

# Iod-Iod-Bindungen machen Tetra(diiod)chlorid, $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ , planar\*\*

Christine Walbaum, Mark Richter, Ulf Sachs, Ingo Pantenburg, Sebastian Riedel,\* Anja-Verena Mudring\* und Gerd Meyer\*

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

In geeigneten Lösungsmitteln bilden Halogenid-Ionen und Halogen-Moleküle höhere Aggregate, so genannte Polyhalogenide, und kristallisieren mit geeigneten Kationen als Salze. Das stabilste Polyhalogenid, das seit fast zweihundert Jahren bekannte Triiodid,  $[\text{I}_3]^-$ , entsteht in einfacher Weise durch Addition von Iod an Iodid; es wurde allerdings erst 1935 in der Kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)[\text{I}_3]$  eindeutig nachgewiesen.<sup>[1]</sup> Triiodid-Ionen, wie man sie aus hunderten von Salzen kennt, sind oft unsymmetrisch, weshalb man sie als Donor-Akzeptor/Säure-Base-Komplexe von  $\text{I}^-$  und  $\text{I}_2$  auffasst. Es gibt allerdings auch viele symmetrische lineare Triiodide, wie man auch aus Raman-Spektren weiß. Das Triiodid,  $[\text{I}_3]^-$ , kann als eigenständige Spezies angesehen werden. Höhere Polyiodide mit bis zu 29 Iodatomen mit Ladungen bis 3– kommen weniger häufig vor, insbesondere nicht als isolierte Spezies.<sup>[2,3]</sup> Polybromide und -chloride sind deutlich seltener als Polyiodide. Das Trifluorid-Anion,  $[\text{F}_3]^-$ , wurde bislang nur in einer festen Edelgasmatrix spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[4]</sup>

Polyinterhalogenide wie die klassischen  $[\text{ICl}_2]^-$  (linear) oder  $[\text{ICl}_4]^-$  (tetraedrisch) sind gut bekannt.<sup>[5,6]</sup> Man weiß jedoch wenig über die Natur der chemischen Bindung in solchen Verbindungen. Üblicherweise schreibt man dem Zentralatom eine positive Oxidationsstufe zu und das komplexe Anion wird wiederum als Donor-Akzeptor/Säure-Base-

Komplex aufgefasst. Addukte aus einem elektronegativen Zentralteilchen wie  $\text{Cl}^-$  und Halogen-Molekülen wie  $\text{I}_2$  sind unbekannt. Wir haben nun bei Versuchen zur Synthese von Polyiodid-Netzwerken, die Hohlräume für Kationen aus Metallkationen komplexiert durch Kronenether bereithalten, das neue Anion  $[\text{ClI}_8]^- = [\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  entdeckt.

Das Anion  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  wurde erstmals bei der Umsetzung von  $\text{YI}_3$  mit Benzo-15-Krone-5 (b15c5), Natriumchlorid und Iod in Methanol unter Zugabe von einigen Tropfen Iodwasserstoffsäure hergestellt. Dabei entstanden neben schwarz-roten bis schwarzen Platten von  $[(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{I}_2\text{b15c5})_2][\text{Cl}(\text{I}_2)_4]$  (**1**; für Details der Kristallstrukturbestimmung, siehe die Hintergrundinformationen) auch gelbe Nadeln oder Platten von  $[(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{I}_2\text{b15c5})_2][\text{ICl}_2](\text{I}_2\text{b15c5})_2$  (**2**). Zur gezielten Synthese von **1** setzt man  $\text{ICl}$ , Iod und b15c5 in Methanol um. Sowohl bei der Reaktion mit  $\text{YI}_3$  als auch mit  $\text{ICl}$  werden zwei Wasserstoffatome in den Positionen 3 und 4 des Benzo-Rings in einer Friedel-Crafts-Reaktion durch Iodatome substituiert. Zwei dieser  $\text{I}_2\text{b15c5}$ -Moleküle schließen mit entgegengesetzter Orientierung ein  $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ -Kation ein, wodurch das in Abbildung 1 gezeigte große Kation entsteht. Der O-O-Ab-

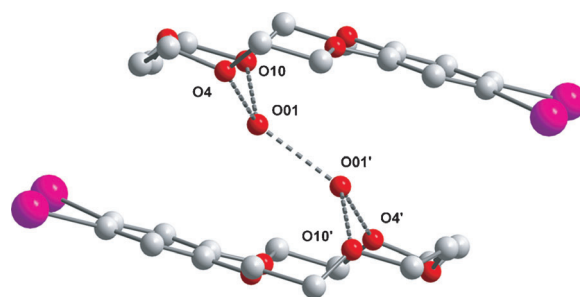


Abbildung 1. Das  $[(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{I}_2\text{b15c5})_2]^+$ -Ion in **1** und **2**.

stand in der  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke ist mit 244(1) pm derselbe wie in  $(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{b15c5})_2[\text{AuCl}_4]$ ,<sup>[7]</sup> 242.0(6) pm. Man beobachtet zwei kleine O-O-Abstände zu Sauerstoffatomen des Kronenethers, 266 pm; jene zu den übrigen drei Sauerstoffatomen von  $\text{I}_2\text{b15c5}$  liegen zwischen 292 und 308 pm. Die  $[(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{I}_2\text{b15c5})_2]^+$ -Kationen ordnen sich in **1** in der (001)-Ebene derart an, dass der Diiodbenzo-Teil des Kronenethers durch Van-der-Waals-Bindungen zusammengehaltene kationische Schichten bildet. Diese kationischen Schichten alternieren mit ebenen anionischen Schichten in Richtung [001] (Abbildung 2). Sie bestehen aus  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ -Anionen, die in einer Weise angeordnet sind, wie es Abbildung 3 zeigt.

Besonders bemerkenswert an der Kristallstruktur von **1** sind die beispiellosen planaren kreuzförmigen und nicht

[\*] Dr. C. Walbaum, Dr. I. Pantenburg, Prof. Dr. G. Meyer  
Department für Chemie, Lehrstuhl I für Anorganische Chemie  
Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)  
E-Mail: gerd.meyer@uni-koeln.de

M. Sc. M. Richter, Prof. Dr. A.-V. Mudring  
Fakultät für Chemie und Biochemie, Lehrstuhl für Anorganische  
Chemie III – Materials Engineering and Characterization  
44780 Bochum (Deutschland)  
E-Mail: anja.mudring@rub.de

Dipl.-Chem. U. Sachs, Prof. Dr. S. Riedel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albert-Ludwigs-  
Universität, Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Prof. Dr. S. Riedel  
Institut für Chemie und Biochemie – Anorganische Chemie  
FU-Berlin, Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: sriedel@psichem.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde mit direkten Mitteln der Universität zu Köln und der Ruhr-Universität Bochum unterstützt. M.R. dankt dem Evangelischen Studienwerk Villigst für ein Doktorandenstipendium. S.R., A.V.M. und G.M. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305412> zu finden.

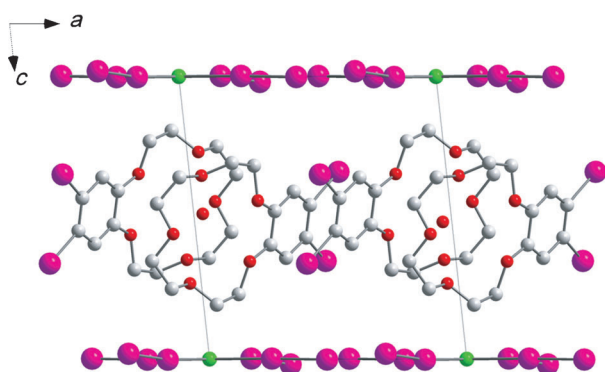


Abbildung 2. Kristallstruktur von 1 in Blickrichtung [010].

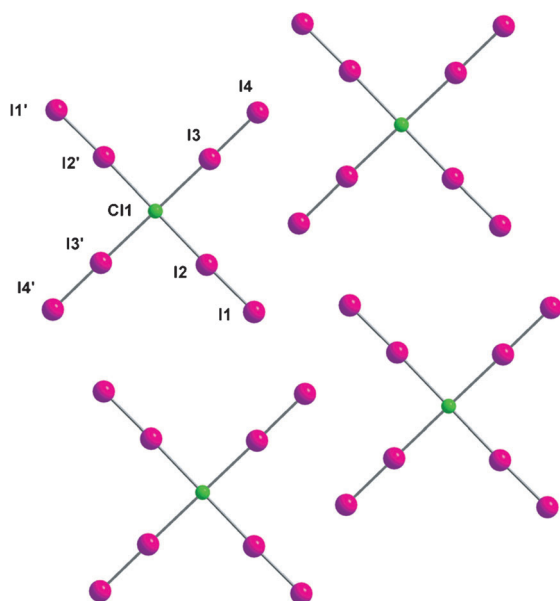


Abbildung 3. Teil der Schicht aus  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ -Anionen in der Kristallstruktur von 1 in Projektion auf (001).

etwa tetraedrischen Anionen  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ ! Das zentrale Chlorkatom fasst man am besten als Chlorid-Ion auf, an das vier Iod-Moleküle im Abstand von je zweimal 299.6(1) bzw. 302.9(1) pm in kreuzförmiger Konfiguration angeordnet sind. Der mittlere Cl-I-Abstand ist mit 301 pm deutlich kürzer als die Summe aus dem Ionenradius von  $\text{Cl}^-$  und dem Kovalenzradius von I, 313 pm. Er ist selbstverständlich sehr viel größer als die Abstände  $\text{I}^+-\text{Cl}^-$  (260 pm) und  $\text{I}^{3+}-\text{Cl}^-$  (249 pm) in  $[\text{ICl}_2]^-$  bzw.  $[\text{ICl}_4]^-$ .<sup>[5,6]</sup>

Die Winkel I-Cl-I in  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  sind alle  $90^\circ$  (innerhalb der Fehlergrenze). Die I-I-Abstände in den angelagerten Iod-Molekülen sind 269.9(1) bzw. 270.5(2) pm und liegen damit sehr nahe bei dem I-I-Abstand in festem Iod bei 170 K, 271.5(6) pm,<sup>[8,9]</sup> und in der Einschlussverbindung  $(\text{I}_2)@(\text{db}24\text{c}8)$ , 268.39(7) pm (db24c8 = Dibenzo-24-Krone-8).<sup>[10]</sup> I-I-Abstände zu benachbarten  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ -Anionen in der Schicht, wie sie Abbildung 3 zeigt, liegen zwischen 386.7(2) und 399.7(2) pm und entsprechen damit dem doppelten Van-der-Waals-Radius von Iod von 396 pm.<sup>[11]</sup>

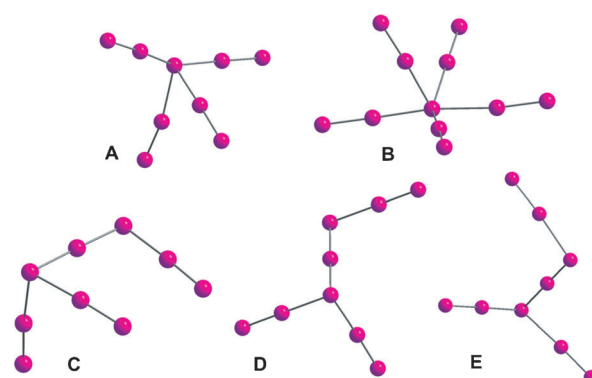


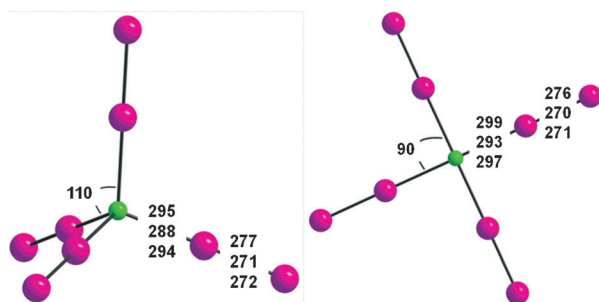
Abbildung 4. Strukturen von Nona(iodid)-Anionen aus Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen. Literaturhinweise befinden sich im Text.

Bei  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  handelt es sich um das bislang einzige Hetero-Nona(inter)halogenid. Homo-Nonahalogenide sind etwas besser bekannt. Von den strukturell charakterisierten Nona(iodid)en haben die in Abbildung 4 gezeigten Strukturen A und B die Konfiguration  $[\text{I}(\text{I}_2)_4]^-$ .<sup>[12]</sup> Die übrigen drei werden besser gemäß  $[(\text{I}_3)(\text{I}_2)_3]^-$  (C, D) bzw.  $[(\text{I}_5)(\text{I}_2)_2]^-$  (E) formuliert.<sup>[13–15]</sup> In A und B ist der mittlere I-I-Abstand mit 323 bzw. 338 pm wiederum viel kürzer als die Summe aus Ionenradius von Iodid und Kovalenzradius von Iod (353 pm). Die Winkel I-I-I liegen in A und B zwischen  $178.8(1)$  (I1-I2-I3) und  $74.9(1)^\circ$  (I6-I1-I4) (A) bzw.  $178.8(2)$  (I1-I2-I3) und  $77.1(1)^\circ$  (I2-I1-I6) (B), weichen also stark vom Tetraederwinkel  $109.47^\circ$  ab. Das gleiche Bild zeigt das Nonabromid  $[\text{Br}_9]^-$ , das kürzlich als  $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4][\text{Br}_9]$  isoliert werden konnte.<sup>[16]</sup> Es wird am besten als  $[\text{Br}(\text{Br}_2)_4]^-$  mit Br-Br-Abständen von 294.3 pm und Br-Br-Abständen in dem angelagerten Brom-Molekül von 235 pm, die nur wenig größer als im elementaren Brom (228 pm) sind, aufgefasst. Das Tetraeder ist allerdings abgeflacht, wie die Br-Br-Br-Winkel von  $99.8$  bzw.  $131.2^\circ$  zeigen.

Die Gegenkationen in allen Homo-Nonahalogeniden  $[\text{X}(\text{X}_2)_4]^-$  mit  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$  – tetraedrische Tetraethyl- oder Tetrapropylammonium-Ionen – sind groß und näherungsweise kugelförmig. In  $[(\text{H}_5\text{O}_2)(\text{I}_2\text{b}15\text{c}5)_2][\text{Cl}(\text{I}_2)_4]$  (1) sind die Kationen jedoch alles andere als kugelförmig, und es hat den Anschein, dass Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Kationen zur Stabilität der kationischen Schichten beitragen. Konsequenterweise ordnen sich auch die Anionen in Schichten an (siehe Abbildung 2 und 3).

Zur Beantwortung der Frage, ob es Packungseffekte sind, die dazu führen, dass das Tetra(diiod)chlorid-Anion,  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ , planar und nicht tetraedrisch oder abgeflacht tetraedrisch ist, wie das bislang einzige  $[\text{Br}_9]^-$  oder die wenigen  $[\text{I}_9]^-$ , wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Struktur des Grundzustandes und die elektronische Struktur von  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT), der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2) und dem neueren „Spin-Scaled“-MP2-Ansatz (SCS-MP2) untersucht. Für die DFT-Rechnungen diente das BP86-Funktional. Zur Strukturoptimierung der monomeren Anionen wurde der Polarisationsbasissatz def2-TZVPP im Rahmen der „Resolutions-of-the-Identity“-Näherung ange-

wendet. Die Strukturoptimierung führt auf allen Niveaus zu einer tetraedrischen Struktur des Anions mit etwa gleichen Bindungswinkeln und Abständen (Abbildung 5, links).

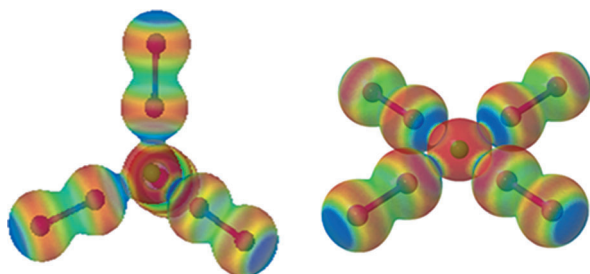


**Abbildung 5.** Grundzustands- (links) und quadratisch-planare Struktur (rechts) von  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ : Abstände [pm] wurden mit RI-BP86/def2-TZVPP, fc-RI-MP2/def2-TZVPP, und fc-RI-SCS-MP2/def2-TZVPP (von oben nach unten) berechnet.

Rechnungen zur quadratisch-planaren Struktur des Anions  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ , so wie es im Kristall vorliegt, zeigen, dass es sich dabei um einen Übergangszustand in der Gasphase handelt. Dies ergibt sich aus einer Frequenzanalyse, die genau eine imaginäre Schwingungsmoden zeigt, was die Struktur als Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche klassifiziert. Da die berechnete imaginäre Frequenz kleiner als  $10 \text{ cm}^{-1}$  ist, unabhängig vom verwendeten Niveau, erwartet man eine sehr flache Potentialhyperfläche. Die Struktur des berechneten Übergangszustandes zeigt Abbildung 5 (rechts).

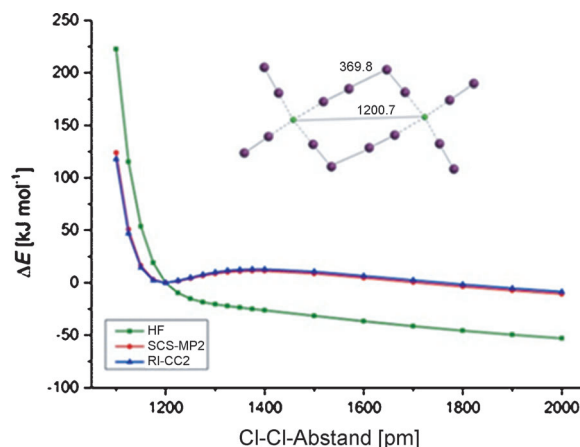
DFT-Rechnungen ergeben, dass der quadratisch-planare Übergangszustand etwa  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem tetraedrischen Grundzustand liegt; Rechnungen auf dem MP2- bzw. SCS-MP2-Niveau zeigen Energiedifferenzen von 6 und  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Werte liegen in dem für schwache Wechselwirkungen typischen Bereich. Die Energien sollten daher durch Packungseffekte im kristallinen  $[(\text{H}_3\text{O}_2)(\text{I}_2\text{b15c5})_2][\text{Cl}(\text{I}_2)_4]$  aufgebracht werden können. Um diese Vermutung weiter zu erhärten, wurde das elektrostatische Potential für beide Konfigurationen auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau berechnet. Abbildung 6 zeigt das elektrostatische Potential der Elektronendichte für einen Isowert von 0.01 sowohl für die planare als auch die tetraedrische Struktur.

Diese Rechnungen zeigen klar, dass die Packung im Kristall (Abbildung 3) durch Wechselwirkung der Einheiten



**Abbildung 6.** Elektrostatische Potentiale für die tetraedrische und die quadratisch-planare Struktur von  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ , berechnet auf dem RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau.

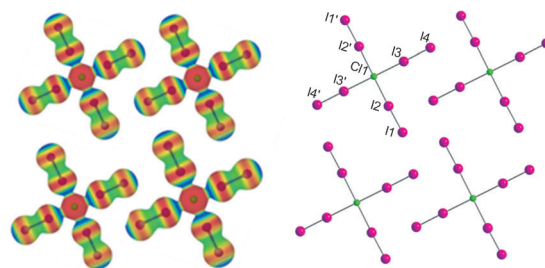
$[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  miteinander erklärt werden kann. Die Peripherie des  $\text{I}_2$ -Moleküls hat ein höheres Potential als die laterale Seite, das so genannte  $\sigma$ -Loch.<sup>[17,18]</sup> Die Wechselwirkung der peripheren Bereiche eines Anions mit den lateralen Seiten benachbarter Anionen führt zu einem Energiegewinn. Dies zeigt auch die Potentialfläche auf SCS-MP2/def2-TZVPP-Niveau für die dimere Struktur  $[[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]_2]^{2-}$ . Die Energie dieser schwachen Wechselwirkung ergibt sich zu  $11.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die koordinierende Seite (Abbildung 7). Darüber hinaus



**Abbildung 7.** Potentielle Energie des Cl-Cl-Abstandes in einem  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ -Dimer auf unterschiedlichen Niveaus unter Verwendung des def2-TZVPP-Basisatzes. Die optimierte Struktur des Dimers wurde auf ein Potential von Null gesetzt. Die quadratisch-planare Struktur stellt keine Minimumstruktur dar, was auch für das Dimer gilt.

zeigt die optimierte Struktur, dass das  $\sigma$ -Loch in Richtung der lateralen Seite des Anions zeigt (mit einem Abstand von 369.8 pm), was zu einer Verzerrung des Dimers mit nur noch  $C_{2h}$ -Symmetrie führt (siehe die Hintergrundinformationen). Erwartungsgemäß ergibt sich auf dem HF-Niveau keine Wechselwirkungsenergie.

Diese Art der Wechselwirkung ist allerdings nur bei der quadratisch-planaren Konfiguration von  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  möglich (Abbildung 8). Wechselwirkungen zwischen tetraedrischen Einheiten müssten zu einem dreidimensionalen Netzwerk führen, was durch die Abstoßung zwischen den Anionen erschwert würde. Es käme hinzu, dass die von einem solchen Netzwerk bereit gestellten Hohlräume zu klein für die großen Kationen wären und Wechselwirkungen zwischen den Kat-



**Abbildung 8.** Die Anordnung von  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ -Anionen, wie sie in der Kristallstruktur vorliegen, mit ihren elektrostatischen Potentialen.

ionen nicht zulassen würden. Diese sind aber in einer Schichtstruktur leicht möglich, zumal mit den in alternierenden Schichten organisierten quadratisch-planaren Anionen  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$ .

Schließlich wurde die Bindungssituation durch die Berechnung der NBO („natural bond order“) und der Wiberg-Bindungsindices analysiert. Atomladungen („natural charges“) des Anions in seiner tetraedrischen und quadratisch-planaren Form wurden mit NPA („natural population analysis“) berechnet. Wie erwartet überträgt das zentrale Chlorid-Ion Ladungsdichte in die LUMOs der koordinierenden Iod-Moleküle (siehe die Hintergrundinformationen). Dies ist in Einklang mit den NPA-Ladungen, wobei das am stärksten negativ geladene Atom in beiden Strukturen das zentrale Chlorid-Ion ist ( $-0.486 (T_d)$ ,  $-0.533 (D_{4h})$ ), wohingegen die mittlere Sphäre der Iodmoleküle mit einer Ladung von  $+0.053$  in beiden Strukturen nahezu neutral ist. Die äußere Sphäre ist hingegen negativ geladen,  $-0.182 (T_d)$  und  $-0.170 (D_{4h})$ ; siehe die Hintergrundinformationen. Die Art der intramolekularen Bindung ist daher ähnlich jener, die man von den anderen Nonahalogeniden kennt.

Eingegangen am 24. Juni 2013,  
veränderte Fassung am 5. August 2013  
Online veröffentlicht am 2. Oktober 2013

**Stichwörter:** Diiodbenzo-15-Krone-5 · Iod-Iod-Bindung · Polyinterhalogenide · Sigma-Loch · Tetra(diiod)chlorid

- [1] R. C. L. Mooney, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 143.
- [2] K.-F. Tebbe in *Homopolyatomic Rings, Chains, Macromolecules of Main-Group Elements* (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 551–604.
- [3] H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649–1684.
- [4] S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7156–7164.
- [5] M. El Essawi, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 263–265.
- [6] C. J. Carmalt, N. C. Norman, L. J. Farrugia, *Polyhedron* **1993**, 12, 2081–2090.
- [7] K. Johnson, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1998**, 1479–1480.
- [8] P. M. Harris, E. Mack, F. C. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 1583–1600.
- [9] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 90–91.
- [10] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Crystals* **2011**, 1, 215–219.
- [11] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [12] R. Loukili, Dissertation, Universität zu Köln, **1998**.
- [13] A. J. Blake, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 305–308; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 293–296.
- [14] M. Kameya, T. Naito, T. Inabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 61–65.
- [15] K.-F. Tebbe, R. Loukili, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1175–1186.
- [16] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11732–11736; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11528–11532.
- [17] T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 44, 57–64.
- [18] P. Politzer, J. S. Murray, *ChemPhysChem* **2013**, 14, 278–294.