

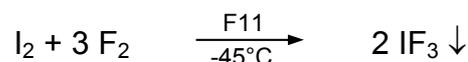
3 Iod(III)-Verbindungen

3.1 Iodtrifluorid IF₃

3.1.1 Synthese von IF₃

Alle Halogentrifluoride XF₃ sind seit langem bekannt und werden in den Lehrbüchern als trigonal-bipyramidale Moleküle beschrieben. Die beliebte Vordiplomsfrage nach der Geometrie dieser Verbindungen wird gerne zur Überprüfung der Kenntnisse von Studenten zur VSEPR-Theorie benutzt. In der Folge wird allgemein angenommen, dass die Strukturen von allen drei Vertretern ClF₃, BrF₃ und IF₃ eindeutig bestimmt wurden. Dies trifft jedoch nur für Chlor- und Bromtrifluorid zu. IF₃ konnte sich bislang allen Bemühungen widersetzen, da es im Gegensatz zu seinen leichteren Homologen instabil ist. Es neigt sehr stark zur Disproportionierung und hat einen Zersetzungspunkt bei -28 °C. Dadurch wird auch die Überführung in die Gasphase und somit Strukturuntersuchungen mittels Elektronenbeugung verhindert. Weiterhin ist IF₃ in allen gängigen Lösemitteln entweder unlöslich oder es reagiert mit ihnen, so dass Strukturinformationen bisher nur mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie erhalten werden konnten [33]. Die vollständige Aufklärung der Struktur ist von großem allgemeinen Interesse, da die Bildung von Dimeren, wie beim I₂Cl₆, oder sogar polymerer Formen vermutet werden kann.

IF₃ lässt sich als ein zitronengelber Feststoff in feinpulvriger Form nach der Methode von Naumann et al. [34] direkt aus den Elementen darstellen. Hierbei wird Iod in Frigen 11 suspendiert und bei -45 °C mit verdünntem elementarem Fluor umgesetzt. Bei dieser Temperatur kann die Bildung von IF₅ sicher ausgeschlossen werden.



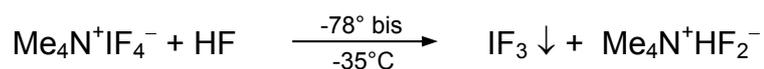
Das Ramanspektrum der Verbindung stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen [33b] überein, so dass hier auf seine Abbildung verzichtet wird.

IF₃ löst sich in wasserfreier HF nur in Spuren, wie an einer leichten Gelbfärbung zu erkennen ist. Durch Zugabe kleinster Mengen Wasser erhöht sich die Löslichkeit und die Lösung nimmt eine tiefgelbe Farbe mit einem Stich ins Bräunliche an. Aus diesen Lösungen kann IF₃ in Form sehr dünner, gelber Plättchen kristallisiert werden. Dies ist insofern erstaunlich, als normalerweise alle Halogenfluoride mit Wasser unter Hydrolyse reagieren. Eine mögliche Erklärung für das gegenteilige Verhalten ist, dass das Wasser in kleinen Mengen als Base unter intermediärer Bildung von H₃O⁺IF₄⁻ fungiert.



Dadurch kann genug IF_3 in Lösung gelangen, um Materialtransport und Umkristallisation zu ermöglichen. Erst größere Mengen an Wasser führen zur Hydrolyse von IF_3 .

Eine neue Darstellungsmethode, die bei den Untersuchungen zu dieser Arbeit entwickelt wurde, ist die Umsetzung von $\text{Me}_4\text{N}^+\text{IF}_4^-$ mit wasserfreiem Fluorwasserstoff gemäß folgender Gleichung:



Die Vorteile hierbei sind die einfachere Handhabung der Ausgangsverbindungen sowie die direkte Entstehung von IF_3 in kristalliner Form.

3.1.2 Kristallstruktur von IF_3

IF_3 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pcmn (konventionell Pnma) mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 465,0 \text{ pm}$, $b = 665,5 \text{ pm}$ und $c = 875,5 \text{ pm}$ enthält demzufolge vier Formeleinheiten.

Das Molekül hat - entsprechend der Erwartung der VSEPR-Theorie und, wie anhand der spektroskopischen Daten [33] schon vermutet wurde - eine verzerrt planare, T-förmige Struktur mit C_{2v} -Symmetrie (Abb. 14).

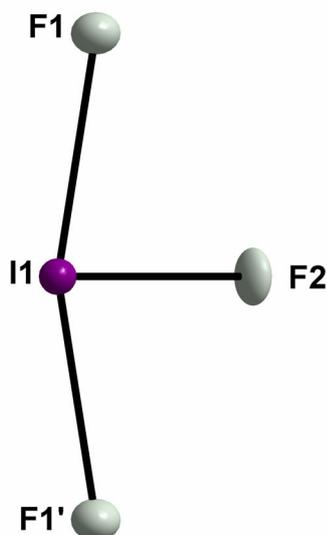


Abb. 14 Molekülstruktur des IF_3 : die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Unter Berücksichtigung der freien Elektronenpaare kann es auch als pseudo-trigonale Bipyramide beschrieben werden, wobei zwei der drei Fluoratome die axialen Positionen besetzen. Diese Positionen sind durch den großen Platzbedarf der in der äquatorialen Lage angeordneten freien Elektronenpaare nicht kollinear. So beträgt der Winkel zwischen den axialen Fluoratomen und dem Iodatombereich $160,3^\circ$. Während der äquatoriale I-F-Bindungsabstand bei $187,2$ pm liegt, sind die axialen I-F-Abstände ($198,3$ pm) um ca. 11 pm elongiert. Dies lässt sich mit dem Hypervalenz-Modell von Musher (3c-4e-Bindung) erklären. Die von Frohn et al. durchgeführten *ab initio*-Rechnungen [35] für ein freies IF_3 -Molekül unter Annahme einer C_{2v} -Symmetrie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gefundenen geometrischen Parametern, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

Tab. 6 Ausgewählte Strukturparameter von IF_3 mit Gegenüberstellung der berechneten Parameter.

		IF_3 exp.	IF_3 ber.
Abstand [pm]	I1–F1, F1'	198,3	197,0
	I1–F2	187,2	190,1
	I1...F1'', F1'''	276,9	
	I1...F1''''	323,6	
	I1...F2'	327,6	
Winkel [°]	F1–I1–F1'	160,3	163,43
	F1–I1–F2	80,2	
	F1–I1–F1''	70,1	
	F1–I1–F1'''	59,5	

Beachtenswert an dieser Struktur sind die zwischen benachbarten Molekülen auftretenden kurzen symmetrischen $\text{I-F}_{\text{ax}}\cdots\text{I}$ -Brücken von $276,9$ pm, die anders als beim dimeren ICl_3 zu zweidimensionalen polymeren Schichten führen. Die beiden freien Elektronenpaare am Iodatombereich verhindern also nicht dessen intermolekulare Akzeptorwirkung zu den Fluoratomen benachbarter Moleküle. Die polymere Struktur von IF_3 scheint somit eine Folge der hohen Lewis-Acidität des Iod(III)-Zentrums kombiniert mit einer Fluor-Donor-Fähigkeit zu sein. Ursächlich für die Assoziation der Moleküle ist das Zusammenspiel der positiven Ladung am Iodatombereich mit der hohen negativen Ladung der hypervalent gebundenen Fluoratome im Nachbarmolekül. Hierdurch erhöht sich für das Iodatombereich die Koordinationszahl auf fünf, und es bildet sich ein planares Fünfeck (Winkelsumme $360,1^\circ$) als Koordinationspolyeder.

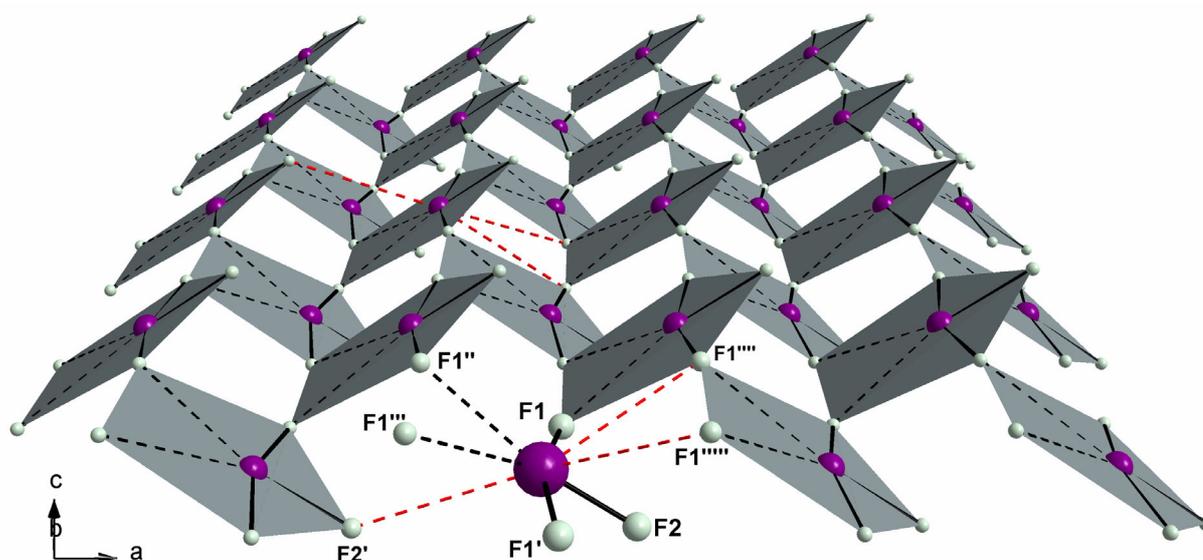


Abb. 15 Ausschnitt aus der polymeren Faltblattstruktur von IF_3 : die schwachen $\text{I}\cdots\text{F}$ -Kontakte sind rot dargestellt.

In der pentagonal-planaren Anordnung ist die bereits aufgrund schwingungsspektroskopischer und theoretischer Erwägungen vermutete reguläre Fünfeckstruktur eines IF_5^{2-} -Dianions [36] ausgebildet. Diese wurde ansonsten nur noch für das isoelektronische XeF_5^- [37] kristallographisch nachgewiesen.

Im festen BrF_3 [38] wird die T-förmige Struktur des Moleküls durch nur einen zusätzlichen Fluorkontakt zu einem planaren Viereck erweitert, welches an das BrF_4^- -Anion erinnert [39]. Festes ClF_3 zeigt überhaupt keine intermolekularen Kontakte, muss also als ein reines Molekülgitter beschrieben werden [40]. Das Strukturverhalten der drei Verbindungen spiegelt die Stärke ihrer Lewis-Acidität gegenüber dem Fluoridion wider: IF_3 ist die stärkste Lewis-Säure, gefolgt von BrF_3 und ClF_3 .

Die $(\text{IF}_3)_n$ -Schichten, die parallel zur ab -Ebene liegen, weisen in sich eine Faltblattstruktur auf (Abb. 15). Es werden noch weitere, aber schwächere intermolekulare $\text{I}\cdots\text{F}$ -Kontakte von 323,6 pm und 327,6 pm beobachtet, so dass das Iodatome eine (3+2+3)-Koordination erreicht. Die Schichten stapeln sich entlang der c -Achse mit der Schichtenfolge ABA und liegen im Mittel um $c = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ (Abb. 16). Sie zeigen untereinander Wechselwirkungen in der Größenordnung der van der Waals-Radien von 340 pm.

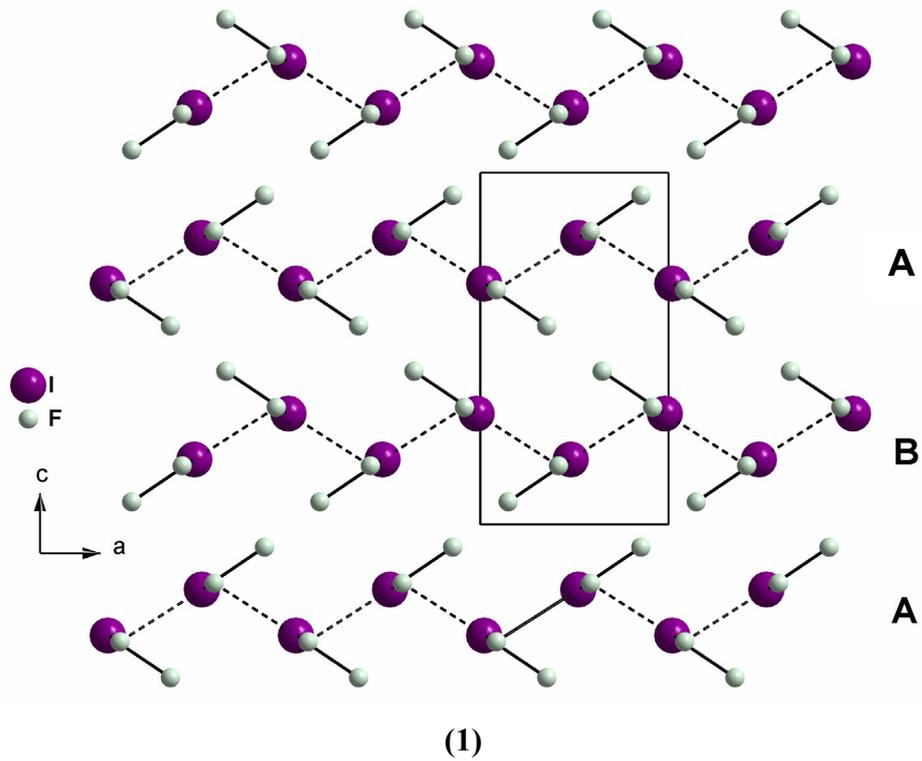


Abb. 16a Anordnung der IF_3 -Schichten entlang $[010]$.

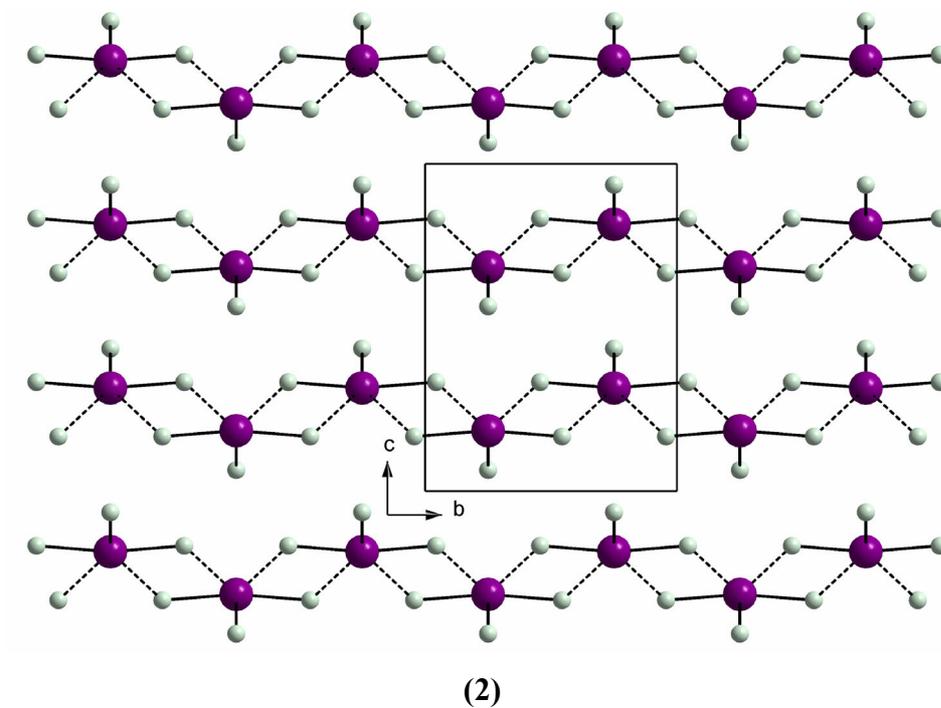


Abb. 16b Anordnung der IF_3 -Schichten entlang $[100]$.

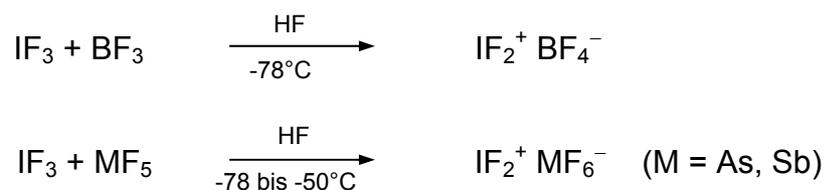
3.1.3 Eigenschaften von IF₃

3.1.3.1 Synthese und spektroskopische Untersuchungen von Difluoriodonium-hexafluoroantimonat

Halogen(III)-Fluoride XF₃ (X = Cl, Br) zeigen ein amphoterer Verhalten bezüglich der Aufnahme und Abgabe von Fluoridionen. Durch Reaktionen mit geeigneten Lewis-Basen wie Alkalifluoriden, Me₄N⁺F⁻ und pip⁺F⁻ werden die entsprechenden Fluoroanionen ClF₄⁻ und BrF₄⁻ gebildet [29, 39, 41], während mit Lewis-Säuren wie SbF₅ und AsF₅ die jeweiligen Kationen ClF₂⁺ und BrF₂⁺ entstehen [42]. Für alle hier genannten Interhalogenionen sind sowohl die relevanten spektroskopischen als auch kristallographischen Daten bekannt.

Für IF₃ konnte das beschriebene amphotere Verhalten wegen der schwierigen Handhabung infolge der starken Disproportionierungsneigung noch nicht eindeutig bestätigt werden. Die Fluoridakzeptoreigenschaft unter Bildung von IF₄⁻ konnte aufgrund der oben genannten Gründe nicht auf dem direkten Weg über die Stammverbindung nachgewiesen werden. Hierzu wurde von Zhang & Seppelt [29] der indirekte Weg der *in situ*-Darstellung von „IF₃“ durch Oxidation von I₂ mit XeF₂ und anschließender Zugabe von F⁻ gewählt. Die Donoreigenschaft unter Bildung von IF₂⁺ ist jedoch bisher noch nicht gesichert. Das Kation wird zwar erstmals 1968 [34] erwähnt, es existieren aber weder spektroskopische noch kristallographische Untersuchungen. Allerdings zeigt die in Kapitel 3.1.2 vorgestellte Strukturuntersuchung des erstmals kristallin dargestellten IF₃, dass sowohl die Donor- als auch die Akzeptoreigenschaften stark ausgeprägt sind, so dass auf ein amphoterer Verhalten geschlossen werden kann. Die kurzen Kontakte zwischen den einzelnen Molekülen führen zu einem polymeren Schichtaufbau und zu extrem geringer Löslichkeit.

Um nun diese Donoreigenschaft nachzuweisen und damit die Reihenfolge der homologen Kationen zu vervollständigen, sollte IF₂⁺ hergestellt und strukturell charakterisiert werden. Hierzu wurde eine Suspension von IF₃ in HF mit den Lewis-Säuren BF₃, AsF₅ und SbF₅ umgesetzt.



Es werden, anders als bei Schmeißer et al. [34] beschrieben, farblose bis zartgelbe Feststoffe erhalten. IF₂⁺BF₄⁻ bzw. IF₂⁺AsF₆⁻ sind thermisch relativ instabil: bei IF₂⁺BF₄⁻ erfolgt die

spontane Zersetzung bereits oberhalb von ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{IF}_2^+\text{AsF}_6^-$ zersetzt sich oberhalb von ca. $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Falle dieser beiden Verbindungen konnte somit keine Struktursicherung durchgeführt werden. Diese gelang erst für das $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$ dank seiner höheren Stabilität. Die Zersetzung dieser Verbindung findet erst oberhalb von $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt.

Das Ramanspektrum der Verbindung (Abb. 17) ist komplizierter als erwartet und konnte erst durch Vergleich mit den Daten für ClF_2^+ und BrF_2^+ sowie durch Rechnungen für IF_2^+ in der Gasphase interpretiert werden.

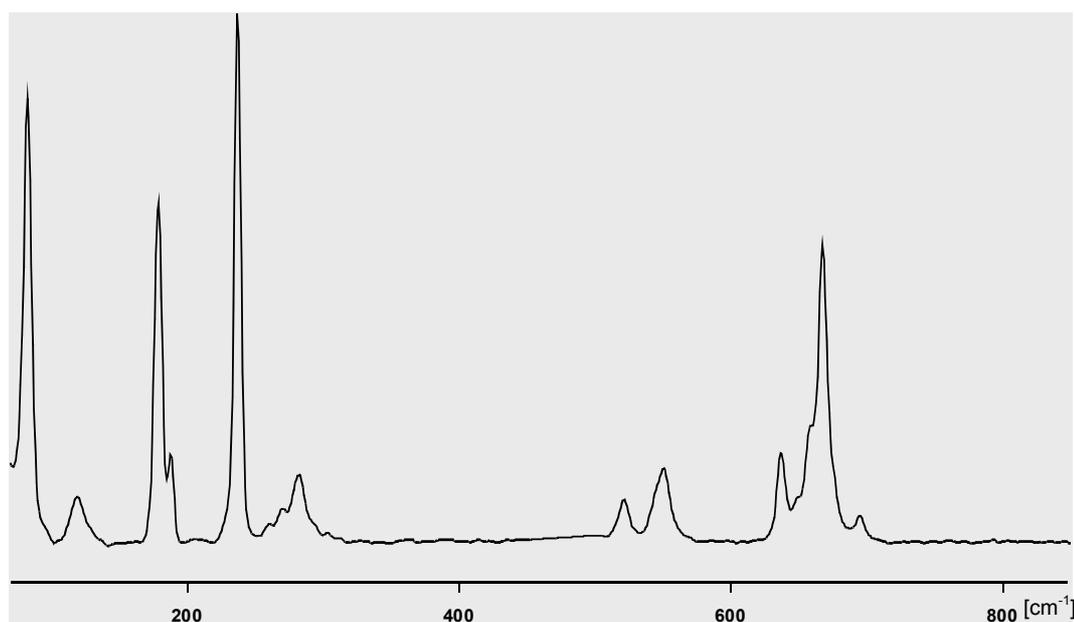


Abb. 17 Ramanspektrum von $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$.

Die Schwingungsfrequenzen des Kations mit den entsprechenden Zuordnungsvorschlägen sowie dem Vergleich zu den Homologen sind in der nachfolgenden Tabelle 7 zusammengestellt.

Tab. 7 Ramandaten von IF_2^+ im Vergleich mit BrF_2^+ und ClF_2^+ .

Frequenz [cm^{-1}]						Zuordnung
IF_2^+		BrF_2^+		ClF_2^+		$\text{XF}_2 (\text{C}_{2v})$
exp.	Rechnung [43]	exp. [42]	Rechnung [43]	exp. [42]	Rechnung [43]	
637	635	688 - 713	692	785 - 811	790	$\nu_s (\text{XF}_2)$ A1
646	631	678 - 708	700	793 - 838	795	$\nu_{as} (\text{XF}_2)$ B1
237	260	291 - 308	320	372 - 396	400	$\delta (\text{XF}_2)$ A1

Unter der Annahme einer C_{2v} -Eigensymmetrie des Kations werden drei Grundschnwingungen erwartet, die auch im Spektrum gefunden werden. Die symmetrische I-F-Valenzschwingung wird bei 637 cm^{-1} , die asymmetrische Valenzschwingung (Schulter) bei 646 cm^{-1} und die symmetrische Deformationsschwingung bei 237 cm^{-1} beobachtet. Diese Werte stimmen mit den berechneten sehr gut überein.

Für das SbF_6^- -Ion werden mehr Banden beobachtet, als für ein regelmäßiges Oktaeder zu erwarten sind. Bei einer O_h -Symmetrie müssten nur drei ramanaktive Banden zu beobachten sein. Dies lässt auf Fluorbrücken zwischen Anionen und Kationen schließen, die zu einer Verzerrung des SbF_6^- -Oktaeders führen sollten. Diese Vermutung konnte durch die Strukturuntersuchung bestätigt werden. Nach Rechnungen von Christe et al. [44] soll schon eine kleine Verzerrung um ca. $0,15^\circ$ der Winkel und ca. 3 pm für die Bindungen die Schwingungsspektren beträchtlich verändern.

3.1.3.2 Kristallstruktur von $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$

Die Titelverbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pca}2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 982,6\text{ pm}$, $b = 668,0\text{ pm}$, $c = 993,4\text{ pm}$ und vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Wie bereits im Ramanspektrum zu erkennen war, ist die Struktur des $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$ ionisch aufgebaut und vergleichbar mit den bekannten Verbindungen $\text{XF}_2^+\text{MF}_6^-$ ($X = \text{Cl, Br}$; $M = \text{As, Sb, Bi, Ta, Nb, Ru, Os}$).

Die gewinkelte Struktur des IF_2^+ -Kations leitet sich aus der Stammverbindung IF_3 ab, indem ein axiales Fluoratom abstrahiert wird. Sie kann entsprechend dem VSEPR-Modell als Pseudotetraeder beschrieben werden, dessen Ecken durch die Fluoratome und die beiden freien Elektronenpaare besetzt werden.

Tab. 8 Ausgewählte Strukturparameter für $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$.

	Abstand [pm]		Winkel [°]
I–F1	182,4	F1–I–F2	87,05
I–F2	187,3	F5–I–F6a	116,22
Sb–F5	188,5	F3–Sb–F4	174,34
Sb–F6	195,7	F6–Sb–F8	80,44
Sb–F _{term} (Mittelwert)	184,8	F5–Sb–F7	100,49
I...F5	238		
I...F6a	241,9		

Die starke Abweichung des Winkels F–I–F ($87,05^\circ$) vom idealen Tetraederwinkel kann nur mit dem großen Platzbedarf der freien Elektronenpaare begründet werden. Die I-F-Bindungslängen sind mit 182,4 und 187,3 pm unsymmetrisch. Ihr Mittelwert ist mit 185 pm kleiner als der gemittelte I-F-Abstand in der Ausgangsverbindung IF_3 . Das ist nicht erstaunlich, denn beim Übergang von IF_3 zum IF_2^+ -Kation erhöhen sich die Elektronegativität und die positive Partialladung des Iod(III)-Atoms. Damit verbunden ist die Reduktion der negativen Partialladung an den Fluoratomen.

Die gefundenen geometrischen Parameter für das Kation bestätigen die *ab initio*-Rechnungen, die für das freie, nicht koordinierte IF_2^+ -Kation (I-F: 185 pm, F–I–F: 94°) durchgeführt wurden [43].

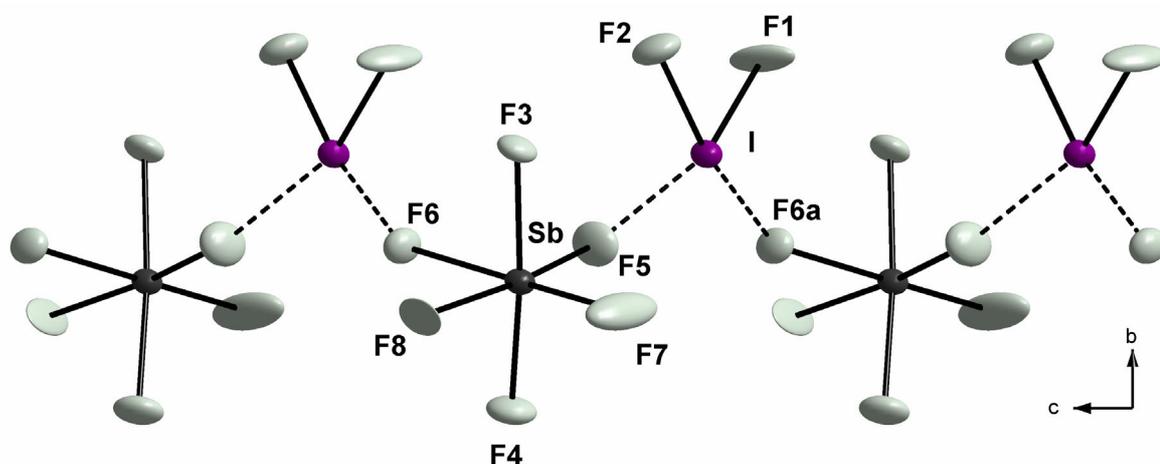


Abb. 18 Ausschnitt der Zickzackkette von $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine Besonderheit der vorliegenden Struktur sind die sehr kurzen I...F-Kontakte von 238 pm und 242 pm zwischen Anionen und Kationen, die in dieser ausgeprägten Form bisher noch nie beobachtet wurden. Der bislang kürzeste I...F-Kontakt wurde im $\text{ICl}_2^+\text{SbF}_6^-$ mit 265 pm gefunden [45]. Die Koordinationssphäre der Kationen wird dadurch von zwei auf vier aufgeweitet, so dass sich für das Iodatome eine verzerrte quadratisch-planare Anordnung ergibt, wie sie auch im IF_4^- beobachtet wird [29, 46]. Die SbF_6^- -Anionen sind ihrerseits durch die Kontakte zweier *cis*-ständiger Fluoratome zu zwei IF_2^+ -Kationen stark deformiert. Die verbrückenden Sb-F-Abstände sind mit 192 pm deutlich länger als die terminalen Sb-F-Abstände von 184,8 pm (jeweils gemittelt).

Vergleicht man die jeweiligen Differenzen von terminalen zu verbrückenden Fluorabständen von Kationen ($\Delta \approx 58$ pm) und Anionen ($\Delta \approx 7,3$ pm), so wird die Berechtigung der ionischen Schreibweise $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$ trotz eines merklichen kovalenten Bindungsanteils deutlich. Anti-

monopentafluorid ist somit die stärkere Lewis-Säure und ferner auch der stärkere Fluoridionenakzeptor im Vergleich zum Iodtrifluorid.

Die enge Verknüpfung von Kationen und Anionen führt zu unendlichen Zickzackketten (Abb. 18), die sich entlang der c-Achse ausbreiten. Parallel zur ac-Ebene werden Schichten gleichsinnig angeordneter Ketten gebildet, die sich entlang der b-Achse mit einer Schichtabfolge ABA übereinander stapeln (Abb. 19).

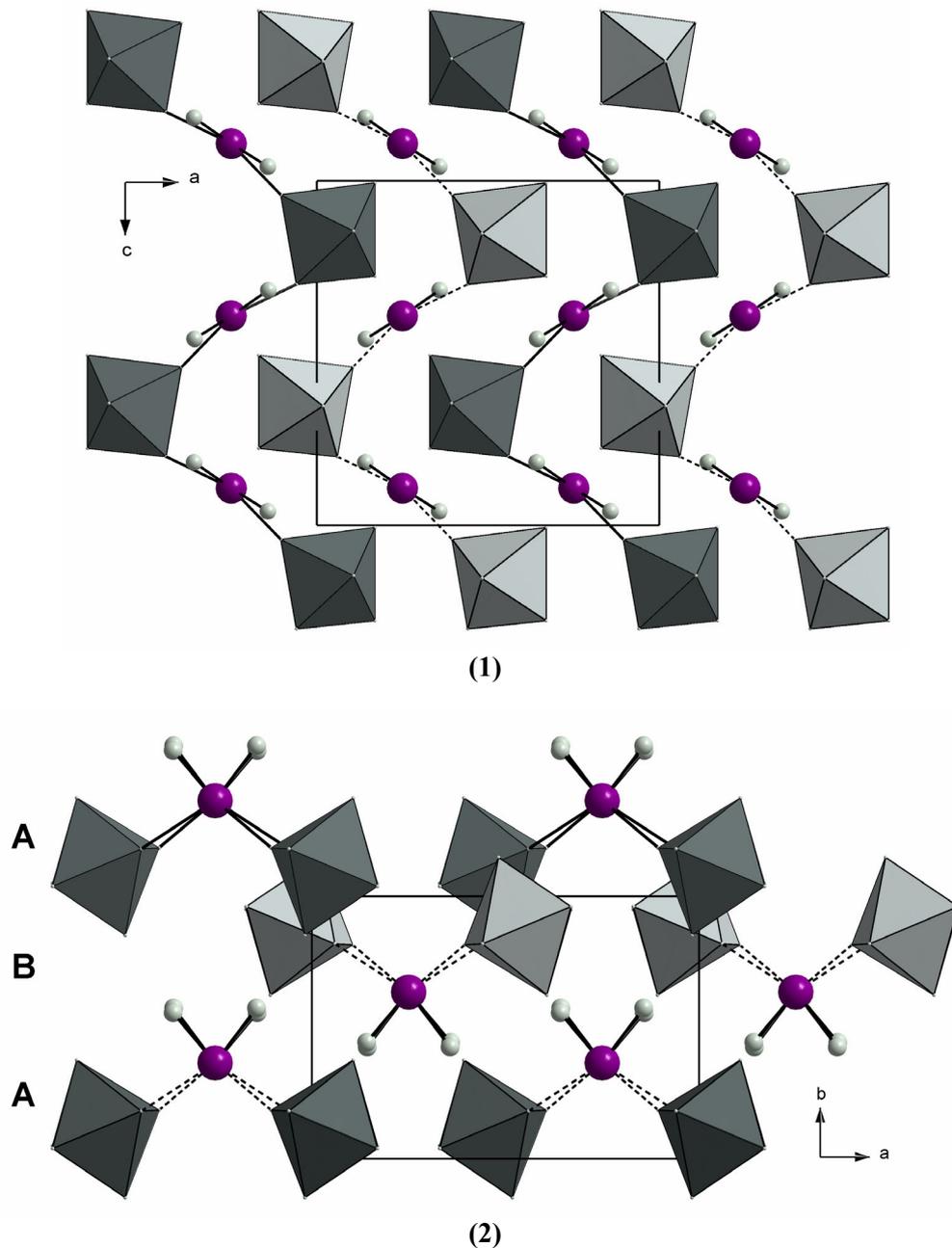
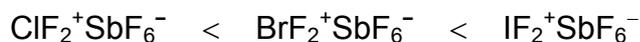


Abb. 19 Anordnung der Ketten in $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$: (1) mit Blickrichtung [010], (2) mit Blickrichtung [001]. Die SbF_6^- -Anionen sind als Oktaeder dargestellt.

3.1.3.3 Vergleich von $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$ mit $\text{ClF}_2^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$

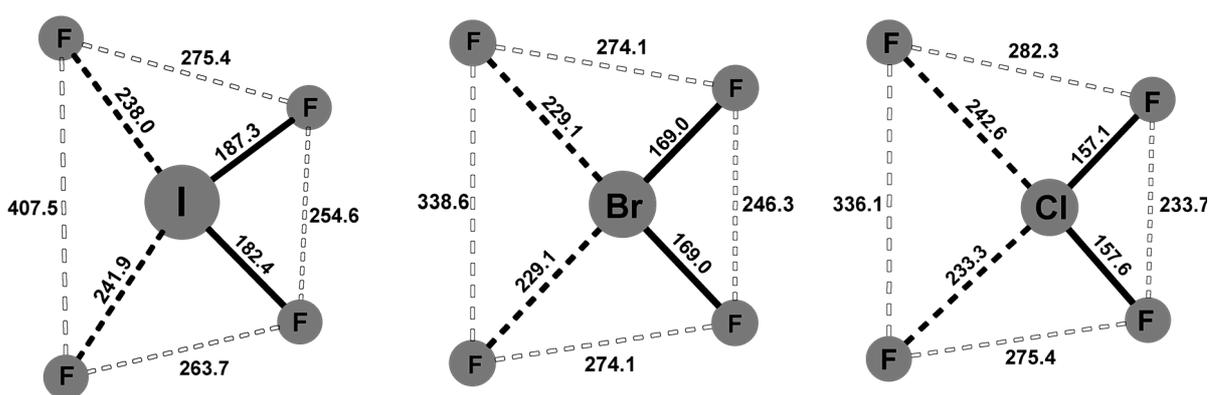
Allen Strukturen gemeinsam sind ausgeprägte Kationen-Anionen-Wechselwirkungen, deren Stärke zur Iodverbindung hin zunimmt:



Dies kann damit erklärt werden, dass das Iod im IF_2^+ -Kation aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenz am stärksten polarisiert ist und somit die höchste Partiaalladung trägt. Als Folge daraus wird für IF_2^+ die höchste Lewis-Acidität und Fluoridakzeptorstärke erwartet.

Tab. 9 $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$ im Vergleich mit $\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{ClF}_2^+\text{SbF}_6^-$.

	$\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$	$\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$ [42]	$\text{ClF}_2^+\text{SbF}_6^-$ [42]
X-F (Mittelwert in pm)	185	169	157
X...F (Mittelwert in pm)	240	229	238
F-X-F [°]	87	93	96
$R1 = \frac{X \cdots F}{X - F}$	1,30	1,36	1,51
Sb-F _{term} (Mittelwert in pm)	184	184	184
Sb-F _{verbrückt} (Mittelwert in pm)	192	191	190
$R2 = \frac{\text{Sb} - \text{F}_b}{\text{Sb} - \text{F}_i}$	1,043	1,038	1,033
Art der Verbrückung	<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>



Schema 3 Gegenüberstellung der XF_2^+ -Kationen (X = I, Br, Cl) mit ihrer verzerrten quadratischen Umgebung.

Die Stärke der Wechselwirkung (Tab. 9, Schema 3) spiegelt sich wider in:

- a) der Art der Verbrückung bzw. Stärke der Verzerrung des Anions. Bei einer starken Wechselwirkung soll nach Shamir [42] eine *cis*-Anordnung der verbrückenden Fluoratome im

SbF_6^- gekoppelt mit einer stärkeren Verzerrung des Oktaeders auftreten, wohingegen eine schwache Wechselwirkung eine *trans*-Anordnung ergeben soll. Letzteres soll gleichzeitig zu einer schwächeren Verzerrung des oktaedrischen Anions führen. Beim IF_2^+ und BrF_2^+ wird jeweils eine *cis*-Verbrückung beobachtet. Die Verzerrung des Anions ist beim IF_2^+ am stärksten, was die o.g. Theorie unterstützt.

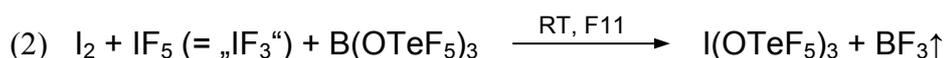
- b) der Höhe des kovalenten Bindungsanteils mit $R1 = \frac{X \cdots F}{X-F}$. Dieser ist im $\text{IF}_2^+ \text{SbF}_6^-$ mit 1,30 im Vergleich zu den anderen beiden am stärksten ausgeprägt.

3.2 Iod-tris-pentafluoroorthotellurat $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$

3.2.1 Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$

Obwohl Iod-tris-pentafluoroorthotellurat bereits seit geraumer Zeit bekannt ist [47], konnten bislang keine für die Röntgenstrukturuntersuchung tauglichen Einkristalle gezüchtet werden. Um nun die Charakterisierung des $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ zu vervollständigen, sollte die Verbindung hergestellt und sollten Kristalle gezogen werden.

$\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ ist auf zwei Wegen darstellbar:



Beide Methoden sind geeignet, um hohe Ausbeuten zu erzielen. $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ fällt dabei als feinkristallines, sehr hydrolyseempfindliches, gelbes Pulver an. Da das Lösemittel Frigen 11 langsam unter Austausch von Chlor gegen OTeF_5 reagiert und nachfolgend $\text{ClI}(\text{OTeF}_5)_2$ gebildet wird, muss es schnell nach Beendigung der Reaktion entfernt werden und eignet sich somit nicht zur Kristallisation. Andere Lösemittel haben sich bei der Darstellung aufgrund extrem schlechter Ausbeuten nicht bewährt.

Aus Lösungen in Perfluorhexan lässt sich $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ bei -78°C in Form zartgelber Plättchen auskristallisieren. Bei Verwendung von $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ werden hingegen solvathaltige Kristalle der Zusammensetzung $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ erhalten. Dieses ist insofern erstaunlich, weil $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$, obwohl es bekanntermaßen äußerst schwach basische Eigenschaften hat, hier trotzdem als Donor fungiert. Ein ähnliches Phänomen wurde bisher nur noch beim SO_2ClF beobachtet, das mit $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3$ das Addukt $\text{Fe}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot \text{SO}_2\text{ClF}$ bildet.

Das ^{19}F -Spektrum in Perfluorhexan zeigt im Temperaturbereich von 25 bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ für die nicht äquivalenten OTeF_5 -Gruppen nur ein AB_4 -Muster, was für einen schnellen Austausch der axialen und äquatorialen Positionen spricht. Die Ramanspektren (Feststoff, Lösung) sind denen in der Literatur beschriebenen gleich [47]. In Tabelle 10 sind die Schwingungsfrequenzen aufgelistet und es wird erstmalig ein plausibler Zuordnungsversuch unternommen. Dabei wurde für die Zuordnung der Banden das $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ -Molekül in Schwingungen der OTeF_5 -Gruppe mit idealisierter C_{4v} -Symmetrie und in Schwingungen der IO_3 -Gerüsteinheit mit idealisierter C_{2v} -Symmetrie unterteilt. Solche Separationen haben sich für die Auswertung von komplexen Schwingungsspektren als ein brauchbares Modell erwiesen.

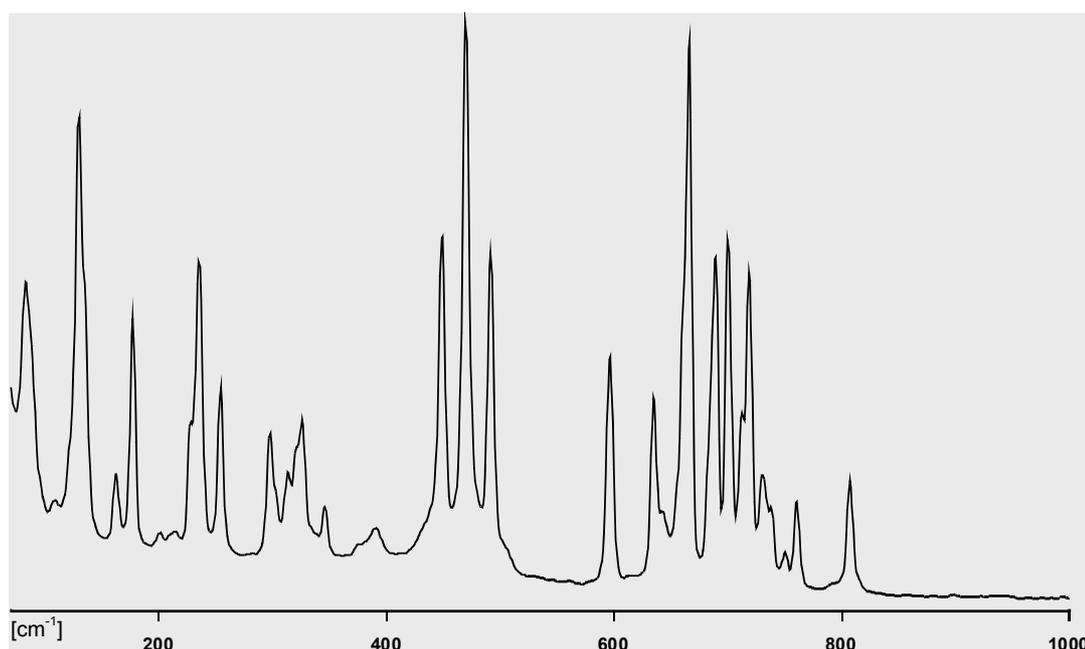


Abb. 20 Ramanspektrum von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ im Feststoff bei $-150\text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. 10 Schwingungsfrequenzen mit einem Zuordnungsvorschlag für $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$.

Frequenz [cm^{-1}]		Zuordnung	
$\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ fest ($-150\text{ }^\circ\text{C}$)	$\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ gelöst in C_6F_{14}	OTeF_5 (" C_{4v} ") IO_3 (" C_{2v} ")	
807	793	ν (TeO),	A_1
760, 750, 738, 730	737, 717	$\nu_{\text{as}}(\text{TeF}_4)$,	E
719, 712, 700, 689	701, 673	ν (TeF)	A_1
666	661	$\nu_{\text{s}}(\text{TeF}_4)$	A_1
642, 635	632	$\nu_{\text{as}}(\text{TeF}_4)$	B_1
596	—	ν (Te-F·I)	

Fortsetzung **Tab. 10**

492	464	ν (IO)	A_1
470	438	ν_s (IO ₂)	A_1
449		ν_{as} (IO ₂)	B_1
390, 346, 326, 314, 298, 254, 235, 228, 215, 201, 177, 162, 130,109	385, 337, 304, 213, 174, 134, 100	δ (TeF ₅) δ (OTeF ₅), δ (IO ₂ e), δ (IO ₃), τ (IO ₃)	

Für die OTeF₅-Gruppe werden 11 Grundschnwingungen erwartet, die alle ramanaktiv sind. Da sich diese beim Vergleich mit anderen OTeF₅-Verbindungen als weitgehend lagekonstant erweisen und durch die über die Sauerstoffatome gebundene zentrale IO₃-Einheit nur unwesentlich beeinflusst werden, können sie ohne Schwierigkeiten zugeordnet werden.

Die Te-O-Valenzschwingung wird bei 807 cm⁻¹ detektiert und liegt damit allerdings im Vergleich mit einigen Derivaten verhältnismäßig hoch, was auf einen erhöhten π -Anteil in der Te-O-Bindung deutet. Die Te-F-Valenzschwingungen liegen zwischen 635 cm⁻¹ und 760 cm⁻¹. Da die Deformationsschwingungen der Te-F- aber auch der I-O-Bindungen unterhalb von 400 cm⁻¹ erwartet werden und es somit zu Überlagerung der Banden kommen kann, ist hier keine eindeutige Zuordnung möglich.

Für die annähernd C_{2v}-symmetrische IO₃-Gerüsteinheit werden in erster Näherung sechs Grundschnwingungen erwartet. Die äquatoriale I-O-Valenzschwingung wird bei 492 cm⁻¹ beobachtet, während die Banden bei 470 cm⁻¹ und 449 cm⁻¹ der symmetrischen bzw. asymmetrischen IO₂-Valenzschwingung zugeordnet werden können. Alle drei Banden liegen im typischen Bereich für I-O-Einfachbindungen. Die Bande bei 596 cm⁻¹, die nicht in flüssiger Phase beobachtet wird, spiegelt die starke Assoziation der Moleküle im Festkörper wider. Aufgrund dieser Beobachtung schloss Seppelt [47] auf eine Koordinationserweiterung am Iod, die in der nachfolgend beschriebenen Kristallstrukturuntersuchung bestätigt werden kann.

3.2.2 Kristallstruktur von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$

$\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 1447,8 \text{ pm}$, $b = 973,4 \text{ pm}$, $c = 1027,4 \text{ pm}$ und dem monoklinen Winkel $\beta = 91,4^\circ$.

Das Molekül ist, wie nach der VSEPR-Theorie zu erwarten, T-förmig aufgebaut (Abb. 21). Es lässt sich unter Berücksichtigung der zwei freien Elektronenpaare auch als pseudo-trigonale Bipyramide beschreiben. Dabei sind die äquatorialen Positionen von einer OTeF_5 -Gruppe und den freien Elektronenpaaren besetzt, während die axialen Positionen von den anderen beiden OTeF_5 -Gruppen eingenommen werden. Letztere werden infolge der abstoßenden Wirkung der freien Elektronenpaare aus der linearen Anordnung weggedrängt mit der Folge, dass der Valenzwinkel $\text{O}_1\text{-I-O}_3$ um ca. 10° von 180° abweicht.

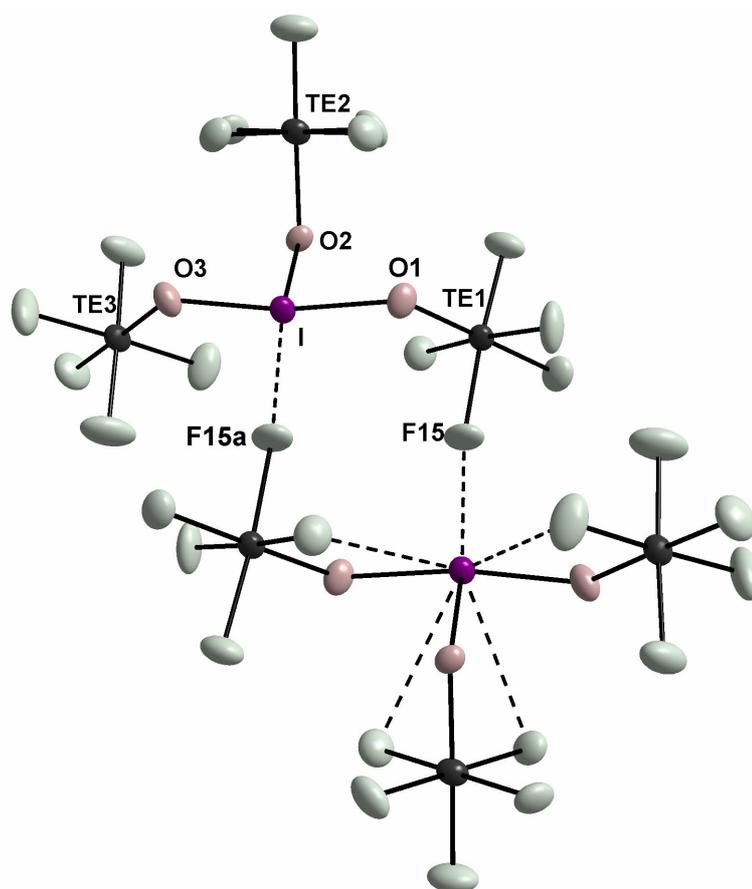


Abb. 21 Darstellung der Struktur von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ mit Angabe der inter- bzw. intramolekularen Kontakte. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Aus sterischen Gründen sind die axialen OTeF_5 -Oktaeder oberhalb der äquatorialen OTeF_5 -Oktaeder und unterhalb der $\{\text{O}_3\}$ -Ebene angeordnet und können sich somit optimal ausweichen.

Die äquatoriale I-O2-Bindungslänge ist mit 193,5 pm kürzer als die axialen I-O-Bindungslängen mit 203,3 pm (I-O1) und 208,3 pm (I-O3). Dies ist mit dem Hypervalenzmodell nach Musher vereinbar.

Tab. 11 Ausgewählte Strukturparameter von I(OTeF₅)₃.

	Abstand [pm]		Winkel [°]
I-O1	208,3	O1-I-O2	86,84
I-O2	193,5	O1-I-O3	170,61
I-O3	203,3	O2-I-O3	88,2
Te-O	183,9 - 190,8	O2-I-F15a	171,24
Te-F (Mittelwert)	182,7	I-O-Te (Mittelwert)	126,91
I...F15a (intermolekularer Kontakt)	283,3	O-Te-F _{ax} (")	178,39
I...F14 (intramolekularer Kontakt)	332,1	O-Te-F _{eq} (")	91,55
I...F23 "	335,6	F _{ax} -Te-F _{eq} (")	88,44
I...F22 "	322,3	F _{eq} -Te1-F _{eq} (")	89,94; 176,74
I...F32 "	319,6		

Durch die Ausbildung intermolekularer I...F-Te-Kontakte mit einem Abstand von 283,3 pm resultieren zentrosymmetrische dimere Einheiten, die im Kristallverband untereinander keine Kontakte kürzer als die jeweiligen van der Waals-Radien aufweisen (Abb. 22). Der Te-F-Abstand des verbrückenden Fluoratoms ist mit 184,4 pm geringfügig länger als der aller anderen. Das Iodatome erreicht somit eine verzerrte quadratisch-planare Umgebung.

Ähnliche Dimere wie beim I(OTeF₅)₃ werden auch im Br(OTeF₅)₃ [48], aber auch im OMo(OTeF₅)₄ [49a, b] bzw. OW(OTeF₅)₄ [49b] gefunden. Im ClI(OTeF₅)₂ [24] hingegen werden keine intermolekularen I...F-Kontakte kürzer als 310 pm beobachtet.

Neben den intermolekularen Kontakten werden auch intramolekulare I...F-Kontakte gefunden. Für die Iodatome ergibt sich somit eine achtfache Koordination mit einer (3 + 1 + 4) Ligandenanordnung.

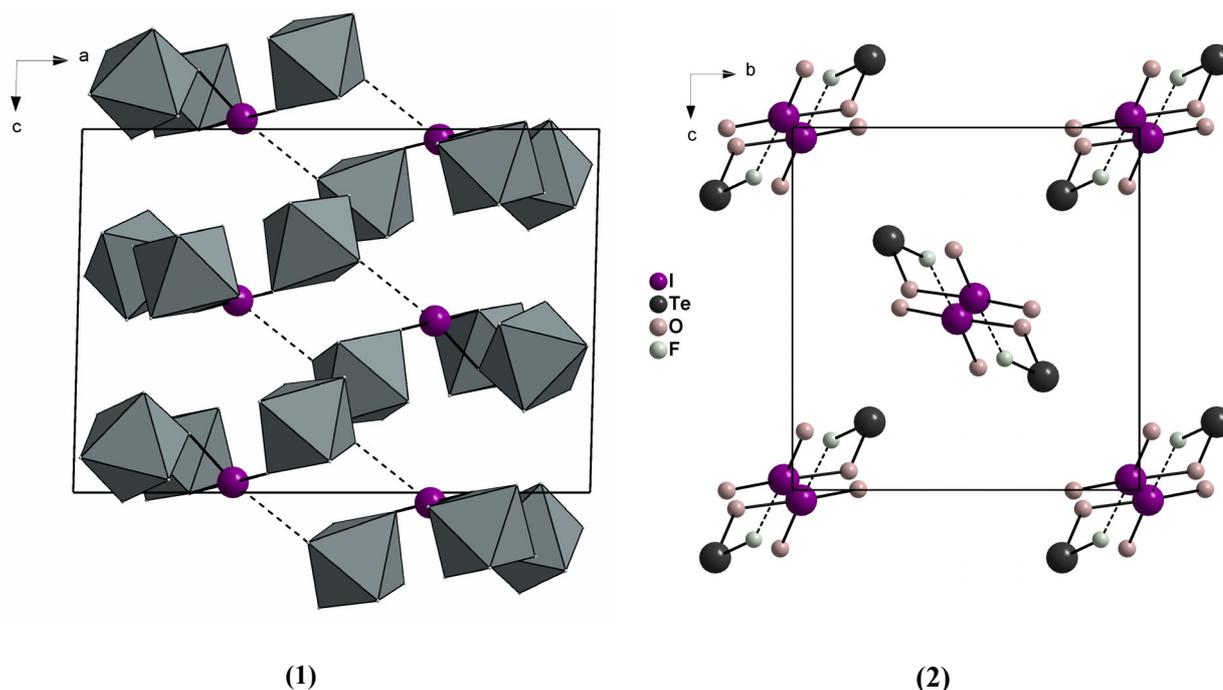


Abb. 22 Anordnung der Dimer-Einheiten von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ in der Zelle: **(1)**: Blickrichtung entlang b, zur besseren Übersicht sind die OTeF_5 -Gruppen als Oktaeder dargestellt; **(2)**: Blickrichtung entlang a, zur besseren Übersicht sind die unverbrückten TeF_5 -Gruppen nicht dargestellt.

3.2.3 Kristallstruktur von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$

$\text{I}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/a$ mit den Gitterkonstanten $a = 990,7 \text{ pm}$, $b = 2446 \text{ pm}$, $c = 1051,4 \text{ pm}$, dem monoklinen Winkel $\beta = 114,72^\circ$ und $Z = 4$.

Wie in der solvatreien Verbindung ist das $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ -Molekül T-förmig aufgebaut. Der äquatoriale I-O2-Abstand beträgt $193,4 \text{ pm}$, die axialen I-O-Abstände $203,9 \text{ pm}$ (I-O3) bzw. $207,4 \text{ pm}$ (I-O1). Auch hier bewirkt der enorme Platzbedarf der beiden freien Elektronenpaare eine Winkelverengung $\text{O}_1\text{-I-O}_3$ auf $169,4^\circ$.

Die Besonderheit dieser Struktur liegt darin, dass die dimeren Einheiten der solvatreien Verbindung aufgebrochen werden, indem sich zwei $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ -Moleküle einlagern (Abb. 23). Letztere wirken dabei jeweils über ihre beiden Sauerstoffatome verbrückend zwischen zwei $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ -Einheiten und es werden wiederum zentrosymmetrische Dimere gebildet.

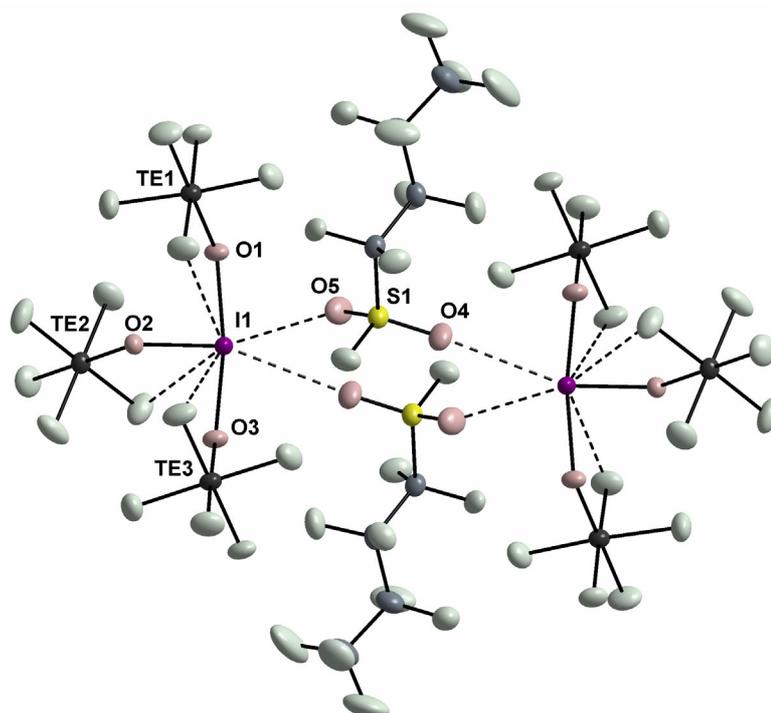


Abb. 23 Struktur des $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ Adduktes im Kristall mit Angabe der inter- bzw. intramolekularen Kontakte. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Obwohl $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ als ein Lösemittel mit sehr schwachen basischen Eigenschaften angesehen werden kann, fungiert es hier als Donor mit ausgeprägteren Fähigkeiten als die Fluoratome der OTeF_5 -Gruppe.

Tab. 12 Ausgewählte Strukturparameter von $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$.

	Abstand [pm]		Winkel [°]
I–O1	207,4	O1–I–O2	85,0
I–O2	193,4	O1–I–O3	169,4
I–O3	203,9	O2–I–O3	85,8
Te1–O1	185,0	O2–I–F4	138,71
Te1–F (Mittelwert)	183,1	O2–I–F5i	157,64
Te2–O2	190,8	I–O–Te	125,19
Te2–F (Mittelwert)	181,8	O–Te–F _{ax} (Mittelwert)	178,29
Te3–O3	186,4	O–Te–F _{eq} (")	91,39
Te3–F (Mittelwert)	182,5	F _{ax} –Te–F _{eq} (")	88,62
S–O4	140,9	F _{eq} –Te1–F _{eq} (")	89,96; 177,06
S–O5	140,5		
I··O4 (intermolekularer Kontakt)	298,1		
I··O5a (intermolekularer Kontakt)	317,5		
I··F12 (intramolekularer Kontakt)	322,7		
I··F21 (")	316,8		
I··F33 (")	319,2		

Die I...O-Kontakte zum Solvatmolekül betragen 298,1 pm bzw. 317,5 pm. Allerdings scheint es sich dabei um relativ schwache Wechselwirkungen zu handeln, da die betroffenen O-S-Bindungen im Vergleich zum freien Lösemittelmolekül kaum verlängert sind.

Wie in der solvatreien Verbindung bestehen auch hier schwache intramolekulare I...F-Kontakte, die geringfügig kürzer als die Summe der van der Waals-Radien (345 pm) sind. Jedes Iodatom hat bei Betrachtung aller Kontakte eine achtfache Koordination mit einer (3 + 2 + 3) Ligandenanordnung.

Die Anordnung der Dimere im Kristall lässt sich mit dem Bild von „Münzstapeln“ beschreiben, die senkrecht auf der bc-Ebene stehen. Die Stapel bilden parallel zur ac-Ebene Schichten aus gleichsinnig ausgerichteten Einheiten mit der Abfolge ABA in $b = 0$ und $\frac{1}{2}$ (Abb. 24).

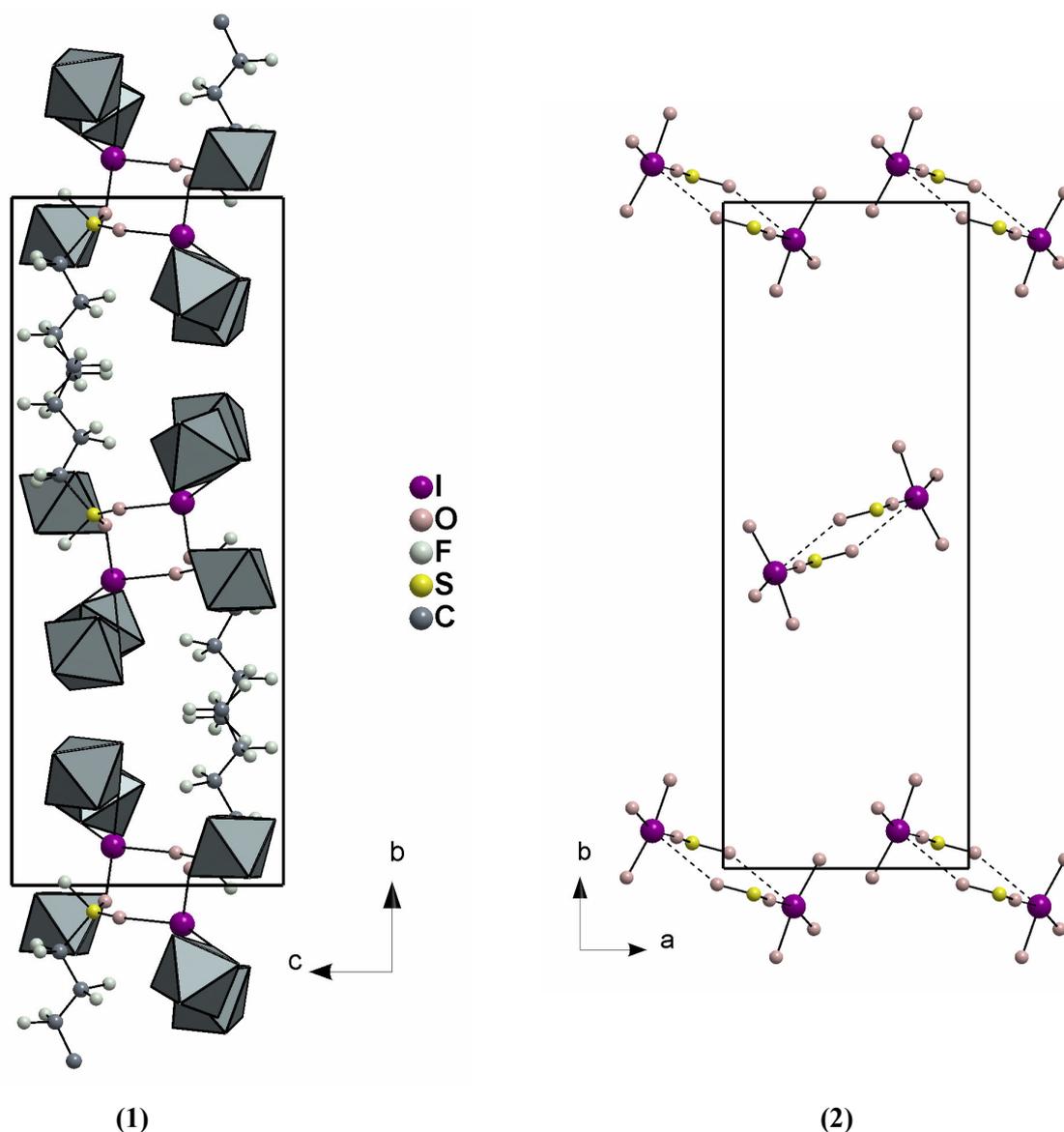


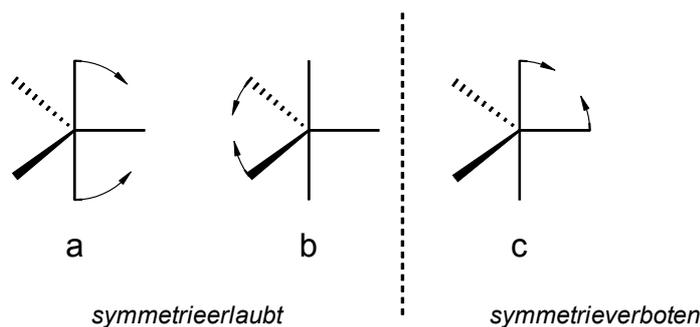
Abb. 24 Anordnung der Dimer-Einheiten von $I(OTeF_5)_3 \cdot C_4F_9SO_2F$ in der Zelle: **(1)**: Blickrichtung entlang a; **(2)**: Blickrichtung entlang c. Zur besseren Übersicht wurden die TeF_5 -Gruppen weggelassen und vom Solvatmolekül nur die S- und O-Atome dargestellt.

3.3 Eigenschaften und Struktur von Triaryliodanen

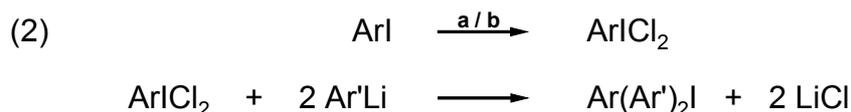
3.3.1 Untersuchung der Liganden-Kopplungs-Reaktion (LCR)

Vom IF_3 , dem Stammkörper der Triaryliodverbindungen, ist bekannt, dass es oberhalb von -28°C unter Disproportionierung zu IF_5 und I_2 bzw. IF zerfällt. Der sukzessive Ersatz der Fluoratome im IF_3 durch Phenylliganden führt zu den Verbindungen PhIF_2 [50], Ph_2IF [51] und Ph_3I [10, 52], die nicht mehr disproportionieren können. Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Verbindungen ist Ph_3I bei Raumtemperatur instabil und zerfällt explosionsartig. Diese Zersetzung verläuft über eine so genannte Liganden-Kopplungs-Reaktion, die im Folgenden als LCR abgekürzt wird. Es handelt sich dabei um eine reduktive Eliminierungsreaktion, die grundlegend für hypervalente Verbindungen von Hauptgruppenelementen mit organisch-aromatischen Liganden ist. Sie wird z.B. bei den Arylverbindungen der V. Hauptgruppe wie Pentaphenylarsen und Pentaphenylbismut beobachtet.

Über den Ablauf der LCR liegen bislang noch relativ wenige konkrete Untersuchungen vor, obwohl die Reaktion sowohl in theoretischer als auch in experimenteller Hinsicht ausgesprochen interessant ist. Zurzeit werden zwei verschiedene Mechanismen beschrieben, deren Auftreten vom untersuchten System abhängig ist. Je nach Verbindung wird eine der beiden Varianten oder sogar beide gleichzeitig beobachtet. Z.B. soll sich Pentaphenylphosphor auf einem radikalischen Weg zersetzen, während beim Pentaphenylantimon anscheinend ein konzertierter Ablauf bevorzugt ist. Der Zerfall des T-förmigen Triphenyliods liefert ausschließlich Biphenyl und Iodbenzol. Diese Selektivität der Reaktion deutet auf einen konzertierten unimolekularen Mechanismus hin, wie ihn McEven [53] für den Zerfall von Ph_5Sb unter Bildung von Triphenylantimon und Biphenyl postuliert hat. Danach sollen die axialen Liganden der trigonal-bipyramidalen Anordnung unter Kopplung eliminieren, ohne dass intermediär freie Radikale auftreten. Theoretische Rechnungen von Hoffmann et al. [54] liefern eine Erklärung für diese Vermutung. Die Reaktion verläuft demnach orbitalsymmetrie-kontrolliert ab, wodurch wie im Folgenden dargestellt nur jeweils die axialen bzw. die äquatorialen Liganden (a und b) miteinander koppeln können, während Kopplungen zwischen einem axialen und einem äquatorialen Liganden (c) nicht möglich sein sollen.



Zur Darstellung von gemischt-substituierten Triaryliod(III)-Verbindungen bieten sich die beiden Verfahren an, die sich auch für die Darstellung von Triphenyliod als besonders erfolgreich erwiesen haben. Beide Synthesemethoden verlaufen über eine nukleophile Halogen-Aryl-Substitution:



a) $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in HCl und CH_3CN bei Raumtemperatur

b) Cl_2 -Einleitung in CHCl_3 bei 0°C

Über den Weg (1) können Triaryliodane mit bis zu drei verschiedenen aromatischen Substituenten aufgebaut werden, während die zweite Variante Verbindungen mit maximal zwei verschiedenen Substituenten liefert.

Da sich der zweite Weg als effektiver erwiesen hat und Triaryliodane mit zwei verschiedenen Arylsubstituenten für die Untersuchung der LCR auch die gewünschte Aussage erbringen sollten, wurde dieser im Folgenden gewählt. Als Liganden wurden p-F- C_6H_4 , m/p- CH_3 - C_6H_4 , m/p- CF_3 - C_6H_4 verwendet.

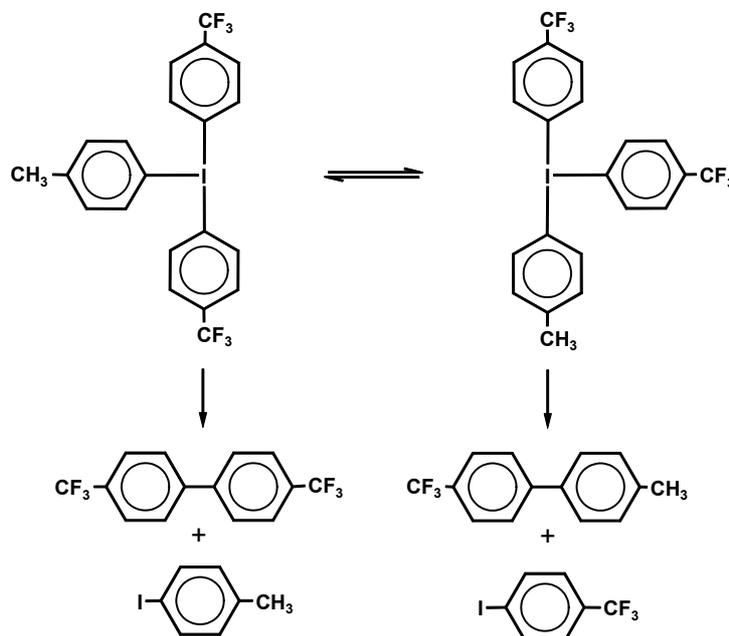
Trotz vielfältiger Versuche konnte nur p-TolI(p- CF_3 - C_6H_4)₂ als zitronengelber Feststoff einkristallin erhalten und der notwendigen Strukturuntersuchung, die im folgenden Kapitel beschrieben wird, unterzogen werden. Die Substanz, die bei 35°C im festen Zustand zur Explosion neigt, ist ein wenig stabiler als reines Triphenyliod. Im Festkörper hat es den erwarteten T-förmigen Aufbau, wobei die p- CF_3 - C_6H_4 -Gruppen die beiden axialen Positionen einnehmen.

Um nun aus den Zersetzungsprodukten Rückschlüsse auf den Thermolyseweg ziehen zu können, wurden zwei verschiedene Wege gewählt:

- Eine Lösung der Verbindung wurde in CD_2Cl_2 unter Argon-Atmosphäre bei 5°C für einige Stunden stehengelassen.
- Der reine Feststoff, eingeschmolzen in ein PFA-Röhrchen, das zur Sicherheit in einem Autoklaven eingeschlossen war, wurde auf einem Sandbad bei 40°C für mehrere Stunden erhitzt.

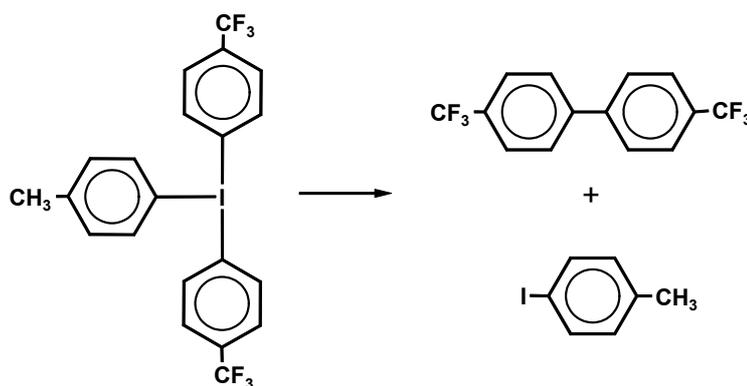
In Lösung konnten neben den erwarteten Verbindungen 4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl und 4-Iodtoluol auch 4-Methyl-4'-trifluormethylbiphenyl und 4-Iodbenzotrifluorid als Zerset-

zungsprodukte mittels NMR- und GC-MS-Daten nachgewiesen werden. Diese Produktbildung lässt sich mit dem in Schema 5 abgebildeten Verlauf der Ligandenkopplung unter Berücksichtigung der in Lösung ablaufenden Pseudorotationen zwanglos erklären.



Schema 5 LCR in Lösung unter Berücksichtigung der Pseudorotation.

Bei der Zersetzung des p-Toll($p\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$)₂ im festen Zustand konnte nach dem Quenchen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und dem Herauslösen der Thermolyseprodukte mit CD_2Cl_2 hauptsächlich 4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl und 4-Iodtoluol identifiziert werden (Schema 6).



Schema 6 LCR im Feststoff.

Somit konnte der Nachweis erbracht werden, dass die LCR an gemischt substituierten, nicht cyclischen Triaryliodanen nach einem konzertierten Mechanismus abläuft, während bei 2,2'-Biphenylen-phenyliod, einem cyclischen Triaryliodan, der Zerfall nach beiden Mechanismen

abläuft [10]. Darüber hinaus können auch die Aussagen von Akiba et al. [55], nach der sowohl in Lösung als auch im Festkörper ausschließlich die axialen Liganden unter Kopplung eliminieren, bestätigt werden.

3.3.2 Kristallstruktur von 4-Toll(4-CF₃-Ph)₂·Et₂O

4-Toll(4-CF₃-Ph)₂·Et₂O (kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/a (konventionell P2₁/c) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, den Dimensionen a = 788,1 pm, b = 2850,4 pm, c = 1115,0 pm und dem monoklinen Winkel β = 102,04°.

Das Molekül hat erwartungsgemäß eine pseudo-trigonal-bipyramidale Geometrie, wobei die beiden Benzotrifluorid-Gruppen die axialen Positionen einnehmen und der Toluyl-Ligand mit den beiden freien Elektronenpaaren die äquatoriale Lage besetzt (Abb. 25). Letztere deformieren infolge ihres großen Raumanspruches die T-förmige Bindungsumgebung am Iodzentrum. Die axialen Liganden werden in Richtung der Toluyl-Gruppe gedrängt, was am Valenzwinkel C_{ax}-I-C_{ax} mit 169° abzulesen ist.

Tab. 13 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 4-Toll(4-CF₃-Ph)₂·Et₂O.

	Abstand [pm]		Winkel [°]
I1-C11	231,4	C11-I1-C21	169,06
I1-C21	229,0	C11-I1-31	85,06
I1-31	211,0	C31-I1-21	84,01

Die drei aromatischen Ringe sind propellerartig gegeneinander verdreht; wahrscheinlich verhindert die sterische Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen die planare Ausrichtung. Die äquatoriale I-C11-Bindungslänge liegt mit 211,0 pm im erwarteten Bereich. Dagegen sind die gemittelten axialen I-C-Bindungslängen mit 230 pm um 19 pm elongiert. Dieses ist mit dem Hypervalenzmodell nach Musher, welches die Bindung dieser IC₂-Triade als eine 3c-4e-Bindung beschreibt, vereinbar.

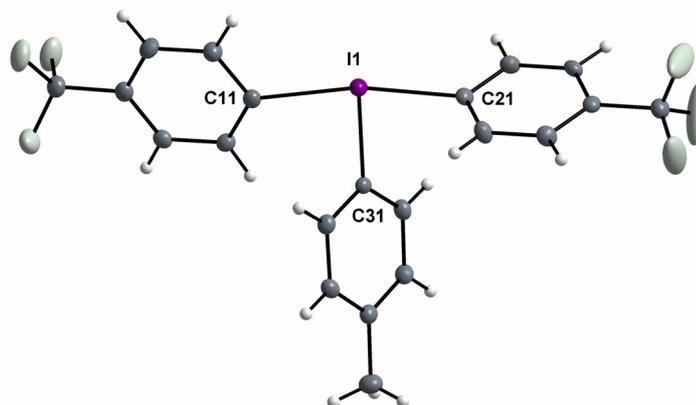


Abb. 25 Molekülstruktur von 4-Toll(4-CF₃-Ph)₂ in 4-Toll(4-CF₃-Ph)₂·Et₂O; die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen werden nicht beobachtet, so dass man davon ausgehen kann, eine Molekülgeometrie vorzufinden, die höchstens durch Packungseffekte beeinflusst wird. Auch die eingebauten Ether-Moleküle scheinen keine Auswirkung auf die Molekülstruktur zu haben.

Wie in Abbildung 26 zu sehen ist, weist die Titelverbindung eine Schichtstruktur mit Fischgrätenmuster auf. Die Schichten liegen parallel zur ac-Ebene und werden durch die eingelagerten Ether-Moleküle getrennt. Innerhalb einer Schicht sind die 4-Toll(4-CF₃-Ph)₂-Moleküle bezüglich ihrer Längsachse gleichsinnig ausgerichtet.

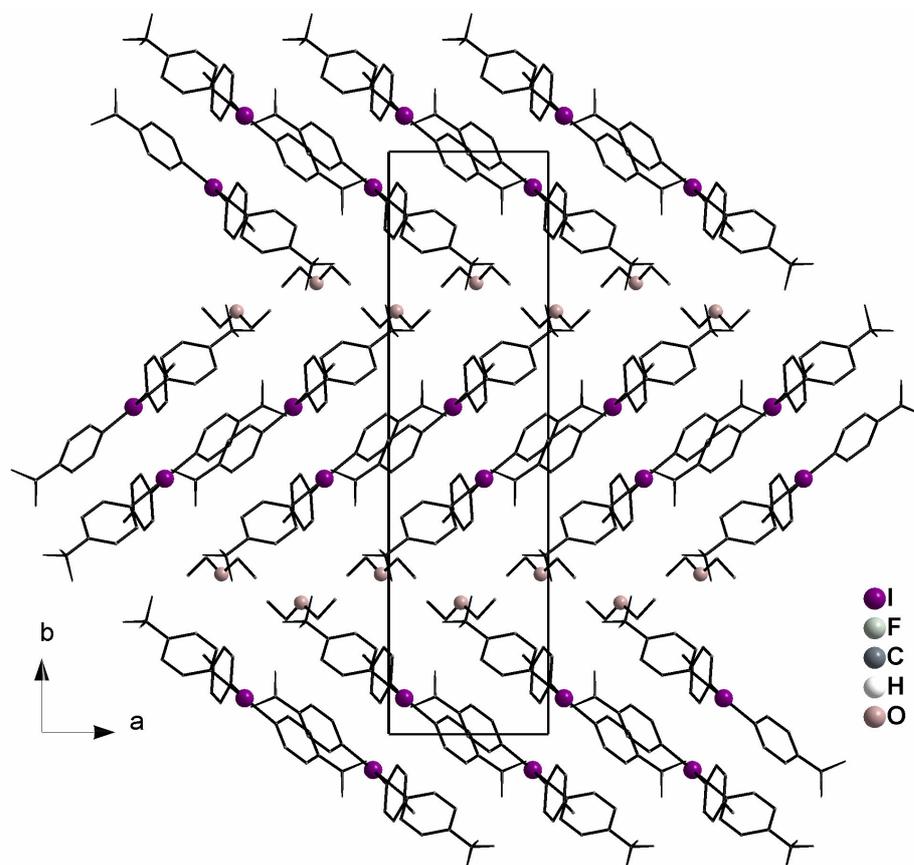


Abb. 26 Ausschnitt aus der Molekülpackung 4-Toll(4-CF₃-Ph)₂·Et₂O mit Blickrichtung [001].

3.4 Iod(III)-Verbindungen - zusammenfassende Betrachtungen

Im Gegensatz zu Iod(I)-Verbindungen mit stark elektronegativen Partnern sind Iod(III)-Verbindungen, wenn auch bei tiefen Temperaturen, zugänglich und handhabbar. Iodtrifluorid und Triphenyliod sind oberhalb von -28 °C bzw. bei Raumtemperatur unbeständig, während Iod-tris-pentafluororthotellurat erstaunlicherweise bis 120 °C stabil ist. Die Zerfallsreaktionen verlaufen sehr unterschiedlich:

- IF_3 disproportioniert zu I_2 und IF_5 ;
- Ar_3I zersetzt sich über eine Ligandenkopplungsreaktion zu ArI und Ar-Ar ;
- $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ zerfällt wahrscheinlich nach einem radikalischen Mechanismus in eine Vielzahl verschiedener Verbindungen.

In allen drei Verbindungen bildet das Iodatomb drei kovalente Bindungen aus, die T-förmig angeordnet sind. Die intermolekularen Kontakte sind bei der Verbindung IF_3 und seinem Derivat $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$ besonders stark ausgeprägt. IF_3 bildet eine Schichtstruktur, während das Salz Kationenketten aufweist. Erstaunlicherweise ist auch die OTeF_5 -Gruppe im $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ zu solchen Kontakten fähig, obwohl sie sich sonst sehr wechselwirkungsarm zeigt. In der Folge entstehen dimere Einheiten. Die starken Wechselwirkungen der anorganischen Iod(III)-Verbindungen sind anscheinend im koordinativ ungesättigten Charakter des Iodzentrums begründet. Beim Übergang zu den Aryliodanen verliert sich diese Eigenschaft und man erhält Molekülstrukturen, deren Geometrien höchstens durch Packungseffekte beeinflusst werden.