

Untersuchungen an Polyhalogeniden, XXXIX [1] [(H₃O)(18-Krone-6)]I₇, eine Struktur-Neubestimmung

Studies on Polyhalides, XXXIX [1]
Structure Refinement of
[(H₃O)(18-crown-6)]I₇

Sawsan Abd El Khalik^a, Mervat El Essawi^a,
Ingo Dombrowski^b, Karl-Friedrich Tebbe^{b,*}

^a Chemical Department, Faculty of Science,
Cairo University, Giza, Egypt

^b Institut für Anorganische Chemie der Univer-
sität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Z. Naturforsch. **54b**, 136–139 (1999);
eingegangen am 6. Oktober (1998)

Polyhalogenide, Heptaiodide, Crown Ether,
Oxonium Compound, Crystal Structure

The structure analysis of the compound [(H₃O)(18-Krone-6)]I₇ has been repeated. The already known structure could now be described with improved precision. The unique polyiodide chain $\frac{1}{2}[(I^- 2I_2)I_2]$ may be derived from the regular three dimensional iodide-iodine lattice $\frac{1}{2}[I^- 3I_2]$ by separation.

Einleitung

Die uns bei Versuchen zur Darstellung von Verbindungen des Typs [M(18-Krone-6)](I₃)₂ (M = Fe, Cu, ...) erstmals als Nebenprodukt begegnete Verbindung [(H₃O)(18-Krone-6)]I₇ wurde damals unabhängig, aber mit geringer Genauigkeit strukturell untersucht [2]. Da bisher keine verbesserten Strukturdaten bekannt geworden sind, teilen wir hier unsere an Kristallen erhaltenen Ergebnisse mit, die im stöchiometrischen Ansatz aus den Komponenten 18-Krone-6, HI_{aq} und I₂ aus Lösung gewonnen werden konnten.

Experimentelles

Zur Darstellung wird zuerst eine Lösung aus 0,11 g (0,50 mmol) Iodwasserstoffsäure und 0,38 g (1,50 mmol) Iod in 40 ml Essigsäureethylester angesetzt, zu der anschließend 0,13 g (0,50 mmol) 18-Krone-6 gegeben werden. Dabei entsteht sofort ein grünschwarzer feinkristalliner Niederschlag der gesuchten Verbindung. Die Lösung wird noch

einige Minuten gerührt und nach dem Absetzen vorsichtig dekantiert. Aus der tief rotbraunen gesättigten Mutterlauge fallen über Nacht bei 293 K Kristalle aus. Identität und Reinheit der Substanz lassen sich über Pulverdiagramm (Debye-Scherrer, CuK α) und analytische Daten sichern (CH(N)-Analyse).

Ber. C 12,30 H 2,32 O 9,56 I 75,82%,
Gef. C 12,28 H 2,54 O I %.

Das Massenspektrum (373 K, EI bei 15 eV) zeigt neben den Fragmenten aus dem Kation [(H₃O)(18-Krone-6)]⁺ einen ausgeprägten I₂⁺-Peak (*m/z* = 254).

Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer (IPDS, Stoe & Cie., Darmstadt, MoK α , λ =71,073 pm, 50 kV, 40 mA, Graphitmonochromator (002)). Dazu wurden 125 Bilder (72,0 mm Abstand, je 3 min Belichtung) im Bereich von $0 \leq \varphi < 250^\circ$ in

Tab. I. [(H₃O)(18-Krone-6)]I₇. Daten zur Kristallstrukturbestimmung.

Verbindung		[(H ₃ O)(C ₁₂ H ₂₄ O ₆)]I ₇
Formel		C ₁₂ H ₂₇ I ₇ O ₇
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		P2 ₁ /n (Nr. 14)
Zellparameter		
	<i>a</i> [pm]	955,4(1)
	<i>b</i> [pm]	2201,4(3)
	<i>c</i> [pm]	1418,8(1)
	β [°]	99,646(8)
Zellvolumen	<i>V</i> [nm ³]	2,9419(6)
Formeleinheiten	<i>Z</i>	4
F(000)		2104
Dichte	<i>D_x</i> [Mg·m ⁻³]	2,645
Formelmass	<i>F_m</i> [g·mol ⁻¹]	1171,6735
Kristallabmessungen	[mm]	0,11 * 0,15 * 0,23
Meßbereich	θ_{\max} [°]	25,18
	<i>h</i> _{min} , <i>h</i> _{max}	-11, 11
	<i>k</i> _{min} , <i>k</i> _{max}	0, 26
	<i>l</i> _{min} , <i>l</i> _{max}	0, 16
Reflexe	gemessen	25157
	unabhängig	5012
	beobachtet	2172
	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	
<i>R</i> _{int}		0,095
μ (MoK α)	[mm ⁻¹]	7,409
Wichtung	<i>w</i>	0,0405
Extinktionskoeffizient	<i>x</i>	0,00200(9)
Anzahl Parameter		246
<i>R</i> ₁ (obs/alle)		0,0522/0,1090
<i>wR</i> ₂ (obs/alle)		0,1153/0,1271
<i>S</i> ₂ (obs/alle)		1,055/0,742
(Δ <i>I</i> / σ) _{max}		0,0005
($\Delta\rho$) _{min, max}	[e·10 ⁻⁶ pm ⁻³]	-1,59/0,93(23)

Wichtung $w^{-1} = \sigma(|F_o|^2) + g \cdot (|F_o|^2 + |F_c|^2) / 3$, Extinktion $F_c^* = k F_c [1 + 0,001 x |F_c|^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$; $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / \sum w (|F_o|^2)^2]^{0,5}$, $S_2 = [\sum w (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n-p)]^{0,5}$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-F. Tebbe.



einer Schrittweite von $\Delta\varphi = 2^\circ$ aufgenommen. Die effektive Mosaikbreite beträgt 0,009. Die Integration erfolgte unter der Annahme eines dynamischen Profils (11 bis 19 Bildpunkte). Reflexüberlappungen ließen sich ausschließen. Die gemessenen Reflexe wurden auf eine Viertelkugel $\pm h, k, l$ gemittelt. Der so erhaltene Datensatz enthält 97,3% der erwarteten Reflexe. Von der Verfeinerung wurden zwei Reflexe mit $|F|^2 < -2\sigma(|F|^2)$ ausgeschlossen. Die Zellbesetzung $Z=4$ läßt sich über Volumeninkremente abschätzen [3]. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden. Das Strukturmodell konnte mit Fourier-Methoden vervollständigt werden. Die H-Lagen des Kronenethers wurden geometrisch berechnet und mit gemeinsamen isotropen Auslenkungsparametern für chemisch gleichartige H-Atome versehen, die mitverfeinert wurden.

Ergänzende Angaben zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. I*. Die Atomformfaktoren und Dispersionskorrekturen wurden den üblichen Quellen entnommen [4]. Die Datenreduktion wurde mit dem IPDS-Programmsystem [5], die Lösung des Phasenproblems mit SIR92 [6] und die Verfeinerung mit SHELXL93 [7] unter WinGX [8]

durchgeführt. Die strukturgeometrischen Daten wurden zusätzlich mit PARST95 berechnet [9], die Symmetrie mit Platon96 überprüft und gleichzeitig die Struktur auf möglicherweise übersehenes Kristallwasser untersucht [10]. Die Zeichnungen wurden mit DIAMOND V1.2 angefertigt [11]. Die Lagereparameter sind in Tab. II aufgelistet. Tab. III enthält metrische Daten für die anionische Iod-Teilstruktur. Die Bezeichnung der Atome geht aus Abb. 1 hervor. Abb. 2 zeigt die Kristallstruktur.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur des Salzes $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{-Krone-6})]\text{I}_7$ ist aus dem Kation $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{-Krone-6})]^+$ und dem Anion I_7^- aufgebaut. Das Kation enthält den das Oxonium-Ion einschließenden Kronenether in der üblichen Form. Das zentrale

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können als CIF-File beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-410236 angefordert werden.

Tab. II. $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{-Krone-6})]\text{I}_7$. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter (Standardabweichung). Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter $U_{\text{eq}} [10^{-20} \text{ m}^2]$ sind über $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ berechnet worden.

Atom	x	y	z	U(eq)	Besetzung
I1	0,07997(9)	0,40204(5)	0,00428(7)	0,0719(3)	
I2	0,43320(10)	0,40522(5)	0,00988(7)	0,0767(3)	
I3	0,72228(11)	0,40281(5)	0,00876(7)	0,0773(3)	
I4	0,09482(10)	0,30186(5)	0,17518(8)	0,0757(3)	
I5	0,11059(16)	0,22297(5)	0,32631(10)	0,1033(4)	
I6	0,09983(10)	0,29503(5)	-0,15182(8)	0,0743(3)	
I7	0,11201(15)	0,21390(6)	-0,29620(10)	0,1161(5)	
O01	0,1818(12)	-0,0859(5)	0,1292(9)	0,097(4)	
C02	0,099(2)	-0,1338(8)	0,090(2)	0,108(6)	
C03	0,156(2)	-0,1596(8)	0,006(2)	0,102(6)	
O04	0,1451(13)	-0,1132(6)	-0,0623(10)	0,110(4)	
C05	0,195(3)	-0,1324(10)	-0,143(2)	0,135(8)	
C06	0,171(3)	-0,0850(9)	-0,216(2)	0,128(8)	
O07	0,2596(16)	-0,0332(7)	-0,1817(9)	0,120(4)	
C08	0,267(2)	0,0070(10)	-0,253(2)	0,112(6)	
C09	0,362(2)	0,0544(13)	-0,207(2)	0,132(8)	
O10	0,3207(13)	0,0830(6)	-0,1265(9)	0,105(4)	
C11	0,403(2)	0,1304(10)	-0,087(2)	0,127(8)	
C12	0,343(2)	0,1581(8)	-0,006(2)	0,111(7)	
O13	0,3453(14)	0,1119(6)	0,0635(10)	0,107(4)	
C14	0,294(2)	0,1313(9)	0,143(2)	0,114(7)	
C15	0,312(2)	0,0845(8)	0,218(1)	0,095(6)	
O16	0,2318(13)	0,0325(6)	0,1840(8)	0,097(3)	
C17	0,236(2)	-0,0103(8)	0,256(1)	0,096(5)	
C18	0,139(2)	-0,0598(10)	0,211(1)	0,112(7)	
O1	0,282(2)	0,000(1)	0,007(2)	0,061(7)	0,50
O2	0,205(2)	0,001(1)	-0,005(2)	0,064(8)	0,50

Tab. III. $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{-Krone-6})]_7$. Abstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichungen) innerhalb des Heptaoidid-Balkens $\frac{1}{2}[(\text{I}^- \cdot 2\text{I}_2) \cdot \text{I}_2]$.

I1-I2	3,363(1)	I2-I3	2,765(1)	I3-I1	3,429(1)
	I1-I4 3,263(2)		I4-I5 2,747(2)		
	I1-I6 3,261(2)		I6-I7 2,735(2)		
I2-I1-I3	177,19(4)	I1-I2-I3	177,17(5)	I2-I3-I1	178,91(5)
I2-I1-I4	94,47(4)	I3-I1-I4	84,78(3)	I1-I4-I5	176,71(5)
I2-I1-I6	81,88(3)	I3-I1-I6	100,83(3)	I1-I6-I7	174,39(5)
		I4-I1-I6	90,93(4)		

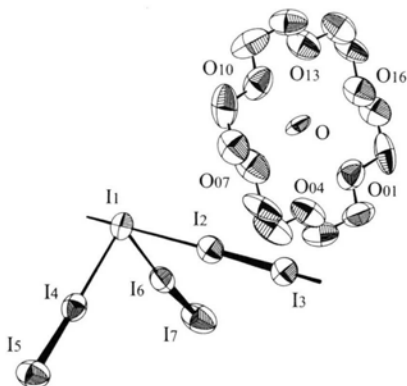


Abb. 1. $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{-Krone-6})]_7$. Struktur der Baugruppen mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

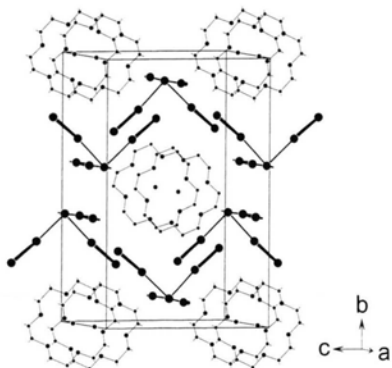


Abb. 2. $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{-Krone-6})]_7$. Packung der Ionen im Kristall.

Sauerstoff-Atom müssen wir über eine geringfügig aufgesplante Split-Lage beschreiben, als deren Ursache wir die paarweise H-Verbrückung der drei allerdings nicht lokalisierbaren Oxonium-H mit den sechs Ring-O ansehen. Im Kronenether selbst entsprechen die mittleren Abstände $d(\text{O}-\text{C}) = 140$ (3) pm, $d(\text{C}-\text{C}) = 148$ (2) pm und die Bindungswinkel $\varphi(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 113$ (2)°, $\varphi(\text{C}-\text{C}-\text{O}) =$

109 (4)° der Erwartung ([12]; als Vergleich 614 Eintragungen für 18-Krone-6 in der CSD [13]). Das gilt auch für die Torsionswinkel, welche die sich im gesamten Ring sechsmal wiederholende Folge $\tau(\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}) \approx 180^\circ$, $\tau(\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}) \approx \pm 60^\circ$, $\tau(\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}) \approx 180^\circ$ mit abwechselndem Vorzeichen durchlaufen. Der Kronenether nimmt also fast regulär die häufig beobachtete namensgebende Konformation ein.

Das Anion hat die Form des bereits beschriebenen eindimensional unendlichen Sägebocks, dessen Beine aus V-förmigen Pentaoidid-Ionen I_5^- an ihren Kopfatomen durch geringfügig gedehnte Iodmoleküle I_2 mit sekundären Abständen [14] verkettet werden. Der Winkel zwischen dem Rückgrat des Sägebocks und der Normalen auf der Fläche durch seine Beine beträgt $\tau(\text{I1-I2-I3/I5-I4-I1-I6-I7}) = 170,0(4)^\circ$. Dieser Heptaoidid-Balken $\frac{1}{2}[(\text{I}^- \cdot 2\text{I}_2) \cdot \text{I}_2]$ lässt sich durch einfachste Auftrennung aus dem Heptaoidid-Raumnetz $\frac{2}{3}[\text{I}^- \cdot 3\text{I}_2]$ entwickeln, das Iodid-Ionen auf den Ecken und Iodmoleküle auf den Kanten eines kubisch primitiven Gitters enthält (Abb. 3). Das Raumnetz selbst ist als gescherte Variante bereits beschrieben worden [15] und inzwischen sogar als reguläre Form bekannt [16]. Die mit geringfügigen Verzerrungen begleitete Zerlegung des dreidimensionalen Netzes in den eindimensionalen Verband wird

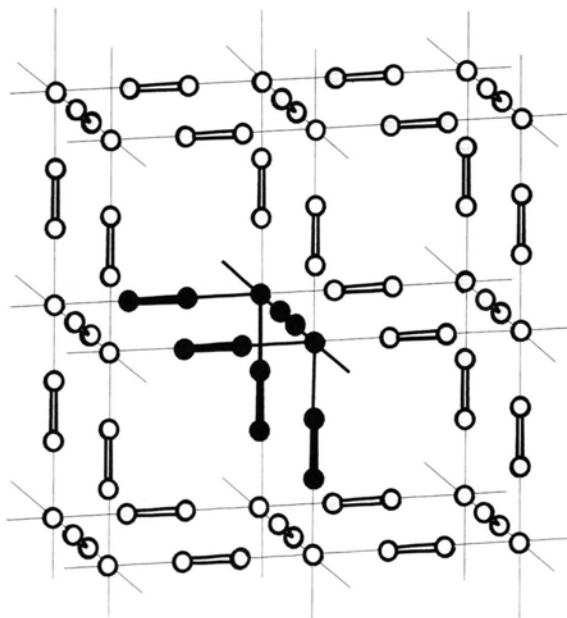


Abb. 3. $[(\text{H}_3\text{O})(18\text{-Krone-6})]_7$. Erzeugung des Heptaoidid-Balkens $\frac{1}{2}[(\text{I}^- \cdot 2\text{I}_2) \cdot \text{I}_2]$ durch Zerlegen des Iodid-Iod-Gitters $\frac{2}{3}[\text{I}^- \cdot 3\text{I}_2]$.

durch die Kationen bewirkt, die auf Grund ihrer Form und Größe den Hohlraum des Heptaiodid-Raumgitters nicht füllen können und sich stattdessen in Kanäle einlagern, die von den zu wellblechartigen Schichten zusammengefügteten Heptaiodid-Balken freigelassen werden. Besondere Kontakte treten in den anionischen Iodschichten aber nicht auf. Diese beginnen bei $d(I3\cdots I5) = 381,9(2)$ und $d(I2\cdots I7) = 397,4(2)$ pm.

Dank

Die erstmalige Darstellung der Verbindung erfolgte in Kairo, ihre damalige strukturelle Charakterisierung in Köln. Bei der erneuten gezielten Synthese hat uns Herr cand. chem. Lejon Martens geholfen. Diese Arbeit wurde finanziell durch den Verband der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken außerdem Herrn Prof. Dr. G. Meyer für die Meßzeit am IPDS-Diffraktometer und Herrn Dr. Th. Gilles für die Unterstützung bei der Messung der Daten, der Strukturlösung und der Handhabung der Rechenprogramme.

-
- [1] XXXVIII. Mitteilung: K.-F. Tebbe, I. Dombrowski, Z. Anorg. Allg. Chem. **625** (1999), im Druck.
- [2] P. C. Junk, L. R. MacGillivray, M. T. May, K. D. Robinson, J. L. Atwood, Inorg. Chem. **34**, 5395 (1995).
- [3] W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag von Leopold Voss, Leipzig (1934).
- [4] International Tables for Crystallography, Vol. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables, A. J. C. Wilson, Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- [5] STOE IPDS Bedienungshandbuch, Stoe Publikation 4801-007, Stoe & Cie., Darmstadt (1996).
- [6] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, J. Appl. Crystallogr. **27**, 435 (1994).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, unveröffentlicht (1993).
- [8] L. J. Farrugia, WinGX-96, An Integrated System of Publicly Available Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-Ray Diffraction Data, Department of Chemistry, University of Glasgow (1996).
- [9] M. Nardelli, J. Appl. Crystallogr. **28**, 659 (1995).
- [10] A. Spek, J. Appl. Crystallogr. **21**, 578 (1988).
- [11] K. Brandenburg, DIAMOND V1.2, Informationssystem für Kristallstrukturen, Universität Bonn (1997).
- [12] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, J. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. S1 (1987).
- [13] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, Chemical Design Automation News **8**, 1 (1993).
- [14] N. W. Alcock, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **15**, 1 (1972).
- [15] A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, Ch. Radek, M. Schröder, Angew. Chem. **107**, 2563 (1995); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **34**, 2374 (1995).
- [16] Z. Edis, Th. Gilles, K.-F. Tebbe, Materials Structure in Chem., Biol., Phys. and Technol., Bull. of the Czech and Slovak Cryst. Assoc. **5B**, 345 (1998).