

$[(\text{PhSbI}_2)_4\text{I}]^-$, EIN QUADRATISCH PLANARER KOMPLEX VON IODID

JOACHIM VON SEYERL, OLAF SCHEIDSTEGER, HEINZ BERKE und GOTTFRIED HUTTNER*

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Februar 1986)

Summary

The complex $[\text{K}(18\text{-crown}(6))][(\text{PhSbI}_2)_4\text{I}]$ (**1**) is obtained from the reaction of $(\text{CO})_5\text{CrPhSbI}_2$ with K/18-crown(6). The central I^- of the anion of **1** is coordinated by four PhSbI_2 units in a square-planar fashion. The SbI_2 parts of these ligands integrate to give an almost planar matrix via unsymmetrical SbISb bridges. The Ph groups of the centrosymmetric anion stick out on either side of this plane. EHT methods show that this unconventional square-planar coordination of I^- , partly due to lattice effects, is stabilized by four 2-electron donor ligands.

Zusammenfassung

$[\text{K}(18\text{-Krone}(6))][\text{PhSbI}_2]$ (**1**) wird bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{CrPhSbI}_2$ mit K/18-Krone(6) erhalten. Das zentrale I^- des Anions von **1** wird durch vier PhSbI_2 -Einheiten quadratisch planar koordiniert. Die SbI_2 -Teile dieser Liganden bauen über unsymmetrische SbISb-Brücken eine nahezu planare Matrix auf. Die Phenylgruppen stehen nach beiden Seiten aus dieser Ebene heraus. EHT-Rechnungen zeigen, dass die ungewöhnliche quadratisch planare Koordination von I^- durch vier 2-Elektronenliganden zumindest teilweise durch Gittereffekte stabilisiert wird.

Einleitung

Im Bereich der schwereren Hauptgruppen-Elemente ist sekundäre Koordination ein häufig beobachtetes Bindungsphänomen [1]. Dabei werden in der Regel die Koordinationsgeometrien vorgefunden, die für starke Wechselwirkungen charakteristisch sind [2]. Daher könnte man erwarten, dass sekundär koordiniertes Iodid tetraedrisch umgeben sein sollte.

Wir berichten hier über ein Molekülsystem, in dem erstmals eine exakt quadratisch planare Koordination eines Iodid-Ions durch 4 2-Elektronenliganden auftritt

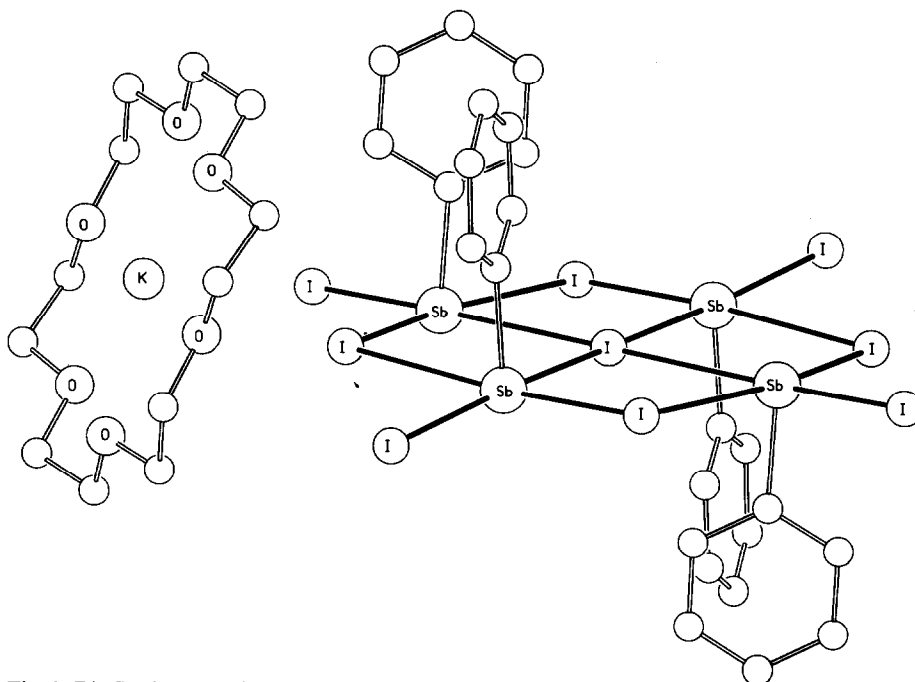
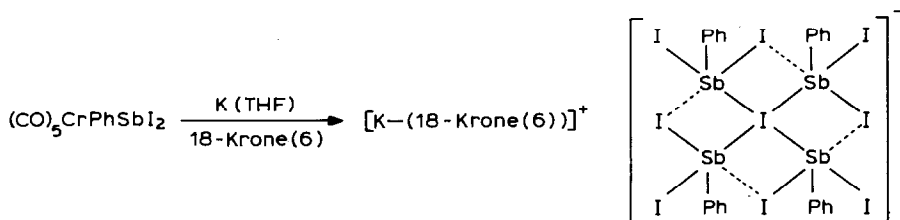


Fig. 1. Die Struktur von 1.

[3]. Beim Versuch, $(\text{CO})_5\text{CrSbPhI}_2$ mit Kalium-Krone(6) zum Stibiniden-Komplex [4] zu reduzieren, erhielten wir das Salz 1.



Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse [5] besitzt 1 den in Fig. 1 gezeigten Bau.

Die Verbindung 1 kann in guter Näherung als Salz beschrieben werden, das aus $(\text{K}-18\text{-Krone}(6))^+$ -Kationen und $[(\text{PhSbI}_2)_4\text{I}]^-$ -Anionen aufgebaut ist. Der Aufbau des Ionengitters entspricht einem stark verzerrten CsCl-Typ. Die acht dem Kaliumkation nächst benachbarten I^- -Anionen bilden um das K^+ einen Quader (Abstände $\text{K} \cdots \text{I}$ ca. 800 ppm). Die Struktur des Kations entspricht dem gewohnten Bild [6]. Der Bau des komplexen Anions ist dagegen mit seiner quadratisch planaren I^- -Koordination ungewöhnlich: Das komplexe Anion $[(\text{PhSbI}_2)_4\text{I}]^-$ ist aus vier PhSbI_2 -Einheiten aufgebaut, die das zentrale I^- quadratisch planar umgeben. Das I^- liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, so dass notwendig die vier koordinierten Antimonatome mit dem I^- in einer Ebene liegen. Jedes Antimon macht zu zwei Iod-Zentren und zum Phenylsubstituenten je eine starke Wechsel-

wirkung. Im ganzen besitzt es jedoch idealisiert quadratisch pyramidale Umgebung: Senkrecht zum apicalen Phenylrest bildet es zusätzlich eine schwächere Brückenbeziehung zu einem Iod eines benachbarten PhSbI_2 -Fragments (Sb-I : 2.8 ppm; $\text{Sb} \cdots \text{I}$: 3.6 pm). Die vierte Wechselwirkung in der Basisfläche der quadratischen Pyramide entspricht der Koordination des zentralen I^- .

Die in 1 beobachtete idealisiert quadratisch pyramidale Koordination des hypervalenten Antimons(III) entspricht einer der für solche Teilchen bekannten Koordinationsgeometrien [7]. Durch die Brückenbeziehung zwischen vier PhSbI_2 -Teilchen wird im Anion von 1 eine planare Matrix aufgebaut, in die hinein das I^- als jeweils fünfter Ligand an einem Antimon gut passt. Bei dieser Betrachtungsweise ist das I^- dann notwendig quadratisch planar koordiniert.

Modellrechnungen nach der EHT-Methode [8] legen klar, dass eine tetraedrische Umgebung eines zentralen I^- -Ions energetisch günstiger sein sollte als eine quadratisch planare Koordination. Die Rechnungen zeigen allerdings auch, dass der Energieunterschied zwischen den beiden Koordinationsformen umso geringer wird, je schwächer die Wechselwirkung zwischen den Liganden und dem I^- wird. Die Energiedifferenz kann so klein werden, dass schwache zusätzlich stabilisierende Kräfte (z.B. Gitterkräfte wie etwa auch in $\text{Me}_4\text{N}^+(\text{I}_5)^-$ [9]) zur Stabilisierung der quadratisch planaren relativ zur tetraedrischen Koordination führen können.

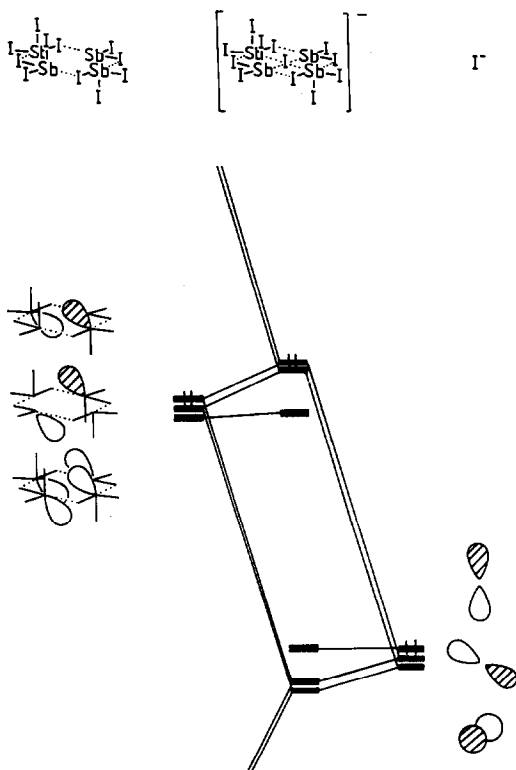


Fig. 2. Ausgewählte Orbitalwechselwirkungen beim Aufbau von $(\text{SbI}_3)_4\text{I}^-$ aus einer $(\text{SbI}_3)_4$ -Matrix und I^- .

Dass solche Kräfte auch bei **1** wirksam sein müssen, zeigt eine Modellrechnung an $[(\text{SbI}_3)_4\text{I}]^-$: In Fig. 2 ist das berechnete MO-Wechselwirkungsdiagramm dieses Anions gezeigt.

Es sind die Orbitalwechselwirkungen wiedergegeben, welche beim Aufbau des $(\text{SbI}_3)_4\text{I}^-$ -Ions aus einer $(\text{SbI}_3)_4$ -Matrix und einem I^- -Teilchen wesentlich sind. Die Topologie der hypothetischen $(\text{SbI}_3)_4$ -Matrix entspricht dabei derjenigen des $(\text{PhSbI}_2)_4$ -Teils des Anions von **1**.

Als dominierende Wechselwirkungen erkennt man zunächst 4-Elektronen-Abstossungen zwischen den "freien Elektronenpaaren" der Sb^{III} -Zentren der Matrix und besetzten px - bzw. py -Orbitalen des I^- -Ions. Dieser destabilisierende Effekt wird durch die symmetrieerlaubte Zumischung von σ_p^* -Funktionen (LUMO-Bereich) des $(\text{SbI}_3)_4$ -Gerüsts teilweise ausgeglichen. Sie bewirkt eine räumliche Umorientierung von zwei Orbitalen, die Kombinationen der "freien Elektronenpaare" entsprechen. Insgesamt ist die Wechselwirkung zwischen der $(\text{SbI}_3)_4$ -Matrix und dem I^- -Ion dennoch destabilisierend. Diese Ergebnis bleibt qualitativ auch bei breiter Variation der adjustierbaren EHT-Parameter (sowohl Coulomb-Energien wie auch Orbitalexponenten) erhalten.

Daraus kann man ableiten, dass das Anion von **1**, $[(\text{PhSbI}_2)_4\text{I}]^-$ für sich nicht beständig ist. Sein Vorliegen in **1** ist dann auf stabilisierende Coulomb-Wechselwirkungen im Gitter zurückzuführen. Diese Aussage dürfte sich auf das chemisch verwandte System $[\text{Sb}_4\text{Cl}_{12}\text{O}]^{2-}$ [10] mit quadratisch pyramidal von vier Sb^{III} -Zentren koordiniertem Cl^- übertragen lassen.

Experimentelles

*Darstellung von $[\text{K}-(18\text{-Krone}(6))][\text{PhSbI}_2)_4\text{I}]$ (**1**)*

130 mg (0.5 mmol) 18-Krone-(6) werden in 30 ml THF gelöst und bei -80°C mit 20 mg (0.5 mmol) Kalium solange gerührt, bis die Lösung tiefblau ist. Zu dieser Lösung wird bei -80°C eine Lösung von 1.8 g (2.6 mmol) $(\text{CO})_5\text{CrSbPhI}_2$ in 15 ml THF zugegeben. Nach 2 h Rühren zieht man das Solvens bei 10^{-1} mbar ab und löst den dunkelroten öligen Rückstand mit CH_2Cl_2 . Fraktionierte Kristallisation ergibt als schwerer lösliche Komponente eine gelbe Substanz unbekannter Zusammensetzung. Aus den Mutterlaugen kristallisiert $[\text{K}[18\text{-Krone}(6)][\text{PhSbI}_2)_4\text{I}]$ (**1**) in orangefarbenen Kristallen. Ausbeute: 300 mg (20% bez. PhSbI_2). Fp. 93°C . Gef.: C, 19.48; H, 1.90. $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{I}_9\text{KO}_6\text{Sb}_4$ ber.: C, 19.29; H, 1.86%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 N.N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, London, 1984.
- 2 J.K. Burdett, Molecular Shapes, Wiley Interscience, New York, 1980.
- 3 Von den lange bekannten Interhalogenverbindungen wie $[\text{ICl}_4]^-$ unterscheidet sich **1** im Elektronenhaushalt um 4 Elektronen! ($|\underline{\text{Cl}}\cdot$: 1-Elektronenligand; R_3Sb : 2-Elektronenligand.)

- 4 J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 832.
- 5 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51649, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6 G.A. Melson, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum Press, New York, 1979.
- 7 A. Lipka, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 341; B. Hall und B. Sowerky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 1134; R. Hulme, D. Mullen and J.C. Scrutton, *Acta Cryst.*, 25A, (1969) 171.
- 8 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Libscomb, *ibid.*, 36 (1962) 2179; 37 (1962) 2872; EHT-Parameter: Sb, $5s H_{ii} - 20$ eV, $\zeta = 2.32$; $5p H_{ii} - 10$ eV, $\zeta = 2.32$. I, $5s H_{ii} - 23.3$ eV, $\zeta = 2.681$; $5p H_{ii} - 14$ eV, $\zeta = 2.681$.
- 9 R.J. Hach und R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4321.
- 10 A.L. Rheingold, A.G. Landers, P. Dahlstrom und J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 143.