

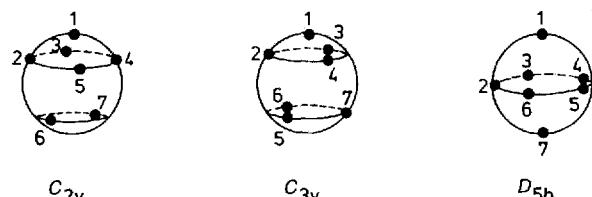
Über Moleküle und Ionen mit heptakoordiniertem Zentralatom

Rolf Minkwitz*

Das zur Vorhersage von Molekülstrukturen entwickelte Valenzschalelektronenpaarabstoßungsmodell (VSEPR-Modell) war ein entscheidendes Stimulans für Fortschritte in der Strukturchemie, wie schlagwortartig die Begriffe „stereochemische Aktivität freier Elektronenpaare“ oder „unterschiedlicher Raumbedarf von Einfach- und Mehrfachbindungen“ belegen mögen. Gegenwärtig ist die Heptakoordination Gegenstand von Untersuchungen von K. O. Christe et al.^[1, 2], K. Seppelt et al.^[3, 4] und J. K. Cockcroft et al.^[5, 6]. Bei Molekülverbindungen wurde sie bisher nur bei IF_7 , ReF_7 und OsF_7 realisiert; letzteres zersetzt sich bereits oberhalb von 170 K.

Erst durch das „nackte Fluorid“ von K. O. Christe et al., dessen Bedeutung durch ein „Highlight“^[7] gewürdigt wurde, war die Darstellung der Anionen $[\text{XeF}_5]^-$ ^[8], $[\text{OIF}_6]^-$, $[\text{TeF}_7]^-$, $[\text{OTeF}_6]^{2-}$ ^[9], $[\text{CH}_3\text{TeF}_6]^-$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{TeF}_5]^-$ ^[3] möglich geworden. Komplexkationen mit der Koordinationszahl (CN) 7 am Zentralatom sind unbekannt.

Zwischen Molekülen und Ionen, deren Zentralatome die Koordinationszahlen 5 und 7 haben, bestehen hinsichtlich der Strukturvielfalt und intramolekularen Moleküldynamik Parallelen. Berechnungen unter der Annahme elektrostatischer Ligandenabstoßung lassen für CN = 5 zwei Polyeder zu, die trigonale Bipyramide und die quadratische Pyramide, deren Energiedifferenz nur gering ist. Sie sind durch Winkelveränderungen ineinander überführbar (Pseudorotation nach dem Berry-Mechanismus). Für CN = 7 sind unter der gleichen Annahme drei Polyeder mit geringen Energiedifferenzen berechnet worden (Schema 1), mit Energieminima für die C_{2v} - und C_{3v} -Strukturen^[10].



Schema 1.

Die Ergebnisse älterer schwingungsspektroskopischer Untersuchungen^[11] am IF_7 waren mit einer pentagonal-bipyramidalen Struktur des Moleküls in Einklang gebracht worden, und diese Vermutung wurde durch Elektronenbeugung in der Gasphase^[11] trotz hoher Ungenauigkeit der Strukturdaten bestätigt. Ein verfeinerteres Bild liefert von K. Seppelt et al. durchgeführte Kristallstrukturanalysen von Salzen mit den Anionen $[\text{TeF}_7]^-$, $[\text{CH}_3\text{OTeF}_6]^-$, $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{TeF}_5]^-$ ^[3] und $[\text{OIF}_6]^-$ ^[2]. Die Anionen sind ausnahmslos verzerrt pentagonal-

bipyramidal gebaut mit geringfügig kürzeren Bindungen zu den axialen Liganden. In dieser Position befinden sich auch die größeren Methoxygruppen sowie das Sauerstoffatom im $[\text{OIF}_6]^-$. Die Verzerrung betrifft die im Fünfeck eng beieinander liegenden Fluoratome, die sich wegen starker sterischer Belastung oberhalb und unterhalb einer theoretischen Ebene anordnen.

Einzelheiten dieser Faltung sind der Kristallstruktur von ReF_7 zu entnehmen, die von T. Vogt, A. N. Fitch und J. K. Cockcroft^[6] bei 1.5 K durch hochauflösende Neutronenpulverdiffraktometrie bestimmt wurde. Die mittlere Abweichung der äquatorialen F-Atome von der idealen Ebene beträgt 0.17 Å und 6.2°; die gemittelten $\text{Re}-\text{F}_{\text{eq}}$ - und $\text{Re}-\text{F}_{\text{ax}}$ -Bindungslängen betragen 1.851 Å bzw. 1.823 Å, d.h. die axialen Re-F-Bindungen sind 1.4% länger. Der $\text{F}_{\text{ax}}\text{-Re}-\text{F}_{\text{ax}}$ -Winkel beträgt im Kristall 174.6° und in der Gasphase (Elektronenbeugungsanalyse^[12]) 172.5°. Die kristallographische Punktsymmetrie des ReF_7 -Moleküls ist C_1 , es erfüllt aber näherungsweise die Spiegelsymmetrie C_s . Wegen starker Abweichungen der verzerrten pentagonalen Bipyramide von der idealen D_{5h} -Symmetrie wird die Molekülstruktur bei 1.5 K als eingefrorene Pseudorotation interpretiert.

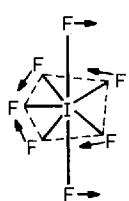
In einer bemerkenswerten Arbeit von K. O. Christe, E. C. Curtis und D. A. Dixon^[13] werden Probleme der Heptakoordination am IF_7 als der am besten untersuchten Modellsubstanz diskutiert. Fünf Liganden mit normalen Bindungslängen können aus sterischen Gründen nicht innerhalb einer Ebene hochsymmetrisch angeordnet werden, und deshalb erfolgt eine dynamische Faltung der Ebene mit großen Schwingungsamplituden, vergleichbar mit der Ringschwingung im Cyclopentan. Diese Bewegung wird auch als „Ring Puckering“ oder (von K. O. Christe) als Bartellsche Pseudorotation bezeichnet. Ihre Schwingungsenergie wird unerwartet niedrig zu 59 cm^{-1} ($\approx 0.17 \text{ kcal mol}^{-1}$) berechnet, und es sind deshalb selbst bei tiefsten Temperaturen Oberschwingungen thermisch angeregt. Leider ist diese Schwingung (E_2 in D_{5h}) weder infrarot- noch Raman-aktiv, und sie kann nur über einen intensitätsschwachen Kombinationston indirekt detektiert werden.

Die bei neutralen, molekularen Fluoriden und bei Fluor-Anionen mit CN = 7 am Zentralatom NMR-spektroskopisch beobachtete Äquivalenz aller F-Atome ist neben der sehr schnellen Ringfaltung auf einen wesentlich langsameren Platzwechsel zwischen axialen und äquatorialen Liganden nach dem Berry-Mechanismus zurückzuführen. Die geschätzte Lebensdauer einer Konfiguration wird beim IF_7 mit ca. $2.7 \times 10^{-3} \text{ s}$ angegeben. Ausgangspunkt für den Platzwechsel ist eine Deformationsschwingung bei 265 cm^{-1} , und seine Aktivierungsenergie entspricht einem Vielfachen dieser Schwingungsenergie. Die Bewegung als solche kann am besten beschrieben werden als eine Kombination aus der nicht in Phase erfolgenden axialen und äquatorialen Deformationsschwingung (beschrieben durch die Symmetriekoordinaten S_6 und S_7), die begleitet ist von einer

* Prof. Dr. R. Minkwitz
Fachbereich Chemie der Universität
D-44221 Dortmund
Telefax: Int. + 231/755-3771

Out-of-plane-Twist-Schwingung der verbleibenden drei äquatorialen F-Atome (Schema 2).

Im $[\text{OIF}_6]^-$ -Ion vermeidet das Sauerstoffatom wegen einer partiellen Doppelbindung die äquatoriale Position^[12] und verhindert dadurch den axial-äquatorialen Platzwechsel. Weiterhin ist im kristallinen $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{OIF}_6]^-$ die Ebene der äquatorialen F-Atome nur statisch gefaltet, da ionische $\text{H} \cdots \text{F}$ -Brücken die Schwingung behindern. Die Frage nach der tatsächlichen Struktur von stark fluktuierenden Molekülen ist nur im Zusammenhang mit der Meßmethode und deren Zeitskala zu beantworten.



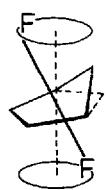
Schema 2.
 $\nu_r(E_1) = 265 \text{ cm}^{-1}$.

Nach Ab-initio-Rechnungen auf unterschiedlichen Niveaus hat IF_7 im Potentialminimum^[11] eine unverzerrte D_{5h} -Symmetrie. Hierauf deutet das Fehlen von Mikrowellenübergängen und eines permanenten Dipolmomentes hin. Weiterhin geht aus temperaturabhängigen Kristallstrukturuntersuchungen am Salz $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{OIF}_6]^-$ hervor, daß sich mit fallender Temperatur die Faltung verringert, d. h. die Anordnung der äquatorialen F-Atome nähert sich zunehmend einer Ebene.

Die Normalkoordinatenanalyse von IF_7 , $[\text{OIF}_6]^-$ und $[\text{XeF}_5]^-$ vermittelt ein Bild des schwingenden Moleküls bzw. Ions. Sie sind dynamisch und nicht statisch verzerrt und haben ebenfalls im Mittel D_{5h} -Symmetrie. Kraftfeldrechnungen zufolge ist die Kraftkonstante der äquatorialen Deformation (in plane) in guter Näherung ein Maß für die sterische Hinderung der Liganden in der pentagonalen Ebene. Ihre gegenseitige Behinderung steigt mit abnehmender Bindungslänge und abnehmender Zentralatomgröße sowie mit zunehmender Ligandengröße und steigender Temperatur.

Wegen der kurzen Zeitskala bei Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Gasphase werden für IF_7 und ReF_7 gemittelte Strukturen mit einer Gleichgewichtssymmetrie zwischen C_1 und C_s registriert. Neben der Faltung der äquatorialen Ebene ist eine Abdrängung der axialen Fluoratome von ideal 180° auf ca. 171° bei IF_7 ^[11] und 172.5° bei ReF_7 ^[12] zu erkennen.

Durch die dynamische Faltung der pentagonalen Ebene erfahren die axialen Fluoratome eine ungleichmäßige Abstoßung in der Weise, daß sie jeweils von dem ihnen am nächsten



Schema 3.

liegenden äquatorialen Liganden dynamisch abgedrängt werden (Schema 3).

Das heißt, die dynamische äquatoriale Faltung veranlaßt eine in Phase gekoppelte Präzessionsbewegung der axialen Fluoratome, die bei Elektronenbeugungsuntersuchungen ursprünglich von Bartell als statische Abwinkelung interpretiert wurde. Heute wissen wir, daß es eine Folge der dynamischen Ringfaltung ist.

Moleküle und Ionen mit heptakoordinierter Zentralatom haben nicht die nach der VSEPR-Theorie sich ergebenden Energieminimumstrukturen eines überkappten Prismas mit C_{3v} - oder überkappten Oktaeders mit C_{2v} -Symmetrie, sondern sie besetzen einen schwach erhöhten Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche, in welchem sie eine pentagonal-bipyramidal Struktur mit D_{5h} -Symmetrie einnehmen. Von K. Seppelt wird darauf verwiesen^[3], daß von den möglichen Strukturen für Verbindungen mit den Koordinationszahlen 5, 8 und 7 die höchstsymmetrische Anordnung und nicht die Energieminimumstruktur am häufigsten anzutreffen ist und daß es sich um ein allgemeines Bauprinzip zu handeln scheint.

Für die Bindungsverhältnisse in IF_7 wird von K. O. Christe et al. ein Modell vorgeschlagen^[11], nach welchem von Seiten des Zentralatoms über $p_{x,y}$ -Hybridorbitale die fünf pentagonalen Liganden über eine semimionische 6-Zentren-10-Elektronen-Bindung koordiniert und die axialen Liganden über zwei sp_z -Hybridorbitale hauptsächlich kovalent gebunden sind.

- [1] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1520–1526.
- [2] K. O. Christe, D. A. Dixon, A.-R. Mahjaub, H. P. A. Mercier, J. O. P. Sanders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2696–2706.
- [3] A.-R. Mahjaub, R. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1047–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1036–1039.
- [4] A.-R. Mahjaub, K. Seppelt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 840–841.
- [5] T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 275–279.
- [6] T. Vogt, A. N. Fitch, J. K. Cockcroft, *Science*, **1994**, *263*, 1265–1267.
- [7] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 299–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 292–293.
- [8] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351–3361.
- [9] K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 837–840.
- [10] *The VSEPR Model of Molecular Geometry* (Hrsg.: R. Gillespie, I. Hargittai), Allyn and Bacon, Needham Heights, MA, USA **1991**, S. 58.
- [11] W. J. Adams, B. H. Thomson, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 4040–4046.
- [12] E. J. Jakob, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2235–2242.