

# Darstellung und strukturelle und spektroskopische Charakterisierung der Triiodide $[M(12\text{-Krone}\text{-}4)_2]I_3$ mit $M = Na$ und $Rb$

Preparation and Structural and Spectroscopic Characterization of Triiodides  $[M(12\text{-Crown}\text{-}4)_2]I_3$  with  $M = Na$  and  $Rb$

Zehra Edis<sup>a,b</sup> und Samir Haj Bloukh<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-50939, Köln, Germany

<sup>b</sup> Present address: Faculty of Pharmacy and Health Sciences, Ajman University of Science and Technology, P. O. Box 346, Ajman, VAE

Reprint requests to Dr. Zehra Edis. Fax: +971-6-7055221. E-mail: [z.edis@ajman.ac.ae](mailto:z.edis@ajman.ac.ae)

*Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 995 – 1002 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-4044

Received February 6, 2014

*In memoriam Professor Karl-Friedrich Tebbe*

Reddish-brown crystals of  $[Na(12\text{-crown}\text{-}4)_2]I_3$  (**1**) and  $[Rb(12\text{-crown}\text{-}4)_2]I_3$  (**2**) were formed through the reaction of  $NaI$  or  $RbI$ ,  $I_2$  and 12-crown-4 in ethanol. Both structures are triclinic, space group  $\bar{P}\bar{1}$  with  $Z = 2$ . The lattice parameters are  $a = 8.505(2)$ ,  $b = 14.280(3)$ ,  $c = 10.695(2)$  Å and  $\alpha = 89.86(2)^\circ$ ,  $\beta = 80.00(2)^\circ$  and  $\gamma = 85.90(2)^\circ$ ; and  $a = 10.694(2)$ ,  $b = 11.598(2)$ ,  $c = 12.718(2)$  Å and  $\alpha = 71.00(2)^\circ$ ,  $\beta = 86.97(2)^\circ$  and  $\gamma = 67.710(10)^\circ$  for **1** and **2**, respectively. Both crystal structures contain one independent complex cation without crystallographic symmetry. The anionic parts of both structures consist of two crystallographically independent, isolated, triiodide anions  $I_3^-$  with crystallographic inversion symmetry. The cations are distorted sandwich-like complexes with two 12-crown-4 molecules surrounding the alkali metal atom in the center.

**Key words:** Triiodide, Crown Ether, Alkali Metal, Crystal Structure, Spectroscopy, Phase Transitions

## Einleitung

Polyiodid-Anionen entstehen entsprechend dem Baukastenprinzip durch Anlagerung von Iodmolekülen an Iodid-Ionen und können neben großen, niedrig geladenen Kationen in kristalline Festkörper eingebaut werden [1 – 6]. Sie enthalten  $[I_{2k+n}]^{n-}$ -Einheiten, die durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der miteinander verbundenen Iodmoleküle und Iodidionen erklärt werden. In den letzten Jahren konnten neue Polyiodid-Topologien erhalten werden, wobei besonders Kronenether und Metallkationen die Struktur und Stabilität der Polyiodide positiv beeinflussen [7]. Anion- $\pi$ -Wechselwirkungen in Verbindung mit elektronenarmen, polarisierten Salzen ergaben eine Stabilisierung von Polyiodiden im Festkörper [8]. Die I–I-Abstände im  $I_3^-$ -Anion und die  $I_3^- \cdots I_3^-$ -Wechselwirkungen in seinen Dimeren wurden in der Gasphase und in einem Lösungsmodell theoretisch untersucht [9]. Der Zusammenhang zwi-

schen Einsatz von semi-flexiblen Kationen als Gerüst zum Aufbau und zur Stabilisierung von Polyiodiden, sowie dessen Einfluss auf Halogenbindung und Asymmetrie in Triiodiden wurden ebenfalls untersucht [10]. Es konnten jedoch bisher keine gezielten Synthesen von gewünschten Polyiodiden durchgeführt werden.

Als Weiterführung dieser Arbeiten wurden Kristalle von  $[M(12\text{-Krone}\text{-}4)_2]I_3$  mit  $M = Na$  (**1**) und  $Rb$  (**2**) aus jeweils einer Mischung aus  $MI$ ,  $I_2$  und 12-Krone-4 im Verhältnis 1 : 1 : 2 in Ethanol dargestellt und strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert.

## Ergebnisse und Diskussion

### Kristallstruktur

Die Kristallstrukturen der Verbindungen **1** und **2** werden aus dem Kation  $[M(12\text{-Krone}\text{-}4)_2]^+$  mit  $M = Na$  und  $Rb$  in allgemeiner Lage und zwei kristallographisch unabhängigen, auf Inversionszentren gele-

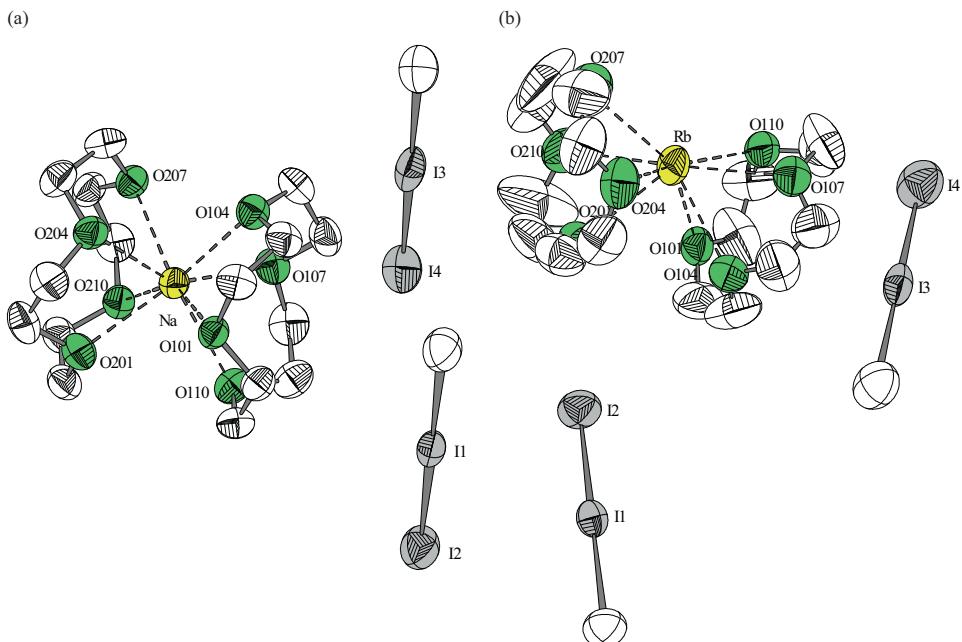


Abbildung 1. (a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[Na(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (1). Die anisotropen Auslenkungsparameter umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (b) Kristallstruktur von  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (2). Die anisotropen Auslenkungsparameter umschreiben 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

genen Triiodid-Anionen  $I_3^-$  aufgebaut (Tabellen 1 – 3, Abb. 1, 2). Die Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  (Tabelle 1).

Die Kronenether-Moleküle in  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  nehmen eine verzerrte  $C_4$ -Konformation ein, in der die Sauerstoffatome der 12-Krone-4 von dem jeweiligen Alkalimetall-Kation auf eine Seite der Ringebene gezogen und mit  $C_4$ -Symmetrie gebunden werden. Diese Anordnung ist gleichzeitig die stabilste und energieärmste Strukturform [7, 11] und führt in den Verbindungen 1 und 2 zu sandwich-artigen Komplexen  $[M(12\text{-Krone-4})_2]^+$  (Abb. 1, 2). Dieselbe Struktur wird auch in  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_5$  [7] und  $M(12\text{-Krone-4})_2O_3 \cdot 1.5 \text{ NH}_3$  mit  $M = \text{K}$  und  $\text{Rb}$  beobachtet [12]. Die Verzerrung ist bei Anwesenheit des kleineren Metallkations Natrium in 1 geringer als in Verbindung 2 mit Rubidium. Auffällig ist insbesondere auch, dass die Ringebenen der Kronenether-Moleküle im Natrium-Komplex 1 annähernd parallel angeordnet sind (Abb. 1a), während sie im Rubidium-Komplex 2 deutlich gegeneinander geneigt sind (Abb. 1b), eine klare Konsequenz des größeren Ionenradius von  $\text{Rb}^+$  gegenüber  $\text{Na}^+$ .

Durch den Einsatz der kleineren Metallkationen Cadmium [13], Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel [14] entstehen ebenfalls Sandwich-Komplexe derselben Zusammensetzung mit leicht verzerrten [13] oder fast perfekten quadratischen Antiprismen [14].

Die C–O-Bindungslängen in der Verbindung  $[Na(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (1) liegen zwischen 1.42 und 1.44 Å, während die Na–O Abstände zwischen 2.45 und 2.54 Å variieren. Diese sind damit kürzer als die Rb–O Abstände in  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (2), die zwischen 2.90 und 3.01 Å liegen. Die C–O-Bindungslängen in  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (2) variieren zwischen 1.30 und 1.46 Å, wobei es sich bei den kürzeren Abständen um Artefakte aus der Verfeinerung fehlgeordneter C-Atome handelt (siehe auch Abb. 1b). Das gleiche gilt für die C–C-Bindungen in beiden Verbindungen (Tabelle 2), die insbesondere bei 2 artifiziell verkürzt sind.

Ähnliche Abstandsbereiche finden sich auch in den entsprechenden Rubidium-Verbindungen  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_5$  [7] und  $Rb(12\text{-Krone-4})_2O_3 \cdot 1.5 \text{ NH}_3$  [12]. Diese Werte entsprechen den Berechnungen der Abstände und Winkel in 12-

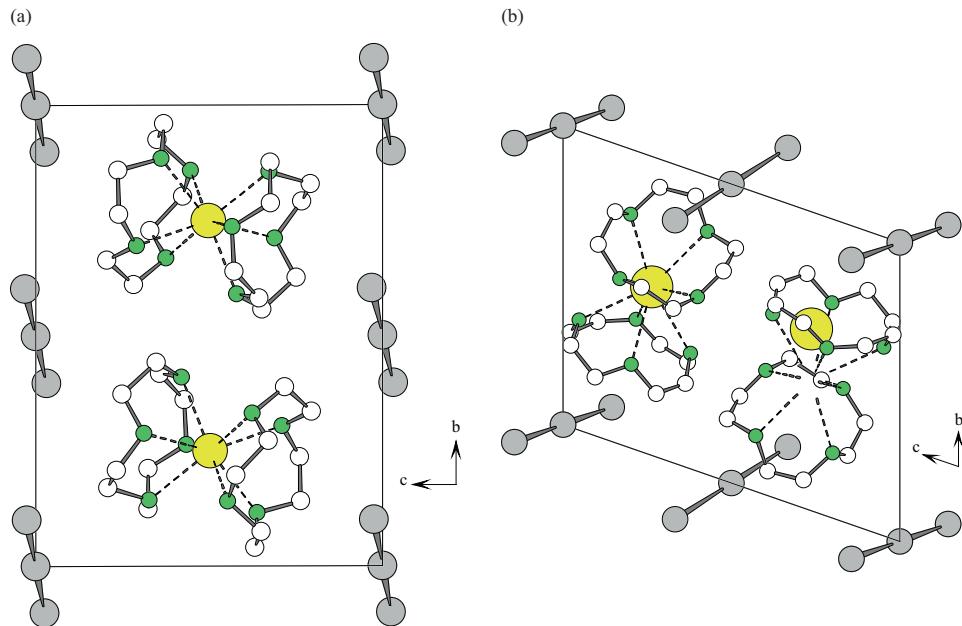


Abbildung 2 (Farbe online). Projektion der Kristallstrukturen von (a)  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (1), (b)  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (2) entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

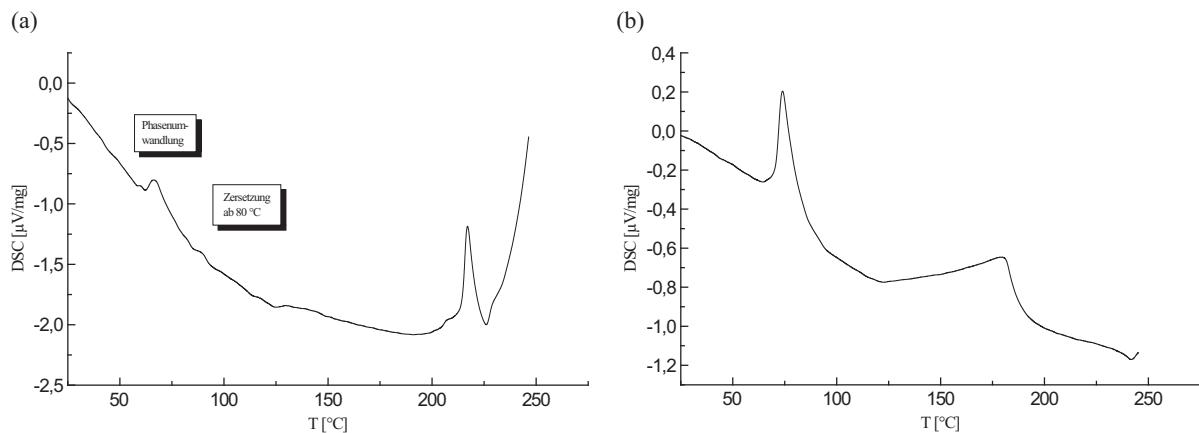


Abbildung 3. (a) DSC der irreversiblen Phasenumwandlung von  $[\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (1) bei  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . (b) DSC der reversiblen Phasenumwandlung von  $[\text{Rb}(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (2) bei  $75\text{ }^\circ\text{C}$ .

Krone-4-Komplexe mit Rubidium- und den kleineren Natrium-Ionen [11], die in Tabelle 2 vergleichend mit den Verbindungen mit anderen kleineren Kationen aufgeführt sind.

Der anionische Teil der Kristallstrukturen von **1** und **2** wird jeweils aus zwei kristallographisch unabhängigen, isolierten Triiodid-Anion  $I_3^-$  aufgebaut, die  $C_{i^-}$  ( $\bar{1}$ ) Symmetrie aufweisen. Diese linearen, sym-

metrischen Triiodide bestehen in Verbindung **1** aus einer  $I2\text{--}I1\text{--}I2'$ -Einheit mit  $d(I1\text{--}I2) = 2.9058(8)\text{ \AA}$  und einer weiteren  $I3\text{--}I4\text{--}I3'$ -Einheit mit  $d(I3\text{--}I4) = 2.9090(9)\text{ \AA}$  (Tabelle 3). In Verbindung **2** liegen eine  $I2\text{--}I1\text{--}I2'$ -Einheit mit  $d(I1\text{--}I2) = 2.9191(10)\text{ \AA}$  und eine weitere  $I3\text{--}I4\text{--}I3'$ -Einheit mit  $d(I3\text{--}I4) = 2.9265(13)\text{ \AA}$  vor (Tabelle 3). Während in Verbindung **1** beide Triiodid-Einheiten parallel zueinander ste-

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  mit  $M = Na$  (**1**) und  $Rb$  (**2**).

	<b>1</b>	<b>2</b>
Summenformel	$C_{16}H_{32}O_8NaI_3$	$C_{16}H_{32}O_8RbI_3$
$M_r$	756.11	818.602
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0.37 \times 0.23 \times 0.05$	$0.43 \times 0.20 \times 0.08$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$a$ [Å]	8.505(2)	10.694(2)
$b$ [Å]	14.280(3)	11.598(2)
$c$ [Å]	10.695(2)	12.718(2)
$\alpha$ [°]	89.86(2)°	71.00(2)°
$\beta$ [°]	85.00(2)°	86.97(2)°
$\gamma$ [°]	85.90(2)°	67.710(10)°
$V$ [nm <sup>3</sup> ]	1.2907(5)	1.3755(4)
$Z$	2	2
$D_{ber.}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.95	1.98
$\mu(MoK_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	7.1	7.1
$F(000)$ [ $e$ ]	724	776
$hkl$ -Bereich	$\pm 10, \pm 16, \pm 12$	$\pm 12, -12 \rightarrow +13, +15$
Gemessene unabh. Reflexe	4233	4542
Verfeinerte Param.	259	285
$R1$ (beob./alle) <sup>a</sup>	0.0386/0.0867	0.0488/0.0824
$wR2$ (beob./alle) <sup>b</sup>	0.0964/0.1128	0.1230/0.1349
$S$ (alle) <sup>c</sup>	0.956	0.936
$a/b$	0.0537/0	0.0698/0
$\Delta\rho_{fin}$ (max/min) [ $e$ Å <sup>-3</sup> ]	1.19/-1.19	1.06/-0.98

<sup>a</sup>  $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ; <sup>b</sup>  $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)]^{1/2}$ ;

<sup>c</sup>  $Gof = S = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{obs} - n_{param})]^{1/2}$ ; für das Wichtungsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen:  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2]^{-1}$ , mit  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$ ;  $|F_c^*| = F_c k [(1 + 0.001|F_c|^2 \lambda^3) / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ .

hen, liegen in der Verbindung **2** die Triiodid-Einheiten der einen Sorte jeweils parallel zueinander, aber schräg gegen die der anderen Sorte. Die interionischen  $I_3^- \cdots I_3^-$ -Abstände I2–I4 betragen für Verbindung **1** 4.275 Å und für Verbindung **2** 4.931 Å. Sie sind damit

viel zu lang im Vergleich zu den im CSD gefundenen intermolekularen Abständen, die zwischen 3.58 und 3.69 liegen [9]. Somit liegen in beiden Verbindungen isolierte Triiode vor. Die anionische Teilstruktur dieser Verbindungen weist fast analoge Merkmale wie die der Verbindung  $[^i\text{PrMe}_2\text{PhN}]I_3$  [15] auf. In dieser sammeln sich die Kationen und die zwei kristallographisch unabhängigen Triiodid-Einheiten ebenfalls in parallel zueinander angeordneten Schichten entlang [010]. Innerhalb der anionischen Schichten ( $y = 0, 1/2$ ) stehen die Triiodid-Einheiten einer Sorte ebenfalls parallel zueinander, aber wie in Verbindung **2** schräg gegen die der anderen Sorte [15].

In beiden Verbindungen lässt sich die Kristallstruktur in fast parallel zueinander angeordnete, voneinander getrennte anionische und kationische Schichten zerlegen, die in  $Na(12\text{-Krone-4})_2I_3$  längs [100] und [010], sowie in  $Rb(12\text{-Krone-4})_2I_3$  längs [010] im Wechsel aufeinander folgen (Abb. 2). Entsprechende Merkmale finden sich auch in den Kristallstrukturen von  $Rb(12\text{-Krone-4})_2I_5$  [7] und  $Rb(12\text{-Krone-4})_2O_3 \cdot 1.5 NH_3$  [12].

Spektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen  $[M(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  mit  $M = Na$  und  $Rb$  bestätigen ebenfalls die bisher genannten Befunde [16]. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tabelle 4) findet sich ein Singulett des unkomplexierten 12-Krone-4 bei 3,44 ppm, während für  $[Na(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  ein Signal bei 3,71 ppm, für  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  bei 3,68 ppm und für  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_5$  bei 3,71 ppm auftritt. Somit sind die Signale von Komplexverbindungen mit Sandwichstruktur zu tiefem Feld verschoben [17], wobei die Deformation des Kronenethers umso größer wird, je kleiner der Ionendurchmesser und je stärker die Ladungsdichte

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für  $Na^+(12\text{-Krone-4})$  [11],  $[Na(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (**1**),  $Rb^+(12\text{-Krone-4})$  [11],  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$  (**2**),  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_5$  [7],  $[Rb(12\text{-Krone-4})_2]O_3 \cdot 1.5 NH_3$  [12] und  $[M(12\text{-Krone-4})_2](I_3)_2(12\text{-Krone-4})$  mit  $M = Mn$  und  $Co$  [14] mit Standardabweichungen in Klammern.

	$d(M-O)$	$d(C-C)$	$\varphi(O-M-O)$
$Na^+(12\text{-Krone-4})^a$	2.350	1.519	73.2
$[Na(12\text{-Krone-4})_2]I_3$ ( <b>1</b> )	2.453(5)–2.536(7)	1.479(10)–1.515(10) <sup>b</sup>	68.1(17)–68.6(16)
$Rb^+(12\text{-Krone-4})^a$	2.933	1.519	58.2
$[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_3$ ( <b>2</b> )	2.904(8)–3.010(7)	1.26(2)–1.46(2) <sup>b</sup>	56.2(3)–58.6(3)
$[Rb(12\text{-Krone-4})_2]I_5$	2.894(6)–3.010(4)	1.493(9)–1.615(13)	54.91(19)–58.4(2)
$[Rb(12\text{-Krone-4})_2]O_3 \cdot 1.5 NH_3$	2.877(7)–3.027(8)	1.30(2)–1.561(16)	55.5(3)–59.2(2)
$[Mn(12\text{-Krone-4})_2](I_3)_2(12\text{-Krone-4})$	2.296(5)–2.344(9)	1.47(3)–1.522(16)	69.0(4)–111.6(2)
$[Co(12\text{-Krone-4})_2](I_3)_2(12\text{-Krone-4})$	2.244(11)–2.298(9)	1.422(6)–1.500(7)	71.54(11)–113.10(11)

<sup>a</sup> Quantenmechanisch berechnete Werte in Zusammenhang mit Gasphasenuntersuchungen; <sup>b</sup> artifizielle Verkürzung wegen Fehlordnung der C-Atome (siehe Text).

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für die Triiodidverbindungen [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**1**), [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**2**), [M(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub><sub>2</sub>(12-Krone-4) mit M = Mn (**3**) und Co (**4**) [14] mit Standardabweichungen in Klammern.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Abstände				
I1–I2	2.9058(8)	2.9191(10)	2.9376(11)	2.8774(5)
I3–I4	2.9090(9)	2.9265(13)		
I2–I3				
Winkel			2.8681(11)	2.9673(5)
I2–I1–I2'	180	180		
I4–I3–I4'	180	180		
I1–I2–I3		176.2(1)	176.2(1)	

des Kations ist (Tabelle 4). Zusätzliche Messungen der Natrium-Verbindung bei 0 und  $-40^{\circ}\text{C}$  ergeben in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Signale bei 3,69 ppm. Die <sup>13</sup>C-NMR-Signallagen machen dieselben Trends deutlich (Tabelle 4).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (Raman, IR) an Triiodiden wurden in der Literatur mehrfach eingehend zusammengefasst [2, 10, 18, 19]. Die IR-Spektren der beiden Triiodid-Verbindungen weisen auf eine Bevorzugung der *D*<sub>4</sub>-Konformation der 12-Krone-4-Komplexe hin (Tabelle 5) [20, 21].

In FT-IR-Messungen ergeben die asymmetrischen Strettschwingungen der Triiodid-Anionen in

Tabelle 4. NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> bei RT [ppm] von 12-Krone-4, [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> [17], [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**1**), [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> [17], [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**2**) und [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub> [7].

	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C
12-Krone-4	3.44	70.39
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> (Lit. [17])	3.73	65.42
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	3.71	65.55
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	3.73	66.36
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	3.69	66.42
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	3.71	66.46

Verbindung **1** und **2** jeweils eine starke, breite Bande bei 139 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{3,\text{as}}$ ) bzw. 140 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{3,\text{as}}$ ) (Tabelle 6). Die Banden bei 98 und 110 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{1,\text{s}}$ ), sowie Signale zwischen 54–71 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{2,\text{s}}$ ) sind symmetrischen Strettschwingungen zuzuordnen. Die Banden bei 197 und 200 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{1,\text{s}}$ ) sind ebenfalls symmetrischen Strettschwingungen der I<sub>2</sub>-Einheiten zuzuordnen [17, 22]. Diese Absorptionsbanden entsprechen den berechneten und experimentellen für Triiodidstrukturen [2, 17–19, 22, 23] und stimmen mit den Ergebnissen anderer symmetrischer Triiodide überein (Tabelle 6).

Raman-spektroskopische Untersuchungen (Tabelle 7) und UV/Vis Messungen (Tabelle 8) an den Verbindungen **1** und **2** lieferten ebenfalls übereinstimmende Ergebnisse mit anderen in der Li-

Tabelle 5. IR-Spektren [cm<sup>-1</sup>] von 12-Krone-4, [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**1**), [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**2**) und [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>5</sub> [7].

	$\nu(\text{C–H})_{\text{a}}$	$\nu(\text{CH}_2)_{\text{a,s}}$	$\nu(\text{C–H})_{\text{s}}$	$\delta(\text{C–H})_{\text{a}}$	$\delta(\text{C–C})_{\text{s}}$	$\delta(\text{C–H})_{\text{s}}$ $\delta(\text{C–C})$	$\nu(\text{C–O})$	$\nu(\text{CH–CH})$
12-Krone-4	2940	2909	2860	1459	1375	1290	1250 1140 1100 1025 919	848
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	2970	2905	2880	1449	1365	1290	1250 1140 1095 1024 920	850
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	2960	2906	2875	1448	1365	1290	1249 1137 1099 1025 917	844
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>5</sub>	2954	2906	2865	1444	1363	1289	1245 1134 1095 1023 915	849

Tabelle 6. FT-IR-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$ ] von [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**1**) und [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**2**)<sup>a</sup>.

	Signal	Zuordnung
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	98 w, sh	$\nu_{1,s}$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
	139 s, br	$\nu_{3,as}$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	66 w, sh und 54 w, sh	$\nu_{2,s}$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
	110 m, br	$\nu_{1,s}$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
	140 s	$\nu_{3,as}$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
	71 w, sh und 58 w, sh	$\nu_{2,s}$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

<sup>a</sup> s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit.

Tabelle 7. Raman-Spektren [ $\text{cm}^{-1}$ ] von 12-Krone-4, [Li(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [17], [K(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> [17], [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> [17], [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**1**), [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**2**) und (dbqr)I<sub>3</sub> [28]<sup>a</sup>.

	Signal	Zuordnung
[Li(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	115 s	$\nu_s$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
	171 m	$\nu_{as}$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> (Lit. [17])	115 s	$\nu_s$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	108 s	$\nu_s$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[K(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub>	114 s	$\nu_s$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	108 s	$\nu_s$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
(dbqr)I <sub>3</sub>	110 s	$\nu_s$ (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

<sup>a</sup> s = stark, m = mittel, w = schwach.

Tabelle 8. UV/Vis-Spektren [nm] von 12-Krone-4, [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**1**), [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**2**) und [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I<sub>3</sub>] [29].

	Signal	Zuordnung
12-Krone-4	209	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	220	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>
	291 und 359	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	221	CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub>
	261 und 356	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> I <sub>3</sub> ]	290 und 359	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>

teratur beschriebenen isolierten Triiodidverbindungen [2, 18, 19, 24–29]. Das Raman-Spektrum weist nur eine Bande bei 108  $\text{cm}^{-1}$  auf und beweist somit die Symmetrie des Triiodid-Anions, obwohl die in Bindungsrichtung elongierten Ellipsoide der zentralen

Iodatome in den Triiodid-Anionen beider Strukturen die kristallographische Zentrosymmetrie als Überlagerung leicht asymmetrischer I<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen vermuten lassen. Asymmetrische Triiodide hingegen ergeben eine weitere Bande bei 165  $\text{cm}^{-1}$  [10, 17, 18, 24].

Die Untersuchung von Phasenumwandlungen wurde mittels DSC/TG, Pulverdiffraktometrie und Polarisationsmikroskopie durchgeführt. Für Verbindung **1** ist eine irreversible Phasenumwandlung bei 65 °C zu beobachten (Tabelle 9). Hierbei ist eine schlagartige Änderung der Auslöschungen im Kristall zu sehen, die auf eine massive strukturelle Änderung verbunden mit einer Symmetrieveränderung hinweist. In Verbindung **2** konnte ein reversibler Phasenübergang bei 75 °C beobachtet werden. Die Interferenzfarben des Kristalls, die unter gekreuztem polarisiertem Licht betrachtet wurden, ändern sich dabei.

## Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer AC 200 der Firma Bruker (<sup>1</sup>H: 220,1 MHz, <sup>13</sup>C: 50,3 MHz, Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten) aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als externen Standard. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer vom Typ 580B der Firma Perkin-Elmer an KBr-Presslingen gemessen. Der Messbereich lag zwischen 250 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Die FT-IR-Messungen erfolgten mit einem Bruker FTIR-Spektrometer FRA106/s-IFS66v/S an PE-Presslingen und mit einem Messbereich zwischen 50 bis 300  $\text{cm}^{-1}$ . Die Raman-Spektren wurden mit einem Gerät U 100 der Firma Jobin Yvon mit einem Argon-Laser der Firma Spectra-Physics (Meßfrequenz 514,5 nm) gemessen. Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Cary E1 UV/Vis Spektrophotometer von Varian aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Methanol (p. a.). Der Messbereich erstreckte sich gerätebedingt von 200 bis 500 nm.

Die DSC/TG-Messungen erfolgten an einem Netzsch STA 409 Instrument mit 10 K min<sup>-1</sup> in Argon-Atmosphäre. Die optische Beurteilung der Kristalle im Hinblick auf Phasenumwandlungen bei hohen und tiefen Temperaturen erfolgte an einem Polarisationsmikroskop mit dem Heiz- und Kühlthisch THMS6000 der Firma Linkam, UK. Für Unter-

	DSC/TG	Pulver-diffraktometrie	Polarisationsmikroskopie	Phasenumwandlung	Art
[Na(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>1</b> )	65	65	65	65	irreversibel
[Rb(12-Krone-4) <sub>2</sub> ]I <sub>3</sub> ( <b>2</b> )	75	–	75	75	reversibel

Tabelle 9. Phasenumwandlungen [°C] von [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**1**) und [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (**2**).

suchungen auf Tieftemperaturphasenumwandlungen wurde die Probe bis auf  $-120^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt.

#### Synthese von [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (1)

0,09 g (0,63 mmol) Natriumiodid und 0,16 g (0,63 mmol) Iod wurden bei RT in 5 mL Ethanol unter Rühren gelöst und dann mit 0,2 mL (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren wurden bei RT weitere 15 mL Ethanol zugesetzt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden nach zwei Tagen durch langsames Verdunsten des Lösungsmittelgemischs bei Raumtemperatur erhalten. Die rotbraunen Polyeder sind in polaren Lösungsmitteln löslich und bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß kurze Zeit haltbar. – Schmp.  $217^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (220,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>) und <sup>13</sup>C-NMR (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): siehe Tabelle 4. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): siehe Tabelle 5. – FT-IR (PE, cm<sup>-1</sup>): siehe Tabelle 6. – Raman (514,5 nm, Ar): siehe Tabelle 7. – UV/Vis (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): siehe Tabelle 8. – Phasenumwandlungen: DSC/TG (10 K min<sup>-1</sup> in Ar): siehe Abb. 3 und Tabelle 9. – C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>NaI<sub>3</sub> (756,11): ber. C 25,42, H 4,27; gef. C 25,43, H 4,44.

#### Synthese von [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> (2)

0,13 g (0,63 mmol) Rubidiumiodid und 0,16 g (0,63 mmol) Iod wurden bei RT in 10 mL Ethanol unter Rühren gelöst und dann mit 0,2 mL (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren wurden bei RT weitere 5 mL Ethanol zugesetzt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden nach zwei Tagen durch langsames Verdunsten des Lösungsmittelgemischs bei Raumtemperatur erhalten. Die rotbraunen Polyeder sind in polaren Lösungsmitteln löslich und bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß kurze Zeit haltbar. – Schmp.  $140^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (220,1 MHz, CDCl<sub>3</sub>) und <sup>13</sup>C-NMR (50,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): siehe Tabelle 4. – IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): siehe Tabelle 5. – FT-IR (PE, cm<sup>-1</sup>): siehe Tabelle 6. – Raman (514,5 nm, Ar): siehe Tabelle 7. – UV/Vis (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): siehe Tabelle 8. – Phasenumwandlungen: DSC/TG (10 K min<sup>-1</sup> in Ar): siehe Abb. 3 und Tabelle 9. – C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>RbI<sub>3</sub> (818,602): ber. C 23,48, H 3,94; gef. C 23,40, H 3,98.

#### Röntgenstrukturanalysen

Die Präparation der Kristalle erfolgte direkt aus der Mutterlauge. Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurde jeweils ein geeigneter Einkristall nach Auswahl unter dem Lichtmikroskop in einer Glaskapillare fixiert und eingeschmolzen. Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer Stoe IPDS [MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator (002)] bei 293 K. Die Datenreduktion schloss die übliche Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie eine Zerfallskorrektur und eine empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS ein [30]. Reflexe mit  $F^2 < 2 \sigma(F^2)$  wurden von der Verfeinerung ausgeschlossen. Das Strukturmodell konnte mit Fourier-Methoden vervollständigt werden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. Die Berechnungen gelangen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit  $|F|^2$  unter Verwendung der vollständigen Matrix. Für chemisch äquivalente H-Lagen wurde jeweils ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter mitverfeinert. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte über Direkte Methoden mit SIR92 [31], die Strukturverfeinerung mit SHELXL-97 im Falle der Verbindung [Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>, und mit SHELXL-93 für die Verbindung [Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub> [32–34]. Die strukturgeometrischen Daten wurden mit den Programmen PARST95 [35] und ORFFE4 [36] berechnet. Die Kristalldaten der Verbindung sowie Daten zur Messung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Tabellen 2 und 3 enthalten ausgewählte Bindungslängen. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die einzelnen Baugruppen sowie die Packung der Ionen im Kristall.

CCDC 743712 ([Na(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>) und CCDC 743711 ([Rb(12-Krone-4)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

#### Dank

Wir danken der Universität zu Köln und dem Graduiertenkolleg „Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien“ für die finanzielle Unterstützung.

- [1] K.-F. Tebbe in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements* (Ed.: A. L. Rheinhold), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 551.
- [2] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [3] A. J. Blake, W.-S. Li, V. Lippolis, M. Schröder, F. A. Devillanova, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 195–206.
- [4] A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2374–2376.
- [5] G. Resnati, P. Metrangolo in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Eds.: J. L. Atwood, J. W. Steed), Taylor and Francis, New York, **2004**, S. 628–635.

- [6] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
- [7] Z. Edis, S. H. Bloukh, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 1340–1346 und darin zitierte Literatur.
- [8] M. Giese, M. Albrecht, T. Repenko, J. Sackmann, A. Valkonen, K. Rissanen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2435–2442.
- [9] F. Groenewald, C. Esterhuysen, J. Dillen, *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1281–1293.
- [10] M. van Megen, G. J. Reiss, *Inorganics* **2013**, *1*, 3–13 und darin zitierte Literatur.
- [11] P. B. Armentrout, C. A. Austin, M. T. Rodgers, *Int. J. Mass Spectr.* **2012**, *330*, 16–26.
- [12] H. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1325–1328.
- [13] C. Wiezcorrek, Dissertation, Universität zu Köln, Köln **2003**.
- [14] C. Fiolka, I. Pantenburg, G. Meyer, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5159–5165.
- [15] R. Loukili, K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1175–1186.
- [16] Z. Edis, Dissertation, Universität zu Köln, Köln **1999**.
- [17] M. El Essawi, A. Abd El Khalik, *Egypt. J. Chem.* **1994**, *37*, 559–564.
- [18] P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 71–95.
- [19] M. Groessl, Z. Fei, P. J. Dyson, S. A. Katsyuba, K. L. Vikse, J. S. McIndoe, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9728–9733.
- [20] S. Al-Rusaese, A. A. Al-Kahtani, A. A. El-Azhary, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 8676–8687.
- [21] F. A. L. Anet, J. Krane, J. Dale, K. Daasvatn, P. O. Kristiansen, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3395–3402.
- [22] E. M. Nour, L. H. Chen, J. Laane, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2841–2846.
- [23] S. B. Sharp, G. I. Gellene, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2192–2197.
- [24] S. Sadeghi, M. Shamsipur, M. Elahi, *Pol. J. Chem.* **1997**, *71*, 1594–1602.
- [25] M. Mizuno, J. Tanaka, I. Harada, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1789–1794.
- [26] W. Gabes, D. J. Stufkens, H. Gerding, *J. Mol. Struct.* **1973**, *17*, 329–340.
- [27] W. Gabes, D. J. Stufkens, *Spectrochim. Acta, Part A* **1974**, *30*, 1835–1841.
- [28] L. Kloo, P. H. Svensson, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1061–1065.
- [29] G. C. Das, B. Das, N. S. Sarma, O. K. Medhi, *Polyhedron* **2012**, *37*, 14–20.
- [30] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 158–166.
- [31] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gugliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [32] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [33] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1993**.
- [34] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [35] M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 659.
- [36] W. R. Busing, H. J. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson, W. E. Thiesen, ORFFE4, Crystallographic Function and Error Program, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA) **1977**.