

Abb. 3. Fluoreszenzspektren und schematische Darstellung der Wechselwirkung von I mit Liposomen aus DSPE ( $\lambda_{\text{Amp}} = 347 \text{ nm}$ ): A) Polymer mit DSPE-Liposomen bei  $26^\circ\text{C}$  ( $I_E/I_M = 0.03$ ); B) gleiches System bei  $34^\circ\text{C}$  ( $I_E/I_M = 0.03$ ); C) gleiches System bei  $56^\circ\text{C}$  ( $I_E/I_M = 0.28$ ); D) gleiches System wieder auf  $26^\circ\text{C}$  abgekühlt ( $I_E/I_M = 0.28$ ).

ausstülpungen hervorrufen kann. Solche Formänderungen könnten vielleicht durch Verwendung eines Polymernetzwerkes erreicht werden.

#### Experimentelles

Synthese und Charakterisierung von I (LCST =  $30.6^\circ\text{C}$ ,  $M_V = 360\,000$ , im Durchschnitt 16 Octadecyl/Pyren-Gruppen pro Makromolekül) sind beschrieben [12]. Die Liposomen ( $d = 100 \text{ nm}$ , Bi90 Particle Sizer, Brookhaven Instrument Corp.) wurden durch Ultrabeschallung einer Lipiddispersion in deionisiertem Wasser oberhalb der Phasenübergangstemperatur des Lipids hergestellt ( $1 \text{ g L}^{-1}$ , 40 W, Ultrasonic Homogenizer, Series 4710, Cole and Parmer Instru-

ment Corp.). Die Proben für die Fluoreszenzspektroskopie wurden durch Zufügung einer Vorratslösung von I ( $50 \mu\text{L}, 1 \text{ g L}^{-1}$ ) zur Liposomenlösung (2.5 mL) präpariert. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem SPEX-Spektrometer aufgenommen wie beschrieben [12]. Das Verhältnis von Excimer- zu Monomerintensität ( $I_E/I_M$ ) wurde aus dem Verhältnis der Emissionsintensität bei 480 nm und dem Mittelwert der Emissionsintensitäten bei 379 nm und 399 nm berechnet. Für die temperaturabhängigen Messungen wurden die Proben mit  $0.2 \text{ K min}^{-1}$  erwärmt.

Eingegangen am 20. September 1990 [Z 4193]

- [1] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson: *Molecular Biology of the Cell*, Garland Publishing, New York 1983, S. 268; *Molekulärbiologie der Zelle*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.
- [2] E. Sackmann, H. P. Duwe, K. Zeman, A. Zilker in E. Clementi, S. Chin (Hrsg.): *Structure and Dynamics of Nucleic Acids, Proteins and Membranes*, Plenum, New York 1986, S. 251.
- [3] G. L. Gaines: *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley Interscience, New York 1966.
- [4] a) M. J. Ostro (Hrsg.): *Liposomes*, Dekker, New York 1983; b) *Liposomes: From Biophysics to Therapeutics*, Dekker, New York 1987; c) G. Gregoriadis (Hrsg.): *Liposome Technology. Vol. I-III*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1984.
- [5] a) H. Bader, K. Dorn, B. Hupfer, H. Ringsdorf, *Adv. Polym. Sci.* **64** (1985) 1; b) S. L. Regen in [4b], S. 73.
- [6] a) M. Takada, T. Yuzuriha, K. Katayama, K. Iwamoto, J. Sunamoto, *Biochim. Biophys. Acta* **802** (1984) 237; b) G. Decher, E. Kuchinka, H. Ringsdorf, J. Venzmer, D. Bitter-Suermann, C. Weisgerber, *Angew. Makromol. Chem.* **166/167** (1989) 71; c) Übersicht: H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **100** (1988) 117, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 113.
- [7] D. A. Tirrell, *J. Controlled Release* **6** (1987) 15.
- [8] L. D. Taylor, L. D. Cerankowsky, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **13** (1975) 2251.
- [9] M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A2(8)** (1968) 1441.
- [10] a) I. Yamamoto, K. Iwasaki, S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 210; b) F. M. Winnik, *Polymer* **31** (1990) 2125.
- [11] J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, London 1970, Kap. 7.
- [12] a) H. Ringsdorf, J. Venzmer, F. M. Winnik, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **3/1** (1990) 568; b) H. Ringsdorf, J. Venzmer, F. M. Winnik, *Macromolecules* **24** (1991), im Druck.
- [13] Die Zugabe von I zu Liposomen führte nicht in allen Fällen zu einer vollständigen Reduktion der Excimerfluoreszenz. Bei Liposomen aus Eilecithin (hoher Anteil an ungesättigten Fettsäureketten) erreichte das System einen Gleichgewichtszustand bei  $26^\circ\text{C}$  mit  $I_E/I_M = 0.43$ . Die Mischbarkeit der  $C_{18}\text{Pyr}$ -Ankergruppen mit den Lipidketten spielt also eine wichtige Rolle bei der Verteilung der Ankergruppen in der Membran.
- [14] E. Sackmann in W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler (Hrsg.): *Biophysik*, Springer, Berlin 1982, S. 439.
- [15] S. Mabrey, J. M. Sturtevant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **73** (1976) 3862.

#### Intermediate in Nitrogenase-Modellen: $\text{N}_2\text{H}_3$ und $\text{N}_2\text{H}_4$ als $\eta^2$ -koordinierte Liganden\*\*

Von Sabine Vogel, Annette Barth, Gottfried Huttner\*, Thomas Klein, Laszlo Zsolnai und Reinhard Kremer

Professor Dieter Sellmann zum 50. Geburtstag gewidmet

Distickstoffliganden des Typs  $\text{N}_2\text{H}_x$  sind in allen Modellen, welche die Aktivität von Nitrogenase zu erklären versuchen, wichtige Intermediates<sup>[1]</sup>. Eine Schlüsselrolle kommt dabei dem Hydrazido( $1-$ )-Liganden  $\text{N}_2\text{H}_3^{\ominus}$  zu. Nur in ei-

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. S. Vogel, Dipl.-Chem. A. Barth, Dipl.-Chem. T. Klein, Dr. L. Zsolnai  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Dr. R. Kremer [\*]  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

[+] Magnetische Messungen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

nem Fall gelang vor kurzem die Stabilisierung dieses Liganden an einem metallorganischen Komplexfragment<sup>[12]</sup>; Organoderivate  $R_mN_2H_{(3-m)}$  ( $m \geq 1$ ) der Stammverbindung  $N_2H_3$  sind dagegen als Liganden schon länger bekannt<sup>[13]</sup>. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von  $[(\text{tripod})\text{Co}(\eta^2-\text{N}_2\text{H}_3)]^\oplus$  **1** (Tripod =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ), dem ersten nicht metallorganischen  $\text{N}_2\text{H}_3$ -Komplex. Die Protonierung von **1** führt zu  $[(\text{tripod})\text{Co}(\eta^2-\text{N}_2\text{H}_4)]^{2\oplus}$  **2**. Die  $\eta^2$ -Koordination des gleichfalls für die Deutung der Nitrogenaseaktivität wichtigen Liganden  $\text{N}_2\text{H}_4$  wird an diesem Beispiel erstmals strukturanalytisch nachgewiesen.

$\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  reagiert in Gegenwart von Tripod mit einer wässrigen Lösung von  $\text{N}_2\text{H}_4$  zum Kation **1** (Abb. 1), das als dunkelgrünes, luftempfindliches  $\text{BPh}_4$ -Salz gefällt werden kann. Das analysenreine, kristalline Salz  $1 \cdot (\text{BPh}_4) \cdot 2\text{THF}$  weist ein magnetisches Moment von  $1.8 \mu_B$  auf, entsprechend einer low-spin( $d^7$ )-Konfiguration am  $\text{Co}^{2\oplus}$ . Die Röntgenstrukturanalyse dieses Salzes ergibt den in Abbildung 1 skizzierten Bau.

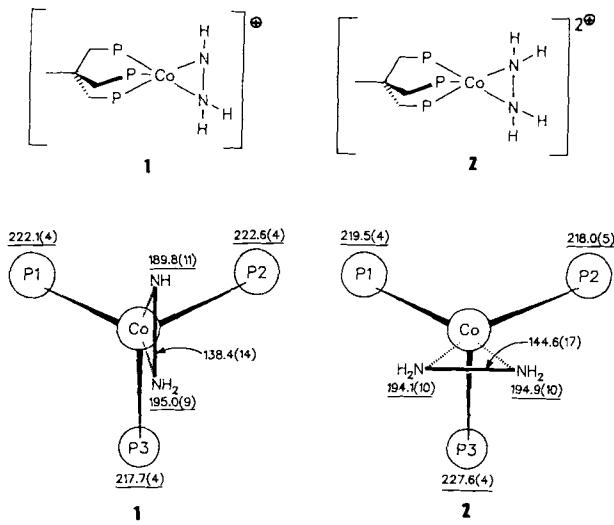


Abb. 1. Konnektivität (oben) und Strukturcharakterisierung (unten) der Kationen **1** und **2** (Phenylgruppen der Tripod-Liganden nicht gezeigt). Zahlenwerte: Abstände in pm; unterstrichene Zahlen: Abstände zum Cobalt, in Klammern angegebene Zahlen: Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Die Koordinationsgeometrie am Cobalt liegt zwischen den Extremen idealisierter quadratisch-pyramidaler und trigonal-bipyramidaler Koordinationspolyeder. Am besten beschreibt man **1** mit einem idealisiert tetraedrisch umgebenen Cobaltatom, an dem die  $\text{N}_2\text{H}_3$ -Einheit als Ganzes eine Tetraederposition besetzt<sup>[4]</sup>.

Die mäßige Qualität der Kristalle<sup>[5]</sup> ließ die röntgenographische Lokalisierung der stickstoffständigen Wasserstoffatome nicht zu. Die Identifizierung des Liganden als  $\text{N}_2\text{H}_3$ -Einheit ist dennoch eindeutig: Im IR-Spektrum werden drei NH-Schwingungen ( $\tilde{\nu} = 3290, 3217, 3130 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet, wie sie für  $\text{N}_2\text{H}_3$  erwartet werden; diese Banden treten nicht auf, wenn die Synthese mit deuterierten Reagenzien ausgeführt wird. Der Magnetismus von **1** (siehe oben) entspricht einem ungepaarten Elektron pro Cobaltatom und lässt daher die Formulierung von **1** nur als  $[(\text{tripod})\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_3)]^\oplus$  mit  $x = 2n + 1$  zu.

Auf die Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{H}_3$  lässt zusätzlich noch die Struktur von **1** schließen: der N-N-Abstand liegt mit 138.4(14) pm im Bereich der N-N-Bindungslängen, die für  $\eta^2$ -Organohydrazido-Liganden  $R_mN_2H_{(3-m)}$  beobachtet wurden<sup>[13]</sup>. Ebenso entsprechen die unterschiedlichen Co-N-Ab-

stände (Abb. 1) dem Abstandsmuster, das für  $\eta^2$ -koordinierte  $R_mN_2H_{(3-m)}$ -Liganden bekannt ist<sup>[13]</sup>. Der jeweils kürzere Metall-N-Abstand liegt übereinstimmend zu dem Stickstoffatom vor, das nur einen Substituenten (H oder R) trägt<sup>[13]</sup>. Das gleiche Abstandsmuster wird im übrigen auch für  $[(\text{tripod})\text{Co}(\eta^2-\text{NHNMe}_2)][\text{BPh}_4] \cdot 1.5\text{THF}$  beobachtet:  $\text{Co}-\text{N}_{\text{NMe}_2} = 205(2)$ ,  $\text{Co}-\text{N}_{\text{NH}} = 196(2) \text{ pm}$ <sup>[7]</sup>.

Einen weiteren Beweis für die Identität von **1** liefert seine Protonierung zu **2**: Das dunkelgrüne  $\text{BPh}_4$ -Salz von **1** setzt sich in THF mit 40 proz.  $\text{HBF}_4$  zum hellgrünen Hydrazinkomplex **2** um, der als kristallines, analysenreines Salz  $[(\text{tripod})\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)][(\text{BPh}_4)(\text{BF}_4)] \cdot \text{THF}$  erhalten wird.

Nach der Röntgenstrukturanalyse kann die Koordinationsgeometrie am Cobaltatom von **2** am besten als verzerrt quadratisch-pyramidal beschrieben werden (Abb. 1), wobei die Phosphoratome P1 und P2 sowie die beiden Stickstoffatome des Hydrazin-Liganden die Basis der idealisierten quadratischen Pyramide aufspannen. In Übereinstimmung damit ist die Co-P-Bindung zum apikalen Phosphoratom P3 marginal länger als die anderen beiden Co-P-Bindungen. Der Magnetismus von  $2-(\text{BPh}_4)(\text{BF}_4) \cdot \text{THF}$  im Festkörper entspricht mit  $3.84 \mu_B$  dem spin-only-Wert für drei ungespaltete Elektronen<sup>[8]</sup>; **2** ist daher mit dem Formalismus eines high-spin( $d^7$ )- $\text{Co}^{2\oplus}$ -Komplexes zu beschreiben. Für das Dikation **2** belegt der gefundene Magnetismus von drei ungespalteten Elektronen die Liganden Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{H}_x$ ,  $x = 2n$ . Die Bindungslängen entsprechen der Formulierung mit  $x = 4$ : Die N-N-Bindungslänge liegt mit 144.6(17) pm in dem Bereich, der für  $\eta^2$ -koordinierte Organohydrazine  $R_mN_2H_{(3-m)}$  ( $m \geq 1$ ) ermittelt wurde<sup>[9]</sup> und schließt eine Formulierung von **2** mit  $\text{N}_2\text{H}_2$  oder  $\text{N}_2$  als Ligandeneinheit aus<sup>[10]</sup>.

Die Co-N-Abstände in **2** sind innerhalb der Fehlertoleranzen gleich lang und belegen damit ein für beide Stickstoffzentren gleiches Substitutionsmuster (vgl. dagegen **1**). Das IR-Spektrum von  $2-(\text{BPh}_4)(\text{BF}_4) \cdot \text{THF}$  zeigt im Bereich der NH-Streckschwingung eine breite Bande bei  $3229 \text{ cm}^{-1}$  mit Schultern bei  $3310 \text{ cm}^{-1}$  und  $3275 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine scharfe Bande bei  $3148 \text{ cm}^{-1}$ . Diese vier IR-aktiven NH-Valenzschwingungen werden für den  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Liganden in **2** erwartet.

Die Natur verwendet weder Phosphanliganden, um Enzyme aufzubauen, noch tritt in den bekannten Nitrogenasen Cobalt als aktives Metallzentrum auf. Die Hypothese, daß es die durch den Tripod-Liganden auferlegte spezifische Koordinationsgeometrie ist, welche die Stabilisierung der langgesuchten  $\text{N}_2\text{H}_x$ -Intermediate in den Komplexen **1** und **2** ermöglicht, weist dennoch einen Weg.

#### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Argon durchgeführt. Vor Benutzung wurden die verwendeten Glasgeräte mit einem Heißluftöfen ausgeheizt, mehrmals am Ölumpenvakuum evakuiert und mit Inertgas gespült. Die Lösungsmittel wurden unter Schutzgas getrocknet und frisch destilliert verwendet. Die IR-Spektren wurden als Nujolverreibungen aufgenommen.

1: Äquimolare Mengen Tripod-Ligand (624 mg, 1 mmol) in 15 mL THF und sorgfältig im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetes  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[11]</sup> (340 mg, 1 mmol) in 15 mL Ethanol werden bei  $20^\circ\text{C}$  gemischt. Zu der orangefarbenen Lösung gibt man langsam tropfenweise 0.05 mL (1 mmol) 64 proz.  $\text{N}_2\text{H}_4$  (sofortiger Farbumschlag nach Dunkelgrün). Nach Zugabe von 342 mg (1 mmol) Natriumtriphenylborat in 5 mL Ethanol wird 2 h gerührt ( $20^\circ\text{C}$ ) und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Einengen ( $10^{-1} \text{ mbar}, 20^\circ\text{C}$ ) auf das halbe Volumen ergibt innerhalb von 24 h schwärzgrüne Kristalle von  $1 \cdot (\text{BPh}_4) \cdot 2\text{THF}$ . Abdekantieren des Lösungsmittels, Waschen des Kristallisats mit Ethanol bis zur Farblosigkeit des Eluats, anschließendes Waschen mit Petrolether und Trocknen am Hochvakuum ergibt ein analysenreines Produkt. Ausbeute: 435 mg (42% bezogen auf eingesetztes  $\text{Co}^{2+}$ -Salz), korrekte Elementaranalyse.

2: Zu einer Mischung äquimolarer Mengen Tripod-Ligand (624 mg, 1 mmol) in 15 mL THF und  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[11]</sup> (340 mg, 1 mmol) in 15 mL Ethanol werden bei  $20^\circ\text{C}$  0.05 mL (1 mmol) 64 proz.  $\text{N}_2\text{H}_4$  getropft. Nach 1 h Rühren ( $20^\circ\text{C}$ ) gibt man zu der dunkelgrünen Reaktionslösung vier Tropfen 40 proz.

$\text{HBF}_4$  (ca. 1 mmol) (keine Farbänderung); Zugabe einer Lösung aus 684 mg (2 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Ethanol, 1 h Röhren bei 20 °C. Filtrieren (G4) gibt nach Aufarbeitung wie bei 1 dunkelgrüne analysenreine Kristalle von 2-(BPh<sub>4</sub>)(BF<sub>4</sub>) · THF. Ausbeute: 450 mg (40 % bezogen auf eingesetztes Co<sup>2+</sup>-Salz). korrekte Elementaranalyse.

Ein gegangen am 9. November 1990 [Z 4271]

CAS-Registry-Nummern:

1-(BPh<sub>4</sub>) · 131761-28-9; 1-(BPh<sub>4</sub>) · 2 THF, 131761-29-0; 2-(BPh<sub>4</sub>)(BF<sub>4</sub>) · THF, 131761-32-5; Nitrogenase, 9013-04-1.

- [1] D. Sellmann, *Angew. Chem.* 86 (1974) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 639; J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589; J. A. McCleverty, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 331; D. J. Lowe, R. N. Thorneley, B. E. Smith in P. M. Harrison (Hrsg.): *Metalloproteins*, Vol. 1, VCH, Weinheim 1985, S. 207.
- [2] R. R. Schrock, A. H. Liu, M. B. O'Regan, W. C. Finch, J. F. Payack *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3574.
- [3] J. Carroll, A. Sutton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1058; J. Chatt, J. R. Dilworth, *ibid.* 1980, 786; I. A. Latham, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 385.
- [4] Anmerkung während der Korrektur: G. Süß-Fink et al. berichteten kürzlich über einen  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHNH}_2$ -Liganden in  $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_3)]$ : T. Jenke, H. Stoeckli-Evans, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* 391 (1990) 395.
- [5] Kristallstrukturanalyse von 1-(BPh<sub>4</sub>) · 2 THF:  $C_{73}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{CoB}_4$ ,  $M = 1178.17$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 9.960(2)$ ,  $b = 28.509(7)$ ,  $c = 23.039(5)$  pm,  $\beta = 92.33(2)$ ,  $V = 6253(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T = 298$  K,  $\theta$ -Bereich  $2^\circ < 20 < 50^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit [ $\text{min}^{-1}$ ]  $2.3 < \omega < 29.3$ , 11072 unabhängige Reflexe, 6581 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 545 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 11.01\%$ ,  $R_2 = 9.63\%$  Kristallstrukturanalyse von 2-(BPh<sub>4</sub>)(BF<sub>4</sub>) · THF:  $C_{69}\text{H}_{71}\text{N}_2\text{OP}_2\text{CoB}_2\text{F}_4$ ,  $M = 1193.8$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 12.73(1)$ ,  $b = 13.86(1)$ ,  $c = 19.80(1)$  pm,  $\alpha = 71.61(6)$ ,  $\beta = 82.55(6)$ ,  $\gamma = 87.46(7)$ ,  $V = 3287(5) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 200$  K,  $\theta$ -Bereich  $2^\circ < 20 < 47^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit [ $\text{min}^{-1}$ ]  $2.3 < \omega < 29.3$ , 9783 unabhängige Reflexe, 6518 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 596 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 12.13\%$ ,  $R_2 = 10.84\%$ . Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet-Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo<sub>K</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator. Lösung und Verfeinerung: SHELLXTL PLUS [6]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55033, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELLXTL PLUS, Universität Göttingen 1988.
- [7] S. Vogel, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1990.
- [8] siehe hierzu: L. Sacconi, *J. Chem. Soc. A* 1970, 248.
- [9] N. A. Bailey, P. D. Frisch, J. A. McCleverty, N. W. Walker, J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 350; J. Bulitude, L. F. Larkworthy, D. C. Povey, G. W. Smith, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *ibid.* 1986, 1748.
- [10] R. S. Dickson, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2988; C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 23 (1973) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 998; K. Jonas, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 74.
- [11] H. Funk, F. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 155 (1926) 327.

## (I<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>⊕</sup>, ein neuartiges Polyoxokation des Iods\*\*

Von Anette Rehr und Martin Jansen\*

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Mehr auf Spekulationen als auf eindeutigen struktur-analytischen Belegen basierend, werden I<sub>4</sub>O<sub>9</sub> und I<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gewöhnlich als I(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[1]</sup> bzw. (IO)IO<sub>3</sub><sup>[1a,b,2]</sup> beschrieben. Ebenso vage sind die Kenntnisse über die ternären Derivate dieser pseudobinären Oxide, die teils als Addukte, z. B. I<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 3SO<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, teils als Salze wie (IO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>[4]</sup> formuliert werden. Gesichert ist bislang nur die Existenz und Struktur des polymeren Iodosyl-Kations (IO)<sub>n</sub><sup>⊕[5]</sup>. In allen anderen

Fällen gelang es bestenfalls, aus Schwingungsspektren erste allgemeine Strukturelemente abzuleiten<sup>[2, 4a, 6]</sup>. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Halogen-Sauerstoff-Verbindungen<sup>[7]</sup> haben wir uns auch den entsprechenden, häufig gemischtvalenten, Iodverbindungen zugewandt. Die komplexen Phasenverhältnisse und Strukturen zwingen dazu, diese Verbindungen kristallin und als homogene Phase darzustellen.

Durch thermischen Abbau von H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> in konz. Phosphorsäure und anschließende Zugabe von reiner Schwefelsäure gelang uns sowohl die Züchtung von Einkristallen als auch die Synthese von bisher unbekanntem (I<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)(HSO<sub>4</sub>) in präparativem Maßstab. Bei der Vielzahl der Nachbarphasen in dem untersuchten System nicht unerwartet ist eine präzise Reaktionsführung (Temperatur, Atmosphäre, Zeit) unerlässlich für die Reproduzierbarkeit der Experimente. Die besten Ergebnisse haben wir mit einem Metallbad als Wärmequelle erzielt<sup>[8]</sup>. In (I<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)(HSO<sub>4</sub>) liegen im Kristall<sup>[9]</sup> zwei klar separierbare Strukturteile vor, zwischen denen ganz überwiegend elektrostatische Wechselwirkungen bestehen: das neuartige Isopolykation (I<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>⊕</sup>, eine gemischtvalente Iodverbindung, sowie HSO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>-Anionen (Abb. 1, 2). Die jeweils pyramidale (pseudo-tetraedrische) Umgebung der kristallographisch unabhängigen Iodatome I 1–I 14 mit Abständen und Winkeln wie in zahlreichen anderen Iodaten(v)<sup>[10]</sup>, verweist zweifelsfrei auf I<sup>V</sup>, während die quadratisch-planare (doppelt pseudo-oktaedrische) Koordination von I 15 und I 16 durch Sauerstoff diese Iodatome als I<sup>III</sup> charakterisiert. Da eine planare IO<sub>4</sub>-Baugruppe unseres Wissens hier erstmals beobachtet wird und über weitere analoge Spezies, wie IF<sub>4</sub><sup>⊖</sup> in KIF<sub>4</sub>, keine Strukturdaten vorliegen, ist eine Einordnung der gefundenen Abstände nicht möglich. Obwohl insbesondere die O-I-O-Bindungswinkel erheblich von der Idealgeometrie abweichen, ist die IO<sub>4</sub>-Einheit mit max. 4 pm Abstand von der jeweils besten Ebene durch die fünf Atome planar. Die beschriebenen Baugruppen sind über alle vier Ecken des Polyeders um I<sup>III</sup> und zwei der drei Sauerstoffatome um I<sup>V</sup> zu einem  $\frac{1}{2}$ -Band verknüpft (Abb. 1). Die in die-

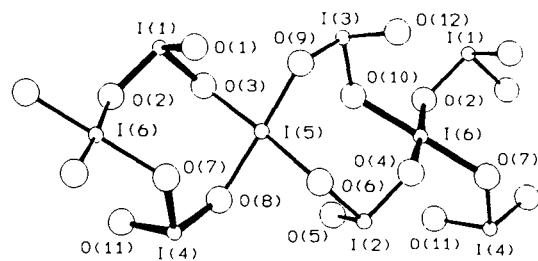


Abb. 1. Struktur des Isopolykations (I<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sup>⊕</sup> im Kristall. Abstände [pm] um I<sup>V</sup>: I1-O1 179.3, I1-O2 186.7, I1-O3 182.1, I2-O4 182.4, I2-O5 176.8, I2-O6 186.9, I3-O9 185.0, I3-O10 184.1, I3-O12 177.0, I4-O7 182.3, I4-O8 182.5, I4-O11 177.2; um I<sup>III</sup>: I5-O3 211.2, I5-O6 217.8, I5-O8 215.6, I5-O9 209.7, I6-O2 212.8, I6-O4 213.2, I6-O7 212.1, I6-O10 214.1; Winkel [°] um I<sup>V</sup> 94.0–105.0, Mittelwert 98.5; um I<sup>III</sup>: O-I<sup>V</sup> 122.8–133.2, Mittelwert 126.2.

sem Netzwerk abgrenzbaren, jeweils für drei- und fünfwertiges Iod typischen Baueinheiten könnten dazu verleiten, den kationischen Teil der Struktur als  $[\text{I}^{3+}(\text{IO}_3^{\ominus})_2]^{\oplus}$  oder  $[(\text{IO}^{3+})_2\text{IO}_4^{\ominus}]^{\oplus}$  zu beschreiben. Dies würde zwar recht anschaulich den Aufbau verdeutlichen, jedoch die Bindungsverhältnisse nicht richtig wiedergeben. Die Bindungslängen I-O und die ausgeprägte sterische Wirksamkeit der freien Elektronenpaare deuten auf das Überwiegen kovalenter Bindungsanteile im I/O-Strukturteil hin.

[\*] Prof. Dr. Martin Jansen, Dipl.-Chem. Anette Rehr,  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.