Beiträge zur Chemie

Polyvalenter Iod-Verbindungen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des

akademischen Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. Chem. Michael Berkei

aus Hagen

Referent: Prof. Dr. Rolf Minkwitz

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Jacobs

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1997 bis Dezember 1999 im Lehrbereich der Anorganischen Chemie, Fachbereich Chemie, an der Universität Dortmund angefertigt

Mein besonderer Dank gebührt

- Herrn Prof. Dr. Rolf Minkwitz für die interessante Themenstellung und konstruktive Unterstützung dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Herbert Jacobs für die Übernahme des Korreferates,
- den aktiven und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für die kollegiale Zusammenarbeit,
- Herrn Dr. Raimund Bröchler für die Einarbeitung in die notwendigen Arbeitstechniken und seine Diskussionsbereitschaft auch nach seiner „aktiven Zeit",
- Frau Wilga Buß für die Aufnahme zahlreicher Raman-Spektren, die Berechnung von Kristallstrukturen, sowie ihre stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung,
- Herrn Dipl. Chem. Raphael Seelbinder für seine freundschaftliche Kooperation,
- Herrn Dr. Stefan Schneider und Herrn Dipl. Chem. Oliver Blecher für die Messung von NMR-Spektren,
- Herrn Dipl. Chem. Frank Neikes für die Unterstützung bei der Durchführung von Kristallstrukturanalysen,
- Herrn Sven Birke, Frau Dr. Eva Freisinger, Herrn Prof. Dr. Herbert Jacobs, Herrn Priv. Doz. Dr. Guido Kreiner, Herrn Dr. Hans Preut, Herrn Dr. Markus Schürmann und Herrn Dr. Uwe Zachwieja für ihre freundliche Hilfe bei kristallographischen Problemen,
- Herrn Priv. Doz. Dr. Ralf Ludwig für die Anfertigung von quantenmechanischen Berechnungen und seine Diskussionsbereitschaft,

- meinem Wahlpraktikanten Herrn Dipl. Chem. Marc Studentkowski, dessen Mitarbeit und Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat,
- den Mitarbeitern der Werkstätten für die Anfertigung der benötigten Geräte
- meiner Familie für ihre stete persönliche und finanzielle Unterstützung, die mir ein Studium und damit diese Arbeit ermöglicht hat,
- meiner Frau Claudia, geb. Hirsch, für die Hilfe bei der Aufnahme zahlreicher IR-Spektren, der Berechnung von Kristallstrukturanalysen und besonders ihre geduldige Unterstützung.

Hiermit erkläre ich, daß ich alle für die Anfertigung dieser Arbeit benötigten Hilfsmittel und Literaturstellen angegeben habe.

1 Einleitung **1**

2 Problemstellung **4**

3 Trifluormethyliod(III)-dihalogenide **7**

3.1 Trifluormethyliod(III)-difluorid, CF_3IF_2 9

3.1.1 Bildung und Stabilität *9*

3.1.2 Schwingungsspektren *9*

3.1.3 Einkristallstrukturbestimmung von CF_3IF_2 .... *12*

3.2 Trifluormethyliod(III)-dichlorid, CF_3ICl_2 15

3.2.1 Bildung und Stabilität *15*

3.2.2 Schwingungsspektren *16*

3.2.3 Einkristallstrukturbestimmung von CF_3ICl_2 .... *19*

3.3 Trifluormethyliod(III)-chlorid fluorid, $CF_3I(Cl)F$ 23

3.3.1 Bildung und Stabilität *23*

3.3.2 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(Cl)F$ *23*

4 Ternäre Trifluormethyliod(III)-Verbindungen **27**

4.1 Trifluormethyl(methoxy)iod(III)-chlorid, $CF_3I(Cl)OCH_3$ 28

4.1.1 Bildung und Stabilität *28*

4.1.2 NMR-Spektren *28*

4.1.3 Schwingungsspektren *29*

4.1.4 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(Cl)OCH_3$ *31*

4.1.5 Quantenmechanische Berechnungen *36*

4.2 Trifluormethyl(chloro)iod(III)-trifluoracetat, $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ 37

4.2.1 Bildung und Stabilität *37*

4.2.2 NMR-Spektren 37

4.2.3 Schwingungsspektren 38

4.2.4 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ 41

5 Trifluormethyliod(III)-dimethanolat $CF_3I(OCH_3)_2$ und Trifluormethyliod(III)-bis(trifluoracetat) $CF_3I(OCOCF_3)_2$ 45

5.1 Trifluormethyliod(III)-dimethanolat, $CF_3I(OCH_3)_2$ 46

5.1.1 Bildung und Stabilität 46

5.1.2 NMR-Spektren 47

5.1.3 Schwingungsspektren 47

5.1.4 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(OCH_3)_2$ 50

5.1.5 Quantenmechanische Berechnungen 52

5.2 Trifluormethyliod(III)-bis(trifluoracetat), $CF_3I(OCOCF_3)_2$ 54

5.2.1 Bildung und Stabilität 54

5.2.2 Schwingungsspektren 54

5.2.3 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ 57

6 Difluoroiodato(V)-iod(III)-dichlorid, $Cl_2IOI(O)F_2$ 61

6.1 Difluoroiodato(V)-iod(III)-dichlorid , $Cl_2IOI(O)F_2$ 61

6.1.1 Bildung und Stabilität 61

6.1.2 Schwingungsspektren 64

6.1.3 Einkristallstrukturbestimmung von $Cl_2IOI(O)F_2$ 67

7 Methoxyoxoiod(V) difluorid, $IF_2(O)OCH_3$ 73

7.1 Methoxyoxoiod(V) difluorid, $IF_2(O)OCH_3$ 74

7.1.1 Bildung und Stabilität 74

7.1.2 Schwingungsspektren 74

7.1.3 Einkristallstrukturbestimmung von $IF_2(O)OCH_3$ .. 77

7.1.4 Quantenmechanische Berechnungen 82

8 Iodylfluorid, IO_2F ... 83

8.1 Iodylfluorid, IO_2F 83

8.1.1 Bildung und Stabilität 83

8.1.2 Einkristallstrukturbestimmung von IO_2F 84

9 Tetraphenylphosphonium-triiodotetrabromid, $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ 89

9.1 Tetraphenylphosphonium-triiodotetrabromid, $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ 90

9.1.1 Bildung und Stabilität 90

9.1.2 Schwingungsspektren 91

9.1.3 Einkristallstrukturbestimmung von $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ 94

9.1.4 Quantenmechanische Berechnungen 97

10 Zusammenfassung 101

11 Experimentelles ...105

11.1 Apparaturen und Meßmethoden 105

11.1.1 Vakuumapparaturen und Reaktoren 105

11.1.2 Schwingungsspektren 105

11.1.3 NMR-Spektren 105

11.1.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen 106

11.1.4.1 Trifluormethyliod(III)-difluorid CF_3IF_2 107

11.1.4.2 Trifluormethyliod(III)-dichlorid C $_3ICl_2^-$. 108

11.1.4.3 Trifluormethyliod(III)-chlorid fluorid $CF_3I(Cl)F^-$ 109

11.1.4.4 Trifluormethyl(methoxy)iod(III)-chlorid $CF_3I(Cl)OCH_3$ 110

11.1.4.5 Trifluormethyliod(III)-chlorid trifluoracetat C $_3I(Cl)OCOCF_3$. 111

11.1.4.6 Trifluormethyliod(III)-dimethanolat C $_3$I(OC $_3$)$_2$ 112

11.1.4.7 Trifluormethyliod(III)-bis(trifluoracetat) C $_3$I($OCOCF_3$)$_2$ 113

11.1.4.8 Difluoroiodato(V)-iod(III)-dichlorid $Cl_2IOI(O)F_2$ 114

11.1.4.9 Methoxy(oxo)iod(V) difluorid $IF_2(O)OCH_3$ 115

11.1.4.10 Iodylfluorid IO_2F 116

11.1.4.11 Tetraphenylphosphonium-triiodotetrabromid $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ 117

11.2 Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen 118

11.3 Arbeitsvorschriften 119

11.3.1 Darstellung von CF_3IF_2 119

11.3.2 Darstellung von $CF_3I(Cl)F$ 119

11.3.3 Darstellung von CF_3ICl_2 119

11.3.4 Darstellung von $CF_3I(Cl)OCH_3$ 120

11.3.5 Darstellung von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ 120

11.3.6 Darstellung von $CF_3I(OCH_3)_2$ 120

11.3.7 Darstellung von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ 121

11.3.8 Darstellung von $Cl_2IOI(O)F_2$ 121

11.3.9 Darstellung von $IF_2(O)OCH_3$ 122

11.3.10 Darstellung von IO_2F 122

11.3.11 Darstellung von $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ 122

11.4 Verwendete Geräte 123

12 Literaturverzeichnis 124

1 Einleitung

Die Gruppe der Halogene und ihre Verbindungen, im Besonderen Interhalogenverbindungen und Edelgasfluoride, stehen seit vielen Jahren im Interesse der Forschung. Ihre Reaktionen sind sehr vielfältig und bieten daher ein großes Synthesepotential für viele Bereiche der Chemie. Die Anwendungsgebiete liegen in der Verwendung als Oxidations- und Fluorierungsmittel. Im Bereich der Halbleitertechnik gewinnen sie immer stärker an Bedeutung. Die Spannbreite der Fluoride reicht von sehr milden Fluorierungsmitteln, wie IF_5 oder XeF_2, bis hin zu den stärksten, uns bekannten, wie ClF_3 oder KrF_2, mit denen Elemente in ihre höchsten Oxidationsstufen überführt werden. [1-4]

Eine strukturelle Aufklärung dieser Verbindungen ist wichtig, um Aussagen über die Bindungsverhältnisse und die daraus resultierende Reaktivität zu ermöglichen. Eine Vorhersage der Struktur allein durch das VSEPR-Modell gelingt nicht immer.[5, 6] So sollte z.B. Iodtrichlorid nach dem VSEPR-Modell, als ein $A\ _3E_2$-Molekül (A = Zentral-Atom, X = Ligand, E = Nichtbindendes Elektronenpaar), eine Ψ-trigonal bipyramidale Struktur mit zwei Chlor-Atomen in den apikalen Positionen besitzen. Aufgrund des Platzbedarfs der freien Elektronenpaare am Iod-Atom erfolgt eine Winkelverengung des axialen Cl -I-Cl-Winkels, so daß eine verzerrt T-förmige Geometrie resultiert. [5,6] Durch Auswertung einer Röntgenstrukturanalyse konnten *Boswijk* und *Wiebenga* zeigen, daß Iodtrichlorid i Festkörper als ein über zwei Chlor-Atome verbrücktes, planares Dimer vorliegt. [7] Die Iod-Atome bilden je zwei Bindungen zu terminalen Chlor-Atomen mit Längen von 238 pm und 239 pm aus, und die verbrückenden I -Cl-Bindungen betragen 268 pm und 272 pm (geschätzte Standardabweichungen dieser Bindungen sind 1,2 pm).[7] Hierdurch erreichen die Iod-Atome eine verzerrt quadratisch planare Umgebung, sind also nicht wie erwartet T-förmig koordiniert. Die freien Elektronenpaare am Iod-Atom besetzen Positionen auf einer

Linie, die senkrecht zur ICl_4-Ebene steht, und komplettieren eine Ψ-oktaedrische Umgebung für das Iod-Atom.[7] Das Bestreben, im Kristallverband eine quadratisch planare Koordination zu erreichen, wird auch bei den Ionen ICl_2^+ und IC_4^- beobachtet.[8-11]

Schwierigkeiten ergeben sich ebenfalls bei der Voraussage von Strukturparametern wie Bindungslängen und –winkel. Die Begründung hierfür liegt darin, daß es sich häufig um Verbindungen mit Oktett-aufgeweiteten Systemen und Elektronenmangel-Bindungen handelt. Ein Beispiel hierfür ist das I_3^- Ion, mit -I-Bindungslängen von 291,9(1) pm ($(C_6H_5)_4As^+ I_3^-$), welche ca. 20 pm länger sind als im elementaren Iod mit 271,5(6) pm.[12,13].

Im I_3^--Anion, mit $D_{\infty h}$-Symmetrie, besitzt das zentrale Iod-Atom formal 10 Außen-elektronen und ist nach der klassischen Betrachtung sp^3d hybridisiert.[12]. Durch Messung der energetischen Abfolge der Orbitale konnte die Beteiligung von d-Orbitalen jedoch ausgeschlossen werden. Man nimmt an, daß d-Orbitale bei Hauptgruppenelementen nur als Polarisations-Funktionen zu betrachten sind.[14-16] Da die klassische VB-Methode bei der Beschreibung solcher Systeme versagt, wird das Molekül-Orbital-Modell benutzt.[17,18] Im Fall des I_3^--Ions wird angenommen, daß das Iod-Atom sp^3-hybridisiert ist und unter Berücksichtigung der nichtbindenden Elektronenpaare eine Ψ-trigonal bipyramidale Struktur besitzt. Die nichtbindenden Elektronenpaare besetzen die äquatorialen Positionen (sp^2) und die Bindung zu den zwei Iod-Liganden erfolgt über das p_z-Orbital. Abb. 1 zeigt das entsprechende MO-Diagramm [19]

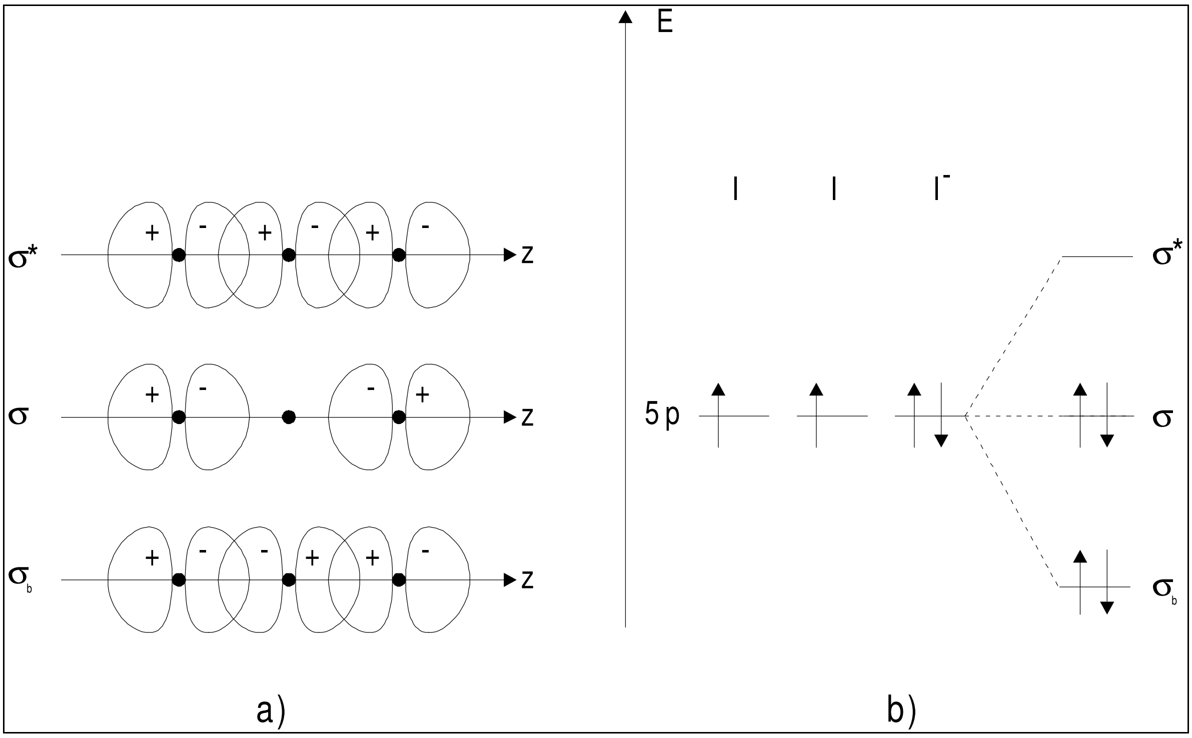

Abb. 1: *Dreizentren-Bindung im linearen Anion* I_3^- [19]

a) Linearkombination von drei σ-Atomorbitalen

b) Energieniveaudiagramm für σ-Molekülorbitale

Aus dem MO-Diagramm ist ersichtlich, daß sich nur zwei Elektronen in einem bindenden Orbital σ_b befinden. Es resultiert ein Bindungsgrad kleiner 1 und somit eine Bindungsaufweitung. Quantenmechanische Betrachtungen zeigen, daß bei einer linearen Anordnung der Atome die größte Überlappung erreicht wird und daß die negative Ladung hauptsächlich an den terminalen Positionen lokalisiert ist. [19]

Die Voraussage von Strukturen ist bereits bei einfachen Verbindungen mit z.T. großen Ungenauigkeiten behaftet.

2 Problemstellung

Eine strukturelle Charakterisierung von Halogentrifluoriden gelang nur von ClF_3 und BrF_3.[3, 20-22] IF_3 konnte nicht in einkristalliner Form erhalten werden. Sein Zersetzungspunkt von -28°C, sowie die Nicht-Überführbarkeit in die Flüssigkeits- oder Gasphase, machen eine Gasphasenstrukturbestimmung unmöglich.[23] Eine Strukturaufklärung ist gerade im Falle des IF_3 von Interesse, da auch hier - wie im I_2Cl_6 - eine dimere oder sogar polymere Form vorliegen kann, wi *Schmeißer et al.* vermuten.[7, 24] Da keine gesicherten strukturellen Daten von IF_3 vorliegen und eine Strukturbestimmung aus den oben genannten Gründen bisher nicht erfolgreich war, sollen mit Hilfe eines geeigneten Derivates Rückschlüsse auf die Struktur von IF_3 getroffen werden. Hierfür bietet sich CF_3IF_2 an, das 1959 von *Schmeißer* und *Scharf* durch Direktfluorierung von CF_3I synthetisiert wurde.[25]

$$CF_3I + F_2 \xrightarrow{-80°C / CCl_3F} CF_3IF_2 \tag{1}$$

Die CF_3-Gruppe besitzt pseudo-Halogen ähnliche Eigenschaften, eine hohe chemische Inertheit und aufgrund der drei Fluor-Atome einen starken Elektronenzug. Eine Bestimmung der Kristallstruktur von CF_3IF_2 sollte sich daher dazu eignen, Rückschlüsse auf die Struktur von IF_3 zu zulassen.

Aufgrund der Größe und der Gruppen-Elektronegativität entspricht die CF_3-Gruppe eher dem Chlor als Fluor. [26] Um den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Struktur zu untersuchen, sollen im CF_3IF_2 die am Iod gebundenen Fluor-Atome nacheinander durch Chlor-Liganden ersetzt werden. Desweiteren sollen Umsetzungen mit CF_3IF_2 Aufschlüsse auf mögliche Reaktionen mit IF_3 liefern.

Die Hydrolyse von CF_3IF_2 führt theoretisch unter HF-Eliminierung zu $CF_3I(OH)_2$. Bedingt durch die Tendenz des Iods zur Ausbildung von I=O-Doppelbindungen erfolgt Weiterreaktion zu CF_3IO.[27] Der Ersatz der Hydroxy-Gruppen durch Methoxy-Gruppen erschwert bzw. verhindert Kondensationsreaktionen, so daß Aussagen über hydroxylierte und alkoxylierte Trifluormethyliod(III)-Verbindungen gemacht werden können.

Unsymmetrisch substituierte ternäre Iod(III)-Verbindungen, wie $CF_3I(Cl)F$ und $CF_3I(Cl)ONO_2$, konnten nur in wenigen Fällen isoliert werden und wurden meistens als reaktive Zwischenstufen beobachtet.[28-30] Es soll im Rahmen dieser Dissertation versucht werden, $CF_3I(Cl)OCH_3$ und $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ darzustellen und röntgenographisch zu untersuchen.

Durch Bestimmung der Kristallstruktur von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ ergibt sich, in Kombination mit den anderen genannten Verbindungen, eine ausreichende Datenmenge, um den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Bindungsverhältnisse in Trifluormethyliod(III)-Verbindungen zu untersuchen. Dies führt zu allgemeinen Aussagen und es wird möglich, Strukturen unbekannter Iod(III)-Verbindungen detaillierter vorauszusagen.

Anders als bei den Iod(III)-Verbindungen konnten von Iod in der Oxidationsstufe (V) sowohl das Iod(V)fluorid, IF_5, als auch das Iod(V)-oxid, I_2O_5, sowie das Iodosyltrifluorid, IF_3O, synthetisiert und röntgenographisch untersucht werden.[1, 31, 32] Der Übergang zur Sauerstoff-substituierten Verbindung bewirkt eine immer stärker werdende intermolekulare Verknüpfung im Kristallverband. Für das verbleibende Iodylfluorid, IO_2F, konnte keine Struktur ermittelt werden, die Schwingungsspektren deuten jedoch auf eine im Festkörper polymer vorliegende Struktur hin.[33, 34] Eine Kristallstrukturbestimmung von IO_2F soll genauen Aufschluß über die Bindungsverhältnisse liefern.

Abschließend soll der Methyl-Ester der unbekannten Difluoriodsäure, $IF_2(O)OH$, synthetisiert und strukturell untersucht werden. Difluoriodsäure soll nach dem VSEPR-Modell eine trigonal bipyramidale Struktur besitzen, in der die beiden Fluor-Atome die axialen Positionen besetzen.[5, 6] Die I-F-Bindungslängen sollten oberhalb der Summe der Kovalenzradien liegen, so daß eine intramolekulare H-F-Abspaltung und Bildung von IF_3O begünstigt ist. Um dies zu verifizieren, wird eine Untersuchung der Kristallstruktur von $IF_2(O)OCH_3$ angestrebt, in dem eine analoge I-F-Bindungsaufweitung vorliegen sollte.

Teil 1: Trifluormethyliod(III)-Verbindungen

3 Trifluormethyliod(III)-dihalogenide

Das erste Trifluormethyliod(III)-dihalogenid wurde 1959 von *Schmeißer* und *Scharf* in Form des CF_3IF_2 durch Direktfluorierung von CF_3I dargestellt [25] Die Verbindung erregte großes Interesse, da es sich um ein Derivat des zu der Zeit unbekannten IF_3 handelt. Es wurden weitere Synthesewege für CF_3IF_2 entwickelt. So berichtete *Rondestvedt* über den Einsatz von ClF_3, BrF_3 und BrF_5 als alternative Fluorierungsmittel zur Darstellung von Perfluoralkyliodfluoriden der Oxidationsstufen +III und +V. [35] Auch eine Fluorierung von CH_3I liefert CF_3IF_2 in guten Ausbeuten und hoher Reinheit. [36] Bei diesen Darstellungsmethoden fällt CF_3IF_2 als amorpher Festkörper an. Versuche, die Verbindung zu kristallisieren, schlugen fehl und die Charakterisierung erfolgte über ^{19}F-NMR- und Schwingungsspektroskopie.[37, 38] Aufgrund spektroskopischer Daten wurde für CF_3IF_2 eine Ψ-trigonal bipyramidale Struktur mit Fluor in den axialen Positionen vorgeschlagen.[38]

Die ersten spektroskopischen Hinweise auf die entsprechende Chlor-Verbindung, das CF_3ICl_2 erhielten *Naumann et al.* 1976 bei der Umsetzung von CF_3I mit $ClONO_2$.[39] In dieser Reaktion wurde als Zwischenstufe $CF_3I(Cl)ONO_2$ beobachtet, das sich in Lösung zu $CF_3I(ONO_2)_2$ und CF_3ICl_2 zersetzt.[39] Drei Jahre später gelang Reinelt die Synthese von CF_3ICl_2 durch Reaktion von CF_3IF_2 mit $SiCl_4$ gemäß Gl. 2.[40]

$$2\ CF_3IF_2 + SiCl_4 \xrightarrow{-78^\circ C} 2\ CF_3ICl_2 + SiF_4 \qquad (2)$$

Die Charakterisierung erfolgte über NMR- und Raman-Spektroskopie.[40, 41] Bei der Chlorierung von CF_3I wird CF_3ICl_2 nur in Spuren gebildet, die Ausbeute wird durch das Licht einer Hg-Lampe jedoch beträchtlich gesteigert.[40] Trifluormethylierungsreaktionen von I_2Cl_6 mit $Cd(CF_3)_2$ oder $Bi(CF_3)_3$ liefern CF_3ICl_2 in guten Ausbeuten.[42] Diese Synthesen besitzen aber aufgrund der Toxizität der Schwermetallverbindungen keinen hohen Stellenwert.

Während Iodtrichlorid im Festkörper als ein über Chlor verbrücktes Dimer vorliegt, besitzt $C_6H_5ICl_2$ eine trigonal bipyramidale Struktur.[7, 43] Durch Substitution des Phenylringes gegen eine sterisch weniger anspruchsvolle CF_3-Gruppe soll geklärt werden, inwieweit eine Annäherung an die dimere Struktur des I_2Cl_6 erfolgt.

Die letzte der drei bekannten Trifluormethyliod(III)-dihalogen-Verbindungen is $CF_3I(Cl)F$. Es wurde 1995 dargestellt und mittels NMR- und Schwingungsspektroskopie charakterisiert.[28] $CF_3I(Cl)F$ ist ein Derivat der ternären Interhalogene IC_2F und IF_2Cl, deren Existenz nicht zweifelsfrei geklärt ist.[44, 45]

3.1 Trifluormethyliod(III)-difluorid, CF_3IF_2

3.1.1 Bildung und Stabilität

CF_3IF_2 wird bei der Reaktion von CF_3I mit CF_3OCl bei –50°C erhalten. Im ersten Reaktionsschritt erfolgt unter oxidativer Addition von CF_3OCl an CF_3I und CF_2O-Abspaltung die Bildung von $CF_3I(Cl)F$ (Gl. 3). Dieses reagiert in einem zweiten Schritt gemäß Gl. 4 mit weiterem CF_3OCl unter Komproportionierung und Bildung von Cl_2 zu CF_3IF_2.

$$CF_3I + CF_3OCl \xrightarrow{-78°C} CF_3I(Cl)F + CF_2O \tag{3}$$

$$CF_3I(Cl)F + CF_3OCl \xrightarrow{-50°C} CF_3IF_2 + C_2 + CF_2O \tag{4}$$

Der farblose, kristalline Feststoff ist sehr hydrolyseempfindlich und zersetzt sich oberhalb 0°C. Unter Schutzgas (N_2) ist CF_3IF_2 bei -70°C mehrere Monate lang unzersetzt haltbar.

3.1.2 Schwingungsspektr

Die Zuordnung der Schwingungsspektren von CF_3IF_2 erfolgt im Vergleich zu der von *Lehman*, *Naumann* und *Stopschinski* vorgenommenen.[38]

Die von *Naumann et al.* vorausgesagte C_s-Symmetrie wird aufgrund der Auswertung der Einkristallröntgenstrukturanalyse und der Spektren bestätigt. Ausgehend von der ekliptischen Konformation ergibt sich jedoch eine geringe Abweichung von ca. 8° zwischen der Spiegelebene σ und den C-F-Bindungen der CF_3-Gruppe (Abb. 2). Es resultieren insgesamt 15 Grundschwingungen, wovon 13 beobachtet werden. Die Schwingungsfrequenzen sind in Tab. 1 den von *Naumann et al.* gemessenen gegenübergestellt.[38]

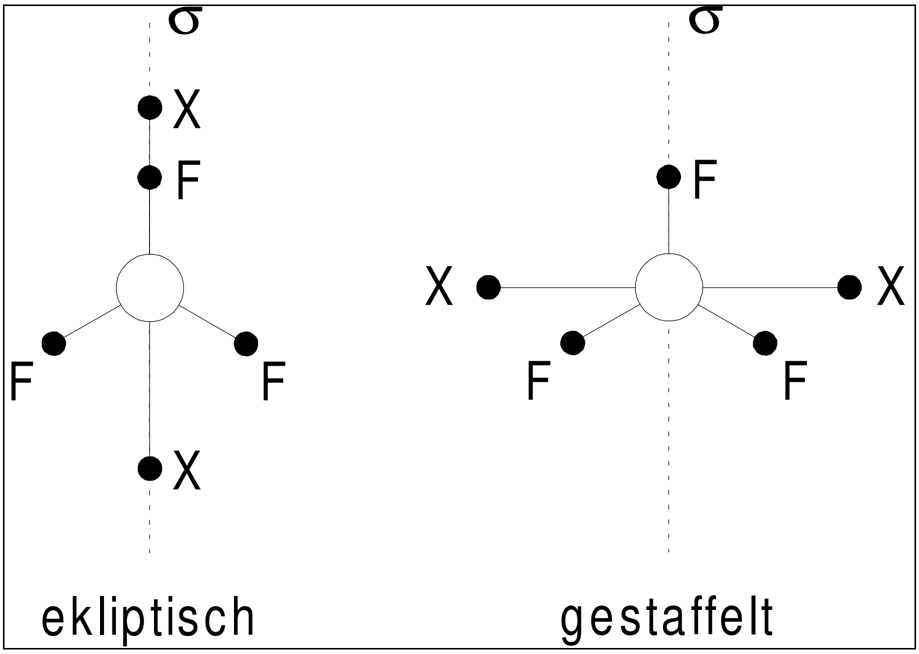

Abb. 2: *Vergleich der ekliptischen und gestaffelten Konformation von CF_3IX_2 (X = F, Cl)*

Die symmetrische Valenzschwingung der IF_2-Gruppe bei 499 cm^{-1} wird als stärkste Linie im Raman-Spektrum beobachtet, während ν_{as} IF_2 bei 477 cm^{-1} nur im IR-Spektru registriert wird. Die Deformationen δ IF_2 und γ CIF_2 werden den Schwingungen bei 213 cm^{-1} und 263 cm^{-1} zugeordnet. Für die CF_3-Gruppe werden die Deformations-schwingungen bei 248 cm^{-1}, 546 cm^{-1} sowie 756 cm^{-1} und die Valenzschwingungen im Bereich von 1056 cm^{-1} bis 1232 cm^{-1} beobachtet. Die von *Naumann et al.* gemessene schwache Linie bei 1050 cm^{-1} konnte von uns nicht detektiert werden.[38] Die C-I-Streckschwingung liegt bei 285 cm^{-1} und zeigt eine gute Übereinstimmung zu der im CF_3I von 284 cm^{-1}.[46]

Tabelle 1: *Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von CF_3IF_2*

Raman		IR		Zuordnung
T = -78°C	*T* = -100°C [38]	*T* = -70°C	*T* = -250°C [38]	
		1296 w	1295 vw	
		1232 vs, sh	1218 vs	
		1199 vs	1194 vs	ν_{as} CF_3
1108 (24)	1110 (8)			ν_{as} CF_3
			1065 vs, sh	
	1050 (2)	1056 vs	1054 vs	ν_s CF_3
		1025 s, sh	1026 m, sh	
756 (41)	760 (24)		754 s	δ_s CF_3
	745 (3)	747 s	745 s	
			726 w	
692 (8)				
		668 w		
		608 w		
546 (10)	545 (4)	553 m	548 w	δ_{as} CF_3
			525 w	
499 (100)	500 (100)	506 s		ν_s IF_2
			490 s	
		477 m	476 vs	ν_{as} IF_2
	475 (3)			δ CF_3
			466 s	
		457 m		
			448 vs	
324 (7)		324 w		
			288 s	
285 (44)	285 (30)	281 m		ν CI
			280 w	
263 (14)	265 (10)			γ IF_2
248 (12)	250 (8)			ρ CF_3
213 (10)	213 (4)			δ IF_2
80 (29)	82 (8)			Gitterschwingung
67 (23)	67 (3)			Gitterschwingung
51 (41)	52 (8)			Torsion

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

3.1.3 Einkristallstrukturbestimmung von CF_3IF_2

CF_3IF_2 kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 850,9(1) pm und c = 1232,4(2) pm. Die Lagen der Iod-Atome wurden mit Hilfe der Patterson Methode ermittelt und die Kristallstruktur über Direkte Methoden in P1 gelöst. Unter Berücksichtigung der Fluor-Atome der CF_3-Gruppe konnte mit dem Programm MISSYM (Le Page, 1987) keine höhere Symmetrie ermittelt werden.[47] Wurden sie unberücksichtigt gelassen, so ergab sich mit den in MISSYM gefundenen Symmetrieelementen (vierzählige Drehinversionsachse, zweizählige Drehachse, "Diamond" Gleitspiegelebene) und den Raumgruppenvorschlägen aus X-PREP die Raumgruppe $I\bar{4}2d$ (Nr.122). Die systematischen Auslöschungen (hhl) 2h+l=4n+1 und (0kl) k+l=2n+1 entsprechen dieser Raumgruppe und die Struktur wurde über die Matrix (1 0 0, 0 1 0, 1 1 2) von P1 nach $I\bar{4}2d$ transformiert. Die CF_3-Gruppe ist fehlgeordnet und die Lagen der Fluor-Atome der CF_3-Gruppe haben Besetzungsfaktoren von 0,5. Der Flack x-Parameter liegt bei 0,19 und die absolute Struktur konnte nicht zweifelsfrei bestimm werden. Die R-Werte [$I>2\sigma(I)$] betragen R1 = 0,0239 und wR2 = 0,0412. Bindungslängen, -winkel sowie bindende intermolekulare Kontakte von CF_3IF_2 sind in Tab. 2 aufgeführt.

Das Molekül hat dem VSEPR-Modell und der Regel von *Bent* entsprechend eine verzerrt trigonal bipyramidale Struktur mit den beiden Fluor-Atomen in den apikalen Positionen (Abb. 3).[5, 6, 48] Ähnliche Geometrien werden im ClF_3 und BrF_3 gefunden.[3, 21]

Da CF_3IF_2 ein Trifluormethyl-substituiertes Derivat von IF_3 ist, und von IF_3 keine Kristallstrukturanalyse vorliegt, können ausgehend von CF_3IF_2 Abschätzungen für di Struktur von IF_3 gemacht werden. Die I-F-Bindungslängen im CF_3IF_2 betragen 198,2(2) pm und liegen oberhalb der Summe der Kovalenzradien Iod-Fluor von 192 pm.[49] Unter Annahme einer T-förmigen Struktur wurden die I-F-Bindungen im IF_3 zu 197,1 pm (ap), 190,1 pm (eq) berechnet.[50] Die Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung zu den für CF_3IF_2 experimentell bestimmten Daten. Dies wird auch durch den Vergleich mi I-F-Bindungslängen anderer Verbindungen bestätigt. So betragen die I-F-Bindungslängen in IF_2^- (207,5 pm-208,2 pm), IF_4^- (200,0 pm-201,8 pm), IF_6^- (182,1 pm-211,4 pm), IF_5 (175 pm(ap), 187 pm(eq)) und CF_3IF_4 (190,4 pm–192,5 pm).[1, 51-53] Der F-I-F-Winkel im CF_3IF_2 ist aufgrund der Abstoßung durch die beiden freien Elektronenpaare am Iod-Atom auf 165,4(2)° verengt.

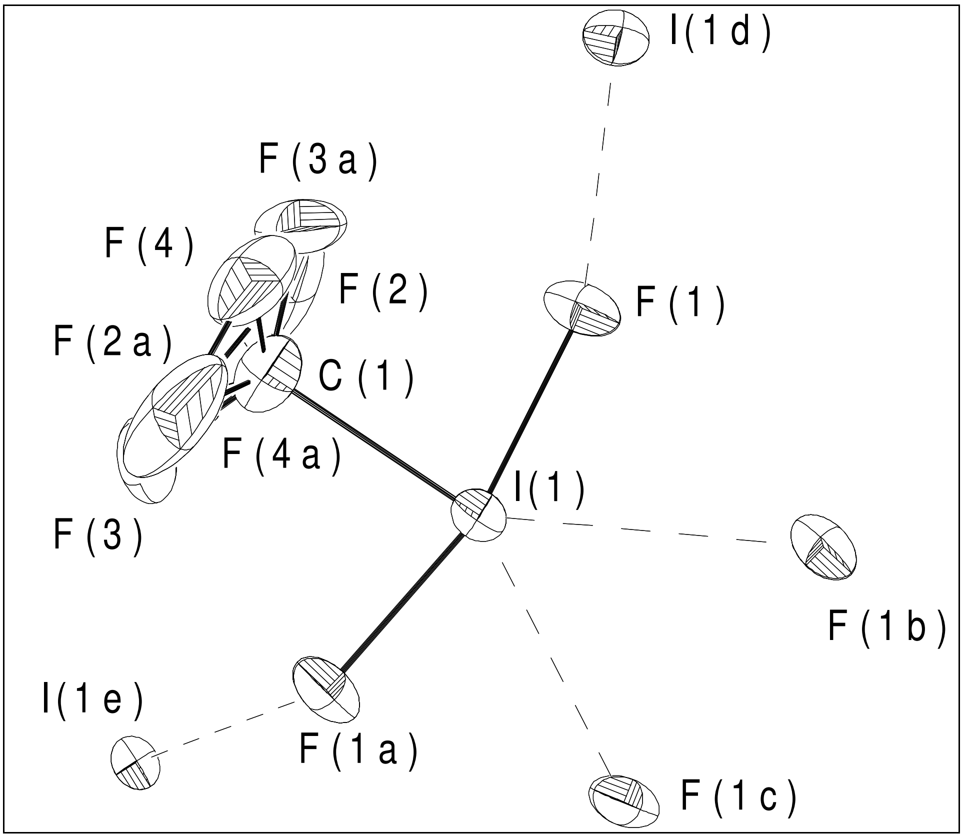

Abb. 3: *Darstellung eines CF_3IF_2 Moleküls mit bindenden intermolekularen Kontakten (50% Schwingungsellipsoide). Symmetrietransformationen sind: a = x, -1/2-y, 1/4 -z; b = 1-y, -1+x, -z; c = 1-y, 1/2-x, 1/4+z; d = 1+y, 1-x, -z; e = 1/2-y, -3/2+x, 1/2-z.*

Jedes CF_3IF_2 Molekül geht vier bindende intermolekulare I-F-Kontakte mit einer Länge von 295,0(2) pm zu vier weiteren Molekülen ein (Abb. 3). Zwe Kontakte werden über die apikalen Fluor-Atome und zwei über das Iod-Atom ausgebildet. Das Iod-Atom erreicht eine verzerrt pentagonal planare Umgebung mit Winkeln I-F····I von 129,02(11)° und F····I····F von 63,76(8)°. Die Moleküle sind im Kristallverband durch die bindenden I -F-Kontakte in Form von Zick-Zack-Ketten untereinander verknüpft (Abb. 4).

Tabelle 2: *Bindungslängen [pm] und -winkel [°] sowie Längen [pm] und Winkel [°] bindender intermolekularer Kontakte von CF_3IF_2* [a]

I(1)-F(1)	198,2(2)	F(1)-I(1)-F(1a)	165,4(2)
I(1)-F(1a)	198,2(2)	F(1)-I(1)-C(1)	82,71(9)
I(1)-C(1)	217,4(6)	F(1a)-I(1)-C(1)	82,71(9)
F(2)-C(1)	135,2(8)	F(2)-C(1)-I(1)	106,2(5)
F(3)-C(1)	128,6(8)	F(3)-C(1)-I(1)	110,7(6)
F(4)-C(1)	123,5(7)	F(4)-C(1)-I(1)	112,9(5)
		F(3)-C(1)-F(2)	105,9(6)
I(1)····F(1b)	295,0(2)	F(4)-C(1)-F(2)	107,6(7)
I(1)····F(1c)	295,0(2)	F(4)-C(1)-F(3)	113,0(6)
F(1b)····I(1)····F(1c)	63,76(8)		
I(1)-F(1)····F(1d)	129,02(11)		

[a] Symmetrietransformation: a = x, -1/2-y, 1/4-z; b = -1+x, 1-y, -z; c = 1/2-x, 1-y, 1/4+z; d = 1-x, 1+y, -z;

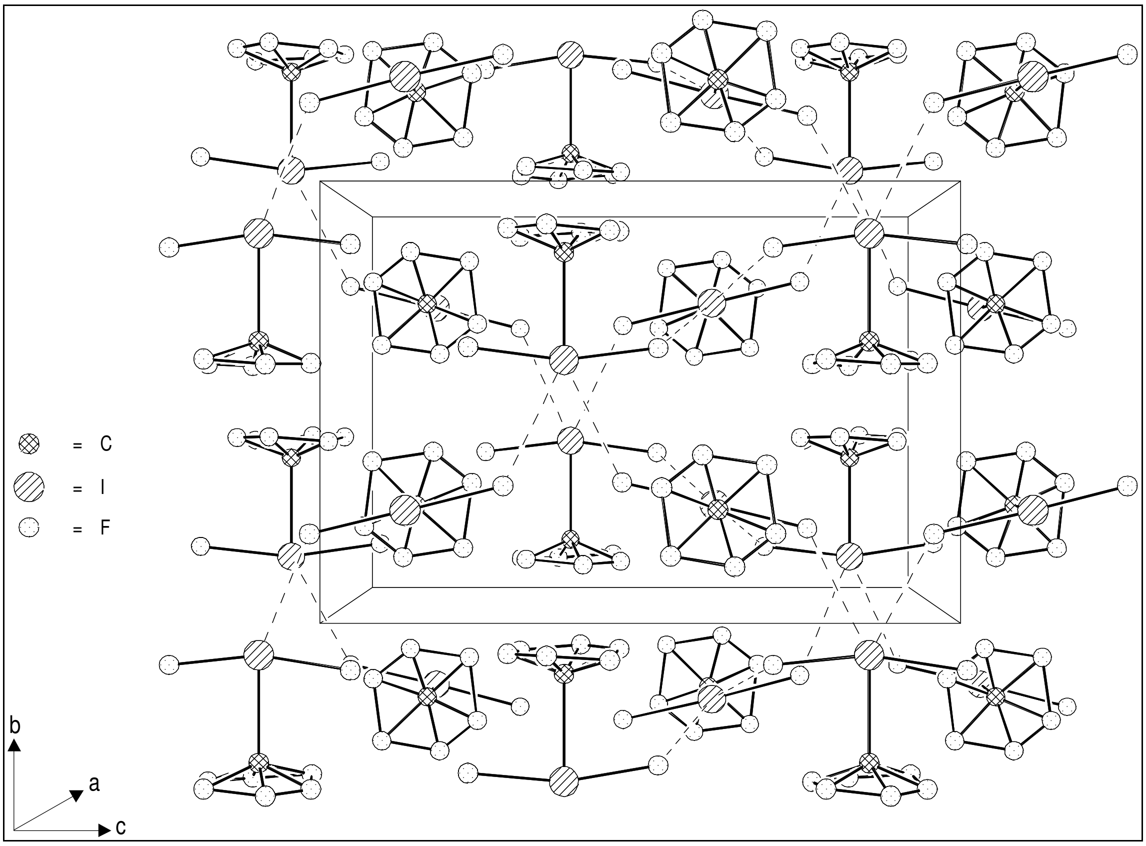

Abb. 4: *Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CF_3IF_2 mit Elementarzelle.*

3.2 Trifluormethyliod(III)-dichlorid, CF_3ICl_2

3.2.1 Bildung und Stabilität

Während CF_3IF_2 durch Direktfluorirung von CF_3I dargestellt werden kann, führt die Reaktion von CF_3I und Cl_2 erst unter Bestrahlung mit einer Hg-Lampe zu CF_3ICl_2.[25, 40] Eine Alternative stellt die Umsetzung von $CF_3I(Cl)F$ mit $(CH_3)_3SiCl$ gemäß Gl. 5 dar.

$$CF_3I(Cl)F + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{-40°C} CF_3ICl_2 + (CH_3)_3SiF \qquad (5)$$

Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ und das resultierende, blaß gelbe CF_3ICl_2 läßt sich durch Entfernen des entstandenen Trimethylfluorsilans bei –50°C im dynamischen Vakuum isolieren. Triebkraft der Reaktion ist die Bildung der thermodynamisch begünstigten Si-F-Bindung (D_o = 565 kJ/mol) an Stelle der S -Cl-Bindung (D_o = 381 kJ/mol).[54]

3.2.2 Schwingungsspektr

IR- und Raman-Spektren von CF_3ICl_2 sind in Abb. 5 abgebildet. Schwingungsfrequenzen sind in Tab. 3 im Vergleich mit den von *Reinelt* gemessenen aufgeführt [40] CF_3ICl_2 besitzt C_s-Symmetrie mit 15 sowohl Raman- als auch IR-aktiven Grundschwingungen. Die Zuordnung erfolgt auf Basis der ekliptischen Konformation entsprechend dem CF_3IF_2.

Die symmetrischen ICl_2-Valenzschwingungen werden bei 292 cm^{-1} und die asymmetrischen bei 265 cm^{-1} beobachtet. *Reinelt* konnte durch Aufnahme von Polarisations-Raman-Spektren zeigen, daß im CF_3ICl_2 die ν_s ICl_2 bei höheren Wellenzahlen liegt, als die ν_{as} ICl_2.[40] Die ICl_2-Deformationsschwingungen liegen im Bereich zwischen 141 und 163 cm^{-1}. Die C-I-Valenzschwingung wird erwartungsgemäß bei 279 cm^{-1} gemessen und ist vergleichbar zu der im CF_3I (284 cm^{-1}) und der im CF_3IF_2 (285 cm^{-1}).[46] Für die CF_3-Gruppe werden die Valenzschwingungen zwischen 1024 und 1277 cm^{-1} und die symmetrische Deformationsschwingung (δ_s CF_3) bei 750 cm^{-1} (Raman bzw. 739 cm^{-1} (IR) beobachtet. Die asymmetrische CF_3-Deformationsschwingung (δ_{as} CF_3) wird aufgrund ihrer geringen Raman-Aktivität nur im IR-Spektrum als schwache Bande bei 546 cm^{-1} registriert. Die ρ CF_3 und ν_{as} ICl_2 liegen im gleichen

Erwartungsbereich, so daß für diese beiden Schwingungen keine exakte Zuordnung getroffen werden kann.

Tabelle 3: *Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für CF_3ICl_2*

Raman T = -196°C	Raman T = -100°C [40]	IR T = -40°C	Zuordnungsvorschlag
		1705 vw	δ_s CF_3 + ν_s CF_3
1245 (0,1)		1277 w	ν_{as} CF_3
1226 (0,1)		1220 vs	ν_{as} CF_3
1059 (0,3)	1054 (0,3)	1024 m	ν_s CF_3
		991 m	
750 (0,6)	745 (0,9)	739 m	δ_s CF_3
		546 vw	δ_{as} CF_3
292 (10,0)	288 (10,0)	291 vs	ν_s ICl_2
279 (1,1)	275 (0,9)	278 vs	ν CI
265 (1,9)	262 (2,4)	262 vs	ν_{as} ICl_2
247 (2,9)	244 (2,6)		ρ CF_3
163 (0,5)	160 (0,6)		γ ICl_2
154 (0,3)			
145 (0,9)	141 (1,0)		δ ICl_2
92 (1,1)	89 (1,4)		Gitterschwingung
72 (0,4)	65 (0,4)		Gitterschwingung
	41 (2,4)		Gitterschwingung

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach

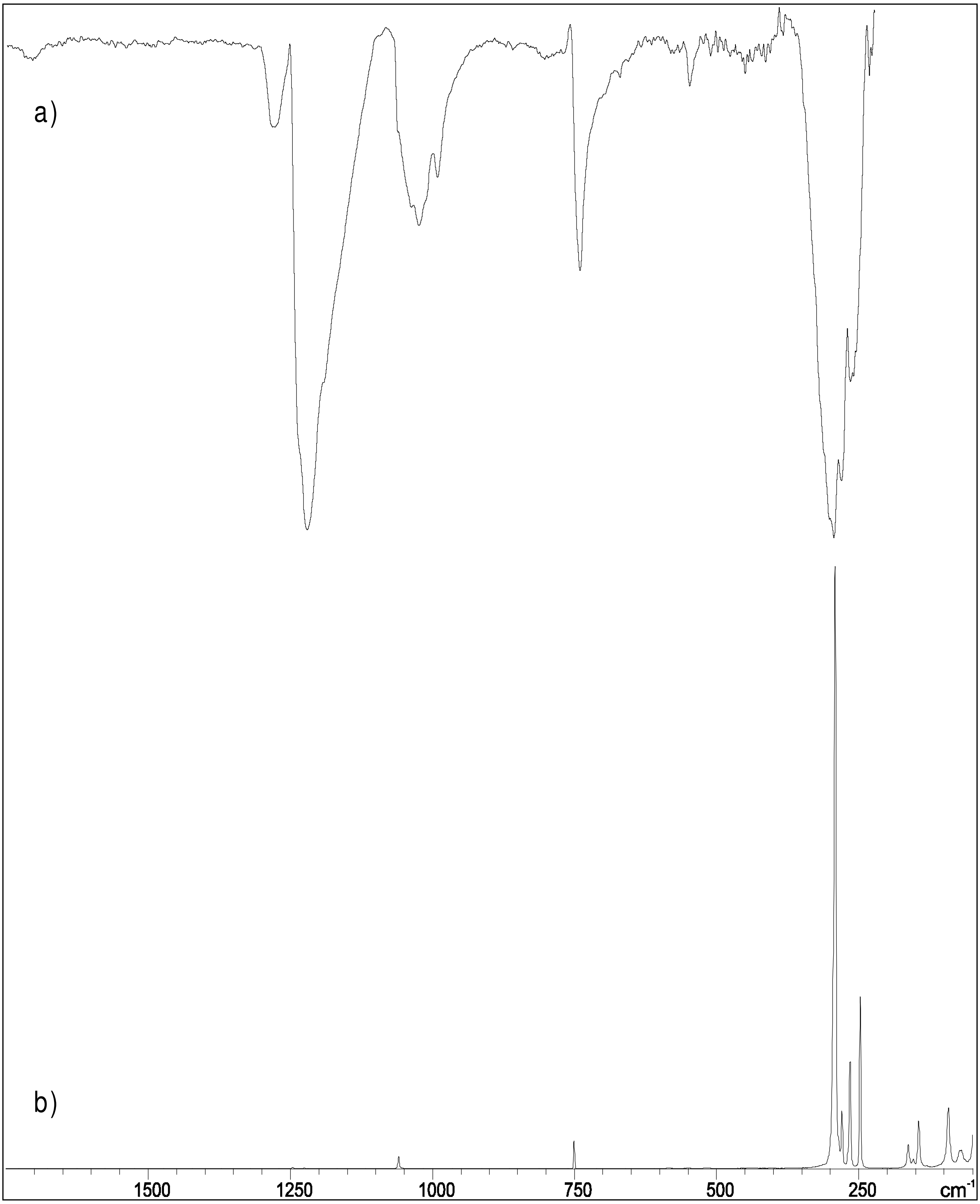

Abb. 5: *a) IR- und b) Raman-Spektrum von CF_3ICl_2. (IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei ca. –40°C, Raman-Spektrum bei –196°C)*

3.2.3 Einkristallstrukturbestimmung von CF_3ICl_2

CF_3ICl_2 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Cmca mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 699,0(1) pm, b = 798,5(1) pm, c = 2117,7(1) pm. Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die R-Werte [I>2σ(I)] betragen R1 = 0,0341 und wR_2 = 0,0631. Bindungsabstände, -winkel und bindende intermolekulare Kontakte sind in Tab. 4 aufgelistet.

Das Molekül hat eine verzerrt T-förmige Struktur mit den Chlor-Atomen in den axialen Positionen (Abb. 6). Aufgrund des sterischen Anspruchs der freien E lektronenpaare am Iod-Atom ist der Cl -I-Cl-Bindungswinkel auf 171,62(9)° verengt. Die I -Cl-Bindungslängen betragen 247,8(2) pm und 245,7(2) pm und liegen signifikant oberhalb der Summe der Kovalenzradien von 227 pm.[49] Die Bindungsaufweitung läßt sich durch das Vorliegen von 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen erklären, die über das p_z-Orbital des Iod-Atoms gebildet werden.[18, 55] In Tab. 5 sind I-Cl-Bindungslängen und -winkel ausgewählter Verbindungen aufgeführt. Ein Vergleich von CF_3ICl_2 mit $C_6H_5ICl_2$ und $TripICl_2$ (Trip = 2,4,6-i-$Pr_3C_6H_2$) zeigt, daß die I-Cl-Bindungslängen nahezu konstant sind, die bindenden intermolekularen Kontakte jedoch mit steigendem sterischen Anspruch des äquatorialen Liganden signifikant länger werden.[43, 56] In allen diesen Verbindungen wird durch sekundäre Bindungen eine verzerrt quadratisch planare Umgebung für das Iod-Atom erreicht (Abb. 6), ähnlich der im ICl_4^-.[10] Im ICl_3 ist diese Verknüpfung so stark, daß es im Festkörper nur als Dimer vorliegt.[7] Die bindenden I -Cl-Kontakte im CF_3ICl_2 haben Längen von 332,4(3) pm und bilden Ketten seitenverknüpfter, fünfgliedriger Ringe

(Abb. 6). Die CF_3-Gruppen besetzen die Seitenpositionen der Ringe und gehen keine Kontakte ein, die unterhalb der Summen der jeweiligen Van der Waals-Radien liegen.[49]

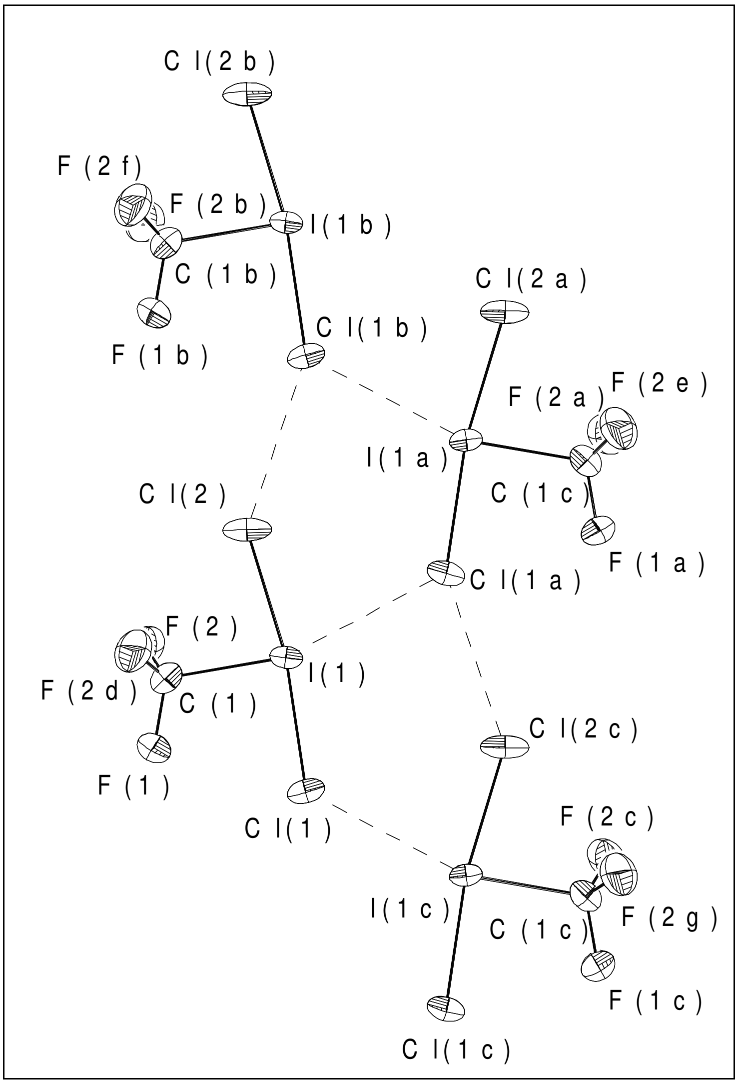

Abb. 6: *Darstellung von vier CF_3ICl_2 Molekülen mit bindenden intermolekularen Kontakten (50% Schwingungsellipsoide). Die Länge der bindenden I -Cl-Kontakte beträgt 332,4(3) pm der Cl-Cl-Abstand 336,1(3) pm. Die aus diesen Kontakten resultierenden Winkel sind: Cl(2)-Cl(1b)-I(1a) 81,08(7)°, Cl(1b)-I(1a)-Cl(1a) 109,15(7)°, I(1a)-Cl(1a)-I(1) 126,15(9)°, Cl(1a)-I(1)-Cl(2) 79,23(8)° und I(1)-Cl(2)-Cl(1b) 144,40(13)°. Symmetrietransformationen: a = x, -1/2+y, 3/2 -z; b = x, 1-y, z; c = x, 1/2+y, 3/2+z; d = 1-x, y, z; e = 1-x, -1/2+y, 3/2-z; f = 1-x, -1+y, z; g = 1-x, 1/2+y, 3/2-z.*

In Abb. 7 ist eine Ansicht der Elementarzelle von CF_3ICl_2 mit nächster Umgebung dargestellt. Die Moleküle sind in Schichten parallel zur b -c-Ebene angeordnet. Der kürzeste I -Cl-Abstand zwischen zwei Schichten beträgt 383,8 pm - Summe der Van der Waals-Radien ist 373 p -, womit bindende, intermolekulare Kontakte zwischen Atomen verschiedener Schichten ausgeschlossen werden können.[49]

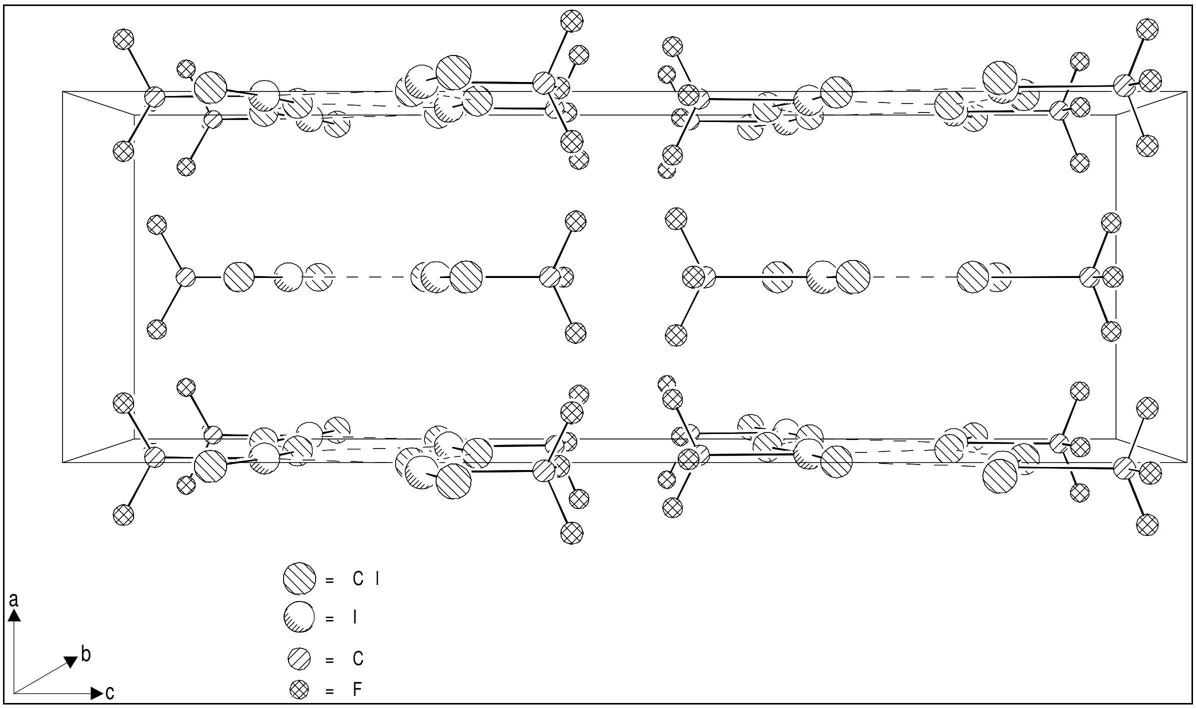

Abb. 7: *Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CF_3ICl_2 in b-Richtung mit Elementarzelle. Die Moleküle bilden Schichten parallel zur b-c-Ebene.*

Die C-I-Bindungslänge ist mit 222,9(10) pm vergleichbar zu denen in anderen Trifluormethyliod-Verbindungen wie CF_3IF_2 (217,4(6) pm), CF_3IF_4 (222(1) pm) oder $CF_3I(ONO_2)_2$ (221,2(4) pm).[30, 53] Die CF_3-Gruppe ist erwartungsgemäß nahezu tetraedrisch mit F-C-F-Winkeln von 110,0(6)° und 111,1(8)° und C-F-Bindungslängen von 129,9(7) pm und 130,3(10) pm.

Tabelle 4: *Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von CF_3ICl_2 [a]*

I(1)-Cl(1)	247,8(2)	Cl(1)-I(1)-Cl(2)	171,62(9)
I(1)-Cl(2)	245,7(2)	Cl(1)-I(1)-C(1)	88,7(3)
I(1)-C(1)	222,9(10)	Cl(2)-I(1)-C(1)	82,9(3)
F(1)-C(1)	130,3(10)	F(1)-C(1)-I(1)	109,9(6)
F(2)-C(1)	129,9(7)	F(2)-C(1)-I(1)	107,9(6)
F(2a)-C(1)	129,9(7)	F(2a)-C(1)-I(1)	107,9(6)
		F(1)-C(1)-F(2)	110,0(6)
		F(1)-C(1)-F(2a)	110,0(6)
		F(2)-C(1)-F(2a)	111,1(8)

[a] Symmetrietransformation: a = 1-x, y, z.

Tabelle 5: *I-Cl-Bindungslängen [pm], Längen von bindenden intermolekularen I·····Cl-Kontakten [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [°] für verschiedene Verbindungen*

Verbindung	I-Cl Bindungslänge	I·····Cl Kontaktlänge	I-C 2 Bindungswinkel
I_2Cl_6 [7]	238	355	172
	239	357	
	268 (verbrückend)	360	
	272 (verbrückend)		
CF_3ICl_2	247,8(2)	332,4(3)	171,62(9)
	245,7(2)		
$C_6H_5ICl_2$ [43]	245,0(15)	340	nicht verfügbar (a)
$TripICl_2$ (b),[56]	245,7(2)	349,0(2)	176,8(1)
	253,0(1)		

(a) : Kein Wert veröffentlicht.

(b) : Trip = 2,4,6-i-$Pr_3C_6H_2$

3.3 Trifluormethyliod(III)-chlorid fluorid, $CF_3I(Cl)F$

3.3.1 Bildung und Stabilität

Die Darstellung des $CF_3I(Cl)F$ erfolgt durch Reaktion von CF_3I mit CF_3OCl bei –78°C unter oxidativer Addition und CF_2O-Abspaltung gemäß Gl 6.[28]

$$CF_3I + CF_3OCl \xrightarrow{-78°C} CF_3I(Cl)F + CF_2O \qquad (6)$$

Der erhaltene farblose, kristalline Feststoff zersetzt sich oberhalb –30°C und ist sehr hydrolyseempfindlich. In Lösung (SO_2 bzw. CH_3CN) neigt $CF_3I(Cl)F$ bereits be Temperaturen oberhalb –50°C zur Symmetrisierung in CF_3IF_2 und CF_3ICl_2.[28]

3.3.2 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(Cl)F$

$CF_3I(Cl)F$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Cmca mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 689,8(1) pm, b = 731,0(1) pm, c = 2012,7(1) pm und ist isotyp zu CF_3ICl_2. Die Struktur wurde mit Patterson Methoden und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die R-Werte $[I>2\sigma(I)]$ betragen R1 = 0,0372 und wR_2 = 0,0981.

Das Molekül besitzt wie die zuvor beschriebenen CF_3IF_2 und CF_3ICl_2 eine verzerr Ψ-trigonal bipyramidale Struktur, in der die axialen Positionen durch Chlor- und Fluor-

Atome besetzt sind (Abb. 8). Bindungslängen und -winkel, sowie bindende intermolekulare Kontakte von $CF_3I(Cl)F$ sind in Tab. 3 aufgeführt.

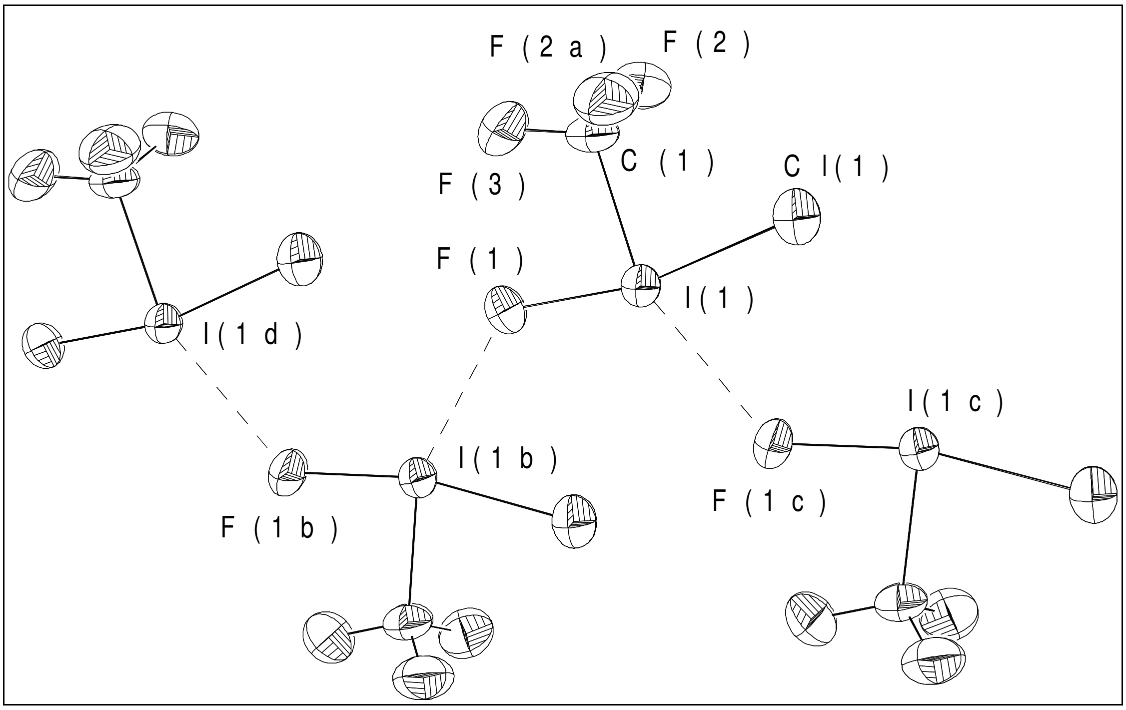

Abb. 8: *Darstellung von vier $CF_3I(Cl)F$ Molekülen mit bindenden intermolekularen Kontakten (50% Schwingungsellipsoide). Die Länge der bindenden I -F-Kontakte beträgt 287,0(6) pm und es resultiert eine ähnliche Verknüpfung wie im CF_3ICl_2 (siehe Abb. 6). Symmetrietransformationen sind: a = -x, y, z; b = x, 1/2+y, 1/2-z; c = x, -1/2+y, 1/2-z; d = x, -1+y, z*

In trigonalen Bipyramiden lassen sich die axialen Bindungen als 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen beschreiben, wobei sich zwei Elektronen in einem nichtbindenden Orbital befinden. In diesen Bindungen, die über das p_z-Orbital des Iod-Atoms gebildet werden, ist die Elektronendichte in den terminalen Positionen lokalisiert. [55] Gemäß der Regel von *Bent* wird eine Stabilisierung des jeweiligen Moleküls durch stark elektronegative Liganden in diesen Positionen bewirkt [48] Besitzen die axialen Liganden gleiche Elektronegativitäten, so liegen die Bindungslängen zum Zentralatom oberhalb der Summe der jeweiligen Kovalenzradien.[55] Weisen die Liganden unterschiedliche Elektronegativitäten auf, so ist die Bindung zum elektronegativeren Liganden aufgeweitet und liegt oberhalb der Summe der Kovalenzradien. Die Bindung zum weniger elektronegativen Liganden entspricht nahezu einer Einfachbindung.[55] Dieser Effekt steigt mit zunehmenden Unterschieden in Größe und Elektronegativität. Ein Vergleich der drei beschriebenen Trifluormethyliod(III)-dihalogenide zeigt, daß die I -F-Bindung i $CF_3I(Cl)F$ mit 202,3(6) pm signifikant länger ist, als im CF_3IF_2 (198,2(2) pm) und ca. 10 pm über der Summe der Kovalenzradien Iod-Fluor liegt [49] Gemäß dem zuvor beschriebenen Prinzip, ist die I-Cl-Bindung von $CF_3I(Cl)F$ mit 241,2(3) pm um ca. 5 pm zum CF_3ICl_2 (245,7(2) pm bzw. 247,8(2) pm) kürzer. Die C -I-Bindung liegt mit einer Länge von 219,7(11) pm im typischen Bereich für solche Bindungen.

Während im CF_3ICl_2 bindende intermolekulare I-Cl-Kontakte mit einer Länge von 332,4(3) pm zur Ausbildung von Ketten fünfgliedriger Ringe führen (Abb. 6), liegen i $CF_3I(Cl)F$ nur I -F-Kontakte vor, welche bindende Wechselwirkungen aufweisen. Die Längen dieser bindenden Kontakte beträgt 323,3(3) pm und es resultiert eine verzerr quadratisch planare Umgebung für das Iod-Atom (Abb. 8). Die CF_3-Gruppen gehen keine Kontakte unterhalb der Summen der jeweiligen Van der Waals-Radien ein.

Tabelle 6: *Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $CF_3I(Cl)F$* [a]

I(1)-F(1)	202,3(6)	F(1)-I(1)-Cl(1)	167,3(2)
I(1)-Cl(1)	241,2(3)	Cl(1)-I(1)-C(1)	83,0(3)
I(1)-C(1)	219,7(11)	F(1)-I(1)-C(1)	84,2(4)
F(2)-C(1)	130,4(9)	F(2)-C(1)-I(1)	109,4(6)
F(2a)-C(1)	130,4(9)	F(2a)-C(1)-I(1)	109,4(6)
F(3)-C(1)	130,5(15)	F(3)-C(1)-I(1)	110,6(7)
		F(2)-C(1)-F(2a)	109,8(9)
		F(2)-C(1)-F(3)	108,8(7)
		F(2a)-C(1)-F(3)	108,8(7)

[a] Symmetrietransformation: a = 1-x, y, z.

4 Ternäre Trifluormethyliod(III)-Verbindungen

Die Darstellung von Iod(III)-Verbindungen erfolgt im wesentlichen über zwei Synthesewege. Im ersten Fall wird eine Iod(I)-Komponente durch oxidative Addition in die gewünschte Oxidationsstufe +III überführt. Beispiele hierfür sind die Reaktionen von CF_3I mit F_2 oder Cl_2, welche zu CF_3IF_2 bzw. CF_3ICl_2 führen.[25, 40] Hervorzuheben sind solche Reaktionen, welche zu unsymmetrisch substituierten Produkten führen, da diese meistens sehr instabil sind und zur Symmetrisierung neigen. So wurden durch Reaktion von CF_3I mit $ClONO_2$ bzw. CF_3OCl die ternären Verbindungen $CF_3I(Cl)ONO_2$ und $CF_3I(Cl)F$ dargestellt.[28-30] Diese Art von Verbindungen sind häufig Zwischenstufen bei der zweiten Synthesemöglichkeit, der nukleophilen Substitution an Iod(III)-Molekülen. *Naumann et al.* gelang bei der Reaktion von CF_3IF_2 mit Trifluoressigsäureanhydrid der NMR-spektroskopische Nachweis von $CF_3I(F)OCOCF_3$. Sie konnten die Verbindung jedoch nicht isolieren. [57] Die Chlor-substituierte Verbindung $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ wird bei der Darstellung von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ ausgehend von CF_3ICl_2 und $AgOCOCF_3$ als Zwischenstufe vermutet.[58] Es fehlen jedoch Meßdaten, welche die Existenz dieses Moleküls belegen.

Um den Einfluß eines Sauerstoffliganden auf die Bindungsverhältnisse in ternären Iod(III)-Verbindungen zu untersuchen, bietet sich die Substitution eines Halogenliganden durch eine OH-Gruppe an. Sie ist isoelektronisch zu Fluor und sterisch wenig anspruchsvoll. Die Verbindung $CF_3I(X)OH$ (mit X = F, Cl) sollte sich jedoch rasch unter Bildung von HX und CF_3IO zersetzen. Zur Vermeidung der HX-Abspaltung bietet sich der Übergang von der OH-Gruppe zur Methoxy-Gruppe an. Von besonderem Interesse ist hierbei die Darstellung von $CF_3I(Cl)OCH_3$, da in Kombination mit $CF_3I(Cl)OCOCF_3$

Aussagen über die Bindungsverhältnisse in $CF_3I(Cl)OCF_3$ möglich sind, welches bei der Darstellung von $CF_3I(Cl)F$ als Zwischenstufe vermutet wird.[28]

4.1 Trifluormethyl(methoxy)iod(III)-chlorid, $CF_3I(Cl)OCH_3$

4.1.1 Bildung und Stabilität

Bei der Reaktion von $CF_3I(Cl)F$ mit $(CH_3)_3SiOCH_3$ gemäß Gl. 7 wird nahezu quantitativ $CF_3I(Cl)OCH_3$ gebildet.

$$CF_3I(Cl)F + (CH_3)_3SiOCH_3 \xrightarrow{-80°C} CF_3I(Cl)OCH_3 + (CH_3)_3SiF \qquad (7)$$

$CF_3I(Cl)OCH_3$ läßt sich durch Entfernen des entstandenen Trimethylfluorsilans bei -70°C im dynamischen Vakuum als farbloser, kristalliner Feststoff isolieren. Triebkraft der Reaktion ist die Bildung der thermodynamisch begünstigten Si-F-Bindung in $(CH_3)_3SiF$.[54] Da die I-F-Bindung im $CF_3I(Cl)F$ sehr lang ist, ist hier eine Sollbruchstelle vorgegeben und die Reaktion läuft bei –80°C ab. Tiefe Temperaturen sind notwendig, da sich $CF_3I(Cl)OCH_3$ bereits oberhalb -40°C thermisch zersetzt und in Lösung zur Symmetrisierung neigt.

4.1.2 NMR-Spektren

Das ^{19}F-NMR Spektrum weist ein Signal bei δ = -29,68 ppm (s, CF_3) auf, welches im typischen Bereich für Trifluormethyl-substituierte Iod(III)-Verbindungen liegt und der CF_3-Gruppe zugeordnet wird. Diese ergibt im ^{13}C-Spektrum ein Quartett bei

$\delta = 83{,}09$ ppm mit einer ^1J-Kopplung von 344 Hz. Die Signale be $\delta = 67{,}47$ ppm (^{13}C) und $\delta = 4{,}13$ ppm (^1H) werden der CH_3-Gruppe zugeordnet.

4.1.3 Schwingungsspektr

$CF_3I(Cl)OCH_3$ hat im Festkörper C_1-Symmetrie und 27 sowohl Raman- als auch IR-aktive Grundschwingungen. Die Schwingungsfrequenzen für $CF_3I(Cl)OCH_3$ sind in Tab. 7 aufgeführt und Abb. 9 zeigt ein Raman- und IR-Spektrum. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgte durch Vergleich mit den Schwingungsspektren der Edukte sowie der in dieser Dissertation beschriebenen Trifluormethyliod(III)-Verbindungen.

Die I-O-Valenzschwingung wird bei 508 cm^{-1} registriert und ist die intensivste Linie im Raman-Spektrum. Ähnliche Verhältnisse liegen auch im $CF_3I(Cl)ONO_2$ vor.[30] Die ν I-Cl wird bei 304 cm^{-1} beobachtet und die Deformationen des Cl -I-O- bzw. C-I-O-Gerüstes werden den Linien und Banden im Bereich von 149 bis 329 cm^{-1} zugeordnet. Die für das CF_3I-Gerüst registrierten Schwingungsfrequenzen liegen alle in den Erwartungsbereichen und weisen keine Besonderheiten auf. Auffällig ist, daß im Raman Spektrum bei 530 cm^{-1} die intensivste Linie von $CF_3I(OCH_3)_2$ (ν_s IO_2) zu sehen ist. Es muß davon ausgegangen werden, daß bei der Probenpräparation Spuren von $CF_3I(OCH_3)_2$ entstanden sind.

Tabelle 7: *Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $CF_3I(Cl)OCH_3$*

Raman *T* = -196°C	IR *T* = -50°C	Zuordnungsvorschlag
2994 (12)		ν_{as} CH_3
2984 (14)		ν_{as} CH_3
2978 (12)		ν_{as} CH_3
2957 (11)	2960 w	ν_{as} CH_3
2938 (15)		ν_{as} CH_3
2898 (11)		ν_{as} CH_3
2825 (12)	2821 vw	ν_s CH_3
1929 (8)		
1465 (8)	1461 w	δ_{as} CH_3
1459 (9)		δ_{as} CH_3
1449 (9)		δ_{as} CH_3
1440 (9)		δ_{as} CH_3
1437 (9)	1434 w	δ_{as} CH_3
1430 (9)		δ_{as} CH_3
	1255 m	δ_s CH_3
1209 (8)	1201 vs	ν_{as} CF_3
1196 (8)		ν_{as} CF_3
1194 (8)		ν_{as} CF_3
1165 (9)		ν_{as} CF_3
1156 (8)		ν_{as} CF_3
1045 (14)	1042 vs	ν_s CF_3
977 (18)	968 m	ν CO
	844 m	
	821 s	
739 (33)	738 s	δ_s CF_3
542 (10)		δ_{as} CF_3
530 (10)		ν_s IO_2 ($CF_3I(OCH_3)_2$)
508 (100)	510 m	ν IO
313 (13)	329 w	δ ClO
304 (17)	304 m	ν ICl
278 (18)	279 w	ν CI
265 (59)	266 w	ρ CF_3
243 (35)		ρ CF_3
215 (52)		δ CICl
149 (20)		δ OICl
137 (23)		Gitterschwingung
118 (13)		Gitterschwingung
92 (23)		Gitterschwingung
79 (20)		Gitterschwingung
62 (25)		Gitterschwingung

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

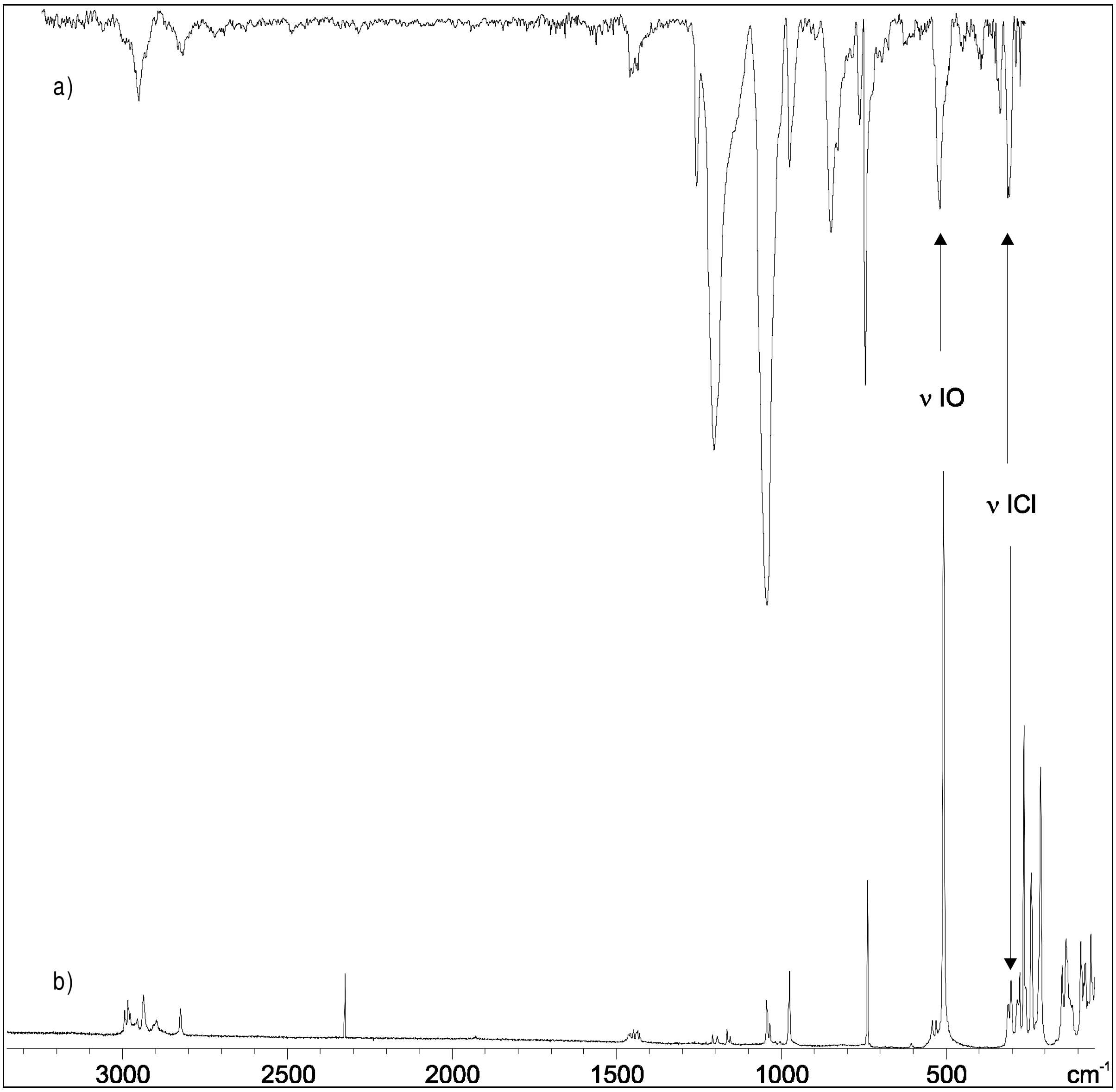

Abb. 9: *a) IR- und b) Raman-Spektrum von $CF_3I(Cl)OCH_3$. (IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei ca. –50°C, Raman-Spektrum bei –196°C)*

4.1.4 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(Cl)OCH_3$

$CF_3I(Cl)OCH_3$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 1210,6(2), b = 683,1(1), c = 1341,1(3) pm und β = 116,74°. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe von Patterson-Funktionen und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Positionen der Wasserstoff-Atome konnten nur zum Teil der Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Sie wurden daher an die Methyl-Kohlenstoff-Atome mit einer C-H Bindungslänge von 96 pm geometrisch angerechnet. Die R-Werte $[I>2\sigma(I)]$ betragen R1 = 0,0335 und wR2 = 0,0580.

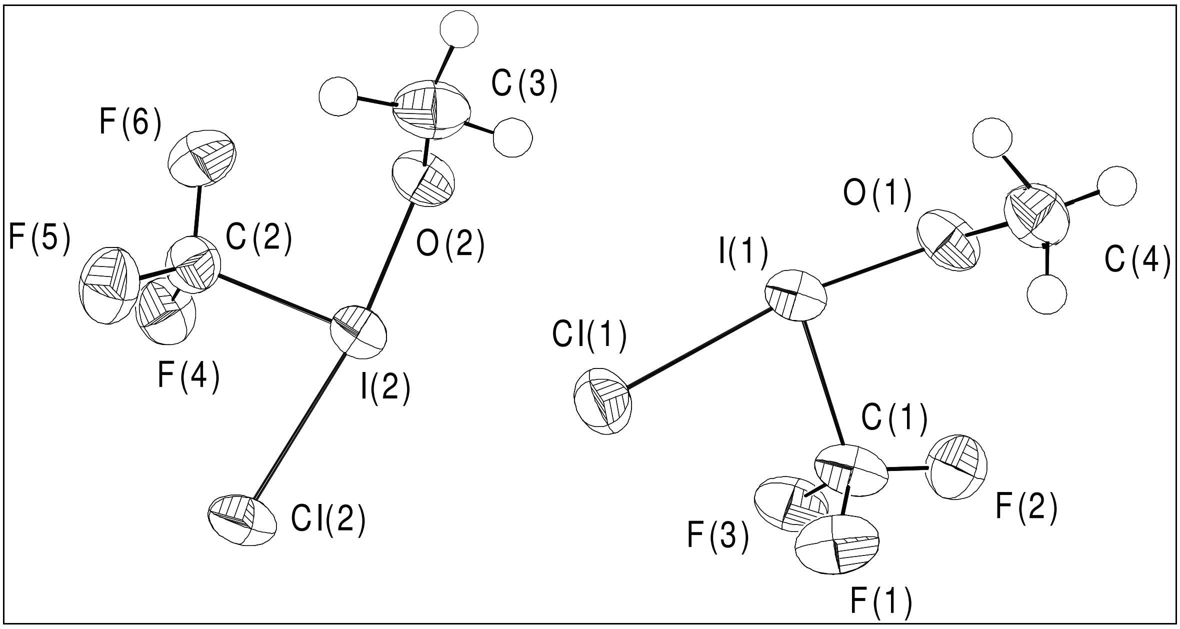

Abb. 10: *Darstellung der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von $CF_3I(Cl)OCH_3$ mit den jeweiligen Atombezeichnungen (H-Atome ausgenommen). Die Schwingungs-ellipsoide sind für sämtliche Atome für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet.*

$CF_3I(Cl)OCH_3$ hat eine verzerr Ψ-trigonal bipyramidale Struktur und liegt im Festkörper mit C_1-Symmetrie vor. Die axialen Positionen werden durch ein Chlor-Atom und die Methoxy-Gruppe besetzt (Abb. 10). Die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten mit jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen. Ausgewählt Bindungslängen und –winkel sind in Tab.8 aufgeführt.

Tabelle 8: *Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen [pm und -winkel [°] von $CF_3I(Cl)OCH_3$ im Vergleich mit den experimentell bestimmten*

	exp.	RHF-LANL2DZ	B3LYP-LANL2DZ
I(1)-Cl(1)	257,8(2)	265,59	268,06
I(2)-Cl(2)	258,0(2)	265,59	268,06
I(1)-O(1)	196,9(5)	198,43	209,96
I(2)-O(2)	199,1(5)	198,43	209,96
I(1)-C(1)	221,2(8)	220,54	228,15
I(2)-C(2)	220,7(7)	220,54	228,15
O(1)-C(4)	144,3(7)	144,65	146,74
O(2)-C(3)	145,0(8)	144,65	146,74
ø C-F[a]	131,1(8)	134,95	137,86
Cl(1)-I(1)-O(1)	171,0(2)	170,06	171,22
Cl(2)-I(2)-O(2)	171,0(2)	170,06	171,22
Cl(1)-I(1)-C(1)	81,7(2)	81,68	83,35
Cl(2)-I(2)-C(2)	82,0(2)	81,68	83,35
C(1)-I(1)-O(1)	89,3(3)	88,43	88,34
C(2)-I(2)-O(2)	89,2(2)	88,43	88,34
I(1)-O(1)-C(4)	116,4(4)	126,67	119,48
I(2)-O(2)-C(3)	113,9(4)	126,67	119,48

Die Längen der I-Cl-Bindungen liegen mit 257,8(2) pm und 258,0(2) pm ca. 30 pm oberhalb der Summe der Kovalenzradien von 227 pm und sind im Vergleich zum CF_3ICl_2 um ca. 10 pm aufgeweitet.[49] Im Falle der I-O-Bindungen entsprechen die Längen von 196,9(5) pm und 199,1(5) pm annähernd der Summe der Kovalenzradien von 194 pm.[49] $CF_3I(Cl)OCH_3$ bildet Doppelschichten aus, die entlang der b-Achse gestapelt sind. Zwischen diesen Schichten existieren keine intermolekularen Kontakte, die unterhalb der Summe der Van der Waals-Radien liegen. Innerhalb der Schichten werden die Moleküle durch bindende intermolekulare I -Cl- und I-O-Kontakte, unter Ausbildung zentrosymmetrischer Zwölfringe, zu gewellten Netzen parallel zur a-c-Ebene verknüpf (Abb. 11). In die Ringe sind jeweils zwei I-O-I-O-Parallelogramme eingebettet, di zwischen zwei Molekülen durch I -O-Kontakte von 323,53(49) pm bzw. 324,97(45) pm und den I-O-Einfachbindungen gebildet werden.

Unter Hinzunahme der sekundären Bindungen ergibt sich eine annähernd quadratisch planare Umgebung für die Iod-Atome, die durch einen bindenden I-O-Kontakt zu einer stark verzerrten quadratischen Pyramide ergänzt wird.

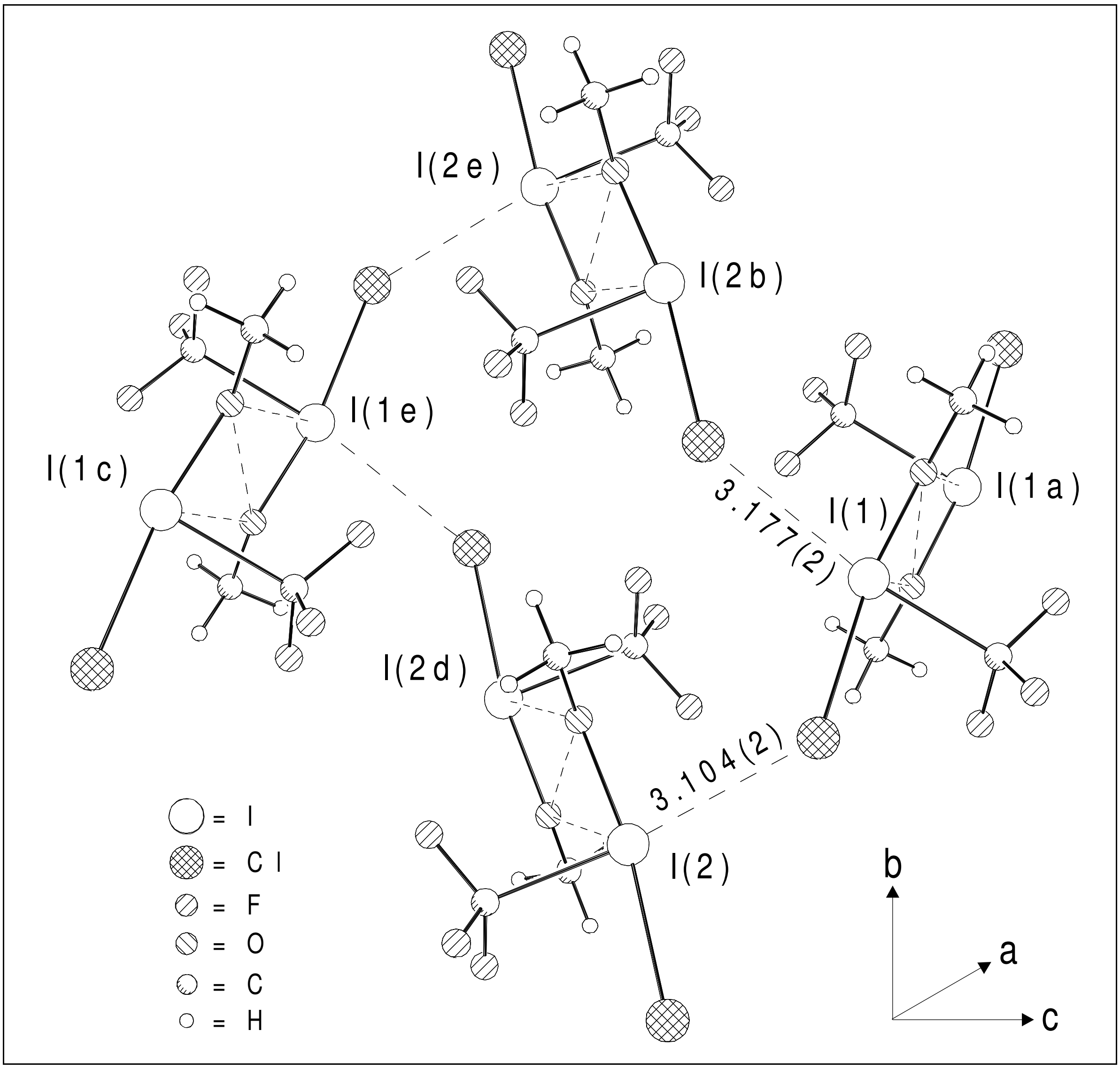

Abb.11: *Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $CF_3I(Cl)OCH_3$. Angedeutet ist ein zwölfgliedriger Ring. Abstände [pm] betragen: I(1)···Cl(2b) 317,7(2), I(1)···O(1a): 323,5(5), O(1)···O(1a): 286,4(5), I(2)···Cl(1): 310,4(2), I(2)···O(2d): 325,0(5), O(2)···O(2d): 287,8(5). Symmetrietransformationen: a = -x+2, -y+1, -z+1; b = x+1, y, z; c = x, y, z-1; d = -x+1, -y+1, -z; e = -x+2, -y+1, -z.*

4.1.5 Quantenmechanische Berechnungen

Für $CF_3I(Cl)OCH_3$ wurden sowohl ab initio (RHF) als auch Dichtefunktional (B3LYP) Berechnungen mit dem Programm Gaussian 98 durchgeführt. [59] Um relativistische Effekte zu berücksichtigen, wurden die Berechnungen mit dem LANL2DZ Basissatz durchgeführt. Er besteht für Elemente der ersten Periode aus einer D95-Basis und für Elemente von Natrium bis Bismut aus einem effektiven Core-Potential und einer Doppel-Zeta Basis.[60-63] Zusätzliche Berechnungen auf dem CEP-121G Niveau mit einer SDD Basis führten zu ähnlichen Ergebnissen und sind hier nicht aufgeführt. [64-67] Die optimierten Geometrien für $CF_3I(Cl)OCH_3$ sind in Tab. 8 im Vergleich zu den aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungsabständen und -winkeln aufgeführt.

Alle Bindungen an denen Iod-Atome beteiligt sind werden von beiden Methoden um bis zu 10 pm zu lang berechnet. Daß die Hartree-Fock-Methode zu besseren Ergebnissen führt als das Dichtefunktional, kann dadurch erklärt werden, daß für B3LYP ein für Iod unzureichender Parametersatz vorliegt. Zusätzlich wurden NBO Analysen für beide Methoden durchgeführt.[22] Es zeigt sich, daß die Summe der negative Ladungsdichte in der Reihe $F_3C > H_3CO > Cl$ ansteigt. Die errechneten Ladungen stützen die Aussage, daß die axialen Liganden über 3-Zentren-4-Elektronen Bindungen gebunden sind. 1992 berichteten *Boyd* und *Boyd* über Gruppenelektronegativitäten.[26] Mit dem „Bond Critical Model“ berechneten sie für die CF_3-Gruppe einen Wert von 2,71 und für die H_3CO-Gruppe eine Gruppenelektronegativität von 3,53.[26] Das erklärt in Einklang mi *Bent`s* Regel, warum die apikalen Positionen durch Chlor und die Methoxy-Gruppe besetzt werden. [48]

4.2 Trifluormethyl(chloro)iod(III)-trifluoracetat, $CF_3I(Cl)OCOCF_3$

4.2.1 Bildung und Stabilität

Die Synthese von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ erfolgt ausgehend von $CF_3I(Cl)F$ durch Reaktion mit $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ bei -50°C gemäß Gl. 8.

$$CF_3I(Cl)F + (CH_3)_3SiOCOCF_3 \xrightarrow{-50°C} CF_3I(Cl)OCOCF_3 + (CH_3)_3SiF \qquad (8)$$

Wie bei der Darstellung von $CF_3I(Cl)OCH_3$ wird bei dieser Synthese die hohe Reaktivität des $CF_3I(Cl)F$ und die Tendenz zur Bildung der Si-F-Bindung ausgenutzt. Die milden Reaktionsbedingungen ermöglichen die Isolierung und Einkristallzucht von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$.

$CF_3I(Cl)OCOCF_3$ neigt, wie die anderen, unsymmetrisch substituierten Verbindungen, in Lösung zur Symmetrisierung. In SO_2 wird bei Temperaturen oberhalb von –40°C eine langsame Zersetzung beobachtet.

4.2.2 NMR-Spektren

Für $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ werden in SO_2-Lösung bei –40°C im ^{19}F-NMR zwei Signale bei δ = -24,4 ppm (s, F_3CI) un δ = -75,9 ppm (s, F_3CCOO) registriert. Das Signal bei -24,4 ppm liegt im typischen Bereich für Trifluormethyl-substituierte Iod(III)-Verbindungen und ist der CF_3-Gruppe am Iod-Atom zuzuordnen. Für die CF_3-Gruppe des Trifluoracetat-Liganden wird erwartungsgemäß ein zu höherem Feld verschobenes Signal bei -75,9 ppm gefunden. Vergleichbare Verschiebungen wurden von *Naumann et al.* im

$CF_3I(F)OCOCF_3$ (-29,3 ppm, -73,1 ppm) und im $CF_3I(OCOCF_3)_2$ (-25,4 ppm, -72,7 ppm) beobachtet.[57]

4.2.3 Schwingungsspektr

$CF_3I(Cl)OCOCF_3$ besitzt C_1-Symmetrie mit 33 Grundschwingungen, die alle sowohl Raman- als auch IR-aktiv sind. Sie lassen sich u.a. in Schwingungen der CF_3-Gruppen, des OCO- und des OICl-Gerüstes unterteilen. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen von $CF_3I(Cl)F$, $CF_3I(Cl)ONO_2$, $CF_3I(OCOCF_3)_2$ und CF_3COOH.[30, 69] In Tab. 9 sind die Schwingungsfrequenzen von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ aufgelistet und in Abb. 12 das Raman- und IR-Spektrum wiedergegeben.

Die I-Cl-Valenzschwingung ist die intensivste Linie im Raman-Spektrum und wird bei 328 cm^{-1} beobachtet. Die I-O-Valenzschwingung wird der Linie bei 480 cm^{-1} zugeordnet und liegt im typischen Bereich für I -O-Einfachbindungen. Ein Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen von $CF_3I(Cl)OCH_3$ bestätigt die in den Kristallstrukturen gefundenen Bindungsverhältnisse. Während die I -O-Bindung im $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ signifikant kürzer ist als im $CF_3I(Cl)OCH_3$, sind die Verhältnisse für die I-Cl-Bindung genau umgekehrt (Tab. 8 und Tab. 10). So beobachtet man im $CF_3I(Cl)OCH_3$ die I-O-Valenzschwingung bei 508 cm^{-1} und die I-Cl-Valenzschwingung bei 304 cm^{-1}. Damit ist im $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ die ν I-O zu tieferen, die ν I-Cl hingegen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Deformationsschwingungen des ClOCl-Gerüstes sind die frequenzniedrigsten Schwingungen, und werden im Bereich von 138 bis 169 cm^{-1} registriert. Die Schwingungen der Trifluoracetat-Gruppe sind vergleichbar mit denen i $CF_3I(OCOCF_3)_2$. Die Valenzschwingung der C=O-Doppelbindung wird bei 1676 cm^{-1}, die der C-O-Einfachbindung bei 1410 cm^{-1} und die C-C-Valenzschwingung bei 861 cm^{-1}

gefunden. Die Valenzschwingungen der CF_3-Gruppe werden im Bereich von 1035 bis 1224 cm^{-1} und die Deformationsschwingungen in den Bereichen 732 bis 745 (δ_s CF_3) un 538 bis 548 cm^{-1} beobachtet. Sie sind ebenfalls vergleichbar mit denen im $CF_3I(OCOCF_3)_2$. Da sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum die stärksten Linien bzw. Banden von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ als intensitätsschwache Linien oder Banden zu erkennen sind, muß davon ausgegangen werden, daß bei der Darstellung von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ Spuren von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ entstanden sind.

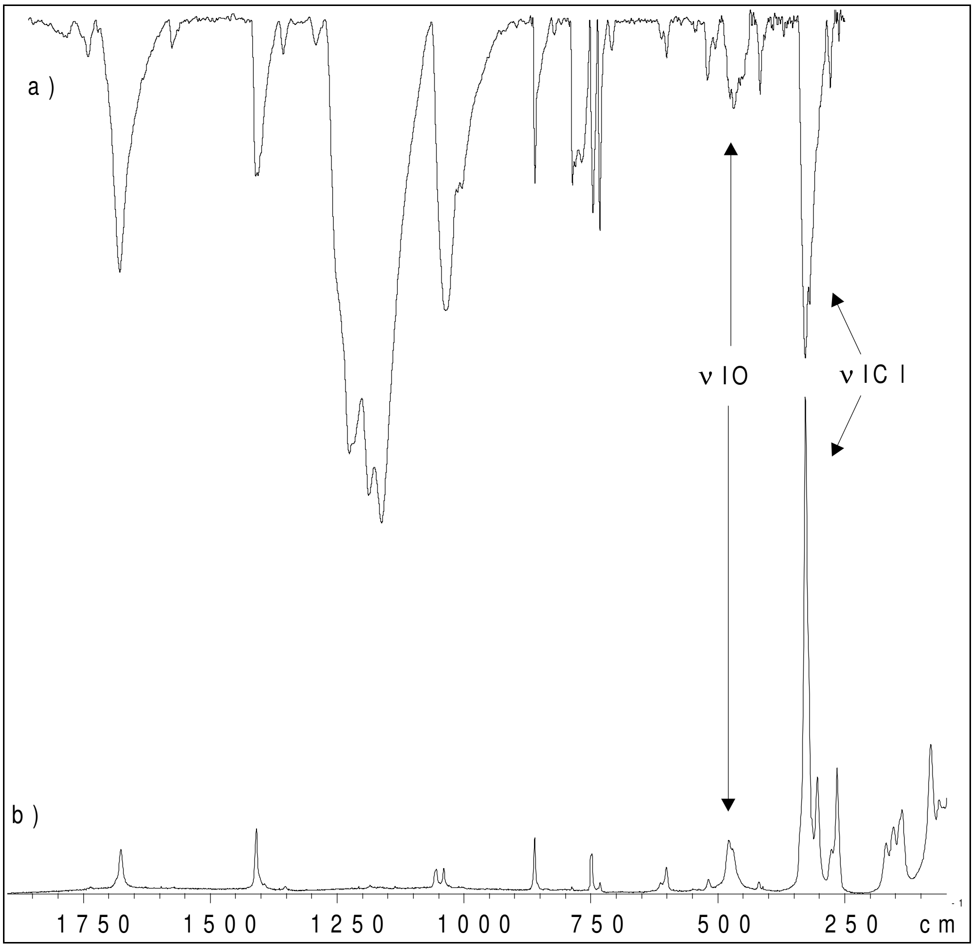

Abb. 12: *a) IR- und b) Raman-Spektrum von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$. (IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei ca. –50°C, Raman-Spektrum bei –78°C)*

Tabelle 9: *Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $CF_3I(Cl)OCOCF_3$*

Raman *T* = -78°C	IR *T* = -50°C	Zuordnungsvorschlag
	1737 vw	$CF_3I(OCOCF_3)_2$
1676 (9)	1676 m	ν C=O
	1572 vw	
1410 (13)	1405 m	ν C-O
	1355 vw	$CF_3I(OCOCF_3)_2$
	1288 vw	
1208 (1)	1224 vs	ν_{as} CF_3
1186 (2)	1186 vs	ν_{as} CF_3
1137 (1)	1160 vs	ν_{as} CF_3
1055 (5)		ν_s CF_3
1041 (5)	1035 s	ν_s CF_3
	1002 sh,m	
861 (11)	859 m	ν C-C
788 (1)	786 m	δ OCO
	767 m	ν I-Cl ν I-O (328 + 469 = 797)
748 (8)	745 m	δ_s CF_3
733 (2)	732 m	δ_s CF_3
	708 vw	
613 (2)	611 vw	$CF_3I(OCOCF_3)_2$
602 (5)	601 w	2 ν I-Cl (2 x 328 = 656)
548 (1)		δ_{as} CF_3
538 (1)		δ_{as} CF_3
519 (3)	521 w	$CF_3I(OCOCF_3)_2$
480 (11)	469 w	ν IO
420 (2)	417 w	γ OCOC
328 (100)	328 s	ν I-Cl
304 (23)	320 sh,m	δ C-C-F
276 (9)	279 w	ν C-I
266 (33)	262 vw	ρ CF_3
169 (18)		δ C-I-O
153 (13)		δ C-I-Cl
138 (17)		δ O-I-Cl
81 (30)		Gitterschwingung
64 (19)		Gitterschwingung

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

4.2.4 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$

$CF_3I(Cl)OCOCF_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 1102,7(1) pm, b = 785,6(1) pm, c = 989,7(1) pm und β = 101,34(1)°. Die Kristallstruktur wurde mit Patterson-Funktionen und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome.

Das Molekül hat, entsprechend dem VSEPR-Modell, eine Ψ-trigonal bipyramidale Struktur, wobei die axialen Positionen durch ein Chlor-Atom und die Trifluoracetat-Gruppe besetzt werden (Abb. 13).[5, 6]

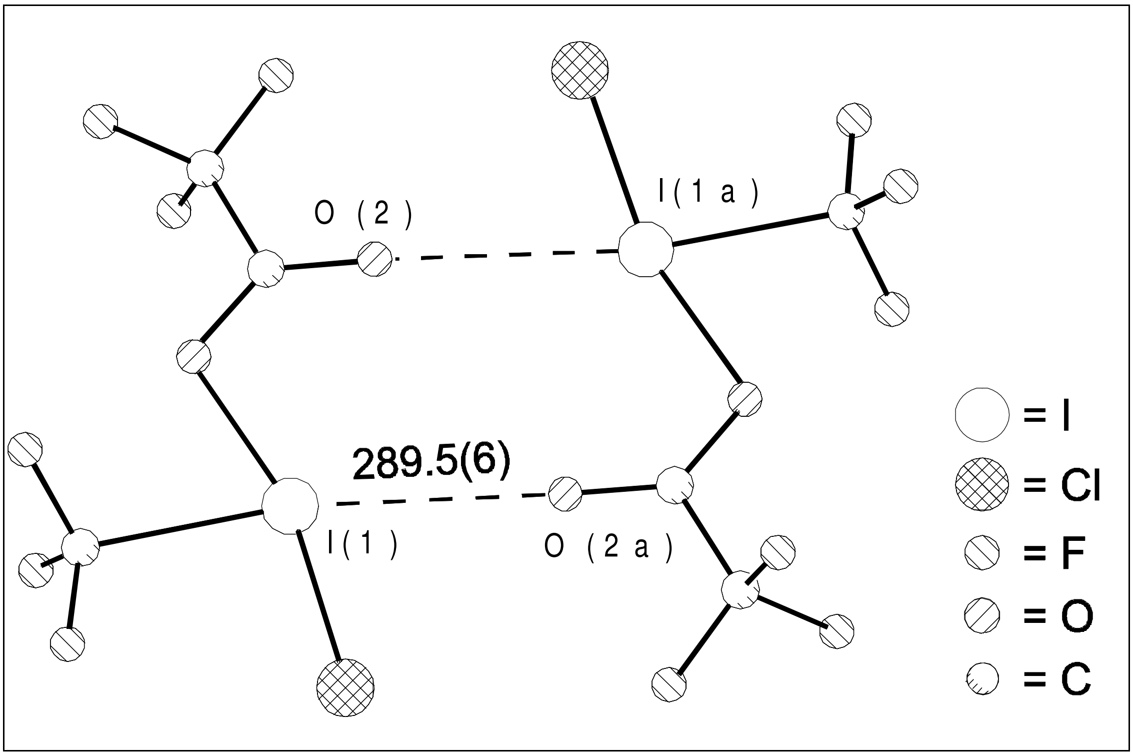

Abb. 13: *Darstellung von zwei $CF_3I(Cl)OCOCF_3$-Molekülen, die untereinander durch bindende I-O-Kontakte mit einer Länge von 289,5(6) pm zu dimeren Einheiten verknüpft sind. Symmetrieoperation: -x+1, -y, -z.*

Die Trifluormethyl-Gruppe nimmt zusammen mit den zwei nichtbindenden Elektronenpaaren des Iod-Atoms die äquatorialen Positionen ein. Der enorme Platzbedarf der beiden Elektronenpaare bewirkt eine Winkelverengung O(1)-I(1)-Cl(1) auf 165,7(2)°. In Tab. 10 sind Bindungslängen und -winkel für $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ aufgeführt. Die I-Cl-Bindung im $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ ist mit 239,8(2) pm vergleichbar zu der im $CF_3I(Cl)F$ (241,2(3) pm), jedoch signifikant kürzer als im CF_3ICl_2 (245,7(2)/ 247,8(2) pm) und im $CF_3I(Cl)OCH_3$ (257,8(2)/ 258,0(2) pm). Die I-O-Bindung hingegen zeigt mit 221,9(6) eine Aufweitung von ca. 20 pm zu der im $CF_3I(Cl)OCH_3$ (196,9(5)/ 199,1(5) pm) gefundenen. Dieser Vergleich bestätigt das von Varvoglis beschriebene Bindungsprinzip in hypervalenten Iod(III)-Verbindungen.[55] Besitzen die beiden axialen Liganden unterschiedliche Elektronegativitäten, so liegt die Bindungslänge des elektronegativeren Liganden zum Iod-Atom deutlich oberhalb der Summe der Kovalenzradien. Die zu weniger elektronegativen entspricht hingegen nahezu einer Einfachbindung. Bei gleicher Elektronegativität sind die axialen Bindungen aufgeweitet und liegen oberhalb der Summe der jeweiligen Kovalenzradien.[55] Im Falle des $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ weist die Trifluoracetat-Gruppe im Vergleich zum Chlor eine höhere Elektronegativität auf, so daß wie beschrieben die I-Cl-Bindung verkürzt und die I-O-Bindung stark aufgeweitet wird. Für $CF_3I(Cl)OCF_3$ kann eine ähnliche Verteilung der Elektronegativitäten angenommen werden. Hier wäre ebenfalls die I-O-Bindung aufgeweitet und die I-Cl-Bindung verkürzt. Eine Stabilisierung durch Abspaltung von COF_2 und Knüpfen einer I-F-Bindung zum $CF_3I(Cl)F$ wird dadurch erklärbar.

Durch die Ausbildung bindender intermolekularer I-O-Kontakte wird die Bindung I(1)-O(1) weiter geschwächt und der gesamte Effekt noch verstärkt. So hat jedes Iod-Atom durch einen Kontakt I(1)-O(2) von 289,5(6) pm zum carbonylischen Sauerstoff-Atom eine verzerrt quadratisch planare Umgebung (Abb. 13). Im $CF_3I(OCOCF_3)_2$ ist ebenfalls die

I-O-Bindung zu der Trifluoracetat-Gruppe, die den intermolekularen Kontakt e ingeht, verlängert. Im $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ resultieren durch die beschriebenen attraktiven Wechselwirkungen dimere Einheiten (Abb.13), welche im Kristallverband untereinander keine Kontakte mit Längen unterhalb der jeweiligen Van der Waals-Radien aufweisen (Abb. 14).[49]

Tabelle 10: *Bindungslängen [pm], ausgewählte Winkel [°] sowie Längen [pm] und Winkel bindender intermolekularer Kontakte von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ [a]*

I(1)-O(1)	221,9(6)	O(1)-I(1)-C(1)	75,1(3)
I(1)-Cl(1)	239,8(2)	O(1)-I(1)-Cl(1)	165,7(2)
I(1)-C(1)	223,3(9)	C(1)-I(1)-Cl(1)	90,6(3)
C(1)-F(1)	130,2(11)	C(2)-O(1)-I(1)	109,0(5)
C(1)-F(2)	129,2(10)	F(1)-C(1)-F(2)	110,4(8)
C(1)-F(3)	129,3(10)	F(1)-C(1)-F(3)	110,5(8)
C(3)-F(4)	129,7(10)	F(2)-C(1)-F(3)	110,7(9)
C(3)-F(5)	130,5(9)	F(1)-C(1)-I(1)	107,8(7)
C(3)-F(6)	130,8(10)	F(2)-C(1)-I(1)	109,2(6)
C(2)-O(1)	127,4(10)	F(3)-C(1)-I(1)	108,1(6)
C(2)-O(2)	121,5(10)	O(1)-C(2)-O(2)	128,3(8)
C(2)-C(3)	153,1(12)	O(2)-C(2)-C(3)	119,8(8)
		O(1)-C(2)-C(3)	111,8(8)
I(1)·····O(2a)	289,5(6)	F(4)-C(3)-F(5)	107,5(8)
		F(4)-C(3)-F(6)	105,3(8)
C(1)·····I(1)·····O(2a)	171,4(4)	F(5)-C(3)-F(6)	105,1(7)
Cl(1)·····I(1)·····O(2a)	82,2(3)	F(4)-C(3)-C(2)	112,6(8)
O(1)·····I(1)·····O(2a)	112,0(4)	F(5)-C(3)-C(2)	113,3(7)
		F(6)-C(3)-C(2)	112,4(7)

[a] Symmetrieoperationen: a = -x+1, -y, -z.

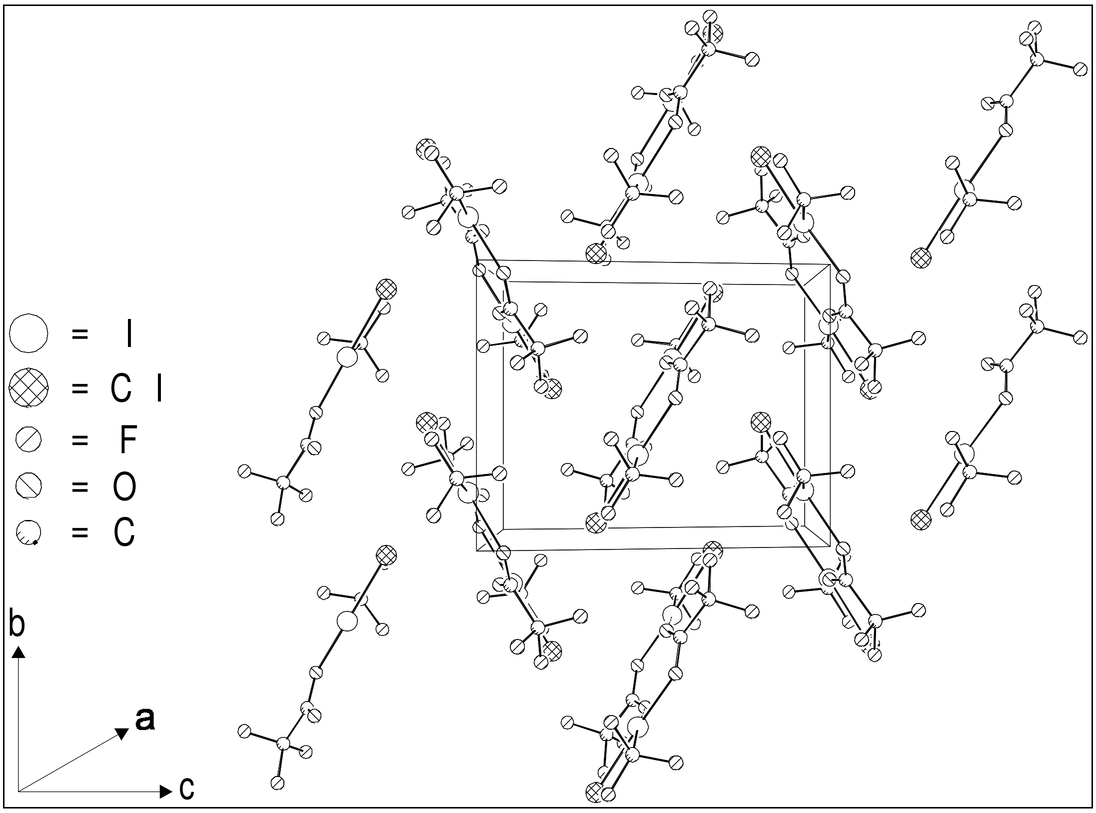

Abb. 14: *Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ in a-Richtung mit Elementarzelle. Zwischen den dimeren Einheiten werden keine Kontakte unterhalb der Summen der Van der Waals Radien beobachtet.*

5 Trifluormethyliod(III)-dimethanolat $CF_3I(OCH_3)_2$ und Trifluormethyliod(III)-bis(trifluoracetat) $CF_3I(OCOCF_3)_2$

Aufgrund der ausgeprägten Tendenz des Iods zur Bildung von Iod -Sauerstoff-Doppelbindungen konnte kein $CF_3I(OH)_2$, sondern nur das Anhydrid CF_3IO synthetisier werden.[27] Um Erkenntnisse über Bindungsverhältnisse und Stabilitäten für $CF_3I(OR)_2$ (mit R = H, Alkyl) zu erhalten, bietet es sich an, $CF_3I(OCH_3)_2$ zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Im Fall der Phenyl-substituierten Derivate läßt sich $PhI(OCH_3)_2$ durch Methanolyse von PhIO darstellen und durch anschließende Hydrolyse mit $H_2{}^{18}O$ erhält man in hohem Maße ^{18}O angereichertes PhIO.[70] Dieses spielt eine wichtige Rolle bei der technischen Oxidation von Enzymen und bei der Übergangsmetallkatalysierten Oxidation von Alkenen zu Epoxiden. [70, 71] $PhI(OCH_3)_2$ neigt zu spontanen, explosionsartigen Zerfall.[71] Ein Übergang zu den Trifluormethyl-substituierten Molekülen und zu tieferen Reaktionstemperaturen könnte daher eine brauchbare Alternative darstellen. *Naumann et al.* vermuteten, daß $CF_3I(OCH_3)_2$ bei der Methanolyse von CF_3IO erhalten werden kann, konnten jedoch keinen Beweis erbringen.[27] 1974 berichteten *Oates* und *Winfield* über die Synthese von Verbindungen des Typs $CF_3IF_{4-n}(OCH_3)_n$ (mit n = 1-4) durch Reaktion von CF_3IF_4 mit $(CH_3)_3SiOCH_3$.[72] Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von CF_3IF_2 wurden nicht durchgeführt, so daß über Methoxy-substituierte Iod(III)-Verbindungen keine Daten bekannt sind.

Anders sieht es bei Verbindungen des dreiwertigen Iods mit Trifluoracetat-Liganden aus. So wurde 1984 über die Kristallstruktur von $C_6H_5I(OCOCF_3)_2$ und 1989 von $C_6F_5I(OCOCF_3)_2$ berichtet.[73-75] Weiterhin existieren röntgenographische Untersuchungen an über Sauerstoff verbrückten Iod(III)-Verbindungen, die neben einer Trifluoracetat Gruppe noch einen organischen Substituenten enthalten, z.B. $[(OCOCF_3)RI]_2O$ (mit

R = C_6H_5, m-$CH_3C_6H_4$ und p-$CH_3C_6H_4$).[76-78] Die Stammverbindung der Perfluoralkylsubstituierten Iod(III)-Moleküle, das Trifluormethyliod(III)-bis(trifluoracetat) ($CF_3I(OCOCF_3)_2$), wurde 1974 von *Baumanns* durch Umsetzung von CF_3IF_2 oder CF_3IO mit $(CF_3CO)_2O$ bei -60°C dargestellt und isoliert [57, 79] Alternative Darstellungsmethoden für $CF_3I(OCOCF_3)_2$ wurden 1989 und 1991 von *Tyrra* und *Naumann* beschrieben.[42, 58] So konnte gezeigt werden, daß die Verbindung in guten Ausbeuten, sowohl durch Reaktion von CF_3IF_2 mit $B(OCOCF_3)_3$, als auch durch Umsetzung von CF_3ICl_2 mit $AgOCOCF_3$ erhalten werden kann. [58] Auch Trifluormethylierungsreaktionen von $I(OCOCF_3)_3$ mit $Cd(CF_3)_2$ oder $Bi(CF_3)_3$ sind erfolgreich.[42] Die Charakterisierung von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ erfolgte nur über NMR-Spektroskopie, so daß strukturelle Aussagen fehlen.

5.1 *Trifluormethyliod(III)-dimethanolat, $CF_3I(OCH_3)_2$*

5.1.1 Bildung und Stabilität

Die Darstellung von $CF_3I(OCH_3)_2$ erfolgt durch Reaktion von CF_3IF_2 mit $(CH_3)_3SiOCH_3$ bei –50°C gemäß Gl. 9.

$$CF_3IF_2 + 2\,(CH_3)_3SiOCH_3 \xrightarrow{-50°C} CF_3I(OCH_3)_2 + 2\,(CH_3)_3SiF \qquad (9)$$

Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im dynamischen Vakuum bei -50°C verbleibt $CF_3I(OCH_3)_2$ als farbloser kristalliner Festkörper, der sich oberhalb –40°C zersetzt. Die Ausbeuten liegen unter 50%, was auf teilweise Zersetzung während der Synthese zurückzuführen ist. Bei tieferen Reaktionstemperaturen wird keine vollständige

Umsetzung erzielt und es ergeben sich Probleme bei der Trennung von CF_3IF_2 und $CF_3I(OCH_3)_2$. Zu ähnlichen Resultaten führt auch die Umsetzung von CF_3IF_2 mit nur einem Äquivalent $(CH_3)_3SiOCH_3$. Obwohl von der intermediären Bildung von $CF_3I(F)OCH_3$ ausgegangen werden kann, gelingt eine Isolierung nicht. Aufgrund der starken Tendenz zur Symmetrisierung werden Gemenge aus CF_3IF_2 und $CF_3I(OCH_3)_2$ erhalten.

5.1.2 NMR-Spektren

Die bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von $CF_3I(OCH_3)_2$ erhaltenen Signale sind vergleichbar mit denen von $CF_3I(Cl)OCH_3$. Im ^{19}F-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = -28{,}42$ ppm erhalten, das der CF_3-Gruppe zugeordnet wird. I ^{13}C-NMR findet sich das entsprechende Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 81{,}19$ ppm (q, $^1J = 344$ Hz, CF_3). Die Resonanzen der Methylgruppe werden bei $\delta = 63{,}21$ ppm (s, CH_3) (^{13}C) und bei $\delta = 4{,}36$ ppm (s, CH_3) (^1H) beobachtet.

5.1.3 Schwingungsspektr

Die Schwingungsfrequenzen von $CF_3I(OCH_3)_2$ mit ihren Zuordnungsvorschlägen sind in Tab. 11 aufgelistet. In Abb. 15 ist ein IR- und Raman-Spektrum wiedergegeben. Die Zuordnung der Banden und Linien erfolgte orientierend an den Schwingungsspektren der Edukte und $CF_3I(Cl)OCH_3$. Unter der Annahme von C_1-Symmetrie ergeben sich 39 Grundschwingungen, die alle sowohl Raman- als auch IR-aktiv sind. Sie lassen sich u.a. in Schwingungen der CF_3- und CH_3-Gruppen und des CIO_2-Gerüstes unterteilen.

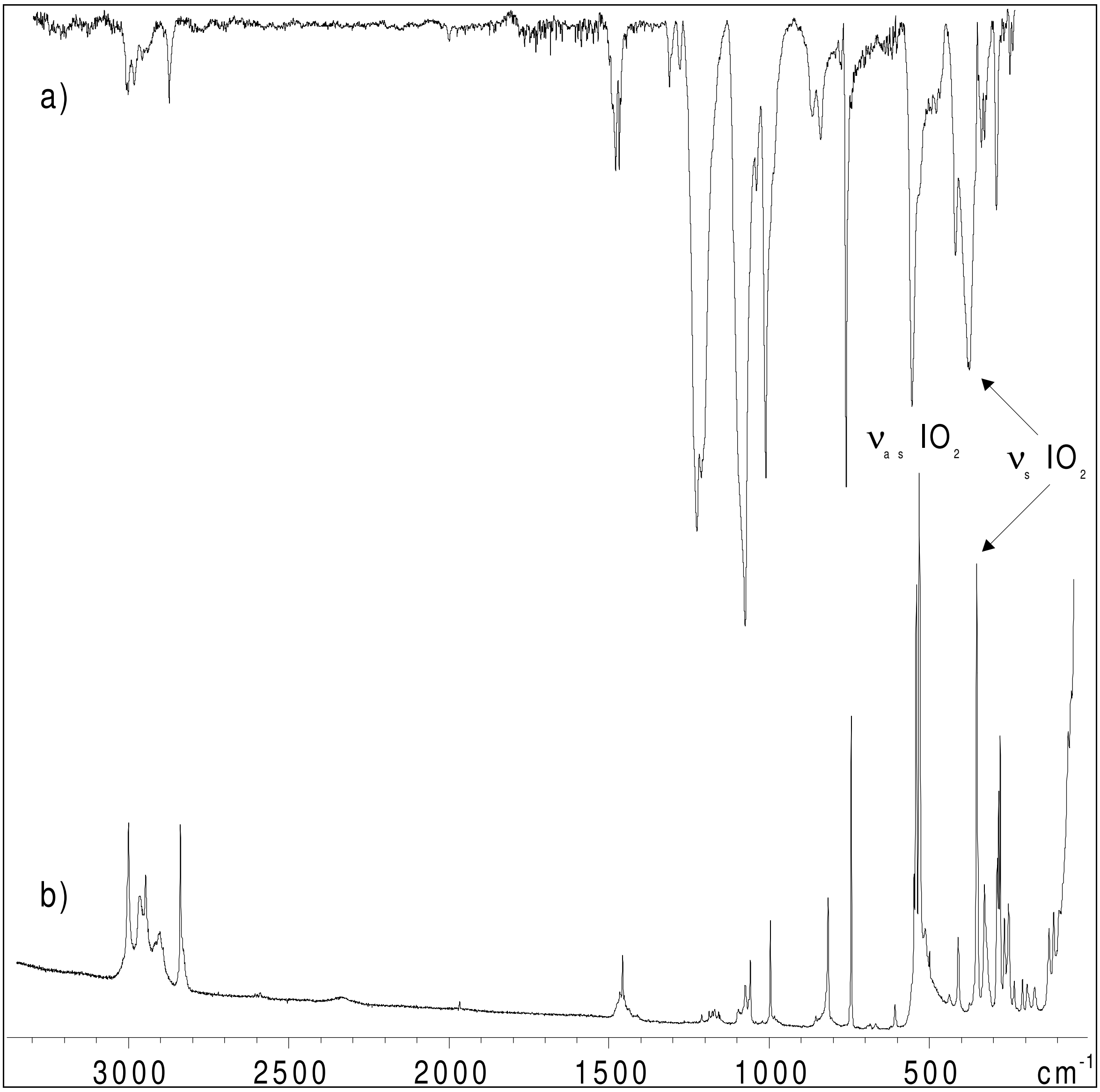

Abb. 15: *a) IR- und b) Raman-Spektrum von* $CF_3I(OCH_3)_2$. *(IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei ca. –50°C, Raman-Spektrum bei –196°C)*

Tabelle 11: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $CF_3I(OCH_3)_2$

Raman *T* = -196°C	IR *T* = -50°C	Zuordnungsvorschlag
3001 (41)		ν_{as} CH_3
2965 (29)	2961 w	ν_{as} CH_3
2947 (33)	2943 w	ν_{as} CH_3
2917 (21)	2918 w	ν_{as} CH_3
2903 (23)		ν_{as} CH_3
2838 (41)	2835 w	ν_s CH_3
	1971 vw	
1458 (19)	1457 m	δ_{as} CH_3
	1443 m	δ_{as} CH_3
1416 (9)		δ_{as} CH_3
	1288 w	δ_s CH_3
	1255 w	δ_s CH_3
1210 (9)	1201 vs	ν_{as} CF_3
1175 (9)	1187 s	ν_{as} CF_3
1160 (10)		ν_{as} CF_3
1097 (10)		ν_{as} CF_3
1075 (14)		ν_s CF_3
1060 (19)	1054 vs	ν_s CF_3
	1018 m	ν CO
997 (25)	989 s	ν CO
	849 w	
817 (29)	820 m	
745 (59)	740 s	δ_s CF_3
548 (33)		δ_{as} CF_3
542 (81)		δ_{as} CF_3
532 (100)	536 s	ν_{as} IO_2
513 (24)	517 m,sh	
411 (22)	407 m	
353 (85)	360 s	ν_s IO_2
329 (31)	324 m	δ CIO
	310 m	
290 (36)		
285 (47)		
279 (56)	274 m	ν CI
266 (26)	264 vw	ρ CF_3
254 (26)		ρ CF_3
236 (15)	238 w	δ IO_2
210 (15)		
128 (24)		Gitterschwingung
113 (27)		Gitterschwingung

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

Die I-O-Valenzschwingungen sind die intensivsten Linien im Raman-Spektrum. Sie werden den Linien bei 532 cm^{-1} (ν_{as} IO_2) un cm^{-1} (ν_s IO_2) zugeordnet. Die IO_2-Deformationsschwingung wird bei 236 cm^{-1} beobachtet. Im $CF_3I(ONO_2)_2$ liegen sie bei 705-734 cm^{-1} (ν_{as} IO_2), 332/346 cm^{-1} (ν_s IO_2), und 182/190 cm^{-1} (δ IO_2).[30] Die C-I-Valenzschwingung wird bei 277 cm^{-1} registriert. Im Falle der CF_3- und CH_3-Gruppen ergeben sich keine besonderen Auffälligkeiten. So werden die Valenzschwingungen der CF_3-Gruppe im Bereich von 1054 bis 1210 cm^{-1} und die Deformationsschwingungen bei 254-266 cm^{-1} (ρ CF_3), 542-548 cm^{-1} (δ_{as} CF_3) und 740-745 cm^{-1} (δ_s CF_3) gefunden. Die Valenzschwingungen der CH_3-Gruppen liegen zwischen 2835 und 3001 cm^{-1} und die Deformationen zwischen 1255 und 1458 cm^{-1}.

5.1.4 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(OCH_3)_2$

$CF_3I(OCH_3)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 629,5(1) pm, b = 1560,7(1) pm, c = 773,6(1) pm und β = 111,44(1)°. Die Kristallstruktur wurde mit der Patterson-Funkti und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Die Lagen der Wasserstoff-Atome konnten nicht aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden. Sie wurden geometrisch berechnet und mit einem gemeinsamen isotropen Auslenkungsparameter versehen. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome.

Das Molekül hat eine verzerrt Ψ-trigonal bipyramidale Struktur mit C_1-Symmetrie. Die Längen der I -O-Bindungen liegen mit 201,9(11) pm (I(1)-O(1)) bzw. 208,7(11) pm (I(1)-O(2)) (Tab. 2) signifikant oberhalb der Summe der Kovalenzradien von 194 pm.[49]

$CF_3I(OCH_3)_2$ ist Donor bzw. Akzeptor für jeweils eine sekundäre I-O-Bindung, ausgehend von O(2). Sie liegt in Richtung der C-I-Bindung, so daß sich eine verzerrt quadratisch planare Umgebung für das Iod-Atom ergibt. Hierdurch läßt sich auch die Schwächung der Bindung I(1)-O(2) erklären. Die Moleküle bilden gewellte Ketten entlang der c-Achse, wobei die CH_3- und CF_3-Gruppen der einzelnen Stränge einander zugewandt sind (Abb. 16). Zwischen den Ketten werden keine Kontakte ausgebildet, die unterhalb der Summe der jeweiligen Van der Waals-Radien liegen.[49]

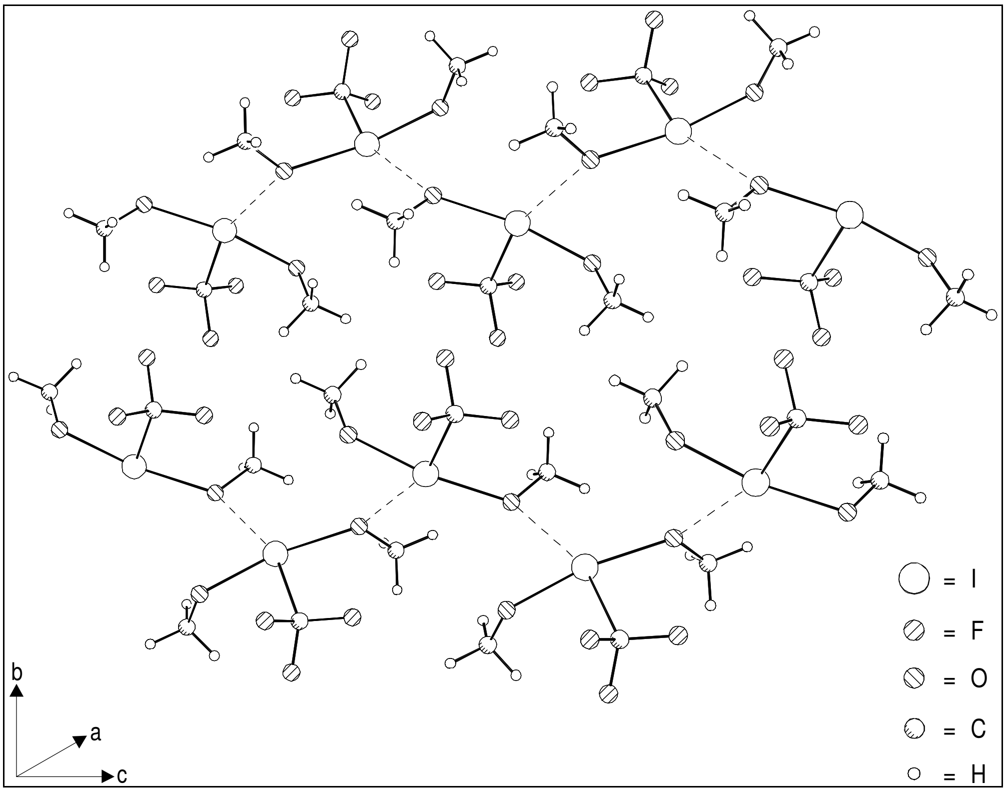

Abb. 16: *Ausschnitt der Kristallstruktur von $CF_3I(OCH_3)_2$ in a-Richtung. Die Länge der bindenden intermolekularen I-O-Kontakte beträgt 274,9(9) pm*

Tabelle 12: *Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von $CF_3I(OCH_3)_2$ im Vergleich mit den experimentell bestimmten*

	exp.	RHF-LANL2DZ	B3LYP-LANL2DZ
I(1)-O(1)	201,9(11)	201,54	211,06
I(1)-O(2)	208,7(11)	202,68	211,06
I(1)-C(3)	219,0(12)	218,46	228,96
O(1)-C(1)	140(2)	143,38	145,80
O(2)-C(2)	138(2)	143,34	145,80
ø C-F[a]	131(2)	135,69	138,76
O(1)-I(1)-O(2)	166,7(4)	165,28	169,05
O(1)-I(1)-C(3)	81,4(5)	86,11	84,61
O(2)-I(1)-C(3)	85,3(5)	79,41	84,61
C(1)-O(1)-I(1)	115,0(10)	129,95	120,29
C(2)-O(2)-I(1)	117,0(9)	129,01	120,29

[a] Zur Vereinfachung sind nur die durchschnittlichen C-F Bindungslängen aufgeführt

5.1.5 Quantenmechanische Berechnungen

Für $CF_3I(OCH_3)_2$ wurden wie beim $CF_3I(Cl)OCH_3$ sowohl ab initio (RHF) als auch Dichtefunktional (B3LYP) Berechnungen mit dem Programm Gaussian 98 durchgeführt [59] Um relativistische Effekte zu berücksichtigen, wurden die Berechnungen mit dem LANL2DZ Basissatz durchgeführt. Er besteht für Elemente der ersten Periode aus einer D95-Basis und für Elemente von Natrium bis Bismut aus einem effektiven Core-Potential und einer Doppel-Zeta Basis.[60-63] Zusätzliche Berechnungen auf dem CEP-121G Niveau mit einer SDD Basis führten zu ähnlichen Ergebnissen und sind hier nicht aufgeführt [64-67] Die optimierten Geometrien für $CF_3I(OCH_3)_2$ sind in Tab. 12 im

Vergleich zu den aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungsabständen und -winkeln aufgeführt.

Für $CF_3I(Cl)OCH_3$ werden alle Bindungen, an denen das Iod-Atom beteiligt ist, von beiden Methoden um bis zu 10 pm zu lang berechnet. Die unzureichende Bestimmung der Bindungslänge I(1)-O(2) kann durch die Ausbildung bindender intermolekularer Kontakte, ausgehend von O(2) und einer daraus resultierenden Bindungsschwächung erklärt werden. Diese Effekte bleiben in der idealisierten Berechnung naturgemäß unberücksichtigt und führen so zu starken Abweichungen. Wiederum ergibt die Hartree-Fock-Methode bessere Ergebnisse als das Dichtefunktional. Es zeigt sich, daß die Berechnungen die Bindungsverhältnisse im $CF_3I(OCH_3)_2$ qualitativ richtig wiedergeben, die absoluten Wert jedoch nur näherungsweise voraussagen.

5.2 Trifluormethyliod(III)-bis(trifluoracetat), $CF_3I(OCOCF_3)_2$

5.2.1 Bildung und Stabilität

Bei der Reaktion von CF_3IF_2 mit $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ bei -50°C erhält man, gemäß Gl 10, $CF_3I(OCOCF_3)_2$ als farblosen, kristallinen Feststoff. Die Kristalle sind sehr hydrolyseempfindlich und zersetzen sich oberhalb -40°C. Daher wird $CF_3I(OCOCF_3)_2$ bei -70°C unter Schutzgasatmosphäre (N_2) aufbewahrt.

$$CF_3IF_2 + 2(CH_3)_3SiOCOCF_3 \xrightarrow{-50°C} CF_3I(OCOCF_3)_2 + 2(CH_3)_3SiF \qquad (10)$$

Wie beim $CF_3I(Cl)OCH_3$ gelingt auch hier die Isolierung der ternären Zwischenstufe nicht. Bei Umsetzungen mit nur einem Äquivalent der Silizium-Verbindung resultiert ein Gemenge aus CF_3IF_2 und $CF_3I(OCOCF_3)_2$.

5.2.2 Schwingungsspektr

Trifluormethyliod(III)-bis(trifluoracetat) hat C_1-Symmetrie mit 51, sowohl IR- als auch Raman-aktiven Grundschwingungen. Sie lassen sich u.a. in Schwingungen der CF_3-Gruppen, des CIO_2-Gerüstes und in CO und CC-Valenzschwingungen unterteilen. Die Schwingungsspektren sind in Abb. 17 wiedergegeben und die gemessenen Frequenzen in Tab. 13 aufgelistet. Die Zuordnung erfolgte orientierend an den Vergleichsspektren von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$, $CF_3I(OCH_3)_2$, $CF_3I(ONO_2)_2$, $I(OCOCF_3)_3$ und CF_3COOH.[29, 69, 80, 81]

Tabelle 13: *Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $CF_3I(OCOCF_3)_2$*

Raman *T* = -78°C	IR *T* = -50°C	Zuordnungsvorschlag
2981 (3)		2x ν C=O
2934 (3)		2x ν C=O
2782 (3)		2x ν C-O
2700 (3)		2x ν C-O
1738 (15)	1741 s	ν C=O
1690 (16)	1698 s	ν C=O
	1560 m	
1395 (39)	1401 s	ν C-O
1355 (36)	1353 s	ν C-O
1227 (5)	1233 vs	ν_{as} CF_3
	1192 vs	ν_{as} CF_3
1170 (4)	1168 vs	ν_{as} CF_3
1136 (6)	1136 vs	ν_{as} CF_3
1038 (19)	1036 m	ν_s CF_3
1015 (4)	1012 m,sh	ν_s CF_3
867 (25)	865 m	ν C-C
857 (25)	854 m	ν C-C
	780 m	δ OCO
750 (40)	750 s,sh	δ_s CF_3
739 (17)	735 vs	δ_s CF_3
615 (63)	607 m	ν_{as} IO_2
549 (3)	543 w	δ_{as} CF_3
540 (3)	534 w	δ_{as} CF_3
520 (100)	520 m	ν_s IO_2
501 (14)	504 s	δ FCF
422 (7)	419 m	γ OCOC
318 (48)	309 s	δ CCF
293 (17)	292 sh	δ FCI
273 (88)	283 vs	ν C-I
	268 m	ρ CF_3
192 (9)		δ IOC
180 (9)		δ IOC
157 (49)		δ CIO
142 (72)		δ OIO
102 (19)		Gitterschwingung
74 (23)		Gitterschwingung

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter

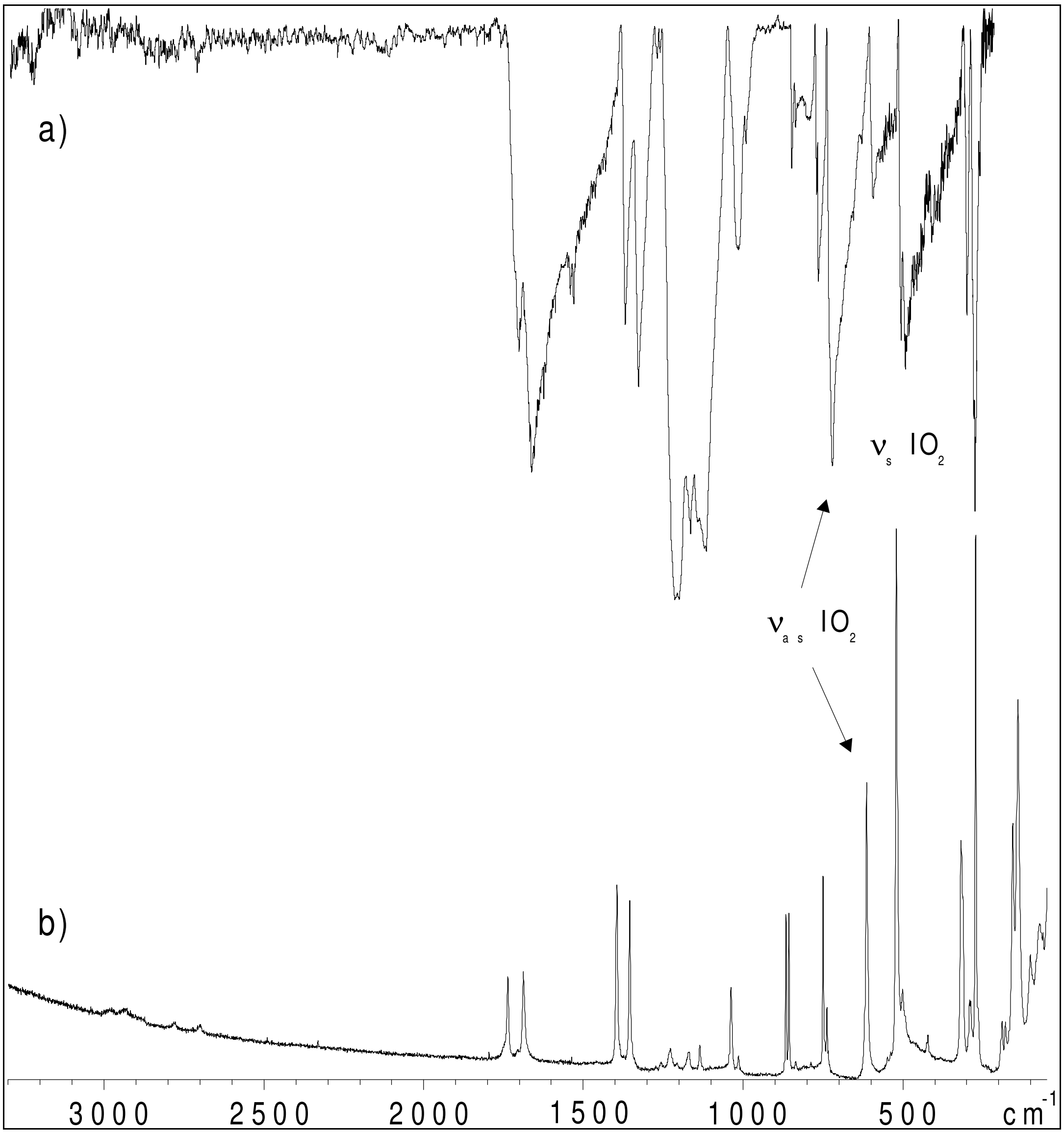

Abb. 17: *a) IR- und b) Raman-Spektrum von $CF_3I(OCOCF_3)_2$. (IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei ca. –50°C, Raman-Spektrum bei –78°C)*

Die Valenzschwingungen der IO_2-Gruppierung werden bei 520 cm^{-1} (ν_s IO_2) un 615 cm^{-1} (ν_{as} IO_2) beobachtet. Sie sind die intensivsten Linien im Raman-Spektrum und liegen im typischen Bereich solcher Schwingungen. Die Deformation δ IO_2 wird der Linie bei 142 cm^{-1} zugeordnet und sie ist die frequenzniedrigste Deformationsschwingung. Die Schwingungen der Trifluoracetat-Gruppen sind vergleichbar mit denen in festem CF_3COOH.[69, 81] So werden die C=O-Valenzschwingungen bei 1738 und 1690 cm^{-1}, die ν C-O bei 1395 und 1355 cm^{-1} und die C-C-Valenzschwingungen bei 867 und 857cm^{-1} beobachtet. Das Vorliegen von jeweils zwei Linien bzw. Banden, kann durch die in der Kristallstruktur gefundene Nicht-Äquivalenz der beiden Trifluoracetat-Gruppen erklärt werden. Eine ähnliche Aufspaltung wird im Bereich der Schwingungen der CF_3-Gruppen beobachtet.

5.2.3 Einkristallstrukturbestimmung von $CF_3I(OCOCF_3)_2$

$CF_3I(OCOCF_3)_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 520,8(1) pm, b = 1042,9(1) pm, c = 1087,5(1) pm, α = 65,22(1)°, β = 81,18(1)° und γ = 80,09(1)°. Die Kristallstruktur wurde mit Patterson-Funktionen und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die R-Werte [I>2σ(I)] betragen R1 = 0,0220 und wR2 = 0,0507. Bindungsabstände, ausgewählte Bindungswinkel, sowie bindende intermolekulare Kontakte sind in Tab. 14 wiedergegeben, Abb. 18 zeigt das $CF_3I(OCOCF_3)_2$ Molekül mit den Atombezeichnungen.

Die I-O-Bindungslängen sind mit 209,4(2) und 216,0(2) pm vergleichbar mit denen im $C_6H_5I(OCOCF_3)_2$ von 213,8(5) und 218,6(3) pm und denen im $C_6F_5I(OCOCF_3)_2$ von 213,6(8) und 214,5(9) pm.[74, 75] Auffällig ist die Asymmetrie in den I-O-Bindungslängen. Während sie in der Pentafluorphenyl substituierten Verbindung annähernd gleich sind, weisen sie in den beiden anderen Vergleichsmolekülen signifikante Unterschiede auf. Die Begründung hierfür liegt in der intermolekularen Verknüpfung. In $C_6H_5I(OCOCF_3)_2$ und in $CF_3I(OCOCF_3)_2$ geht jeweils nur ein carbonylisches Sauerstoff-Atom der Trifluoracetat-Gruppen einen bindenden Kontakt zu einem Iod-Atom eines benachbarten Moleküls ein, im $C_6F_5I(OCOCF_3)_2$ hingegen sind beide Trifluoracetat-Gruppen beteiligt (Abb. 19). I allen drei Verbindungen ergibt sich durch kurze bindende I-O-Kontakte für die Iod-Atom eine verzerrt pentagonal planare Umgebung. In $CF_3I(OCOCF_3)_2$ weisen diese sekundären Bindungen Längen von 291,3(2) und 330,1(2) pm auf und sind vergleichbar zu den in den Phenyl-Derivaten gefundenen. Eine verzerrt pentagonale Umgebung für das Iod-Atom wird ebenfalls für CF_3IF_2 beobachtet, während in CF_3ICl_2 und in $CF_3I(OCH_3)_2$ Iod jeweils quadratisch planar koordiniert ist. Durch den starken Elektronenzug der Fluor- bzw. Trifluoracetat-Liganden wird das Iod-Atom so stark positiviert, daß eine Stabilisierung nur noch über eine Fünffach-Koordination zu erreichen ist.

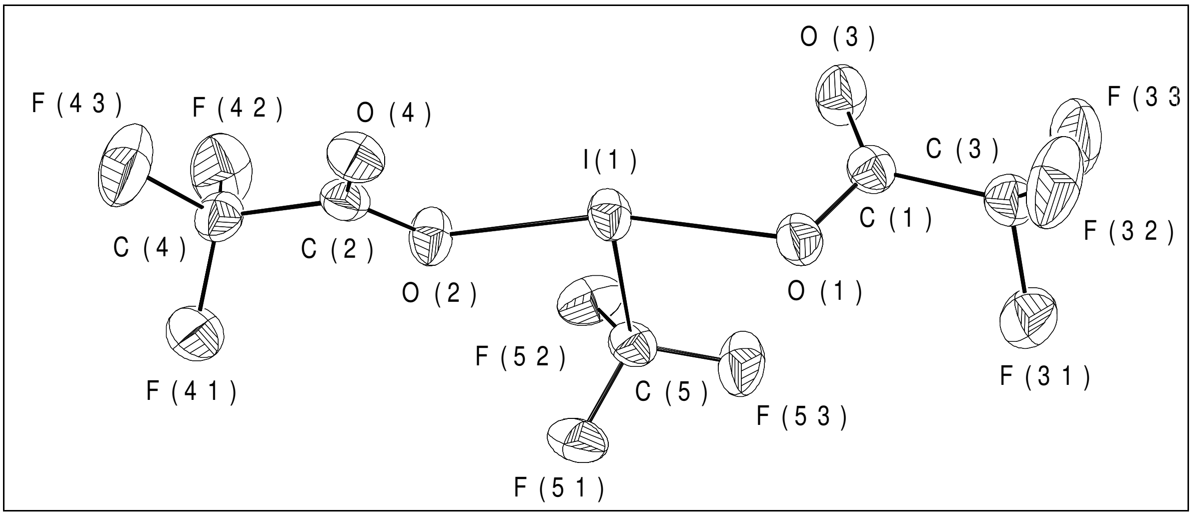

Abb. 18: *Projektion eines $CF_3I(OCOCF_3)_2$ Moleküls (50%-Schwingungsellipsoide für alle Atome)*

Die Kohlenstoff-Atom der Trifluormethyl-Gruppe am Iod-Atom ist annähernd tetraedrisch von Fluor umgeben und hat eine C-I-Bindungslänge von 220,9(3) pm. Letztere ist um ca. 10 pm länger als in den Phenyl-Derivaten, was für eine π-Rückbindung von den Phenylringen spricht [74, 75]

Tabelle 14: *Bindungslängen [pm], ausgewählte Bindungswinkel [°] und bindende intermolekulare Kontakte [pm] von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ [a]*

I(1)-O(1)	209,4(2)	O(1)-I(1)-O(2)	163,51(8)
I(1)-O(2)	216,0(2)	O(1)-I(1)-C(5)	86,52(10)
I(1)-C(5)	220,9(3)	O(2)-I(1)-C(5)	77,42(10)
C(1)-O(1)	130,9(4)	C(1)-O(1)-I(1)	116,8(2)
C(1)-O(3)	119,6(4)	C(2)-O(2)-I(1)	110,1(2)
C(2)-O(2)	129,4(4)	I(1)-C(5)-F(51)	108,7(2)
C(2)-O(4)	121,0(3)	I(1)-C(5)-F(52)	109,2(2)
C(1)-C(3)	154,1(4)	I(1)-C(5)-F(53)	109,1(2)
C(2)-C(4)	153,4(4)	F(51)-C(5)-F(52)	108,9(2)
C(3)-F(31)	133,7(4)	F(51)-C(5)-F(53)	110,7(3)
C(3)-F(32)	130,8(4)	F(52)-C(5)-F(53)	110,3(3)
C(3)-F(33)	131,0(4)	O(1)-C(1)-O(3)	127,8(3)
C(4)-F(41)	133,0(4)	O(1)-C(1)-C(3)	111,0(3)
C(4)-F(42)	132,5(4)	O(3)-C(1)-C(3)	121,3(3)
C(4)-F(43)	130,7(4)	O(2)-C(2)-O(4)	126,9(3)
C(5)-F(51)	130,0(4)	O(2)-C(2)-C(4)	111,9(2)
C(5)-F(52)	131,3(4)	O(4)-C(2)-C(4)	121,2(3)
C(5)-F(53)	129,8(4)	C(1)-C(3)-F(31)	110,4(2)
		C(1)-C(3)-F(32)	112,4(3)
I(1)····O(3a)	330,1(2)	C(1)-C(3)-F(33)	111,4(3)
I(1)····O(4b)	291,3(2)	F(31)-C(3)-F(32)	106,3(3)
		F(31)-C(3)-F(33)	106,6(3)
		F(32)-C(3)-F(33)	109,5(3)
		C(2)-C(4)-F(41)	110,2(3)
		C(2)-C(4)-F(42)	111,5(3)
		C(2)-C(4)-F(43)	111,9(2)
		F(41)-C(4)-F(42)	106,8(2)
		F(41)-C(4)-F(43)	108,1(3)
		F(42)-C(4)-F(43)	108,2(3)

[a] Symmetrieoperationen: a = x+1, y, z; b = -x+1, -y, -z.

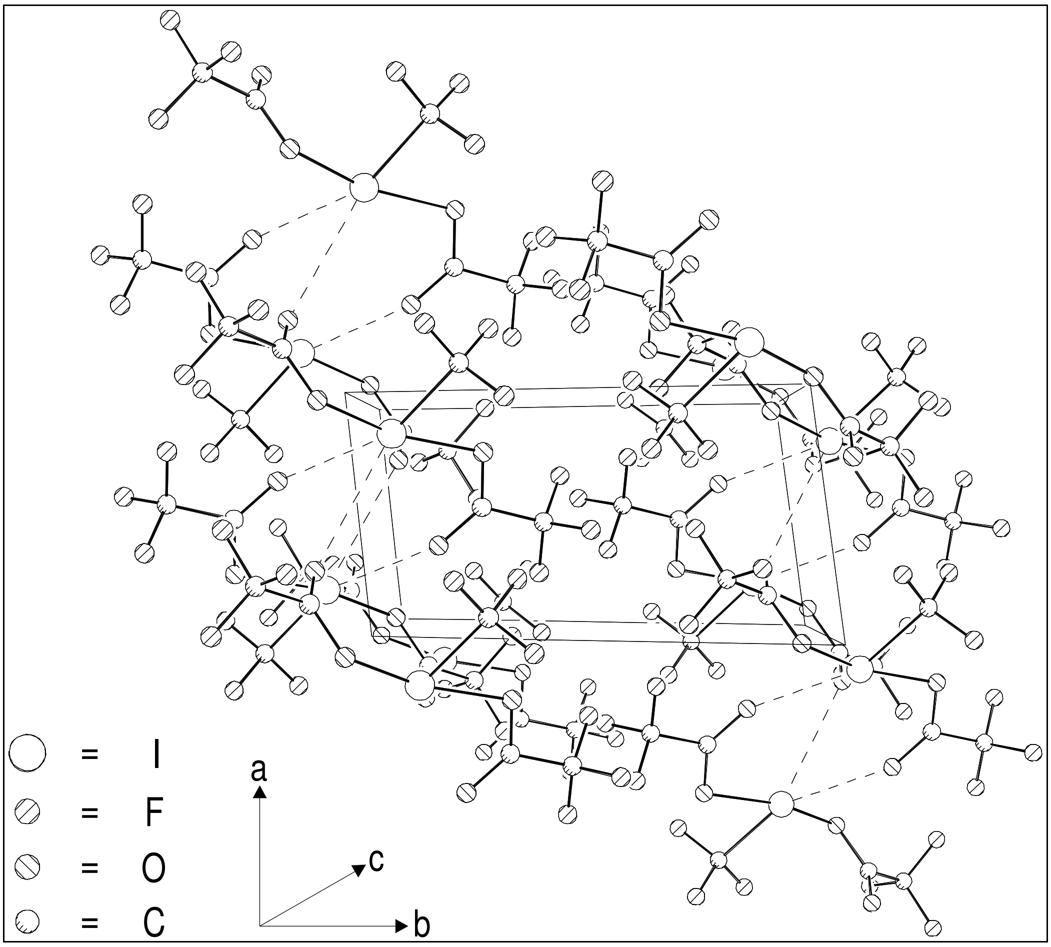

Abb. 19: *Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ in c-Richtung mit bindenden intermolekularen Kontakten (für alle Atome 50%-Ellipsoide)*

Teil 2: Iod(V)-oxofluoride und ihre Derivate

6 Difluoroiodato(V)-iod(III)-dichlorid, $Cl_2IOI(O)F_2$

Verbindungen, in denen Iod in zwei Oxidationsstufen vorliegt, sind selten und überwiegend auf Polyiodide und Polyiod-Kationen beschränkt. In Molekülen erfolgt häufig Zersetzung unter Komproportionierung in die bevorzugte Oxidationsstufe. Eine kinetisch stabilisierte, gemischt-valente Iod-Verbindung ist $I(OSO_2F)_2I$.[82] Sie enthält formal ein Iod(III)- und ein Iodid(-I)-Ion. Die I-I-Bindungslänge beträgt 267,6(1) pm. Sie liegt nur geringfügig oberhalb der Summe der Kovalenzradien von 256 pm.[49, 82] Ein weiteres Beispiel wurde 1996 von *Kraft* und *Jansen* in Form des Iodtrioxids, I_4O_{12}, synthetisiert.[83] Das tetramere Molekül enthält Iod in den Oxidationsstufen +V und +VII.[83] 1992 berichteten *Reh*r un *Jansen* über eine Kristallstrukturbestimmung von $(IO_2)_3HSO_4$.[84] Sie fanden ein komplexes Iodoxo-Polykation, das sowohl Iod(III)-als auch Iod(V) beinhaltet

Es scheint, daß besonders Sauerstoff geeignet ist, durch Ausbildung sekundärer Bindungen gemischt-valente Verbindungen des Iods zu stabilisieren.

6.1 Difluoroiodato(V)-iod(III)-dichlorid, $Cl_2IOI(O)F_2$

6.1.1 Bildung und Stabilität

$Cl_2IOI(O)F_2$ wurde zufällig bei einer unkontrollierten Reaktion von CF_3I, CF_3OCl, CF_2O und Cl_2 erhalten. Das Reaktionsgemisch befand sich über einen Zeitraum von ca. sechs Monaten in einer verschlossenen Ampulle aus Pyrex-Glas bei einer Temperatur von -70°C. Während dieser Zeit wurde die Bildung eines gelb-orangen Festkörpers unter einer gelben Flüssigkeit beobachtet. Aufgrund der Vermutung, daß es sich hierbei um I_2Cl_6

handeln könnte, wurde das Reaktionsgemisch verworfen. Hierzu wurde die Ampulle bei einer Temperatur von –196°C geöffnet und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Tagen hatten sich rote und orange Kristalle im inneren der Ampulle gebildet. Da die Öffnung der Ampulle durch einen stark verkrusteten Feststoff wieder verschlossen war, befand sich eine gelbe Gasphase im Inneren. Sie enthielt u.a. Cl_2, CF_2O und CF_4. Nach erneutem Öffnen der Ampulle, wurde sie unter Schutzgas (N_2) bei –70°C gelagert um ein Zersetzen der Kristalle zu verhindern. Mittels Einkristallstrukturuntersuchungen konnte das Feststoffgemenge zu α-ICl (rot), I_2Cl_6 (gelb-orange) und $Cl_2IOI(O)F_2$ (orange) identifiziert werden.[7, 85, 86] Die Trennung erfolgte durch Abpumpen im dynamischen Vakuum bei 40-50°C, wobei $Cl_2IOI(O)F_2$ zurückblieb.

Die Bildung von $Cl_2IOI(O)F_2$ folgt vermutlich einem komplexen Reaktionsmechanismus (Abb. 20).

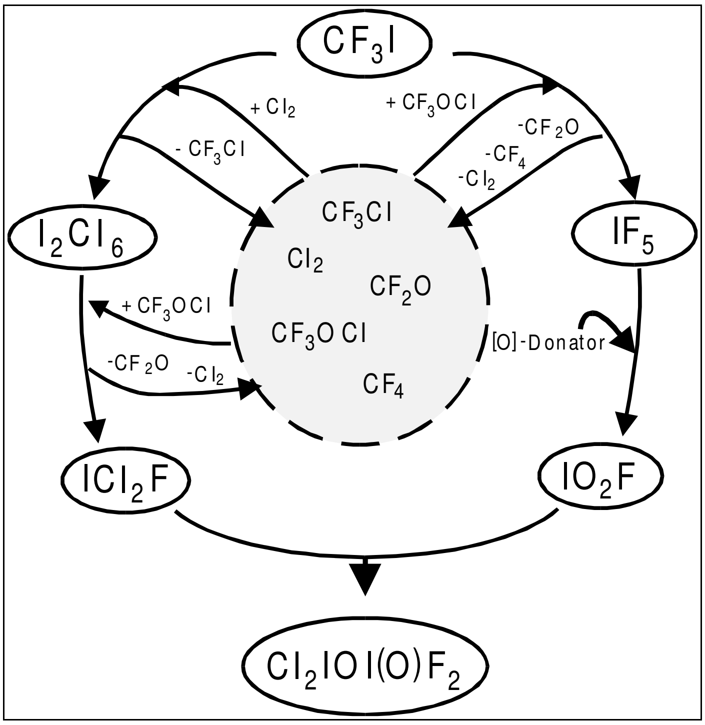

Abb. 20: *Möglicher Reaktionsweg zur Bildung von $Cl_2IOI(O)F_2$*

Die stufenweise Reaktion von CF_3I mit CF_3OCl ist gut untersucht. Sie führt bei einem Überschuß an CF_3OCl zu Iodpentafluorid, IF_5.[28, 53] Von IF_5 ist bekannt, daß es mi Sauerstoffdonatoren zu den Oxyfluoriden IF_3O oder IO_2F reagiert. Wie bei der Darstellung von IO_2F gezeigt werden konnte, dient Pyrex Glas unter Bildung von SiF_4 ebenfalls als Sauerstofflieferant. IF_5 und daraus resultierendes IO_2F sind somit denkbare Zwischenstufen bei der Bildung von $Cl_2IOI(O)F_2$. Im Falle des anderen Reaktionspartners, der Iod(III)-Komponente, handelt es sich vermutlich um ICl_2F, ein hochreaktives Intermediat. Bis Heute konnte die Existenz von ICl_2F nicht zweifelsfrei geklärt werden und auch in diesem Fall liegen keine spektroskopischen Hinweise darauf vor.[44, 45] Die Darstellung erfolgt ausgehend von I_2Cl_6, das bei der Reaktion von CF_3I mit einem Überschuß an Cl_2 gebildet wird. Im dimeren I_2Cl_6 liegen stark aufgeweitete, verbrückende Bindungen vor, die sich als 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen beschreiben lassen.[7] Zwei Elektronen befinden sich hierbei in einem nichtbindenden Molekülorbital, so daß eine Bindungsordnung kleiner Eins resultiert [19] Dieser „Schwachpunkt" im I_2Cl_6 bietet einen Angriffspunkt für CF_3OCl. Unter Komproportionierung und Bildung von Cl_2 und anschließender CF_2O-Abspaltung kann I_2Cl_6 mit CF_3OCl bei den vorliegenden milden Reaktionsbedingungen zu ICl_2F reagieren (Abb. 20). Im ICl_2F ist eine zum $CF_3I(Cl)F$ analoge Aufweitung der I-F Bindung im Gegensatz zu den beiden I-Cl Bindungen zu erwarten. Eine Addition an IO_2F als „$ICl_2^+ F^-$" erscheint daher denkbar. Die Additionsreaktion führt unmittelbar zu $Cl_2IOI(O)F_2$. Bis die Frage der Existenz von ICl_2F geklärt ist, bleibt diese Erklärung jedoch rein spekulativ.

6.1.2 Schwingungsspektr

Schwingungsfrequenzen mit ihren Zuordnungsvorschlägen sind in Tab. 15 zusammengefaßt, Abb. 21 zeigt ein Raman- und ein IR-Spektrum. $Cl_2IOI(O)F_2$ hat im Festkörper C_1-Symmetrie mit 18 sowohl Raman- als auch IR-aktiven Grundschwingungen. Die Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit den Schwingungsspektren von I_2Cl_6, $ICl_2^+SbCl_6^-$, IO_2F, IF_3O, KIO_2F_2, und $(IO_2)_3HSO_4$.[34, 84, 87, 88]

Die ICl_2-Valenzschwingungen sind die intensivsten Schwingungen im Raman-Spektrum und werden bei 327 cm^{-1} (ν_{as} ICl_2) un cm^{-1} (ν_s ICl_2) beobachtet. Unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten im Raman- und IR-Spektrum, wird die symmetrische Valenzschwingung der frequenzhöheren Schwingung zugeordnet. Ähnliche Verhältnisse werden auch im I_2Cl_6 (314 cm^{-1} ν_{as} ICl_2; 344 cm^{-1} ν_s ICl_2) und ICl_2^+ (364 cm^{-1} ν_{as} ICl_2; 371 cm^{-1} ν_s ICl_2) gefunden.[87, 88] Die Deformationsschwingung δ ICl_2 lieg bei 144 cm^{-1}. Die Schwingungen der IF_2-Gruppe werden bei 264 cm^{-1} (δ IF_2), 521 cm^{-1} (ν_s IF_2), und 537 cm^{-1} (ν_{as} IF_2) beobachtet. Die I-F-Valenzschwingungen zeigen im Vergleich zu den I-Cl-Valenzschwingungen nur eine geringe Raman-Intensität, liegen jedoch im typischen Bereich für axiale IF_2-Gruppierungen. So werden die I-F-Valenzschwingungen im KIO_2F_2 bei 472 und 434 cm^{-1} und im IF_3O bei 515 und 550 cm^{-1} registriert.[34] Die I-O-Valenzschwingungen weisen ebenfalls eine geringe Raman-Intensität auf, führen aber im IR-Spektrum zu sehr intensitätsstarken Banden. Die Schwingung der I=O-Doppelbindung wird den Banden bei 723-786 cm^{-1}, die der Einfachbindung I(1)-O(1) bei 406-507 cm^{-1} und die der sekundären Bindung I(2)$\cdots$O(1) der Bande bei 121 cm^{-1} zugeordnet. Das Vorliegen mehrerer Banden im I-O-Valenzbereich ist typisch für solche Verbindungen und kann u.a. auf Kristallfeldeffekte zurückgeführt werden.

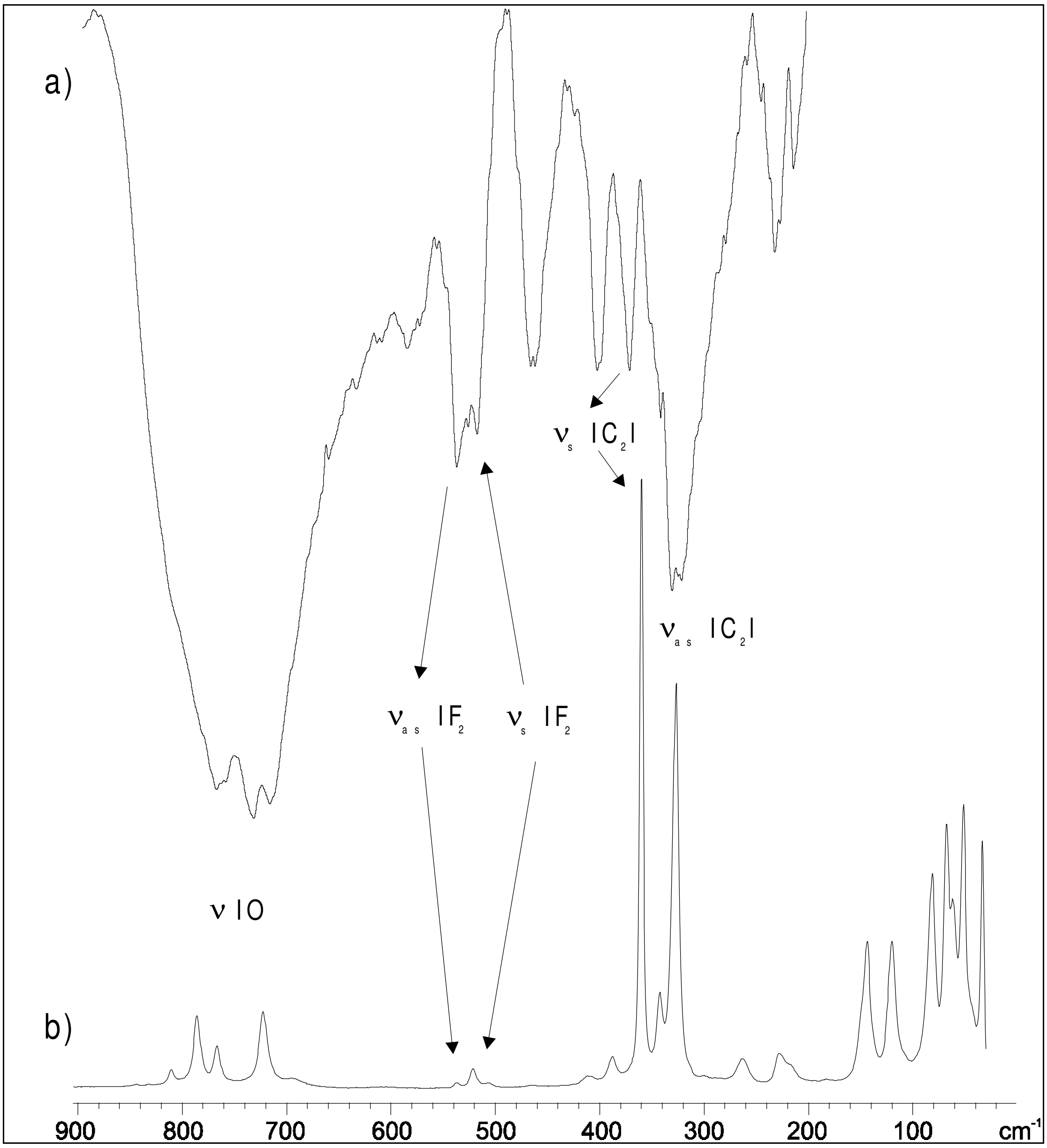

Abb. 21: *a) IR- und b) Raman-Spektrum von $Cl_2IOI(O)F_2$. (IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei ca.20°C, Raman-Spektrum bei 20°C)*

Tabelle 15: *Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $Cl_2IOI(O)F_2$*

Raman T = 20°C	IR T = 20°C	Zuordnungsvorschlag
811 (4)		
786 (14)	776 vs	ν I=O
767 (9)	752 vs	ν I=O
723 (14)	723 vs	ν I=O
	590 w	
537 (3)	542 m	ν_{as} IF_2
521 (5)	521 m	ν_s IF_2
507 (3)		ν I-O
	468 m	ν I-O
412 (4)	406 m	ν I-O
389 (7)	372 m	δ IO_2
360 (100)	354 sh	ν_s ICl_2
342 (17)	343 m,sh	ν_s ICl_2 (I_2Cl_6)
327 (67)	332/323 s	ν_{as} ICl_2
	314 m,sh	ν_{as} ICl_2 (I_2Cl_6)
264 (7)	260 vw	δ IF_2
	246 vw	
228 (7)	232 m	δ O-I-F
218 (6)	213 w	δ O-I-Cl
182 (3)		δ O-I-Cl
144 (25)		δ ICl_2
121 (25)		ν I···O
82 (36)		δ I-O-I
68 (44)		Gitterschwingung
62 (32)		Gitterschwingung
52 (48)		Gitterschwingung
33 (42)		Gitterschwingung

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

6.1.3 Einkristallstrukturbestimmung von $Cl_2IOI(O)F_2$

$Cl_2IOI(O)F_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 1291,0(1) pm, b = 698,7(1) pm, c = 755,0(1) pm und β = 94,890(1). Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die R-Werte [$I>2\sigma(I)$] betragen R1 = 0,0558 und wR_2 = 0,1297. Bindungsabstände, -winkel und bindende intermolekulare Kontakte von $C_2IOI(O)F_2$ sind in Tab. 16 aufgelistet.

Die Struktur von $Cl_2IOI(O)F_2$ läßt sich mit zwei, über eine Ecke verknüpfte, trigonale Bipyramiden beschreiben (Abb. 22). Die Verbindung hat eine unsymmetrische I-O·····I Brücke mit Längen von 183,6(12) pm (I(1)-O(1)) und 232,0(10) pm (I(2)-O(1)) und einem Winkel I(1)-O(1)-I(2) von 122,5(5)° (Abb. 22). Die verbrückende Bindung I(2)·····O(1) ist ca. 20% länger als die Summe der Kovalenzradien von 194 pm und liegt ca. 34% unterhalb der Summe der Van der Waals-Radien von 350 pm.[49] Da sie sich annähernd in Richtung der Bindung I(2)-Cl(1) befindet, kann sie nach *Alcock* als sekundäre Bindung bezeichnet werden.[89] Formal läßt sich $C_2IOI(O)F_2$ als ICl_2^+ $IO_2F_2^-$ beschreiben, sollte jedoch aufgrund des hohen kovalenten Bindungsanteils der Bindung I(2)-O(1) als komplexes Molekül aufgefasst werden. Der verbrückende Winkel I(1)-O(1)-I(2) ist vergleichbar mit den für I_4O_{12} (102,1(4)°-129,2(4)°) und $(IO_2)_3HSO_4$ (122.7(7)°-133.4(9)°) gefundenen.[83, 84]

$Cl_2IOI(O)F_2$ enthält Iod in zwei verschiedenen Oxidationsstufen +(III) und +(V). Wie erwartet, werden die axialen Positionen in der Iod(III)-Gruppierung durch ein Chlor-Atom und das verbrückende Sauerstoff-Atom, die äquatorialen Positionen durch ein Chlor-Atom und die nichtbindenden Elektronenpaare des Iod-Atoms besetzt. Die ebenfalls trigonal bipyramidale Iod(V)-Einheit enthält zwei Fluor-Liganden in den axialen Positionen. Dies steht im Einklang mit dem VSEPR-Modell und der Apicophilie Regel von *Bent*.[5, 6, 48]

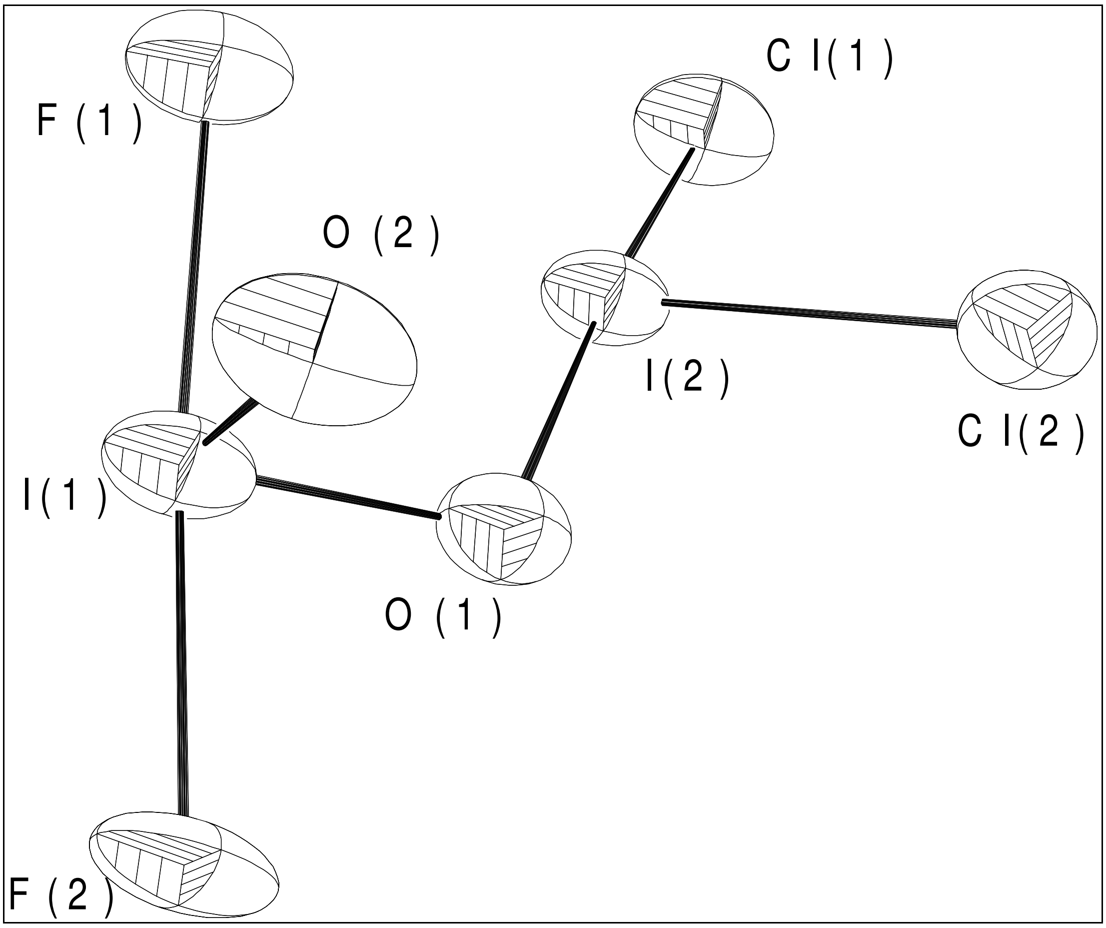

Abb. 22: *Darstellung eines $Cl_2IOI(O)F_2$ Moleküls mit Atombezeichnungen. Schwingungs-ellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet*

Die I-F-Bindungen haben Längen von 196,9(8) und 191,7(8) pm, und sind vergleichbar mit denen im IF_3O (191(3) pm und 189(3) pm), sowie im $IF_2(O)OCH_3$ (192,9(3) pm und 196,4(3) pm).[32] Der Winkel -I-F ist aufgrund des Platzbedarfs des freien Elektronenpaars am Iod-Atom gestaucht und beträgt 172,2(4)°. Die Länge der

Doppelbindung I(1)-O(2) beträgt 180,6(11) pm und ist ca. 3 pm kürzer als die verbrückende Bindung I(1)-O(1).

$Cl_2IOI(O)F_2$ enthält je eine äquatoriale und axiale I-Cl-Bindung, die mit Längen von 234,3(4) und 235,2(5) pm nur geringfügig oberhalb der Summe der Kovalenzradien von 227 pm liegen.[49] Das entspricht dem bereits zuvor für die Trifluormethyl-substituierten Iod(III)-Verbindungen diskutierten Prinzip über das Bindungsverhalten axialer Liganden mit unterschiedlichen Elektronegativitäten in trigonalen Bipyramiden.[55] Die Bindung zum elektronegativeren Sauerstoff, die verbrückende Bindung I(2)-O(1), liegt mit 232,0(10) pm ca. 20% über der Summe der Kovalenzradien von Iod und Sauerstoff.[49] Sie ist ca. 16-22 pm länger als im $CF_3I(OCOCF_3)_2$ (209,4(2) bzw. 216,0(2) pm), was wiederum den Charakter einer sekundären Bindung verdeutlicht, aber auch einen Eindruck über die Elektronegativität der Difluoroiodat(V)-Gruppe vermittelt.

Im Kristallverband von $Cl_2IOI(O)F_2$ liegen kurze bindende intermolekulare Kontakte vor. So geht I(1) fünf bindende intermolekulare Kontakte ein. Im einzelnen sind es dre I-F-Kontakte mit Längen im Bereich von 303,8(8) und 325,9(9) pm, ein I-O-Kontakt mi einer Länge von 332,0(19) pm und ein stark bindender I-O-Kontakt von 276,5(13) pm, der sich in Richtung der Bindung I(1)-O(1) befindet. Für I(1) resultiert eine verzerr oktaedrische Umgebung, ähnlich der im IF_5.[1] Eine Ecke des Oktaeders wird durch das nichtbindende Elektronenpaar des Iod-Atoms besetzt und vier bindende intermolekulare Kontakte sind um diese Ecke angeordnet (Abb. 23).

Das dreiwertige Iod-Atom I(2) geht nur einen kurzen bindenden intermolekularen I-O-Kontakt in Richtung einer I-Cl-Bindung ein und erreicht eine verzerrt quadratisch planare Umgebung. Die Länge des I-O-Kontaktes beträgt von 249,6(14) pm und liegt ca. 100 pm unterhalb der Summe der Van der Waals-Radien von 350 pm.[49] Die Ausbildung eines schwachen Kontaktes I(2)-O(1a) mit einer Länge von 335,8(11) pm ist vermutlich au sterische Effekte zurückzuführen. Insgesamt führen diese intermolekularen Verknüpfungen zur Bildung von Doppelschichten, die entlang der a -Achse gestapelt sind. In ihnen besetzten die Chlor-Atome die Seitenpositionen (Abb. 24). Zwischen den Schichten liegen keine Kontakte unterhalb der Summen der jeweiligen Van der Waals-Radien vor.[49]

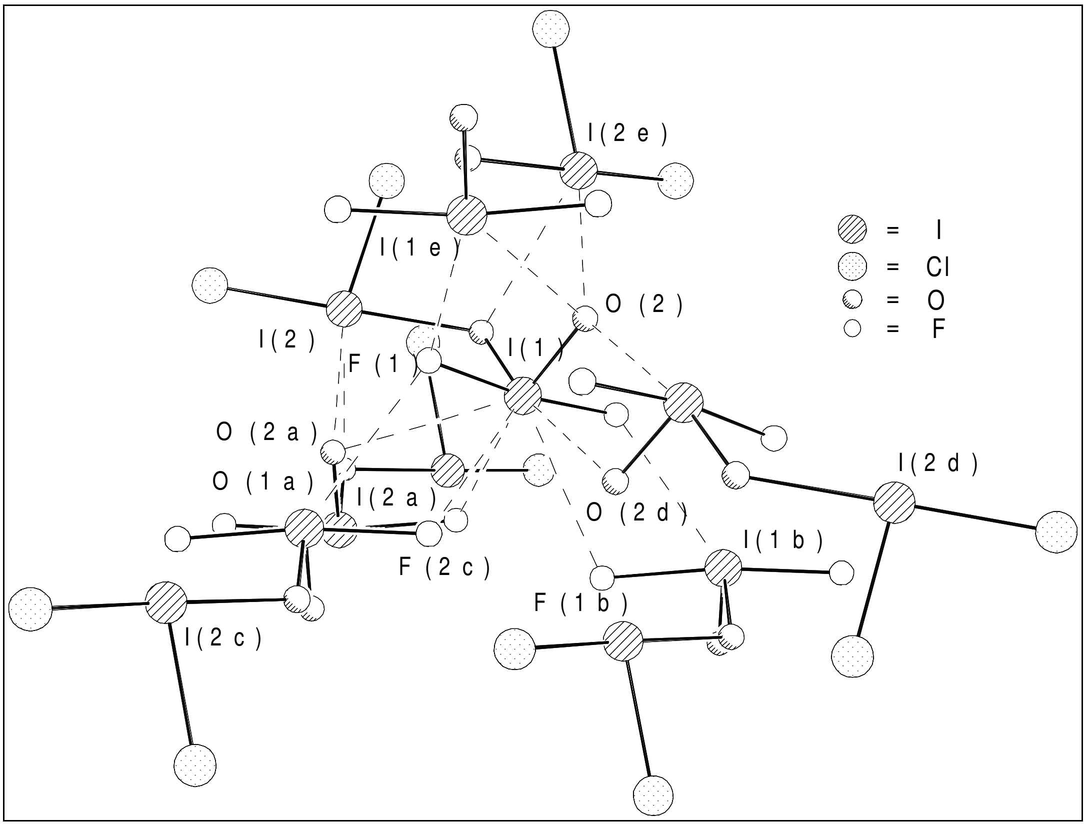

Abb. 23: *Darstellung eines $Cl_2IOI(O)F_2$ Moleküls mit bindenden intermolekularen Kontakten. (Symmetrietransformationen: a = x, 1/2 -y, -1/2+z; b = 1-x, 1/2+y, 1/2 -z; c = 1-x, -1/2+y, 1/2-z; d = 1-x, 1-y, 1-z; e = x, 1/2-y, 1/2+z)*

Tabelle 16: *Bindungslängen [pm] und -winkel [°] sowie Längen [pm] und Winkel [°] bindender intermolekularer Kontakte von $Cl_2IOI(O)F_2$* [a]

I(1)-O(1)	183,6(12)	O(1)-I(1)-O(2)	100,7(5)
I(1)-O(2)	180,6(11)	O(1)-I(1)-F(1)	90,1(4)
I(1)-F(1)	196,9(8)	O(1)-I(1)-F(2)	88,6(5)
I(1)-F(2)	191,7(8)	O(2)-I(1)-F(1)	85,2(4)
I(2)-Cl(1)	234,3(4)	O(2)-I(1)-F(2)	87,4(4)
I(2)-Cl 2)	235,2(5)	F(1)-I(1)-F(2)	172,2(4)
I(2)-O(1)	232,0(10)	Cl(1)-I(2)-Cl(2)	94,1(2)
		O(1)-I(1)-Cl(1)	175,5(3)
I(1)····F(1a)	303,8(8)	O(1)-I(1)-Cl(2)	84,2(3)
I(1)····F(1b)	325,9(9)	I(1)-O(1)-I(2)	122,5(5)
I(1)····F(2c)	309,5(11)		
I(1)····O(2a)	332,0(10)	O(1)-I(1)····O(2d)	170,0(4)
I(1)····O(2d)	276,5(13)	O(2)-I(1)····O(2a)	144,4(4)
I(2)····O(1a)	335,8(11)	O(2)-I(1)····F(1a)	167,3(4)
I(2)····O(2a)	249,6(14)	O(2)-I(1)····F(1b)	117,7(4)
		O(2)-I(1)····F(2c)	115,9(5)
		Cl(2)-I(2)····O(1a)	127,1(2)
		Cl(2)-I(2)····O(2a)	166,0(3)

[a] Symmetrietransformationen: *a*: x, 1/2 -y, -1/2+z; *b*: 1-x, 1/2+y, 1/2 -z; *c*: 1-x, -1/2+y, 1/2-z;

d: 1-x, 1-y, 1-z.

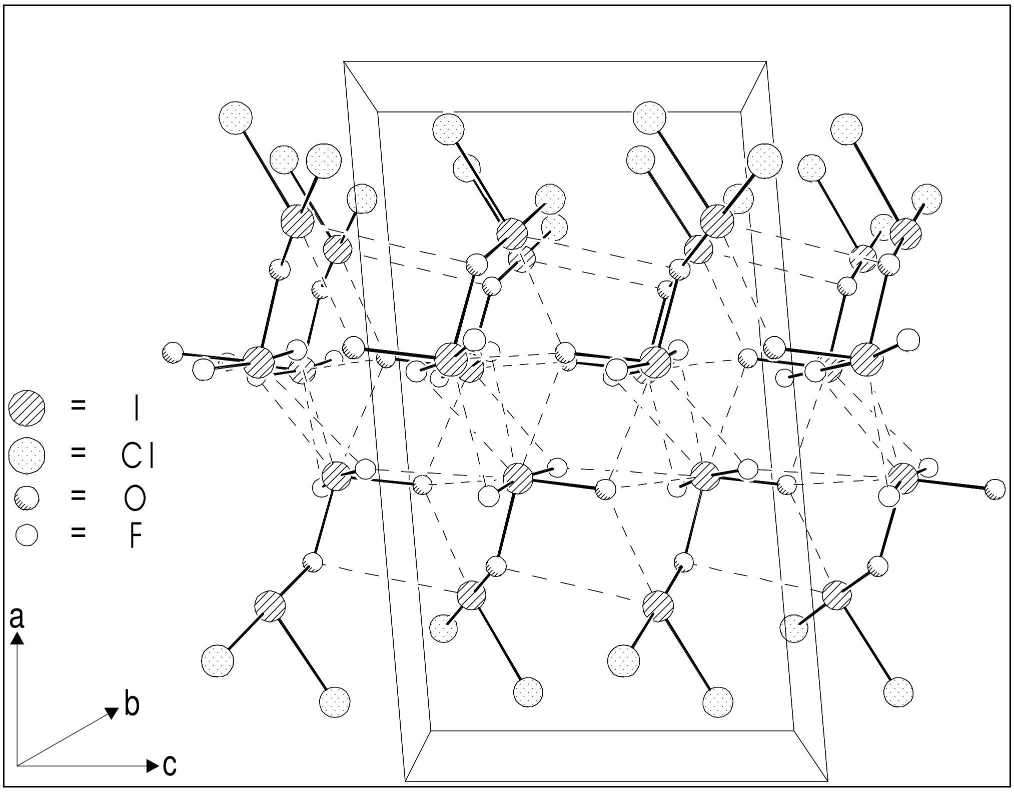

Abb. 24: *Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $Cl_2IOI(O)F_2$ in b-Richtung mit Elementarzelle. Die Moleküle sind in Schichten entlang der a-Achse angeordnet*

7 Methoxyoxoiod(V) difluorid, $IF_2(O)OCH_3$

Die thermische Stabilität von Iodsäure ist sehr hoch und es erfordert Temperaturen von ca. 250°C um HIO_3 in das Anhydrid I_2O_5 zu überführen. [90] Für die Existenz der beiden denkbaren Fluor-Derivate, $IF_2(O)OH$ und IF_4OH, liegen keine experimentellen Hinweise vor. Vermutlich erfolgt bei tiefen Temperaturen Zersetzung unter HF-Bildung in IO_2F un IF_3O. Um Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen zu erhalten, soll $IF_2(O)OCH_3$ als Methyl-Ester der Difluoriod(V)-säure röntgenographisch untersuch werden.

Oates und *Winfield* berichteten 1972 und 1974 über Metathese-Reaktionen zwischen IF_5 und $(CH_3)_3SiOCH_3$.[91, 92] Ihnen gelang die Darstellung neuer Iod(V)-Derivate der Zusammensetzung $IF_{5-n}(OCH_3)_n$ (n=1-4). Die Verbindungen wurden durch NMR- und IR-Spektroskopie, sowie Massenspektren charakterisiert. Im Falle von IF_4OCH_3 konnte in Glasgefäßen langsame Zersetzung in ein Iodoxofluorid unbekannter Zusammensetzung beobachtet werden. Vermutlich erfolgt ein Sauerstoff-Fluor-Austausch mit dem Glas unter SiF_4-Bildung zu $IF_2(O)OCH_3$. Ein vergleichbares Reaktionsverhalten wird bei der Darstellung von IO_2F (siehe Kapitel 8) beobachtet.

$IF_2(O)OCH_3$ wurde 1983 von *Frohn* und *Pahlmann* durch Reaktion von IF_5 mit $Si(OCH_3)_4$ gemäß Gl. 11 bis 13 synthetisiert.[93]

$$2\,IF_5 + Si(OCH_3)_4 \xrightarrow{25°C} 2\,IF_3(OCH_3)_2 + SiF_4 \qquad (11)$$

$$2\,IF_3(OCH_3)_2 \xrightarrow{25°C} IF_4(OCH_3) + IF_2(OCH_3)_3 \qquad (12)$$

$$IF_2(OCH_3)_3 \xrightarrow{25°C} IF_2(O)OCH_3 + CH_3OCH_3 \qquad (13)$$

Durch Variieren der Ausgangsbedingungen gelang den Autoren die Darstellung und ^{19}F-NMR-spektroskopische Charakterisierung von IF_4OCH_3, $IF_2(O)OCH_3$, un $IO_2(OCH_3)$.[93] *Frohn* und *Pahlmann* stellten fest, daß $IF_2(O)OCH_3$ nach de Kristallisieren seine Löslichkeit in SO_2 verliert, und führen dies auf starke intermolekulare Sauerstoff-Brücken zurück.[93]

7.1 Methoxyoxoiod(V) difluorid, $IF_2(O)OCH_3$

7.1.1 Bildung und Stabilität

$IF_2(O)OCH_3$ wird bei der Reaktion von IF_5 mit $(CH_3)_3SiOCH_3$ bei 20°C gemäß Gl. 14 erhalten. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im dynamischen Vakuum verbleibt eine gelbe, hochviskose Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur langsam Iod freisetzt. Durch Kristallisation aus SO_2 bei –30°C wird $IF_2(O)OCH_3$ als farbloser Feststoff erhalten.

$$IF_5 + 3\,(CH_3)_3SiOCH_3 \xrightarrow{20°C} IF_2(O)OCH_3 + 3\,(CH_3)_3SiF + CH_3OCH_3 \qquad (14)$$

Die hydrolyseempfindlichen Kristalle können bei Raumtemperatur unter Schutzgas (N_2) einige Tage unzersetzt gelagert werden.

7.1.2 Schwingungsspektr

Ein IR- und Raman-Spektrum von $IF_2(O)OCH_3$ sind in Abb. 25 übereinander abgebildet. Die Schwingungsfrequenzen mit den Zuordnungsvorschlägen sind in Tab. 17 aufgelistet. $IF_2(O)OCH_3$ hat nahezu C_s-Symmetrie mit 21 Grundschwingungen. Die

Zuordnung erfolgt orientierend an den Schwingungsfrequenzen der Edukte und $Cl_2IOI(O)F_2$, IF_3O, IO_2F und KIO_2F_2.[34, 94]

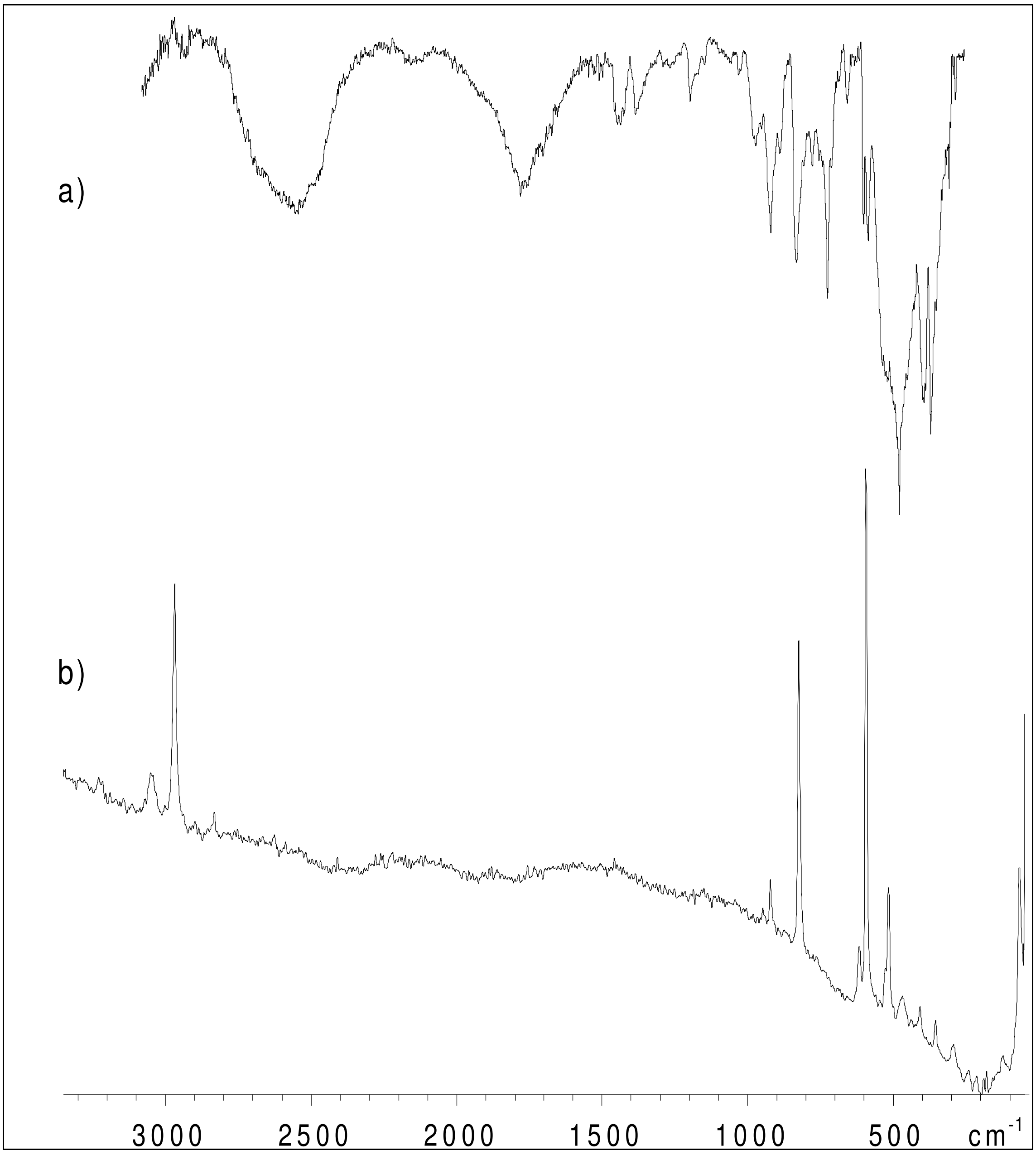

Abb. 25: *a) IR- und b) Raman-Spektrum von $IF_2(O)OCH_3$. (IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer CsBr-Scheibe bei ca.20°C, Raman-Spektrum bei -196°C)*

Tabelle 17: *Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $IF_2(O)OCH_3$*

Raman T = -196°C	IR T = 20°C	Zuordnungsvorschlag
3051 (10)		ν_{as} CH_3
2967 (39)	2956 vw	ν_{as} CH_3
2833 (6)	2825 vw	ν_s CH_3
	2566 br, m	
	1779 br, m	
1457 (3)	1447 w	δ_{as} CH_3
	1389 w	δ_{as} CH_3
	1203 w	δ_s CH_3
1152 (4)	1151 vw	ρ CH_3
950 (4)	978 w	ν CO
922 (10)	923 m	ν CO
826 (57)	833 m	ν I=O
	726 m	
	661 w	
617 (12)	602 m	ν_{as} IF_2
595 (100)	585 m	ν_s IF_2
517 (24)	519 s	ν I-O
470 (5)	474 s	δ C-O-I
409 (6)	398 s	δ IFO_2
357 (6)	370 s	δ IF_2O
294 (3)	288 w	δ O_c-I-F
241 (3)		δ IF_2
216 (3)		δ IF_2
126 (3)		Gitterschwingung
68 (39)		Gitterschwingung

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

Die Linien bei 595 und 617 cm^{-1} im Raman-Spektrum werden den I-F-Valenzschwingungen ν_s IF_2 und ν_{as} IF_2 zugeordnet. Sie liegen frequenzhöher als im $Cl_2IOI(O)F_2$ (521 und 537 cm^{-1}), IF_3O (515 und 550 cm^{-1}) und im KI $_2F_2$ (472/476 und 434 cm^{-1}).[34] Die IF_2-Deformationschwingungen liegen bei 216 und 241 cm^{-1}. Da die I=O-Doppelbindung im $IF_2(O)OCH_3$ ca. 10 pm kürzer ist als die I-O-Einfachbindung, wird si bei höheren Wellenzahlen erwartet. Di ν I=O wird daher den Schwingungen bei 826 cm^{-1} und die ν I-O den bei 517 cm^{-1} zugeordnet. Für die Deformationsschwingungen des IO $_2F_2$-

Gerüstes kann nur ein Zuordnungsvorschlag erfolgen, da ihre Intensitäten und Frequenzlagen den gleichen Erwartungsbereich haben, so daß eine umgekehrte Zuordnung ebenfalls möglich ist. Die Schwingungsfrequenzen der CH_3-Gruppe zeigen keine besonderen Auffälligkeiten und werden im Bereich von 1151 bis 3051 cm^{-1} registriert.

7.1.3 Einkristallstrukturbestimmung von $IF_2(O)OCH_3$

$IF_2(O)OCH_3$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbca mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 760,5(1) pm, b = 736,0(1) pm und c = 1501,7(1) pm. Die Struktur wurde mit der Patterson Methode und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Wasserstoff-Atom wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und sind unabhängig verfeinert. Die R-Werte $[I>2\sigma(I)]$ betragen R1 = 0,0264 und wR_2 = 0,0516. Bindungslängen und -winkel, sowie bindende intermolekulare Kontakte sind in Tab. 18 aufgelistet.

Das Molekül hat eine Ψ-trigonal bipyramidale Struktur mit annähernd C_s-Symmetrie. Die axialen Positionen sind der Regel von *Bent* entsprechend durch Fluor-Atome besetzt (Abb. 26).[48] Die I-F-Bindungslängen betragen 192,9(3) und 196,4(3) pm und sind vergleichbar mit denen im IF_3O (191(3) und 189(3) pm) und im $Cl_2IOI(O)F_2$ (196,9(8) und 191,7(8) pm).[32] Der Unterschied in den I-O-Bindungslängen mit I(1)-O(1) 177,1(3) und I(1)-O(2) 187,0(3) pm weist die Bindung I(1)-O(1) als Doppelbindung aus. *Christe* und *Oberhammer* berichteten, daß Doppelbindungen in trigonal bipyramidalen Verbindungen zu gerichteten repulsiven Effekten führen.[95] In $IF_2(O)OCH_3$ liegen mit der Methoxy

Gruppe, dem doppelt gebundenen Sauerstoff-Atom O(1) und dem nichtbindenden Elektronenpaar am Iod-Atom drei verschiedene Liganden in der äquatorialen Ebene. Die Winkel F(1)-I(1)-O(1) (89,3(2)°) und F(2) -I(1)-O(1) (87,3(2)°) zwischen den axialen Fluor-Liganden und der Doppelbindung sind größer als die Winkel zwischen den Fluor-Atomen und der I-O-Einfachbindung. Für sie werden Werte von F(1)-I(1)-O(2) 87,22(14)° und F(2)-I(1)-O(2) 86,53(14)° gefunden. Der gleiche Effekt wurde in ClF_3O und IF_3O beobachtet.[32, 95] Da von BrF_3O bisher keine röntgenographisch ermittelten Strukturdaten veröffentlicht wurden, kann diese Verbindung nicht als Vergleich herangezogen werden. Ausgehend von den strukturellen Parametern von ClF_3O folgerten *Christe* und *Oberhammer*, daß die sterische Abstoßung der π-Elektronen in axialer Richtung größer sei als in äquatorialer Richtung.[95] Die apikalen Fluor-Liganden im ClF_3O werden ca. 4,7° in Richtung des Raumes zwischen dem nichtbindenden Elektronenpaar und der I -O-Einfachbindung gedrückt. Im IF_3O liegen die Winkel zwischen den axialen und äquatorialen Liganden nur geringfügig oberhalb des idealen Wertes von 90° und in $IF_2(O)OCH_3$ sind diese Winkel alle kleiner als 90°.[32] Eine Populationsanalyse *(Mulliken)* für ClF_3O ergab, daß die Elektronendichte der Doppelbindung in der axialen und äquatorialen Ebene annähernd gleich verteilt ist.[95] In ClF_3O, IF_3O und $IF_2(O)OCH_3$ ist das nichtbindende Elektronenpaar am Iod-Atom der sterisch anspruchsvollste Ligand und die Winkel zwischen den anderen äquatorialen Liganden sind kleiner als 120° (ClF_3O 108.9(0.9)°; IF_3O 99.5(1.8)°; $IF_2(O)OCH_3$ 101.4(2)°).[32, 95] Der Vergleich zeigt, daß der beschriebene Effekt in der Chlorverbindung stärker ausgeprägt ist, als in den Iod-Verbindungen, in denen im Gegensatz zum ClF_3O das nichtbindende Elektronenpaar den größten Raumanspruch besitzt.

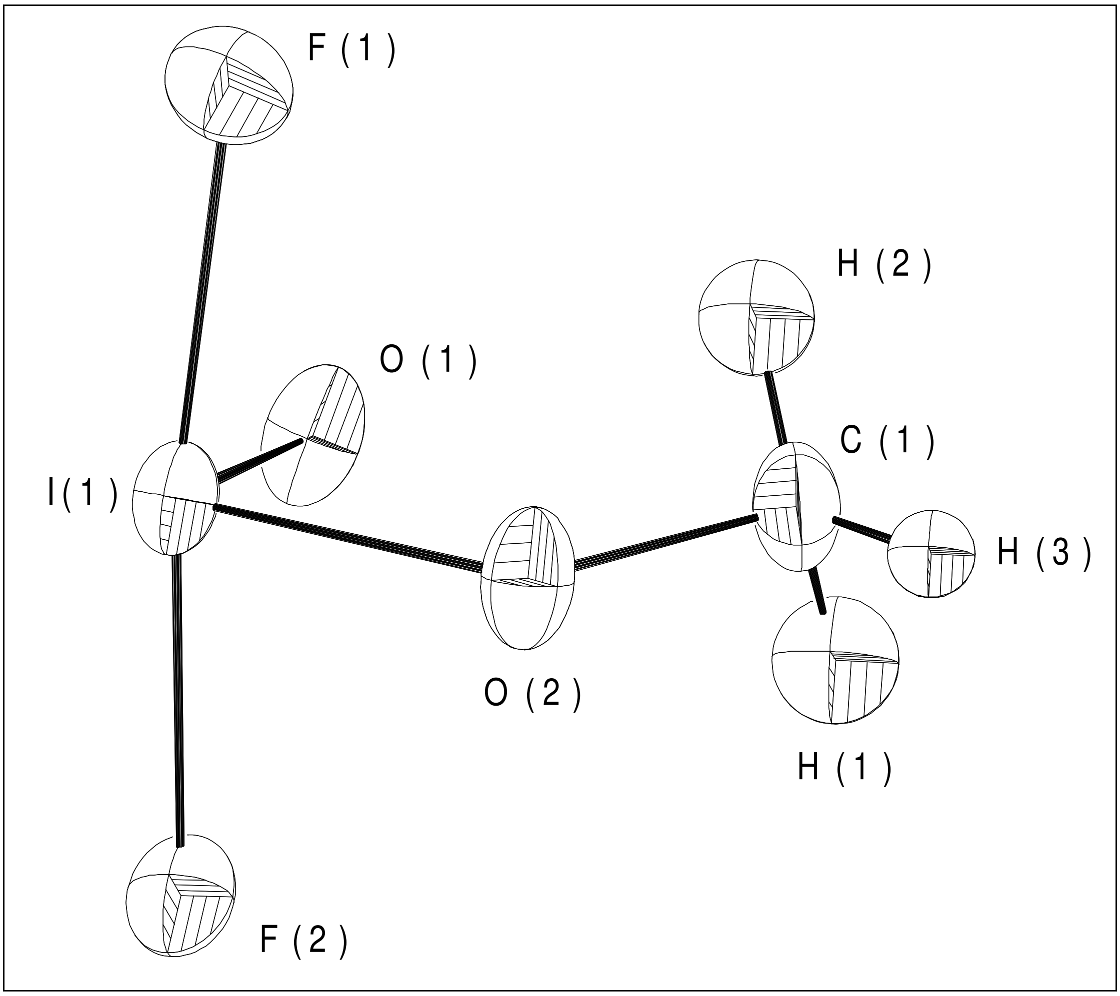

Abb. 26: *Darstellung eines $IF_2(O)OCH_3$ Moleküls mit Atombezeichnungen (50% Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome, 25% für H-Atome)*

Frohn et al. vermuteten, daß $IF_2(O)OCH_3$ im Festkörper über Sauerstoff-Brücken assoziiert vorliegt, ähnlich dem I_2O_5 und IF_3O.[31, 32, 93] Die Aussage wird durch die erfolgreiche Strukturbestimmung bestätigt. Zusätzlich liegen im Kristallverband bindende intermolekulare I-F-Kontakte vor. Das Iod-Atom ist Akzeptor für zwei bindende I -F-Kontakte mit Längen von 287,6(3) und 327,8(3) pm und zwei bindende I-O-Kontakte mi Längen von 264,4(4) und 341,3(4) pm (Abb. 27). Die Summen der Van der Waals-Radien betragen für Iod-Fluor 345 pm und für Iod-Sauerstoff 350 pm.[49] Berücksichtigt man nur die beiden stark bindenden intermolekularen Kontakte I(1) -O(1a) und I(1) -F(2d), so ergibt sich für das Iod-Atom eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Die Kontakte liegen annähernd in Richtung der Bindungen I(1)-O(2) und I(1)-O(1) und können nach *Alcock* als sekundäre Bindungen bezeichnet werden. [89] Die Winkel, die durch die sekundären Bindungen gebildet werden, betragen O(1) -I(1)-F(2d) 163,2(3)° und O(2) -I(1)-O(1a) 167,3(3)°. Im Kristallverband sind die Moleküle über bindende, intermolekulare Kontakte in Doppelschichten angeordnet. In den Schichten, die entlang der c-Achse gestapelt sind, besetzen die Methoxy-Gruppen die terminalen Positionen. Zwischen den Schichten werden keine Kontakte mit Längen unterhalb der Summen der jeweiligen Van der Waals-Radien beobachtet.[49]

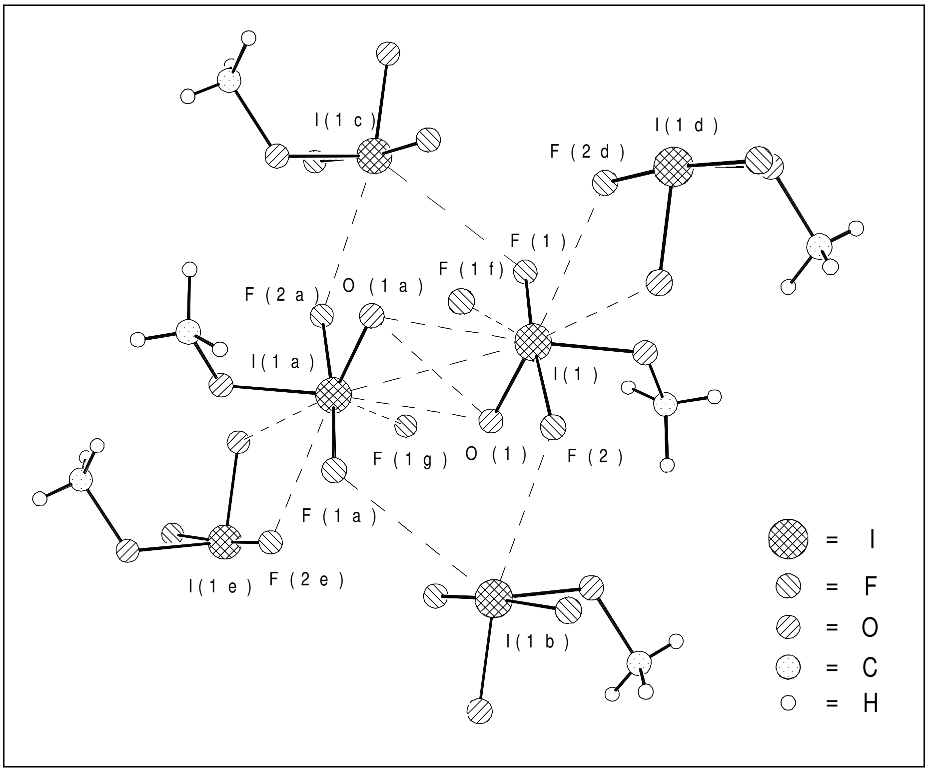

Abb. 27: Darstellung von sechs $IF_2(O)OCH_3$ Molekülen mit bindenden intermolekularen Kontakten (50% Schwingungsellipsoide für alle Nicht-Wasserstoff-Atome, 25% für H-Atome). Symmetrietransformationen sind: a = -x, -1-y, 2-z; b = 1/2-x, -1/2+y, z; c = -1/2+x, 3/2-y, 2-z; d = 1/2-x, 1/2+y, z; e = 1/2+x, 1/2-y, 2-z; f = -1/2+x, 1/2-y, 2-z; g = -1/2-x, 1/2+y, z.

Tabelle 18: *Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen [pm], -winkel [°] von $IF_2(O)OCH_3$ im Vergleich mit den experimentell bestimmten*

	exp.	RHF-3-21G	RHF-3-21G**
I(1)-O(1)	177,1(3)	184,94	1.7938
I(1)-O(2)	187,0(3)	189,59	1.8894
I(1)-F(1)	192,9(3)	190,55	1.8950
I(1)-F(2)	196,4(3)	192,68	1.9139
O(2)-C(1)	146,9(7)	147,81	1.4834
C(1)-H(1)	104(8)	107,40	1.0738
C(1)-H(2)	96(7)	107,92	1.0777
C(1)-H(3)	83(6),	107,53	1.075
O(1)-I(1)-O(2)	101,4(2)	103,1158	105.4138
O(1)-I(1)-F(1)	89,3(2)	92,7955	92.9400
O(2)-I(1)-F(1)	87,2(1)	83,5047	84.8683
O(1)-I(1)-F(2)	87,3(2)	90,3606	91.4051
O(2)-I(1)-F(2)	86,5(1)	81,7665	84.1527
F(1)-I(1)-F(2)	172,2(1)	165,2700	166.1345
C(1)-O(2)-I(1)	118,4(3)	117,6343	119.4053
O(2)-C(1)-H(1)	112(4)	109,1351	109.1350
O(2)-C(1)-H(2)	103(4)	109,7315	109.3634
O(2)-C(1)-H(3)	99(4)	104,2381	104.4129
H(1)-C(1)-H(2)	119(5)	110,5547	110.5131
H(1)-C(1)-H(3)	97(5)	111,9994	112.0964
H(2)-C(1)-H(3)	125(6)	110,9778	111.1101

7.1.4 Quantenmechanische Berechnungen

Für $IF_2(O)OCH_3$ wurden ab initio (RHF) Berechnungen mit dem Programm Gaussian 94 durchgeführt, um zu sehen, inwieweit die Berechnungen die experimentellen Daten wiedergeben.[96] Als Basissätze wurden eine 3 -21G un 3-21G**Basis verwendet. Die optimierten Geometrien für $IF_2(O)OCH_3$ sind in Tab. 18 im Vergleich zu den aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungsabständen und -winkeln aufgeführt.

Es zeigt sich, daß die Bindungsverhältnisse in $IF_2(O)OCH_3$ durch die Berechnungen qualitativ richtig wiedergegeben werden. Die Abweichungen betragen für die I-F, die C-O und die I-O Einfachbindung maximal 5 pm. Allerdings wird die I=O Doppelbindung durch die RHF-3-21G Methode um ca. 8 pm zu lang errechnet und liegt damit eher im Bereich einer I -O-Einfachbindung. Mit der RHF-3 -21G** Methode werden die experimentell gefundenen I-O-Bindungsverhältnisse korrekt beschrieben. Die größten Abweichungen liegen erwartungsgemäß im Bereich der C-H-Bindungen. Da auch die Winkelparameter qualitativ richtig wiedergegeben werden, läßt sich sagen, daß beide Basissätze prinzipiell zur Beschreibung solcher Verbindungen geeignet sind.

8 Iodylfluorid, IO_2F

Iodylfluorid wurde 1953 von *Aynsley et al.* durch thermische Zersetzung von IF_3O gemäß Gl. 16 dargestellt.[97]

$$3\ IF_5 + I_2O_5 \xrightarrow{100°C} 5\ IF_3O \tag{15}$$

$$2\ IF_3O \xrightarrow{110°C} IO_2F + IF_5 \tag{16}$$

Der amorphe Feststoff zeigt im Bezug au IF_3O (Gl. 16) ein reversibles Verhalten. So kann IF_3O durch Einwirkung von IF_5 auf IO_2F quantitativ zurückgewonnen werden. Wegen geringer Löslichkeit von IO_2F in gängigen Lösungsmitteln gelang bisher eine Kristallzucht nicht. Die von *Schenk und Gerlatzek* und später von *Carter und Aubke* durchgeführten schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ermöglichten keine eindeutigen Schlüsse auf die Struktur von IO_2F.[33, 34] Aufgrund starker Aufspaltungen im I-O-Valenzbereich und der hohen thermischen Beständigkeit des Iodylfluorids ergab sich die Vermutung, daß im Festkörper eine polymere Struktur vorliegt

8.1 Iodylfluorid, IO_2F

8.1.1 Bildung und Stabilität

Iodylfluorid wird in Anlehnung an die von *Aynsley et al.* beschriebene Synthese von IF_3O durch Reaktion von IF_5 mit I_2O_5 gemäß Gl. 17 dargestellt.[97]

$$6\ IF_5 + 2\ I_2O_5 + 5\ SiO_2 \xrightarrow{100°C} 10\ IO_2F + 5\ SiF_4 \tag{17}$$

Die Reaktion wird unter Verwendung eines großen IF_5-Überschusses in einem Pyrex-Glasgefäß bei ca. 100°C durchgeführt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile, verbleibt ein farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, wobei das Reaktionsgefäß eine starke Verätzung aufweist. Das Glas dient unter Bildung von SiF_4 als Sauerstofflieferant Führt man die Reaktion in einem Kel-F Reaktor unter ansonsten gleichen Bedingungen durch, so resultiert wie von *Aynsley et al.* beschrieben, IF_3O als alleiniges Produkt.[97] Durch Kristallisation aus SO_2 konnten wenige, für eine Einkristallstrukturuntersuchung geeignete, Kristalle erhalten werden. Sie lassen sich bei Raumtemperatur unter Schutzgas (N_2) aufbewahren. Bei Temperaturen oberhalb 220°C reagiert IO_2F mit Glas und setzt Iod frei.[97]

8.1.2 Einkristallstrukturbestimmung von IO_2F

IO_2F kristallisiert wie IF_3O und den zu IO_2F isoelektronischen α-HIO_3 und XeO_3 orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$.[32, 98, 99] Die Elementarzelle mit den Dimensionen $a = 544{,}2(1)$ pm, $= 566{,}7(1)$ pm und $c = 769{,}0(1)$ pm enthält vier Formeleinheiten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Verfeinert wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Atome. Die R-Werte $[I>2\sigma(I)]$ betragen $R1 = 0{,}0267$ und $wR_2 = 0{,}0573$. Bindungslängen und -winkel, sowie bindende intermolekulare Kontakte sind in Tab. 19 aufgelistet.

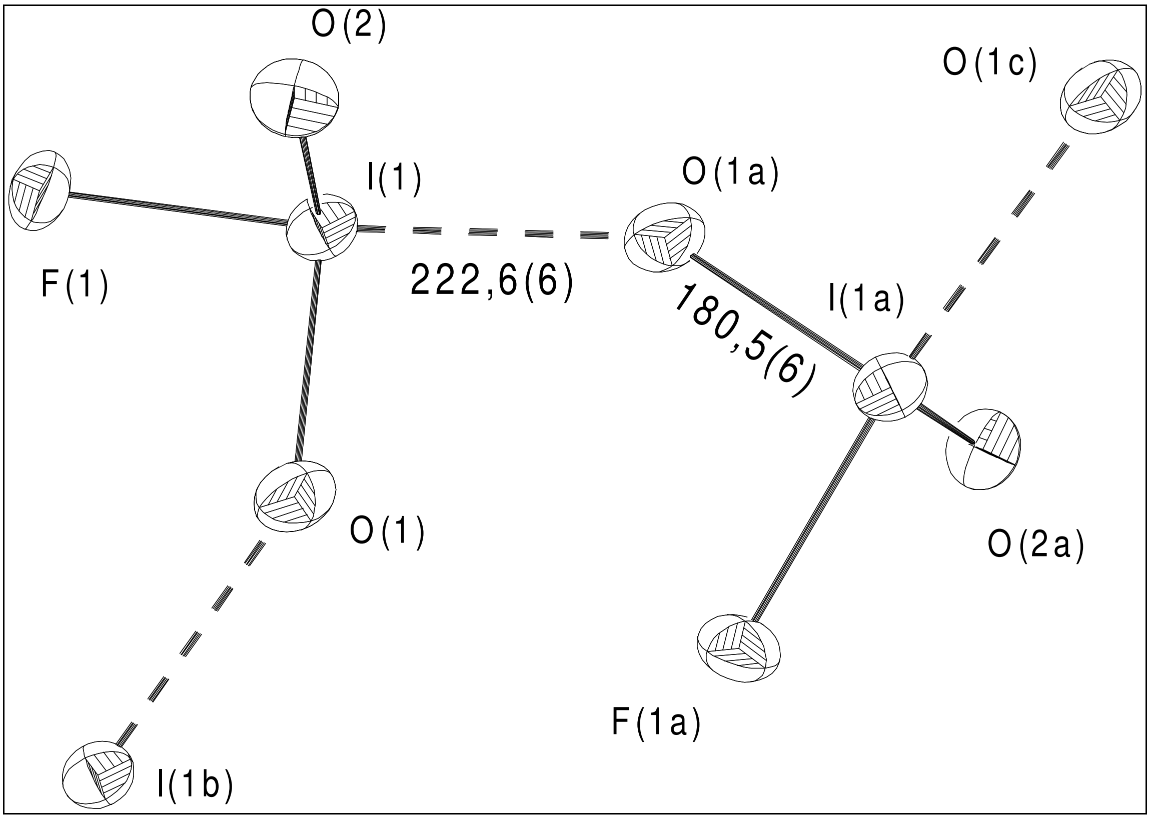

Abb. 28: *Ausschnitt aus dem polymeren Verband von IO_2F (50% Schwingungsellipsoide für alle Atome). Symmetrietransformationen: a = -x, 1/2+y, 1/2-z; b = -x, -1/2+y, 1/2-z; c = x, 1+y, z; d = x, -1+y, z.*

Die Moleküle sind über sekundäre Iod-Sauerstoff-Bindungen zu einem polymeren Verband verknüpft (Abb. 28). Die unsymmetrischen I-O-I-Brücken weisen Längen von 180,5(6) pm und 222,6(6) pm und einen Winkel von 144,5(3)° auf. Der zweite Wert lieg oberhalb der Summe der Kovalenzradien von Iod und Sauerstoff (194 pm) und deutlich unter der Summe der Van der Waals-Radien (350 pm) und kann nach *Alcock* als sekundäre Bindung betrachtet werden.[49, 89] Eine ähnliche Verknüpfung liegt im $_2O_5$ vor, mit Längen von 192(2) und 195(3) pm und einem Winkel von 139,2(14)° für die verbrückende Einheit.[31] Die Struktur des Iodylfluorids läßt sich als alternierend axial-äquatorial verknüpfte Ψ-trigonale Bipyramiden beschreiben (Abb. 29). In ihnen besetzt das Fluor-Atom erwartungsgemäß die axiale und das doppelt gebundene Sauerstoff-Atom die äquatoriale Position. Aufgrund der beobachteten Winkelverzerrungen kann eine Aussage über die wahrscheinliche Lage der π-Elektronen der Doppelbindungen getroffen werden. Während die Winkel O(2)-I(1)-O(1a) und O(2) -I(1)-F(1) mit 90,5(2)° und 90,7(2)° annähernd dem idealen Wert von 90° entsprechen, betragen die Winkel O(1)-I(1)-O(1a) 92,1(3)° und F(1)-I(1)-O(1) 94,6(2)° (Abb. 30). Insgesamt resultiert eine Winkelverengung O(1a)-I(1)-F(1) auf 172,9(2)° in Richtung des freien Elektronenpaars. Hieraus läßt sich schließen, daß die π-Elektronendichte der Doppelbindung I(1) -O(2) in der äquatorialen und die der Bindung I(1)-O(1) in der axialen Ebene liegen, wodurch auch der Winke O(1)-I(1)-O(2) von 99,2(3)° erklärt wird. Das freie Elektronenpaar am Iod-Atom ist sterisch anspruchsvoll und verengt den äquatorialen Winkel. Um eine Abstoßung der π-Elektronen untereinander zu verhindern, sind sie um 90° zueinander verdreht.

Tabelle 19: *Bindungslängen [pm], -winkel [°] sowie Längen [pm] und Winkel [°] bindender intermolekularer Kontakte von IO_2F [a]*

I(1)-O(1)	180,5(6)	O(1)-I(1)-O(2)	99,2(3)
I(1)-O(2)	177,3(6)	O(1)-I(1)-F(1)	94,6(2)
I(1)-F(1)	190,3(5)	O(2)-I(1)-F(1)	90,7(2)
I(1)····O(1a)	222,6(6)	I(1)····O(1a)-I(1a)	144,5(3)
I(1)····F(1b)	328,0(5)	O(1)-I(1)····O(1a)	92,12(11)
I(1)····O(2c)	285,4(6)	O(2)-I(1)····O(1a)	90,5(2)
I(1)····F(1c)	328,5(5)	F(1)-I(1)····O(1a)	172,9(2)
I(1)····O(2d)	269,9(6)		

[a] Symmetrietransformationen: a = -x, 1/2+y, 1/2-z; b = 1-x, 1/2+y, 1/2-z; c = 1/2-x, 1-y, 1/2+z; d = 1/2+x, 3/2-y, -z.

Unter Hinzunahme bindender intermolekularer Kontakte ergibt sich für IO_2F eine 3-dimensional verbrückte Struktur. So liegen im Kristallverband sowohl bindende intermolekulare I-F-, als auch I-O-Kontakte unterhalb der Summe der jeweiligen Van der Waals-Radien vor (Abb. 29). Für das Iod-Atom resultiert eine Koordinationszahl von 8 und ein Koordinationspolyeder ähnlich dem, das im IF_5 gefunden wird (Abb. 30).[1]

Beim Übergang von IF_5 zu I_2O_5 tritt mit steigendem Sauerstoffgehalt des Moleküls eine immer stärker werdende Verknüpfung im Kristallverband ein.

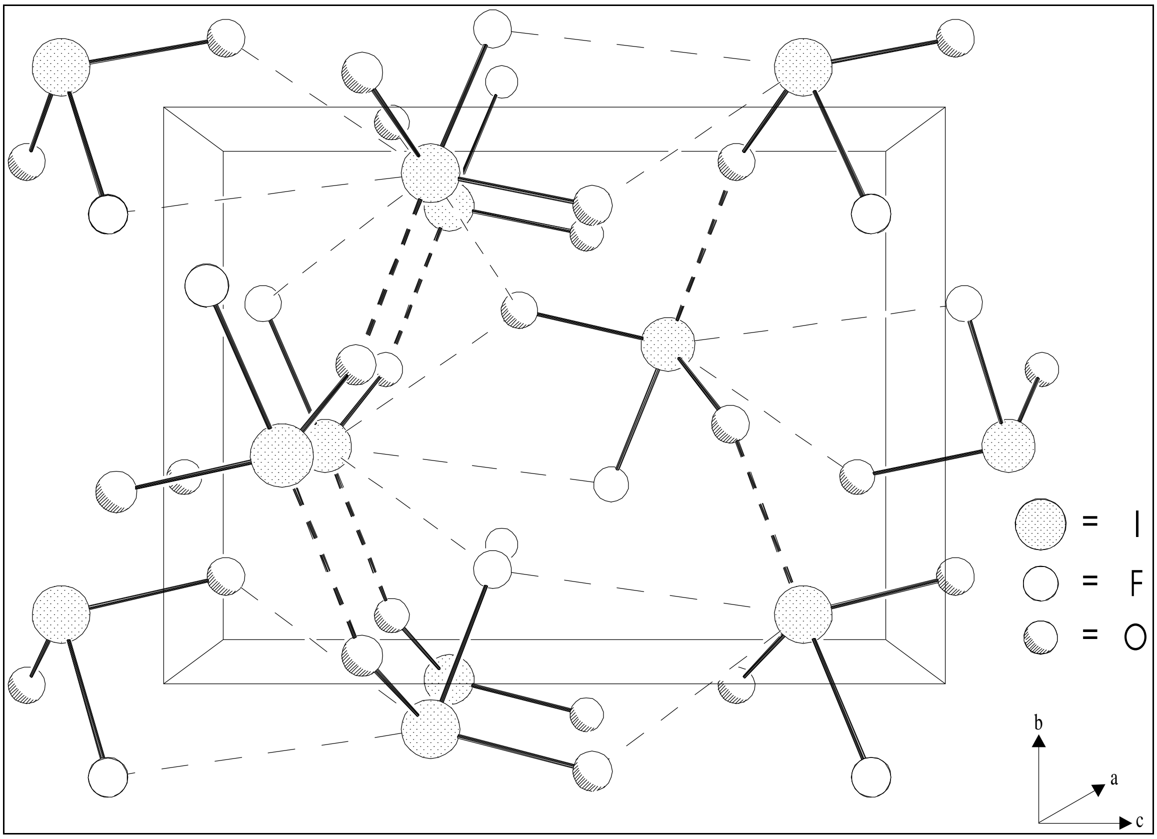

Abb. 29: *Ausschnitt aus der Kristallstruktur von IO_2F in a-Richtung mit Elementarzelle. Sekundäre I -O-Bindungen (---) mit Längen von 222.6(6) pm führen zu polymeren Verbänden alternierend axial-äquatorial verknüpter ψ-trigonaler Bipyramiden. Zusätzliche bindende intermolekulare I-O- und I-F-Kontakte (---) ergänzen die Verbände zu einem 3-dimensionalen Netzwerk*

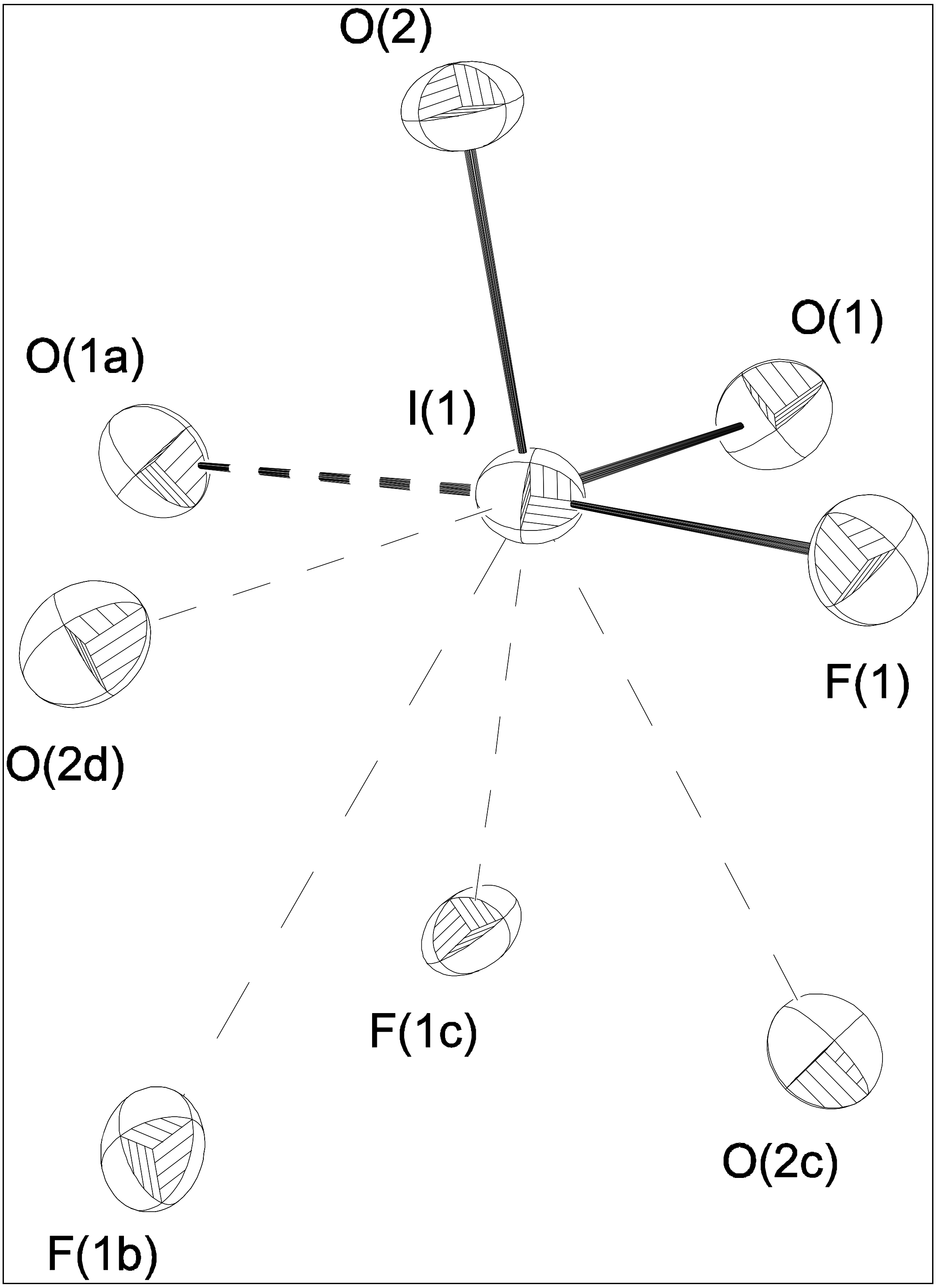

Abb. 30: *Darstellung eines IO_2F Moleküls mit bindenden intermolekularen Kontakten. Abstände [pm]: I(1)-F(1): 190,3(5), I(1)-O(1): 180,5(6), I(1)-O(2): 177,3(6), I(1)···O(1a): 222,6(6), I(1)···F(1b):328,0(5), I(1)···F(1c): 328,5(5), I(1)···O(2c):285,4(6), I(1)···O(2d): 269,9(6). Symmetrieerzeugte Atome: a = -x, 1/2+y, 1/2-z; b = 1-x, 1/2+y, 1/2-z; c = 1/2-x, 1-y, 1/2+z; d = 1/2+x, 3/2-y, -z*

Teil 3: Polybromide

9 Tetraphenylphosphonium-triiodotetrabromid, $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$

Die Tendenz zur Ausbildung von Poly-Anionen nimmt in der Reihe der Halogene von Fluor zum Iod hin zu. So ist bei Fluor und Chlor nur die Existenz von F_3^- und Cl_3^- experimentell gesichert, während die Gruppe der Polyiodide eine nahezu unerschöpfliche strukturelle Vielfalt aufweist.[100-106] Von Brom wurden Br_3^-, Br_5^-, Br_8^{2-} und Br_{10}^{2-} dargestellt.[107-110] Für das 1949 von *Farkas* und *Schächter* postulierte Br_9^- fehlt bis heute jeder Beweis.[111] 1985 berichteten *Parlow* und *Hartl* über Synthese und Kristallstrukturanalyse von $I_2Br_3^-$.[112] Hiermit wurde erstmals die Kristallstruktur eines fünf-atomigen Polybromids aufgeklärt. Das Anion ist wie I_5^- und $I_2Cl_3^-$ V-förmig gebaut.[113] *Robertson et al.* konnten durch ab initio Rechnungen (6-311G*) zeigen, daß auch im Falle des Br_5^- die V-förmige Struktur gegenüber der linearen energetisch begünstigt ist, und daß Br_7^- für eine pyramidale Struktur (C_{3v}-Symmetrie), die auch im I_7^- gefunden wird, ein Energie-Minimum aufweist.[106, 109] Den gleichen Autoren gelang über die Bestimmung der Kristallstruktur für Br_8^{2-}, ein nahezu Z-förmiges Anion nachzuweisen.[109]

Die Vergleiche zeigen, daß eine Übertragung der aus Strukturbestimmungen von Polyiodiden und gemischten Polyhalogeniden gewonnenen Informationen auf Polybromide möglich ist. In Kombination mit quantenmechanischen Berechnungen ergibt sich die Möglichkeit, strukturelle Aussagen über experimentell bislang nicht zugängliche Polybromide zu treffen.

9.1 Tetraphenylphosphonium-triiodotetrabromid, $(C_6H_5)_4P^+\ I_3Br_4^-$

9.1.1 Bildung und Stabilität

$(C_6H_5)_4P^+\ I_3Br_4^-$ wird sowohl bei der Reaktion von IBr mit $(C_6H_5)_4P^+\ Br^-$ (Gl. 21) als auch mit $(C_6H_5)_4P^+\ Cl^-$ (Gl. 18-21) in CH_2Cl_2 erhalten. Für die Synthese mit dem Chlorid wird ein 4-Stufen Mechanismus zugrunde gelegt

$$(C_6H_5)_4P^+\ Cl^- + IBr \xrightarrow{25°C} (C_6H_5)_4P^+\ ClIBr^- \quad (18)$$

$$(C_6H_5)_4P^+\ ClIBr^- \xrightarrow{25°C} (C_6H_5)_4P^+\ Br^- + ICl \quad (19)$$

$$(C_6H_5)_4P^+\ Cl^- + ICl \xrightarrow{25°C} (C_6H_5)_4P^+\ ICl_2^- \quad (20)$$

$$(C_6H_5)_4P^+\ Br^- + 3\ IBr \xrightarrow{25°C} (C_6H_5)_4P^+\ I_3Br_4^- \quad (21)$$

Im ersten Schritt (Gl 18) erfolgt vermutlich die Bildung von $(C_6H_5)_4P^+\ ClIBr^-$. Dieses Salz ist unter den gegebenen Bedingungen jedoch nicht stabil und zerfällt in $(C_6H_5)_4P^+\ Br^-$ und ICl, obwohl ein Zerfall in IBr und $(C_6H_5)_4P^+\ Cl^-$ zu erwarten wäre. Ein Vergleich der Bindungsenergien zeigt, daß die Bildung von ICl (210 kJ mol^{-1}) gegenüber der von IBr (178 kJ mol^{-1}) begünstigt ist [114] Die berechneten Elektronegativitäten nach *Allred* von Chlor in ICl (3,04) und Brom in IBr (2,91) sind ähnlich und es wird klar, daß ständiges Entfernen von ICl durch Reaktion zu $(C_6H_5)_4P^+\ ICl_2^-$ gemäß Gl. 20 Reaktion 19 begünstig ist.[115] Im letzten Schritt (Gl 21) erfolgt die Bildung von $(C_6H_5)_4P^+\ I_3Br_4^-$. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile ergibt sich ein Gemenge aus roten und gelben Kristallen. Durch Einkristallstrukturuntersuchungen konnten die gelben Kristalle zu $(C_6H_5)_4P^+\ ICl_2^-$ und die roten zu $(C_6H_5)_4P^+\ I_3Br_4^-$ identifiziert werden. $(C_6H_5)_4P^+\ I_3Br_4^-$ ist hydrolyseempfindlich und zersetzt sich oberhalb 78°C.

9.1.2 Schwingungsspektr

Die Schwingungsfrequenzen und ein Zuordnungsvorschlag für $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ sind in Tab. 20 aufgeführt. Abb. 31 zeigt ein Raman- und IR-Spektr um. Die Zuordnung für das Kation erfolgt durch Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen anderer Tetraphenyl-phosphonium Salze.[116, 117] Das Anion hat annähernd C_{3v}-Symmetrie mit 15 Grund-schwingungen.

Die Valenzschwingungen des I_3Br-Gerüstes werden den Linien bei 101 cm^{-1} (ν_s I_3Br) und 161 cm^{-1} (ν_{as} I_3Br) zugeordnet. Als schwache Linien bzw. Banden sind die jeweils ersten Obertöne dieser Schwingungen bei 190 cm^{-1} (2 x ν_s I_3Br) und 308 cm^{-1} (2 x ν_{as} I_3Br) zu sehen. Die terminalen I-Br-Valenzschwingungen werden im Bereich von 215 bis 231 cm^{-1} beobachtet. Sie liegen geringfügig niedriger als im IBr mit 268 cm^{-1}, was für eine leichte Bindungsschwächung spricht.[118] Die entsprechenden Deformationsschwingungen werden zwischen 72 und 97 cm^{-1} registriert.

Die Schwingungen des Tetraphenylphosphonium-Kations liegen in den erwarteten Bereichen und zeigen keine besonderen Auffälligkeiten. Sie werden daher an dieser Stelle nicht diskutiert.

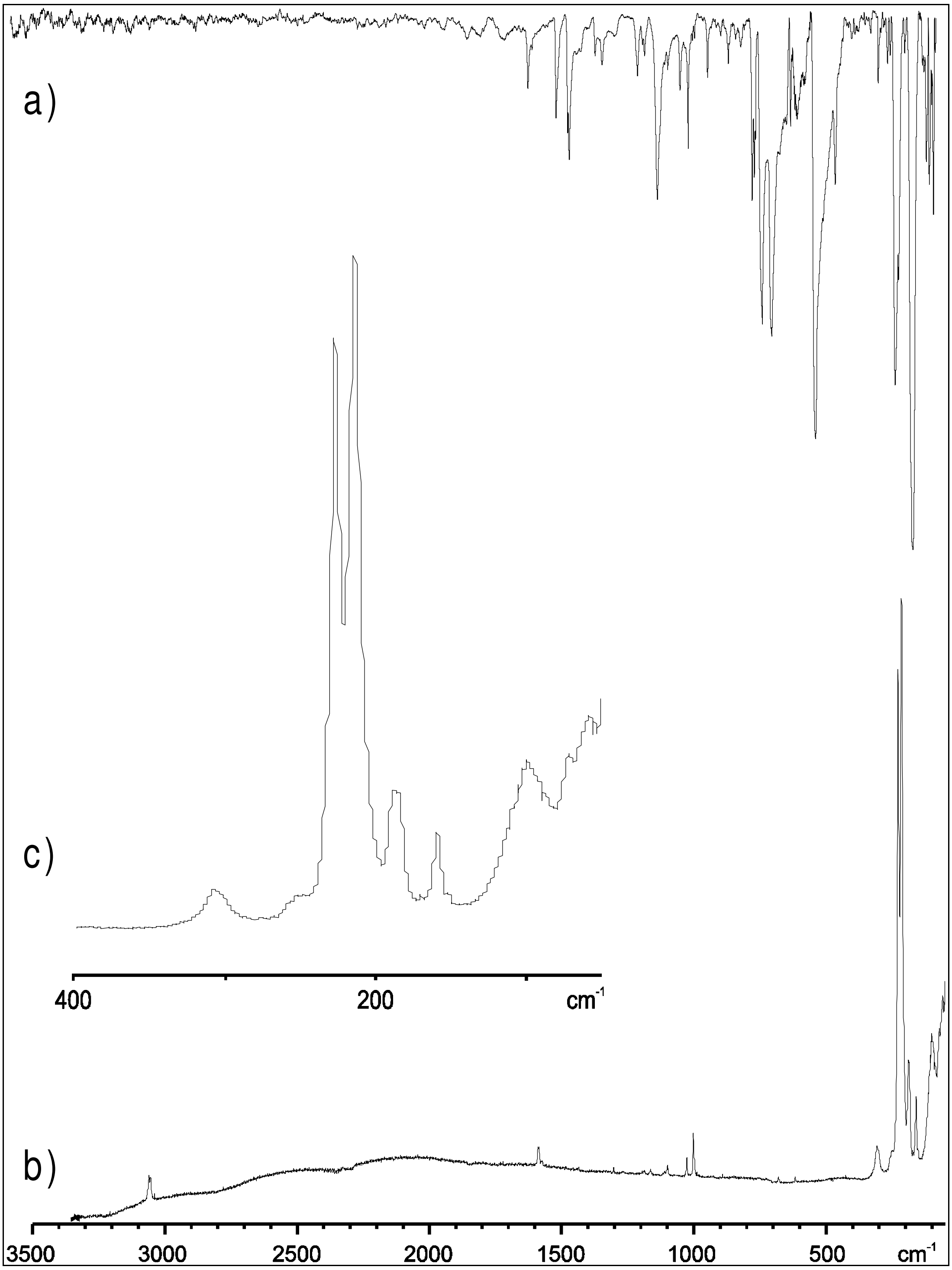

Abb. 31: *a) IR- und b) Raman-Spektrum von* $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$*. (IR-Spektrum ohne Verreibungsmittel auf einer Si-Scheibe bei ca. 20°C, Raman-Spektrum bei 20°C). c) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Raman Spektrums.*

Tabelle 20: *Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$*

Raman T = 20°C	IR T = 20°C	Zuordnungsvorschlag
3060 (3)		ν CH
3054 (3)		ν CH
1587 (3)	1586 w	ν CC
	1485 w	ν CC
	1435 m	ν CC
	1339 vw	ν CC
1303 (3)	1313 vw	ν CC
1269 (2)		δ CH
1192 (1)	1183 vw	δ CH
1165 (2)	1157 vw	δ CH
1111 (1)	1108 m	δ CC
1097 (2)		δ CH
	1070 vw, sh	δ CH
1027 (3)	1025 vw	δ CH
1001 (6)	996 m	„ring breathing"
926 (1)	924 w	δ CH
850 (1)	848 vw	δ CH
	759 m	ν_{as} C_4P
750 (1)	752 m	δ CH
724 (1)	722 s	δ CC
681 (1)	686 s	δ CC
617 (1)	618 w	ν_s C_4P
	527 vs	δ CC
	453 m	δ CC
308 (5)		2x ν_{as} I_3Br
	293 w	
254 (6)	250 vw	δ C_4P
228 (89)	231 vs	ν IBr (terminal)
215 (100)	218 s, sh	ν IBr (terminal)
190 (10)	197 vw	2x ν_s I_3Br
161 (10)	165 vs	ν_{as} I_3Br
	116 m	
101 (27)	106 m	ν_s I_3Br
	97 vw	δ IBr_2
	90 m	δ IBr_2
72 (27)		δ I_3Br
61 (35)		Gitterschwingung
51 (45)		Gitterschwingung

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter

9.1.3 Einkristallstrukturbestimmung von ($_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$

$(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle mit den Dimensionen a = 1094,7(1) pm, b = 849,4(1) pm, c = 1289,6(1) pm, $\alpha = 66{,}80(1)°$, $\beta = 77{,}21(1)°$ und $\gamma = 85{,}73(1)°$. Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt. Verfeiner wurde nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix gegen F^2) mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-Wasserstoff-Atome. Die Wasserstoff Atome konnten den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden, wurden jedoch geometrisch berechnet und mit einem gemeinsamen isotropen Auslenkungsparameter versehen. Die R-Werte $[I>2\sigma(I)]$ betragen $R_1 = 0{,}0362$ und $wR_2 = 0{,}0944$. Bindungsabstände und –winkel sowie bindende interionische Kontakte sind in Tab. 21 angegeben.

Das Anion hat eine verzerrt pyramidale Struktur mit annähernd C_{3v}-Symmetrie. Es läßt sich als drei, über ein Bromid-Ion verbundene, I -Br-Moleküle beschreiben, wobei di Verknüpfung jeweils über ein Iod-Atom erfolgt (Abb. 32). Die zentralen, verbrückenden I-Br-Bindungslängen betragen 293,6(1), 296,8(1) und 299,3(1) pm und sind signifikant länger als die terminalen mit Längen von ca. 254 pm. Die Br-I-Br-Einheiten sind mit Winkeln von ca. 176° annähernd linear, die Bindung erfolgt über unsymmetrische 3-Zentren-4-Elektronen-Mangelbindungen. Eine ähnliche Verknüpfung wird auch im $(C_6H_5)_4P^+ I_7^-$ und $BPH^+ I_2Br_3^-$ (BPH^+ : 2,2´-bipyridylium) gefunden. [106, 112] Das $I_2Br_3^-$-Ion ist V-förmig gebaut mit einem Bromid-Ion in der zentralen Position. [112] Die zentralen I-Br-Bindungen sind im $I_2Br_3^-$ signifikant kürzer und die terminalen signifikant länger als im $I_3Br_4^-$.[112] Im Z-förmigen Br_5^+-Kation sind die terminalen Bindungen ca. 10% kürzer als die zentralen.[119, 120] Im symmetrischen, linearen IBr_2^- betragen die Bindungslängen

269,5(2) pm.[121] Der Vergleich zeigt, daß der Einfluß des zentralen Bromid-Ions mit wachsender Zahl an terminalen I-Br-Einheiten abnimmt. In der Reihe IBr_2^-, $I_2Br_3^-$ und $I_3Br_4^-$ erfolgt ein Übergang von einer symmetrischen 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung hin zu einer stark unsymmetrischen. Die Unterschiede zwischen zentralen und terminalen I-Br-Bindungen werden größer.

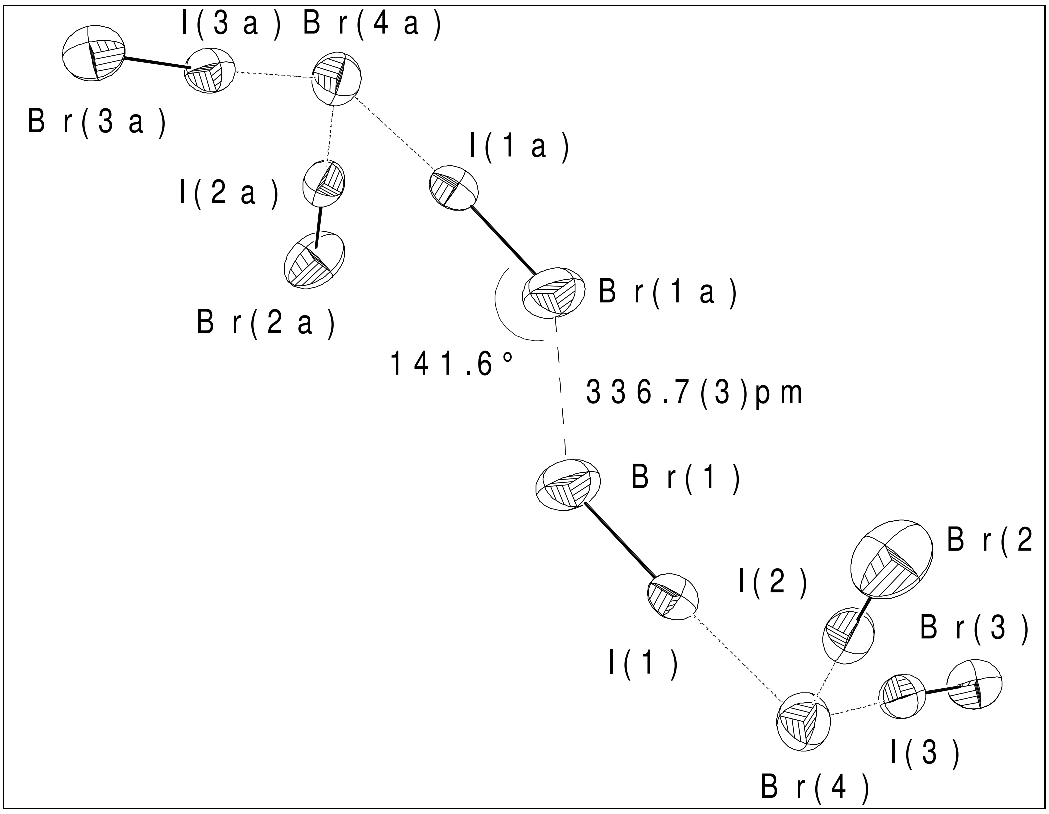

Abb. 32: *Projektion zweier $I_3Br_4^-$ Ionen (50% Schwingungsellipsoide für alle Atome). Symmetrietransformation: a = -x+2, -y+1, -z+2*

Das zentrale Bromid-Ion Br(4) sollte tetraedrisch von drei terminalen I-Br-Einheiten umgeben sein. Die I-Br-I-Winkel im $I_3Br_4^-$ zeigen jedoch große Abweichungen zu de idealen Wert von 109,5°. Eine mögliche Erklärung sind die repulsiven Wechselwirkungen der nichtbindenden Elektronenpaare der Iod-Atome. Im Kristallverband liegt ein bindender interionischer Kontakt zwischen Br(1) und Br(1a), mit einer Länge von 336,7(3) pm vor. Dieser liegt nur 11% unterhalb der Summe der Van der Waals-Radien von 380 pm, so da beim $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ von nahezu isolierten $I_3Br_4^-$-Ionen gesprochen werden kann.[49] Die Ausbildung schwach bindender Br-Br-Kontakte führt zu Dimeren (Abb. 32), ähnlich den in $(C_6H_5)_4P^+ I_7^-$ beobachteten.[106] Die Ionen sind in alternierenden Schichten parallel zur b-c-Ebene angeordnet (Abb. 33). Zwischen den einzelnen Schichten werden keine bindenden Kontakte unterhalb der Summen der Van der Waals-Radien beobachtet.

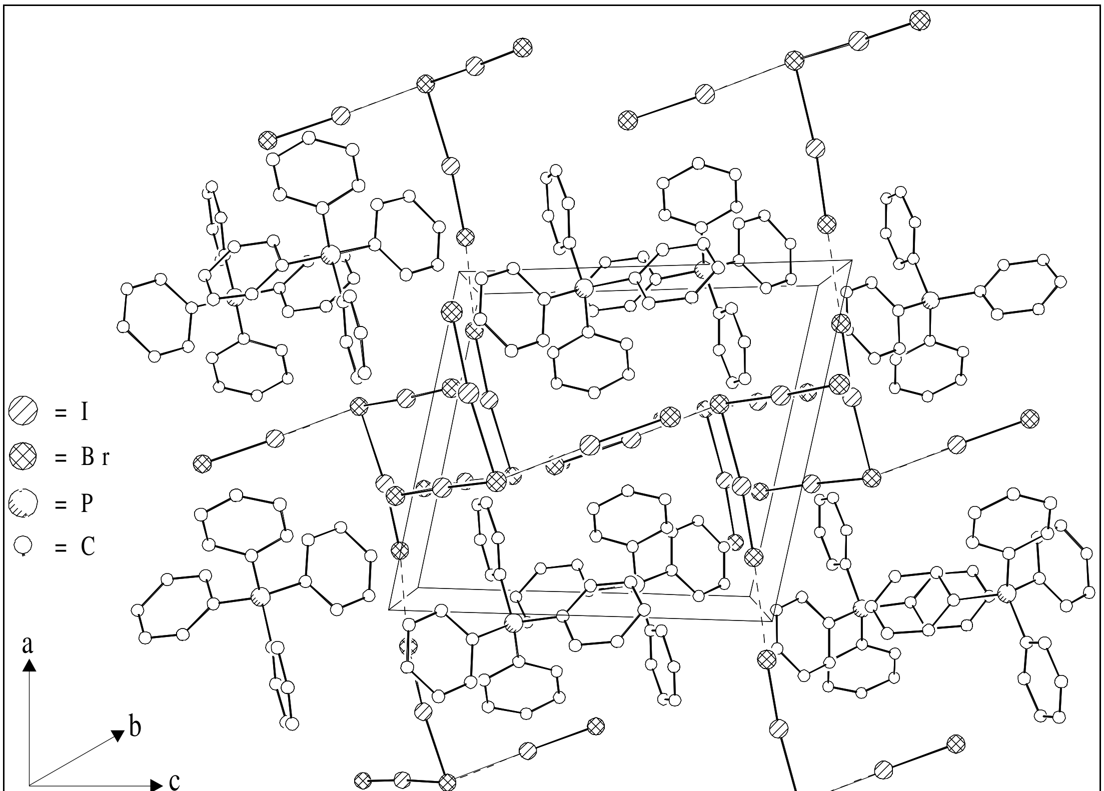

Abb. 33: *Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ in b-Richtung.*

Das Tetraphenylphosphonium-Kation ist annähernd tetraedrisch gebaut mit einer durchschnittlichen P -C-Bindungslänge von 179,9(5) pm und zeigt keine interionischen Wechselwirkungen unterhalb der Summe der jeweiligen Van der Waals-Radien.

Tabelle 21: *Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen [pm], -winkel [°] von $(C_6H_5)_4P^+\ I_3Br_4^-$ im Vergleich mit den experimentell bestimmten*

	exp.	B3LYP-LANL2DZ		exp.	B3LYP-LANL2DZ
I(1)-Br(1)	253,7(1)	277,8	Br(1)-I(1)-Br(4)	174,82(3)	178,10
I(1)-Br(4)	293,6(1)	310,6	Br(2)-I(2)-Br(4)	177,9(3)	178,09
I(2)-Br(2)	254,1(1)	277,8	Br(3)-I(3)-Br(4)	176,28(3)	178,06
I(2)-Br(4)	299,3(1)	310,6	I(1)-Br(4)-I(2)	87,1(3)	111,15
I(3)-Br(3)	253,9(1)	277,8	I(1)-Br(4)-I(3)	103,26(3)	111,81
I(3)-Br(4)	296,8(1)	310,6	I(2)-Br(4)-I(3)	121,2(3)	111,82
Ø P-C	179,9(5)	a)	Ø C-P-C	109,5(3)	a)
Ø C-C	137,8(8)	a)	Ø C-C-C	120,0(6)	a)

[a] Die Geometrie des Kations wurde nicht berechnet

9.1.4 Quantenmechanische Berechnungen

Für $I_3Br_4^-$ wurden Dichtefunktional Rechnungen (B3LYP) mit dem Programm Gaussian 94 unter Verwendung einer LANL2DZ-Basis durchgeführt.[62, 96] Die B3LYP optimiert Struktur des Anions ist nahezu pyramidal (C_{3v}) mit I-Br-I-Winkeln von ca. 111° (Tab. 21). Die Bindungen zum zentralen Br(4) haben Längen von 310,6 pm und die terminalen I-Br-

Bindungslängen betragen 277,8 pm. Die terminalen werden um ca. 9% und die zentralen um ca. 5% zu lang berechnet. Da an allen Bindungen Iod beteiligt ist, sind die relativ großen Abweichungen dadurch zu erklären, daß der Basissatz relativistische Effekte beim Iod nur unzureichend beschreibt. Umfangreichere Basissätze und genauere Berechnungsmethoden lagen uns zum Zeitpunkt dieser Arbeit jedoch nicht vor.

Da in den Berechnungen die Asymmetrie der zentralen Bindungen nicht ausgedrück wird, sollte mit Hilfe einer NBO-Analyse Aufschluß über die Bindungsverhältnisse im $I_3Br_4^-$-Anion gewonnen werden. [122-124] Der Ladungsbeitrag von einem nichtbindenden Elektronenpaar n_{Br} des Donors Br(4) in ein angrenzendes leeres antibindendes Orbita $\sigma^*_{I\text{-}Br}$ der terminalen I -Br-Akzeptoreinheit führt zu einer energetischen Stabilisierung. Diese kann durch Überlegungen zur Störungstheorie abgeschätzt werden. [124] Die errechneten Stabilisierungsenergien $\Delta E^{(2)}$ ($n_{Br} \rightarrow \sigma^*_{I\text{-}Br}$) sind in Tab. 22 aufgeführt.

Tabelle 22: *NBO Delokalisierungsenergien (kcal mol^{-1}) für das B3LYP/LANL2DZ optimierte $I_3Br_4^-$-Anion. Aufgeführt sind Störungsabschätzungen zweiter Ordnung für die $_{Br} \rightarrow \sigma^*_{I\text{-}Br}$ Delokalisierungsenergien $E^{(2)}_{n\rightarrow\sigma^*}$ von vier nichtbindenden Elektronenpaaren am Br(4) in drei antibindende Orbitale der terminalen I-Br-Bindungen*

	n_1, Br(4)	n_2, Br(4)	n_3, Br(4)	n_4, Br(4)	Σ
$\sigma^*_{I(1)\text{-}Br(1)}$	1,87	5,94	18,20	5,63	31,64
$\sigma^*_{I(2)\text{-}Br(2)}$	1,87	5,94	17,35	6,50	31,66
$\sigma^*_{I(3)\text{-}Br(3)}$	1,87	5,99	a)	23,73	31,59
Σ	5,61	17,87	35,55	35,86	

a) Der Energiebeitrag liegt unterhalb der Fehlergrenze von 0,5 kcal mol^{-1}.

Die vier nichtbindenden Elektronenpaare (n_{Br}) von Br(4) drücken Elektronendichte in die antibindenden Orbitale (σ^*_{I-Br}) der terminalen I-Br-Bindungen. Hieraus ergibt sich eine Bindungsschwächung der terminalen I -Br-Bindungen und die Ausbildung unsymmetrischer 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen. Die vier nichtbindenden Elektronenpaare von Br(4) weisen aufgrund ihrer Orientierung verschieden große Überlappungen mit den antibindenden Orbitalen auf (Abb. 34). Das nichtbindende Elektronenpaar n_1, Br(4) zeigt die geringste Überlappung. Das Elektronenpaar n_2, Br(4) drückt wenig, die beiden anderen hingegen große Beiträge an Elektronendichte in die entsprechenden antibindenden Orbitale. Die Summen der elektronischen Beiträge sind annähernd gleich, so daß aus den Berechnungen drei äquivalente Br(4)-I-Br-Einheiten resultieren. Die in der Röntgenstrukturanalyse gefundene Asymmetrie in den Bindungslängen ist somit wahrscheinlich auf Festkörpereffekte zurückzuführen, die in den Rechnungen erwartungsgemäß unberücksichtigt bleiben.

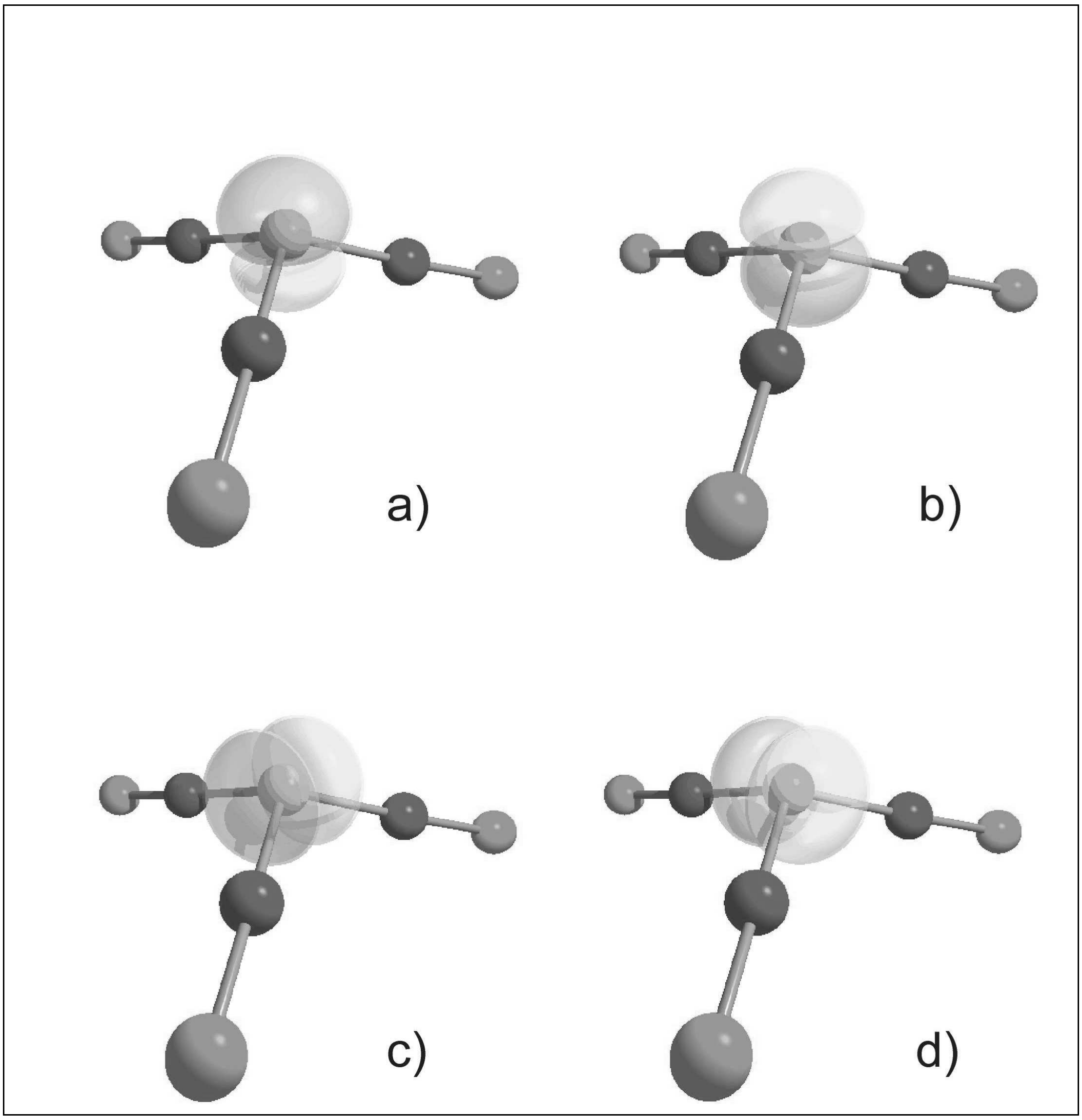

Abb. 34: *Darstellung der vier Elektronenpaare am zentralen Bromid-Ion Br(4).*
a) LP1 Br(4); b) LP2 Br(4); c) LP3 Br(4); d) LP4 Br(4)

10 Zusammenfassung

Auf dem Gebiet der Trifluormethyl-substituierten Iod(III)-Verbindungen gelangen u.a. Kristallstrukturbestimmungen von allen bekannten Trifluormethyliod(III)-dihalogeniden. Hervorzuheben ist hierbei die Einkristallstrukturbestimmung von CF_3IF_2, einem Derivat des strukturell bisher nicht charakterisierten IF_3. Im CF_3IF_2 ist das Iod-Atom, durch Ausbildung von zwei bindenden I-F-Kontakten von 295,0(2) pm, verzerrt pentagonal planar koordiniert. Es ist anzunehmen, das IF_3 im kristallinen Festkörper ebenfalls monomer vorliegt und über kurze I-F-Kontakte assoziiert ist.

Mit der Kristallstrukturanalyse von $CF_3I(Cl)F$ sind die Bindungsverhältnisse in einer gemischthalogenierten Trifluormethyliod-Verbindung aufgeklärt. Im $CF_3I(Cl)F$ ist die I-F-Bindung signifikant aufgeweitet und bei tiefen Temperaturen leicht zu spalten. Diese hohe Reaktivität wurde ausgenutzt, um durch Reaktion mit $(CH_3)_3SiR$ (R = OCH_3, $OCOCF_3$) neue ternäre Verbindungen des Typs $CF_3I(Cl)R$ zu synthetisieren. In Lösung neigen diese bereits bei tiefen Temperaturen zur Zersetzung in symmetrisch substituierte Trifluormethyliod(III)-Verbindungen.

Um Erkenntnisse über die unbekannten Verbindungen $CF_3I(OH)_2$ und $CF_3I(OCF_3)_2$ zu erhalten und die Reihe der Trifluormethyliod(III)-Verbindungen zu komplettieren, wurden $CF_3I(OCH_3)_2$ und $CF_3I(OCOCF_3)_2$ dargestellt und vollständig charakterisiert. In beiden Verbindungen sind die I-O-Bindungen signifikant aufgeweitet, mit Längen oberhalb der Summe der Kovalenzradien. Für $CF_3I(OH)_2$ und $CF_3I(OCF_3)_2$ werden gleichermaßen formale Bindungsgrade kleiner eins angenommen. In der Bindungsschwächung ist die Instabilität dieser Moleküle begründet, da sie die Abspaltung von H_2O bzw. CF_2O un damit die Bildung von CF_3IO bzw. CF_3IF_2 begünstigt

Mit den Daten aus den beschriebenen Kristallstrukturbestimmungen ist es nun möglich, Abschätzungen von Strukturparametern und Stabilitäten neuer oder experimentel unzugänglicher Trifluormethyliod(III)-Verbindungen vorzunehmen. In Tab. 23 sind ausgewählte Strukturdaten der beschriebenen Verbindungen gegenübergestellt.

Tabelle 23: *Ausgewählte Bindungslängen [pm] der beschriebenen Trifluormethyliod(III)-Verbindungen*

	I-F	I-Cl	I-O
CF_3IF_2	198,2(2)		
CF_3ICl_2		245,7(2)	
		247,8(2)	
$CF_3I(Cl)F$	202,3(6)	241,2(3)	
$CF_3I(Cl)OCH_3$		257,8(2)	196,9(5)
		258,0(2)	199,1(5)
$CF_3I(Cl)OCOCF_3$		239,8(2)	221,9(6)
$CF_3I(OCH_3)_2$			201,9(11)
			208,7(11)
$CF_3I(OCOCF_3)_2$			209,4(3)
			216,0(2)
Summe der Kovalenzradien	192	227	194

Der Vergleich bestätigt das Prinzip, daß für die Bindungslängen in trigonal bipyramidalen Strukturen gilt:

Haben die axialen Liganden gleiche Elektronegativitäten, so liegen die Bindungen zum Zentralatom oberhalb der Summe der jeweiligen Kovalenzradien. Weisen die Liganden unterschiedliche Elektronegativitäten auf, so ist die Bindung zum elektronegativeren Liganden aufgeweitet und liegt oberhalb der Summe der Kovalenzradien. Die Bindung zum weniger elektronegativen Liganden entspricht nahezu einer Einfach-bindung.

Hervorzuheben sind $CF_3I(Cl)OCH_3$ und $CF_3I(Cl)OCOCF_3$. In der Methoxy-substitierten Verbindung ist das Chlor-Atom der elektronegativste Ligand. In diesem Fall ist die I-Cl-Bindung stark aufgeweitet und die I-O-Bindung liegt etwa 3 bi   pm oberhalb der Summe der Kovalenzradien. Umgekehrt liegen die Bindungsverhältnisse im $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ vor. Die Trifluoracetat-Gruppe ist in dieser Verbindung der elektronegativste Ligand dar und die I-O-Bindung ist signifikante aufgeweitet. Die I-Cl-Bindung im $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ ist mit einer Länge von 239,8(2) pm die kürzeste der hier vorgestellten.

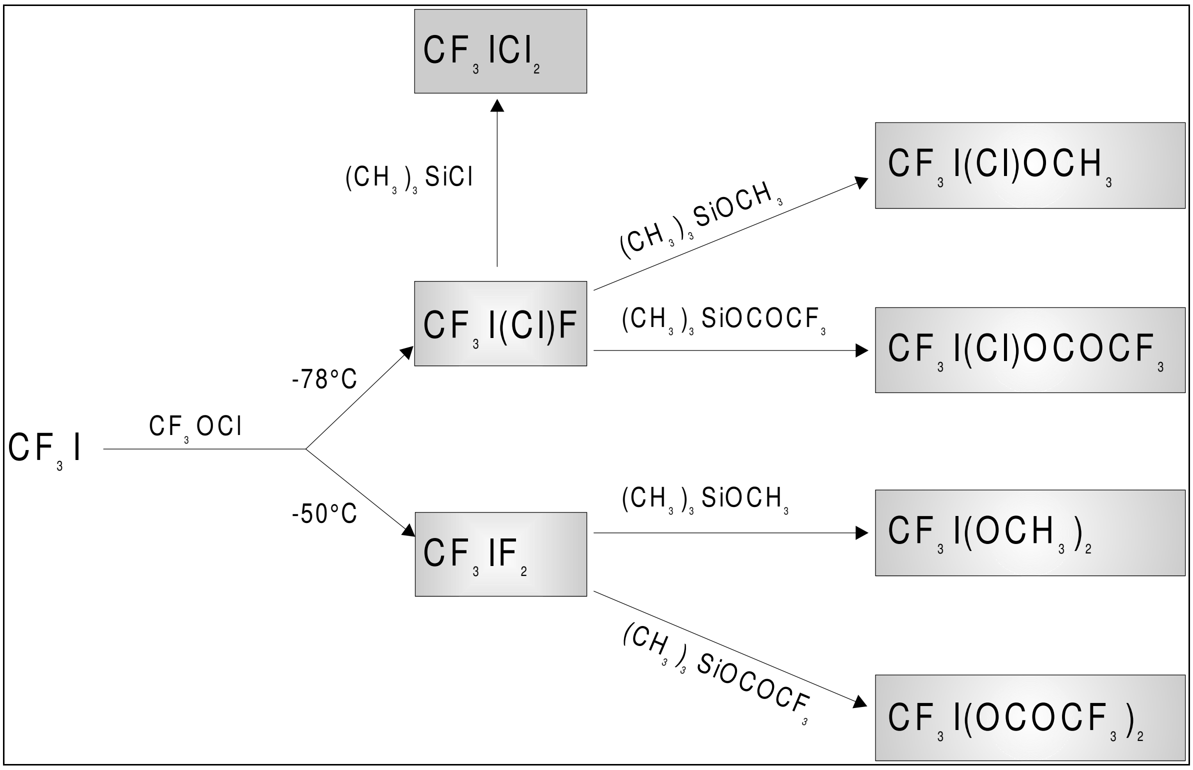

Abb. 35: *Reaktionswege zur Darstellung von Trifluormethyliod(III)-Verbindungen*

Durch einen Zufall konnten die Kristallstruktur und die Schwingungsspektren von $Cl_2IOI(O)F_2$, einer gemischvalenten Iod-Verbindung aufgeklärt werden. Der Reaktionsweg verläuft vermutlich über IC_2F, dessen Existenz nicht zweifelsfrei geklärt ist. $Cl_2IOI(O)F_2$ enthält Iod in den Oxidationsstufen (III) und (V) und kann formal als $ICl_2^+ IO_2F_2^-$

beschrieben werden. Die beiden Iod-Atome sind über eine unsymmetrische I-O-I-Brücke mit Längen von 183,6(12) pm und 232,0(10) pm und einem Winkel von 122,5(5)° verbunden.

Ein weiterer Erfolg wurde in der Chemie des fünfwertigen Iods erzielt. Da Difluoriodsäure unbekannt ist, wurde ihr Methylester, das $IF_2(O)OCH_3$, synthetisiert. I Rahmen dieser Dissertation konnte die Kristallstruktur von $IF_2(O)OCH_3$ aufgeklärt werden. Die erwartete Bindungsaufweitung der axialen I-F-Bindungen konnte bestätigt werden. Eine Übertragung der Ergebnisse auf $IF_2(O)OH$ erklärt die Tendenz zur intramolekularen HF-Abspaltung und die damit verbundene Nichtexistenz dieses Moleküls. Aufgrund der beobachteten Winkel-verzerrungen von $IF_2(O)OCH_3$ wurde di vermutliche Lage der π-Elektronen und ihr Einfluß auf die Struktur ermittelt.

Eine im Festkörper polymere Struktur wurde für Iodylfluorid röntgenographisch festgestellt. Entgegen der Vorhersage anhand des VSEPR-Modells, besitzt IO_2F eine verzerrt trigonal bipyramidale Struktur. Diese entsteht durch Ausbildung sekundärer I-O-Bindungen und einer daraus resultierenden Verknüpfung zu polymeren Einheiten. Ein Vergleich mit den Strukturen von IF_5, IF_3O und I_2O_5 zeigt, daß der Ersatz von Fluorliganden durch Sauerstoff-Atome eine immer stärker werdende Verknüpfung im Festkörper bewirkt.

Auf dem Gebiet der Polybromide gelang die Darstellung und Kristallstrukturbestimmung von $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$, einem komplexen Molekül-Anion mit einem zentralen Bromid-Ion und drei terminalen I-Br-Einheiten. Zur Unterstützung wurden quantenmechanische Berechnungen für das $I_3Br_4^-$-Ion durchgeführt und die Bindungsverhältnisse anhand einer NBO-Analyse diskutiert. Die Berechnungen zeigen, daß das zentrale Bromid-Ion Elektronendichte in die antibindenden Orbitale der terminalen IBr-Einheiten drückt und so zu drei unsymmetrischen Br··I-Br Bindungen führt.

11 Experimentelles

11.1 Apparaturen und Meßmethoden

11.1.1 Vakuumapparaturen und Reaktoren

Kondensierbare, Glas nicht angreifende Verbindungen werden in Hochvakuumapparaturen und Gefäßen aus Duranglas mit fettfreien Hähnen (Young) gehandhabt. Bei mit Glas reagierenden Substanzen (ClF, IF_5) werden mit Stopf-Buchs-Edelstahlventilen (Hoke, Nupro) ausgerüstete Edelstahlapparaturen eingesetzt. Reaktionen mit ClF werden in Autoklaven aus Coraloy mit Stopf-Buchs-Edelstahlventilen (Hoke, Nupro) ausgeführt. Die Handhabung von hydrolyse- und sauerstoffempfindlichen Substanzen erfolgt unter Schutzgas (N_2) mittels Schlenktechnik.

11.1.2 Schwingungsspektr

Die FT-IR- Tieftemperaturspektren werden unter Kühlung in, mit flüssigem Stickstoff kühlbaren und mit Schutzgas spülbaren, IR- Zellen registriert. Feststoffe werden au plangeschliffenen CsBr – oder Si-Scheiben als Fenstermaterial fixiert [125] Die Aufnahme von Raman-Spektren erfolgt je nach Substanz in abgeschmolzenen Glaskapillaren (d = 0,1-0,2 mm), oder in Tieftemperaturküvetten aus Duranglas. [126]

11.1.3 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der Substanzen werden in Schwefeldioxid in abgeschmolzenen Glasampullen (d = 4 oder 8 mm), die mit einem Außenrohr (d = 5 oder 10 mm) mit d_6-

Aceton als Locksubstanz versehen sind, aufgenommen. Als externer Standard dienen TMS für ^{1}H und ^{13}C, sowie $CFCl_3$ für ^{19}F.

11.1.4 Einkristallröntgenstrukturanalysen

Die Einkristalle werden unter Schutzgas (N_2) und Kühlung in Glaskapillaren überführt. Die röntgenographische Untersuchung erfolgt an einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer (1152 x 1242 Pixel).

Angaben zur Datensammlung und den gelösten Einkristallröntgenstrukturen sind i folgenden angegeben.

11.1.4.1 Trifluormethyliod(III)-difluorid CF_3IF_2

Tabelle 24: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von CF_3IF_2 [127*

Raumgruppe	$I\bar{4}2d$
a, p	850,9(1)
c, p	1232,4(2)
Zellvolumen, nm^3	0,8923(2)
Kristallsyste	tetragonal
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	3,482
Z	8
Kristallgröße, m	0,2 x 0, x 0,1
Molmasse, g mol^{-1}	233,91
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	7,172
Temperatur, K	173(2)
F(000)	832
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$2{,}91 \leq \theta \leq 30{,}53$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-1\ \ \leq l \leq 16$
Reflexe beob. / unabhängig	4183/678 [R(int) = 0,0746]
variierte Parameter	48
Goodness-of-fit an F^2	0,928
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0{,}0239$, $wR_2 = 0{,}0412$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0{,}0341$, $wR_2 = 0{,}0426$
Extinktionskoeffizient	0,021(2)
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	504 und –620
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, MISSYM, PLATON [47, 128-132]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.2 Trifluormethyliod(III)-dichlorid $CF_3ICl_2^-$

Tabelle 25: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von CF_3ICl_2 [133*

Raumgruppe	Cmca
a, p	699,0(1)
b, pm	798,5(1)
c, p	2117,7(1)
Zellvolumen, nm^3	1,1820(2)
Kristallsyste	orthorhombisch
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	2,999
Z	8
Kristallgröße, m	0,1 x 0,05 x 0,05
Molmasse, g mol^{-1}	266,81
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	6,262
Temperatur, K	173(2)
F(000)	960
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$1{,}92 \leq \theta \leq 34{,}33$
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 6$, $-27 \leq l \leq 21$
Reflexe beob. / unabhängig	3381/1027 [R(int) = 0,0422]
variierte Parameter	40
Goodness-of-fit an F^2	1,876
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0341, wR2 = 0,0631
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0554, wR2 = 0,1151
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	1253 und –1447
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.3 Trifluormethyliod(III)-chlorid fluorid $CF_3I(Cl)F^-$

Tabelle 26: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(Cl)F$ [135*

Raumgruppe	Cmca
a, p	689,8(1)
b, pm	731,0(1)
c, p	2012,7(1)
Zellvolumen, nm^3	0,10149(2)
Kristallsyste	orthorhombisch
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	3,277
Z	8
Kristallgröße, m	0,05 x 0,05 x 0,1
Molmasse, g mol^{-1}	250,36
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	6,799
Temperatur, K	173(2)
F(000)	896
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$4,05 \leq \theta \leq 25,74$
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 8$, $-21 \leq l \leq 21$
Reflexe beob. / unabhängig	2758/476 [R(int) = 0,0400]
variierte Parameter	41
Goodness-of-fit an F^2	1,149
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0372, wR2 = 0,0981
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0409, wR2 = 0,0999
Extinktionskoeffizient	0,0025(6)
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	811 und –1172
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.4 Trifluormethyl(methoxy)iod(III)-chlorid $CF_3I(Cl)OCH_3$

Tabelle 27: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(Cl)OCH_3$ [136*

Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, p	816,4(1)
b, pm	880,2(1)
c, p	1023,7(1)
α, °	97,10(1)
β, °	91,41(1)
γ, °	115,00(1)
Zellvolumen, nm^3	0,65917(13)
Kristallsyste	trikli
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	2,644
Z	4
Kristallgröße, m	0,05 x 0,05 x 0,1
Molmasse, g mol^{-1}	262,39
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	5,231
Temperatur, K	173(2)
F(000)	480
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$3,41 \leq \theta \leq 30,24$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 11$, $-1 \leq l \leq 11$
Reflexe beob. / unabhängig	3913/2401 [R(int) = 0,0418]
variierte Parameter	145
Goodness-of-fit an F^2	1,031
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0421, wR2 = 0,0989
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0629, wR2 = 0,1087
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	1757 und –1619
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.5 Trifluormethyl(chlor)iod(III)-trifluoracetat $CF_3I(Cl)OCOCF_3$

Tabelle 28: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ [137*

Raumgruppe	$P2_1/c$
a, p	1102,7(1)
b, pm	785,6(1)
c, p	989,7(1)
β, °	101,34(1)
Zellvolumen, nm^3	0,8406(2)
Kristallsyste	monokli
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	2,721
Z	4
Kristallgröße, m	0,1 x 0,08 x 0,08
Molmasse, g mol^{-1}	344,38
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	4,195
Temperatur, K	173(2)
F(000)	632
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$3,21 \leq \theta \leq 25,28$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$, $-7 \leq k \leq 7$, $-9 \leq l \leq 9$
Reflexe beob. / unabhängig	3884/1111 [R(int) = 0,0627]
variierte Parameter	118
Goodness-of-fit an F^2	1,027
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0384, wR2 = 0,0734
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0709, wR2 = 0,0825
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	698 und –509
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.6 Trifluormethyliod(III)-dimethanolat $CF_3I(OCH_3)_2$

Tabelle 29: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(OCH_3)_2$* [136

Raumgruppe	$P2_1/n$
a, p	629,5(1)
b, pm	1560,7(1)
c, p	773,6(1)
β, °	111,44(1)
Zellvolumen, nm^3	0,7074(2)
Kristallsyste	monokli
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	2,422
Z	4
Kristallgröße, m	0,08 x 0,08 x 0,1
Molmasse, g mol^{-1}	257,98
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	4,516
Temperatur, K	173(2)
F(000)	480
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$2,61 \leq \theta \leq 29,28$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$, $-19 \leq k \leq 19$, $- \quad \leq l \leq 7$
Reflexe beob. / unabhängig	3575/1316 [R(int) = 0,1469]
variierte Parameter	82
Goodness-of-fit an F^2	1,015
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0672, wR2 = 0,1549
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,1372, wR2 = 0,1977
Maximum und Minimum, enm^3	1187 und –1018
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.7 Trifluormethyliod(III)-bis(trifluoracetat) $CF_3I(OCOCF_3)_2$

Tabelle 30: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ [138*

Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, p	520,8(1)
b, pm	1042,9(1)
c, p	1087,5(1)
α, °	65,22(1)
β, °	81,18(1)
γ, °	80,09(1)
Zellvolumen, nm^3	0,52610(12)
Kristallsyste	trikli
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	2,664
Z	2
Kristallgröße, m	0,08 x 0,05 x 0,05
Molmasse, g mol^{-1}	421,95
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	3,186
Temperatur, K	173(2)
F(000)	392
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$2,17 \leq \Theta \leq 27,09$
Indexbereich	$-5 \leq h \leq 5$, $-11 \leq k \leq 11$, $-1 \leq l \leq 11$
Reflexe beob. / unabhängig	3175/1642 [R(int) = 0,0187]
variierte Parameter	172
Goodness-of-fit an F^2	1,065
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0220; wR2 = 0,0507
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0288; wR2 = 0,0529
Maximum und Minimum, e nm^3	402 und –561
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.8 Difluoroiodato(V)-iod(III)-dichlorid $Cl_2IOI(O)F_2$

Tabelle 31: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $Cl_2IOI(O)F_2$* [139

Raumgruppe	$P2_1/c$
a, p	1291,0(1)
b, pm	698,7(1)
c, p	755,0(1)
β, °	94,89(1)
Zellvolumen, nm^3	0,67855(14)
Kristallsyste	monokli
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	3,864
Z	4
Kristallgröße, m	0,15 x 0,15 x 0,1
Molmasse, g mol^{-1}	394,70
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	5,409
Temperatur, K	173(2)
F(000)	696
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$3{,}32 \leq \theta \leq 25{,}68$
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 13$, $-7 \leq k \leq 7$, $-6 \leq l \leq 8$
Reflexe beob. / unabhängig	3309/1071 [R(int) = 0,0818]
variierte Parameter	74
Goodness-of-fit an F^2	1,201
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0558, wR2 = 0,1297
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0725, wR2 = 0,1557
Extinktionskoeffizient	0,0009(8)
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	1685 und 2066
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.9 Methoxy(oxo)iod(V) difluorid $IF_2(O)OCH_3$

Tabelle 32: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $IF_2(O)OCH_3$* [140]

Raumgruppe	Pbca
a, p	760,5(1)
b, pm	736,0(1)
c, p	1501,7(1)
Zellvolumen, nm^3	0,8405(3)
Kristallsyste	orthorhombisch
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	3,349
Z	8
Kristallgröße, m	0,15 x 0,15 x 0,1
Molmasse, g mol^{-1}	211,93
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	7,530
Temperatur, K	173(2)
F(000)	768
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$2{,}71 \leq \theta \leq 27{,}05$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$, $-7 \leq k \leq 7$, $-19 \leq l \leq 19$
Reflexe beob. / unabhängig	5609/859 [R(int) = 0,0668]
variierte Parameter	68
Goodness-of-fit an F^2	0,948
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0264, wR2 = 0,0516
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0497, wR2 = 0,0569
Extinktionskoeffizient	0,0003(2)
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	844 und –734
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
Programme	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.10 Iodylfluorid IO_2F

Tabelle 33: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von IO_2F* [141]

Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a, p	544,2(1)
b, pm	566,7(1)
c, p	769,0(1)
Zellvolumen, nm^3	0,23716(7)
Kristallsyste	orthorhombisch
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	4,982
Z	4
Kristallgröße, m	0,15 x 0,15 x 0,1
Molmasse, g mol^{-1}	177,90
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	13,234
Temperatur, K	173(2)
F(000)	312
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$4,47 \leq \theta \leq 25,67$
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 6$, $-6 \leq k \leq 6$, $-8 \leq l \leq 8$
Reflexe beob. / unabhängig	1347/430 [R(int) = 0,0544]
variierte Parameter	37
Goodness-of-fit an F^2	1,102
R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0267, wR2 = 0,0573
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0285, wR2 = 0,0578
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	812 und –1273
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.1.4.11 Tetraphenylphosphonium-triiodotetrabromid $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$

Tabelle 34: *Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ [142*

Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, p	1094,7(1)
b, pm	1194,5(1)
c, p	1289,6(1)
α, °	66,80(1)
β, °	77,21(1)
γ, °	85,73(1)
Zellvolumen, nm^3	1,5113(2)
Kristallsyste	trikli
Dichte (berechnet), g cm^{-3}	2,285
Z	2
Kristallgröße, m	0,15 x 0,15 x 0,1
Molmasse, g mol^{-1}	1039,71
Absorptionskoeffizient, mm^{-1}	8,455
Temperatur, K	173(2)
F(000)	956
Wellenlänge, p	71,069
gemessener Θ-Bereich, °	$2,64 \leq \theta \leq 25,63$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-1 \quad \leq l \leq 15$
Reflexe beob. / unabhängig	10073/5530 [R(int) = 0,0339]
variierte Parameter	290
Goodness-of-fit an F^2	0,853
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0,0365, wR2 = 0,0948
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0,0782, wR2 = 0,1212
Maximum und Minimum, e nm^{-3}	954 und –878
Extinktionskoeffizient	0,0034(2)
Strukturverfeinerung	Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrat
	SHELXS-86, SHELXL-93, SHELXTL-Plus, PARST, MISSYM, PLATON[47, 128-131,134]
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD
Atomstreufaktoren	aus [132]

11.2 Darstellung und Reinigung von Ausgangsverbindungen

In Tab. 35 sind die Darstellungs- und Reinigungsverfahren der benötigten Edukte aufgelistet. Die Reinigung und das Trocknen organischer Lösungsmittel erfolgt nach Standardmethoden.

Tabelle 35: *Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen*

$AgOCOCF_3$	$Ag_2O + 2\,CF_3COOH \xrightarrow{90°C} 2\,AgOCOCF_3 + H_2O$	
Ag_2O	(Merck) Ohne weitere Reinigung	
CF_2O	$2\,SbF_3 + 3\,COC_2 \xrightarrow{-78°C} 2\,SbC_3 + 3\,CF_2O$	[143]
	Reinigung durch zweimalige, fraktionierte Kondensation	
CF_3COOH	(Solvay) Ohne weitere Reinigung	
CF_3I	$AgOCOCF_3 + I_2 \xrightarrow{40°C} CF_3I + AgI + CO_2$	[144]
	Reinigung durch fraktionierte Kondensation	
CF_3OCl	$ClF + CF_2O \xrightarrow{CsF} CF_3OCl$	[145]
	Reinigung durch fraktionierte Kondensation	
$(C_6H_5)_4P^+\,Cl^-$	(Merck) >98%	
$(CH_3)_3SiCl$	(Fluka) 99%ig	
$(CH_3)_3SiOCH_3$	(ABCR) Ohne weitere Reinigung	
$(CH_3)_3SiOCOCF_3$	$AgOCOCF_3 + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{-78°C} (CH_3)_3SiOCOCF_3 + AgC$	[146]
	Reinigung durch Destillation	
ClF	$2\,ClF_3 + HgC_2 \xrightarrow{20°C} 4\,ClF + HgF_2$	[147]
	Reinigung durch fraktionierte Kondensation	
F_2	von Prof. Dr. Dr. h.c. mult. A. Haas, Universität Bochum zur Verfügung gestell	
IBr	(Merck) >98% ohne weitere Reinigung	
ICl	(Merck) >98% Reinigung durch Kondensation	
IF_5	(Solvay) Reinigung durch Kondensation	
I_2	(Merck) Zweifach Sublimier	
I_2O_5	(Avocado) 98%	
SO_2	(Hoechst) Trocknen über CaH_2	

11.3 Arbeitsvorschriften

11.3.1 Darstellung von CF_3IF_2

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden bei -196°C 390 mg (2,0 mmol) CF_3I vorgelegt. Nach Aufkondensieren von 600 mg (5,0 mmol) CF_3OCl bei -196°C im Hochvakuum wird das Reaktionsgemisch langsam auf -50°C erwärmt. Das entstandene CF_2O und Cl_2 und überschüssiges CF_3OCl werden bei -70°C im dynamischen Vakuum entfernt. CF_3IF_2 fällt als farbloser, kristalliner Feststoff an.

11.3.2 Darstellung von $CF_3I(Cl)F$

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden bei –196°C im Hochvakuum 300 mg (2,5 mmol) CF_3OCl zu einer Probe von 390 mg (2,0 mmol) CF_3I kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -78°C erwärmt und für eine Reaktionszeit von 12 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Entstandenes CF_2O und überschüssiges CF_3OCl werden be -78°C im dynamischen Vakuum innerhalb von 2-3 Stunden entfernt. $CF_3I(Cl)F$ fällt als farbloser, kristalliner Feststoff an.

11.3.3 Darstellung von CF_3ICl_2

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden im Hochvakuum bei –196°C 500 mg (2,0 mmol) $(CH_3)_3SiCl$ zu 240 mg (2,2 mmol) $CF_3I(Cl)F$ kondensiert. Anschließend wird auf -40°C erwärmt und zur Reaktion 1 Stunde bei –40°C belassen. Nach dem Entfernen von entstandenem $(CH_3)_3SiF$ und überschüssigem $(CH_3)_3SiCl$ im Hochvakuum bei –40°C verbleibt CF_3ICl_2 als kristalliner, blaßgelber Feststoff

11.3.4 Darstellung von $CF_3I(Cl)OCH_3$

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden bei -196°C 500 mg (2,0 mmol $CF_3I(Cl)F$ vorgelegt. Anschließend werden im Hochvakuum bei -196°C 260 mg (2,5 mmol) $(CH_3)_3SiOCH_3$ aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -80°C erwärmt und zur Reaktion 30 Minuten be -80°C belassen. Nach dem Entfernen von entstandenem $(CH_3)_3SiF$ und überschüssigem $(CH_3)_3SiOCH_3$ im Hochvakuum bei –70°C verbleibt ein kristalliner, farbloser Feststoff.

11.3.5 Darstellung von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden bei -196°C 500 mg (2,0 mmol $CF_3I(Cl)F$ vorgelegt. Anschließend werden im Hochvakuum bei -196°C 860 mg (2,5 mmol) $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -50°C erwärmt und zur Reaktion 12 Stunden bei -50°C belassen. Nach dem Entfernen von entstandenem $(CH_3)_3SiF$ und überschüssigem $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ im Hochvakuum bei –40°C verbleibt ein kristalliner, farbloser Feststoff.

11.3.6 Darstellung von $CF_3I(OCH_3)_2$

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden im Hochvakuum bei –196°C 520 mg (5,0 mmol) $(CH_3)_3SiOCH_3$ zu 470 mg (2,0 mmol) CF_3IF_2 kondensiert. Anschließend wird auf -50°C erwärmt und zur Reaktion 1 Stunde b ei dieser Temperatur belassen. Nach dem Entfernen von entstandenem $(CH_3)_3SiF$ und überschüssigem $(CH_3)_3SiOCH_3$ im Hochvakuum be -50°C verbleibt $CF_3I(OCH_3)_2$ als kristalliner, farbloser Feststof .

11.3.7 Darstellung von $CF_3I(OCOCF_3)_2$

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden bei –196°C im Hochvakuum 930 mg (5,0 mmol) $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ zu einer Probe von 470 mg (2,0 mmol) CF_3IF_2 kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf -50°C erwärmt und für eine Reaktionszeit von 1 Stunde bei dieser Temperatur belassen. Entstandenes $(CH_3)_3SiF$ und überschüssiges $(CH_3)_3SiOCOCF_3$ werden bei –50°C im dynamischen Vakuum entfernt. $CF_3I(OCOCF_3)_2$ fällt als farbloser, kristalliner Feststoff an.

11.3.8 Darstellung von $Cl_2IOI(O)F_2$

$Cl_2IOI(O)F_2$ wurde bei der unkontrollierten Reaktion von CF_3I mit CF_3OCl, CF_2O und Cl_2 erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 6 Monate bei –70°C in einer Glasampulle gelagert und anschließend nach dem Öffnen der Ampulle 2 Tage bei einer Temperatur von 20°C belassen. An der Öffnung der Ampulle bildete sich ein verkrustender Feststoff, so daß weiterhin eine gelbliche Gasphase in der Ampulle vorlag. Als Bestandteile der Gasphase konnten Cl_2, CF_2O und CF_4 identifiziert werden. Im Innern der Ampulle befand sich ein Gemenge aus orangen und roten Kristallen. Sie konnten durch Auswertungen von Röntgenstrukturuntersuchungen zu α-ICl, I_2Cl_6 und $Cl_2IOI(O)F_2$ identifiziert werden. Proben von dem Kristall-Gemenge wurden zur Isolierung von $Cl_2IOI(O)F_2$ auf 40°C erwärmt und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Um eine Zersetzung von $Cl_2IOI(O)F_2$ zu verhindern, wurde es bei -70°C unter Schutzgasatmosphäre (N_2) gelagert.

11.3.9 Darstellung von $IF_2(O)OCH_3$

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden 440 mg (2 mmol) IF_5 in 650 mg (6 mmol) $(CH_3)_3SiOCH_3$ gelöst. Die Mischung wird zur Reaktion 20 Minuten bei 20°C belassen. Überschüssiges $(CH_3)_3SiOCH_3$ und entstandenes $(CH_3)_3SiF$ werden bei –10°C im dynamischen Vakuum entfernt. Die verbleibende hochviskose, gelbe Flüssigphase wird bei –30°C aus SO_2 kristallisiert. $IF_2(O)OCH_3$ verbleibt als farbloser, kristalliner Feststoff

11.3.10 Darstellung von IO_2F

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden 670 mg (2 mmol) I_2O_5 vorgelegt. Nach Zugabe von 2220 mg (10 mmol) IF_5 bei –196°C wird das Reaktionsgemisch langsam auf 105°C erwärmt und 45 Minuten zur Reaktion bei dieser Temperatur belassen. Nach Entfernen von überschüssigem IF_5 und entstandenem SiF_4 im dynamischen Vakuum bei 25°C fällt IO_2F als farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff an. Das Reaktionsgefäß weist eine starke Verätzung auf und dient unter SiF_4 Bildung als Sauerstofflieferant. Durch Kristallisation des gebildeten IO_2F aus SO_2 konnten wenige, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, Kristalle erhalten werden.

11.3.11 Darstellung von $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$

a) Durch Reaktion von IBr mit $(C_6H_5)_4P^+ Cl^-$

In einem Reaktionsgefäß aus Duranglas werden bei 20°C 750 mg (2,0 mmol) $(C_6H_5)_4P^+ Cl^-$, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2, vorgelegt. Anschließend werden 2070 m (10 mmol) IBr zu der Lösung gegeben. Zur Reaktion wird das Gemisch 24 Stunden be 20°C belassen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bei -5°C resultiert ein Gemenge aus gelben und roten Kristallen. Durch die Auswertung von

Röntgenstrukturuntersuchungen konnten die gelben Kristalle als $(C_6H_5)_4P^+$ ICl_2^- und die Roten als $(C_6H_5)_4P^+$ $I_3Br_4^-$ identifiziert werden.

b) *Durch Reaktion von IBr mit* $(C_6H_5)_4P^+$ Cl^-

Die Darstellung erfolgt entsprechend der unter a) beschriebenen Arbeitsvorschrift, allerdings werden anstelle von $(C_6H_5)_4P^+$ Cl^- (2,0 mmol) $(C_6H_5)_4P^+$ Br^- eingesetzt. Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ.

11.4 Verwendete Geräte

FT-IR- Spektrometer	Bruker IFS 113v
Raman- Spektrometer	ISA Jobin-Yvon T64000 mit CCD-Detektor (EEV CCD115-11) Spektra Physics Ar^+ - Laser (λ = 514,5 nm) Spektra Physics Kr^+ - Laser (λ = 647,1 nm)
NMR - Gerät	Bruker DPX 300, Bruker DRX 400
Röntgendiffraktometer	Nonius Kappa CCD-(1152 x 1242 Pixel)

12 Literaturverzeichnis

[1] R. D. Burbank, G. R. Jones, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1071

[2] S. Siegel, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 240

[3] R. D. Burbank, F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 602

[4] R. D. Burbank, W. E. Falconer, W. A. Sunder, *Science* **1972**, *178*, 1285.

[5] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev., Chem. Soc*. **1957**, *11*, 339

[6] R. N. Gillespie, *J. Chem. Educ*. **1963**, *40*, 295.

[7] K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 417

[8] C. G. Vonk, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 859.

[9] T. Birchall, R. D. Myers, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2207.

[10] R. J. Elema, J. L. de Boer, A. Vos, *Acta Cryst.* **1963**, *16*, 243.

[11] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1723

[12] J. Runsink, S. S. Walstra, T. Migchelsen, *Acta Cryst.* **1972**, *B28*, 1331

[13] F. van Bolhuis, P. B. Koster, T. Migchelsen, *Acta Cryst*. **1967**, *23*, 90

[14] A. E. Reed, P. von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.

[15] E. Magnusson, *J. Am. Chem. Soc*. **1990**, *112*, 7940.

[16] D. L. Cooper, T. P. Cunningham, J. Gerratt, P. B. Karadakov, M. Raimondi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4414

[17] W. Heitler, F. London, *Z. Physik* **1927**, *44*, 455

[18] R. S. Mulliken, *Angew. Chem*. **1967**, *79*, 51.

[19] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, 2. Aufl., Walter de Gruyter: Berlin, New York **1998**.

[20] D. F. Smith, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 609.

[21] R. D. Burbank, F. N. Bensey, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 982

[22] D. W. Magnusson, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 223

[23] M. Schmeißer, E. Scharf, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 324

[24] M. Schmeißer, W. Ludovici, D. Naumann, P. Sartori, E. Scharf, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 4214

[25] M. Schmeißer, E. Scharf, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 524

[26] R. J. Boyd, S. L. Boyd, *J. Am. Chem. Soc* **1992**, *114*, 1652

[27] D. Naumann, L. Deneken, E. Renk, *J. Fluorine Chem.* **1975**, *5*, 509-519.

[28] R. Minkwitz, R. Bröchler, M. Schütze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1727.

[29] D. Naumann, H. H. Heinsen, E. Lehmann, *J. Fluorine. Chem.* **1976**, *8*, 245.

[30] R. Minkwitz, T. Hertel, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1552.

[31] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1912.

[32] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Fluorine Chem.* **197** , *4*, 173

[33] P. W. Schenk, D. Gerlatzek, *Z. Chem.* **195** , *1* , 153

[34] H. A. Carter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **197** , *1* , 2296

[35] C. S. Rondestvedt, *J. Am. Chem. Soc*. **1969**, *91*, 3054

[36] D. Naumann, H. R. Feist *J. Fluorine Chem*. **1980**, *15*, 541.

[37] O. R. Chambers, G. Oates, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc. Chem. Comm*. **1972**, 839

[38] E. Lehmann, D. Naumann, W. Stopschinski, *Spectrochim. Acta* **1975**, *31A*, 1905

[39] D. Naumann, H. H. Heinsen, E. Lehmann, *J. Fluorine Chem*. **1976**, *8*, 243

[40] P. Reinelt, Dissertation, **1979**, Universität Dortmund.

[41] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Fluorine Chem*. **1989**, *45*, 401

[42] W. Tyrra, D. Naumann, *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 327

[43] E. M. Archer, T. G. D. Van Schalwyk, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 88

[44] H. R. Zerfaß, Dissertation, **1971**, Universität Dortmund.

[45] H. H. Heinsen, Dissertation, **1976**, Universität Dortmund.

[46] W. F. Edgell, C. E. May, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1808

[47] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 264

[48] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275-311.

[49] A. Bondi *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

[50] A. I. Boldyrev, V. V. Zhdankin, J. Simons, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10569

[51] X. Zhang, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 491

[52] A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 309; *Angew. Chem*. Int. Ed, Engl. **1991**, *30*, 323.

[53] R. Minkwitz, R. Bröchler, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **1995**, *621*, 1247.

[54] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie,* Walter de Gruyter: Berlin, New York, **1988**.

[55] A. Varvoglis, *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine*, VCH: Weinheim **1992.**

[56] A. K. Mishra, M. Olmstead, J. J. Ellison, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3210.

[57] D. Naumann, J. Baumanns, *J. Fluorine Chem*. **1976**, *8*, 177.

[58] W. Tyrra, D. Naumann, *J. Fluorine. Chem*. **1989**, *45*, 401.

[59] Gaussian 98 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. LIashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill,

B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

[60] T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer, III, Plenum: New York, **1976**, 1-28.

[61] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

[62] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.

[63] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

[64] W. Stevens, H. Basch, J. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.

[65] W. J. Stevens, J. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612

[66] T. R. Cundari, W.J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.

[67] U. Wedig, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, in *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry,* Ed. A. Veillard, Reidel und Dordrecht, **1986**, 79

[68] A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.

[69] R. L. Redington, K C. Lin, *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A*, 2445

[70] B. C. Schardt, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1563

[71] J. F. Kinneary, J. S. Albert, C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **1988,** *110*, 6124

[72] G. Oates, J. M. Winfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 119

[73] G. A. Stergioudis, S. C. Kokkou, A. P. Bozopoulos, P. J. Rentzeperis, *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 877.

[74] N. W. Alcock, W. D. Harrison, C. Howes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984,** 1709.

[75] M. Bardan, T. Birchall, C. S. Frampton, P. Kapoor, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1878

[76] J. Gallos, A. Varvoglis, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1985**, 757.

[77] S. C. Kokkou, C. J. Cheer, *Acta Cryst.* **1986,** *C42*, 1748.

[78] A. N. Chekhlov, T. M. Kasumov, V. K. Brel, N. S. Zefirov, *J. Struct. Chem.* **1996**, *37(5)*, 800.

[79] J. Baumanns, Dissertation, **1974**, Universität Dortmund.

[80] E. Lehmann, J. Baumanns, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978,** *444*, 145

[81] C. V. Berney, *J. Am. Chem. Soc*. **1973**, *95(3)*, 708

[82] T. Birchall, G. Denes, R. Faggiani, C. S. Frampton, R. J. Gillespie, R. Kapoor, J. E. Vekris, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1527

[83] T. Kraft, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 167.

[84] A. Rehr, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg.* **1992**, *608*, 159.

[85] K. H. Boswijk, J. van der Heide, A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Cryst.* **1956,** *9*, 274

[86] R. Minkwitz, M. Berkei, *Z. Naturforsch.* **1999***, 54B*, 1615.

[87] R. Forneris, J. Hiraishi, F. A. Miller, *Spectrochim. Acta*. **1970**, *26A*, 581.

[88] R. Forneris, Y. Tavares-Forneris, *J. Mol. Struct.* **1974**, *23*, 241

[89] N. W. Alcock, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem*. **1972**, *15*, 1.

[90] E. Riedel, *Anorganische Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin, New York, **1990**.

[91] G. Oates, J. M. Winfield, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 1093.

[92] G. Oates, J. M. Winfield, O. R. Chambers, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1974**, 1380.

[93] H. J. Frohn, W. J. Pahlmann, *Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 219

[94] J. R. Durig, B. J. Streusand, *Appl. Spectr.* **1972**, *5*, 457.

[95] H. Oberhammer, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 273.

[96] Gaussian 94, M. J. Fri ch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.

Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian Inc. Pittsburgh PA **1995**.

[97] E. E. Aynsley, R. Nichols, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 623.

[98] M. T. Rogers, L. Helmholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 278

[99] D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester, S. M. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 817

[100] A. A. Tuinman, A. A. Gakh, R. J. Hinde, R. N. Compton,*J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 8397

[101] B. S. Ault, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4853

[102] K. E. Nizzi, C. A. Pommerening, L. S. Sunderlin, *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *102*, 7674.

[103] A. I. Popov, *Interhalogen Compounds and Polyhalide Anions*, MTP International Review of Science; Inorganic Chemistry, Series One, Volume 3, Butterworths: University Park Press, **1972**.

[104] J. R. Ferraro, M. A. Beno, R. J. Thorn, H. H. Wang, K. S. Webb, J. M. Williams, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 301.

[105] K. F. Tebbe, T. Farida, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1685.

[106] R. Poli, J. C. Gordon, R. K. Khanna, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3165

[107] G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 1073.

[108] K. Fries, *Ann*. **1906**, *346*, 217

[109] K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 104

[110] C. W. Cunningham, G. R. Burns, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 135.

[111] L. Farkas, O. Schächter, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2252

[112] A. Parlow, H. Hartl *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 45

[113] A. Parlow, H. Hartl *Acta Cryst.* **1979**, *B 35*, 1930

[114] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press, **1960**.

[115] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *17*, 215

[116] G. B. Deacon, R. A. Jones, P. E. Rogasch, *Aust. J. Chem.* **1963**, *16*, 360

[117] R. Minkwitz, A. Kornath, U. Lohmann, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 739

[118] C. A. Wight, B. S. Ault, L. Andrews, *J. Mol. Spectr.* **1975**, *56*, 239

[119] H. Hartl, J. Nowicki, R. Minkwitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 328.

[120] K. O. Christe, D. A. Dixon, R. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg.* **1992**, *612*, 51

[121] U. Müller, *Z. Naturforsch.* **1979**, *34 B*, 1064

[122] J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211

[123] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.

[124] E. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO 4.0 Program Manual, University of Wisconsin, Theoretical Chemistry Institute, Technical Report WISC-TCI-756, **1996**.

[125] A. Werner, Dissertation, **1988,** Universität Dortmund.

[126] L. Bayersdorfer, R. Minkwitz, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 137.

[127] R. Minkwitz, M. Berkei, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5247.

[128] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.

[129] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1993**.

[130] A. L. Spek, The EUCLID Package, in: Computational Crystallography, ed. by D. Sayre, Claredon Press, Oxford, 528, **1982**.

[131] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1993**, *7*, 95.

[132] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**.

[133] R. Minkwitz, M. Berkei, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5041.

[134] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.1 Siemens Analytical X-ra Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA **1991.**

[135] R. Minkwitz, M. Berkei, *Inorg. Chem.*, zur Veröffentlichung angenommen.

[136] R. Minkwitz, M. Berkei, R. Ludwig, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.

[137] R. Minkwitz, M. Berkei, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

[138] R. Minkwitz, M. Berkei, *Z. Naturforsch..* **2000**, *55b*, 718.

[139] R. Minkwitz, M. Berkei, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.

[140] R. Minkwitz, M. Berkei, M. Studentkowski, R. Ludwig, *Inorg. Chem.*, im Druck.

[141] R. Minkwitz, M. Berkei, R. Ludwig, *Angew. Chem.*, Publikation in Vorbereitung.

[142] R. Minkwitz, M. Berkei, R. Ludwig, *Inorg. Chem.*, zur Veröffentlichung angenommen.

[143] R. N. Haszeldine, H. Iserson, *J. Am. Chem. Soc*. **1957**, *79*, 5801

[144] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc*. **1951**, 584.

[145] D. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young, W. B. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *91*, 1310.

[146] H. H. Anderson, H. Fischer, *J. Org. Chem.* **1954,** *19*, 1296.

[147] A. Waterfeld, R. Mews, *Inorg. Synth*. **1986,** *24*, 2.

Anhang A. Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abb.	Beschreibung	Seite
1	Dreizentren-Bindung im linearen Anion I_3^- [19] a) Linearkombination von drei σ-Atomorbitale b) Energieniveaudiagramm für σ-Molekülorbitale	3
2	Vergleich der ekliptischen und gestaffelten Konformation von CF_3IX_2 (X = F, Cl)	10
3	Darstellung eines CF_3IF_2 Moleküls mit bindenden intermolekularen Kontakten	14
4	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CF_3IF_2 mit Elementarzelle	15
5	a) IR- und b) Raman-Spektrum von CF_3ICl_2	18
6	Darstellung von vier CF_3ICl_2 Molekülen mit bindenden intermolekularen Kontakten	20
7	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von CF_3ICl_2 in b-Richtung	21
8	Darstellung von vier $CF_3I(Cl)F$ Molekülen mit bindenden intermolekularen Kontakten	24
9	a) IR- und b) Raman-Spektrum von $CF_3I(Cl)OCH_3$	31
10	Darstellung der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von $CF_3I(Cl)OCH_3$ mit den jeweiligen Atombezeichnungen	33
11	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $CF_3I(Cl)OCH_3$	36
12	a) IR- und b) Raman-Spektrum von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$	40
13	Darstellung zweier $CF_3I(Cl)OCOCF_3$-Moleküle	42
14	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$ in a-Richtung	49

Abb.	Beschreibung	Seite
15	a) IR- und b) Raman-Spektrum von $CF_3I(OCH_3)_2$	48
16	Ausschnitt der Kristallstruktur von $CF_3I(OCH_3)_2$ in a-Richtung	51
17	a) IR- und b) Raman-Spektrum von $CF_3I(OCOCF_3)_2$	56
18	Projektion eines $CF_3I(OCOCF_3)_2$ Moleküls	58
19	Ausschnitt der Kristallstruktur von $CF_3I(OCOCF_3)_2$ in c-Richtung mit Elementarzelle und bindenden intermolekularen Kontakten	60
20	Möglicher Reaktionsweg zur Bildung von $Cl_2IOI(O)F_2$	62
21	a) IR- und b) Raman-Spektrum von $Cl_2IOI(O)F_2$	65
22	Darstellung eines $Cl_2IOI(O)F_2$ Moleküls mit Atombezeichnungen	69
23	Darstellung eines $Cl_2IOI(O)F_2$ Moleküls mit bindenden intermolekularen Kontakten	70
24	Ausschnitt der Kristallstruktur von $C_2IOI(O)F_2$ in b-Richtung mit Elementarzelle	72
25	a) IR- und b) Raman-Spektrum von $IF_2(O)OCH_3$	75
26	Darstellung eines $IF_2(O)OCH_3$ Moleküls mit Atombezeichnungen	79
27	Darstellung von sechs $IF_2(O)OCH_3$ Molekülen mit bindenden intermolekularen Kontakten	80
28	Ausschnitt aus dem polymeren Verband von IO_2F	85
29	Ausschnitt der Kristallstruktur von IO_2F mit Umgebung in a-Richtung	87
30	Darstellung eines IO_2F Moleküls mit bindenden intermolekularen Kontakten	88
31	a) IR- und b) Raman-Spektrum von $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$	92

Abb.	Beschreibung	Seite
32	Projektion zweier $I_3Br_4^-$ Ionen	95
33	Ausschnitt der Kristallstruktur von $(C_6H_5)_4P^+$ $I_3Br_4^-$ in b-Richtung	96
34	Darstellung der vier Elektronenpaare am zentralen Bromid-Ion Br(4). a) LP1 Br(4); b) LP2 Br(4); c) LP3 Br(4); d) LP4 Br(4)	100
35	Reaktionswege zur Darstellung von Trifluormethyliod(III)-Verbindungen	104

Tab.	Beschreibung	Seite
1	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von CF_3IF_2	11
2	Bindungslängen [pm] und -winkel [°] sowie Längen [pm] und Winkel [°] bindender intermolekularer Kontakte von CF_3IF_2	14
3	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für CF_3ICl_2	17
4	Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von CF_3ICl_2	22
5	I-Cl-Bindungslängen [pm], Längen von bindenden intermolekularen I····Cl-Kontakten [pm] und ausgewählte Bindungswinkel für verschiedene Verbindungen	22
6	Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von $CF_3I(Cl)F$	26
7	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $CF_3I(Cl)OCH_3$	30
8	Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von $CF_3I(Cl)OCH_3$ im Vergleich mit den experimentell bestimmten	33
9	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $CF_3I(Cl)OCOCF_3$	40
10	Bindungslängen [pm] und ausgewählte -winkel [°], sowie Längen [pm] und Winkel [°] bindender intermolekularer Kontakte von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$	43
11	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $CF_3I(Cl)OCOCF_3$	49

Tab.	Beschreibung	Seite
12	Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von $CF_3I(OCH_3)_2$ im Vergleich mit den experimentel bestimmten	52
13	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $CF_3I(OCH_3)_2$	55
14	Bindungslängen [pm], –winkel [°] und bindende intermolekulare Kontakte [pm] von $CF_3I(OCH_3)_2$	59
15	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $Cl_2IOI(O)F_2$	66
16	Bindungslängen [pm] und –winkel [°], sowie Längen [pm] und Winkel [°] bindender intermolekularer Kontakte von $Cl_2IOI(O)F_2$	71
17	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $IF_2(O)OCH_3$	76
18	Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von $IF_2(O)OCH_3$ im Vergleich mit den experimentell bestimmten	81
19	Bindungslängen [pm] und –winkel [°], sowie Längen [pm] und Winkel [°] bindender intermolekularer Kontakte von IO_2F	86
20	Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Zuordnungsvorschlag für $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$	93
21	Quantenmechanisch berechnete Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von $(C_6H_5)_4P^+ I_3Br_4^-$ im Vergleich mit den experimentell bestimmten	97

Tab.	**Beschreibung**	**Seite**
22	NBO Delokalisierungsenergien (kca mol^{-1}) für das B3LYP/ LANL2DZ optimierte $I_3Br_4^-$-Anion. Aufgeführt sind Störungsabschätzungen zweiter Ordnung für die $n_{Br} \rightarrow \sigma^*_{I\text{-}Br}$ Delokalisierungsenergien $E^{(2)}_{n\rightarrow\sigma^*}$ von vier nichtbindenden Elektronenpaaren am Br(4) in drei antibindende Orbitale der terminalen I-Br-Bindungen	98
23	Ausgewählte Bindungslängen [pm] der beschriebenen Trifluormethyliod(III)-Verbindungen	102
24	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von CF_3IF_2	107
25	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von CF_3ICl_2	108
26	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(Cl)F$	109
27	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(Cl)OCH_3$	110
28	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(Cl)OCOCF_3$	111
29	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(OCH_3)_2$	112
30	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $CF_3I(OCOCF_3)_2$	113
31	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $Cl_2IOI(O)F_2$	
32	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $IF_2(O)OCH_3$	114
33	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von IO_2F	115
34	Angaben zur Einkristallröntgenstrukturanalyse von $(C_6H_5)_4P^+$ $I_3Br_4^-$	116
35	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	118

Lebenslauf

15.05.1972	geboren in Hagen als Sohn des Chemie-Laboranten Friedhelm Berkei und seiner Ehefrau Edith , geb. Köhler
1978-1982	Besuch der Grundschule Bergstraße in Hagen
1982-1991	Besuch des Fichte Gymnasiums in Hagen
1991-1992	Wehrdienst (SaM 15)
1992-1997	Studium der Chemie an der Universität Dortmund
27.06.1997	Abschluß des Studiums mit dem Diplom Thema der Abschlußarbeit: „Zur Chemie der Interhalogen-Anionen und ihrer trifluormethylsubstituierten Derivate“
01.08.97-31.7.1999	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Dortmund
01.08.99-31.08.2000	Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Dortmund
01.07.1997-Dez. 1999	Anfertigung der Doktorarbeit an der Universität Dortmund
26.09.2000	Tag der mündlichen Prüfung und Abschluß der Promotion mit dem Erhalt des akademischen Grades des Doktors der Naturwissenschaften