

Penta-, Hepta- und Oktaiodid-Anionen in Salzen mit Erdalkalimetall-Kronenether-Kationen

Penta-, Hepta-, and Octaiodide Anions in Salts with Alkaline Earth Metal Crown Ether Cations

Christine Walbaum, Ingo Pantenburg und Gerd Meyer

Department für Chemie, Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstraße 6, 50939 Köln, Germany

Reprint requests to Dr. Ingo Pantenburg. Fax: +49-221-470-5083. E-mail: ac118@uni-koeln.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 1077 – 1083; received March 19, 2010

Salts of alkaline earth metal cations sequestered in dibenzo-18-crown-6 (Db18c6) and benzo-15-crown-5 (B15c5), respectively, with I_5^- , I_7^- and I_8^{2-} as the anions, have been synthesized and their crystal structures determined by single-crystal X-ray diffraction. $[Ca(Db18c6)(H_2O)_3](I_5)_2 \cdot (Db18c6)(H_2O)$ (**1**): monoclinic, $P2_1$ (no. 4), $a = 1322.1(2)$, $b = 1849.1(2)$, $c = 1344.0(2)$ pm, $\beta = 114.70(1)^\circ$, $V = 2985.2(6) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; $[Sr(B15c5)_2](I_7)_2$ (**2**): triclinic, $P\bar{1}$ (no. 2), $a = 973.9(5)$, $b = 1244.0(5)$, $c = 1293.3(5)$ pm, $\alpha = 115.28(1)$, $\beta = 90.18(1)$, $\gamma = 104.57(1)^\circ$, $V = 1360.2(10) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; $[Ba(Db18c6)_2]I_8$ (**3**): orthorhombic, $Pbcn$ (no. 60), $a = 1452.0(2)$, $b = 1924.6(2)$, $c = 1912.1(2)$ pm, $V = 5343.3(10) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$. Compound **1** contains two crystallographically independent V-shaped pentaiodide anions, I_5^- , which are linked to dimers by weak interionic contacts. The unusual heptaiodide anion, I_7^- , in **2** can be described as a V-shaped pentaiodide unit, which is connected to a slightly widened iodine molecule to give the rare *Z* form. Secondary bonding distances lead to almost planar ten-membered iodine rings, which are connected through common edges to form ribbons with staircase-like folding. **3** is built of sandwich-like cations and centrosymmetric octaiodide anions, I_8^{2-} . An inspection for secondary contacts reveals that the iodine substructure of **3** consists of essentially isolated octaiodide units.

Key words: Pentaiodide, Heptaoidide, Octaiodide, Crown Ether, Crystal Structure

Einleitung

Bei systematischer Variation von Größe, Form und Ladung des Kations lassen sich, wenn auch bisher in der Regel ungeplant, Polyiodid-Anionen I_{2m+n}^{n-} mit wechselndem Iodgehalt ($m = 2$, I_5^- ; $m = 3$, I_7^- , I_8^{2-}) und verschiedenen Ionenladungen n in kristallinen Festkörpern gewinnen. Sie ergeben sich durch Addition von m Iod-Molekülen und n Iodid-Ionen; sie können isoliert sein oder mit unterschiedlicher Dimensionalität verkettet oder vernetzt auftreten [1]. Die an zahlreichen Beispielen untersuchte Strukturchemie der Polyiodid-Anionen ist dabei gekennzeichnet durch Abstände, die den Bereich zwischen kovalenten (270 pm) und van der Waals-Kontakten (430 pm) überdecken.

In Weiterführung unserer Arbeiten an Polyiodid-Anionen mit komplexen Kationen der allgemeinen Form $[M(\text{Kronenether})]^{x+}$ (M = Kationen der ersten und zweiten Hauptgruppe, Selten-Erdmetall-Kationen;

Kronenether, hier: Benzo-15-Krone-5 (B15c5) und Dibenzo-18-Krone-6 (Db18c6); $x = 1, 2, 3$) [2] gelang es, Penta-, Hepta- und Octaiodid-Anionen in Kronenether-Komplex-Kationen mit den zweiwertigen Kationen von Calcium, Strontium und Barium zu kristallisieren und die Kristallstrukturen zu bestimmen.

Experimenteller Teil

$[Ca(Db18c6)(H_2O)_3](I_5)_2 \cdot (Db18c6)(H_2O)$ (**1**)

Zur Darstellung von **1** werden 0,11 g (0,4 mmol) CaI_2 , 0,11 g (0,3 mmol) Dibenzo-18-Krone-6 ($C_{20}H_{24}O_6$) und 0,16 g (0,6 mmol) I_2 in 40 mL CH_3CN gelöst. Aus diesem Ansatz kristallisiert **1** innerhalb von wenigen Tagen durch langsames Eindunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur in Form von schwarzen Platten aus.

$[Sr(B15c5)_2](I_7)_2$ (**2**)

Zur Darstellung von **2** werden äquimolare Mengen Strontiumchlorid (0,05 g, 0,3 mmol), Benzo-15-Krone-5 (0,08 g,

0,3 mmol) und Iod (0,08 g, 0,3 mmol) in 40 mL CH₃CN unter Rühren gelöst bis sich eine klare dunkelbraune Lösung bildet. Nach wenigen Tagen kristallisieren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete schwarze Polyeder.

[Ba(Db18c6)₂]₂I₈ (3)

Zur Darstellung von **3** werden 0,11 g (0,3 mmol) Dibenzo-18-Krone-6, 0,12 g (0,3 mmol) Bariumiodid und 0,23 g (0,9 mmol) Iod in 40 mL eines Lösungsmittelgemischs aus Ethanol und Dichlormethan (Volumenverhältnis 1:1) gelöst. Für Röntgenstruktur-Untersuchungen geeignete schwarze, säulenartige Einkristalle erhält man aus einer gesättigten Lösung durch langsames Eindunsten des Lösungsmittelgemischs bei Raumtemperatur.

Alle hier beschriebenen Verbindungen konnten röntgenographisch nicht phasenrein dargestellt werden. Weiterführende analytische Untersuchungen, sowie eine sinnvolle Abschätzung der jeweiligen Ausbeuten waren daher nicht möglich. Das in Verbindung **1** nachgewiesene Kristallwasser entstammt vermutlich dem nicht absolutierten Lösungsmittel.

Die Präparation der Kristalle erfolgte direkt aus der Mutterlauge. Zur Sammlung der Intensitätsdaten (IP-Diffraktometer; Stoe IPDS II) wurde jeweils ein geeigneter Einkristall in einer Glaskapillare fixiert und eingeschmolzen. Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden [3] gelöst und mit dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix an F^2 verfeinert [4]. Die Lagen der aromatischen sowie der aliphatischen Wasserstoff-Atome wurden berechnet und „reitend“ verfeinert. Absorptionseffekte wurden nach Optimierung der jeweiligen Kristallgestalt (X-SHAPE) mit dem Programm X-RED numerisch korrigiert [5, 6]. Die Kristalldaten folgen; weitere Angaben zur Sammlung und Auswertung der Beugungsdaten wurden hinterlegt [7].

Kristalldaten für [Ca(Db18c6)(H₂O)₃](I₅)₂(Db18c6)·(H₂O) (1): Stoe IPDS-II-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, $T = 170(2)$ K. Monoklin, $P2_1$ (Nr. 4), $a = 1322,1(2)$, $b = 1849,1(2)$, $c = 1344,0(2)$ pm, $\beta = 114,70(1)^\circ$, $V = 2985,2(6) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 2,34$ g cm⁻³, $F(000) = 1948$ e, $\mu = 5,3$ mm⁻¹. Messgeometrie: $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$, 180 Bilder; Index-Bereich hkl : $\pm 17, -21 \rightarrow 23, \pm 17$, $2\theta_{\text{max}} = 54,8^\circ$; 46933 gemessene Reflexe, 12707 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0,1017$. R Werte: R_1/wR_2 für 5724 Reflexe mit $[I_0 \geq 2 \sigma(I_0)]$: 0,0586/0,1418; für alle Daten: 0,1295/0,1688; $S_{\text{all}} = 0,847$. Die H₂O-Moleküle wurden ohne die H-Positionen verfeinert. **1** wurde als Inversionszwilling verfeinert, wobei sich ein Individuenverhältnis von annähernd 1:1 (Batch Scale Factor = 0,44) ergab.

Kristalldaten für [Sr(B15c5)₂](I₇)₂ (2): Stoe IPDS-II-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, $T = 170(2)$ K. Triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a =$

973,9(5), $b = 1244,0(5)$, $c = 1293,3(5)$ pm, $\alpha = 115,28(1)$, $\beta = 90,18(1)$, $\gamma = 104,57(1)^\circ$, $V = 1360,2(10) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 2,93$ g cm⁻³, $F(000) = 1068$ e, $\mu = 9,0$ mm⁻¹. Messgeometrie: $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$, 180 Bilder; Index-Bereich hkl : $\pm 12, \pm 15, \pm 16$, $2\theta_{\text{max}} = 54,8^\circ$; 14451 gemessene Reflexe, 5945 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0,0747$. R Werte: R_1/wR_2 für 5121 Reflexe mit $[I_0 \geq 2 \sigma(I_0)]$: 0,0380/0,0983; für alle Daten: 0,0464/0,1101; $S_{\text{all}} = 1,072$.

Kristalldaten für [Ba(Db18c6)₂]₂I₈ (3): Stoe IPDS-II-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,073$ pm, $T = 170(2)$ K. Orthorhombisch, $Pbcn$ (Nr. 60), $a = 1452,0(2)$, $b = 1924,6(2)$, $c = 1912,1(2)$ pm, $V = 5343,3(10) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 2,33$ g cm⁻³, $F(000) = 3456$ e, $\mu = 5,4$ mm⁻¹. Messgeometrie: $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, $0^\circ \leq \omega \leq 180^\circ$, $\varphi = 90^\circ$, $\Delta\omega = 2^\circ$, 180 Bilder; Index-Bereich hkl : $\pm 17, \pm 22, -22 \rightarrow 20$, $2\theta_{\text{max}} = 50,5^\circ$; 28724 gemessene Reflexe, 4700 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0,0723$. R Werte: R_1/wR_2 für 2438 Reflexe mit $[I_0 \geq 2 \sigma(I_0)]$: 0,0359/0,0678; für alle Daten: 0,0879/0,0774; $S_{\text{all}} = 0,806$.

Ergebnisse und Diskussion

Polyiodid-Anionen können als Produkte der Addition von Iod-Molekülen, I₂, an Iodid-Ionen, I⁻, betrachtet werden (Abb. 1). Der einfachste, iodarme und zugleich stabilste Vertreter ist das Triiodid-Ion, I₃⁻, für das im Raman-Spektrum eine eigene Bande beobachtet werden kann, die charakteristisch für die lineare 4-Elektronen-3-Zentren Bindung ist. Die weitere Addition von Iodmolekülen führt zu der Reihe I_{2m+1}⁻ (I₃⁻, I₅⁻, I₇⁻, I₉⁻); diese Anionen sind zum Teil schon lange bekannt. Die Kombination von zwei

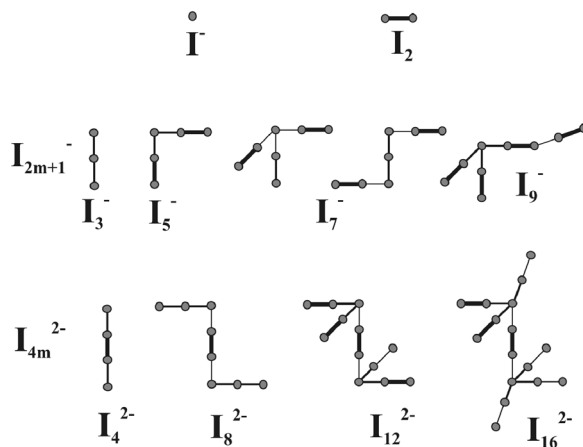


Abb. 1. Die Polyiodid Reihen I_{2m+1}⁻ und I_{4m}²⁻, die sich baukastenmäßig aus I⁻ und I₂ zusammensetzen lassen.

Iodid-Ionen und einem oder mehreren Iod-Molekülen führt zu der Reihe I_{4m}^{2-} (I_4^{2-} , I_8^{2-} , I_{12}^{2-} , I_{16}^{2-}), deren Vertreter erst in jüngerer Zeit dargestellt und strukturell charakterisiert werden konnten. Daneben kennt man weitere, höher geladene Anionen wie etwa I_{13}^{3-} und I_{22}^{4-} [1, 2].

Das Triiodid-Ion als erstes Glied der Reihe I_{2m+1}^- tritt linear oder, vermutlich verursacht durch Packungseffekte, geringfügig gewinkelt auf und ist symmetrisch oder asymmetrisch bezüglich der Abstände zwischen dem zentralen Iod-Atom und den beiden terminalen Iod-Atomen. Das Triiodid-Ion ist offenbar in der Lage, polarisierend auf weitere Iod-Moleküle zu wirken und diese zu binden. Die so zugänglichen Pentaoidid-Ionen besitzen eine mehr oder weniger rechtwinklige V-förmige Gestalt. Auch hier unterscheidet man zwischen symmetrischen und asymmetrischen Pentaoidid-Ionen. Die Abstände der Iod-Moleküle zum Kopfatom liegen meist zwischen 290 und 350 pm. Die durch Verkettung und Vernetzung resultierende topologische Strukturvielfalt kann [2b] entnommen werden. Durch Anlagerung eines weiteren Iod-Moleküls gelangt man zum Heptaoidid-Ion, wobei die Anlagerung sowohl über das Kopfatom als auch über eines der beiden Fußatome erfolgen kann. Bei der Anlagerung an das Kopfatom entsteht, wie zum Beispiel in $[H_3O(18\text{-Krone-6})]I_7$, eine Sägebock-artige Anionen-Teilstruktur [8]. In $(n\text{-Pr}_4N)I_7$ [9] findet man die seltener beobachtete Z-Form des Heptaoidid-Ions, die sich durch Anlagerung eines Iod-Moleküls an ein Fußatom des Pentaoidids ergibt.

Nach dem Tebbeschen Baukastensystem [10] setzt sich das Oktaiodid-Ion I_8^{2-} aus zwei Triiodid-Ionen zusammen, die über ein gestrecktes Iod-Molekül miteinander verknüpft sind. Neben isolierten Oktaiodid-Ionen, wie z. B. in $[Et_2MePhN]_2I_8$ [11], sind dimer und weiter verkettete Oktaiodid-Ionen bekannt. $[Theobromin]_2H_2I_8$ [12] weist als einziges bisher bekanntes dimeres Oktaiodid-Anion ein beinahe ebenes, U-förmiges Anion auf. In $[Pd(NH_3)_4]I_8$ [13] nehmen die Oktaiodid-Ionen die übliche Z-Gestalt an. Das besondere strukturelle Merkmal besteht hier darin, dass die Triiodidschenkel benachbarter Oktaiodid-Ionen durch einen relativ kurzen Kontaktabstand miteinander verbunden sind. Ein formelgemäßes I_8^{2-} kann sich schließlich auch strukturell in einem Triiodid und einem Pentaoidid äußern, wie in $[K(valin)_2]_2(I_3)(I_5)$ [14] und $(BEDT\text{-}TTF)_2(I_3)(I_5)$ [15].

Größere Polyiodid-Verbindungen lassen sich erfahrungsgemäß nur mit großen Gegenkationen stabilisieren, wobei Ladung und Gestalt des Kations offenbar eine große Rolle spielen, ohne dass bislang klare Regeln aufgestellt werden können. Kronenether-Moleküle mit eingeschlossenen Kationen unterschiedlicher Ladung erfüllen diese Anforderungen.

In der Literatur sind zehn komplexe Dibenzo-18-Krone-6-Kationen mit einem Polyiodid-Gegenion beschrieben worden [16]. Als zentrale Metall-Kationen werden dabei K^+ , Rb^+ , H_3O^+ , Tl^+ und La^{3+} genannt. Kürzlich konnten wir diese Verbindungsklasse um sieben bisher noch nicht beschriebene Komplexe einfach geladener Dibenzo-18-Krone-6-Kationen $[M(Db18c6)_x]^+$ ($M = NH_4^+$, Na^+ , Rb^+ und Cs^+) mit Triiodid als Anionen erweitern [2i]. In $[Lu(Db18c6)(H_2O)_3(Thf)_6]_4(I_3)_2(I_5)_6(I_8)(I_{12})$ [2k] bauen vier unterschiedliche Polyiodid-Ionen ein dreidimensionales Netzwerk auf, in das die sehr großen Kationen perfekt eingepasst sind. Charakteristisch ist die gewinkelte Form des Kronenethers Db18c6: während die Kronenether-Sauerstoff-Atome näherungsweise in einer Ebene liegen, ordnen sich die aromatischen Ringe unterhalb dieser Ebene an und geben so dem Kronenether-Liganden eine V-förmige Gestalt. Es werden fast ausschließlich 1 : 1-Verbindungen beschrieben; lediglich in einer Rb- und einer Cs-Verbindung beträgt das Verhältnis von Metall-Kation zu Kronenether 1 : 2, was sich in einer sandwichartigen Koordination des zentralen Metall-Kations durch zwei Kronenether-Liganden manifestiert. Der oft beobachtete Trend, dass mit steigendem Ionenradius des Metallions bevorzugt 1 : 2-Kationen gebildet werden, kann hier nicht bestätigt werden [17].

Polyiodid-Anionen mit komplexen Benzo-15-Krone-5-Kationen wurden in der Literatur ähnlich häufig beschrieben [2d, 2f, 2g, 16a, 18]. Neben einer Reihe von isotypen Verbindungen der allgemeinen Form $[M(B15c5)_2]I_x$ ($M = Na, K, x = 3; M = Na, K, Rb, Cs, x = 5$) und $[Ba(B15c5)_2](I_x)_2$ ($x = 3, 7$) konnte die ungewöhnliche Verbindung $[Pr(B15c5)_2]I_{21}$ [18] synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Trotz merklich unterschiedlicher Ionenradien der verwendeten Metall-Kationen werden hier ausschließlich sandwichartige Kationen beobachtet.

Mit der vorliegenden Arbeit berichten wir erstmals über Polyiodide (Penta-, Hepta- und Oktaiodid), in deren zweifach geladenen Kationen Erdalkalimetall-Ionen (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) eingeschlossen sind.

$[Ca(Db18c6)(H_2O)_3](I_5)_2(Db18c6)(H_2O) \text{ (1)}$

Verbindung **1** kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem $[Ca(Db18c6)(H_2O)_3]^{2+}$ -Kation, zwei kristallographisch unterschiedlichen Pentaiodid-Anionen sowie einem weiteren Dibenzo-18-Krone-6- und einem Wasser-Molekül zusammen, deren Atome sich alle auf allgemeinen Lagen befinden (Abb. 2 oben). Bemerkenswerterweise schließt hier nur ein Db18c6-Molekül ein Ca^{2+} -Ion ein, das andere ist leer, wechselwirkt aber mit zwei der drei an Ca^{2+} gebundenen Wassermoleküle. Das zentrale Ca^{2+} -Kation befindet sich lediglich 41,8 pm oberhalb einer Ausgleichsebene durch die sechs koordinierenden Sauerstoff-Atome des einen Kronenether-Liganden. Das Calcium-Ion erhöht seine Koordinationszahl durch zusätzliche Kontakte zu insgesamt drei Wasser-Molekülen auf neun. Innerhalb des V-förmigen Kronenether-Kations reichen die Ca–O-Abstände von 247,1(9) bis 278,2(10) pm. Erwartungsgemäß

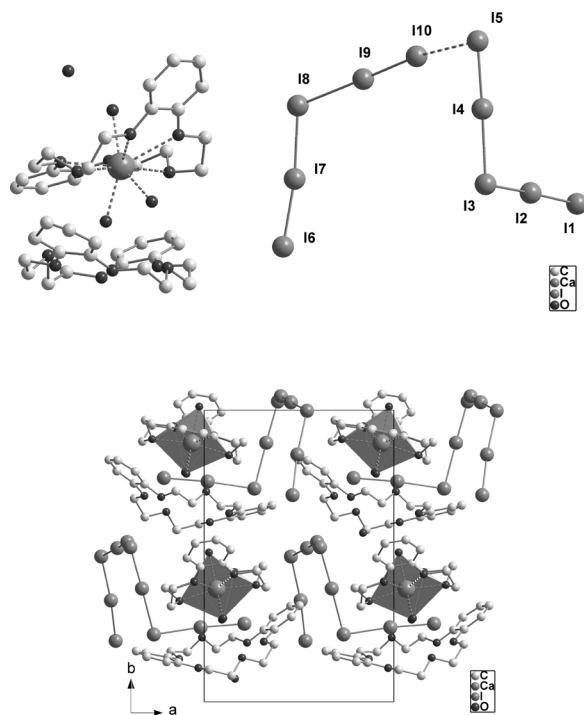


Abb. 2. Darstellung der asymmetrischen Einheit von **1** (oben). Projektion der Kristallstruktur entlang $[001]$ (unten).

sind dabei die Abstände zu den koordinierenden H_2O -Molekülen am kürzesten (236,9(9), 237,2(9), 241,0(8) pm). Die beiden Pentaiodid-Anionen zeigen die oft beobachtete, nicht ganz reguläre V-förmige Gestalt, die sich formal durch ungleichartige Anlagerung von zwei Iod-Molekülen an ein Iodid-Ion oder durch Anlagerung eines Iod-Moleküls an ein Triiodid-Ion ergibt. Es werden die typischen Iodid-Iod-Abstände von 300–340 pm ($d(I3-I2) = 306,0(2)$, $d(I3-I4) = 309,9(3)$, $d(I8-I7) = 301,7(4)$, $d(I8-I9) = 318,1(3)$ pm) beobachtet, während die Abstände in den (aufgeweiteten) Iod-Molekülen in der Nähe von 280 pm liegen ($d(I1-I2) = 279,8(2)$, $d(I4-I5) = 279,5(3)$, $d(I6-I7) = 283,1(4)$, $d(I9-I10) = 274,9(2)$ pm). Auffällig ist, dass die Schenkel der beiden Pentaiodid-Ionen stark von der Linearität abweichen ($\phi(I1-I2-I3) = 173,3(1)$, $\phi(I3-I4-I5) = 178,5(1)$, $\phi(I6-I7-I8) = 172,8(1)$, $\phi(I8-I9-I10) = 174,4(1)^\circ$). Die Bindungswinkel über das Kopfatom weichen deutlich von der meist beobachteten Orthogonalität ab ($\phi(I2-I3-I4) = 98,3(1)$, $\phi(I7-I8-I9) = 113,5(1)^\circ$). Beide Pentaiodid-Anionen müssen daher bezüglich ihrer V-förmigen Gestalt als stark verzerrt eingestuft werden. Dieser Umstand überrascht, da keine bemerkenswerten weiteren Wechselwirkungen beobachtet werden. Formal dimerisieren die beiden kristallographisch unabhängigen I_5^- -Anionen über einen Abstand von 367,3(3) pm ($d(I5-I10)$) miteinander, dieser Kontakt kann jedoch nur als schwach bezeichnet werden. Auch die beobachteten Kation-Anion-Wechselwirkungen können vernachlässigt werden. Sie errechnen sich zu $d(I \cdots H) = 319,1$, $d(I \cdots C) = 376,4$ und $d(I \cdots O) = 359,4$ pm. **1** zeigt kein ausgeprägtes Packungsmuster. In der ab -Ebene liegen die komplexierten und freien Kronenether senkrecht, jedoch um 90° gegeneinander verdreht übereinander vor. Die so resultierende voluminöse Packung schafft große Hohlräume, in die sich die Pentaiodid-Anionen einlagern (Abb. 2 unten).

 $[Sr(B15c5)_2](I_7)_2 \text{ (2)}$

Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist isotyp zu dem bereits von uns beschriebenen $[Ba(B15c5)_2](I_7)_2$ [2d]. Das zentrale Sr^{2+} -Kation besetzt in der Elementarzelle die spezielle Lage $1c$ ($0 \frac{1}{2} 0$; Punktsymmetrie $\bar{1}$), so dass zur Beschreibung die Atomlagen eines Benzo-15-Krone-5-Liganden sowie die eines Heptaoidid-Anions ausreichen (Abb. 3 oben). Das Kation ist merklich oberhalb

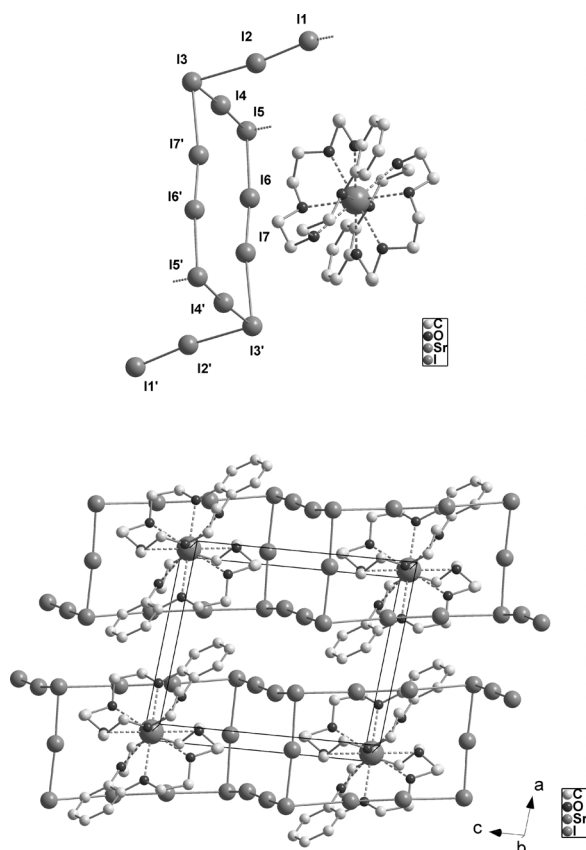


Abb. 3. Kationen und Anionen in der Kristallstruktur von $[\text{Sr}(\text{B15c5})_2](\text{I}_7)_2$ (2) (oben). Perspektivische Darstellung eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur (unten).

der Ringebene, die durch die jeweils fünf Kronenether-Sauerstoff-Atome gebildet wird, lokalisiert. Die Sr–O-Abstände liegen dabei im erwarteten Bereich von 265,0(5) bis 271,9(6) pm (vgl. $[\text{Ba}(\text{B15c5})_2](\text{I}_7)_2$: 277,1(5)–280,5(5) pm). Der Abstand zu einer Ausgleichsebene durch die Kronenether-Sauerstoff-Atome beträgt 142,4 pm ($M = \text{Ba}$: 157,8 pm). Das Heptaiodid-Anion entspricht in seinem Aufbau einem V-förmigen Pentaiodid-Ion (I1 bis I5), das über einen Abstand von 336,2(2) pm ($d(\text{I5}–\text{I6})$) mit einem nur wenig aufgeweiteten Iod-Molekül ($d(\text{I6}–\text{I7}) = 273,9(1)$ pm, $\varphi(\text{I4}–\text{I5}–\text{I6}) = 88,4(1)^\circ$, $\varphi(\text{I5}–\text{I6}–\text{I7}) = 173,9(1)^\circ$) zu der selten beobachteten Z-Form eines Heptaiodid-Anions verbrückt ist. Die V-förmige I_5^- -Baueinheit kann am besten durch die Grenzform $\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2$ beschrieben werden, da hier ein symmetrisches ($d(\text{I3}–\text{I4}) = 292,2(2)$ pm, $d(\text{I4}–\text{I5}) = 291,6(2)$ pm) und nahezu lineares ($\varphi(\text{I3}–\text{I4}–\text{I5}) = 176,8(1)^\circ$) Triiodid-Ion über einen langen Abstand ($d(\text{I3}–\text{I2}) = 325,9(2)$ pm) an ein wenig gedehntes

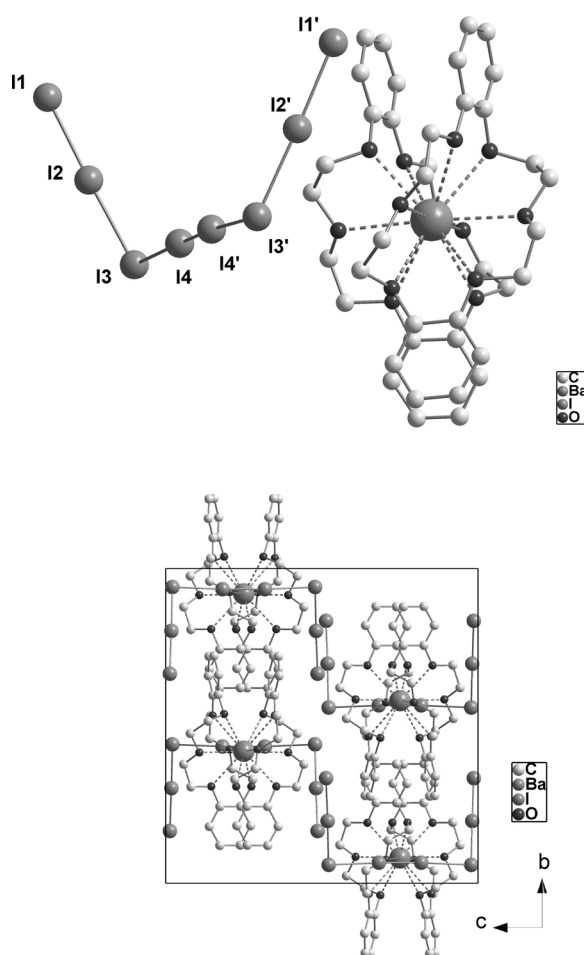


Abb. 4. Kationen und Anionen in der Kristallstruktur von $[\text{Ba}(\text{Db18c6})_2]\text{I}_8$ (3) (oben). Projektion der Kristallstruktur entlang $[100]$ (unten).

Iod-Molekül ($d(\text{I1}–\text{I2}) = 275,8(1)$ pm) gebunden ist. Über sekundäre Kontakte ($d(\text{I3}–\text{I7}') = 352,4(2)$ pm) dimerisieren die Heptaiodid-Anionen zu zehngliedrigen, nahezu planaren Iodringen, die wiederum über gemeinsame Kanten ($d(\text{I1}–\text{I5}'') = 362,3(2)$ pm) zu treppenförmigen Bändern verknüpft sind. Die Iod-Ringe stehen dabei nahezu orthogonal zueinander. In der Elementarzelle setzen sich die Bänder in Richtung $[001]$ fort (Abb. 3 unten). Die Iod-Iod-Abstände zwischen zwei Bändern beginnen bei 414,6 pm und liegen somit innerhalb der van der Waals-Schranke für Iod (430 pm). Merkbliche Kontakte zwischen den Anionen und den Kationen werden nicht beobachtet. Sie beginnen bei $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 314,4$, $d(\text{I} \cdots \text{C}) = 376,8$ und $d(\text{I} \cdots \text{O}) = 427,9$ pm.

[Ba(Db18c6)₂]I₈ (3)

Die asymmetrische Einheit des in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* kristallisierenden **3** setzt sich aus einem Ba²⁺-Kation (spezielle Lage 4c, $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$), einem Dibenzo-18-Krone-6-Liganden sowie einem zentrosymmetrischen I₈²⁻-Anion zusammen (Abb. 4 oben). Das Kation zeigt die bereits vertraute Struktur mit einem durch die Ring-Sauerstoff-Atome koordinierten Zentralatom, das wiederum deutlich oberhalb des Liganden liegt. Der Abstand des Ba²⁺-Ions zu einer Ausgleichsebene, die durch die entsprechenden Kronenether-Sauerstoff-Atome aufgespannt wird, beträgt 126,8 pm. Die Ba–O-Abstände variieren dabei zwischen 287,9(4) und 317,0(5) pm. Die Kronenether-Liganden sind längs ihrer senkrechten Molekülachse merklich verdreht, so dass es hier nicht zu der oft beobachteten gewinkelten Form des Liganden kommt. Das Oktaiodid-Anion entspricht in seinem Aufbau den Erwartungen, da zwei merklich unsymmetrische ($d(\text{I1}–\text{I2}) = 288,0(2)$ pm, $d(\text{I2}–\text{I3}) = 299,0(2)$ pm), aber lineare ($\varphi(\text{I1}–\text{I2}–\text{I3}) = 178,0(1)^\circ$) Triiodid-Ionen über ein schwach gedehntes Iod-Molekül ($d(\text{I4}–\text{I4}') = 277,5(1)$ pm) miteinander verbrückt sind. Der ver-

brückende Abstand beträgt 337,8(1) pm ($d(\text{I3}–\text{I4})$). Auffällig ist, dass die Triiodid-Schenkel des Z-förmigen I₈²⁻-Anions nicht in einer Ebene liegen, sondern um 38° ($\tau(\text{I1}–\text{I2}–\text{I1}'–\text{I2}')$) gegeneinander verdreht sind. Während iodreiche Polyiodid-Anionen unter Ausbildung von sekundären Kontakten zur Bildung von ausgedehnten Ketten oder Netzen neigen, werden hier entsprechende interionische Abstände von erst 442,5 pm ($d(\text{I3}–\text{I1}')$) beobachtet, so dass das vorliegende Oktaiodid-Anion als isolierte Einheit betrachtet werden muss, da auch die beobachteten Kation-Anion-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Sie errechnen sich zu: $d(\text{I} \cdots \text{H}) = 314,1$, $d(\text{I} \cdots \text{C}) = 380,2$ und $d(\text{I} \cdots \text{O}) = 415,5$ pm. In der Elementarzelle bilden Kationen und Anionen in der *bc*-Ebene gemischte Schichten entlang der kristallographischen *b*-Achse (Abb. 4 unten). Entlang [001] entstehen so zwischen den großen voluminösen Kationen Hohlräume, die von den I₈²⁻-Anionen derart gefüllt werden, dass sie diese annähernd ummanteln.

Dank

Wir danken dem Land Nordrhein-Westfalen und der Universität zu Köln für die finanzielle Unterstützung.

-
- [1] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649.
 [2] a) K.-F. Tebbe, I. Dombrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 167; b) I. Pantenburg, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 271; c) I. Pantenburg, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1780; d) I. Pantenburg, F. Hohn, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 383; e) I. Pantenburg, I. Müller, *Acta Crystallogr.* **2003**, C59, m427; f) I. Pantenburg, I. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1637; g) I. Pantenburg, I. Müller, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 654; h) N. Herzmann, I. Pantenburg, I. Müller, W. Tyrra, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2209; i) C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1609; j) C. Link, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 616; k) C. Walbaum, I. Pantenburg, P. C. Junk, G. B. Deacon, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1144.
 [3] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
 [4] G. M. Sheldrick, SHELX-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1993**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
 [5] X-RED (Version 1.22), Data Reduction Program, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **2001**.
 [6] X-SHAPE (Version 1.06), Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1999**.
 [7] CCDC 685570 (1), 685571 (2) und 685572 (3) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
 [8] P. C. Junk, R. Leonard, J. L. Mac Gillivray, M. T. May, K. D. Robinson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5395.
 [9] K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1587.
 [10] K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1996**, 11, 52.
 [11] W. Lindenthal, Dissertation, Universität zu Köln, Köln **1993**.
 [12] F. H. Herstein, M. Kapon, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1979**, A291, 199.
 [13] K.-F. Tebbe, B. Freckmann, *Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 542.
 [14] K. Neupert-Laves, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 432.

- [15] M. A. Beno, U. Geiser, K. L. Kostka, H. H. Wang, K. S. Webb, M. A. Firestone, K. D. Carlson, L. Nunez, M. H. Whangbo, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1912.
- [16] a) I. Pantenburg, Dissertation, Universität zu Köln, Köln **2001**; b) A. N. Chekhlov, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)* **2004**, 30, 8; c) C. Runschke, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1493; d) A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 24; e) K. M. Fromm, E. D. Gueneau, H. Goesmann, C. G. Bochet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 597; f) I. Pantenburg, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1780; g) K.-F. Tebbe, M. El Essawi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1046; h) L. Kloo, P. H. Svensson, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1061; i) C. Wiczorrek, Dissertation, Universität zu Köln, Köln **2000**.
- [17] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 7017; b) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 1, 16; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, 1, 16.
- [18] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Acta Crystallogr.* **2008**, E64, m747.