

Komplexe von Halogenid-Ionen mit Diiodacetylen. Die Kristallstrukturen von $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I})_2]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Mitra Ghassemzadeh, Klaus Harms und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

Received October 18, 1995

Key Words: Halide complexes of diiodoacetylene / Crystal structures

Complexes of Halide Ions with Diiodoacetylene. The Crystal Structures of $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I})_2]$ with $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

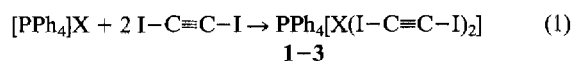
The complexes $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I})_2]$ with $\text{X} = \text{Cl}$ (1), Br (2), and I (3) have been prepared from the phosphonium salts PPh_4X and $\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$ in dichloromethane solutions. 1–3 form colourless crystals, which according to crystal structure analysis crystallize isotypically in the space group $P4_2/m$ with

two formula units per unit cell. The diiodoacetylenes are coordinated by the halide ions X^- in a distorted tetragonal fashion, the $\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$ molecules being in μ_2 -bridging function. Thus, a polymeric anionic network $[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I})_2]_n^-$ with a layered structure results.

Halogenid-Ionen erreichen in Salzen mit niedriger Gitterenergie, entsprechend in Verbindungen mit großvolumigen Kationen, stark Lewis-basische Eigenschaften. Dies befähigt sie, selbst mit sehr schwachen Lewis-Säuren, wie CX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und HCl_3 , unter Bildung definierter isolierbarer Donor-Akzeptor-Komplexe zu reagieren^[1–4]. Dabei kommt der Größe, der Ladung und der Gestalt der Kationen große Bedeutung für die Ausbildung der entstehenden anionischen Komplex-Strukturen zu, was besonders ausführlich anhand der Reaktionen verschiedener Organo-Ammonium-Iodide mit HCl_3 untersucht wurde^[4]. Über die Akzeptoreigenschaften von 2-Iod-1-phenylacetylen und von Diiodacetylen gegenüber Tris(dimethylamino)cyclopropylium-Iodid wurde erst kürzlich berichtet^[5]. Hierbei entstanden die Anionen-Strukturen $[\text{I}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]^-$ mit terminaler $\text{I}\cdots\text{I}$ -Bindung und $[\text{I}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I})]_\infty^-$ mit μ_2 -Brückenfunktion des Iodidions. Dagegen reagierten 2-Iod-1-phenylacetylen mit Tetraphenylphosphonium-Halogeniden $[\text{PPh}_4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wie auch 2-Brom-1-phenylacetylen mit $[\text{PPh}_4]\text{Br}$ unter Bildung der Komplexe $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$ bzw. $\text{PPh}_4[\text{Br}(\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$, in denen die Halogenid-Ionen X^- von den Halogenatomen der Akzeptormoleküle in der ungewöhnlichen tetragonalpyramidalen Anordnung koordiniert werden^[6]. Dieses Verhalten ließ auch ungewöhnliche Strukturelemente für die zweiwertige Lewis-Säure Diiodacetylen gegenüber Tetraphenylphosphonium-Halogeniden erwarten.

Ergebnisse

Die Komplexe 1–3 entstehen in einfacher Weise und in praktisch vollständigen Ausbeuten durch Reaktionen der Tetraphenylphosphonium-Halogenide mit Diiodacetylen in Dichlormethan-Lösung gemäß Gl. (1):



X	Cl	Br	I
	1	2	3

Die Verbindungen bilden farblose, feuchtigkeitsempfindliche, in Dichlormethan nur wenig lösliche weiße Kristallpulver. Im Gegensatz zum freien Diiodacetylen sind die Komplexe nicht lichtempfindlich. Durch Ruhigstellen der gesättigten Lösungen bei 20 °C in Dichlormethan lassen sich 1–3 als farblose Kristallnadeln erhalten, die für Kristallstrukturanalysen geeignet sind. Eine Variation der Mengenverhältnisse der in Reaktion (1) eingesetzten Edukte führt zu keinem anderen Ergebnis; die im Überschuß eingesetzte Komponente bleibt dabei jeweils unumgesetzt.

In den IR-Spektren von 1–3 läßt sich die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung der Diiodacetylen-Akzeptoren auch bei Anwendung großer Schichtdicken nicht beobachten, obwohl sie nach der kristallographischen Lagesymmetrie C_{2v} (s.u.) IR-aktiv sein müßte^[7]. Dieses Phänomen haben wir auch in den Halogenid-Komplexen von 2-Iod-1-phenylacetylen, $\text{PPh}_4[\text{X}(\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[6], beobachtet und dort mit einem Ausgleich der $\text{I}-\text{C}$ -Partialladungen als Folge der Koordination an die Halogenidionen gedeutet. Eine sichere Zuordnung der IR-aktiven $\text{C}-\text{I}$ -Gegentaktschwingung der Diiodacetylenmoleküle in den Spektren von 1–3, die im Diiodacetylen selbst bei 720 cm^{-1} liegt^[8], ist durch die in diesem Bereich auftretenden γ -CH-Schwingungen der Phenylreste des Kations^[9] erschwert. In Frage kommt allerdings eine Bande mittlerer Intensität bei 880 cm^{-1} , die in den Spektren der Tetraphenylphosphoniumhalogenide nicht auftritt. Diese Frequenzlage ist im Hinblick auf die μ_2 -Brückenfunktion der $\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{I}$ -Moleküle in den Komplexen 1–3 plausibel.

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen

	PPh ₄ [Cl(I-C≡C-I) ₂] 1	PPh ₄ [Br(I-C≡C-I) ₂] 2	PPh ₄ [I(I-C≡C-I) ₂] 3
Gitterkonstanten [pm]			
<i>a</i> = <i>b</i>	1443.4(1)	1449.9(1)	1461.8(7),
<i>c</i>	714.7(1)	716.7(1)	712.3(6)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1489.0(3)	1506.7(3)	1522.1(16)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i>	2	2	2
Dichte (berechnet) [ρ]	2.075 g/cm ³	2.149 g/cm ³	2.230 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, <i>P</i> 4̄ ₂ <i>m</i>	tetragonal, <i>P</i> 4̄ ₂ <i>m</i>	tetragonal, <i>P</i> 4̄ ₂ <i>m</i>
Meßgerät		Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD 4	
Strahlung		Mo- <i>K</i> _α , Graphit-Monochromator	
Meßtemperatur	-60 °C	-50 °C	-50 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25	39	31
Meßbereich, Abtastungsmodus	2.8–26.3°, ω-scans	2.0–30.0°, ω-scans	2.0–22.5°, ω-scans
Zahl der gemessenen Reflexe	3214	4500	2567
Zahl der unabhängigen Reflexe	1563 [<i>R</i> _{int} = 0.0185]	1994 [<i>R</i> _{int} = 0.0408]	1064 [<i>R</i> _{int} = 0.0469]
Zahl der beobachteten Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1448	1777	1027
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, semiempirische Absorptionskorrektur, μ(Mo- <i>K</i> _α) = 43.44 cm ⁻¹		
Strukturaufklärung	Direkte Methoden		
Verfeinerung	Vollmatrix-Verfeinerung an <i>F</i> ²		
Anzahl der Parameter	87	87	86
Bemerkungen	H-Atomlagen in berechneten Positionen		
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 ^[17] , SHELXL-93 ^[17]		
Atomformfaktoren, Δ <i>f</i> ^r , Δ <i>f</i> ^o	International Tables C, 1992		
<i>R</i> = Σ <i>F</i> _o - <i>F</i> _c / Σ <i>F</i> _o für Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.020	0.039	0.061
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0526	0.1169	0.1917

Kristallstrukturanalysen

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen^[10], die Tabelle 2 die Bindungslängen und -winkel.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Komplexe 1–3

	1 (X = Cl)	2 (X = Br)	3 (X = I)
X-I1	317.52 (9)	324.0 (1)	334.6 (4)
X-I2	331.5 (1)	339.3 (1)	351.5 (5)
I1-C1	203.1 (6)	202.1 (10)	201 (3)
I2-C2	202.2 (6)	202.5 (10)	205 (3)
C1-C2	116.8 (8)	118.1 (14)	117 (4)
I1-X-I1a	138.81 (7)	135.63 (7)	130.4 (2)
I2b-X-I2c	111.64 (6)	109.50 (6)	105.8 (2)
I1-X-I2b	78.60 (3)	77.41 (3)	75.35 (8)
X-I1-C1	172.2 (2)	174.0 (3)	177.1 (9)
X-I2-C2	178.0 (2)	177.0 (3)	174.5 (9)
I1-C1-C2	176.4 (6)	175.1 (10)	174 (3)
I2-C2-C1	179.9 (5)	179.1 (10)	178 (3)

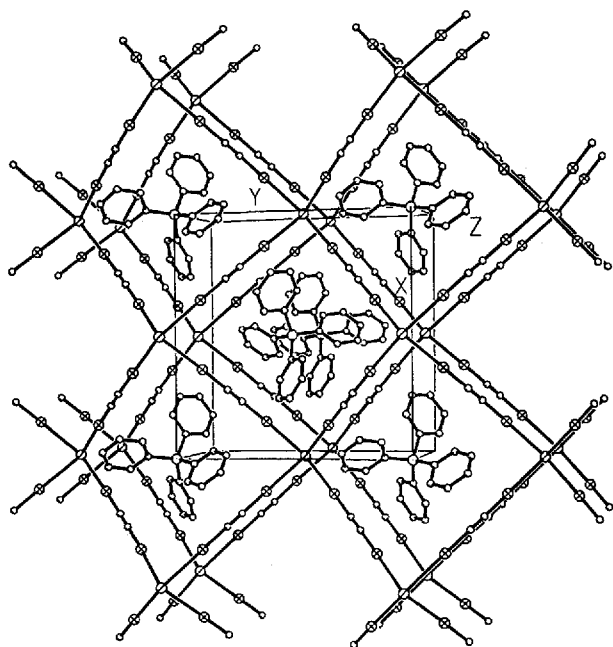
Die Verbindungen 1–3 sind isotyp und kristallisieren in der Raumgruppe *P*4̄₂*m* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Halogenid-Ionen X⁻ befinden sich auf zweizähligen kristallographischen Achsen. Sie sind verzerrt tetragonal-pyramidal von je vier Iodatomen der Diiodacetylenmoleküle umgeben, die ihrerseits μ₂-Brückenfunktion zwischen zwei Halogenid-Ionen haben. Auf diese Weise entsteht das in Abbildung 1 wiedergegebene zweidimensionale Netzwerk, in dem die Halogenid-Ionen alternierend oberhalb und unterhalb der Eckpunkte eines Quadrats angeord-

net sind, so daß gewellte Schichten gebildet werden. Zwischen diesen Schichten liegen die Tetraphenylphosphonium-Ionen auf kristallographischen 4-Achsen, was eine optimale Raumerfüllung ermöglicht. Im Gegensatz zu der zweidimensionalen Anordnung des Anionengitters der Verbindungen 1–3, die sich aus der (1:2)-Zusammensetzung [X(I-C≡C-I)₂]⁻ ergibt, wird in dem (1:1)-Komplex [I(I-C≡C-I)]⁻ mit Tris(dimethylamino)cyclopropylum als Gegenion eine eindimensionale Kettenstruktur mit dem ungewöhnlich kleinen Bindungswinkel am Iodion von 69.9° beobachtet^[5].

Demgegenüber sind die I··X··I-Bindungswinkel in den Komplexen 1–3 weitaus größer (Tab. 2). Entsprechend der zweizähligen Lagesymmetrie der Halogenid-Ionen X⁻ werden jeweils paarweise verschiedene Bindungswinkel zwischen 139 und 130° sowie zwischen 112 und 106° beobachtet, wobei in der Reihenfolge I⁻, Br⁻, Cl⁻ eine zunehmende Abflachung der pyramidalen Anordnung festzustellen ist. Dieser Trend läuft den in den (1:4)-Komplexen PPh₄[X(I-C≡C-Ph)₄] (X = Cl, Br, I) beobachteten I··X··I-Bindungswinkeln entgegen, die für X = Cl mit 144° am kleinsten, für X = I mit 157° aber am größten sind^[6]. In Abbildung 2 ist die lokale geometrische Situation an den Halogenid-Ionen der Verbindungen 1–3 wiedergegeben. In allen Fällen treten zwei Paare von verschiedenen langen X··I-Abständen auf, die sich jeweils um etwa 15 pm unterscheiden. Dabei sind stets die kürzeren Abstände X··I1 mit den größeren Bindungswinkeln I1··X··I1a korreliert. Somit treten entlang der Verbindungslinien X··I1-C≡C-I2··X

stets alternierend lange $X \cdots I$ -Abstände auf, was der Erwartung für die Funktion der zweiwertigen Lewis-Säure Diiodoacetylen entspricht. In den Strukturen der Molekülkomplexe $[1,4\text{-Dioxan} \cdot I-C \equiv C-I]^{[11]}$, $[\text{Cyclohexan-1,4-dion} \cdot I-C \equiv C-I]^{[12]}$ und $[1,4\text{-Dithian} \cdot I-C \equiv C-I]^{[13]}$, in denen Diiodoacetylen ebenfalls als zweiwertige Lewis-Säure fungiert, werden allerdings keine oder nur geringe Unterschiede in den Abständen $I \cdots \text{Donoratom}$ festgestellt. Allerdings sind die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen relativ ungenau, zudem sind in diesen Komplexen die intermolekularen Bindungsbeziehungen sehr schwach.

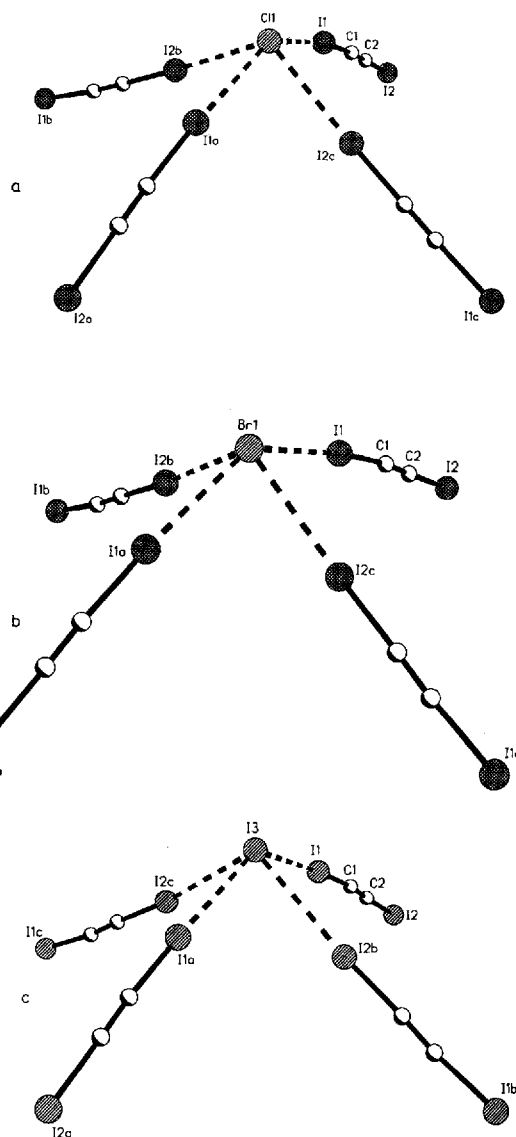
Abb. 1. Darstellung der zweidimensionalen Schichtstruktur von $\text{PPh}_4[\text{Cl}(I-C \equiv C-I)_2]$



Die in den Verbindungen 1–3 angetroffenen $X \cdots I$ -Bindungslängen sind erheblich kürzer als die Summen der van der Waals-Radien ($I \cdots \text{Cl} = 400 \text{ pm}$, $I \cdots \text{Br} = 420 \text{ pm}$, $I \cdots I = 440 \text{ pm}$)^[14]. Bei den Komplexen 1 und 2 entsprechen die beiden kürzeren $X \cdots I$ -Abstände mit 317.5 pm für $X = \text{Cl}$ und 324.0 pm für $X = \text{Br}$ den in den (1:4)-Komplexen $\text{PPh}_4[\text{X}(I-C \equiv C-\text{Ph})_4]^{[6]}$ beobachteten Abständen, während der $I \cdots I$ -Abstand in 3 mit 334.6 pm deutlich kürzer ist als in $\text{PPh}_4[\text{I}(I-C \equiv C-\text{Ph})_4]$ mit 351.3 pm ^[6]. Der Einfluß der Koordination der Halogenid-Ionen in den Komplexen 1–3 auf die Bindungslängen $C-I$ und $C \equiv C$ des Diiodoacetylens ist gering und entspricht den Verhältnissen der oben zitierten Beispiele^[4–6].

Abschließend sei bemerkt, daß die ausgeprägte Fähigkeit des Diiodoacetylens, als zweiwertige Lewis-Säure zu fungieren, bereits in seiner Festkörperstruktur^[15] erkennbar ist. In ihr sind nämlich die Vektoren der Molekülachsen senkrecht zueinander orientiert, so daß die $C \equiv C$ -Dreifachbindung als π -Elektronendonator gegenüber der Akzeptoreigenschaft der Iodatome benachbarter Diiodoacetylenmoleküle verstanden werden kann^[15].

Abb. 2. Lokale Umgebung der Halogenid-Ionen X^- in den Verbindungen 1–3 mit der Atomnumerierung (a: $X = \text{Cl}$, b: $X = \text{Br}$, c: $X = \text{I}$)



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Das verwendete Dichlormethan wurde über P_4O_{10} destilliert. Die Tetraphenylphosphoniumsalze PPh_4X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (Merck) wurden durch mehrstündiges Erhitzen auf 120°C i. Vak. getrocknet. Diiodoacetylen erhielten wir nach der Hypoiodit-Methode aus Acetylen^[16]. Es wurde über P_4O_{10} im nichtevakuierten Exsikkator getrocknet und wegen seiner Lichtempfindlichkeit bei 4°C im Kühlschrank gelagert. Für die IR-Spektren stand das Bruker-Gerät IFS-88 zur Verfügung, CsI- und Polyethylenscheiben, Nujolverreibungen.

$\text{PPh}_4[\text{Cl}(I-C \equiv C-I)_2]$ (1): Man löst 0.55 g Diiodoacetylen (2.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan und tropft unter Rühren bei 20°C eine Lösung von 0.37 g PPh_4Cl (1.0 mmol) in 30 ml Dichlormethan

hinzu. Hierbei fällt die Hauptmenge von **1** als weißes Kristallpulver aus. Man rührt den Ansatz noch 2 h, filtriert, wäscht mit kaltem Dichlormethan und trocknet i. Vak. Das Filtrat stellt man bei 20 °C ruhig, wobei farblose, wohlausgebildete Kristallnadeln entstehen. Ausbeute insgesamt 0.89 g (94%). – C₂₈H₂₀ClI₄P (930.46): ber. C 36.14, H 2.16, Cl 3.81, I 54.55; gef. C 36.27, H 2.18, Cl 5.13, I 51.98.

PPh₄[Br(I-C≡C-I)₂] (**2**): Man arbeitet wie für **1** beschrieben und wählt folgende Mengen: 0.41 g Diiodacetylen (1.50 mmol) in 20 ml Dichlormethan, 0.31 g PPh₄Br (0.75 mmol) in 20 ml Dichlormethan. Ausbeute 0.68 g (94%). – C₂₈H₂₀BrI₄P (974.96): ber. C 34.49, H 2.06, Br 8.19, I 52.06; gef. C 34.43, H 2.11, Br 8.41, I 50.50.

PPh₄[I(I-C≡C-I)₂] (**3**): Man arbeitet wie für **1** beschrieben und wählt folgende Mengen: 0.55 g Diiodacetylen (2.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan, 0.46 g PPh₄I (1.0 mmol) in 20 ml Dichlormethan. Ausbeute 0.97 g (95%). – C₂₈H₂₀I₅P (1021.96): ber. C 32.90, H 1.97, I 62.08; gef. C 32.70, H 1.89, I 60.68.

- [¹] J. A. Creighton, K. M. Thomas, *J. Mol. Struct.* **1971**, *7*, 173.
 [²] F. Effenberger, W. D. Stohrer, A. Steinbach, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 280; F. Effenberger, O. Gerlach, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1669.
 [³] H. J. Lindner, B. Kitschke-von Gross, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 314.

- [⁴] H.-G. Löhr, A. Engel, H.-P. Josel, F. Vögtle, W. Schuh, H. Puff, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1621.
 [⁵] R. Weiß, M. Rechinger, F. Hampel, A. Wolski, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 441.
 [⁶] M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1996**, *115*.
 [⁷] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York, **1988**.
 [⁸] P. Klaboe, E. Kloster-Jensen, D. H. Christensen, I. Johnsen, *Spectrochim. Acta* **1970**, *26A*, 1567.
 [⁹] B. Schrader, W. Meier, *Raman/IR-Atlas organischer Verbindungen*, Vol. 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**.
 [¹⁰] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59168, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [¹¹] P. Gagnaux, D. P. Susz, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 948.
 [¹²] P. Groth, O. Hassel, *Acta Chem. Scand.* **1965**, *19*, 1733.
 [¹³] O. Holmesland, C. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 2601.
 [¹⁴] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1964**.
 [¹⁵] J. D. Dunitz, J. Gehrler, D. Britton, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 1989.
 [¹⁶] F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 1868; V. Franzen, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1148.
 [¹⁷] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, *SHELXL-93*, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen **1990**, **1993**.
 [95163]