

Isolierte I_{10}^{2-} -Ringe, ein neues Strukturelement in der Polyiodid-Chemie¹

Carsten Wieczorrek†

Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln, Deutschland

Correspondence e-mail: cwieczorrek@macherey-nagel.de

Eingegangen am 1. März 2000

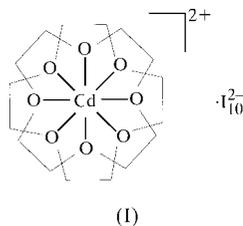
Angenommen am 22. Juni 2000

The novel compound bis(1,4,7,10-tetraoxacyclododecane)-cadmium(II) decaiodide, $[Cd(C_8H_{16}O_4)_2]I_{10}$, contains the $[Cd(12\text{-crown-4})_2]^{2+}$ complex cation, triiodide ions and iodine molecules. Two triiodide ions and two iodine molecules form isolated twisted I_{10}^{2-} rings. The geometry of the complex cation is as expected, e.g. $d(Cd-O) = 2.366(4)$ and $2.394(4)$ Å.

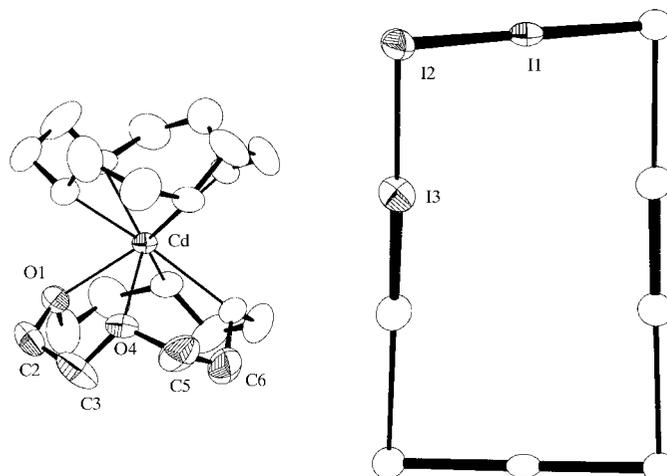
Kommentare

Unsere Arbeitsgruppe interessiert sich seit langem für Strukturen von Polyiodiden komplexer Kationen (Tebbe, 1977). Bei Versuchen zur Darstellung höherer Polyiodide mit komplexierten Übergangsmetallionen wurde die hier vorgestellte Verbindung erhalten. Es handelt sich um die erste Polyiodid-Struktur mit isolierten I_{10}^{2-} -Ringen.

Die neue Verbindung Bis(1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan)cadmium-decaiodid, (I), enthält ein komplexes Kation auf einer speziellen kristallographischen Lage (Symmetrie 222, Zähligkeit 1/4) und zwei Pentaiodid-Ionen, die zusammen einen I_{10}^{2-} -Ring bilden (Symmetrie 222, Zähligkeit 1/4). Abb. 1 zeigt die Struktur der Ionen, symmetrierzeugte Atome sind leer gezeichnet.



Wie für viele Pentaiodide typisch (Dombrowski & Tebbe, 2000), gibt es hier ein nahezu lineares Triiodid-Ion und in einem für Pentaiodide recht langen (sekundären) Abstand dazu ein Iodmolekül. Der Winkel zwischen dem Triiodid und dem I_2 -Schenkel ist im Vergleich zu einem idealen Pentaiodid


Abbildung 1

Struktur der Ionen von $[Cd(12\text{-Krone-4})_2]I_{10}$ mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

mit $88,26(2)^\circ$ etwas gestaucht. Das zentrale Iodatome der Triiodid-Einheit liegt auf einer speziellen kristallographischen Lage (Symmetrie 2, Zähligkeit 1/2). Je zwei dieser Pentaiodid-Ionen sind über den Triiodid-Iod-Abstand von $3,441(1)$ Å verbrückt und bilden zusammen einen verdrillten I_{10}^{2-} -Ring. Der verbrückende Abstand im bisher einzigen bekannten dimeren Pentaiodid *N*-Propylurotropinium-pentaiodid (Tebbe & Nagel, 1996) beträgt dagegen $3,714(2)$ Å. Die beiden Triiodid-Einheiten der I_{10}^{2-} -Ringe sind um $22,39(2)^\circ$ gegeneinander verdrillt. Benachbarte Ringe zeigen einen Abstand von $4,359(1)$ Å zueinander und sind damit außerhalb der Reichweite sekundärer Iod-Iod-Bindungen.

Strukturell bildet der I_{10}^{2-} -Ring die Grundeinheit der schon länger bekannten I_7^- -Bänder ('verdrillte Strickleiter') der Verbindungen *N*-Methyl- γ -Picolinium-heptaoidid (Herbststein *et al.*, 1985) und Tetrakis(Propylammonium)heptaoidid (Tebbe & Gilles, 1996).

Das Cadmiumatom wird von den Sauerstoffatomen zweier Kronenether achtfach koordiniert. Dabei treten Metall-Sauerstoffbindungsängen von $2,366(4)$ und $2,394(4)$ Å auf. Das Koordinationspolyeder entspricht einem leicht verzerrten quadratischen Antiprisma. Die vier Sauerstoffatome eines Kronenethers bilden aufgrund sterischer Zwänge kein exaktes Quadrat (siehe Tabelle 2). Statt um 45° sind die zwei Quadratlflächen hier um $43,4(3)^\circ$ gegeneinander verdreht. Die $O4-C5-C6-O1$ -Torsionswinkel des Kronenethers betragen $50,3(1)^\circ$ und wechseln sich mit den $O1-C2-C3-O4$ -Torsionswinkeln von $50,4(1)^\circ$ ab. Die entsprechenden Winkel der $C-O-C-C_g$ -Gruppen betragen $86,0(1)$ und $91,3(1)^\circ$. Für die $C-O-C-C_a$ -Gruppen werden Winkel von $158,9(1)$ und $165,3(1)^\circ$ gefunden. Die Geometrie ist ähnlich der des bisher einzig bekannten Cadmium(12-Krone-4)₂-Komplexes in der Verbindung *catena*-bis[bis(12-Krone-4)cadmium]tetrakis(μ -isothiocyanato-*N,N*)octakis(μ -thiocyanato-*N,S*)tetracadmium, z.B. $Cd-O$ dort im Mittel $2,371$ bzw. $2,409(1)$ Å in zwei symmetrieunabhängigen Kronenethermolekülen (Zhang *et al.*, 1997). In wesentlichen Merkmalen entspricht diese Geometrie den von Alkali-

¹ Fortsetzung der Arbeiten über Polyiodide von Professor Dr K.-F. Tebbe.

† Gegenwärtige Adresse: MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Valencienner Straße 11, D-52355 Düren, Deutschland.

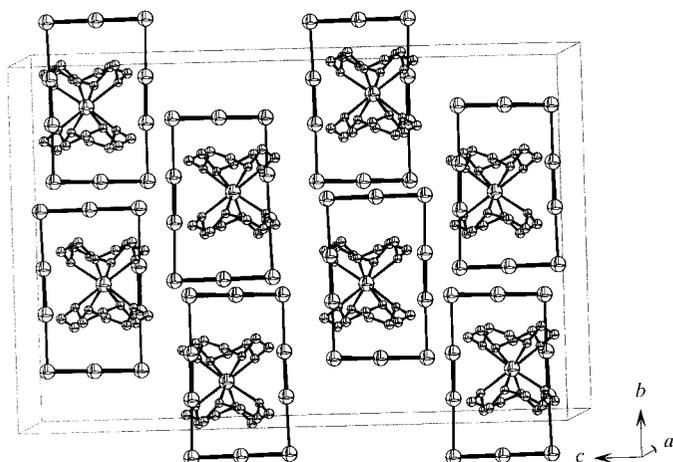


Abbildung 2
 Projektion der Zelle von $[\text{Cd}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_{10}$ auf die Ebene $\{100\}$. Die I_{10} -Ringe sind nicht planar sondern um $22,39(2)^\circ$ verdreht.

metallkomplexen bekannten Werten (Rogers *et al.*, 1988; Hay *et al.*, 1995).

In der Kristallstruktur der Verbindung bilden die komplexen Kationen mit den I_{10}^{2-} -Ringen alternierende Stapel parallel zur y -Achse. Dabei liegen die Cadmiumatome und die zentralen Iodatome der Triiodide auf zweizähligen Achsen (Abb. 2), und die Ebenen der Kronenether und der Iod-Ringe stehen senkrecht aufeinander. Untereinander bilden die Stapel Schichten senkrecht $[010]$. Aufeinander folgende Schichten sind um $1/4$ a gegeneinander verschoben und in ihrer Konformation invertiert.

Experimentelles

Es wurden Cadmiumiodid (0,20 g, 0,546 mmol) und 1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan (12-Krone-4) (0,19 g, 1,092 mmol) in Wasser (5 ml) gelöst. Nach Zugabe von 2-Propanol (10 ml) und Acetonitril (10 ml) wurde die Lösung bis zum Sieden erhitzt und mit Iod (0,55 g, 4,37 mmol) versetzt. In einem Becherglas wurde die heiße Lösung mit Parafilm verschlossen, der zur langsamen Verdunstung des Lösungsmittels mehrfach perforiert wurde. Nach ca 4 Tagen kristallisieren aus der Lösung kleine schwarze, in dünnen Schichten dunkelrote Polyeder aus.

Kristalldaten

$[\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4)_2]\text{I}_{10}$	Mo- $K\alpha$ -Strahlung
$M_r = 1733,82$	Gitterparameter aus 22529 Reflexen
Orthorhombisch, $Fddd$	$\theta = 2,18\text{--}25,67^\circ$
$a = 10,914(1) \text{ \AA}$	$\mu = 8,526 \text{ mm}^{-1}$
$b = 21,758(1) \text{ \AA}$	$T = 293(2) \text{ K}$
$c = 32,774(1) \text{ \AA}$	Polyeder, metallisch rot-schwarz
$V = 7782,7(8) \text{ \AA}^3$	$0,19 \times 0,11 \times 0,10 \text{ mm}$
$Z = 8$	
$D_x = 2,959 \text{ Mg m}^{-3}$	

Tabelle 1

Geometrische Parameter (\AA , $^\circ$).

I1–I2	2,9145 (5)	Cd–O1	2,394 (4)
I2–I3	3,4407 (8)	Cd–O4	2,366 (4)
I3–I3 ⁱ	2,7474 (11)		
I2–I1–I2 ⁱⁱ	179,50 (3)	I1–I2–I3	88,26 (2)

Symmetriepoperatoren: (i) $\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - y, z$; (ii) $\frac{1}{4} - x, y, \frac{1}{4} - z$.

Tabelle 2

Kontakt Abstände (\AA).

I2...I3 ⁱ	4,359 (1)	O1...O4 ⁱⁱⁱ	3,156 (6)
I1...Cd	6,086 (1)	O4...O4 ^{iv}	3,106 (6)
O1...O4	2,746 (6)	O1...O1 ⁱⁱⁱ	3,110 (6)
O1...O4 ⁱⁱ	2,742 (6)		

Symmetriepoperatoren: (i) $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (ii) $\frac{3}{4} - x, y, \frac{1}{4} - z$; (iii) $x, \frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} - z$; (iv) $\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - y, 1 + z$.

Datensammlung

KappaCCD Nonius Diffraktometer	1728 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
Oszillation Scans	$R_{\text{int}} = 0,062$
Absorptionskorrektur: empirisch	$\theta_{\text{max}} = 25,67^\circ$
(SORTAV; Blessing, 1997).	$h = -13 \rightarrow 13$
$T_{\text{min}} = 0,328, T_{\text{max}} = 0,426$	$k = -26 \rightarrow 23$
22529 gemessene Reflexe	$l = -39 \rightarrow 39$
1853 unabhängige Reflexe	

Verfeinerung

Verfeinerung auf F^2	Berechnete Gewichtungen
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,031$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + 234P]$
$wR(F^2) = 0,063$	wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1,104$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,001$
1853 Reflexe	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,75 \text{ e \AA}^{-3}$
83 Parameter	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1,27 \text{ e \AA}^{-3}$
Nur H-Atom Auslenkungsparameter verfeinert	Extinktionskorrektur: <i>SHELXL93</i>
	(Sheldrick, 1993)
	Extinktionskoeffizient: 0,000191 (7)

Zur Sammlung der Strukturdaten wurde ein ψ -scan mit drei ω -scans kombiniert. Insgesamt wurden 532 Bilder (35,0 mm Detektorabstand, 50 s Belichtung) in einer ψ -Schrittweite von 1° aufgenommen. Die Datenreduktion schließt eine empirische Absorptionskorrektur ein (Vermessung des Kristalls unter dem Mikroskop, Absorptionskorrektur mit SORTAV (Blessing, 1997) aus dem Programm MAXUS (MacScience, 1998). Der so erhaltene Datensatz enthält 22529 Reflexe. Die Zellbesetzung $Z = 8$ läßt sich über Volumeninkremente (Biltz, 1934) abschätzen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden in $P\bar{1}$ gelöst und manuell in die Raumgruppe $Fddd$ übertragen. Die H-Lagen wurden geometrisch berechnet und mit einem isotropen Auslenkungsparameter versehen, der mitverfeinert wurde. Die Restelektronendichten größer 1 e \AA^{-3} befinden sich dicht bei Schweratomen.

Datensammlung: COLLECT (Nonius, 1998; Staver, 1998); Zellverfeinerung: COLLECT; Datenreduktion: DENZO (Otwinowski & Minor, 1997); Lösung der Strukturen: SHELXS93 (Sheldrick, 1993); Verfeinerung der Strukturen: SHELXL93 (Sheldrick, 1993); Molekülgrafik: DIAMOND (Brandenburg, 1997); Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: WINGX96 (Farrugia, 1996), PARST95 (Nardelli, 1995), PLATON98 (Spek, 1998), CIFEDIT (Wieczorrek, 1999), ORFFE4 (Busing *et al.*, 1977), LEPAGE (Spek, 1988) und MAXUS (MacScience, 1998).

Diese Arbeit ist Professor Dr Karl-Friedrich Tebbe gewidmet, einem exzelenten Kenner der Polyiodidchemie, der im Dezember 1999 nach schwerer Krankheit verstarb. Ohne sein Engagement und seine Begeisterung für die Strukturklärung von Kristallen wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form zustandegekommen. Finanziell unter-

stützt wurde die Arbeit durch den Verband der Chemischen Industrie. Wir danken Herrn Professor Dr A. Berkessel für die Meßzeit am KappaCCD-Diffraktometer.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1406) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagseite beschrieben.

Literatur

- Biltz, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Verlag von Leopold Voss.
- Blessing, R. H. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 421–426.
- Brandenburg, K. (1997). *DIAMOND*. V. 2.0. Universität Bonn, Deutschland.
- Busing, W. R., Martin, H. J., Levy, H. A., Brown, G. M., Johnson, C. K. & Thiessen, W. E. (1977). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Dombrowski, I. & Tebbe, K.-F. (2000). *Z. Naturforsch. Teil B*, **55**. Eingereicht.
- Farrugia, L. J. (1996). *WINGX96*. Universität Glasgow, Schottland.
- Hay, B. P., Rustad, J. R., Zipperer, J. P. & Wester, D. W. (1995). *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **337**, 9–47.
- Herbstein, F. H., Reisner, G. M. & Schwotzer, W. (1985). *J. Incl. Phenom.* **3**, 173–182.
- MacScience (1998). *MAXUS*. V. 2.0. MacScience Co. Ltd, Yokohama, Japan, and Nonius BV, Delft, Niederlande.
- Nardelli, M. (1995). *J. Appl. Cryst.* **28**, 659.
- Nonius (1998). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, Niederlande.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods Enzymol.* **276**, 307–326.
- Rogers, R. D., Rollins, A. N. & Benning, M. W. (1988). *Inorg. Chem.* **27**, 3826–3835.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXS93 and SHELXL93*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Spek, A. L. (1988). *J. Appl. Cryst.* **21**, 578–579.
- Spek, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
- Straver, L. H. (1998). *Nonius KappaCCD Manual*. Nonius BV, Delft, Niederlande.
- Tebbe, K.-F. (1977). *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, herausgeber A. L. Rheingold, pp. 551–606. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier.
- Tebbe, K.-F. & Gilles, T. (1996). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 1587–1593.
- Tebbe, K.-F. & Nagel, K. (1996). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 1323–1328.
- Wieczorrek, C. (1999). *CIFEDIT*. V. 1,3. Universität zu Köln, Deutschland. Unveröffentlicht.
- Zhang, H., Wang, X., Zhu, H., Xiao, W. & Teo, B. K. (1997). *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5463–5466.