

Zur Existenz von Phosphor(V)-iodid und Phosphor(III)-tetrahalogenid-Anionen

Zusammenfassung

Für die Phosphorpentahalogenide der Elemente Fluor, Chlor und Brom sind die Zusammensetzungen und Strukturen der Verbindungen sowohl im Festkörper als auch in Lösung bekannt. Die Existenz und Zusammensetzung des entsprechenden Phosphor(V)-iodids (PI_5) ist, trotz einiger bekannter Synthesevorschriften, allerdings umstritten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher zunächst mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen das globale Minimum verschiedener Strukturisomere von PI_5 bestimmt werden. Daneben sollten unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT), der Störungstheorie nach Møller-Plesset sowie unter Verwendung relativistischer Methoden die Bindungslängen und -winkel, die Gasphasenreaktionsenthalpien (bei 0 K), die freien Reaktionsenthalpien (bei 298 K) und die Schwingungsfrequenzen berechnet werden. Im experimentellen Teil der Arbeit sollten frühere Vorschriften zur Synthese von PI_5 reproduziert und die erhaltenen Reaktionsprodukte mittels verschiedener Methoden sowohl im Festkörper (Raman-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie) als auch in Lösung (NMR-Spektroskopie) charakterisiert werden. Die erhaltenen Daten sollten mit denen eines 1:1 Gemisches aus PI_3 und Iod verglichen werden. Außerdem sollte das Reaktionsverhalten dieses Gemisches gegenüber Anilin und Benzylamin untersucht werden.

Die während dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigten schließlich, dass es sich bei dem in früheren Veröffentlichungen beschriebene PI_5 um eine Mischung aus PI_3 und Iod handelt und dass das globale Minimum für PI_5 ein an PI_3 end-on koordiniertes I_2 darstellt. Ob die zuletzt genannte Struktur isoliert und charakterisiert werden kann, muss im Rahmen zukünftiger Arbeiten untersucht werden.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollten die Fluorid- (FIA) und die Chloridionenaffinitäten (CIA) der Phosphortrihalogenide berechnet werden. Ausgehend von diesen Daten sollte die Existenz dieser Verbindungen abgeschätzt werden. Zudem sollten erste Versuche zur Darstellung der $[\text{PCl}_4]^-$ - und $[\text{PI}_4]^-$ -Anionen erfolgen.

Die durchgeführten Berechnungen ergaben, dass die Fluoridierung der Phosphortrihalogenide möglich sein müsste. Eine entsprechende Voraussage für den Erfolg einer Chloridierungsreaktion konnte aufgrund fehlender Vergleichsdaten nicht getroffen werden. Bei dem Versuch der Darstellung von $[\text{PCl}_4]^-$ - und $[\text{PI}_4]^-$ -Anionen konnten ausschließlich die Edukte beziehungsweise Hydrolyseprodukte isoliert werden. Ob die Möglichkeit zur Darstellung dieser Verbindungen besteht, muss im Rahmen zukünftiger Arbeiten untersucht werden.