

IV Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Chemie des Iods in den Oxidationsstufen +I bis +V durchgeführt. Dabei waren als Liganden Arylgruppen und die stark elektronegativen Substituenten Fluor und die Pentafluororthotellurgruppe von besonderem Interesse.

Iod(I)-Verbindungen und Polyiodkationen

Aufgrund der umfangreichen Untersuchungen zur Bildung von IF und IOTeF₅, aber auch aufgrund der nicht aufgeführten Versuche zur Bildung von BrF scheint die Existenz der Iod(I)- und Brom(I)-Verbindungen als handhabbare Substanzen höchst unwahrscheinlich zu sein. Es wird angenommen, dass sie höchstens als reaktive Intermediate auftreten, die schnell unter Disproportionierung abreagieren. Die Bildung von Iodkationen, die mit einer Disproportionierung der Edukte verbunden ist, war ein mehrfach beobachtetes Phänomen bei der Darstellung von Iod(I)-Verbindungen. Diese Beobachtung und die Tatsache, dass bisher insgesamt keine entsprechenden I⁺-Verbindungen bekannt geworden sind, legten die Schlussfolgerung nahe, dass Iod in Gegenwart stark elektronegativer Liganden die Oxidationsstufe +I vermeidet. In der Disproportionierung scheint ein Energiegewinn zu liegen, der verhindert, dass diese Stufe festgehalten werden kann. Ausweichmöglichkeiten sind dabei die Bildung höherer Oxidationsstufen, aber auch von Polyiodkationen.

Die bei den Versuchen überraschend entstandenen Verbindungen I₅⁺I(OTeF₅)₄⁻, (I₇)₂⁺SiF₆²⁻·12 IF₅·6 HF und I₇⁺BrF₆⁻·4 IF₅ stellen einen wichtigen Beitrag zur Chemie der Polyiodkationen dar. Die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse für die erste Verbindung ergab einen z-förmigen Aufbau des Kations. Zusammen mit den erstmals aufgenommenen spektroskopischen Daten konnte eine sinnvolle Zuordnung der Ramanschwingungen getroffen werden. Mit den beiden anderen Verbindungen konnte zum ersten Mal der eindeutige Nachweis des lange gesuchten I₇⁺-Kations erbracht werden. In beiden Verbindungen hat es einen w-förmigen Aufbau und es bildet unendliche Ketten im Festkörper.

Iod(III)-Verbindungen

Erstmals ist es gelungen, IF₃ zu kristallisieren und einer Röntgenstrukturanalyse zu unterziehen. Damit konnte eine große Lücke in der Interhalogenchemie geschlossen werden. Das bekannte T-förmige pseudo-trigonal-bipyramidale Baumuster der Iod(III)-Verbindungen tritt erwartungsgemäß auch hier auf. Es sind allerdings bemerkenswerte Unterschiede zu den an-

deren XF_3 -Verbindungen, ClF_3 und BrF_3 , aber auch zur Struktur von ICl_3 festzustellen. Letzteres tritt bekanntlich als ein doppelt chlorverbrücktes planares Dimer auf. So bildet IF_3 hingegen Polymerschichten aus und erfährt in diesen Schichten eine Erweiterung der Koordination zu einem planaren Fünfeck, das ideal im IF_5^{2-} verwirklicht ist.

Wie ClF_3 und BrF_3 zeigt auch IF_3 ein amphoterer Verhalten bezüglich der Aufnahme und Abgabe von Fluoridionen. Erstmals konnte mit $\text{IF}_2^+\text{SbF}_6^-$ eine IF_2^+ -Spezies dargestellt, vollständig charakterisiert und damit die Reihe der homologen Kationen XF_2^+ komplettiert werden. IF_2^+ weist in der Reihe Halogenfluoride die höchste Lewis-Acidität und Fluoridakzeptorstärke auf.

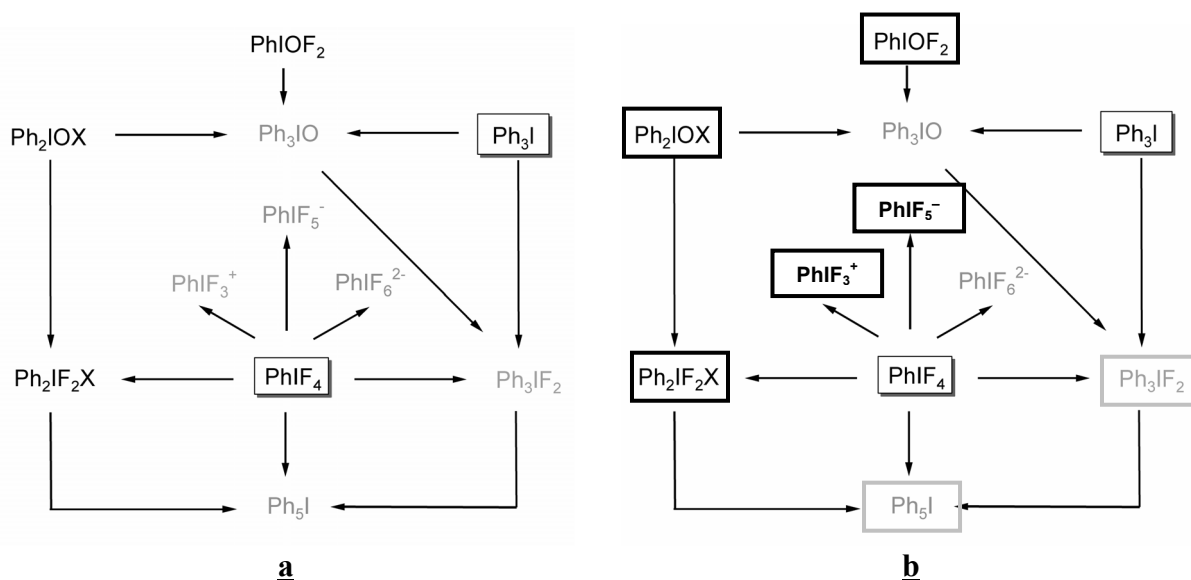
$\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ und $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3\cdot\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ konnten erstmals kristallin dargestellt werden. Sie treten im Festkörper interessanterweise als Dimere auf. Bei beiden Verbindungen werden diese Dimere durch unerwartete $\text{I}\cdots\text{F}$ - bzw. $\text{I}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen zusammengehalten. Sowohl Fluoratome der OTeF_5 -Gruppe als auch das Sauerstoffatom des Perfluorbutansulfonsäurefluorids zeigen gegenüber dem Iod(III)-Zentrum basische Eigenschaften, die bei der OTeF_5 -Gruppe sehr selten sind und bei der Perfluorbutansulfonsäuregruppe noch nie beobachtet wurden. Die Dimere unterscheiden sich in der Koordination am zentralen Iodatome. Im $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3$ kommt es durch einen intermolekularen Kontakt zu einer Vierer-Koordination, während im $\text{I}(\text{OTeF}_5)_3\cdot\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ zwei Kontakte auftreten und eine Fünfer-Koordination vorliegt.

Die Ligandenkopplung (LCR), eine so genannte reduktive Eliminierungsreaktion, ist eine typische Zerfallsreaktion homoleptischer Arylhauptgruppenverbindungen und wird z.B. bei Ph_5Sb und Ph_5Bi beobachtet. Sie kann nach einem radikalischen oder einem konzertierten Mechanismus ablaufen. Durch gezielte Wahl der Liganden konnte nachgewiesen werden, dass sie bei nicht-cyclischen Triaryliodanen nach einem konzertierten Mechanismus abläuft. Hierzu wurden umfangreiche Versuche zur Darstellung verschiedener gemischtsubstituierter Triaryliodane durchgeführt. Mit $(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)\text{I}(4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ ist es gelungen, die erste derartige Verbindung gezielt und rein herzustellen sowie röntgenographisch zu charakterisieren. Die Kenntnis der Struktur war essentiell für die Interpretation der Ligandenkopplungsreaktion.

Iod(V)-Verbindungen

Für $F(\text{IOTeF}_5)_4$ konnte die Kristallstruktur aufgeklärt und die erstmals erstellten Ramanpektren ausgewertet bzw. schlüssig interpretiert werden. Die quadratisch-pyramidalen Moleküle mit dem Fluoratom in apikaler Position bilden im Festkörper eine Kettenstruktur. Auch hier geht die ansonsten als wechselwirkungsschwach angesehene OTeF_5 -Gruppe Kontakte ein.

Auf dem anspruchsvollen Gebiet der Organoperiodane wurden große Fortschritte erzielt. Waren bisher nur wenige Verbindungen gesichert, so liegt jetzt eine Vielzahl von Strukturen und spektroskopischen Daten vor. Eine Gegenüberstellung des Informationsstandes vor und nach den Untersuchungen ist in Schema 8 dargestellt. Alle neu hinzugekommenen Strukturen wurden durch schwarze Rahmen gekennzeichnet. Graue Rahmen zeigen Verbindungen an, von deren Existenz inzwischen mit einiger Sicherheit ausgegangen werden kann.



Schema 8 Stammbaum der Organoperiodane vor der Untersuchung (**a**) und danach (**b**).

Mit der Darstellung der Kationen PhIF_3^+ und PhIF_5^- in den entsprechenden Verbindungen konnten die amphoteren Eigenschaften von PhIF_4 bezüglich Fluordonatoren und -akzeptoren verifiziert werden. Es zeigt sich, dass das PhIF_4 auffallend ähnliche Eigenschaften wie XeOF_4 besitzt. Die Kristallstrukturuntersuchungen ergaben, dass das PhIF_3^+ -Kation die gleiche pseudo-trigonal-bipyramidale Struktur hat wie die der Oxidfluoride XeOF_3^+ und IOF_3 sowie die der reinen Halogenfluoridionen XF_4^+ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). PhIF_5^- hat einen pentagonal-pyramidalen Aufbau mit C_{5v} -Symmetrie und stellt nach XeOF_5^- und IOF_5^{2-} erst die dritte Spezies dieser Art dar. In allen drei Verbindungen $\text{PhIF}_3^+\text{SbF}_6^-$, PhIF_4 und $\text{pip}^+\text{PhIF}_5^-$ nimmt die Phenylgruppe die Position ein, die der doppeltgebundene Sauerstoff in den entsprechen-

den Xenon- und Iodoxidfluoridverbindungen hat. Daraus kann gefolgert werden, dass sich der Platzbedarf und vielleicht sogar die elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich sind.

Mit den spektroskopischen Untersuchungen und den Lösungen der Kristallstrukturen von PhIOF_2 und Ph_2IOF sind erstmals detaillierte Daten zu Mono- und Diphenyloxidfluoriden zugänglich. Beide Moleküle sind pseudo-trigonal-bipyramidal (wippenförmig) aufgebaut und bilden im Festkörper durch intermolekulare $\text{I}\cdots\text{F}$ - und $\text{I}\cdots\text{O}$ -Kontakte, die eine Erweiterung der Koordination am Iod zum verzerrten Oktaeder zur Folge haben, kettenförmige Anordnungen.

Über die Fluorierung von Ph_2IOTfa und Ph_2IOF mit SF_4 sind die Verbindungen $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ und $\text{Ph}_2\text{IF}_2^+\text{F}^-$ zugänglich. Beide haben wie das $\text{Ph}_2\text{IO}^+\text{Tfa}^-$ einen ionischen Aufbau. Die Ph_2IF_2^+ -Kationen haben eine pseudo-trigonal-bipyramidale Geometrie, was auch in den Ramanspektren gut nachzuvollziehen ist. In beiden Verbindungen kommt es zu ausgeprägten Kationen-/Anionenkontakten. Mit Trifluoracetat als Gegenion entstehen dadurch Dimere, während mit dem kleineren Fluorid ungewöhnliche hexamere Einheiten mit einem adamantanartigen Iodgerüst erhalten werden. Auch in diesen Verbindungen bevorzugt das Iodatome eine verzerrt oktaedrische Umgebung, die aus vier kovalenten Bindungen und, in Abhängigkeit vom Gegenion, zwei $\text{I}\cdots\text{F}$ - bzw. zwei $\text{I}\cdots\text{O}$ -Kontakten besteht.

Zur Darstellung von Iod(V)-Verbindungen mit drei Phenylliganden wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten. Während die Oxidation von Triphenyliod mit Ozon zu einer nicht identifizierbaren, leicht zersetzlichen Substanz führte, konnte nach der Fluorierung mit XeF_2 die Verbindung Ph_3IF_2 als Gemisch zweier Isomere (*cis* und *trans*) NMR-spektroskopisch erstmals nachgewiesen werden. Ebenso wie bei dem auf dem gleichen Wege darstellbaren 2,2'-Biphenylenphenylioddifluorid, von dem alle drei Isomere spektroskopisch beobachtet wurden, war die Kristallisation nicht möglich.

Trotz der wenig ermutigenden Ergebnisse von DFT-Rechnungen, wonach der Zerfall von Pentaphenyliod zu Triphenyliod und Biphenyl durch einen Energiegewinn von ca. 90 kcal/mol begünstigt sein sollte, wurden eine Reihe von Versuchen zu seiner Darstellung durchgeführt. Bei Umsetzungen von PhIF_4 mit Diphenylzink bzw. Phenyllithium wurden Feststoffe erhalten, die sich bereits bei -80 °C explosionsartig zersetzten. Dieses Verhalten und die Tatsache, dass bei vorsichtigem Zersetzen der Reaktionslösungen die erwarteten Abbauprodukte von Pentaphenyliod nachgewiesen werden konnten, wurden als Indiz für die mögliche Existenz der gesuchten Verbindung gewertet.