. $C_6H_5ICl_2$ würde demzufolge ein 10-I-3-System sein.

Die Strukturen polykoordinierter Iodverbindungen können mit Hilfe der VSEPR-Theorie von Gillespie und Nyholm [8] bis zu einem bestimmten Grad vorhergesagt werden. In Abbildung 1 sind die Geometrien der Iodane, Periodane und ihrer Salze schematisch dargestellt, ohne auf Verzerrungen, die durch freie Elektronenpaare verursacht werden, einzugehen. Die röntgenographisch bestimmten Strukturen wie z.B. $[(C_6H_5)_2I]Cl$ [9], $(C_6H_5)_3I$ [10], IF_5 [11] zeigen bisher keine Abweichungen.

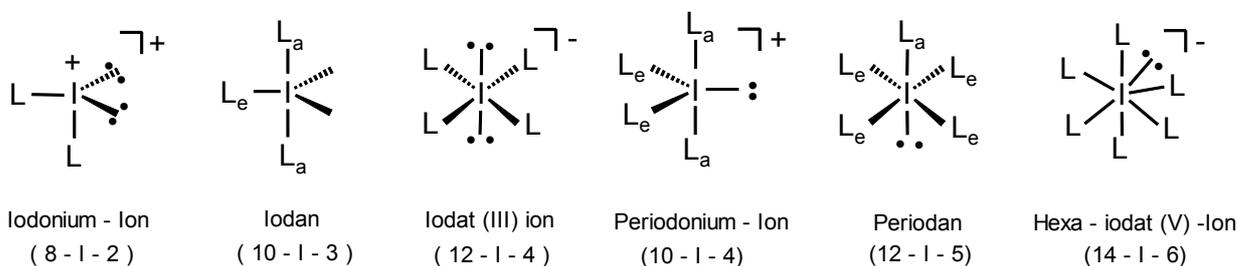


Abb. 1 Strukturtypen von Iodanen und Periodanen.

Die VSEPR-Theorie trifft jedoch grundsätzlich keine Aussagen zu den Bindungsverhältnissen der aufgeführten Moleküle, die scheinbar nicht die klassische Oktettregel befolgen.

Zur Klärung dieses Phänomens und des Auftretens verschiedener Bindungslängen werden im Allgemeinen zwei Hypothesen herangezogen. Keine ist restlos befriedigend, doch geben bei-

de zusammen eine brauchbare Erklärung. Die erste Hypothese ist eine VB-Näherung nach dem Hybridisierungsmodell von Pauling [12] unter Beteiligung von d-Orbitalen. Ein wesentlicher Einwand gegen diese Theorie ist, dass quantenmechanische Berechnungen für keine allzu große oder für gar keine Beteiligung der d-Orbitale sprechen. Die zweite Möglichkeit besteht in der Anwendung der MO-Theorie unter Bildung von Dreizentren-Vierelektronenbindungen (3c-4e) ohne d-Orbitalbeteiligung nach dem so genannten Hypervalenz-Modell von Musher [13]. Diese lineare Bindung resultiert aus einer Kombination dreier Orbitale, nämlich eines doppelt besetzten p-Orbitals des Zentralatoms und je eines Atom- oder Hybridorbitals zweier Liganden, die zu einer Dreiergruppe von σ -Molekülorbitalen führt: bindend, nichtbindend und antibindend (Abb. 2). Die vier Valenzelektronen ($Z_{np^2} + L_{np^1} + L_{np^1}$) besetzen dabei das bindende und das nichtbindende Molekülorbital. Auf diese Weise erstreckt sich eine einzige Bindung über die Atomreihe L-Z-L. Hiernach resultiert eine Bindungsordnung kleiner 1 und somit eine Bindungsaufweitung.

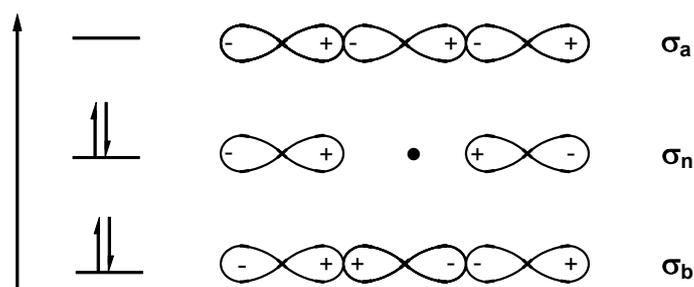


Abb. 2 MO's für eine Dreizentren-Vierelektronen- σ -Bindung.

Nach diesem Modell weisen z. B. die Iodane (10-I-3) eine kovalente (Ligand äquatorial) und eine 3c-4e-Bindung (zwei axiale Liganden) auf (Abb. 3). Bei den Periodanen (12-I-5) sind vier Liganden über zwei orthogonale 3c-4e-Bindungen in der quadratischen Grundfläche der pseudo-oktaedrischen Struktur fixiert. Die kovalente Bindung ist axial angeordnet.

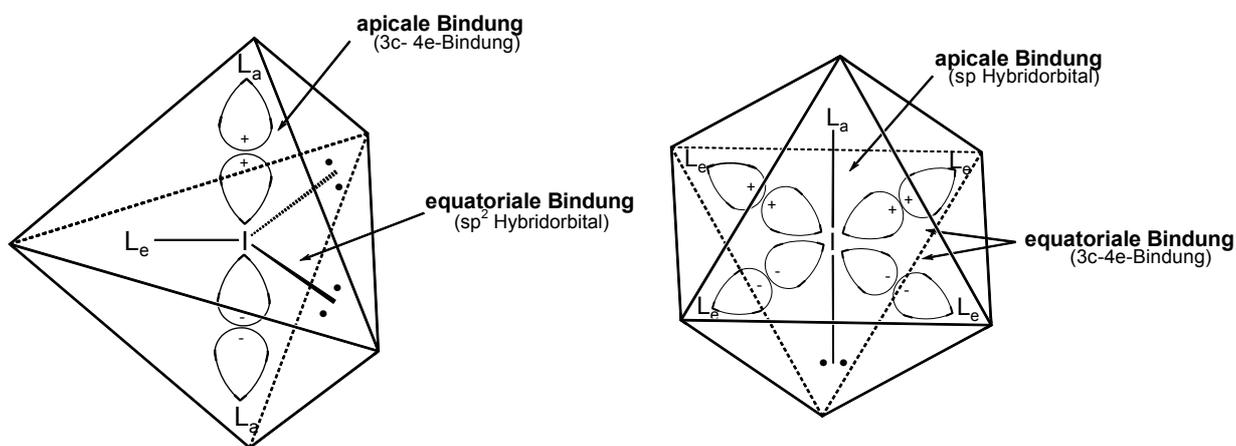


Abb. 3 Darstellung der 3c-4e-Bindungen bei Iodanen und Periodanen.